



*Институт проблем химической физики РАН,  
Комплекс лабораторий ионной твердого тела*



# **ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕНСУЛЬФОКИСЛОТ**

*Шмыглева Л. В., Астафьев Е. А.*

# Объемная проводимость

1D каналы

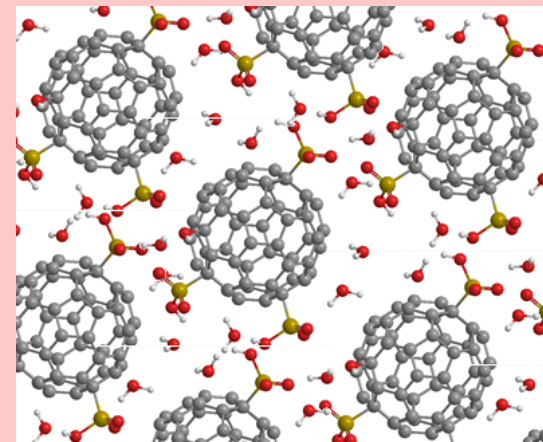
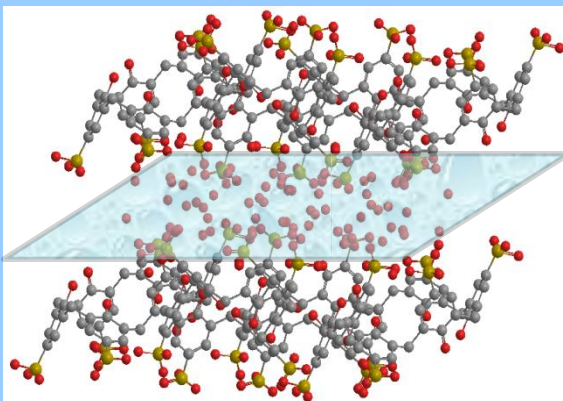
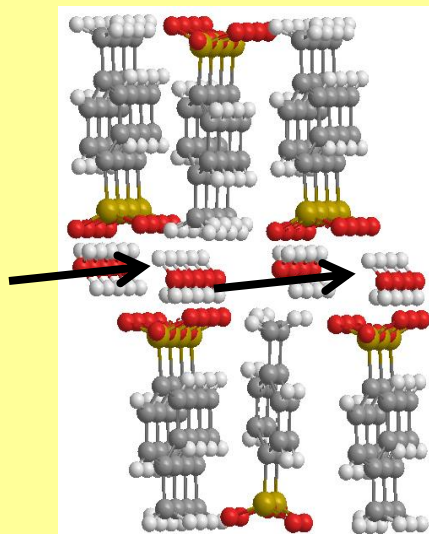
2D каналы

3D каналы

*Ароматические  
кислоты*

*Каликсарены*

*Производные  
фуллере́на*



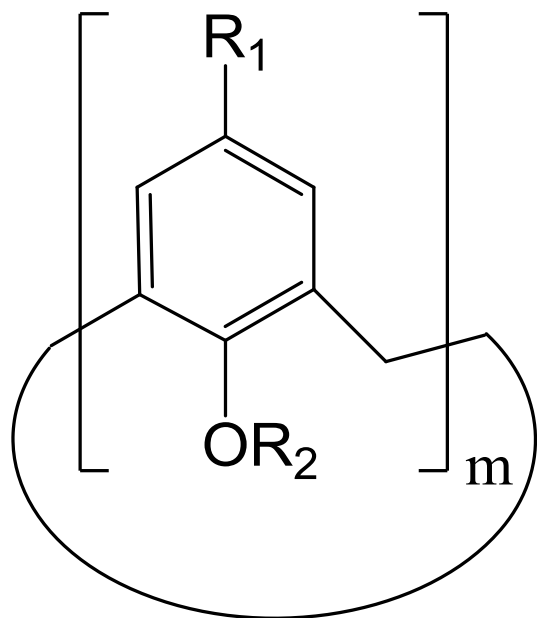
$$\sigma = 10^{-3} \div 10^{-4} \text{ См/см}$$

