

Композиционные материалы с ионной проводимостью — от неорганических композитов до гибридных мембран

А.Б.Ярославцев

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495) 954–1279*

Обобщены сведения о композиционных материалах с ионной проводимостью, в том числе неорганических композитах и гибридных высокомолекулярных ионообменных мембранах, содержащих наночастицы неорганических веществ или полимеров. Рассмотрены природа эффекта увеличения ионной проводимости в материалах такого типа и основные подходы, используемые для теоретической оценки их проводимости. Приведены сведения об ионной проводимости и некоторых других важных свойствах композитов и мембранных материалов. Кратко обсуждены возможности использования композиционных материалов и гибридных мембран в водородной энергетике.

Библиография — 314 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1094
II. Точечные дефекты на поверхности раздела фаз	1095
III. Влияние размерных эффектов на ионную проводимость	1097
IV. Теоретические расчеты ионной проводимости композитов	1098
V. Ионная проводимость композиционных материалов на основе твердых электролитов	1100
VI. Высокомолекулярные мембраны и гибридные материалы на их основе	1101
VII. Использование композиционных материалов в водородной энергетике	1106
VIII. Заключение	1107

I. Введение

Современные химические исследования все больше ориентируются на решение проблем экологии. Вследствие антропогенной деятельности окружающая среда интенсивно загрязняется,¹ поэтому на первый план выдвигаются такие проблемы, как экологическая безопасность производств, обезвреживание отходов, в том числе сточных вод. Другая важнейшая задача — поиск и конструирование новых источников энергии.^{2,3} Решение этих проблем во многом связано с применением мембранных материалов и твердых электролитов, которые традиционно используют для очистки вод, изготовления газовых и жидкостных сенсоров, а также разнообразных электрохимических устройств.⁴

Общей особенностью твердых электролитов и ионообменных мембранных материалов является высокая ионная проводимость. Благодаря наличию данного свойства такие материалы широко применяют в электрохимии. В то же

время в большинстве случаев кроме высокой ионной проводимости к используемым материалам предъявляют ряд других требований, обусловленных спецификой того или иного процесса или аппарата. С их учетом свойства исходных материалов оказываются далеко не оптимальными. Можно выделить ряд проблем, ограничивающих применение существующих твердых электролитов и мембран. В случае твердых электролитов это в первую очередь сравнительно низкая прочность, особенно характерная для тонких пластин, применяемых при изготовлении топливных элементов. Часто такие пластины имеют не только низкую ионную проводимость, но и высокую газопроницаемость. Этим недостатком лишены полимерные ионообменные мембраны.

При использовании ионообменных мембран в водородной энергетике появляются дополнительные сложности: чаще всего возникает необходимость увлажнения и контроля температуры, происходят химическая деградация мембраны и быстрое отравление катализатора даже небольшими примесями угарного газа, неизбежно присутствующего в водороде, который получают путем конверсии угля, углеводородов, спиртов и пр.⁵ Этим определяется необходимость поиска новых твердых электролитов и мембран. Но круг подходящих материалов не очень широк. В последние годы получено лишь небольшое число новых твердых протонпроводящих электролитов или мембран, причем все они имеют такие же недостатки и по своим свойствам уступают перфторированным мембранам типа Нафийон, разработанным для

А.Б.Ярославцев. Член-корреспондент РАН, профессор, заведующий сектором ИОНХ РАН. Телефон: (495)952–2487, e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Область научных интересов: химия твердого тела, ионная подвижность в твердом теле, мембранные технологии.

Дата поступления 15 мая 2009 г.

совершенно других целей (электрохимического производства хлора).^{4,5} Именно поэтому все большее внимание исследователей привлекает синтез композиционных материалов, имеющих ряд преимуществ по сравнению с однофазными образцами.^{6,7}

Следует отметить, что в подавляющем большинстве случаев речь идет именно о получении нанокмпозитов. Изменения свойств композитов обусловлены в первую очередь явлениями, протекающими на границе раздела фаз. Уменьшение среднего размера частиц приводит к увеличению поверхности границы раздела, а следовательно, и к изменению свойств материалов. Таким образом, формировать композиты лучше всего из наночастиц. В этом случае размер частиц сопоставим с толщиной поверхностного дебаевского слоя, в пределах которого и наблюдаются основные изменения свойств. Именно поэтому работы в области композиционных материалов с ионной проводимостью имеют непосредственное отношение к наноматериалам и нанотехнологиям — наиболее динамично развивающимся направлениям современного естествознания.^{8,9}

Исследование ионной проводимости нанокмпозитов имеет сравнительно короткую предысторию. В 1973 г. Лианг¹⁰ обнаружил увеличение ионной проводимости на несколько порядков в системе, состоящей из иодида лития, характеризующегося сравнительно низкой катионной подвижностью, и мелкодисперсного оксида алюминия, являющегося диэлектриком. Смесь двух веществ, не склонных к химическому взаимодействию, неожиданно приобрела качественно новое свойство. Быстрое признание этого открытия и обширный поток работ, выполненных в данном направлении в последующие годы, были обусловлены перспективами применения подобных систем для конструирования конденсаторов и литиевых источников тока с высокой емкостью.¹¹ Вскоре после этого открытия (в конце семидесятых — начале восьмидесятых годов XX в.) были проведены исследования с целью увеличения ионной проводимости галогенидов серебра, ртути, лития и одновалентной меди за счет добавок мелкодисперсного порошка инертной фазы (в основном состоящего из оксидов алюминия, кремния и титана).^{12–20} Примерно в то же время Шахи, Вагнер,^{21,22} а также Хардвиг с соавт.²³ отметили эффект повышения ионной проводимости в двухфазных смесях твердых электролитов ($\text{AgI} - \text{AgBr}$, $\text{LiI} - \text{NH}_4\text{I}$). В последующие годы поток работ по данной тематике возрастал.

Данная статья посвящена обобщению сведений о свойствах композитов на основе твердых электролитов или ионообменных мембран, характеризующихся высокой ионной проводимостью, и о некоторых практических приложениях таких композитов.

II. Точечные дефекты на поверхности раздела фаз

Несмотря на огромный интерес к эффекту увеличения ионной проводимости в нанокмпозитах, природа данного явления длительное время не находила достоверного объяснения. Так, Стоунхэм с соавт.²⁴ считал, что образование высокопроводящей фазы обусловлено наличием следовых количеств воды, сорбирующей на границах раздела. Однако в большинстве подобных систем присутствия воды зафиксировано не было. Природу изменений, происходящих в композиционных электролитах, удалось понять при рассмотрении процессов формирования дефектов на границе раздела фаз. Предположение о том, что увеличение проводимости в

бинарных системах типа $\text{MI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (M — металл) связано с ростом концентрации дефектов в солях, содержащих подвижные катионы M^+ , высказал Вагнер.¹³ Именно на основе этой гипотезы и строятся современные теории процессов переноса в композиционных материалах.

Поверхность любого кристалла является несовершенной, так как содержит атомы или ионы, имеющие нескомпенсированную и ненасыщенную систему связей. В силу этого поверхность часто обладает повышенной химической активностью, которая может проявляться, в частности, во взаимодействии с другими химическими веществами, находящимися в твердом, жидком или газообразном состоянии. Эту особенность поверхности описал Алесковский,²⁵ отметивший, что поверхность кристалла может легко дотраиваться путем взаимодействия с атомами или молекулами других веществ. Так, прокаленные частицы силикагеля, лишенного сорбированной на поверхности воды, активно прилипают к стенкам сосуда или слипаются друг с другом, стремясь дотраивать незавершенную систему связей.

Таким образом, отличительной особенностью мелкодисперсных оксидов алюминия или кремния, использовавшихся Лиангом^{10,11} и другими исследователями, является высокая сорбционная активность их поверхности.

Однако условия для сорбции катионов лития или алюминия и анионов иода или кислорода на поверхности посторонней фазы не эквивалентны. За счет этого на границе раздела фаз чаще всего происходит преимущественная сорбция ионов одного сорта. Например, в системе $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ высокоподвижными являются только катионы лития, которые не способны проникнуть внутрь частиц оксида алюминия, но могут адсорбироваться на их поверхности. Электронейтральность системы обеспечивается за счет формирования в иодиде лития катионных вакансий, которые сообщают ему отрицательный заряд (рис. 1). Однако в силу кулоновского взаимодействия с положительно заряженной поверхностью раздела они концентрируются в очень тонком (толщиной $\sim 1 - 2$ нм) дебаевском слое у этой поверхности. Таким образом, на границе раздела $\text{LiI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ формируется двойной электрический слой, аналогичный хорошо известному для границ раздела металл/раствор электролита (см., например, монографию²⁶).

К сожалению, прямых экспериментальных доказательств такого взаимодействия для композитов не так много. Тем не

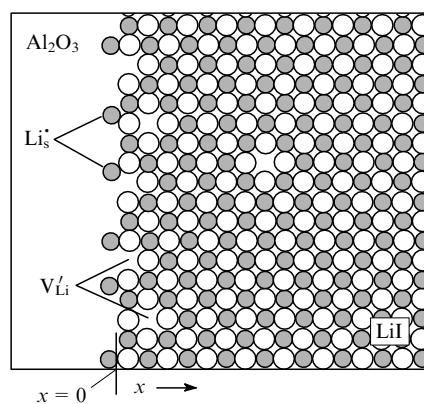


Рис. 1. Схема формирования двойного электрического слоя на поверхности раздела $\text{LiI}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Li_s^+ и V_{Li}^+ — см. текст.

менее в ряде случаев их удалось получить. Так, зафиксировано протекание сорбционных процессов в композиционных твердых электролитах на основе кислого сульфата железа и оксида кремния.²⁷ В ИК-спектре этой системы было отмечено исчезновение характерной полосы валентных колебаний ОН-групп на поверхности силикагеля, слабо задействованных в образовании водородных связей. При этом более активные протоны кислого сульфата сорбировались на поверхности силикагеля, в результате чего на границе раздела формировался высокодефектный слой.

Наиболее полно теория сорбционных процессов в композиционных электролитах описана в трудах Майера,^{28–37} рассматривавшего их как сорбцию на поверхности раздела катионных вакансий (V) или междоузлий (i). Возникающий за счет кулоновского притяжения избыток дефектов противоположного заряда формирует так называемый «поверхностный заряд», который быстро уменьшается при продвижении в объем кристалла.^{6, 28, 38} Для количественного описания этого явления процесс формирования дефектов на границе раздела обычно разбивают на стадии образования катионных вакансий и междоузлий в объеме кристалла



сопровождающиеся появлением и аннигиляцией катионов металла на поверхности. В соответствии с символикой Крегера и Винка³⁹ подстрочные индексы указывают на то, что данная частица располагается в основном узле, в котором должны располагаться атомы, в междоузлии или на поверхности кристалла (s). Надстрочные индексы символизируют положительный (точка) и отрицательный (штрих) заряды частицы относительно стехиометрического для данной решетки.⁴⁰

Квазихимические реакции (1) и (2) можно охарактеризовать энергиями Гиббса ΔG_v и ΔG_i . Если $\Delta G_v < \Delta G_i$, поверхность раздела обогащается катионами и концентрация вакансий вблизи нее увеличивается по отношению к концентрации в объеме. При $\Delta G_v > \Delta G_i$ протекает обратный процесс. Максимальное содержание дефектов достигается внутри дебаевского слоя: их концентрация здесь меняется от C_0 до $1.7C_\infty$ (C_0 — концентрация дефектов непосредственно на поверхности частицы, $x = 0$; C_∞ — концентрация в объеме, максимально удаленном от поверхности раздела). Для большинства практически важных случаев толщина дебаевского слоя (λ) мала по отношению к размеру кристалла в направлении x (см. рис. 1) и может быть рассчитана по уравнению

$$\lambda = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{2 e^2 C_\infty} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость материала, ε_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость, e — заряд электрона. Концентрационный профиль дефектов может быть описан соотношениями²⁸

$$N_v = N_{v\infty} \exp[Z], \quad (4)$$

$$N_i = N_{i\infty} \exp[-Z], \quad (5)$$

где

$$Z = 4 \tanh^{-1} \left[\exp \left(-\frac{x}{\lambda} \right) \tanh \frac{Z_0}{4} \right], \quad (6)$$

$$Z_0 = Z(x=0) = -\frac{\Delta G_v - \Delta G_i}{CRT}. \quad (7)$$

Разность электрических потенциалов в объеме (ϕ) и на поверхности (ϕ_0) может быть выражена соотношением

$$\phi - \phi_0 = \frac{\Delta G_v - \Delta G_i}{2e}. \quad (8)$$

Если размер частицы велик по отношению к длине дебаевского слоя, эта величина постоянна. Фонгель и Слифкин^{41, 42} определили значения поверхностного потенциала для кристаллов хлорида и бромида серебра, находящихся на воздухе. При нагревании от 298 до 550 К его величина меняется от -0.1 до -0.25 эВ. Можно показать, что при комнатной температуре концентрация катионных междоузлий на поверхности этих соединений на три порядка выше, чем в объеме.⁴¹

Описаны различные случаи взаимодействия на поверхности раздела твердых тел (рис. 2).⁴³ В системах, состоящих из оксида алюминия и иодида лития, хлорида серебра или фторида двухвалентного металла, на поверхности раздела адсорбируются наиболее подвижные одновалентные ионы (Li^+ , Ag^+ , F^-), а в дебаевском слое у границы раздела возрастает концентрация вакансий (см. рис. 2, a, b).^{32, 42} Сорбция аммиака на поверхности хлорида серебра с образованием сравнительно прочных комплексов с ионами серебра приводит к росту концентрации катионных вакансий (см. рис. 2, c).²⁹ Вместе с тем взаимодействие хлорида серебра или фторида кальция с основаниями Льюиса (BF_3 или AsF_5) приводит к образованию на поверхности прочных анионных комплексов. При этом в дебаевском слое возрастает содержание катионов серебра в междоузлиях или вакансий в позициях ионов фтора (см. рис. 2, d).^{29, 31, 42} Оказалось, что подобные явления имеют место не только при взаимодействии ионных солей с оксидами. Так, при контакте

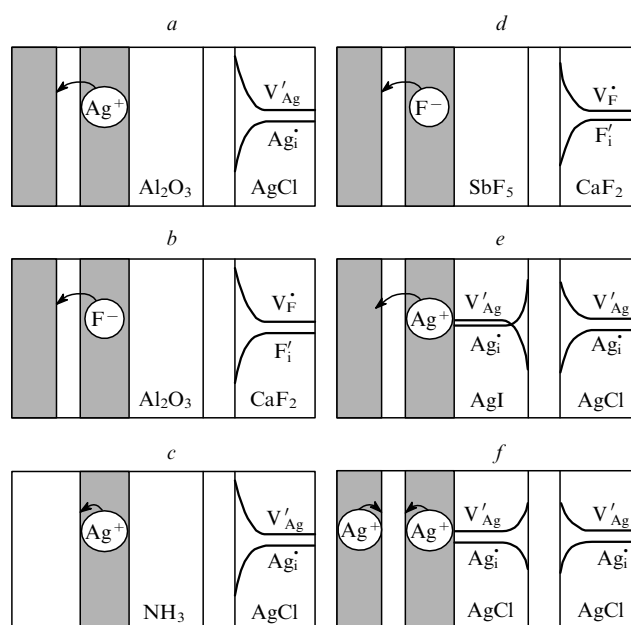


Рис. 2. Схемы образования дефектов для различных поверхностей раздела.

a — AgCl/Al₂O₃, b — CaF₂/Al₂O₃, c — AgCl/NH₃, d — CaF₂/SbF₅, e — AgI/AgCl, f — AgCl/AgCl. В правой части каждого рисунка приведено изменение концентрации основных типов дефектов в слое электролита.

