

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ**

На правах рукопису
УДК 535.36; 541.135.4

ОСТРОВСЬКИЙ ДЕНИС ІГОРЕВИЧ

**ОПТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДОТІЛЬНИХ СУПЕРІОННИХ
ПРОВІДНИКІВ З ПРОТОННОЮ ПРОВІДНІСТЮ**

01. 04. 07 - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

**дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико - математичних наук**

Київ - 1996

548 +
539

AB 34.043

Дисертація є рукопис

Робота виконана в Інституті фізики

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00754284 (U)

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук, професор ВАЛАХ М. Я.

Науковий консультант:

доктор фізико-математичних наук, професор ЯРЕМКО А. М.

Офіційні опоненти:

доктор фізико - математичних наук
професор ПОГОРЕЛОВ В. Є.

кандидат фізико - математичних наук
ЄРЕМКО О. О.

Провідна організація: Інститут фізики НАН України, м. Київ

Захист відбудеться "22" березня 1996 р. о 14 год. 15 хв. на засіданні Спеціалізованої Ради К50.07.02 при Інституті фізики напівпровідників НАН України (252650, Київ - 28, пр. Науки, 45).

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики напівпровідників НАН України.

Відгуки на автореферат у двох примірниках просимо надсилати за адресою: 252650, Київ-28, пр. Науки, 45, Інституті фізики напівпровідників НАН України

Автореферат розіслано "19" лютого 1996 р.

Вчений секретар Спеціалізованої ради
кандидат фіз.-мат. наук

Рудько Г. Ю.

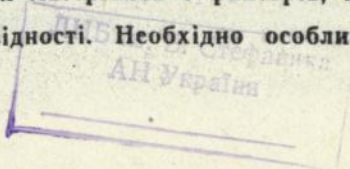
AB - 34.043

Актуальність теми. Інтерес до твердих протонних провідників обумовлений як необхідністю розвитку уявлень про природу процесів транспорту протонів в цих сполуках, так і можливістю їх широкого використання для вирішення ряду прикладних задач, пов'язаних з автономною енергетикою, комп'ютерною технікою та інтенсифікацією традиційних електрохімічних виробництв. Одною з основних переваг іонних (протонних) провідників є також можливість створення екологічно чистих процесів.

В останні роки цей інтерес особливо підсилюється у зв'язку з розвитком альтернативних форм енергетики, тобто створення паливних елементів, що не використовують природне паливо.

Насьогодні найбільш широке практичне застосування набули два класи матеріалів: 1) тверді гідратовані оксиди і тверді кислоти в різного типу сенсорах та 2) полімерні мембрани для над'ємких батарей і паливних елементів. Основними їх перевагами виступають порівняно низька вартість, технологічність, а головне - можливість створення систем, працюючих в діапазоні температур, близьких до кімнатної і, як наслідок, не потребуючих додаткових витрат на нагрів або охолодження.

Серед відомих на сьогодні матеріалів, що відносяться до першої групи, особливе місце належить кристалічним полісурм'яним кислотам (ПСК), які характеризуються високими величинами протонної провідності при хімічній та термічній стійкості. Але, не дивлячись на велику кількість робіт по вивченню будови ПСК, недостатньо досліджень, що спрямовані на встановлення природи процесів протонного транспорту в цих матеріалах і факторів, що впливають на величину електропровідності. Необхідно особливо



зазначити малочисельність досліджень будови макроскопічного водневого зв'язку і динаміки протонного транспорту із застосуванням такої інформативної методики як спектроскопія.

З широкого спектру відомих іонпровідних полімерів в останні роки найбільша увага приділяється матеріалу NAFION (комерційна назва сульфированого іоннообмінного полімеру, що виробляється фірмою E. I. du Pont de Nemours & Co. (США)). Цей полімер не тільки поєднує високу електропровідність з хімічною і термічною стійкістю, але й може бути використаний для створення як над'ємких батарей, так і паливних елементів. Проте, серед багаточисельних досліджень, що присвячені цьому матеріалу, переважна більшість пов'язана з вивченням його іонних форм, які використовуються для створення батарей. В той же час, кількість робіт, присвячених вивченню властивостей кислотної форми NAFIONa (єдиної, що може використовуватися для створення паливних елементів) невелика, і не дає повного уявлення про процеси транспорту протона і факторах, що обумовлюють величину провідності.

Проте треба зазначити, що широкомасштабне використання даного матеріалу в теперішній час сильно обмежене його високою вартістю. Тому питання про пошук нових полімерних протонних провідників є виключно актуальним.

