

К. х. н. О. Ю. Курапова¹ (✉), А. А. Зарипов¹, В. В. Пажельцев¹,
А. Г. Глухарев¹, д. х. н. В. Г. Конаков²

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург, Россия

² ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия

УДК 546.865-31:544.6.018.462.42-16]:621.352.6

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Методом холодного изостатического прессования с добавкой инертной полимерной связки получены твердотельные протонпроводящие мембраны на основе полисурьмяной кислоты (ПСК). Порошок-прекурсор ПСК получали методами твердофазного синтеза и постадийного водного гидролиза пентахлорида сурьмы. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показали, что при гидролизе образуется кристаллическая ПСК со структурой пирохлора, в то время как состав порошка, полученного твердофазным синтезом, отвечает антимоунату натрия со структурой ильменита. В интервале 293–453 К установлена линейная зависимость логарифма проводимости мембран на основе ПСК от обратной температуры на воздухе. На основе данных РФА и проводимости установлено, что полученные твердотельные мембраны на основе ПСК являются перспективными протонными проводниками с проводимостью порядка 10^{-4} См/м и энергией активации проводимости 0,395 эВ.

Ключевые слова: протонный проводник, твердотельные мембраны, топливный элемент (ТЭ), полисурьмяная кислота (ПСК), энергия активации, ионная проводимость.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема новых экологически чистых энергоносителей становится все более актуальной. Среди них следует отдельно выделить топливные элементы (ТЭ) [1], а также когенеративные установки с твердыми протонпроводящими электролитами [2, 3], позволяющие проводить электрохимическое удаление водорода/протона из системы и сдвиг равновесия в сторону более высокого выхода особоочистого водорода [4–6]. Такие установки могут работать также в режиме ТЭ, когда происходят одновременно получение водорода из водных или газовых сред и реакция его окисления. Преимуществами этих установок являются экологическая безопасность, а также высокий коэффициент полезного действия. Центральной проблемой, связанной с устойчивым переходом к водородной энергетике и к внедрению ТЭ и когенеративных установок, является поиск новых твердых электролитов, обладающих как высокой проводимостью, так и фазовой и термической стабильностью для эффективной ра-

боты таких электрохимических устройств [7]. В связи с этим наиболее активные исследования, связанные с разработкой ТЭ, ведутся в области низких и умеренных температур.

При этом к ионным проводникам предъявляются следующие требования [7]: высокая ионная проводимость в выбранной области температур; минимальная электронная проводимость для устранения добавочных токов; высокая фазовая и химическая стойкость; малая коррозионная и химическая агрессивность к электродам и конструкционным материалам установки. Выбор того или иного материала определяется типом и температурой службы ТЭ. Несмотря на то, что условию высокой проводимости отвечает ряд кристаллических [8], полимерных и гибридных мембран [9], в промышленности в качестве материала мембраны для низкотемпературных ТЭ в основном используют полимерные мембраны семейства Нафийон (Nafion) фирмы Dupont [10], а также кристаллические мембраны типа NASICON [11–13], обладающие достаточной ионной проводимостью при низких температурах и высокой химической стойкостью. Очевидно, что в области температур стабильности твердополимерных мембран (373–473 К) будут наблюдаться повышенная поляризация и высокие омические потери. Среди имеющихся в литературе перспективных протонных электролитов можно отметить моно- и дигидрофосфаты разных ме-



О. Ю. Курапова
E-mail: o.y.kurapova@spbu.ru

таллов [14, 15], а также композиты на их основе [16], замещенные цераты [17] и титанаты [18], протонная проводимость которых составляет 10^{-2} – 10^{-1} См/м. Однако они далеки от практического применения в ТЭ из-за ряда нерешенных проблем, в том числе обеспечения фазовой и термической стабильности, примесной проводимости, а также ограниченной доступности редкоземельных оксидов-допантов. Еще одним довольно изученным проводником является натриевый β -глинозем ($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, где $x = 5,5 \div 6,5$) [19]. Однако он нестабилен в присутствии водяных паров и CO_2 .