β -модификации иодида серебра с бромидом или хлоридом серебра также наблюдается существенное увеличение проводимости.^{44,45} Причина этого эффекта — различие химических потенциалов серебра в AgI и AgCl (см. рис. 2, e, f).

В заключение данного раздела следует отметить, что описанный эффект проявляется не только в системах, содержащих две твердые фазы. Даже если в качестве одной из них выступает инертный газ или вакуум, на поверхности раздела преимущественно сорбируется один из типов ионов, формирующих кристалл. Именно поэтому повышенное внимание уделяется исследованию ионной подвижности в системах, образованных наночастицами.

III. Влияние размерных эффектов на ионную проводимость

Среди твердых электролитов с протонной проводимостью заметное место занимает кислый фосфат циркония. Это соединение интенсивно исследовалось научными коллективами в США⁴⁶ и в Италии,⁴⁷ работающими в области ионики твердого тела. Протонная проводимость обусловлена интенсивным протонным обменом между анионом и водой и характеризуется значительной анизотропией ($\sigma_{x,y} \gg \sigma_z$).⁴⁸ Следует отметить важное обстоятельство: проводимость образца зависит от его дисперсности, т.е. от способа получения. В зависимости от степени кристалличности электропроводность образца меняется по крайней мере на 5 порядков; причем подвижность протонов на поверхности на четыре порядка выше, чем в объеме.⁴⁹ Нами показано,⁵⁰ что график зависимости проводимости кислых сульфатов циркония, железа и индия от размера частиц в логарифмических координатах состоит из двух линейных участков. Проводимость образцов, включающих достаточно крупные частицы, практически постоянна; если размер частиц < 100 нм, проводимость резко возрастает (рис. 3).

В общем случае, если подвижность носителей на поверхности равна μ_s , а в объеме вещества — μ_v , то суммарная электропроводность будет равно

$$\sigma = v\sigma_v + (1-v)\sigma_s = n[v\mu_v + (1-v)\mu_s], \quad (9)$$

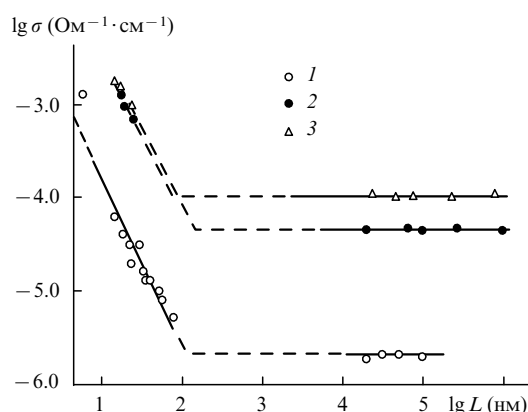


Рис. 3. Зависимости изменения электропроводности в направлении, перпендикулярном кристаллографической оси z , от размера частиц для $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2) и $\text{InH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3).⁵⁰

где v — объемная доля поверхности, n — общее число носителей; σ_s, σ_v — удельная электропроводность на поверхности и в объеме соответственно.⁵⁰ Вклады поверхностной и объемной составляющих становятся равными при выполнении соотношения

$$\frac{v}{1-v} = \frac{\mu_v}{\mu_s} = \frac{\sigma_v}{\sigma_s} \quad (10)$$

или, поскольку $\mu_s \gg \mu_v$,

$$v \approx \frac{\mu_v}{\mu_s} = \frac{\sigma_v}{\sigma_s}. \quad (11)$$

Если доля носителей на поверхности выше, чем в объеме, то их вклад определяет проводимость соединения в целом. Поэтому типичный график зависимости протонной проводимости от степени дисперсности вещества состоит из двух участков (см. рис. 3): для частиц больших размеров электропроводность определяется объемом и не зависит от степени дисперсности (часть графика, параллельная оси абсцисс), а при малых — возрастает с уменьшением размера частиц. Близость к линейности этой зависимости определяется тем, что все три исследованные в работе⁵⁰ вещества имели слоистую структуру и характеризовались двумерной проводимостью. Поэтому доля поверхности в них примерно обратно пропорциональна размеру частиц.

К сожалению, получить образец со средним размером частиц < 10 нм для таких соединений непросто. Хорошей моделью такой системы могут служить высокопроводные гетерополиокислоты, например $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$. Анионы такой кислоты — почти сферические частицы диаметром ~ 1 нм. Проводимость $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре очень высока — $\sim 0.17 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.⁵¹). Это значение близко к тому, которое может быть получено экстраполяцией зависимостей, приведенных на рис. 3, на размер частиц 1 нм. Фактически подрешетка, содержащая протоны и молекулы воды, перемещающиеся в каналах с низким средством к протону, находится в «расплавленном» состоянии, типичном для суперионных проводников. Поэтому в данном соединении реализуются практически идеальные условия для переноса протона;⁴³ подвижность протонов в нем составляет $\sim 6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и приближается к таковой для водных растворов кислот.

Таким образом, именно за счет переноса по поверхности достигается высокая ионная проводимость ряда систем, проводимость которых при большой степени кристалличности пренебрежимо мала. Так, можно отметить высокую «поверхностную» протонную проводимость мелкодисперсных частиц гидратированных оксидов поливалентных элементов $\text{ЭO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$,⁵² состоящих из ядра, состав которого близок к оксиду (или гидроксиду), а радиус достаточно мал (обычно несколько нанометров). Развитая поверхность таких частиц содержит значительное количество гидроксильных групп и молекул воды. В зависимости от кислотности образующего гранулы вещества связи $\text{Э}-\text{O}-\text{H}$ могут диссоциировать с отщеплением протона или гидроксильной группы. Протонная проводимость обусловлена наличием на поверхности частиц водного раствора, содержащего ионы OH^- или H_3O^+ (см.⁴³).

Ионная проводимость наносистем привлекает к себе внимание большого числа исследователей. Этой теме посвящен ряд обзорных публикаций.^{6,7,53,54} На первых этапах основное внимание уделялось повышенной концентрации

дефектов за счет искривления поверхности кристаллита. Однако расчеты, проведенные с использованием уравнения Томсона – Кельвина, показали, что для частиц размерами 10 и 1 нм энергия формирования дефектов снижается всего на 0.3 и 3 кДж·моль⁻¹ соответственно.⁷ Это свидетельствует о том, что из-за искривления поверхности концентрация дефектов не может заметно увеличиться. Существенно больший вклад в ионную проводимость дают высокая удельная доля поверхности в наноматериалах⁵⁵ и описанное выше увеличение концентрации дефектов на границе раздела зерен.^{6, 56, 57} В случае твердых электролитов размерный эффект имеет простое объяснение: для больших частиц вклад поверхностной составляющей в общую проводимость пренебрежимо мал по сравнению с объемной проводимостью; для малых частиц практически вся проводимость может определяться свойствами поверхности, более того, с уменьшением размера частиц до наномасштаба границы высокодефектной дебаевской зоны могут перекрываться, и при этом вся наночастица становится высокопроводящей (рис. 4).^{43, 57}

Аналогичные зависимости характерны и для ионной проводимости композиционных материалов: данный параметр возрастает именно за счет увеличения концентрации дефектов на границах раздела, поэтому чем больше площадь поверхностей раздела, тем выше проводимость системы.

При исследовании ионной проводимости и термодинамических особенностей нанокомпозитов было показано, что физические свойства ионных солей в таких системах существенно отличаются от свойств индивидуальных соединений.^{58–63} При высоких концентрации и степени дисперсности оксидной фазы формирование композита приводит к диспергированию соли МХ вследствие ее твердофазного «растекания» по поверхности оксида. В предельном случае практически весь объем соли может переходить в так называемое «поверхностное» состояние. О формировании «поверхностной фазы» в композиционных материалах с высокой подвижностью свидетельствуют данные ЯМР (см.⁶⁴) и уменьшение эндотермического эффекта, соответствующего суперионному фазовому переходу, а также понижение температуры этого перехода для ряда ионных солей (Li₂SO₄, AgBr, AgI, CsHSO₄, RbHSO₄), участвующих в формировании композитов.

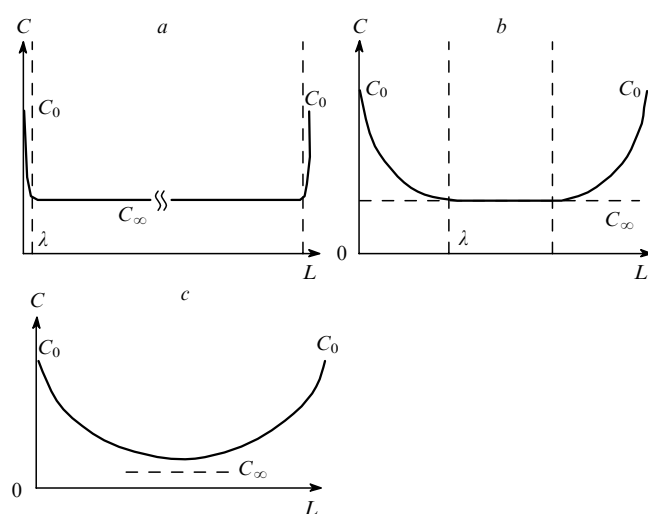


Рис. 4. Схема изменения концентрации дефектов в материалах в зависимости от размера частиц $L \gg 2\lambda$ (a), $L > 2\lambda$ (b) и $L < 2\lambda$ (c).

При высоком содержании оксидной составляющей фазовый переход полностью исчезает.^{58, 65–70} На основании этих данных можно полагать, что на границе раздела частиц композита происходит формирование новой суперионной фазы с высокой катионной разупорядоченностью.

IV. Теоретические расчеты ионной проводимости композитов

В общем случае задача расчета электропроводности гетерогенных систем является далеко не новой. Обычно она решается в рамках модельных приближений последовательного и параллельного соединения составляющих элементов этих систем с различным электрическим сопротивлением. Решение сводится к определению суммарной проводимости ($\sigma_{\text{сум}}$) системы, состоящей из двух индивидуальных фаз, проводимости которых σ_1 и σ_2 , а объемные доли $(1-\eta_2)$ и η_2 . Проводимости простейших моделей с последовательным и параллельным сочленением проводящих участков задаются соотношениями

$$\sigma_{\text{сум}}^{-1} = (1-\eta_2)\sigma_1^{-1} + \eta_2\sigma_2^{-1}, \quad (12)$$

$$\sigma_{\text{сум}} = (1-\eta_2)\sigma_1 + \eta_2\sigma_2. \quad (13)$$

Реальные системы, как правило, гораздо сложнее. Соотношения (12) и (13) определяют лишь нижний и верхний пределы проводимости композиционных материалов. В реальных композитах чередование последовательно и параллельно сочлененных частиц приводит к промежуточным вариантам. В этой связи можно упомянуть соотношения для расчета проводимости композиционных материалов, предложенные Ландау и Лифшицем⁷¹ и рядом других авторов.^{72, 73}

Однако никакие модели не позволяют объяснить эффект резкого увеличения проводимости композиционных материалов. Процессы переноса в твердых веществах протекают за счет миграции дефектов.⁴¹ Как показано выше, на границе раздела фаз концентрация дефектов может возрастать на несколько порядков. Кроме того, нескомпенсированность валентных усилий и меньшие стерические затруднения для переноса в приповерхностном слое приводят к тому, что подвижность ионов на границах раздела фаз обычно оказывается значительно выше, чем в объеме образца.⁴³ Это приводит к увеличению ионной проводимости приповерхностных слоев в композитах.

Модель для описания проводимости композитов, учитывающая вклад границ раздела, предложена Майером.^{28, 74} Рассмотрим ее на примере взаимодействия ионного кристалла МХ и инертной (непроводящей) фазы В в предположении, что поверхность раздела фаз расположена параллельно направлению приложенной разности потенциалов (рис. 5,a).

Проводимость такой системы можно рассчитать как проводимость системы трех сопротивлений, подключенных параллельно (рис. 5,b):

$$\sigma_{\text{сум}} = \eta_{\text{В}}\sigma_{\text{В}} + \eta_{\text{МХ}}\sigma_{\text{МХ}} + \eta_{\text{S}}\sigma_{\text{S}}, \quad (14)$$

где η и σ — объемная доля и проводимость каждой из составляющих соответственно. Произведения $\eta_{\text{В}}\sigma_{\text{В}}$ и $\eta_{\text{МХ}}\sigma_{\text{МХ}}$ обозначают вклады инертной фазы и ионных кристаллов МХ; $\eta_{\text{S}}\sigma_{\text{S}}$ — вклад проводимости дебаевского «заряженного» слоя. Вкладом инертной фазы ($\eta_{\text{В}}\sigma_{\text{В}}$), как правило, можно пренебречь. Для кристаллов больших размеров доминирует вклад $\eta_{\text{МХ}}\sigma_{\text{МХ}}$, а для малых — $\eta_{\text{S}}\sigma_{\text{S}}$. Майер предло-

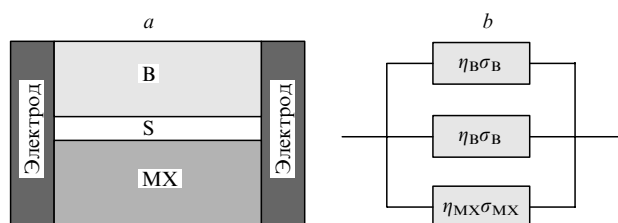


Рис. 5. Схема строения «бикристалла» (а), состоящего из ионного кристалла (MX), инертной фазы (B) и высокодефектного слоя на поверхности их раздела (S) и его эквивалентная электрическая схема (b).

жил следующее сравнительно простое выражение, определяющее вклад поверхностной составляющей:

$$\eta_s \sigma_s \approx q \mu_v (2\lambda) (C_{v0} C_{vn})^{1/2}, \quad (15)$$

где q — заряд, μ_v — подвижность вакансий, C_{v0} и C_{vn} — концентрация вакансий на поверхности и в объеме кристалла соответственно. Согласно этому соотношению, вклад дебаевского слоя в проводимость системы может быть представлен как вклад параллельно подключенного сопротивления толщиной 2λ с некоторой усредненной концентрацией носителей.

Обычно реальные композиты — сложные поликристаллические системы, состоящие из множества проводящих и непроводящих кристаллов, а также границ их раздела. Проводимость поликристаллического образца, состоящего из большого числа малых кубических кристалликов с длиной ребра L , можно описать моделью кубических блоков (рис. 6). В предположении о том, что размер частиц $L \gg 2\lambda$, можно пренебречь небольшим вкладом в проводимость слоев, расположенных перпендикулярно направлению вектора разности потенциалов. Соотношение вкладов проводимостей границ раздела и объема частиц в общую проводимость системы можно вычислить из соотношения

$$\frac{\eta_{MX} \sigma_{MX}}{\eta_s \sigma_s} = \frac{(L - 2\lambda) \sigma_{MX}}{2\lambda \sigma_s}. \quad (16)$$

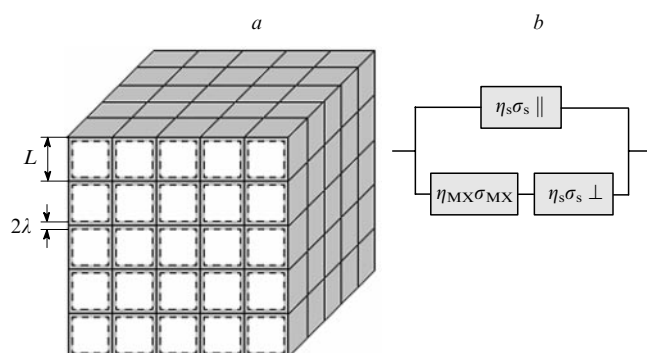


Рис. 6. Модель кубических блоков (а) и ее эквивалентная электрическая схема (b). Серым цветом выделен высокопроводящий дебаевский слой.