$$\sigma = 10^{-1} \text{ См/см}$$

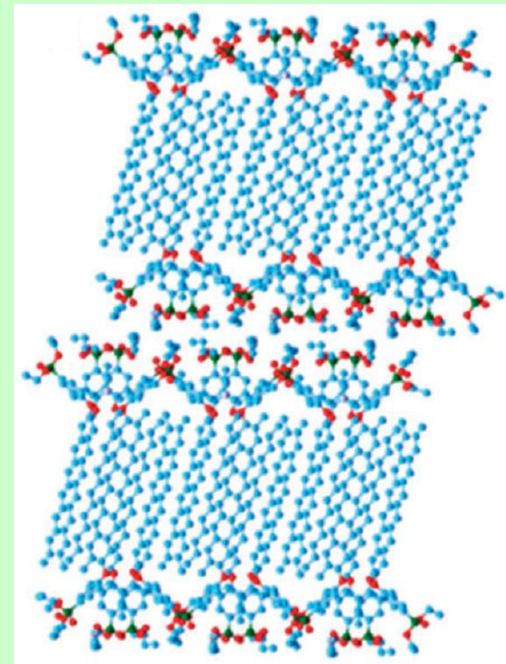
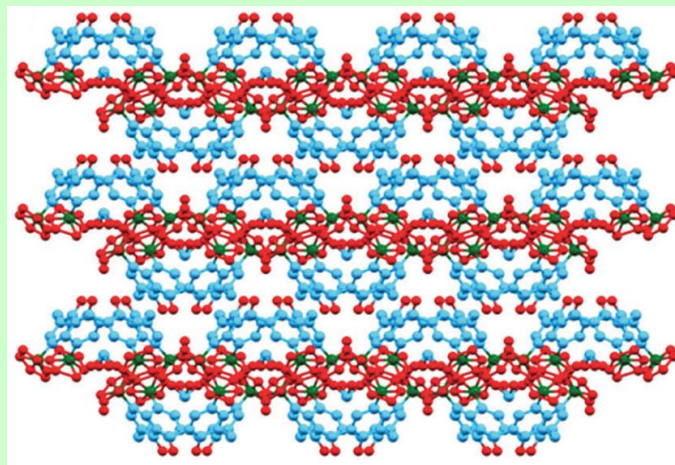
$$\sigma = 10^{-2} \text{ См/см}$$

# Каликс[*m*]арены

Структура каликсаренов



$$m = 4 \div 20$$



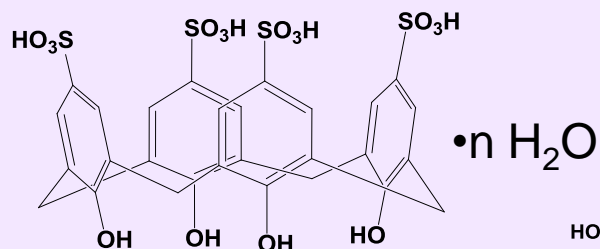
Схемы двухслойного расположения  
*пара*-фосфоновой кислоты каликс[4]арена<sup>1</sup>

# Цель:

Изучение протонной проводимости  
каликсаренсульфокислот и возможности  
их использования в электрохимических  
устройствах

