

УДК 544.6.018.462.42; 544.6.018.47

DOI: 10.15372/ChUR2024598

EDN: HHKWX5

Новые среднетемпературные нанокомпозиционные электролиты на основе дигидрофосфата цезия: сравнение протонной проводимости и структурных, морфологических, механических характеристик

В. Г. ПОНОМАРЕВА, И. Н. БАГРЯНЦЕВА, Е. С. ШУТОВА

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия**E-mail: ponomareva@solid.nsc.ru*

(Поступила 21.05.2024; после доработки 01.07.2024; принята к печати 30.08.2024)

Аннотация

Статья посвящена созданию и исследованию свойств среднетемпературных высокопроводящих композиционных протонных электролитов нового типа при введении добавки наноалмаза (НА) к дигидрофосфату цезия. Рассмотрены данные изменения структурных свойств соли в композите, морфологии, механической прочности и протонной проводимости в зависимости от состава $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{HA}$ (где $x = 0-0.98$ – молярная доля НА). Методом ИК-спектроскопии получена ценная информация, объясняющая механизм образования нанокомпозитов, обусловленный частичным связыванием протонов соли с ОН-группами наноалмаза, в результате чего организуется более слабая система водородных связей соли. Показано, что химическое взаимодействие между компонентами в композитах отсутствует, и структура CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) сохраняется при диспергировании и частичной аморфизации соли с увеличением доли НА. Композиты характеризуются равномерным распределением частиц. Введение небольших концентраций НА приводит к стабилизации размера частиц соли (250 ± 20 нм) в нанокомпозитах как результат межфазного поверхностного взаимодействия компонентов. По изменению энтальпии суперионного фазового перехода и по данным рентгенофазового анализа проведена оценка содержания аморфной фазы в композитах, которое существенно увеличивается с ростом молярной доли НА, достигая 50 % при $x = 0.8$. Наблюдается значительное повышение протонной проводимости низкотемпературной фазы CsH_2PO_4 до 3.5 порядков величины с максимумом при $x = 0.9$ и снижение при $x > 0.95$ вследствие эффекта перколяции “проводник – изолятор”. Суперионная проводимость композитов не изменяется вплоть до $x = 0.7$ (11.7 об. % НА) и остается близкой к исходной соли CsH_2PO_4 ($\sim 10^{-2}$ См/см). Оценка прочностных характеристик нанокомпозитов методом Виккерса показала, что вследствие высокой твердости наноалмазов микротвердость композитов существенно превосходят исходный CsH_2PO_4 даже при небольшом содержании добавок НА ($x = 0.3$, что соответствует 2.64 об. %). Исследуемые композиционные электролиты обладают высокой протонной проводимостью, химической стабильностью и механической прочностью, необходимой для среднетемпературных протонных мембран топливных элементов нового типа.

Ключевые слова: дигидрофосфат цезия, наноалмаз, нанокомпозиционные электролиты, протонная проводимость, микротвердость

ВВЕДЕНИЕ

Среди большой группы твердых кислых солей щелочных металлов дигидрофосфат цезия

(CsH_2PO_4) является одним из наиболее проводящих и перспективных протонных электролитов с числом переноса протонов, равным единице. Протонная проводимость CsH_2PO_4 в супер-