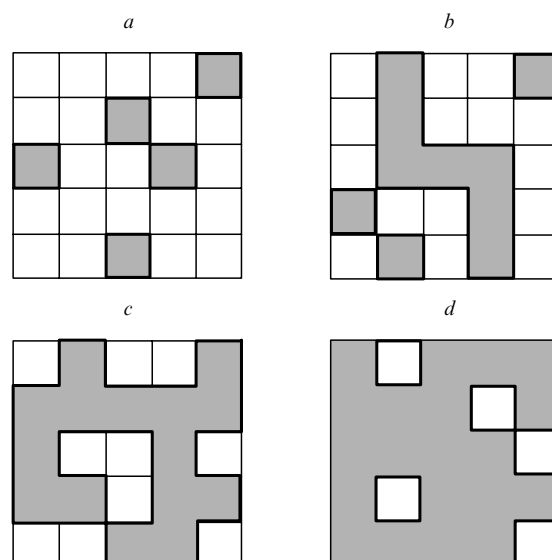


Рис. 7. Схема формирования высокопроводящих цепочек в твердом композиционном электролите по мере увеличения содержания инертной фазы. а–d — см. текст.

Еще более сложной задачей оказывается расчет проводимости реальных гетерогенных систем. Основная причина этого — разнообразие топологии распределения двух (а включая высокодефектный дебаевский слой, даже трех) фаз.^{75–77} Бунде с соавт.^{76,78} произвел расчеты проводимости двухфазной системы $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с использованием метода Монте-Карло. Результаты расчетов были проиллюстрированы на примере двумерной перколяционной модели (рис. 7). При низких концентрациях оксидной фазы проводимость системы возрастает за счет появления высокопроводящих контактов (рис. 7,а). Выше некоторой концентрации инертной фазы (первый порог перколяции) обеспечивается непрерывный контакт между частицами оксида (рис. 7,б) — формируются высокопроводящие цепочки. Второй порог перколяции достигается при таком содержании инертной фазы (рис. 7,с), выше которого высокопроводящие цепочки разрываются (рис. 7,д). Согласно расчетам, между этими критическими точками проводимость системы приближается к максимальной и меняется сравнительно слабо. После прохождения второй критической концентрации проводимости системы быстро снижается. Аналогичный подход применен⁷⁹ и для описания зависимости проводимости композитов, содержащих соли лития и серебра с различными оксидными добавками. Заметим, что эффект блокирования проводимости наиболее четко проявляется для систем на основе суперионных солей⁶⁵ и других ионных кристаллов, собственная дефектность которых достаточно высока.⁸⁰

Экспериментально полученные зависимости проводимости — состав для систем $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{BaTiO}_3$ (см.⁸¹) и $\text{CsHSO}_4-\text{TiO}_2$ (см.⁶⁵) приведены на рис. 8. Видно, что графики этих зависимостей для композиционных электролитов обычно имеют максимум при содержании высокодисперсной оксидной фазы от 20 до 40%.

Для описания температурной зависимости ионной проводимости твердых электролитов используют уравнение Френкеля

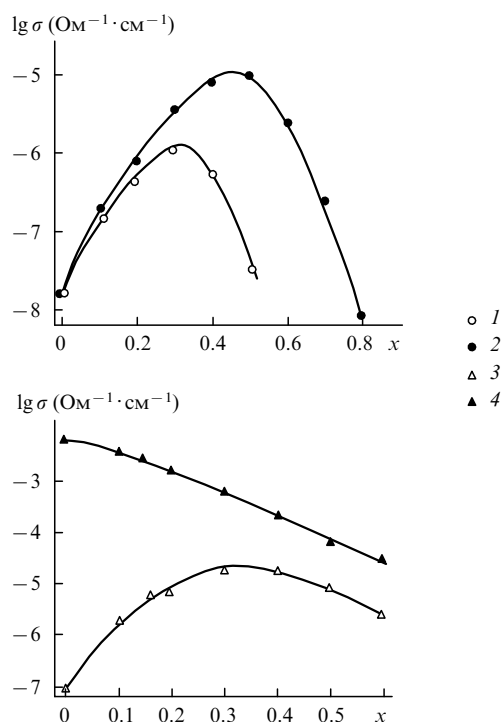


Рис. 8. Зависимости проводимости систем $(1-x)\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ (1), $(1-x)\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{BaTiO}_3$ при 250°C (2),⁸¹ $(1-x)\text{CsHSO}_4 \cdot x\text{TiO}_2$ при 80°C (3) и 170°C (4) от состава.⁶⁵

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right), \quad (17)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, E_σ — энергия активации проводимости. Для бинарных кристаллов состава MX значение E_σ равно сумме энергии активации подвижности дефектов (E_a) и половины энтальпии процесса дефектообразования (ΔH)

$$E_\sigma = E_a + \frac{1}{2}\Delta H. \quad (18)$$

Как правило, гетерогенное допирование ионных кристаллов приводит к понижению энергии активации проводимости. При таком допировании дефекты формируются на границе раздела, и энтальпия этого процесса оказывается существенно ниже энтальпии процессов дефектообразования в чистом (недопированном) кристалле. Во многих практически важных случаях энтальпия сорбции ионов на границе раздела отрицательна и достаточно велика по абсолютной величине. Для таких систем сорбция слабо зависит от температуры, и энергия активации проводимости приближается к E_a . Вследствие этого в области сравнительно низких температур проводимость гетерогенных систем заметно возрастает (см. рис. 7, а–с).^{28, 78, 82, 83}

Собственная проводимость кристалла обычно доминирует при высоких температурах, поскольку она характеризуется более высокой энергией активации. Поэтому присутствие низкопроводящей примеси в области высоких температур часто приводит к понижению проводимости. Наиболее заметно уменьшение проводимости проявляется при наличии у соединения суперионного перехода. В таких системах, как $\text{AgI}-\text{Al}_2\text{O}_3$,⁶⁰ $\text{CsHSO}_4-\text{SiO}_2$ (см.^{68–70, 84}) и

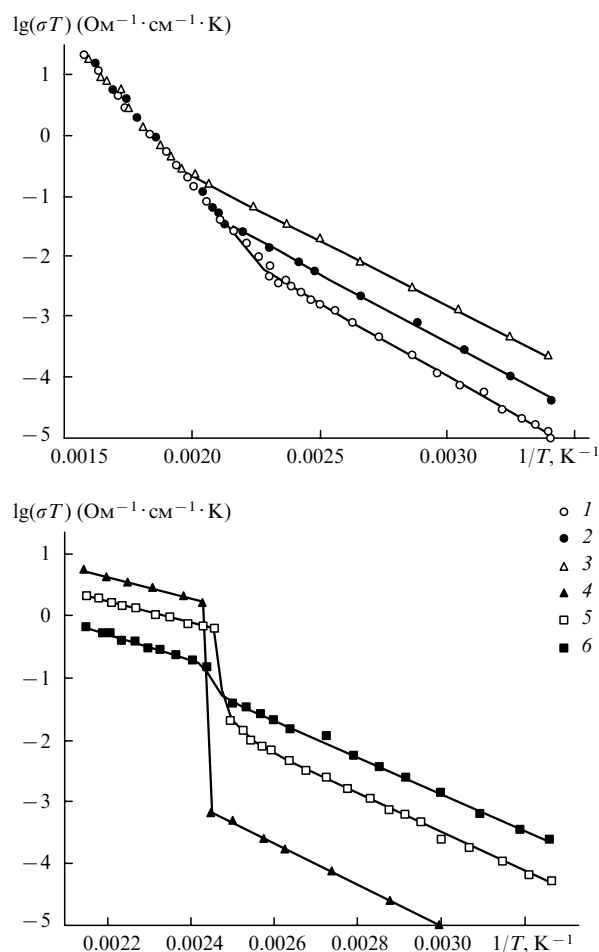


Рис. 9. Зависимости проводимости систем $(1-x)\text{CuBr} \cdot x\text{TiO}_2$ (1, 2, 3)⁷ и $(1-x)\text{CsHSO}_4 \cdot x\text{TiO}_2$ (4, 5, 6)⁶⁵ от температуры в координатах уравнения (17).

$x = 0$ (1, 4), 0.199 (2), 0.2 (5), 0.212 (3) и 0.5 (6).

$\text{CsHSO}_4-\text{TiO}_2$ (см.⁶⁵) (рис. 9), присутствие допирующей фазы при низких температурах приводит к увеличению проводимости и снижению энергии ее активации, а при высоких, напротив, понижает проводимость при неизменной или несколько возрастающей энергии активации.

V. Ионная проводимость композиционных материалов на основе твердых электролитов

На основании сведений, приведенных в предыдущих разделах, можно заключить, что теоретические положения, позволяющие описать причины изменения ионной проводимости твердых композиционных электролитов, к настоящему времени уже сформированы. В то же время точно предсказать, какова будет проводимость конкретного композита, практически невозможно. В основном это объясняется тем, что слабо изучены сорбционные явления на границах раздела фаз. Кроме того, проводимость композита зависит от разных факторов: степени дисперсности ионного кристалла, инертной фазы, размера и формы пор в последней, степени гомогенизации смеси компонентов температуры и других условий обработки смеси, существенно влияющих на формирование структуры границ раздела.

В связи с этим постоянно предпринимаются исследования, направленные на расширение круга веществ, используемых для создания композиционных материалов. Традиционные объекты исследования — системы на основе хлоридов, бромидов и иодидов лития, меди и серебра. В последнее время также интенсивно исследуются композиты, содержащие соли лития, включая фторид,⁸² карбонат,^{81, 82, 85} сульфат,^{69, 86} перхлорат⁸⁷ и фосфат.⁸² Большое внимание уделяется также исследованию композитов на основе нитратов щелочных металлов^{59, 61, 88–91} и других солей с катионной проводимостью, включая сульфат серебра,⁹² карбонат натрия,⁹³ хлорид цезия⁶³ и многие другие. Можно отметить и ряд композитов с анионной проводимостью, среди которых существенное внимание уделяется системам на основе галогенидов кальция^{33, 45, 94} и свинца.^{32, 44} В работах^{95, 96} отмечено формирование поверхностных фаз с необычными транспортными свойствами в керамических композитах на основе вольфрамовых оксидов и WO_3 .

Попытки добиться улучшения свойств твердых электролитов с протонной проводимостью за счет формирования композитов длительное время оставались безуспешными. Представляется, что из-за высокого поляризующего действия протоны должны активно сорбироваться на поверхности различных оксидных соединений. Однако повысить проводимость кислого фосфата циркония,^{97, 98} гидратированного оксида сурьмы⁹⁹ или гетерополикислоты¹⁰⁰ за счет добавок цеолитов или высокодисперсных оксидов поливалентных элементов не удалось. В рамках теории проводимости композиционных материалов можно заключить, что неудачи авторов этих исследований определялись в первую очередь тем, что они работали с исходными материалами, уже характеризующимися высокой катионной разупорядоченностью, которую весьма сложно увеличить, добавляя гетерогенные соединения. Для двух первых систем это связано с высокой дисперсностью кислого фосфата циркония и гидратированного оксида сурьмы (их проводимость определялась поверхностной составляющей уже в исходных материалах), а для гетерополикислот — с их аномально высокой проводимостью.

Лишь чуть более десяти лет назад Пономаревой с соавт.⁶⁸ удалось стабилизировать гетерогенными добавками высокопроводящую фазу кислого сульфата цезия. Впоследствии тем же коллективом были получены высокопроводящие композиты в системах на основе кислых сульфатов цезия, рубидия, калия и аммония с добавками высокодисперсных оксидов кремния и титана.^{60, 68, 69, 101–105} Подобные эксперименты проведены и другими авторами.^{106–108} Следует также упомянуть работы^{109–111} по поиску композиционных твердых электролитов на основе кислых фосфатов щелочных металлов несколько отличного состава.

Получены новые композиционные электролиты на основе $\text{TaH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и SiO_2 .¹¹² Добавляя мелкодисперсные оксиды кремния или циркония к кислым сульфатам железа и индия, удалось добиться повышения их протонной проводимости.^{27, 113, 114}

Отмечено однозначное влияние степени дисперсности оксидной фазы на свойства композиционных электролитов.^{65, 81, 82, 115} Повышение дисперсности приводит к большому изменению электропроводности композита, но при этом одновременно возрастает и эффект блокирования ионного тока.⁷⁹ На свойства композита влияет также размер пор. Причина этого — изменение их селективности к сорбции различных катионов и способности диспергировать ионные соли. Максимальной проводимости композитов состава

$\text{MHSO}_4 - \text{SiO}_2$ удалось достичь при размере пор 3.5–10 нм.^{69, 70, 84}

При традиционном методе синтеза композитов используют все (или по крайней мере одно) исходные вещества в нанодисперсном состоянии с последующей термообработкой материала. Для достижения максимального эффекта температуру обработки выбирают близкой (или даже превышающей) к температуре плавления ионпроводящего компонента.

В то же время ведутся поиски путей формирования нанокompозитов с использованием различных физических или химических подходов. Так, предложен новый метод увеличения ионной проводимости твердых электролитов за счет химической модификации тонкого слоя их поверхности.¹¹⁶ Проводимость кристаллического кислого фосфата циркония удалось повысить при формировании на его поверхности слоя продуктов ионного обмена. Если этот слой имеет толщину порядка нескольких нанометров (в пределах толщины дебаевского слоя), проводимость системы резко возрастает. Однако с увеличением степени замещения (толщины слоя новой фазы) дебаевский слой вновь блокировался продуктами обмена, и проводимость системы снижалась.¹¹⁷ Сходный по сути подход к формированию высокопроводящих нанокompозитов путем последовательного нанесения слоев фторидов кальция и бария разработан Сата с соавт.^{118, 119}

Перспективными являются методы, связанные с наполнением пористых матриц проводящими компонентами. Так, проводящий композит получен путем введения иодида серебра в пористый оксид алюминия.¹²⁰ Формирование композитов в мезопористых (размер пор 2–10 нм) оксидах проводилось также и авторами работы¹²¹.

VI. Высокомолекулярные мембраны и гибридные материалы на их основе

Прежде чем перейти к описанию композиционных материалов на основе ионообменных мембран, целесообразно кратко рассмотреть некоторые особенности строения исходных материалов. Высокомолекулярные ионообменные мембраны построены из гибких полимерных углеводородных или перфторированных цепочек, повторяющиеся звенья которых содержат функциональные группы (SO_3H , PO_3H , COOH , NH_3OH и т.д.). В катионообменных мембранах протоны, а в анионообменных OH -группы могут замещаться на ионы, содержащиеся в растворах, контактирующих с мембраной. В настоящее время разработано довольно много мембранных материалов, однако лишь небольшая часть из них производится в промышленном масштабе. Ряд мембран создается в основном для исследовательских целей, причем их перечень постоянно расширяется. Сведения о составе и строении таких мембран можно найти, например, в обзорах^{122, 123}.

С учетом строения ионообменных мембран их можно разделить на два основных типа — гомогенные и гетерогенные. Гомогенные мембраны получают полимеризацией или сополимеризацией мономеров, причем продукты этих реакций оказываются достаточно однородными по объему. В состав гетерогенных мембран входят частицы различных материалов.