В зв'язку з цим мета роботи полягала у використанні оптичних методик дослідження для встановлення особливостей водневого зв'язку в різних типах твердотільних протонпровідних полімерних суперіоніків, як органічних, так і неорганічних, і визначення ролі водневого зв'язку в процесі іонного переносу.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає у
слідуючому:

1. Проведено порівняльний аналіз протонної провідності в двох різних структурних модифікаціях ПСК - "класичної" (кубічна сингонія із структурою пірохлору) і вперше синтезованої тетрагональної модифікації. На підставі спектроскопічних досліджень зроблено висновок про те, що більш висока протонна провідність тетрагональної модифікації є наслідком більш розвиненої поверхні останньої.

2. Вперше показано, що інтенсивне фонове непружне розсіяння світла в кристалогідратах обумовлено сильною ангармонічною взаємодією високочастотних коливань водневого зв'язку з низькочастотними коливаннями ґратки. Побудована теорія, яка приймає до уваги Фермі-резонансну взаємодію ОН коливань з комбінаційними тонами і фононами ґратки. Для кристалів ПСК отримано добре узгодження розрахункових спектральних залежностей з експериментальними.

3. На підставі проведених КРС -- спектроскопічних досліджень вперше встановлено, що ріст протонної провідності полімерних мембран NAFION при зменшенні еквівалентної ваги полімера пов'язаний зі зміною стану води в матеріалі за рахунок зменшення частини молекул H_2O , які зв'язані з гідрофобним кістяком полімеру.

4. Вперше на підставі оптичних досліджень зроблено однозначне віднесення ряду коливних смуг в полістирені.

5. На підставі проведених КРС-спектроскопічних досліджень побудована модель молекулярної будови протон-провідної сполуки полі(вініліден фторід)-сульфований полістирен.

Практична цінність роботи.

Отриманні в роботі результати про фактори, що впливають на процес переносу протону в неорганічних гідратованих суперіоніках дають можливість прогнозувати їх характеристики в залежності від технології отримання і можуть бути використані для спрямованого синтезу нових твердотільних протонних провідників із наперед заданими властивостями.

Вперше виготовлені і використані як протонні провідники повністю сульфовані мембрани полі(вініліден фторід)-полістирен (PVDF-SPS). За величиною протонної провідності отриманні зразки перевершують найбільш вживаний на сьогодні матеріал NAFION.

Положення, що виносяться на захист:

1. Підвищення протонної провідності у тетрагональній ПСК обумовлено формуванням неперервної сітки водневих зв'язків, що викликано більш розвиненою поверхнею цієї структурної модифікації порівняно з кубічною модифікацією.

2. Інтенсивний фон неперервного розсіювання світла в спектрах кристалогідратів обумовлен сильною ангармонічною взаємодією високочастотних коливань водневого зв'язку з низькочастотними фононами ґратки.

3. Зменшення питомої кількості молекул води, що зв'язані з полімерним кістяком полімеру призводить до зростання величини протонної провідності органічних полімерних суперіоніків.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на Міжнародній конференції по оптичній діагностиці матеріалів і приладам для опто-, мікро- та квантової електроніки (Україна, Київ, травень 1993 р.), Четвертому міжнародному сімпозіумі "Системи із швидким протонним

транспорт" (Польща, Варшава, травень 1994 р.), Українсько-Польській та Східноєвропейській конференції по ферроелектричеству та фазовим переходам (Україна, Ужгород, вересень 1994 р.), Міжнародному семінарі "Паливні елементи з полімерними електролітами" (Швеція, Гетеборг, жовтень 1995 р.).

Особистий внесок дисертанта. Основні результати і висновки дисертації отримані особисто автором. Ним виконані всі експериментальні дослідження. Автор приймав участь у теоретичних розрахунках і написанні всіх без виключення статей і наукових доповідей, пов'язаних з темою дисертації.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 7 друкованих робіт, список яких наведено в кінці реферату.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертація складається з вступу, трьох глав, висновків та списку літератури. Вона викладена на 155 сторінках, які містять друкований текст, 34 ілюстрації, 6 таблиць та бібліографію з 204 назв

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність теми дисертації, викладено її мету, новизну, практичну цінність, а також основні наукові положення, які виносяться на захист, наведені дані, що стосуються апробації роботи і опублікування її основних матеріалів, коротко викладено зміст дисертації.

У першій главі проведено огляд літературних даних. Коротко викладено історію вивчення явища суперіонної провідності, наведено класифікацію суперіонних провідників з урахуванням типу йону та механізмів їх переносу. Наводиться докладне

обґрунтування того, що протони у твердому тілі не можуть розглядатися як об'єкти звичайного йонного транспорту і тому протонні провідники повинні бути відокремлені в особливий клас матеріалів.