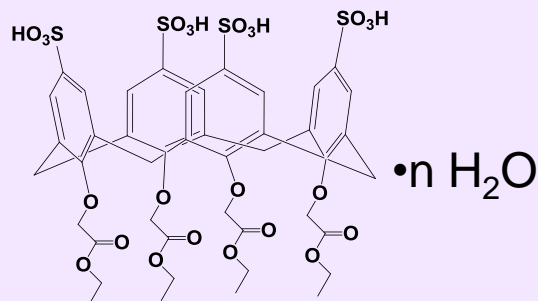
# Исследуемые соединения

## Каликс[4]арен-сульфоокислоты

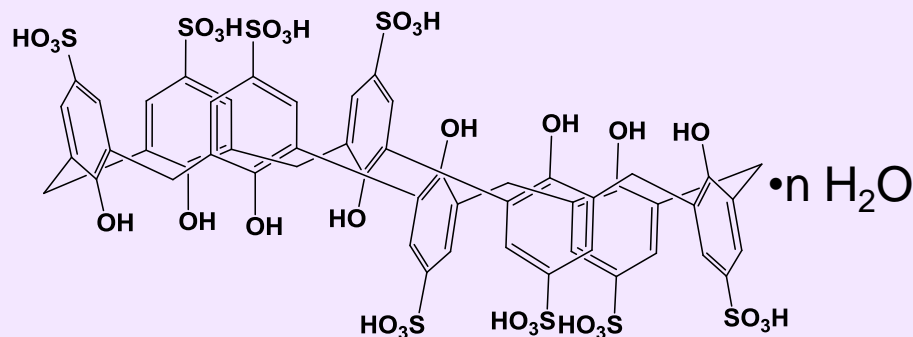


Каликс[4]ОН

$n \geq 13$



Каликс[4]этокси

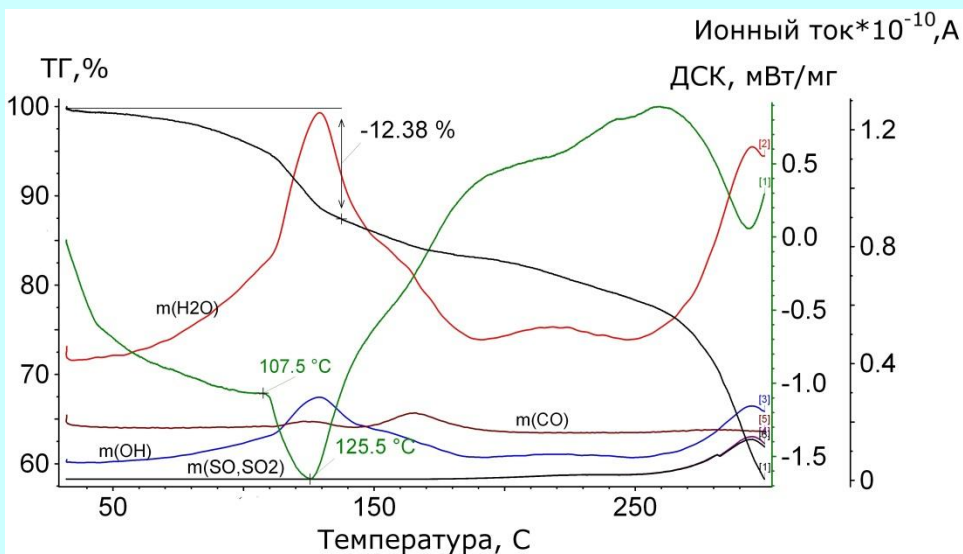


Каликс[6,8]ОН

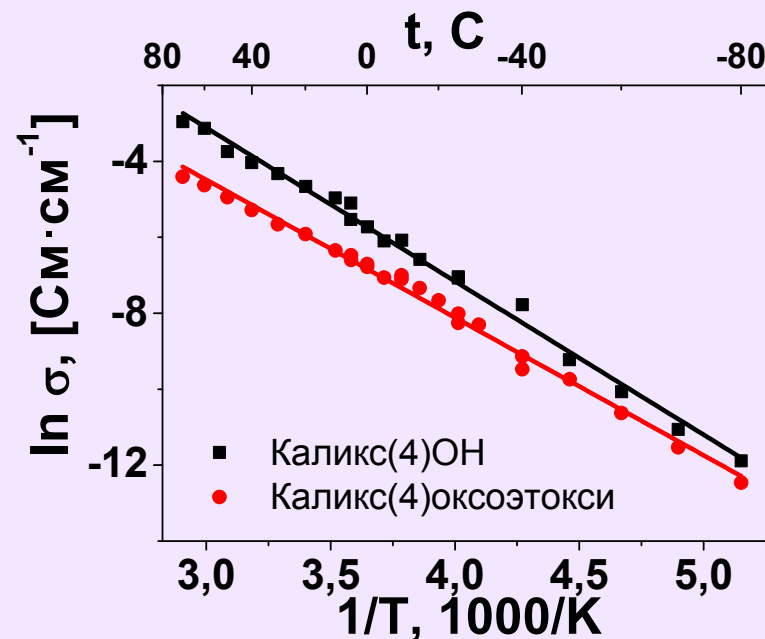