Природа фрагментов, образующих гомогенную мембрану, весьма разнообразна. Углеводородные или перфторированные цепочки являются гидрофобными, а функциональные группы, напротив, гидрофильны. При наличии гиб-

ких полимерных цепочек при формировании мембран протекают процессы самоорганизации. Углеводородные или перфторированные цепочки образуют основу мембраны, а функциональные группировки объединяются в небольшие кластеры, размер которых зависит от гибкости цепей и концентрации ионогенных групп и составляет несколько нанометров. В литературе, посвященной мембранным системам, эти малые образования часто называют «фазами» или «нанофазами».¹²⁴

Вывод о наличии в структуре мембран упорядоченно расположенных кластеров был сделан на основании присутствия рефлексов в области малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в сульфокислотных мембранах.^{125, 126} Гирке с соавт.^{127, 128} предложена модель строения перфторированных сульфокислотных мембран Нафион, которая в настоящее время рассматривается как обобщенная модель строения гомогенных ионообменных мембран. Согласно этой модели, по периферии кластера расположены фиксированные кислотные остатки, а внутренний объем заполнен водным раствором, содержащим протоны (ионы оксония — противоионы), образующиеся при диссоциации функциональных групп (рис. 10).

Размер кластеров составляет несколько нанометров, что определяет принадлежность мембран к наноструктурированным объектам.¹²³ Такой nanoорганизацией структуры и объясняются основные (в первую очередь транспортные) свойства ионообменных мембран.^{122, 123, 129} Поры мембран, содержащие гидрофильные функциональные группы, легко гидратируются. Так, сульфокислотные мембраны даже после сушки содержат две молекулы воды на один протон сульфогруппы.¹³⁰ Из-за гидратации ионов и гидрофильных участков полимерной матрицы происходят набухание ионита и, как следствие, дополнительное укрупнение кластеров.^{124, 127, 131}

Гетерогенные мембраны представляют собой композиты из ионообменных смол и наполнителя. Они характеризуются несколько более сложной структурой (рис. 11). Так, катионообменная мембрана МК-40 является композитом из частиц полистиролсульфата и полиэтилена, который в совокупности с армирующей сеткой обеспечивает механическую прочность мембраны. Распределение пор в этих мембранах по размеру характеризуется двумя максимумами, соответствующими нанопорам с радиусом от нескольких единиц до десятка нанометров и макропорам с характерным размером ~ 1000 нм.^{132, 133} Поры первого типа локализованы в частицах ионообменной смолы, а поры второго типа пред-

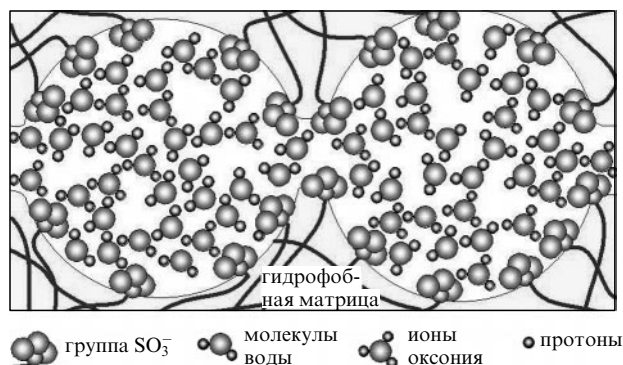


Рис. 10. Схема строения пор полимерной катионообменной мембраны в водородной форме.

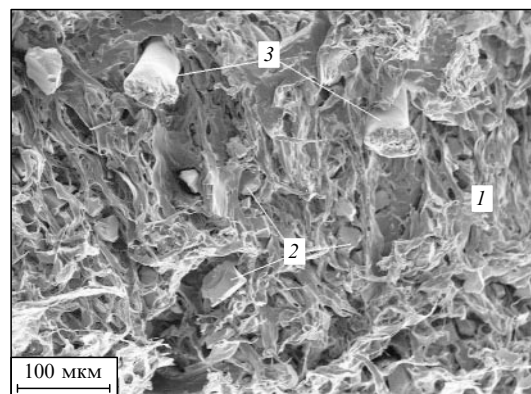


Рис. 11. Микрофотография среза мембраны МК-40.

Видны волокна полистиролсульфата (1), полиэтилена (2), нити армирующей сетки (3).

ставляют собой промежутки между частицами смолы и связующего полиэтилена. При этом суммарный объем крупных пор на порядок меньше, чем мелких.¹³³

Несмотря на многообразие существующих ионообменных мембран, они не удовлетворяют возрастающим потребностям науки и промышленности. Так, при разделении смесей весьма желательна высокая селективность процессов переноса; в топливных элементах необходимо применять мембрану, обладающую высокой проводимостью при различной влажности, низкой газопроницаемостью и высокой термической стабильностью.^{5, 122, 134–138} В связи с этим в последние несколько лет проводятся интенсивные исследования в области синтеза гибридных материалов на основе полимерных мембран, содержащих неорганические наночастицы.^{136, 137}

Один из наиболее очевидных методов улучшения транспортных свойств мембран — их модификация, за счет которой можно варьировать свойства сравнительно небольшого числа серийно производимых материалов. Для этого используют различные подходы.^{123, 136}

1. Модификация поверхности мембран

Первым препятствием, которое необходимо преодолеть ионам, чтобы пройти через мембрану, является ее поверхность, играющая важную роль в транспортных процессах.^{122, 139} Так, поверхность гетерогенных мембран МК-40 и МА-40 покрыта полиэтиленовой пленкой, которая образуется в ходе их горячего прессования и снижает диффузионную проницаемость. Самым простым решением является профилирование мембран: такой подход позволяет увеличить площадь активной поверхности мембран, повысить их электропроводность, а также обеспечивает высокие числа переноса противоионов в ходе электродиализа.¹⁴⁰

Наиболее перспективными представляются подходы, сопряженные с модификацией поверхности мембран дополнительным компонентом, придающим им специфические свойства. Так, при использовании тонкого слоя хитозана для модификации поверхности коммерческих катионообменных мембран заметно повышается их селективность. При этом числа переноса катионов металлов в бинарных системах ($\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ и $\text{H}^+/\text{Al}^{3+}$) значительно уменьшаются.¹⁴¹ По мнению авторов, это может быть связано с электростатическими и стерическими препятствиями.

В ходе электролиза водных растворов достигается понижение сопротивления и уровня потребления энергии путем нанесения гидрофильного покрытия на гетерогенные анионообменные мембраны.¹⁴² Композиционные катионообменные мембраны с тонким слоем акрилата уретана обладают повышенными селективностью и проводимостью. По мнению авторов публикации¹⁴³, причина этого — резонансная стабилизация уретановых групп, которые проявляют свойства слабой кислоты.

Поверхность гетерогенных катионообменных мембран МК-40 может быть активирована путем нанесения тонкого слоя гомогенных мембран МФ-4СК без допантов¹⁴⁴ или такой же пленки с неорганическими допантами.¹⁴⁵ Транспортные свойства таких мембран существенно улучшаются и приближаются к свойствам значительно более дорогих гомогенных мембран МФ-4СК.

Модификация поверхности катионообменных мембран различными аминами приводит к повышению проводимости и к улучшению их проницаемости по отношению к однозарядным катионам.^{146–149} Примеры модификации поверхности мембран тонким слоем других соединений можно найти в работах^{150–157}.

Для формирования на поверхности мембран тонких слоев химических соединений часто используют плазменную обработку. В некоторых случаях такие слои повышают селективность мембран¹⁵⁸ или понижают их газопроницаемость.¹⁵⁹

2. Модификация объема ионообменных мембран наночастицами оксидов и солей

В большинстве случаев модифицирующие присадки вводят в объем мембран.^{6, 136, 137, 160} Существенный прогресс в этой области в последние годы обусловлен в первую очередь тем, что гибридные мембраны типа органическое/неорганическое соединение оказались очень привлекательными для применения в топливных элементах. Частицы неорганических веществ, диспергированные в полимерной матрице, могут быть представлены как веществами, способными генерировать подвижные ионы при диссоциации, так и инертными соединениями.^{6, 136} Наиболее часто в качестве последних используют оксиды поливалентных элементов (кремния, алюминия, циркония). Среди преимуществ гибридных мембран чаще всего отмечают улучшение механических свойств, повышение селективности и ионной проводимости.^{136, 146}

Неорганические наночастицы могут внедряться в материалы при формировании мембран из растворов, содержащих нанодисперсные присадки,^{136, 137, 161} или при синтезе наночастиц непосредственно в мембране (*in situ*).^{137, 162} Первый способ представляется более простым и привлекательным, но он далеко не всегда дает хорошие результаты, поскольку нанодисперсные частицы весьма склонны к формированию агрегатов, которые иногда нелегко разрушить в растворе. Это существенно снижает эффективность допирования, а в ряде случаев приводит к потере механической прочности, росту макропористости и газопроницаемости мембраны. Весьма привлекательной представляется стабилизация наночастиц различными поверхностно-активными веществами.^{163, 164} Однако при этом возникает проблема удаления последних из сформированной мембраны по окончании синтеза.

Привлекательность второго способа определяется тем, что мембраны представляют собой уникальную матрицу для синтеза наночастиц. Функциональные группировки в их

порах могут сорбировать один из исходных реагентов, например катионы поливалентных элементов или молекулы металлоорганических соединений. Затем можно осуществлять синтез наночастиц в тех же порах, если подвести к ним другие реагенты. При этом сами поры выполняют функцию нанореакторов, ограничивая реакционный объем и размер образующихся частиц. Кроме того, стенки мембран эффективно изолируют сформированные частицы друг от друга и снижают поверхностное натяжение, обеспечивая термодинамическую устойчивость наночастиц. Таким образом, синтез непосредственно в порах мембраны можно рассматривать как перспективный метод получения наночастиц и гибридных материалов.^{136, 137}

Работы в области синтеза гибридных мембран появились сравнительно недавно,^{136, 165} однако их число растет очень быстро. Необходимо отметить, что варианты модификации неорганическими частицами гомогенных и гетерогенных мембран дают принципиально разные результаты. Так, попытка синтеза наночастиц кислого фосфата циркония в матрице гетерогенной мембраны МК-40 оказалась безуспешной.¹⁶⁶ Увеличение ионной проводимости в этом случае сопровождается повышением диффузионной проницаемости мембран, связанной с ростом подвижности анионов, и основным результатом модификации оказывается понижение селективности ионного переноса.

Совершенно другие результаты дает модификация неорганическими частицами гомогенных ионообменных мембран типа Нафлон (МФ-4СК). В этом случае можно добиться не только увеличения ионной проводимости, но и повышения селективности ионного переноса.^{162, 167–183} Понять причину этих различий можно, рассмотрев основные факторы, приводящие к изменению транспортных свойств мембран. Как отмечено выше, размер наночастиц, синтезированных внутри гомогенных мембран, определяется в первую очередь размером пор и составляет, как правило, 2–5 нм.^{162, 170} Об этом свидетельствуют, например, данные электронной микроскопии (рис. 12), рентгенофазового, микрозондового анализа и спектроскопии ЯМР высокого разрешения.

Гетерогенные мембраны МК-40 содержат как нанопоры, так и поры большого размера (~1000 нм). Поэтому средний размер частиц кислого фосфата циркония, определенный с помощью рентгенофазового анализа, оказывается гораздо больше, чем при использовании мембран МФ-4СК, и составляет ~10 нм. Основным фактором, приводящим к интенсификации процессов переноса, являются процессы сорбции–десорбции, протекающие на границе раздела фаз.^{6, 30, 37, 43} При этом увеличивается концентрация дефектов в пределах тонкого дебаевского слоя вблизи раздела фаз и увеличивается ионная подвижность. Немаловажную роль играет и большая подвижность ионов вблизи границ раздела частиц.⁴³ Наконец, нельзя исключать влияния увеличения общего влагосодержания за счет введения в мембрану гидрофильных частиц.^{136, 171, 172} Причем некоторые добавки приводят к повышению влагосодержания, а также ионной проводимости мембран при низкой влажности.¹⁷¹

При формировании крупных частиц в макропорах гетерогенных мембран между ионообменными смолами и связующим инертным веществом значительно уменьшается поверхность раздела между частицами допанта и ионита. Это приводит к существенному снижению эффективности модификации мембран. Кроме того, высокая температура синтеза кислого фосфата циркония может привести к деградации структуры мембран МК-40, термостабильность которых существенно уступает таковой гомогенных мембран

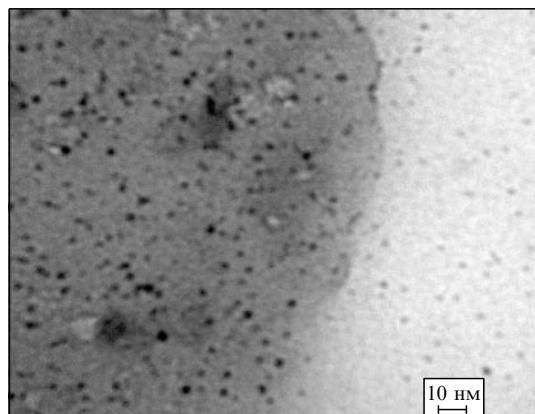


Рис. 12. Электронная микрофотография мембраны МФ-4СК с синтезированным внутри нее гидратированным оксидом кремния.¹⁶⁹

Нафийон и МФ-4СК. Об этом свидетельствует снижение механической прочности и увеличение доли фракции раствора, локализованного в порах мембраны.¹⁶⁶

Ряд гибридных протонпроводящих мембран, содержащих наночастицы различных модификаций оксида кремния, синтезирован с использованием в качестве исходных реагентов тетраэтоксисилана и других кремнийорганических соединений. Наиболее полно исследованы гибридные мембраны типа Нафийон/SiO₂.^{162, 173–181} В ряде случаев удалось добиться повышения проводимости этих материалов, однако иногда она, напротив, понижалась.^{176–179} Различие этих результатов можно объяснить влиянием ряда факторов, среди которых в первую очередь следует выделить концентрацию присадок, размер их частиц и способ формирования гибридных мембран. В некоторых случаях сообщается об увеличении проницаемости мембран по отношению к водороду и метанолу,¹⁷⁶ хотя чаще всего эти показатели снижаются.^{177–180} Также отмечено повышение механической прочности гибридных мембран такого типа.¹⁸² Аналогичные композиционные материалы получены и на основе других полимерных мембран.^{136, 183–185} Так, проводимость мембран на основе сульфированного полиэфирэфиркетона может быть увеличена в ~4 раза при введении в них мезопористого оксида кремния.^{184, 185}

Авторы ряда исследований проводили химическую модификацию поверхности частиц кремнезема в целях улучшения свойств композиционных мембран. Наиболее простым вариантом является сульфирование частиц SiO₂. Так, мембраны Нафийон, содержащие присадки SiO₂/SO₃H, отличаются от таких мембран без присадок более высокой протонной проводимостью и более низкой газопроницаемостью.¹⁸⁶ Аналогичные результаты были получены для мембран, содержащих частицы кремнезема, модифицированные рядом перфторалкилсульфокислот,¹⁸⁷ дифенилдиметоксисиланом с привитыми группами SO₃H (см.¹⁸⁸) и другими алкоксидными группами.¹⁸⁹

Наиболее серьезный недостаток оксида кремния как материала для модификации мембран — его сравнительно низкая кислотность. С учетом этого целесообразно добавлять к нему сильные кислоты. К одним из наиболее сильных неорганических кислот относятся гетерополикислоты. Такие кислоты использовали авторы работ^{168, 190–192}. Композиционные мембраны данного типа отличаются повышенным

влагосодержанием, а их протонная проводимость достигает значений, характерных для мембран Нафийон, при существенно меньшей влажности.¹⁶⁸ Аналогичные результаты получены и для некоторых солей гетерополикислот.¹⁹³ Композиционные мембраны, содержащие оксиды ряда четырехвалентных металлов и гетерополикислоты, исследованы в работе¹⁹⁴. Их протонная проводимость достигала $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 120°C и относительной влажности 35%.