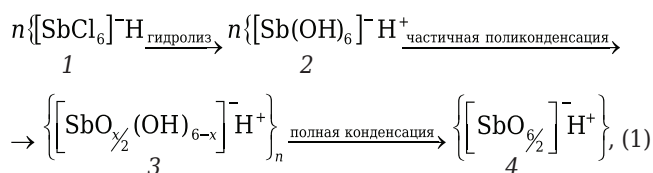
Следует особо отметить неорганические иониты, и в частности, полисурьмяную кислоту (ПСК), которая представляет наибольший интерес для создания новых протонпроводящих электролитов [6, 20–22]. Это обусловлено в первую очередь ее высокой термостабильностью до 673 К. Структура ПСК относится к типу пирохлора и имеет состав $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $2 \leq n < 6$ [23]. Анионный каркас ПСК формируется из отрицательно заряженных октаэдров $[\text{SbO}_3]^-$. Для устойчивости структуры необходимо присутствие ионов-стабилизаторов, в качестве которых могут выступать H^+ и H_3O^+ . Кроме того, возможно замещение протона на катионы некоторых металлов (например, Na^+ , Ag^+ , Sr^{2+} и др.) [24]. Проводимость $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ меняется в пределах 10^{-4} – 10^{-3} См/м в зависимости от количества воды в структуре этой поликислоты. Авторами последних публикаций [21, 24, 25] методом импедансной спектроскопии были изучены протонная проводимость и диэлектрические потери в мембранах на основе ПСК и некоторых других гидратированных оксидов. Отмечено, что значения проводимости ПСК являются наиболее высокими. Изучена зависимость проводимости от температуры.

С другой стороны, показано [24, 25], что образец ПСК обладает высоким сопротивлением и является, по сути, диэлектриком. Авторы статьи [25] исследовали также тонкие мембраны из ПСК, в которых в качестве связующего был использован поливиниловый спирт. Однако его набухание при воздействии влаги вносит вклад связующего в проводимость. Аналогичные результаты были получены для мембран на основе аморфной ПСК, но, несмотря на простоту изготовления, они оказались неустойчивыми к воздействию температур выше комнатной. Таким образом, данные о проводимости мембран на основе ПСК требуют дополнительных исследований. В этой связи цель настоящей работы — исследование влияния методики синтеза на фазовый состав и дисперсность ПСК и антимоната сурьмы, а также изготовление объемных твердых электролитов на их основе и исследование температурной зависимости проводимости в области 293–453 К.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез прекурсора

При проведении постадийного водного гидролиза в дистиллированную воду (10 л) при комнатной температуре (293 К) и интенсивном перемешивании по каплям добавляли безводный пентахлорид сурьмы (99 %, Acros Organics, CAS 7647-18-9, Бельгия) [23]. Осажденные продукты гидролиза выдерживали в контакте с маточным раствором не менее 7 сут для завершения основного этапа процессов старения и кристаллизации осадка. Затем осадок переносили на фильтр, многократно промывали дистиллированной водой от маточного раствора и высушивали при 333–353 К не менее 1 сут. Высушенные продукты гидролиза обрабатывали 1-н. раствором соляной кислоты (квалификация х. ч., ГОСТ 3118–77, Ленреактив, Россия), вновь отмывали водой до отрицательной реакции на ионы хлора с раствором азотнокислого серебра и высушивали при температуре 373 К примерно 24 ч до воздушно-сухого состояния. Образование ПСК проходило по схеме



где 1 — гексахлорсурьмяная кислота; 2 — гексагидрососурьмяная кислота; 3 — осажденная аморфная сурьмяная кислота; 4 — кристаллическая сурьмяная кислота.

Кроме того, твердофазным синтезом был получен антимонат натрия в соответствии с реакцией



Для этого $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (квалификация ч. д. а., ГОСТ 83–79, Россия) и $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (квалификация х. ч., ТУ 6-09-2273–77, Россия) растирали в агатовой ступке до гомогенного состояния. Прокаливание реакционной смеси проводили в муфельной печи при 973 К в течение 5 ч.