## Ячейка для измерения



# Термическая стабильность и протонная проводимость



СТА для гидрата каликс(4)ОН



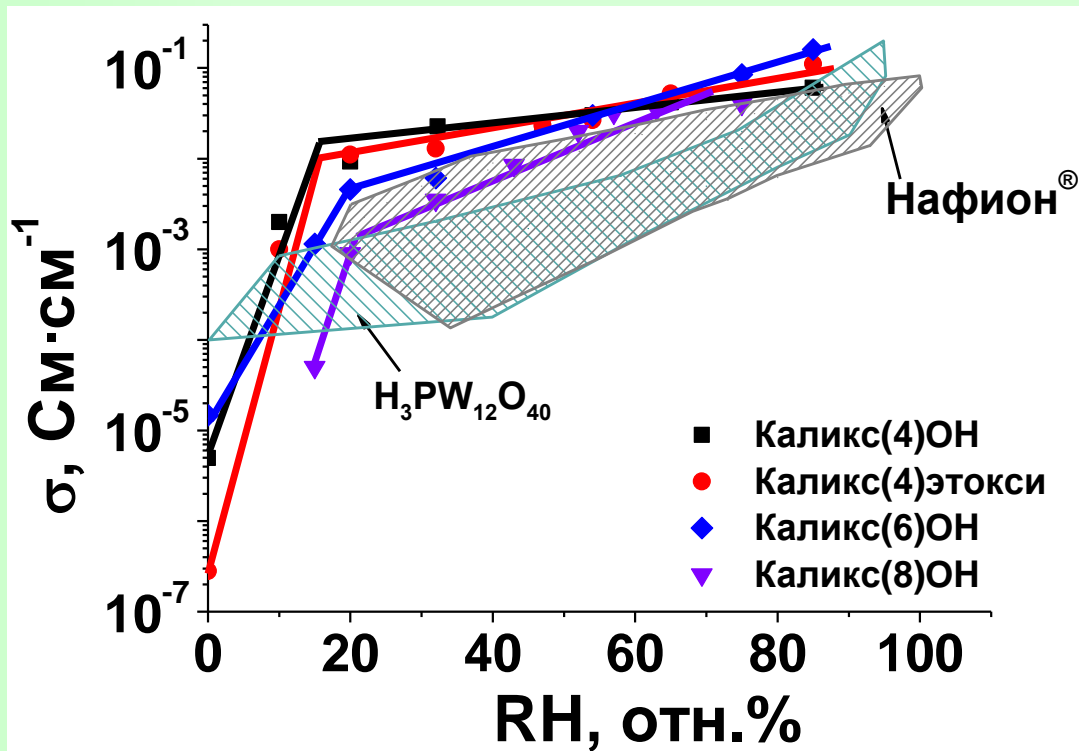
Температурная зависимость протонной проводимости каликсаренсульфокислот при RH = 32 отн. %.