Гетерополикислоты использовали как для модификации композиционных мембран, так и в качестве единственной добавки.¹⁹⁵ Так, были исследованы композиционные материалы на основе мембран Нафийон и фосфорновольфрамовой (NaPTA), кремневольфрамовой (NaSTA) и фосфорномолибденовой (NaPMA) гетерополикислот. Влагосодержание (%) данных мембран увеличивалось в следующем порядке:

Нафийон-117 (27) < NaSTA (60) < NaPTA (70) < NaPMA (95),

а ионная проводимость ($\times 10^{-2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) в ряду

Нафийон-117 (1.3) < NaPMA (1.5) < NaPTA (2.5) < NaSTA (9.5)

возрастала почти на порядок.¹⁹⁶ Проводимость этих мембран при 120°C и относительной влажности 35% достигала $0.015 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.¹⁹⁷). Авторы работ^{198, 199} осуществляли модификацию мембран Нафийон фосфорновольфрамовой кислотой и ее солями совместно с тефлоном.

Модификация гетерополикислотами позволяет улучшить свойства и других мембранных материалов, таких как сульфированный полиэфирэфиркетон,^{200–202} сульфокислот на основе полиэфира,²⁰³ полистирола²⁰⁴ и других материалов.^{90, 205} Проводимость полученных мембран достигала $(1–9) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Проницаемость по метанолу мембран, модифицированных фосфорновольфрамовой кислотой, оказалась в ~20 раз ниже, чем у мембран Нафийон-117.²⁰⁶

Для модификации мембранных материалов часто используют кислый фосфат циркония. Допирование мембран Нафийон этим соединением проводят чаще всего для повышения влагосодержания и термостабильности.^{167, 169, 179, 207–215} Протонная проводимость таких материалов, как правило, оказывается несколько ниже, чем для исходных мембран^{207, 210, 213, 214} и уменьшается с увеличением содержания фосфата циркония.²¹² Результаты исследования методом рассеяния нейтронов показали, что подвижность воды в мембранах Нафийон практически не меняется в присутствии наночастиц фосфата циркония.²¹⁵ Наиболее значимым эффектом является повышение проводимости мембран при высокой температуре. В то же время допирование мембран МФ-4СК небольшим количеством кислого фосфата циркония (1–5%) позволяет значительно повысить их проводимость даже при низкой температуре.¹⁶⁷ Другими важными результатами являются улучшение прочности композиционных мембран^{211, 212} и в некоторых случаях повышение их селективности.^{167, 213} Аналогичные по свойствам мембраны получены с добавками кислого фосфата циркония и тефлона.^{216, 217} Отмечается, что присутствие кислого фосфата циркония способствует увеличению проводимости мембран на основе сульфированного полиэфирэфиркетона^{218–220} и поливинилового спирта.²²¹

Оксид циркония и наноразмерный оксид титана (в том числе в виде нанотрубок) использовали для модификации мембран Нафийон, полиэфирэфиркетона и пр.^{222–235} Другие оксиды — Al₂O₃,^{225, 230} HfO₂,²²⁹ Ta₂O₅,²²⁹ ZnO²³⁰ и WO₃ (см.^{229, 236}) — используют для модификации реже. Проводились исследования и с применением более сложных материа-

лов на основе оксидов поливалентных элементов, включая сульфированные оксиды титана^{237, 238} и циркония,^{239, 240} бинарные оксиды ZrO_2-SiO_2 ,²⁴¹ различные цеолиты,^{226, 242–250} глины,²⁵¹ дифенилсиликат,²⁵² а также фосфатно-силикатные гели.²⁵³ Отмечено повышение протонной проводимости при температурах выше 100°C для мембран Нафийон с включением гелей $SiO_2-P_2O_5-ZrO_2$ (см.²⁵⁴) или сульфобензилфосфата циркония.²⁵⁵

Хотелось бы отметить, что, несмотря на большое число публикаций по гибридным мембранам, появившимся в последние годы, сведения о свойствах подобных материалов далеко не всегда однозначны. Это может определяться следующими факторами: различием исходных мембран, методов введения присадок, степени их дисперсности и т.д. Более того, поскольку мембраны являются крайне лабильными системами, результаты экспериментов не всегда оказываются воспроизводимыми. До сих пор не существует четкого понимания, чем обусловлены изменения проводящих свойств таких материалов. Дело в том, что перфторированные сульфокислотные материалы типа Нафийон сами по себе являются очень сильными кислотами. При этом наличие вблизи них большого числа молекул воды приводит практически к полной диссоциации функциональных групп. Поэтому говорить о дополнительном дефектообразовании для этого типа мембран не вполне корректно. Часто полагают, что рост проводимости определяется увеличением влагосодержания. Однако наши данные показывают, что эти параметры не всегда коррелируют. Так, увеличения проводимости иногда удается достичь при неизменном влагосодержании и, напротив, повышение влагосодержания мембран при допировании не всегда однозначно приводит к росту проводимости. В ряде случаев значительная часть молекул воды может располагаться в макропорах, возникших в ходе обработки мембраны. Вполне надежно доказанным можно считать то, что нанодисперсные присадки некоторых неорганических веществ приводят к повышению проводимости при низкой влажности. В качестве одной из причин повышения проводимости можно отметить наличие альтернативных путей переноса протона, например, по поверхности гидрофильных частиц допанта.

Что касается понижения газопроницаемости мембран, то это, наиболее вероятно, связано с блокированием наночастицами присадок части объемных пор и каналов. Однако в таком случае крайне важно подобрать корректные методы синтеза, не приводящие к деградации мембран. Некоторые дополнительные сведения о синтезе гибридных мембран можно найти в обзорах, опубликованных по этой теме в течение последних лет (см., например,^{136, 165, 247, 256}).

3. Модификация объема ионообменных мембран наночастицами металлов или органических веществ

Другим важным типом гибридных материалов являются ионообменные вещества, содержащие наночастицы металлов. Их получают для различных целей: для синтеза наночастиц металлов со специфическими физическими свойствами,²⁵⁷ для применения в катализе, электрокатализе и для осуществления окислительно-восстановительной сорбции (синхронной сорбции ионов и восстановления, например, кислорода).^{258–261} Эти материалы используют также для изготовления промежуточного проводящего слоя в ионселективных электродах для получения устойчивого потенциометрического сигнала.^{262, 263}

Гибридные материалы, содержащие наночастицы металла, обычно получают путем введения катионов металла в матрицу ионита с последующим их восстановлением.^{257, 264–269} Металлические частицы в мембранах МФ-4СК, как правило, имеют размер $\sim 1-5$ нм. Общая концентрация металла достигает 10^{22} атомов в 1 г мембраны.^{257, 269} Малый размер определяет особые свойства металлов в таких системах. Согласно данным работ^{257, 264–267}, наночастицы переходных металлов в матрице мембран обладают суперпарамагнитными свойствами. Электропроводящие полимеры с частицами металла могут использоваться для конструирования высокоэффективных сенсоров, искусственных мышц и т.д.²⁷⁰

В то же время наночастицы металлов обладают высокой реакционной способностью.²⁷¹ Их восстановительная активность в таких системах увеличивается из-за высокой концентрации протонов в сульфокислотных ионитах и мембранах, которые снижают перенапряжение восстановления молекулярного кислорода. Наночастицы инертных металлов (меди, серебра и др.) в матрице ионитов легко окисляются кислородом.^{272–274} Волокнистые сорбенты, содержащие палладий, могут использоваться для каталитического восстановления кислорода, растворенного в воде.^{275, 276} Аналогичные мембраны применяются в других типах катализа.^{277–279}

В последние годы также активно исследуют нанокомпозиты на основе ионообменных мембран, содержащих наночастицы органических веществ, например полианилина. Композиты могут быть получены либо путем полимеризации анилина в матрице готовой мембраны,²⁸⁰ либо в ее растворе с последующим формированием мембраны.²⁸¹ В последнем случае размер частиц полианилина (или интерполиэлектролитного комплекса полианилин/Нафийон) не ограничивается размерами пор мембраны и изменяется от нескольких единиц до десятков нанометров в зависимости от концентрации растворов, используемых для синтеза, и способа формирования мембраны.

Композиционные мембраны на основе МФ-4СК и полианилина обладают смешанной ионно-электронной проводимостью. Вклад последней достигает 60–70% (см.²⁸⁰), если полианилин получают полимеризацией в матрице мембраны, а протонная проводимость при этом снижается. В то же время протонная проводимость мембран, полученных отливкой после полимеризации анилина в растворах МФ-4СК, проходит через максимальное значение при низкой концентрации полианилина.²⁸¹ При дальнейшем росте содержания полианилина протонная проводимость и механические свойства мембран ухудшаются. Введение небольшого количества полианилина, возможно, улучшает микроструктуру мембраны и приводит к увеличению числа центров, которые могут участвовать в процессе переноса. Однако с увеличением концентрации полианилина число активных носителей тока снижается из-за участия протонов мембраны в формировании сильных водородных связей типа SO_3-H-N . При этом крупные частицы полианилина могут блокировать некоторые каналы проводимости.²⁸¹ Кроме того, изменяется диффузионная проницаемость полученных мембран по сравнению с аналогичным параметром исходного материала. Отмечено также понижение чисел переноса воды (количества молекул воды, переносимого с единичным зарядом) в связи с понижением гидрофильности мембран, модифицированных полианилином.^{282, 283}

Особое внимание следует уделить проблеме асимметрии процессов переноса в мембранных материалах, открываю-

щей новые перспективы для их применения. Мембраны с асимметричной проницаемостью были получены путем введения наночастиц оксидов с неоднородным распределением допанта по толщине. Различие в диффузионной проницаемости в разных направлениях достигало 40%.^{162, 168} Получены и композиционные мембраны на основе МФ-4СК с неоднородным распределением полианилина.^{281, 284} Для них также отмечена анизотропия диффузионной проницаемости и ионной проводимости. Сходными свойствами обладают мембраны МК-40 и МА-41, модифицированные тетрабутиламмонием и додецилсульфатом.^{285, 286}

В качестве еще одного подхода к формированию «композиционных» мембран с ионной проводимостью можно рассматривать внедрение в непроводящие полимеры наночастиц или молекул веществ, содержащих подвижные ионы.^{136, 137} Строго говоря, далеко не все они являются композитами, поскольку в ряде случаев происходит полное растворение присадок. Для обеспечения сродства к внедряемым ионным веществам полимер должен содержать электроотрицательные атомы. Поэтому большинство полимерных электролитов включает кислородсодержащие соединения (полиэтиленоксид, полипропиленоксид, полисилоксан, поливиниловый спирт и т.д.).^{43, 287} Диссоциация в их матрице солей или кислот обеспечивает высокую концентрацию подвижных ионов и приводит к высокой ионной проводимости таких материалов. Ионный транспорт осуществляется посредством перемещения катионов от одной группы электроотрицательных атомов к другой на фоне интенсивной сегментарной подвижности полимерной матрицы, обеспечивающей реорганизацию координационных полиэдров.^{288, 289} Подобные мембраны с высокой ионной проводимостью часто используют в литиевых батареях.^{290–294} Материалы с высокой протонной проводимостью могут быть получены, например, при допировании полибензимидазола фосфорной кислотой.^{294, 295} Протонпроводящие мембраны на основе поливинилового спирта, допированного фенолсульфоновой кислотой, получены авторами работ^{296, 297}.

VII. Использование композиционных материалов в водородной энергетике

Одна из наиболее важных областей применения композиционных материалов — водородная энергетика, особенно бурно развивающаяся в последние годы. Предпосылки для этого возникли в последние десятилетия двадцатого века. Изначально производство топливных элементов было ориентировано преимущественно на нужды космической отрасли,²⁹⁸ а затем — на автомобилестроение. Согласно прогнозам Еврокомиссии, доля автомобилей на водородном топливе к 2030 г. составит ~25%.² Из-за высокой эффективности и низкого уровня загрязнения окружающей среды топливные элементы рассматривают в качестве одного из основных источников энергии XXI в. Идея о переходе к «водородной экономике» обсуждается в средствах массовой информации и в научной литературе.^{3, 299, 300}

Принципиальная схема топливного элемента представлена на рис. 13.³⁰¹ Его основной частью является протонпроводящая мембрана 1. На аноде 2 — платиновом катализаторе — водород или водородсодержащие газы сорбируются, диссоциируют и разряжаются с образованием протонов, которые проходят через мембрану под действием градиента химического потенциала. На катоде протоны взаимодействуют с кислородом с образованием молекул воды.

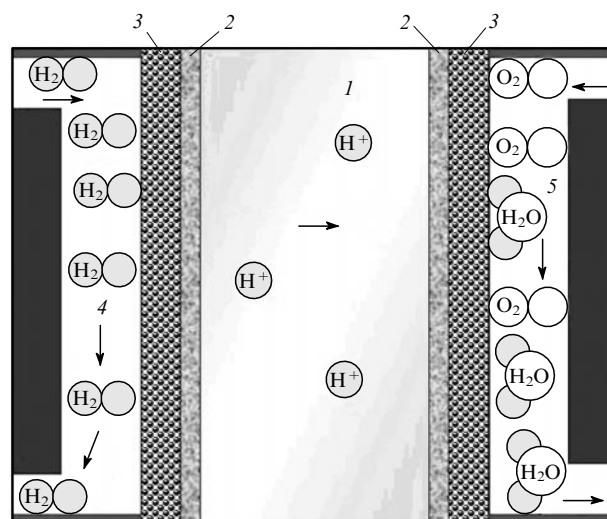


Рис. 13. Схема работы топливного элемента.
1 — протонпроводящая мембрана; 2 — катализатор; 3 — газодиффузионный слой; 4, 5 — анодный и катодный газоподводящие каналы.

В данном обзоре нет смысла уделять внимание особенностям производства и эксплуатации топливных элементов. Будут рассмотрены лишь композиционные протонпроводящие материалы, используемые в этих устройствах. Выше отмечалось, что композиты на основе литийсодержащих солей достаточно давно используют в литиевых аккумуляторах.¹¹ Протонпроводящие композиты на основе неорганических соединений гораздо менее распространены. Можно отметить успешные работы американских исследователей по использованию композитов на основе кислого сульфата цезия с оксидными присадками или с кислым фосфатом цезия в топливных элементах.^{302–306} Главным недостатком протонпроводящих композитов является сложность изготовления тонкой и одновременно достаточно прочной пластины из таких материалов.

В настоящее время основное внимание уделяется топливным элементам с высокомолекулярными мембранами, среди которых наиболее часто используют мембраны Нафлон и полибензимидазол.^{5, 294} Потребность к переходу к композитам на основе мембран Нафлон определяется в первую очередь желанием снять ограничения по диапазону рабочих температур (до 100°C) и работать при пониженной влажности (<95%).