Изготовление мембран

Для изготовления протонпроводящих мембран использовали композиции разного состава из кристаллической ПСК и раствора фторопласта марки СФ-23 в этилацетате (ЭА, квалификация х. ч., ТУ 2634-037-44493179–99, Россия). Для этого кристаллическую ПСК и фторопласт растирали в ступке до гомогенного состояния с добавкой ЭА в соотношении 87 мас. % ПСК : 6 мас. % СФ-28 : 7 мас. % ЭА. Навеску полученного порошка помещали в цилиндрическую пресс-форму с поперечным сечением 10 мм² и прессовали (compacted) методом одноосного холодного сжатия с усилием 10 т в течение 10 мин. В ре-



Рис. 1. Мембрана на основе ПСК, полученная прессованием порошка ПСК с инертной связкой

зультате были получены мембраны в виде таблеток диаметром 25 и толщиной 3 мм (рис. 1).

Методы анализа

Фазовый состав образцов после синтеза и прокаливания при 523 К определяли с применением рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-600 (Shimadzu) при $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) при комнатной температуре в интервале $2\theta = 5\div 80$ град. Для идентификации веществ и сингоний использовали картотеку порошкограмм PDF-2 (release 2021). Распределение агломератов по размеру в прекурсорах оценивали методом лазерной седиментографии с помощью анализатора размеров частиц LA-950 (Horiba Partica). Плотность спрессованных твердотельных мембран измеряли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах

220 (Radwag) с приставкой для измерения плотности твердых тел и жидкостей. Для определения плотности порошка фторопласта использовали метод жидкостной пикнометрии, представляющий собой метод определения истинной плотности, основанный на вычислении разности масс порошка на воздухе и в некоторой жидкости, смачивающей порошок, при условии постоянства температуры. В данной работе был использован гексан. Проводимость измеряли с помощью моста переменного тока и электронного осциллографа (LeCroy) при частотах от 10 до 10000 Гц. На отшлифованные и тщательно очищенные образцы с обеих сторон наносили графитовые электроды, далее образцы закрепляли в измерительной ячейке и помещали в печь. Контроль температуры внутри печи осуществляли с точностью $\pm 0,1 \text{ K}$ при помощи хромель-алюмелевой термопары. Исследование проводили в интервале 293–453 К. Зависимость сопротивления от абсолютной температуры подчиняется уравнению Аррениуса

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_{\text{акт}}/kT), \quad (3)$$

где ρ_0 — предэкспоненциальный множитель, который может быть определен как сопротивление твердого электролита при «бесконечно» высокой температуре; $E_{\text{акт}}$ — энергия активации проводимости; k — постоянная Больцмана; T — температура, К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Порошки-прекурсоры, полученные твердофазным синтезом и гидролизом, были исследованы методами РФА и лазерной седиментографии. Распределения частиц по числу и объему показаны на рис. 2. Как видно, распределения частиц