Температуры фазовых переходов для Nafion® 117<sup>1</sup>

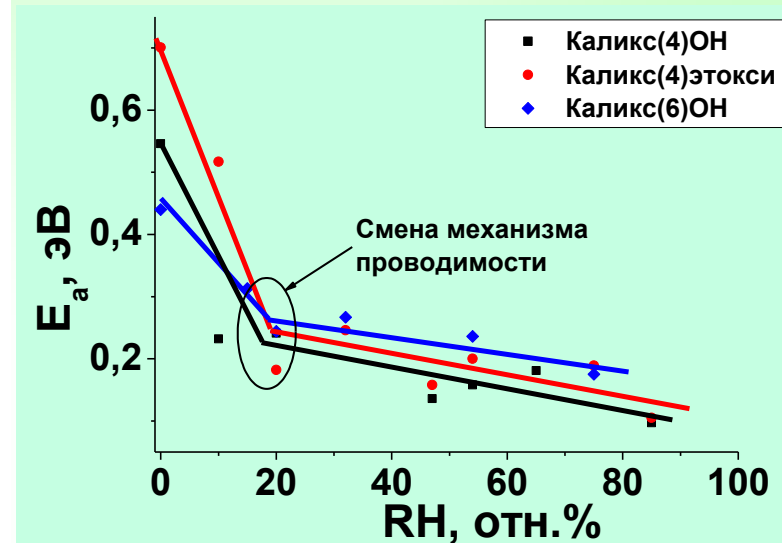
Содержание воды, мас. %	T <sub>ф</sub> , °C	Энергии активации, эВ	
		Выше T <sub>ф</sub>	Ниже T <sub>ф</sub>
«0»	-56	0.36	0.67
5	-48	0.22	0.56
20	-13	0.11	0.53
25	-13	0.14 ÷ 0.21	0.54

1. M. Cappadonia, J. W. Erning, U. Stimming // Journal of Electroanalytical Chemistry, 376 (1994) 189-193

# Протонная проводимость



Зависимость протонной проводимости от влажности при  $T=25^\circ\text{C}$



Зависимость энергии активации каликсаренсульфоокислот от влажности

1. Anantaraman A.V., Gardner C.L. // J. Electroanal. Chem. – 1996. – V. 414. – P. 115–120.
2. Maldonado L., Perrin J.-Ch., Dillet J., Lottin O. // Journal of Membrane Science 389 (2012) 43–56.
3. Chikin A.I., Chernyak A.V., Jin Z., Naumova Yu.S., Ukshe A.E., Smirnova N.V., Volkov V.I., Dobrovolsky Yu.A. // J. Solid State Electrochem. 2012. V. 16. P. 2767.

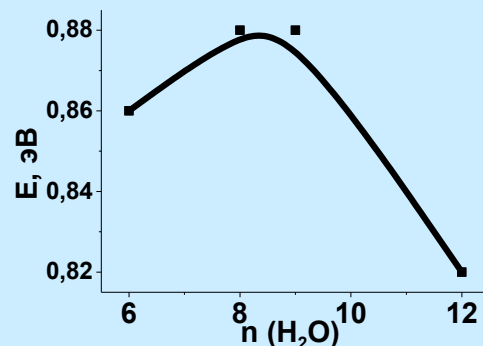
# Квантово-химическое моделирование

каликс(4)ОН •  $n$  H<sub>2</sub>O ( $n = 6, 8, 12$ )

Расчет

Эксперимент

Оптимальное  
количество  
воды ( $n$ )