Також у цій главі показана інформативність оптичних методик, головним чином комбінаційного розсіяння світла, при вивченні властивостей суперіонних матеріалів. Так, наприклад, КРС-спектроскопічні дослідження кристалів RbAg_4I_5 показали, що розупорядкування "м'якої" підґратки починається задовго до температури суперіонного фазового переходу, а за результатами аналізу спектрів КРС $\beta\text{-AgI}$ було встановлено, що коливальна мода E_2 сприяє переміщенню катіонів у міжвузловини і, тим самим, полегшує фазовий перехід.

З іншого боку, спектроскопія КРС може давати також інформацію про динаміку рухливих іонів (протонів). Спостереження спектрів комбінаційного розсіяння в $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ дало змогу однозначно встановити механізм переносу протону в матеріалі, а результати експерименту по вимірюванню спектрів розсіяння $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у присутності електричного поля дозволили розрахувати коефіцієнт дифузії протонів в цьому кристалі.

В кінці першої глави проведено огляд існуючих на сьогодні даних, що стосуються матеріалів, які досліджуються в дисертаційній роботі. Показано, що питання про будову киснево-водневої підсистеми, стан води та їх вплив на протонну провідність вивчаємих матеріалів ще не є встановленим остаточно, а у випадку мембран PVDF-SPS вони взагалі не досліджувались.

У другій главі проведено порівняльний ІЧ- та КРС-спектроскопічний аналіз двох структурних модифікацій

полісурм'яної кислоти (ПСК) $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$: "класичної" (кубічна сінгонія, структура пірохлору) та вперше синтезованої в ІЗНХ НАН України тетрагональної модифікації. На підставі спостереження спектрів ІЧ-пропускання обох сполук та продуктів їх термодегідратації зроблено висновок, що в ПСК з кубічною структурою молекули води розташовані головним чином у внутрішніх порожнинах мікрочисталів, утворюючи з атомами водню, що компенсують електричний заряд гратки, обокремлені комплекси типу H_3O^+ .

На відміну від цього, киснево-воднева підсистема в ПСК з тетрагональною структурою включає у себе, окрім конституційної води, значну кількість молекул води, адсорбованої на поверхні мікрочисталів. Ця частина води зв'язана з кістяком сполуки значно слабше, ніж конституційна вода, але завдяки їй на поверхні кристалів утворюється розвинена сітка водневих зв'язків, що характеризується присутністю симетричних комплексів H_5O_2^+ . Утворення такої неперервної системи водневих зв'язків дає можливість для швидкого транспорту протонів, що пояснює значно більш високу протонну провідність ПСК з тетрагональною структурою.

Всі ці висновки підтверджено також і результатами спостереження спектрів комбінаційного розсіяння світла обох сполук. В спектрах тетрагональної ПСК, в порівнянні з кубічною модифікацією, присутні смуги розсіяння, які характерні для молекул вільної (або адсорбованої на поверхні мікрочисталів) води та поверхневих ОН груп. При вакуумуванні зразків ці смуги зникали, що свідчить про наявність в цій структурній модифікації значної долі молекул води, які слабо зв'язані з остовом сполуки. В той же

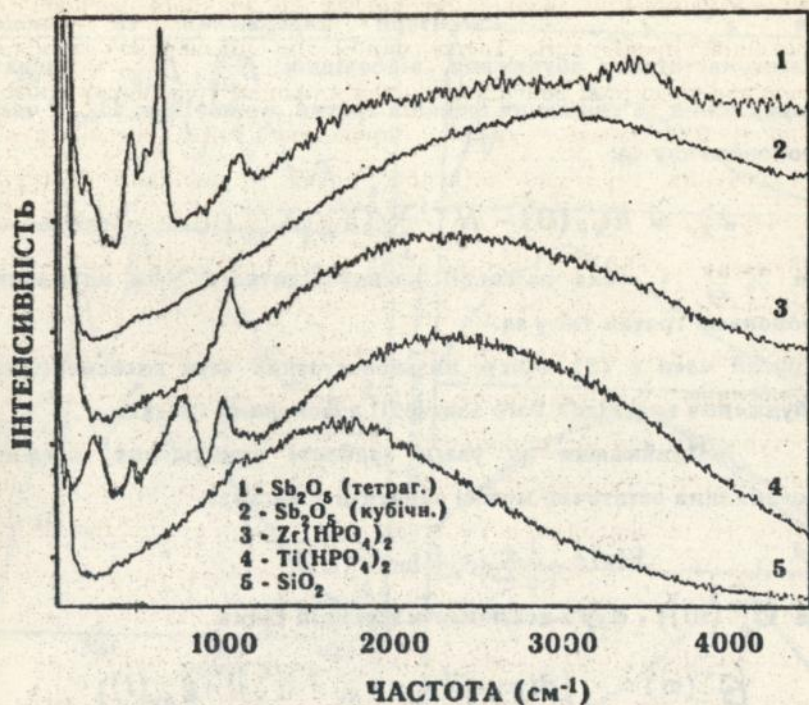
час, вакуумування зразків призводить до значного зменшення їх протонної провідності. Таким чином, це підтверджує зроблений висновок щодо ролі поверхневої води в процесі транспорту протонів.