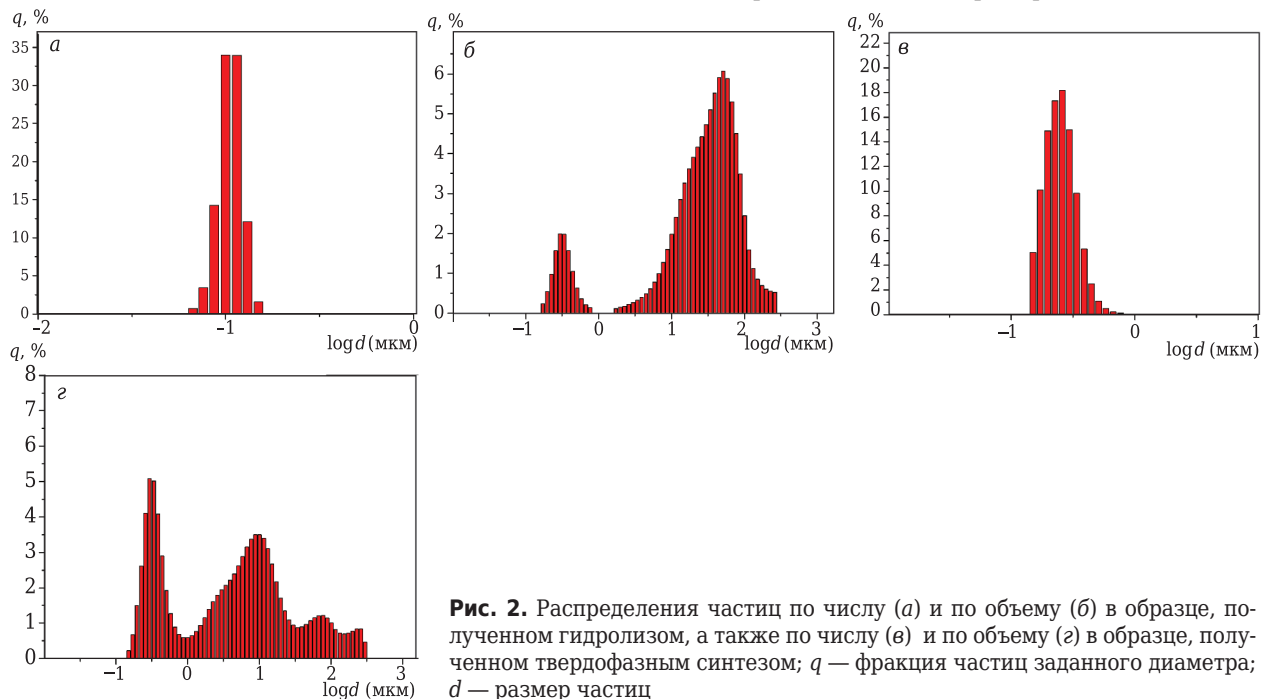


Рис. 2. Распределения частиц по числу (а) и по объему (б) в образце, полученном гидролизом, а также по числу (в) и по объему (г) в образце, полученном твердофазным синтезом; q — фракция частиц заданного диаметра; d — размер частиц

по числу в образцах, полученных гидролизом и твердофазным синтезом, примерно одинаковы. В порошке, полученном гидролизом пентахлорида сурьмы, распределение частиц является более узким с наибольшим вкладом фракций 0,11 и 0,15 мкм. Из рис. 2, б, г видно, что в образце, полученном постадийным гидролизом, наблюдается бимодальное распределение частиц по объему; максимумы фракций соответствуют диаметру частиц 0,32 и 70 мкм. Распределение частиц по объему в образце после твердофазного синтеза является более сложным и характеризуется присутствием нескольких фракций частиц разного диаметра, в том числе крупных агломератов диаметром порядка 100–500 мкм. Таким образом, независимо от выбранной методики синтеза порошки являются агломерированными, однако образец после твердофазного синтеза состоит из более крупных агломератов

Фазовый состав образцов, полученных методами ступенчатого гидролиза и твердофазного синтеза, показан на рис. 3. Видно, что эти образцы являются кристаллическими со степенью кристалличности 73 и 58 % соответственно. Прекурсор, полученный методом постадийного гидролиза, отвечает полисурьмяной кислоте со

структурой пирохлора (пространственная группа $Fd3m$), в то время как порошок, полученный твердофазным синтезом, — антимоунату натрия со структурой ильменита (пространственная группа $R3$). В обоих полученных структурах атомы сурьмы находятся внутри кислородных октаэдров, отличающихся друг от друга способом упаковки. Упаковка атомов кислорода в ильмените плотная гексагональная, не предусматривающая возможности миграции катионов по пустотам анионного каркаса. Согласно [23] в ПСК со структурой пирохлора движение протона осуществляется от одной молекулы воды (иона оксония) к другой в определенных кристаллографических позициях — окнах $16(d)$ и полостях $8(b)$ по системе водородных связей.