Изменение рабочих температур до 120°C и выше поможет избежать деградации платиновых катализаторов за счет необратимой сорбции монооксида углерода. Есть сведения, что топливные элементы на основе мембран Нафлон, модифицированных оксидом кремния, могут работать при температурах до 140°C.^{307, 308} Использование таких мембран при относительной влажности 18% обеспечивает пиковые значения мощности в пять раз больше, чем при использовании, например, мембран Нафлон-1135.³⁰⁹ Кроме того, при введении оксида кремния существенно снижается диффузия метанола через мембраны.^{182, 309, 310} Этим обусловлено широкое применение мембран, допированных оксидом кремния, для конструирования прямых метанольных топливных элементов.^{170, 179} Кроме того, деградация таких мембран в топливных элементах в 20 раз ниже, чем мембран Нафлон-212.¹⁷⁰

Хорошие результаты получены и при использовании мембран Нафийон, модифицированных сульфированным оксидом кремния, в топливных элементах, работающих на метаноле. Их проводимость повышается, а диффузия метанола уменьшается (как правило, на 30–50%) по сравнению с аналогичными параметрами коммерческих мембран.^{177, 186–188, 252} Это приводит к улучшению работы топливных элементов, особенно при высокой концентрации метанола (10 моль · л⁻¹).^{186, 187, 252}

В топливных элементах используют и мембраны, модифицированные различными гетерополикислотами,^{196, 197} при этом наиболее высокая плотность тока была достигнута в случае использования систем Нафийон–фосфорновольфрамовая кислота.¹⁹⁷ Для предотвращения растворения мембран в них одновременно вводили оксид кремния.¹⁹⁰ Это позволило повысить рабочую температуру топливных элементов до 200°C (см.¹⁹¹) и эксплуатировать их при относительной влажности < 50%.¹⁹⁴

Для уменьшения влажности и повышения рабочей температуры топливных элементов использовали гибридные мембраны на основе Нафийона и фосфата циркония.^{209, 210, 216, 217} Таким образом, удалось повысить плотность тока водород-кислородных топливных элементов до 1000–1500 мА · см⁻² при 130°C.²⁰⁹ Значение этого параметра для исходного Нафийона в тех же условиях оказалось существенно меньше (250 мА · см⁻²). Несколько менее впечатляющие результаты получены при модификации Нафийона частицами сульфогенилфосфата циркония.²⁵⁵

Использование поликонденсационных мембран на основе полибензимидазолов более перспективно для топливных элементов, работающих при температурах > 100°C.^{294, 295, 311, 312} Они характеризуются высокой термостабильностью (до 160–200°C) и хорошими механическими свойствами. Наличие атомов азота в их структуре определяет возможность сорбции фосфорной кислоты. Примеры использования таких мембран в топливных элементах описаны в обзоре.³¹³ Можно отметить и ряд работ по апробации других типов мембран с неорганическими присадками для конструирования топливных элементов (см., например,^{159, 183, 185, 202, 246, 314}).

VIII. Заключение

Число синтезированных неорганических и органических соединений из года в год растет, но в любом случае оно не безгранично, а практическое применение находят лишь немногие из них. Кроме того, для получения новых веществ используют все более сложные подходы. В то же время, как показывают данные, приведенные в обзоре, формирование композитов в ряде случаев позволяет получать новые материалы с улучшенными свойствами. Изменяя качественный состав композитов, можно улучшать такие важнейшие параметры материалов, как прочность, упругость, электронная и ионная проводимость и др. Кроме того, варьируя количественный состав, можно менять свойства материалов и, более того, при необходимости получать материалы с заданными, точно рассчитанными свойствами.

Это позволяет рассматривать композиты в качестве материалов будущего, создание которых особенно актуально для развития наукоемких направлений, связанных с разработкой новых источников энергии, высокочувствительных сенсоров и т.д. А это напрямую связано с решением сложнейшей задачи, приобретающей в последние годы все большее значение, — защиты окружающей среды.

Возвращаясь к тематике данного обзора, можно отметить, что композиционные материалы с ионной проводимостью уже сейчас активно используют для конструирования различных электрохимических устройств, включая системы для очистки воды, разделения продуктов, электрохимического синтеза, топливных элементов, электролизеров для разложения водяного пара, сенсоров и многих других. Нет сомнения, что исследования в этом направлении будут активно развиваться.

Литература

1. Дж.Е.Джирард. *Основы химии окружающей среды*. Физматлит, Москва, 2008
2. Eur20719 EN — *Hydrogen Energy and Fuel Cells — A Vision of Our Future*. Office for Official Publications of the European Committees, Luxemburg, 2003
3. Б.Н.Кузык. *Россия и мир в XXI веке*. Ин-т эконом. стратегий, Москва, 2005
4. В.В.Волков, Б.В.Мчедlishvili, В.И.Ролдугин, С.С.Иванчев, А.Б.Ярославцев. *Рос. нанотехнол.*, **3** (11–12), 67 (2008)
5. M.A.Hickner, H.Ghassemi, Y.S.Kim, B.R.Einsla, J.E.McGrath. *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004)
6. A.B.Yaroslavlsev. *Rus. J. Inorg. Chem. (Suppl. 3)*, **46**, S249 (2001)
7. Н.Ф.Уваров, В.В.Болдырев. *Успехи химии*, **70**, 307 (2001)
8. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований*. Мир, Москва, 2002
9. Ч.Пул, Ф.Оуэнс. *Нанотехнологии*. Техносфера, Москва, 2004
10. C.C.Liang. *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1289 (1973)
11. C.C.Liang, A.V.Joshi, N.E.Hamilton. *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 445 (1978)
12. G.Crosbie. *J. Solid State Chem.*, **25**, 1978 (1978)
13. T.Jow, J.B.Wagner. *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1963 (1979)
14. J.B.Wagner. *Mater. Res. Bull.*, **15**, 1691 (1980)
15. S.Pack, B.Owens, J.B.Wagner. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2177 (1980)
16. P.Skarstad, D.B.Merritt, B.B.Owens. *Solid State Ionics*, **3–4**, 277 (1981)
17. K.Shahi, J.B.Wagner. *Solid State Ionics*, **3–4**, 295 (1981)
18. K.Shahi, J.B.Wagner. *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 6 (1981)
19. P.Hartwig, W.Weppner. *Solid State Ionics*, **3–4**, 249 (1981)
20. O.Nakamura, J.B.Goodenough. *Solid State Ionics*, **7**, 119 (1982)
21. K.Shahi, J.B.Wagner. *J. Phys. Chem. Solids*, **43**, 713 (1982)
22. K.Shahi, J.B.Wagner. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 757 (1980)
23. P.Hartwig, K.Rudd, W.Weppner. *Solid State Ionics*, **5**, 403 (1981)
24. A.M.Stoneham, E.Wade, J.A.Kilner. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 661 (1979)
25. В.Б.Алесковский. *Химия твердых веществ*. Высшая школа, Москва, 1978
26. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина. *Электрохимия*. Химия, Москва, 2001
27. В.Г.Пономарева, В.А.Тарнопольский, Е.Б.Бургина, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **48**, 1061 (2003)
28. J.Maier. *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 309 (1985)
29. J.Maier. *Solid State Ionics*, **70**, 43 (1994)
30. J.Jamnik, H.U.Habermeier, J.Maier. *Physica B: Condens. Matter*, **204**, 57 (1995)
31. J.Maier. *Solid State Ionics*, **75**, 139 (1995)
32. K.Hariharan, J.Maier. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3469 (1995)
33. Y.Saito, J.Maier. *Solid State Ionics*, **86–88**, 581 (1996)
34. J.Jamnik, J.Maier. *Solid State Ionics*, **94**, 189 (1997)
35. J.Jamnik, J.Maier. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1762 (1998)
36. J.Jamnik, J.Maier. *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 1555 (1998)
37. J.Maier. *Solid State Ionics*, **131**, 13 (2000)
38. K.L.Kliewer. *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 705 (1966)

39. F.A.Kroger, H.I.Vink. *Solid State Phys.*, **3**, 307 (1956)
40. Ф.Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, Москва, 1969
41. S.K.Wonnell, L.M.Slifkin. *Solid State Ionics*, **75**, 101 (1995)
42. S.K.Wonnell, L.M.Slifkin. *Phys. Rev. B*, **48**, 78 (1993)
43. Б.С.Бокштейн, А.Б.Ярославцев. *Диффузия атомов и ионов в твердых телах*. МИСИС, Москва, 2005
44. A.Kumar, K.Shahi. *J. Mater. Sci.*, **28**, 1257 (1993)
45. Y.Saito, J.Maier. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3078 (1995)
46. A.Clearfield. *Chem. Rev.*, **88**, 125 (1988)
47. G.Alberti, M.Casciola. *Solid State Ionics*, **145**, 3 (2001)
48. А.Б.Ярославцев, В.И.Скрытний, Р.Б.Васильев. *Электрохимия*, **31**, 764 (1995)
49. M.Casciola, D.Bianchi. *Solid State Ionics*, **17**, 287 (1985)
50. А.Б.Ярославцев, А.Л.Миракян, В.Ф.Чуваев, Л.Н.Соколова. *Журн. неорг. химии*, **42**, 900 (1997)
51. O.Nakamura, T.Kodama, I.Ogino, Y.Mikaga. *Chem. Lett.*, 17 (1979)
52. А.Б.Ярославцев. *Успехи химии*, **63**, 429 (1994)
53. А.Б.Ярославцев, В.Ю.Котов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 515 (2000)
54. J.Schooman. *Solid State Ionics*, **157**, 319 (2003)
55. O.Michikami, M.Asahi, H.Asano. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L298 (1990)
56. J.Maier, S.Prill, B.Reichert. *Solid State Ionics*, **28–30**, 28 (1988)
57. J.Maier. *Solid State Ionics*, **157**, 327 (2003)
58. N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov, B.B.Bokhonov, N.B.Bratel. *Solid State Ionics*, **86–88**, 573 (1996)
59. N.F.Uvarov, P.Vanek, Yu.I.Yuzuyk, V.Studnicka, B.B.Bokhonov, V.E.Dulepov, J.Petzelt. *Solid State Ionics*, **90**, 201 (1996)
60. Н.Ф.Уваров, В.Г.Пономарева. *Докл. АН*, **351**, 358 (1996)
61. N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov, I.V.Skobelev. *Solid State Ionics*, **86–88**, 577 (1996)
62. N.F.Uvarov, P.Vanek. *J. Mater. Synth. Proc.*, **8**, 319 (2000)
63. N.F.Uvarov, E.F.Brezhneva, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ionics*, **136–138**, 1273 (2000)
64. T.Asai, C.H.Hu, S.Kawai. *Mater. Res. Bull.*, **22**, 269 (1987)
65. V.G.Ponomareva, G.V.Lavrova. *Solid State Ionics*, **106**, 137 (1997)
66. V.G.Ponomareva, N.F.Uvarov, G.V.Lavrova, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ionics*, **90**, 161 (1996)
67. V.G.Ponomareva, G.V.Lavrova, L.G.Simonova. *Solid State Ionics*, **118**, 317 (1999)
68. V.G.Ponomareva, G.V.Lavrova, L.G.Simonova. *Solid State Ionics*, **119**, 295 (1999)
69. N.F.Uvarov, B.B.Bokhonov, V.P.Isupov, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ionics*, **74**, 15 (1994)
70. J.-S.Lee, S.Adams, J.Maier. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2407 (2000)
71. L.D.Landau, E.M.Lifshitz. *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon Press, Oxford, 1960
72. I.Bunget, M.Popescu. *Physics of Solid Dielectrics*. Elsevier, Bucharest, 1984
73. D.G.Han, G.M.Choi. *Solid State Ionics*, **106**, 71 (1998)
74. J.Maier. *Prog. Solid State Chem.*, **23**, 171 (1995)
75. A.Bunde, W.Dieterich, H.E.Roman. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 5 (1985)
76. H.E.Roman, A.Bunde, W.Dieterich. *Phys. Rev. B*, **34**, 3439 (1986)
77. W.Dieterich, O.Durr, P.Pendzig, A.Bunde, A.Nitzan. *Physica A*, **266**, 229 (1999)
78. A.Bunde. *Solid State Ionics*, **75**, 147 (1995)
79. N.F.Uvarov, P.Vanek, M.Savinov, V.Zelezny, V.Studnicka, J.Petzelt. *Solid State Ionics*, **127**, 253 (2000)
80. M.Kleitz, L.Dessemond, M.C.Steil. *Solid State Ionics*, **75**, 107 (1995)
81. S.S.Bhoga, K.Singh. *Solid State Ionics*, **115**, 85 (1998)
82. N.F.Uvarov, V.P.Isupov, V.Sharma, A.K.Shukla. *Solid State Ionics*, **51**, 41 (1992)
83. P.Knauth, J.-M.Debierre, G.Albinet. *Solid State Ionics*, **121**, 101 (1999)
84. В.Г.Пономарева, Г.В.Лаврова, Л.Г.Симонова. *Неорг. матер.*, **34**, 1347 (1998)
85. P.Heitjans, S.Indris. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R1257 (2003)
86. N.F.Uvarov, O.P.Shrivastava, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ionics*, **36**, 39 (1989)
87. M.P.Vinod, D.Bahnmann. *J. Solid State Electrochem.*, **6**, 498 (2002)
88. N.F.Uvarov, I.V.Skobelev, B.B.Bokhonov, E.F.Hairetdinov. *J. Mater. Synth. Proc.*, **4**, 391 (1996)
89. V.G.Ponomareva, G.V.Lavrova, L.G.Simonova. *Solid State Ionics*, **136–138**, 1279 (2000)
90. G.V.Lavrova, V.G.Ponomareva, N.F.Uvarov. *Solid State Ionics*, **136–138**, 1285 (2000)
91. P.S.Anantha, K.Hariharan. *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 1131 (2003)
92. K.Singh, J.Randhawa, P.Khadakkar, S.S.Bhoga. *Solid State Ionics*, **126**, 47 (1999)
93. K.Singh, P.Ambekar, S.S.Bhoga. *Solid State Ionics*, **122**, 191 (1999)
94. A.Khandkar, V.B.Tare, J.B.Wagner. *Rev. Chem. Miner.*, **23**, 274 (1986)
95. E.Konisheva, A.Neiman, E.Gorbunova. *Solid State Ionics*, **157**, 45 (2003)
96. А.Я.Нейман, Н.Н.Пестерева, А.Р.Шарафутдинова, Ю.П.Костиков. *Электрохимия*, **41**, 680 (2005)
97. R.C.T.Slade, J.A.Knowles. *Solid State Ionics*, **46**, 45 (1991)
98. R.C.T.Slade, H.Jinku, J.A.Knowles. *Solid State Ionics*, **50**, 287 (1992)
99. G.B.Hix, Y.Rouillard, R.C.T.Slade, B.Ducourant. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1921 (1994)
100. M.Tatsumisago, Y.Sakai, H.Honjo, T.Minami. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi (J. Ceram. Soc. Jpn.)*, **103**, 189 (1995)
101. V.G.Ponomareva, G.V.Lavrova. *Solid State Ionics*, **145**, 197 (2001)
102. V.G.Ponomareva, B.V.Merinov, G.V.Lavrova. *Solid State Ionics*, **145**, 205 (2001)
103. Г.В.Лаврова, М.В.Русских, В.Г.Пономарева, Н.Ф.Уваров. *Электрохимия*, **41**, 556 (2005)
104. В.Г.Пономарева, Г.В.Лаврова, Е.Б.Бургина. *Электрохимия*, **41**, 640 (2005)
105. V.G.Ponomareva, G.V.Lavrova, E.B.Burgina. *Solid State Ionics*, **176**, 767 (2005)
106. Л.С.Леонова, Ю.А.Добровольский, Д.И.Домашнев, А.Е.Укше, О.М.Гребцова, И.В.Архангельский. *Электрохимия*, **39**, 552 (2003)
107. J.E.Diosa, A.Solis, R.A.Vargas, B.-E.Mellander. *Solid State Ionics*, **175**, 459 (2004)
108. H.Muroyama, T.Matsui, R.Kikuchi, K.Eguchi. *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1077 (2006)
109. J.Otomo, N.Minagawa, C.J.Wen, K.Eguchi, H.Takahashi. *Solid State Ionics*, **156**, 357 (2003)
110. В.Г.Пономарева, Е.С.Шутова, А.А.Матвиенко. *Неорг. матер.*, **40**, 721 (2004)
111. V.G.Ponomareva, E.S.Shutova. *Solid State Ionics*, **176**, 2905 (2005)
112. В.Г.Пономарева, В.А.Тарнопольский, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **51**, 389 (2006)
113. V.G.Ponomareva, V.A.Tarnopolsky, E.B.Burgina, A.B.Yaroslavtsev. *Mendeleev Commun.*, 223 (2002)
114. Е.Ю.Воропаева, И.А.Стенина, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **52**, 5 (2007)
115. K.Tadanaga, K.Imai, M.Tatsumisago, T.Minami. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A773 (2002)
116. В.А.Тарнопольский, А.Б.Ярославцев. *Докл. АН*, **375**, 64 (2000)
117. А.Б.Ярославцев. *Defect Diffusion Forum*, **216–217**, 133 (2003)