В роботі також проведене КРС-спектроскопічне дослідження термічної стійкості нової модифікації матеріалу. Експерименти свідчать, що тетрагональна ПСК зберігає свою структуру до 550°C , і тільки після цього починає розкладатися на більш стійкі оксиди сурми (Sb_2O_3 , Sb_6O_{13} і т. ін.). Таким чином новий матеріал не тільки значно перевершує класичний (з кубічною структурою) за величиною протонної провідності, але й не поступається йому за термічною стійкістю.

Друга частина другої глави присвячена розгляду явища фонового розсіювання в спектрах КРС кристалогідратів. Широка безструктурна спектральна смуга є характеристичною для всіх кристалогідратів (мал. 1). На підставі проведених експериментальних досліджень при зміні частоти збуджуючого випромінювання нами доведено, що ця смуга є проявленням розсіювання світла і не може бути приписана люменесценції, фосфорисценції і т. ін. Фонове розсіювання в різних типах сполук відмічалось багатьма авторами, але досі не було розроблено жодної фізичної моделі, яка б описувала природу цього явища. В дисертаційній роботі непружне фонове розсіяння розглянуте як результат сильної ангармонічної взаємодії між високочастотним ОН коливанням і низькочастотними фононами ґратки; розвинута теорія, що приймає до уваги Фермі-резонансну взаємодію цих коливань.

В цьому випадку гамільтоніан кристалу повинен бути записаний у вигляді

$$H = H_{\text{ex}}(R) + H_{\text{ph}} \quad (1)$$



Мал. 1. Спектри КРС деяких кристалогідратів.

В (1) перший член описує зміну енергії кристалу при збудженні височастотних внутрішньомолекулярних коливних станів, а другий член описує фонони ґратки. Після прийняття до уваги умов сильної взаємодії (при збудженні n -ої молекули більш імовірний процес зміни її оточення, ніж перехід збудження до іншої (m -ої) молекули) та проведення процедури діагоналізації, гамільтоніан (1) було записано у вигляді

$$H = \sum_{n,v} \epsilon_{nv} A_{nv}^+ A_{nv} + \sum_{s,q} \Omega_{sq} \beta_{sq}^+ \beta_{sq}, \quad (2)$$

де A_{nv}^+ , A_{nv} - оператори народження та знищення високочастотного збудження, відповідно; β_{sq}^+ , β_{sq} - оператори народження та знищення фононів ґратки, відповідно; Ω_{sq} - частота фононів типу sq;

$$\varepsilon_{nv} = E_{nv}(0) - N^{-1} \sum_{s,q} \Omega_{sq}^{-1} |X_{sq}^{nv}|, \quad (3)$$

де X_{sq}^{nv} - стала взаємодії високочастотного V -го коливання з фононами ґратки типу sq.

Другий член в (3) описує низькочастотний зсув високочастотного збудження внаслідок його взаємодії з фононами ґратки.

Приймаючи до уваги зроблені припущення, коефіцієнт поглинання остаточно можна записати у вигляді

$$K(\omega) \sim -\frac{1}{v} \sum_{\nu} |d_{n\nu}|^2 \text{Im } G^{\nu}(\omega), \quad (4)$$