Для установления фазовой стабильности ПСК образец порошка прокаляли при 523 К в течение 2 ч (рис. 4). Видно, что прокаливание порошка ПСК при 523 К не изменяет фазовый состав образца. Повышение температуры приводит к сдвигу рефлексов на дифрактограммах в область больших углов. Сдвиг является незначительным для рефлексов при 2θ , равных 15, 27 и 29 град. В области дальних углов ($2\theta = 50 \div 80$ град) это изменение наиболее замет-

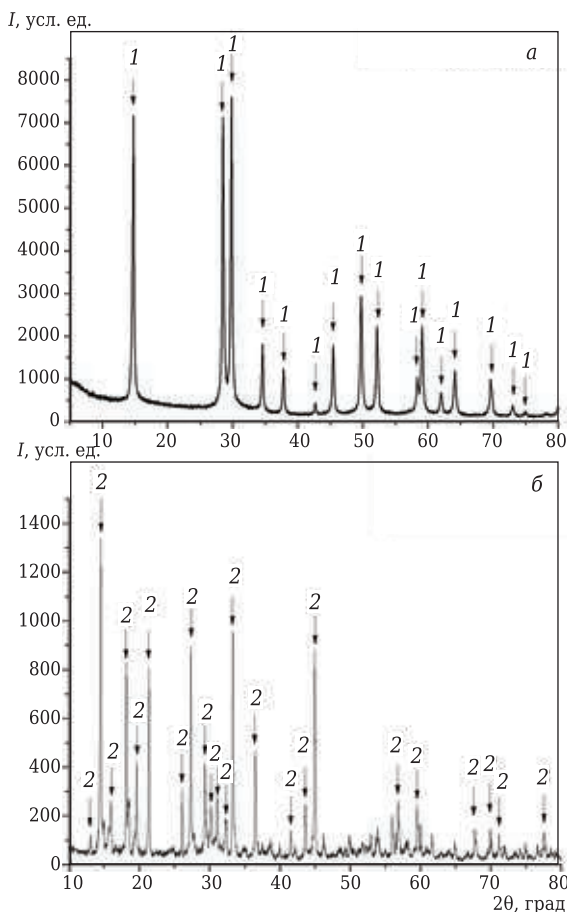


Рис. 3. Фазовый состав образцов, полученных методом ступенчатого гидролиза (а) и твердофазным синтезом (б): 1 — пирохлор; 2 — ильменит

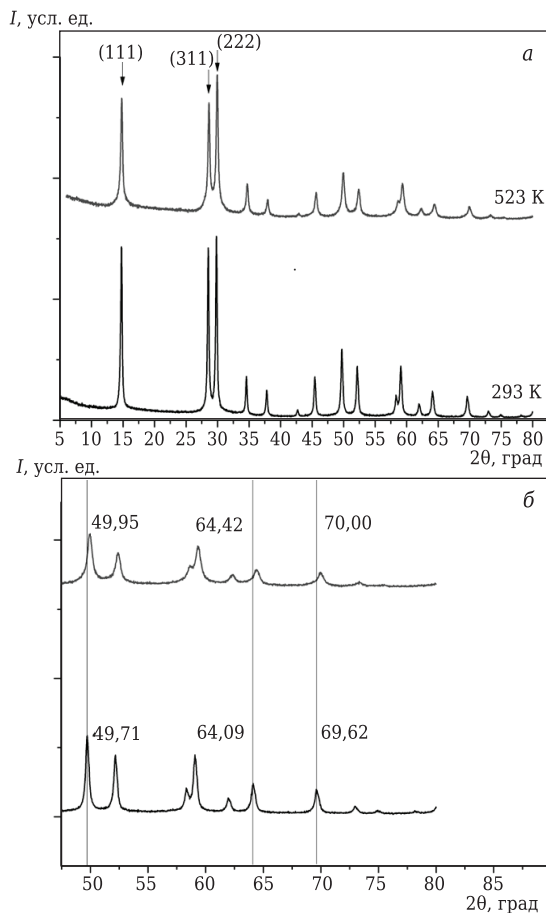


Рис. 4. Сравнительные данные РФА ПСК после синтеза и прокаливания при 523 К (а) и увеличенные участки дифрактограмм в области $2\theta = 50 \div 80$ град (б)

но (см. рис. 4, б). При этом интенсивность рефлексов снижается, что указывает на небольшое уменьшение параметра ячейки. Кристалличность снижается от 90 до 73 %, что, по всей видимости, связано с потерей образцом структурной воды.