ионной высокотемпературной фазе достигает $6 \cdot 10^{-2}$ См/см [1–3] и связана со структурными особенностями соединения. Высокая проводимость, стабильность в атмосфере водорода создают перспективы использования CsH_2PO_4 в качестве среднетемпературной протонной мембраны для электрохимических устройств [4–8]. Среднетемпературные топливные элементы (ТЭ), работающие при температуре выше 200 °С, обеспечивают ряд преимуществ: более высокие скорости электродных процессов и, соответственно, меньшие требования к чистоте топлива по сравнению с низкотемпературными ТЭ с мембраной Nafion; простота конструкции. Суперионный фазовый переход CsH_2PO_4 с изменением фазового объема, малый температурный диапазон суперпротонной фазы (230–280 °С), растворимость в воде создают определенные трудности использования этого типа мембран. Далеко не все литературные данные по среднетемпературным ТЭ с мембраной CsH_2PO_4 демонстрируют стабильно высокие значения теоретически возможных электрохимических характеристик. Модифицирование свойств CsH_2PO_4 высокодисперсными добавками с выраженными кислотными свойствами или повышенным влагоудержанием, а также металлоорганическими координационными полимерами, приводит к стабилизации суперпротонной фазы и улучшению проводимости низкотемпературной (НТ) фазы [9–17]. Известно, что нанодиазмы (НА) также являются мощным структурообразующим элементом различных композиционных материалов. Показано, что проводимость ряда солей, таких как AgI , LiNO_2 , LiClO_4 , существенно увеличивается за счет композиционного эффекта [18–20]. Нанодиазмы уникальны сочетанием структуры алмазного ядра с sp^3 -гибридизацией, определяющего твердость, химическую инертность, с одной стороны, и наноразмерных частиц и активной поверхности, с другой [20–23]. Нанодиазмы имеют трехслойную структуру и состоят из кристаллического алмазного ядра размером 4–6 нм, покрытого химически лабильной углеродной оболочкой (рентгеноаморфный углерод ~1.0 нм) и поверхностного слоя с гетероатомами N, O, H, образующими функциональные кислородсодержащие группы (карбоновые, кетоновые, спиртовые, ангидридные). Ядро НА определяет термическую и химическую стабильность, высокую теплопроводность, механическую твердость и низкую электропроводность. Значительная часть атомов углерода в НА расположена на поверхности, свойства которой заметно отличаются от

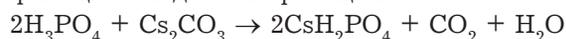
объемных. Периферические структуры определяют химический состав поверхностных функциональных групп, величину поверхностного заряда частиц НА, энергию сорбции и хемосорбции и, соответственно, влияют на формирование композитов и их свойства. Исключительно высокая химическая и термическая стабильность, прочность НА, твердость, низкая молекулярная масса открывают возможности для создания протонных проводников с усовершенствованными свойствами [24–29]. Использование неоксидных непористых добавок (типа НА) для создания высокопроводящих протонных мембран на основе CsH_2PO_4 представляет как научный интерес с точки зрения формирования композитов и механизма переноса, так и практический – для создания мембран ТЭ, поскольку незначительная по массе добавка может существенно менять свойства системы.

Цель работы – анализ изменения проводимости композиционной системы $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{НА}$ в зависимости от молярной доли НА ($x = 0-0.98$) в совокупности со структурными, морфологическими и прочностными свойствами для создания механически прочных и высокопроводящих протонных мембран для электрохимических устройств. Особое внимание уделено исследованию механизма формирования нанокompозитов с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Соль CsH_2PO_4 получали из водных растворов фосфорной кислоты и карбоната цезия квалификации “ч. д. а.” по реакции:



Нанодиазмы или ультрадисперсные алмазы марки УДА-С получены детонационным методом в ФНПЦ “Алтай” (Бийск). Удельная поверхность НА составляла 300 м²/г. На рентгенограммах зафиксированы только уширенные рефлексы, относящиеся к алмазной фазе (пространственная группа симметрии $Fd-3m$, параметр решетки $a = 3.5597$ Å). Размер области когерентного рассеяния нанодиазмов – 5 ± 0.15 нм. Размер частиц и их агрегатов составлял от 6 нм до нескольких мкм.

Нанокompозиционные электролиты $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{НА}$ (молярная доля $x = 0-0.98$) получали путем тщательного многократного перемешивания компонентов в агатовой ступке и нагревания таблетированных образцов при 170 °С и далее при 230 °С в атмосфере паров воды при

давлении 0.3 атм. Таблетированные образцы (толщиной 0.1–0.15 см и диаметром 0.6 см) получали методом одноосного прессования с платиновыми или серебряными электродами при 300–400 МПа.