де $G_n^{\nu}(\omega)$ - фур'є-компоненти функцій Гріна

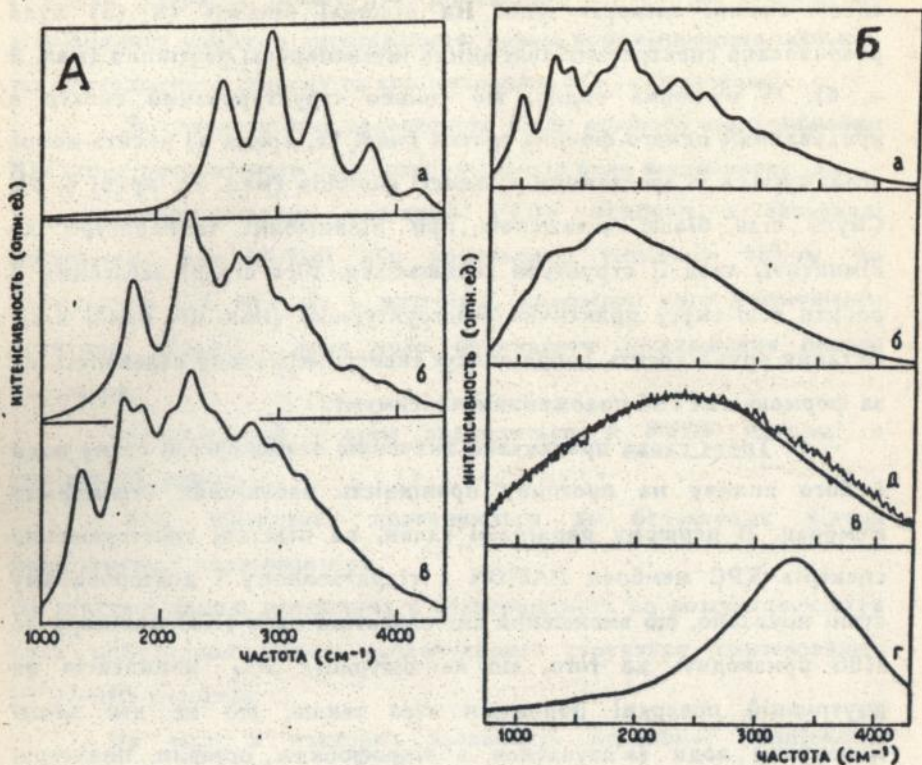
$$G^{\nu}(\omega) = -i \int_0^{\infty} dt \exp [i(\omega - \varepsilon_{nv} + i\gamma_{\nu})t + g_{n\nu}(t)], \quad (5)$$

$d_{n\nu}$ - матричний елемент переходу ОН коливання з основного до ν -го стану;

γ - стала загасання ν -го збудження; v - об'єм елементарної комірки.

Функція $g_{i,\nu}(t)$ складним чином залежить від сталих Ω_{sq} , X_{sq}^{nv} і чисел заповнення n_{sq} фононів ґратки. Таким чином, $g_{n\nu}(t)$ дає і температурну залежність коефіцієнту поглинання.

За допомогою пакета прикладних програм GAUSSIAN-92 для кластера ПСК з кубичною структурою був проведений комп'ютерний розрахунок частот коливань і відносних інтенсивностей. Результати розрахунку в низькочастотній ділянці спектру добре корелювали з експериментальними даними, отриманими при



Мал. 2. Теоретичні спектри КРС з урахуванням взаємодії вискочастотного ν_{OH} коливання (3600 см^{-1}) з фононами ґратки. Для зручності всі енергетичні параметри (ν_s , X_s , γ , Γ та ін.) взяті у відносних одиницях, тобто $\nu_s \equiv \nu_s/2M$, $\gamma \equiv \gamma/2M$ і т. д., де $M=50 \text{ см}^{-1}$ -масштабний множник.

(А) а - з одним фононом ($\nu_1=4$, $X_1=9$); б - з двома фононами ($\nu_1=4$, $\nu_2=5,6$, $X_1=9$, $X_2=9$); в - з трьома фононами ($\nu_1=4$, $\nu_2=5,6$, $\nu_3=6,2$, $X_1=X_2=9$, $X_3=8$).

(Б) з трьома фононами ґратки при різних сталих затухання ($\nu_1=4$, $\nu_2=5,6$, $\nu_3=6,2$, $X_1=X_2=9$, $X_3=8$): а - $\gamma=1$; б - $\gamma=2$; в - $\gamma=4$; г - $\gamma=4$, $X_1=X_2=X_3=0$; д - експеримент.

спостереженні спектрів КРС. На підставі рівнянь (3)-(5) була розрахована спектральна залежність інтенсивності розсіяння (мал. 2 а, б). Із малюнка видно, що сильно структурований спектр з урахуванням одного фону ґратки (мал. 2а, крива а) досить добре згладжується із зростанням кількості фононів (мал. 2а, криві б, в). Смуга стає більш зглаженою при підвищенні температури до кімнатної, хоча її структура залишається. Ріст сталої загасання γ робить всю смугу практично безструктурною (мал. 2б, криві а-в). Остання крива досить добре описує експериментальну залежність як за формою, так і за положенням максимуму.