118. N.Sata, K.Ebermann, K.Eberl, J.Maier. *Nature (London)*, **408**, 946 (2000)
119. N.Y.Jin-Phillipp, N.Sata, J.Maier, C.Scheu, K.Hahn, M.Kelsch, M.Ruhle. *J. Chem. Phys.*, **120**, 2375 (2004)
120. M.Nagai, T.Nishino. *Solid State Ionics*, **53–56**, 63 (1992)
121. H.Maekawa, R.Tanaka, Y.Sato, Y.Fujimaki, T.Yamamura. *Solid State Ionics*, **175**, 281 (2004)
122. А.Б.Ярославцев, В.В.Никоненко, В.И.Заболоцкий. *Успехи химии*, **72**, 438 (2003)
123. А.Б.Ярославцев, В.В.Никоненко. *Рос. нанотехнол.*, **4** (3–4), 9 (2009)
124. K.A.Mauritz, R.B.Moore. *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004)
125. C.L.Marx, D.F.Caulfield, S.L.Cooper. *Macromolecules*, **6**, 344 (1973)
126. W.J.McKnight, W.P.Taggart, R.S.Stein. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **45**, 113 (1974)
127. T.D.Gierke, G.E.Munn, F.C.Wilson. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **19**, 1687 (1981)
128. W.Y.Hsu, T.D.Gierke. *J. Membr. Sci.*, **13**, 307 (1983)
129. В.И.Заболоцкий, В.В.Никоненко. *Перенос ионов в мембранах*. Наука, Москва, 1996
130. Р.Дюплесси, М.Экоубе, Б.М.Родмак. *Абсорбция воды в кислотных мембранах типа Нафион*. Мир, Москва, 1984
131. G.Gebel. *Polymer*, **41**, 5829 (2000)
132. Ю.М.Вольфович, В.К.Лужин, А.Н.Ванюлин, Е.И.Школьников. *Электрохимия*, **20**, 656 (1984)
133. Н.П.Березина, Ю.М.Вольфович, Н.А.Кононенко, Н.А.Блинов. *Электрохимия*, **23**, 912 (1987)
134. K.D.Kreuer, S.Paddison, E.Spoehr, M.Schuster. *Chem. Rev.*, **104**, 4637 (2004)
135. D.J.Yaughan. *Du Pont Innovat.*, **4** (3), 10 (1973)
136. D.J.Jones, J.Roziere. In *Handbook of Fuel Cells — Fundamentals, Technology and Applications. Vol. 3. Fuel Cell Technology and Applications*. (Eds W.Vielstich, H.A.Gasteiger, A.Lamm). Wiley, New York, 2003. P. 447
137. А.В.Ярославцев. *Solid State Ionics*, **176**, 2935 (2005)
138. А.Г.Белобаба, М.В.Певницкая, А.А.Козина. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **4** (9), 161 (1980)
139. R.Ibanez, D.F.Stamatialis, M.Wessling. *J. Membr. Sci.*, **239**, 119 (2004)
140. В.И.Заболоцкий, С.А.Лоза, М.В.Шарафан. *Электрохимия*, **41**, 1185 (2005)
141. Y.Hu, M.Wang, D.Wang, X.Gao, C.Gao. *J. Membr. Sci.*, **319**, 5 (2008)
142. Y.Oren, I.Rubinstein, C.Linder, G.Savelieva, B.Zaltzman, E.Mirsky, O.Kedem. *Environ. Eng. Sci.*, **19**, 512 (2002)
143. R.K.Nagarale, V.K.Shahi, R.Schubert, R.Rangarajan, R.Mehnert. *J. Colloid Interface Sci.*, **270**, 446 (2004)
144. В.И.Заболоцкий, В.В.Никоненко, Е.И.Белова, Н.Д.Письменская, А.Б.Ярославцев. В кн. *Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Мембраны-2007»*. Москва, 2007. С. 61
145. Ю.А.Караванова, Н.В.Лоза, А.Б.Ярославцев. В кн. *Материалы российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Электромембранные технологии на базе фундаментальных исследований явлений переноса»*. Краснодар, 2008. С. 137
146. K.Takata, Y.Yamamoto, T.Sata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 797 (1996)
147. K.Takata, Y.Yamamoto, T.Sata. *J. Membr. Sci.*, **179**, 101 (2000)
148. K.Takata, H.Ihara, T.Sata. *Angew. Macromol. Chem.*, **236**, 67 (2003)
149. G.Chamoulaud, D.Bélanger. *J. Colloid Interface Sci.*, **281**, 179 (2005)
150. Ю.А.Федотов, Ю.Е.Криш. *Крит. технол. Мембраны*, **12** (5), 17 (2000)
151. Н.Н.Смирнова, Ю.А.Федотов. *Крит. технол. Мембраны*, **14**, 60 (2002)
152. В.В.Котов, О.В.Перегончая, С.В.Ткаченко, С.С.Никулин. *Сорбц. хроматогр. процессы*, **2** (1), 54 (2002)
153. M.Khayet. *Appl. Surf. Sci.*, **238**, 269 (2004)
154. О.В.Перегончая, В.В.Котов, С.А.Соколова, Д.Л.Котова, И.В.Кузнецова. *Журн. физ. химии*, **78**, 1289 (2004)
155. P.Swaminathan, P.F.Disley, H.E.Assender. *J. Membr. Sci.*, **234**, 131 (2004)
156. Y.Xian, F.Liu, L.Feng, F.Wu, L.Wang, L.Jin. *Electrochem. Commun.*, **9**, 773 (2007)
157. G.Chena, S.Li, X.Zhang, S.Zhang. *J. Membr. Sci.*, **310**, 102 (2008)
158. Z.Ogumi, Y.Uchimoto, M.Tsujikawa, K.Yasuda, Z.Takehara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2150 (1990)
159. J.Won, S.W.Choi, Y.S.Kang, H.Y.Ha, I.-H.Oh, H.S.Kim, K.T.Kim, W.H.Jo. *J. Membr. Sci.*, **214**, 245 (2003)
160. B.Bonnet, D.J.Jones, J.Roziere, L.Tchicaya, G.Alberti, M.Casciola, L.Massinelli, B.Bauer, A.Peraio, E.Ramunni. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **3**, 87 (2000)
161. Z.G.Shao, P.Joghe, I.M.Hsing. *J. Membr. Sci.*, **229**, 43 (2004)
162. Е.Ю.Воропаева, И.А.Стенина, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **53**, 1637 (2008)
163. В.А.Герасин, Ф.Н.Бахов, Н.Д.Мерекалова, Ю.М.Королев, Х.Р.Фишер, Е.М.Антипов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **47**, 1635 (2005)
164. В.А.Герасин, Т.А.Зубова, Ф.Н.Бахов, А.А.Баранчиков, Н.Д.Мерекалова, Ю.М.Королев, Е.М.Антипов. *Рос. нанотехнол.*, **2**, 90 (2007)
165. Т.Ху. *J. Membr. Sci.*, **263**, 1 (2005)
166. С.А.Новикова, Е.И.Володина, Н.Д.Письменская, А.Г.Вересов, И.А.Стенина, А.Б.Ярославцев. *Электрохимия*, **41**, 1203 (2005)
167. А.С.Шалимов, С.А.Новикова, И.А.Стенина, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **51**, 767 (2006)
168. Е.Ю.Воропаева, И.А.Стенина, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **53**, 1797 (2008)
169. А.С.Шалимов, А.И.Перепелкина, И.А.Стенина, А.И.Ребров, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **54**, 403 (2009)
170. H.Tang, Z.Wan, M.Pan, S.P.Jiang. *Electrochem. Commun.*, **9**, 2003 (2007)
171. Е.Ю.Воропаева, Е.А.Сангинов, В.И.Волков, А.А.Павлов, А.С.Шалимов, И.А.Стенина, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **53**, 1643 (2008)
172. Y.Zhang, H.Zhang, C.Bi, X.Zhu. *Electrochim. Acta*, **53**, 4096 (2008)
173. K.A.Mauritz, J.T.Payne. *J. Membr. Sci.*, **168**, 39 (2000)
174. S.K.Young, W.L.Jarrett, K.A.Mauritz. *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1529 (2001)
175. S.-O.Kim, J.S.Kim. *Macromol. Res.*, **10**, 174 (2002)
176. Y.J.Kim, W.C.Choi, S.I.Woo, W.H.Hong. *J. Membr. Sci.*, **238**, 213 (2004)
177. H.Xu, M.Wu, Y.Liu, V.Mittal, R.Vieth, H.R.Kunz, L.J.Bonville, J.M.Fenton, S.Ren, G.Sun, C.Li, Z.Liang, Z.Wu, W.Jin, X.Qin, X.Yang. *Fuel Cells Bull.*, (12), 12 (2006)
178. S.Ren, G.Sun, C.Li, Z.Liang, Z.Wu, W.Jin, X.Qin, X.Yang. *J. Membr. Sci.*, **282**, 450 (2006)
179. R.Jiang, H.R.Kunz, J.M.Fenton. *J. Membr. Sci.*, **272**, 116 (2006)
180. A.D'Epifanio, B.Mecher, E.Fabbri, A.Rainer, E.Traversa, S.Licoccia. *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B1148 (2007)
181. Y.Tominaga, I.-C.Hong, S.Asai, M.Sumita. *J. Power Sources*, **171**, 530 (2007)
182. Z.Jie, T.Haolin, P.Mu. *J. Membr. Sci.*, **312**, 41 (2008)
183. J.-C.Tsai, J.-F.Kuo, C.-Y.Chen. *J. Power Sources*, **174**, 103 (2007)
184. Y.-F.Lin, C.-C.M.Ma, Y.-Y.Lin, C.-Y.Yen, C.-H.Hung. *Key Eng. Mater.*, **334–335** (II), 945 (2007)
185. V.K.Shahi. *Solid State Ionics*, **177**, 3395 (2007)