Методы исследования

Удельную поверхность НА определяли по изомерме адсорбции азота методом БЭТ с использованием газосорбционного анализатора AutosorbIQ (Quantochrome, США) при 77 К. Электропроводность измеряли в двухэлектродной ячейке в диапазоне температур 50–245 °С в режиме охлаждения со скоростью 0.5–1 °С/мин с помощью прецизионного измерителя LCR Meter IPU-1RLC-1/2008 (Россия) при частотах переменного тока от 1 Гц до 3.3 МГц. Дегидратация CsH_2PO_4 происходит при температуре выше 230 °С. Для сохранения фазового состава соли при измерениях проводимости при 170–245 °С поддерживалось повышенное парциальное давление паров воды ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.3$ атм) пропусканием аргона (30 мл/мин) через барботер с водой при температуре 70 °С.

Значения проводимости (σ , См/см) рассчитывали по уравнению

$$\sigma = l/R \cdot S$$

где l – толщина, см; R – сопротивление электролита, Ом; S – эффективная площадь электролита, см². Значения сопротивления определялись из анализа графиков импеданса $Z' = f(Z'')$ при каждой температуре измерения. Относительная погрешность значений проводимости составляла 2–5 %. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были получены с применением термоаналитического комплекса STA 449 F1 JUPITER (Netzsch, Германия) при 25–400 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин в атмосфере из 80 % аргона и 20 % кислорода. Фазовый состав нанокompозитов анализировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия), оснащенного одномерным детектором Lynx-Eye, с использованием CuK_α -излучения в интервале углов 10–60° по 2θ . Для оценки механических свойств проведены исследования микротвердости по Виккерсу (HV) одноосно спрессованных таблеток (диаметр 10 мм, толщина 1 мм) различного состава с относительной плотностью 96–99 %. Измерения микротвердости проводили с использованием микротвердомера Виккерса DuraScan 50 (EMCO-TEST, Prüfmaschinen GmbH, Австрия) при нагрузке 0.1 кгс (0.98 Н) и времени приложения давления 10 с. Значения мик-

ротвердости получали путем деления приложенной нагрузки на площадь отпечатка алмазного пирамидального индентора. Данные электронной сканирующей микроскопии получены с использованием спектрометра Hitachi TM1000 (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дигидрофосфат цезия (CsH_2PO_4) принадлежит к моноклинной сингонии при комнатной температуре, пространственная группа $P2_1/m$ с параметрами элементарной ячейки $a = 7.9072 \text{ \AA}$, $b = 6.3869 \text{ \AA}$, $c = 4.8792 \text{ \AA}$, $\beta = 107.71^\circ$, $Z = 2$. Рентгенограммы нанокompозитов $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{HA}$ разного состава (рис. 1) показывают, что кислая соль сохраняет кристаллическую структуру CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) при комнатной температуре и химического взаимодействия соли с матрицей НА в нанокompозите не происходит во всем диапазоне составов. С увеличением молярной доли НА (x) в композитах рефлекс соли уширяются при снижении их интенсивности непропорционально массовой доле CsH_2PO_4 в композитах, что связано с диспергированием соли. Так, при $x = 0.7$ рефлекс соли снижаются более чем шестикратно при массовом содержании соли 82.7 %. Кроме того, имеет место смещение рефлексов CsH_2PO_4 в композитах в сторону больших углов из-за незначительного уменьшения параметров элементарной ячейки и ее объема (табл. 1, см. рис. 1, б). При дальнейшем росте молярной доли НА до $x = 0.95$ рефлекс соли существенно снижаются и уширяются за счет аморфизации соли, а при $x = 0.98$ практически исчезают. Для CsH_2PO_4 характерен эндотермический эффект при 230 °С, обусловленный суперионным фазовым переходом (см. рис. 1, в). С ростом молярной доли НА энтальпия суперионного фазового перехода в CsH_2PO_4 снижается более значительно, чем массовое содержание соли в образцах. Это характерно для наноразмерных систем [30–34] и согласуется с диспергированием и частичной аморфизацией соли с ростом доли НА. По данным РФА, с ростом молярной доли НА степень кристалличности соли снижается (см. рис. 1, г). Результаты расчетов степени аморфизации по данным двух методов – РФА и ДСК, хорошо согласуются. Доля структурно-неупорядоченной фазы на границе раздела составляет ~35 % при $x = 0.5$ (95 мас. % CsH_2PO_4 , расчет содержания компонентов в нанокompозите представлен в табл. 2) и резко возрастает при $x = 0.9$ до значения, превышающего 90 % (68 мас. % CsH_2PO_4).