Третя глава присвячена вивченню особливостей стану води і його впливу на протонну провідність органічних полімерних мембран. В першому параграфі глави, на підставі спостереження спектрів КРС мембран NAFION в гідратованому і дейтерованому стані показано, що зменшення еквівалентної ваги (ЕВ) полімеру до 1100 призводить до того, що концентрація SO_3^- комплексів на внутрішній поверхні порожнин стає такою, що не дає змоги молекулам води зв'язуватися з гідрофобним остовом полімеру. Завдяки цьому, на відміну від модифікацій матеріалу з більшим ЕВ (1200, 1400 тощо), всі адсорбовані молекули приймають участь у процесі протонного транспорту. Як наслідок, протонна провідність NAFION-1100 на 20% перевищує провідність матеріалів з більшим ЕВ.

Другий параграф третьої глави містить комплексне дослідження нового полімерного протонного провідника "полі(вініліден фторид) - сульфований полістирен" (PVDF-SPS), отриманого шляхом радіаційного присаджування. Для виготовлення зразків було використано два різних типи вихідної PVDF матриці:

суцільна і пориста. Всього було досліджено близькь 40 зразків, що відрізнялися умовами виготовлення: дозою опромінювання, кількістю присадженого стирену та концентрацією SO_3^- комплексів.

За результатами проведеного після кожного етапу обробки КРС-спектроскопічного дослідження зразків було встановлено, що:

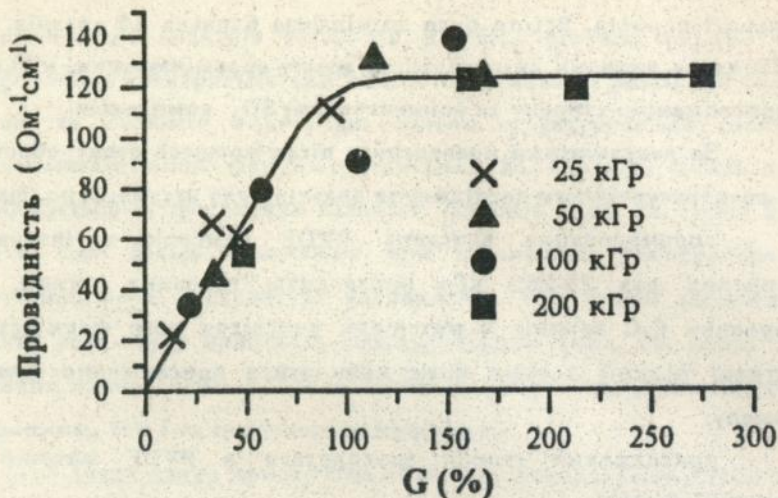
- опромінювання вихідних PVDF мембран в інтервалі поглинених доз 25-200 кГр призводить, головним чином, до руйнування С-С зв'язків в матеріалі, внаслідок чого формуються реактивні позиції з яких може починатися присадження іншого мономеру;

- присаджений стирен знаходиться в PVDF матриці в полімерній формі;

- SO_3^- комплекси приєднуються до бензенових кілець полістирену в пара-позиціях.

На підставі даних, отриманих в експериментах по розсіянню світла була побудована модель молекулярної структури синтезованих PVDF-SPS мембран.

На мал. 3 показана залежність протонної провідності пористих мембран PVDF-SPS від ступеня присадки (G). Із малюнка видно, що при зростанні кількості присадженого полістирену проявляється насичення провідності. Отримана експериментальна залежність може бути добре описана моделлю "паралельних циліндрів", коли мембрана розглядається як набір полістиренових циліндрів, паралельних один одному і введених у PVDF-матрицю перпендикулярно її поверхні. В такому разі зростання протонної провідності на початковому етапі процесу присадки ($G < 130\%$) пояснюється збільшенням кількості елементарних провідних циліндрів, тобто підвищенням долі провідної поверхні мембрани.



Мал. 3. Залежність протонної провідності пористих PVDF-SPS мембран від ступеню присадки.

Розрахунки показали, що величина G , яка відповідає ситуації остаточного заповнення пор вихідної PVDF-матриці полістиреном дорівнює 137%. Таким чином, утворення провідних зон обумовлене полімеризацією в порах вихідної матриці. Процес йде значно швидше, ніж полімеризація всередині досить щільно упакованої полімерної структури.

При подальшому збільшенні ступеня присадки зростання маси мембрани відбувається, головним чином, за рахунок її розбухання. Проведене експериментальне дослідження залежності розмірів PVDF-SPS мембран від ступеню присадки показало, що зростання товщини мембрани йде значно швидше, ніж зростання площі її поверхні. Це означає, що подальше збільшення вмісту полістирену ($G > 130\%$) практично не призводить до підвищення доли провідної поверхні зразків і тому не повинно супроводжуватися

ростом провідності. Це і пояснює ефект насичення величини протонної провідності мембран.

Також у третій главі проведено дослідження сорбційних властивостей створених мембран. Встановлено, що сорбція води матеріалом обумовлена присутністю в ньому SO_3^- комплексів і пропорційна їх концентрації.