186. C.-Y.Yen, C.-H.Lee, Y.-F.Lin, H.-L.Lin, Y.-H.Hsiao, S.-H.Liao, C.-Y.Chuang, C.-C.M.Ma. *J. Power Sources*, **173**, 36 (2007)
187. Y.-F.Lin, C.-Y.Yen, C.-C.M.Ma, S.-H.Liao, C.-H.Lee, Y.-H.Hsiao, H.-P.Lin. *J. Power Sources*, **171**, 388 (2007)
188. C.Li, G.Sun, S.Ren, J.Liu, Q.Wang, Z.Wu, H.Sun, W.Jin. *J. Membr. Sci.*, **272**, 50 (2006)
189. B.P.Ladewig, R.B.Knott, A.J.Hill, J.D.Riches, J.W.White, D.J.Martin, J.C.Da Costa, G.Q.Lu. *Chem. Mater.*, **19**, 2372 (2007)
190. P.Staiti, A.S.Arco, V.Baglio, F.Lufrano, E.Passalacqua, V.Antonucci. *Solid State Ionics*, **145**, 101 (2001)
191. H.-J.Kim, Y.-G.Shul, H.Han. *J. Power Sources*, **158**, 137 (2006)
192. G.Ye, C.A.Hayden, G.R.Goward. *Macromolecules*, **40**, 1529 (2007)
193. L.Wang, B.L.Yi, H.M.Zhang, D.M.Xing. *Electrochim. Acta*, **52**, 5479 (2007)
194. V.Ramani, H.R.Kunz, J.M.Fenton. *J. Membr. Sci.*, **279**, 506 (2006)
195. M.Helen, B.Viswanathan, S.S.Murthy. *J. Membr. Sci.*, **292**, 98 (2007)
196. B.Tazi, O.Savado. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **4**, 187 (2001)
197. V.Ramani, H.R.Kunz, J.M.Fenton. *J. Membr. Sci.*, **232**, 31 (2004)
198. H.Xu, M.Wu, Y.Liu, V.Mittal, F.Kassim, B.Vieth, L.Bonville, H.R.Kunz, J.M.Fenton. *ECS Trans.*, **3**, 561 (2006)
199. M.Li, Z.-G.Shao, H.Zhang, Y.Zhang, X.Zhu, B.Yi. *Electrochem. Solid State Lett.*, **9**, A92 (2006)
200. S.Xue, G.Yin. *Acta Polym. Sinica*, (9), 1083 (2006)
201. P.Genova-Dimitrova, B.Baradie, D.Foscallo, C.Poinsignon, J.Y.Sanchez. *J. Membr. Sci.*, **185**, 59 (2001)
202. Z.Wang, H.Ni, C.Zhao, X.Li, T.Fu, H.Na. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**, 1967 (2006)
203. L.Li, Y.Wang. *J. Power Sources*, **162**, 541 (2006)
204. M.Yamada, I.Honmia. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 20486 (2006)
205. H.-W.Zhang, B.-K.Zhu, Y.-Y.Xu, C.Gongneng. *J. Funct. Mater.*, **37**, 1590 (2006)
206. J.Shan, G.Vaivars, H.Luo, R.Mohamed, V.Linkov. *Pure Appl. Chem.*, **78**, 1781 (2006)
207. J.T.Hinatsu, M.Mizuhata, H.Takenaka. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1493 (1994)
208. C.Yang, S.Srinivasan, A.S.Arco, P.Creti, V.Baglio, V.Antonucci. *Electrochem. Solid State Lett.*, **4** (4), A31 (2001)
209. P.Costamagna, C.Yang, A.B.Bocarsly, S.Srinivasan. *Electrochim. Acta*, **47**, 1023 (2002)
210. C.Yang, S.Srinivasan, A.B.Bocarsly, S.Tulyani, J.B.Benziger. *J. Membr. Sci.*, **237**, 145 (2004)
211. F.Bauer, M.Willert-Porada. *Fuel Cells*, **6**, 261 (2006)
212. G.Alberti, M.Casciola, D.Capitani, A.Donnadio, R.Narducci, M.Pica, M.Sganappa. *Electrochim. Acta*, **52**, 8125 (2007)
213. S.Sang, Q.Wu, K.Huang. *J. Membr. Sci.*, **305**, 118 (2007)
214. А.И.Фоменков, И.Ю.Пинус, А.С.Переудов, Я.В.Зубавичус, А.Р.Хохлов, А.Б.Ярославцев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **49**, 1299 (2007)
215. A.Paciaroni, M.Casciola, E.Cornicchi, M.Marconi, G.Onori, M.Pica, R.Narducci, A.Orecchini. *J. Phys. Condens. Matter*, **18**, S2029 (2006)
216. R.Jiang, H.Russell Kunz, J.M.Fenton. *Electrochim. Acta*, **51**, 5596 (2006)
217. L.-C.Chen, T.L.Yu, H.-L.Lin, S.-H.Yeh. *J. Membr. Sci.*, **307**, 10 (2008)
218. H.Luo, S.Ji, G.Vaivars, B.Bladergroen, V.Linkov. *South African J. Chem.*, **60**, 85 (2007)
219. B.P.Tripathi, V.K.Shahi. *J. Colloid Interface Sci.*, **316**, 612 (2007)
220. M.Huang, Y.Wang, Y.Cai, L.Xu. *Acta Polym. Sinica*, (4), 337 (2007)
221. M.Helen, B.Viswanathan, S.S.Murthy. *Appl. Catal. A*, **321**, 71 (2007)
222. V.Baglio, A.S.Arco, A.Di Blasi, V.Antonucci, P.L.Antonucci, S.Licoccia, E.Traversa, F.S.Fiory. *Electrochim. Acta*, **50**, 1241 (2005)
223. E.Chalkova, G.M.Rybka, M.V.Fedkin, D.J.Wesolowski, M.G.Roelofs, S.N.Lvov. *ECS Trans.*, **3**, 73 (2006)
224. M.B.Satterfield, P.W.Majsztrik, H.Ota, J.B.Benziger, A.B.Bocarsly. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**, 2327 (2006)
225. K.T.Adjemian, R.Dominey, L.Krishnan, H.Ota, P.Majsztrik, T.Zhang, J.Mann, A.B.Bocarsly. *Chem. Mater.*, **18**, 2238 (2006)
226. F.Mura, R.F.Silva, A.Pozio. *Electrochim. Acta*, **52**, 5824 (2007)
227. S.Y.Chen, C.C.Han, C.H.Tsai, J.Huang, Y.W.Chen-Yang. *J. Power Sources*, **171**, 363 (2007)
228. I.Nicotera, T.Zhang, A.Bocarsly, S.Greenbaum. *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B466 (2007)
229. V.Di Noto, R.Gliubbizzi, E.Negro, M.Vittadello, G.Pace. *Electrochim. Acta*, **53**, 1618 (2007)
230. W.-B.Yang, H.Zhu, M.Wang, S.-C.Zhang. *J. Funct. Mater.*, **38**, 2077 (2007)
231. P.Kalappa, J.-H.Lee. *Polym. Int.*, **56**, 371 (2007)
232. B.R.Matos, E.I.Santiago, F.C.Fonseca, M.Linardi, V.Lavayen, R.G.Lacerda, L.O.Ladeira, A.S.Ferlauto. *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B1358 (2007)
233. M.A.Navarra, F.Croce, B.Scrosati. *J. Mater. Chem.*, **17**, 3210 (2007)
234. A.Saccà, I.Gatto, A.Carbone, R.Pedicini, E.Passalacqua. *J. Power Sources*, **163**, 47 (2006)
235. V.S.Silva, B.Ruffmann, H.Silva, V.B.Silva, A.Mendes, L.M.Madeira, S.Nunes. *J. Membr. Sci.*, **284**, 137 (2006)
236. Z.-G.Shao, H.Xu, I.-M.Hsing, H.Zhang. *Chem. Eng. Commun.*, **194**, 667 (2007)
237. C.H.Rhee, Y.Kim, J.S.Lee, H.K.Kim, H.Chang. *J. Power Sources*, **159**, 1015 (2006)
238. Z.Wu, G.Sun, W.Jin, H.Hou, S.Wang, Q.Xin. *J. Membr. Sci.*, **313**, 336 (2008)
239. Y.Zhai, H.Zhang, J.Hu, B.Yi. *J. Membr. Sci.*, **280**, 148 (2006)
240. S.Ren, G.Sun, C.Li, S.Song, Q.Xin, X.Yang. *J. Power Sources*, **157**, 724 (2006)
241. K.T.Park, U.H.Jung, D.W.Choi, K.Chun, H.M.Lee, S.H.Kim. *J. Power Sources*, **177**, 247 (2008)
242. V.Tricoli, F.Nannetti. *Electrochim. Acta*, **48**, 2625 (2003)
243. B.A.Holmberg, H.Wang, J.M.Norbeck, Y.Yan. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **45**, 24 (2004)
244. S.C.Byun, Y.J.Jeong, J.W.Park, S.D.Kim, H.Y.Ha, W.J.Kim. *Solid State Ionics*, **177**, 3233 (2006)
245. Z.Chen, B.Holmberg, W.Li, X.Wang, W.Deng, R.Munoz, Y.Yan. *Chem. Mater.*, **18**, 5669 (2006)
246. M.I.Ahmad, S.M.J.Zaidi, S.U.Rahman. *Desalination*, **193**, 387 (2006)
247. F.J.Fernández-Carretero, V.Compañ, E.Riande. *J. Power Sources*, **173**, 68 (2007)
248. X.Li, E.P.L.Roberts, S.M.Holmes, V.Zholobenko. *Solid State Ionics*, **178**, 1248 (2007)
249. E.N.Gribov, E.V.Parkhomchuk, I.M.Krivobokov, J.A.Darr, A.G.Okunev. *J. Membr. Sci.*, **297**, 1 (2007)
250. W.Lee, H.Kim, T.K.Kim, H.Chang. *J. Membr. Sci.*, **292**, 29 (2007)
251. M.-K.Song, S.-B.Park, Y.-T.Kim, H.-W.Rhee, J.Kim. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **407**, 411 (2003)
252. Z.X.Liang, T.S.Zhao, J.Prabhuram. *J. Membr. Sci.*, **283**, 219 (2006)
253. W.Lu, D.Lu, J.Liu, C.Li, R.Guan. *Polym. Adv. Technol.*, **18**, 200 (2007)
254. M.Aparicio, L.C.Klein, K.T.Adjemian, A.B.Bocarsly. *Ceram. Trans.*, **127**, 167 (2002)
255. Y.-T.Kim, K.-H.Kim, M.-K.Song, H.-W.Rhee. *Curr. Appl. Phys.*, **6**, 612 (2006)

256. J.Liu, T.Xu, C.Wu, G.Shao. *Rec. Pat. Eng.*, **1** (3), 214 (2007)
257. M.Yoon, Y.Kim, Y.M.Kim, H.Yoon, V.Volkov, A.Avilov, Y.J.Park, I.-W.Park. *J. Magn. Magn. Mater.*, **272**, 1259 (2004)
258. Т.А.Кравченко, Н.И.Николаев. *Кинетика и динамика процессов сорбции в редокситах*. Химия, Москва, 1982
259. Т.А.Кравченко, И.В.Аристов. In *Kinetics and Dynamics of Redox Sorption*. (Eds V.Gorshkov, A.Warshawsky). Marsel Dekker, New York; Basel, 2000
260. О.В.Крылов. *Гетерогенный катализ*. ИКЦ Академкнига, Москва, 2004
261. Т.А.Кравченко, А.Ю.Цивадзе, А.И.Калиничев, Е.В.Золотухина, Д.В.Конев, С.В.Пешков. *Докл. АН*, **419**, 778 (2008)
262. А.с. 1040400 СССР; *Бюл. изобрет.*, (33), 184 (1983)
263. А.И.Куллапин, А.М.Михайлова, Е.А.Матерова. *Электрохимия*, **34**, 421 (1998)
264. I.-W.Park, M.Yoon, Y.M.Kim, Y.Kim, H.Yoon, H.J.Song, V.Volkov, A.Avilov, Y.J.Park. *Solid State Commun.*, **44**, 385 (2003)
265. M.Yoon, Y.M.Kim, Y.Kim, V.Volkov, H.J.Song, Y.J.Park, S.L.Vasilyak, I.-W.Park. *J. Magn. Magn. Mater.*, **265**, 357 (2003)
266. I.-W.Park, M.Yoon, Y.M.Kim, Y.Kim, J.H.Kim, S.Kim, V.Volkov. *J. Magn. Magn. Mater.*, **272**, 1413 (2004)
267. M.Yoon, Y.Kim, Y.M.Kim, V.Volkov, H.J.Song, Y.J.Park, I.-W.Park. *Mater. Chem. Phys.*, **91**, 104 (2005)
268. C.K.Chung, P.K.Fung, Y.Z.Hong, M.S.Ju, C.C.K.Lin, T.C.Wu. *Sensors Actuators, B: Chem.*, **117**, 367 (2006)
269. С.А.Новикова, А.Б.Ярославцев. *Сорбционные и хроматографические процессы*, **8**, 887 (2008)
270. S.Nemat-Nassera, S.Zamani, Y.Tor. *J. Appl. Phys.*, **99** (10), 104902 (2006)
271. T.Selvaraju, R.Ramaraj. *Pramana J. Phys.*, **65**, 713 (2005)
272. Т.А.Кравченко, В.А.Крысанов, А.С.Столповский, Г.А.Филатов, Е.В.Золотухина, А.А.Загородный. *Электрохимия*, **42**, 272 (2006)
273. Т.А.Кравченко, М.Ю.Чайка, Д.В.Конев, Л.Н.Полянский, В.А.Крысанов. *Электрохимия*, **42**, 725 (2006)
274. O.Antoine, R.Durand. *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 839 (2000)
275. Г.Ф.Терещенко, Н.В.Орехова, М.М.Ермилова. *Мембраны*, **33**, 4 (2007)
276. И.А.Романова, И.В.Петрова, В.И.Лебедева. *Мембраны*, **35**, 3 (2007)
277. H.-L.Wang, W.Li, Q.X.Jia, E.Akhadov. *Chem. Mater.*, **19**, 520 (2007)
278. H.W.Rollins, L.Feng, J.Johnson. *Langmuir*, **16**, 8031 (2000)
279. A.S.Korchev, M.J.Bozack, B.L.Slaten, G.Mills. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10 (2004)
280. Н.П.Березина, А.А.-Р.Кубайси, Н.М.Алпатов, В.Н.Андреев, Е.И.Грига. *Электрохимия*, **40**, 333 (2004)
281. И.А.Стенина, А.А.Ильина, И.Ю.Пинус, В.Г.Сергеев, А.Б.Ярославцев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2217 (2008)
282. Н.П.Березина, А.А.-Р.Кубайси. *Электрохимия*, **42**, 91 (2006)
283. N.P.Berezina, A.A.-R.Kubaisy, S.V.Timofeev, L.V.Karpenko. *J. Solid State Electrochem.*, **11**, 378 (2006)
284. Н.В.Лоза, Н.П.Березина, Н.А.Конonenko, С.А.Шкирская. *Изв. вузов Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки*, (2), 51 (2006)
285. M.Hibino, H.Itoh, K.Kinosita. *Biophys. J.*, **64**, 1789 (1993)
286. Н.П.Гнусин, Н.П.Березина, Н.А.Конonenko. *Электрохимия*, **23**, 142 (1987)
287. J.R.MacCallum, C.A.Vincent. *Polymer Electrolyte*. Elsevier Appl. Sci. Publ., New York, 1987
288. S.D.Druger, A.Nitzman, M.A.Ratner. *J. Chem. Phys.*, **79**, 3133 (1983)
289. B.Kumar, L.G.Scanlon. *Solid State Ionics*, **124**, 239 (1999)
290. M.Winter, R.J.Brodd. *Chem. Rev.*, **104**, 4245 (2004)
291. A.M.Bernardes, D.C.R.Espinosa, J.A.S.Tenório. *J. Power Sources*, **130**, 291 (2004)
292. О.В.Бушкова, Т.В.Софронова, Б.И.Лирова, В.М.Жуковский. *Электрохимия*, **41**, 537 (2005)
293. О.В.Бушкова, И.П.Корякова, Б.И.Лирова, В.М.Жуковский, В.Г.Бамбуров. *Докл. АН*, **407**, 634 (2006)
294. А.Л.Русанов, Д.Ю.Лихачев, К.Мюллен. *Успехи химии*, **71**, 862 (2002)
295. Ю.А.Добровольский, P.Jannasch, B.Lafitte, Н.М.Беломоина, А.Л.Русанов, Д.Ю.Лихачев. *Электрохимия*, **43**, 515 (2007)
296. Ю.А.Добровольский, А.В.Писарева, Л.С.Леонова, А.И.Карелин. *Альтернативная энергетика и экология*, (12), 36 (2004)
297. В.В.Старков, Ю.А.Добровольский, Н.В.Лысков, Г.Л.Клименко. *Альтернативная энергетика и экология*, (6), 24 (2007)
298. *Перспективные энергетические технологии на земле и в космосе. (Сб. статей)*. (Под ред. А.С.Коротеева). ЗАО «Светлица», Москва, 2008
299. J.O'M.Bockris, T.N.Veziroglu, S.Debbi. *Solar Hydrogen Energy: The Power to Save the Earth*. Optima, London, 1991
300. T.N.Veziroglu, F.Barbir. *Hydrogen Energy Technologies*, A1400. UNIDO, Vienna, 1998
301. *Handbook of Fuel Cells — Fundamentals, Technology and Applications. Vol. 3. Fuel Cell Technology and Applications*. (Eds W.Vielstich, A.L.Gasteiger, A. Lamm). Wiley, New York, 2003
302. S.M.Haile, D.A.Boysen, C.R.I.Chisholm, R.B.Merle. *Nature (London)*, **410**, 910 (2001)
303. S.M.Haile. *Mater. Today*, **18**, 24 (2003)
304. Z.P.Shao, S.M.Haile, J.M.Ahn, P.D.Ronney, Z.L.Zhan, S.A.Barnett. *Nature (London)*, **435**, 795 (2005)
305. Z.Shao, J.Mederos, W.C.Chueh, S.M.Haile. *J. Power Sources*, **168**, 589 (2006)
306. S.M.Haile, C.R.I.Chisholm, K.Sasaki, D.A.Boysen, T.Uda. *Faraday Discuss.*, **134**, 17 (2007)
307. K.T.Adjemian, S.Srinivasan, J.Benziger, A.B.Bocarsly. *J. Power Sources*, **109**, 356 (2002)
308. K.T.Adjemian, S.J.Lee, S.Srinivasan, J.Benziger, A.B.Bocarsly. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A256 (2002)
309. A.K.Sahu, G.Selvarani, S.Pitchumani, P.Sridhar, A.K.Shukla. *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B123 (2007)
310. L.-N.Huang, L.-C.Chen, T.L.Yu, H.-L.Lin. *J. Power Sources*, **161**, 1096 (2006)
311. G.Alberti, M.Casciola, R.Palombari. *J. Membr. Sci.*, **172**, 233 (2000)
312. J.A.Asensio, S.Borros, P.Gomez-Remero. *J. Polym. Sci. A*, **40**, 3703 (2002)
313. М.Р.Тарасевич, А.Д.Модестов, В.В.Емец. *Альтернативная энергетика и экология*, (2), 72 (2007)
314. H.Nakajima, S.Nomura, T.Sugimoto. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A953 (2002)

COMPOSITE MATERIALS WITH IONIC CONDUCTIVITY: FROM INORGANIC COMPOSITES TO HYBRID MEMBRANES

A.B.Yaroslavtsev

*N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)954–1279*

Data on the composite materials with ionic conductivity including inorganic composites and hybrid polymeric ion exchange membranes containing inorganic or polymeric nanoparticles are generalized. The nature of the effect of increase in the ionic conductivity in this type of material and the key approaches used for the theoretical estimation of the conductivity are considered. Data on the ionic conductivity and some other important properties of composites and membrane materials are presented. The possibilities of using composite materials and hybrid membranes in hydrogen power engineering are discussed in brief.

Bibliography — 314 references.

Received 15th May 2009