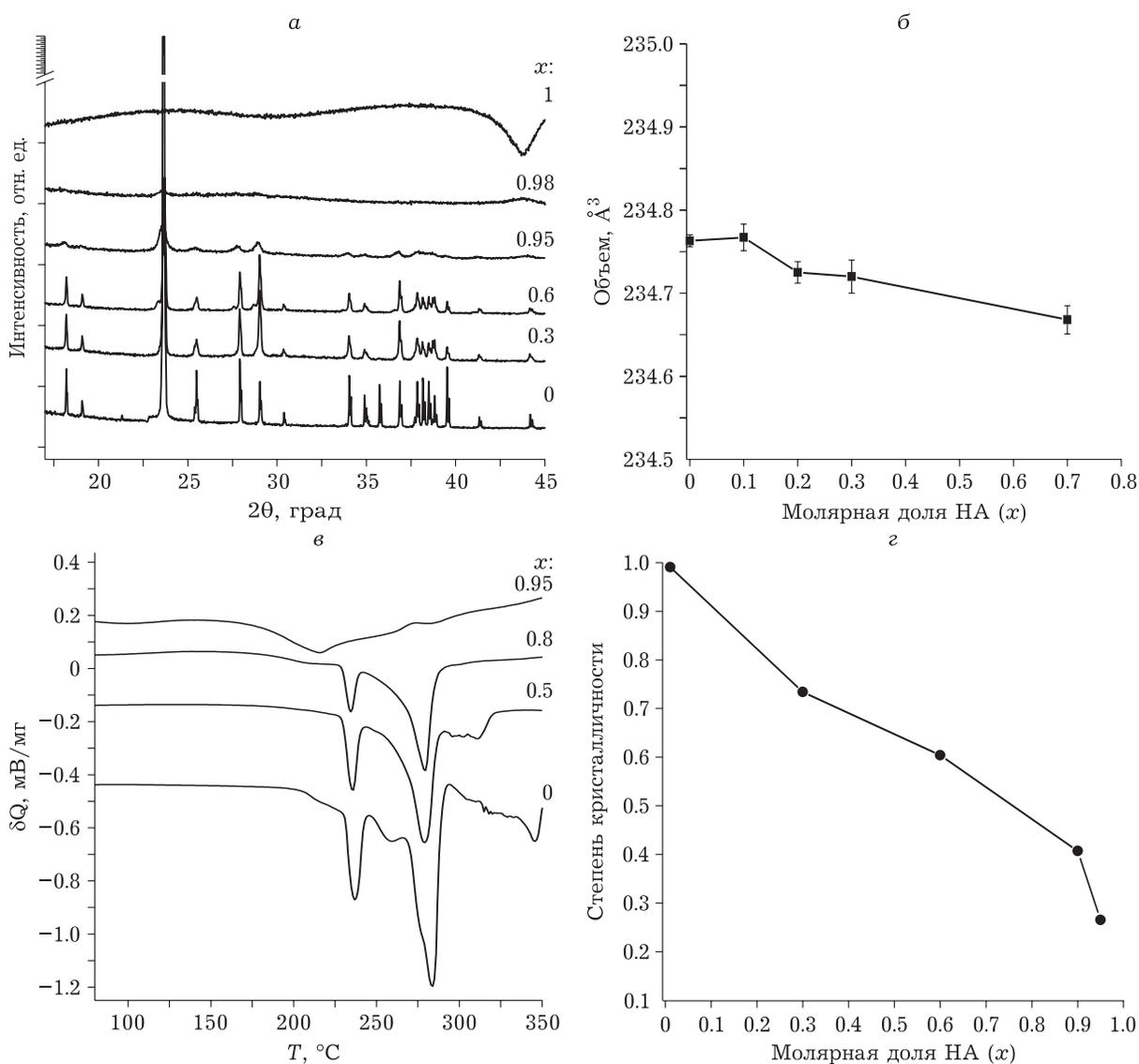


Рис. 1. Данные РФА и ДСК для композитов $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{HA}$ различных составов: рентгенограммы композитов при $x = 0.3, 0.6, 0.95, 0.98$ в сравнении с исходной солью CsH_2PO_4 ($x = 0$) и НА ($x = 1$) (а); изменение объема элементарной ячейки CsH_2PO_4 в композите в зависимости от молярной доли НА (б); термические эффекты ДСК (δQ), обусловленные суперинным фазовым переходом в композитах при $x = 0, 0.5, 0.8$ и 0.95 (в); степень кристалличности соли CsH_2PO_4 в композите в зависимости от молярной доли НА (г). Здесь и в рис. 2–5: НА – наноалмаз; x – молярная доля НА.

Таким образом, по данным РФА соль сохраняет кристаллическую структуру $P2_1/m$ в широком диапазоне составов, а степень ее амор-

физации усиливается с увеличением молярной доли НА.

ТАБЛИЦА 1

Параметры элементарной ячейки CsH_2PO_4 в зависимости от состава нанокompозита $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{HA}$, где x – молярная доля наноалмаза (НА)

x	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\varphi, \text{град}$
0	7.9079(1)	6.3879(1)	4.8788(9)	107.711(1)
0.1	7.9085(3)	6.3874(2)	4.8787(2)	107.710(2)
0.2	7.9079(3)	6.3875(2)	4.8783(2)	107.708(2)
0.3	7.9081(4)	6.3879(3)	4.8781(3)	107.702(3)
0.7	7.9067(3)	6.3871(2)	4.8774(2)	107.688(4)

Данные сканирующей электронной микроскопии подтверждают значительное уменьшение размеров частиц и их агломератов при росте доли НА (рис. 2). При расчете размера частиц набирался и учитывался достаточно представительный статистический массив данных: для каждого из составов было получено 10–20 снимков, расчет размера частиц проводился для каждого изображения. Обработка данных по определению размера частиц соли в композите проводилась с помощью вэб-сервиса ParticlesNN, созданного на основе нейронной сети Cas-