Таким образом, на основании данных РФА и распределения частиц по размерам для дальнейшего получения твердых электролитов и исследования температурной зависимости проводимости был использован прекурсор ПСК, полученный гидролизом пентахлорида сурьмы. Ниже приведены усредненные данные плотности твердого электролита, полученные гидро-статическим взвешиванием, по сравнению с теоретической плотностью, а также его относительная плотность:

Плотность:	
средняя, г/см ³	4,3334±0,0195
теоретическая, г/см ³	4,1566
относительная, %	104,3

Как видно, среднее значение плотности характеризуется небольшим разбросом, что позволяет судить о равномерном прессовании образцов и об отсутствии макроскопических дефектов в их структуре. По данным кристаллографической плотности ПСК ($\rho = 4,434$ г/см³, файл PDF 01-084-0303), а также по экспериментальным данным о плотности полимерной связи, полученным методом пикнометрии ($\rho_{\text{фторопласт}} = (1,66 \pm 0,03)$ г/см³) по правилу смешения, была рассчитана теоретическая плотность мембраны, которая составила 4,1566 г/см³. При этом полученное значение теоретической плотности составило 104,3 %. Такой результат связан, по всей видимости, с усадкой фторопласта и увеличением его плотности в процессе прессования. Из полученных данных можно сделать вывод, что электролит является вакуум-плотным. Ниже приведены удельное электросопротивление ρ и удельная проводимость S образцов твердых электролитов на основе ПСК, а также температура T измерений:

T, K	453	433	413	393	373	333
$1/T, 10^{-3} K^{-1}$	2,21	2,31	2,42	2,54	2,68	3,0
$\rho, 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{м}$	2,09	3,80	4,66	5,89	9,32	15,49
$S, \text{ См/м}$	$4,79 \cdot 10^{-4}$	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$6,45 \cdot 10^{-5}$
$\lg S (\text{См/м})$	-3,32	-3,58	-3,66	-3,77	-3,97	-4,19

Как видно, ρ твердого электролита снижается с ростом температуры, а обратный ему показатель (удельная проводимость S) — возрастает. Действительно, повышение температуры способствует росту подвижности носителей заряда в структуре ПСК и, таким образом, более высокой проводимости.

На рис. 5 показана зависимость удельной проводимости твердого электролита на основе ПСК от обратной температуры. Видно, что во всей исследованной области температур в пределах погрешности измерений наблюдается

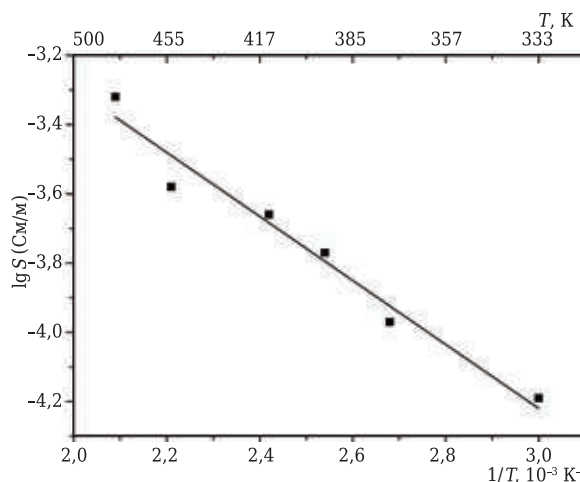


Рис. 5. Зависимость удельной проводимости S твердого электролита на основе ПСК от обратной температуры

выполнимость уравнения Аррениуса — линейность зависимости $\lg S = f(1/T)$ (проводимость при 373 К (средней температуре работы низкотемпературных ТЭ) составляет $1,07 \cdot 10^{-4}$ См/м ($\lg S_{373} = -3,97$)). Повышение температуры до 453 К способствует росту проводимости примерно на полпорядка и составляет $4,79 \cdot 10^{-4}$ См/м. Таким образом, полученный твердый электролит удовлетворяет требованию, предъявляемому к проводимости материалов в области 333–453 К для применения в качестве мембран в низкотемпературных ТЭ.