Синтез:  
**7** молекул воды <sup>1</sup>

Изменение энергии связи в  
зависимости от количества  
молекул воды

Энергия  
активации  
проводимости

0.2 ÷ 0.4 эВ

0.1 ÷ 0.55 эВ

Удельная энергия  
адсорбции воды  
на поверхность

0.5 ÷ 0.7 эВ

—

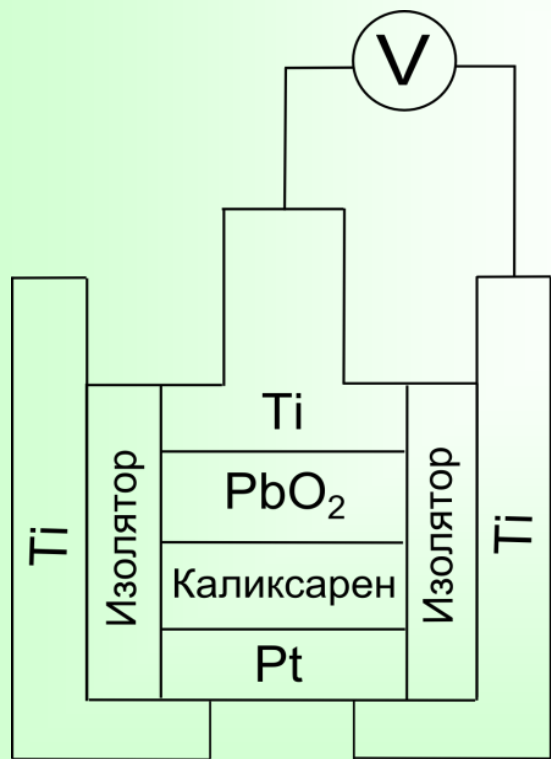
<sup>1</sup> Li Y., Roy A., Badami A.S., Hill M., Yang J., Dunn S., McGrath J.E. // J. Power Sources – 2007. – V.172. – No.1. – P.30-38.