ТАБЛИЦА 2

Расчет соотношения компонентов в композите $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{HA}$, где HA – наноалмаз

Показатель	Значение									
Молярная доля HA (x)	0.1	0.2	0.3	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	0.95	0.98
Объемная доля HA, об. %	0.62	1.39	2.36	5.35	7.8	11.7	17.3	31.95	51.8	73.5
Массовое содержание CsH_2PO_4 , мас. %	99.42	98.71	97.81	95.04	92.74	89.14	82.73	68.05	50.22	28.12

cadeRCNN [35]. Если индивидуальная соль характеризуется широким распределением частиц по размерам в пределах 1–10 мкм, то при $x = 0.2$ (1.39 об. % HA) средний размер частиц CsH_2PO_4 в композитах $\sim 250 \pm 20$ нм. Поскольку синтез композитов проводился при тщательном перемешивании компонентов и последовательном прогревании таблетированного образца в течение 30 мин с дополнительным перемешиванием, то это способствовало получению мелкодисперсных частиц соли и равномерному их распределению с HA. Анализ гистограмм показывает, что средний размер частиц CsH_2PO_4 в композитах достигает 250 ± 20 нм (см. рис. 2, δ и ϵ) при $x = 0.1-0.3$ (0.6–2.36 об. % HA) и остается в тех же пределах при росте x до 0.6. Характер распределения частиц по размеру в композите соответствует логарифмически-нормальному, под-

тверждая равномерность их распределения. Таким образом, уже при малых объемных долях добавки наблюдается значительное снижение размера частиц соли и их равномерное распределение, что может служить способом получения мелкодисперсной соли CsH_2PO_4 для введения ее в тонкопленочные полимерные мембраны и электродные композиции среднетемпературных ТЭ. Размер области когерентного рассеяния по Ритвельду (см. рис. 2, ζ) составляет 220 ± 20 нм при $x = 0.1-0.6$, что соответствует данным СЭМ, и значительно уменьшается (до 100 нм) при $x = 0.9$.