Експерименти показали, що кількість води $n_{\text{H}_2\text{O}}$ (в перерахуванні на кожну SO_3^- групу), адсорбованої зразками PVDF-SPS з жидкої фази та насиченої водяної пари практично не відрізняються. Така поведінка суттєво відрізняє створений матеріал від мембран NAFION і підтверджує припущення, яке неодноразово висловлювалося в літературі, про те, що процес сорбції полімерами з газової фази починається з конденсації води на поверхні мембран. Дійсно, гідрофобна поверхня NAFIONу ускладнює процес конденсації, що призводить до значно більш низьких значень $n_{\text{H}_2\text{O}}$ при сорбції з водяної пари. На відміну від цього, в мембранах PVDF-SPS значна доля поверхні (по наближеним оцінкам від 10 до 50% в залежності від величини G) припадає на сульфований полістирен, що є виключно гідрофільним. Як наслідок, немає ніяких ускладнень для конденсації молекул H_2O на поверхні матеріалу і сорбція води з насиченої пари практично не відрізняється від сорбції з рідини.

Приводяться результати дослідження залежності кількості адсорбованої води з жидкої фази від її температури. Величина $n_{\text{H}_2\text{O}}$ постійно зростала з температурою, як для пористих, так і для суцільних мембран. Встановлено, що підвищення температури води понад 50°C призводить до необоротних змін в структурі сульфо-

ного полістирену. Таким чином, термічна обробка мембран PVDF-SPS поліпшує і стабілізує їх сорбційні властивості.

КРС-спектроскопічні дослідження показали суттєву різницю в стані води між пористими і суцільними PVDF-SPS мембранами. Експерименти свідчать, що в суцільному матеріалі значна кількість молекул води зв'язана з кісткою полімеру, в той час як в пористих мембранах спектр таких молекул практично не спостерігається. Значна розбіжність в стані макроскопічного водневого зв'язку пояснює більшу протонну провідність пористих мембран.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Стан киснево-водневої підсистеми у двох структурних формах полісурмяної кислоти (ПСК) суттєво різний. В кубічній модифікації основна частина молекул води зв'язана з ОН групами, які заходяться у внутрішньому об'ємі структурних порожнин, утворюючи обокремлені комплекси H_3O^+ . В тетрагональній модифікації ПСК, внаслідок більш розвиненої поверхні матеріалу, відбувається утворення розвиненої сітки водневих зв'язків, головним елементом якої виступають симетричні комплекси типу H_5O_2^+ . Така різниця пояснює зростання протонної провідності в тетрагональній модифікації ПСК.

2. Неперервне фонове непружне розсіювання світла в кристалогідратах пов'язане з присутністю в їх структурі молекул води і добре описується моделю, що враховує сильну ангармонічну взаємодію височастотного коливання ОН - зв'язку з фононами ґратки. Розрахунки показали, що задовільний опис експериментальних спектрів для кристалів ПСК досягається вже при урахуванні взаємодії ОН коливання з трьома фононами ґратки.

3. Зменшення еквівалентної ваги (ЕВ) полімерних мембран NAFION призводить до зростання ефективного водного вмісту (кількості молекул води, що приймають участь у процесі переносу протону). Це пояснює зростання величини протонної провідності при зменшенні ЕВ матеріалу.

4. На підставі КРС-спектроскопічного дослідження повністю гідратованого сульфированого полістирену зроблено однозначне віднесення смуг в спектрі, що відповідають коливанням 9a і 9b полістирену.

5. Спектроскопічні дослідження показують, що стирен, присаджений в PVDF матрицю, знаходиться в полімерній формі. Встановлено, що при сульфированні присадженого полістирену SO_3^- комплекси приєднуються до бензенових кілець в пара-позиціях.

6. Сорбційні властивості мембран PVDF-SPS визначаються кількістю SO_3^- груп, а також залежать від загальної конфігурації полістирену в мембрані. Термічна обробка мембран може використовуватись для стабілізації їх сорбційних властивостей.

7. Для PVDF-SPS мембран припущення про адитивність об'ємів не виконується. Зростання об'єму мембрани в процесі сорбції менше, ніж нормальний об'єм адсорбованої води. Це підтверджує висновок, зроблений на підставі спектроскопічних даних про те, що в полімерних протонних суперіоніках стан води відрізняється від жидкої фази.