По наклону графика (см. рис. 5) была рассчитана также энергия активации проводимости, которая составила 0,395 эВ. Рассчитанное значение сопоставимо с указанным в публикации [25] значением проводимости ПСК состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (43 кДж/моль, или 0,435 эВ). Однако при 373 К рассчитанные значения проводимости твердых электролитов на основе ПСК с разным содержанием воды ($2 < n < 4$) и с разными связующими выше, чем указанные в литературе. Очевидно, неодинаковые значения проводимости обусловлены разной средой, в которой проводились эксперименты: инертный газ [21, 25] или воздух (влажностью 29 %). Поскольку в структуре ПСК носителями заряда являются молекулы воды (ионы оксония), более высокие значения проводимости в присутствии водяных паров, полученные в настоящей работе, связаны с увеличением концентрации носителей заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при гидролизе пентахлорида сурьмы образуется кристаллическая ПСК $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($2 \leq n \leq 4$) со степенью кристалличности 73 %, а при твердофазном синтезе — антимонат сурьмы со структурой ильменита и кристалличностью 58 %.

Показано, что использование фторопласта Ф-23 в качестве инертного связующего позволяет получить объемные вакуум-плотные твердые электролиты на основе ПСК.

Установлена линейная зависимость логарифма удельной проводимости от обратной температуры с энергией активации проводимости

0,395 эВ. Проводимость твердых электролитов при 453 К составляет $4,79 \cdot 10^{-4}$ См/м.

* * *

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук № 075-15-2021-370.

Библиографический список

1. **Carrette, L.** Fuel cells: principles, types, fuels, and applications / L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming // ChemPhysChem. — 2000. — Vol. 1, № 4. — P. 162–193.
2. **Vourros, A.** Chemical reactors with high temperature proton conductors as a main component: progress in the past decade / A. Vourros, V. Kyriako, I. Garagounis [et al.] // Solid State Ionics. — 2017. — Vol. 306. — P. 76–81.
3. **Nomnqa, M.** Performance evaluation of a HT-PEM fuel cell micro-cogeneration system for domestic application / M. Nomnqa, D. Ikhu-Omoregbe, A. Rabiou [et al.] // Energy Syst. — 2019. — Vol. 10, № 1. — P. 185–210.
4. **Peighambardoust, S. J.** Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications / S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi // Int. J. Hydrogen Energy. — 2010. — Vol. 35, № 17. — P. 9349–9384.
5. **Lysova, A. A.** New proton-conducting membranes based on phosphorylated polybenzimidazole and silica / A. A. Lysova, A. B. Yaroslavl'tsev // Inorg. Mater. — 2019. — Vol. 55, № 5. — P. 470–476.
6. **Colomban, P.** Proton conductors and their applications: a tentative historical overview of the early researches / P. Colomban // Solid State Ionics. — 2019. — Vol. 334. — P. 125–144.
7. **Mahato, N.** Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta [et al.] // Prog. Mater. Sci. — 2015. — Vol. 72. — P. 141–337.
8. **Yaroslavl'tsev, A. B.** Nanostructured materials for low-temperature fuel cells / A. B. Yaroslavl'tsev, Yu. A. Dobrovolsky, N. S. Shaglaeva [et al.] // Russ. Chem. Rev. — 2012. — Vol. 81, № 3. — P. 191–220.
9. **Yu, J.** Nafion/silicon oxide composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cell / J. Yu, M. Pan, R. Yuan // J. Wuhan Univ. Technol. Sci. — 2007. — Vol. 22, № 3. — P. 478–481.
10. **Critchley, J. P.** Fluorine-containing polymers / J. P. Critchley // Heat-resistant polymers. — Boston, MA : Springer US, 1983. — P. 87–123.
11. **Anantharamulu, N.** A wide-ranging review on Nasicon type materials / N. Anantharamulu, K. Koteswara Rao, G. Rambabu [et al.] // J. Mater. Sci. — 2011. — Vol. 46, № 9. — P. 2821–2837.
12. **Voropaeva, D. Y.** Phase transitions and proton conductivity in hafnium hydrogen phosphate with the NASICON structure/ D. Y. Voropaeva, M. A. Moshareva, A. B. Il'inb [et al.] // Mendelev Commun. — 2016. — Vol. 26, № 2. — P. 152,153.
13. **Adjemian, K. T.** Silicon oxide nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80–140 °C/ K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan [et al.] // J. Electrochem. Soc. — 2002. — Vol. 149, № 3. — P. A256.