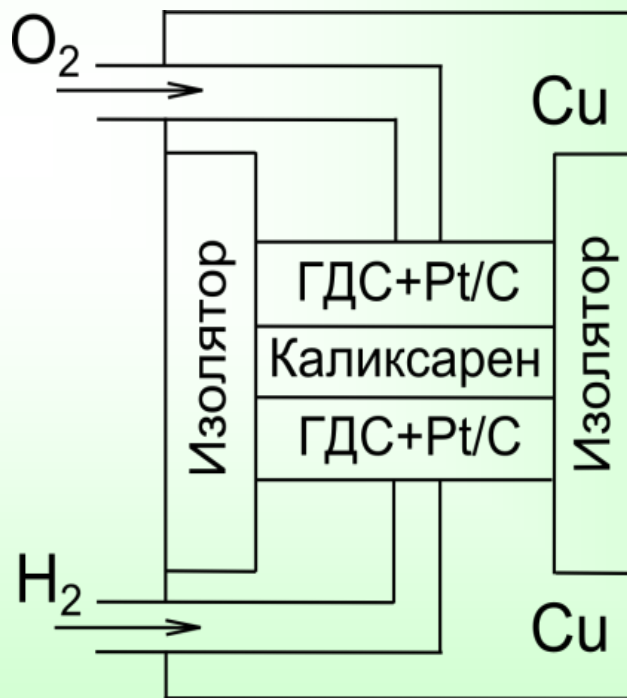
# Возможность практического применения

## Схемы измерительных ячеек

*Макет сенсора*

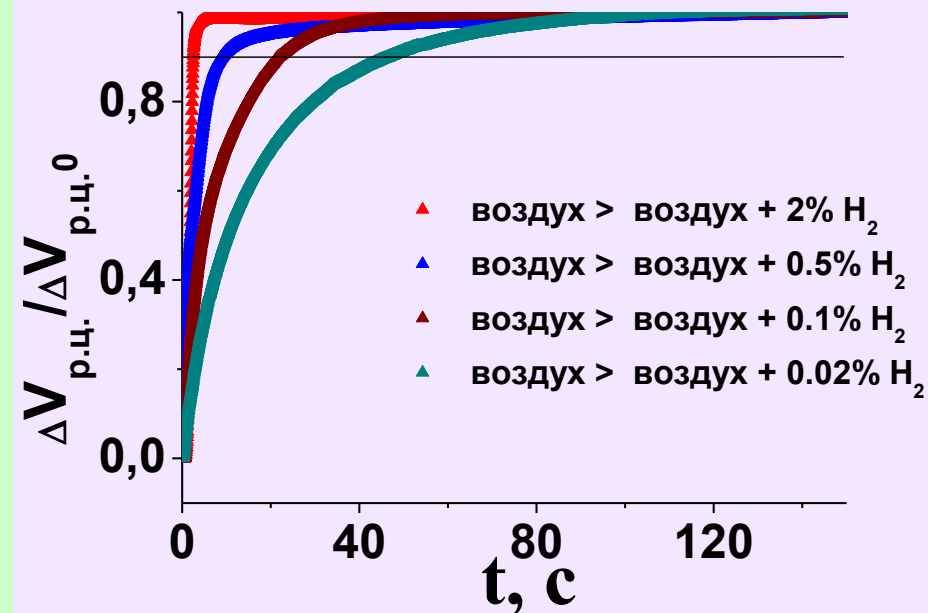


*Макет топливного элемента*

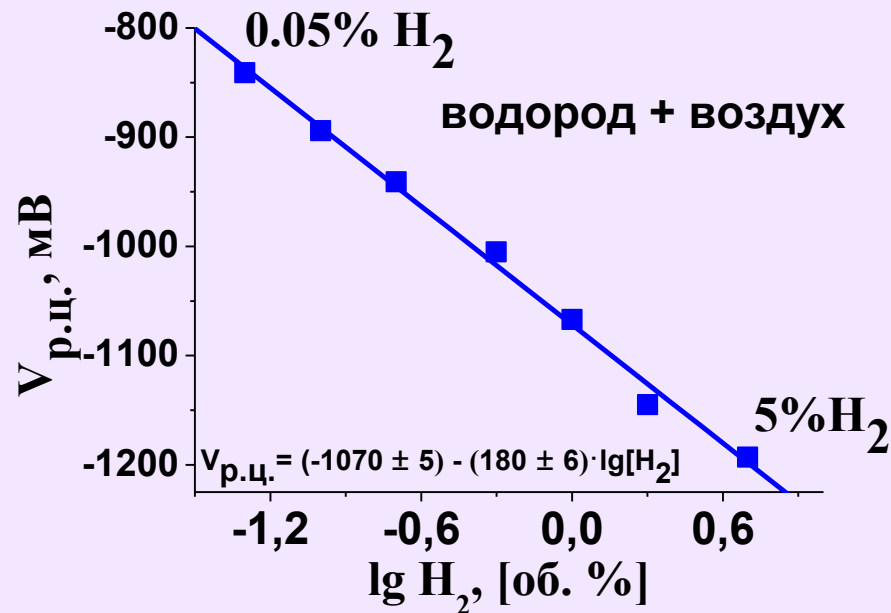


# Возможность практического применения

## Испытание в сенсорах на H<sub>2</sub>:



Скорость релаксации потенциала чувствительного электрода сенсора после импульса концентрации водорода  
( $t = 22^{\circ}C$ , RH = 22 отн.%)



Зависимость потенциала чувствительного электрода сенсора от концентрации водорода в воздухе  
( $t = 22^{\circ}C$ , RH = 22 отн.%)

## Испытание в топливном элементе:

Испытание проводили на стандартном катализаторе E-ТЕК С1-20 при комнатной температуре. Мощность модельного топливного элемента — **38 мВт/см<sup>2</sup>**.

## Выводы:

- ✓ Впервые проведено изучение протонной проводимости каликсаренсульфокислот в широком диапазоне влажности (от 0 до 85 отн. %) и температуры (от -80 до +70°C). Установлена высокая удельная протонная проводимость каликсаренсульфокислот (до  $10^{-1}$  См·см<sup>-1</sup>).
- ✓ Показано отсутствие фазового перехода в области отрицательных температур;
- ✓ Проведено квантово-химическое моделирование, результаты которого совпадают с экспериментальными;
- ✓ Показана перспективность применения исследуемых каликсаренсульфокислот в качестве электролита в сенсорах и топливных элементах.