8. Величина протонної провідності пористих PVDF-SPS мембран залежить тільки від ступеня присадки, а не від умов виготовлення. Загальний хід даної залежності добре описується моделю "паралельних циліндрів": при початковому рості ступеня присадки провідність мембран зростає за рахунок підвищення

фракції провідної поверхні і досягає максимума при ступенях присадки, що відповідають повному заповненню пор вихідної PVDF матриці провідним матеріалом (сульфованим полістиреном); подальше зростання ступеня присадки приводить до збільшення товщини мембран без збільшення долі провідної поверхні і, як наслідок, практично не впливає на величину протонної провідності.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБОТАХ:

1. T. Karaseva, G. Telbiz, D. Ostrovskii et al. Spectroscopic study of hydrogen bonding in solid proton conductors //Solid State Phenomena.- 1994. -39/40.- p.327-330.

2. Д. И. Островский, М. Я. Валах, Т. А. Карасева и др. Особенности высокочастотных колебательных спектров гидратированного пентаоксида сурьмы //Оптика и спектроскопия.-1995.- 78, №3.-с.422-430.

3. A. M. Yaremko and D. I. Ostrovskii. Anharmonic interaction in the Raman and polariton lattice spectra of solids. //J.Phys.: Condens. Matter.-1995.- v.7.-p. 7833-7842.

4. Д.І. Островський, Т.А. Карасьова, М.Я. Валах. Дослідження Н-зв'язку в суперіонних гідратованих пентаоксидах сурми методом комбінаційного розсіювання світла // УФЖ.- 1995.- т.40, №6.- с. 635-639

5. D. I. Ostrovskii, A. M. Brodin, L. M. Torell. Raman study of water in Nafion-117 membranes //Solid State Ionics.-1996.- v.66.- p. 831-834.

6. D. I. Ostrovskii. Raman studies of PVDF based proton conductors // Proceedings of the "Seminar on Fuel Cells Research with

Emphasis on Polymer Electrolyte Fuel Cells".- Chalmers University of Technology.- October, 1995.- P. 129-132.

7. T. Karaseva, G. Telbiz, D. Ostrovskii, M. Valakh, V. Strelko (Jr). Spectroscopic study of hydrogen bond in the solid proton conductor - Antimonium pentaoxide // Proc. of "IV International Conference on Fast Proton Transport in Solids".- Warsava, Poland.- May, 1994.- p. P-42.

SUMMARY

Ostrovskii D. I. Optical investigations of the solid state superionic conductors with protonic conductivity.

The physics and mathematics candidate (Ph.D.) thesis on speciality 01.04.07. - Solid State Physics. Institute of Semiconductors Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1996.

The thesis is devoted to the complex investigation of hydrated solid state proton conductors as well as to the establishment of the role of state of water in proton transport processes. Raman scattering and infrared absorption have been used as experimental techniques and theoretical consideration of the observed spectra has been carried out.

It is found that increasing of the proton conductivity for both inorganic and organic hydrated materials is determined by enlargement of the number of only those water molecules which take part in the creation of indefinite hydrogen bonds network. It is shown that intensive background in the Raman spectra of crystalhydrates is caused by the strong anharmonic interaction between high-frequency OH vibration and low-frequency lattice phonons. For the new proton conducting material poly(vinylidene fluoride) grafted with sulfonated

polystyrene it has been determined that proton conductivity depends on degree of grafting only and is independent of production procedure.

АННОТАЦИЯ

Островский Д. И. Оптические исследования твердотельных суперионных проводников с протонной проводимостью

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика твердого тела. Институт Физики полупроводников НАНУ, Киев, 1996.

Работа посвящена комплексному изучению гидратированных твердотельных протонных проводников, и установлению роли состояния воды в протонного транспорта. Используются методы комбинационного рассеяния света, инфракрасного поглощения, а также проведено теоретическое рассмотрение природы наблюдаемых спектров.

Установлено, что рост величины протонной проводимости, как в неорганических, так и в органических гидратированных материалах обусловлен увеличением доли только тех молекул воды, которые участвуют в образовании непрерывной сети водородных связей. Показано, что фоновое рассеяние света в спектрах кристаллогидратов вызвано сильным ангармоническим взаимодействием высокочастотного колебания водородной связи с низкочастотными фононами решетки. Для нового протонного проводника "поли(винил иден) фторид - сульфированный полистирен", полученного методом радиационной присадки доказано, что величина протонной проводимости зависит только от степени присадки и не зависит от условий изготовления материала.

Ключові слова: твердотільні суперіонні провідники; воднегий зв'язок; комбінаційне розсіювання світла; протонна провідність.

Підписано до друку 12.02.96. Формат 60x84 1/16
Офсетний друк. Папір офсет. Ум. друк. арк. 1,16
Тираж 100 прим. Зам. 103д

ДВПП ДКНТП, 252171, Київ 171, вул. Горького, 180.

44261.3

AB 34.043