14. **Gaydamaka, A. A.** Phase composition, thermal and transport properties of the system based on the mono- and dihydrogen phosphates of rubidium / A. A. Gaydamaka, V. G., Ponomareva, I. N. Bagryantseva // Solid State Ionics. — 2019. — Vol. 329. — P. 124–130.
15. **Ponomareva, V. G.** Effect of the excess protons on the electrotansport, structural and thermodynamic properties of CsH_2PO_4 / V. G. Ponomareva, G. V. Lavrova // Solid State Ionics. — 2017. — Vol. 304. — P. 90–95.
16. **Mathur, L.** Structural and electrical properties of novel phosphate based composite electrolyte for low-temperature fuel cells / L. Mathur, I.-H. Kim, A. Bhardwaj // Compos. Part B Eng. — 2020. — Vol. 202. — P. 108405.
17. **Rashid, N. L. R. M.** Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell / N. L. R. M. Rashid, A. A. Samat, A. A. Jais [et al.] // Ceram. Int. — 2019. — Vol. 45, № 6. — P. 6605–6615.
18. **Dixit, A.** Phase transition studies of sol-gel deposited barium zirconate titanate thin films / A. Dixit, S. B. Majumder, P. S. Dobala [et al.] // Thin Solid Films. — 2004. — Vol. 447/448. — P. 284–288.
19. **Will, F. G.** Primary sodium batteries with beta-alumina solid electrolyte / F. G. Will, S. P. Mitoff // J. Electrochem. Soc. — 1975. — Vol. 122, № 4. — P. 457–461.
20. **Yaroshenko, F. A.** Dielectric relaxation and protonic conductivity of polyantimonic crystalline acid at low temperatures / F. A. Yaroshenko, V. A. Burmistrov // Russ. J. Electrochem. — 2015. — Vol. 51, № 5. — P. 391–396.
21. **Yaroshenko, F. A.** Proton conductivity of polyantimonic acid studied by impedance spectroscopy in the temperature range 370–480 K / F. A. Yaroshenko, V. A. Burmistrov // Inorg. Mater. — 2015. — Vol. 51, № 8. — P. 783–787.
22. **Leysen, R.** Synthesis and characterization of polyantimonic acid membranes / R. Leysen, H. Vandenborre // Mater. Res. Bull. — 1980. — Vol. 15, № 4. — P. 437–450.
23. **Belinskaya, F. A.** Inorganic ion-exchange materials based on insoluble antimony (V) compounds / F. A. Belinskaya, E. A. Militina // Russ. Chem. Rev. — 1980. — Vol. 49, № 10. — P. 933–952.
24. **Kovalenko, L. Y.** Ion exchange of H^+/Na^+ in polyantimonic acid, doped with vanadium ions / L. Y. Kovalenko, V. A. Burmistrov, Y. A. Lupitskaya // Pure Appl. Chem. — 2020, № 3. — P. 505–514.
25. **Yaroshenko, F. A.** Dielectric losses and proton conductivity of polyantimonic acid membranes / F. A. Yaroshenko, V. A. Burmistrov // Russ. J. Electrochem. — 2016. — Vol. 52, № 7. — P. 690–693. ■

Получено 11.11.21

© О. Ю. Курапова, А. А. Зарипов, В. В. Пажельцев, А. Г. Глухарев, В. Г. Конаков, 2022 г.