Для CsH_2PO_4 характерна суперионная проводимость $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ См/см при $T > 230$ °С с энергией активации ~ 0.42 эВ и переходом в низкотемпературную (НТ) модификацию с уменьшением протонной проводимости до $3 \cdot 10^{-7}$ См/см при $T < 200$ °С. Соответственно, на политерме

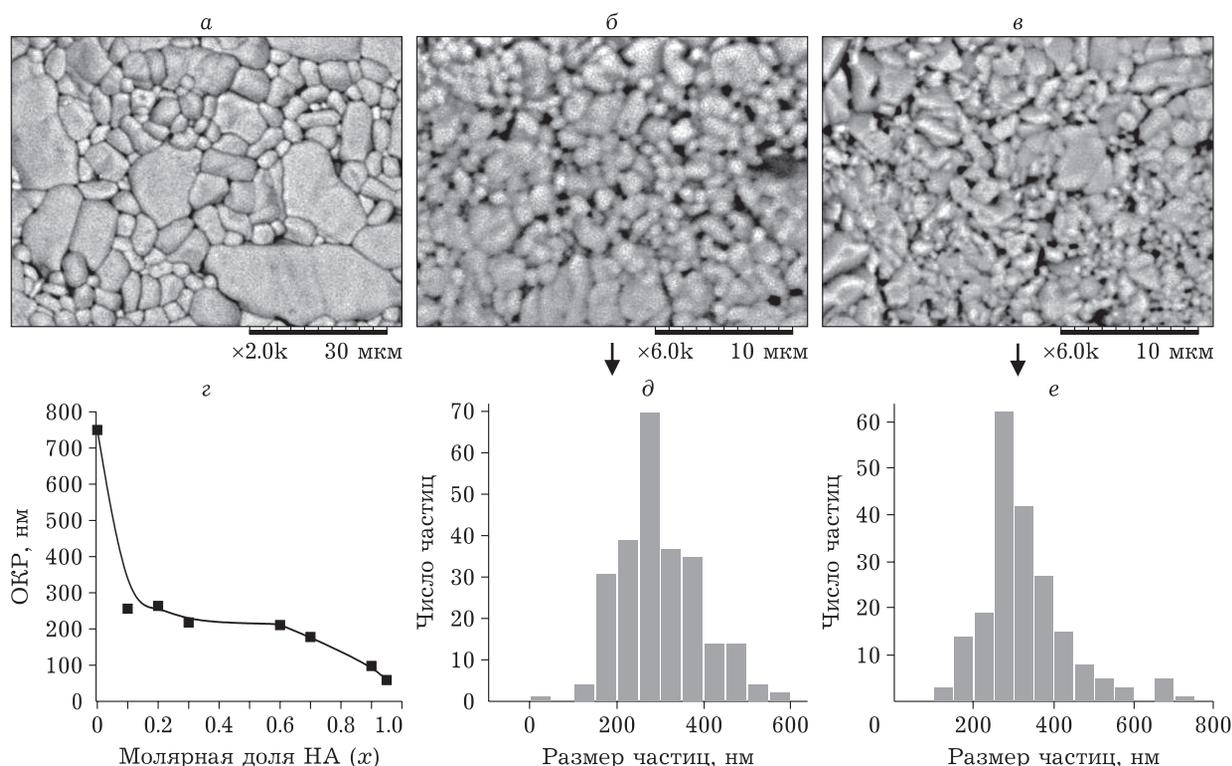


Рис. 2. СЭМ-изображения соли CsH_2PO_4 (а) и нанокompозитов $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{HA}$ при $x = 0.1$ (б), 0.3 (в); гистограммы распределения частиц по размерам при $x = 0.1$ (д), 0.3 (е); размер области когерентного рассеяния (ОКР) CsH_2PO_4 (P_{21}/m) в зависимости от молярной доли HA (z). Обозн. см. рис. 1.

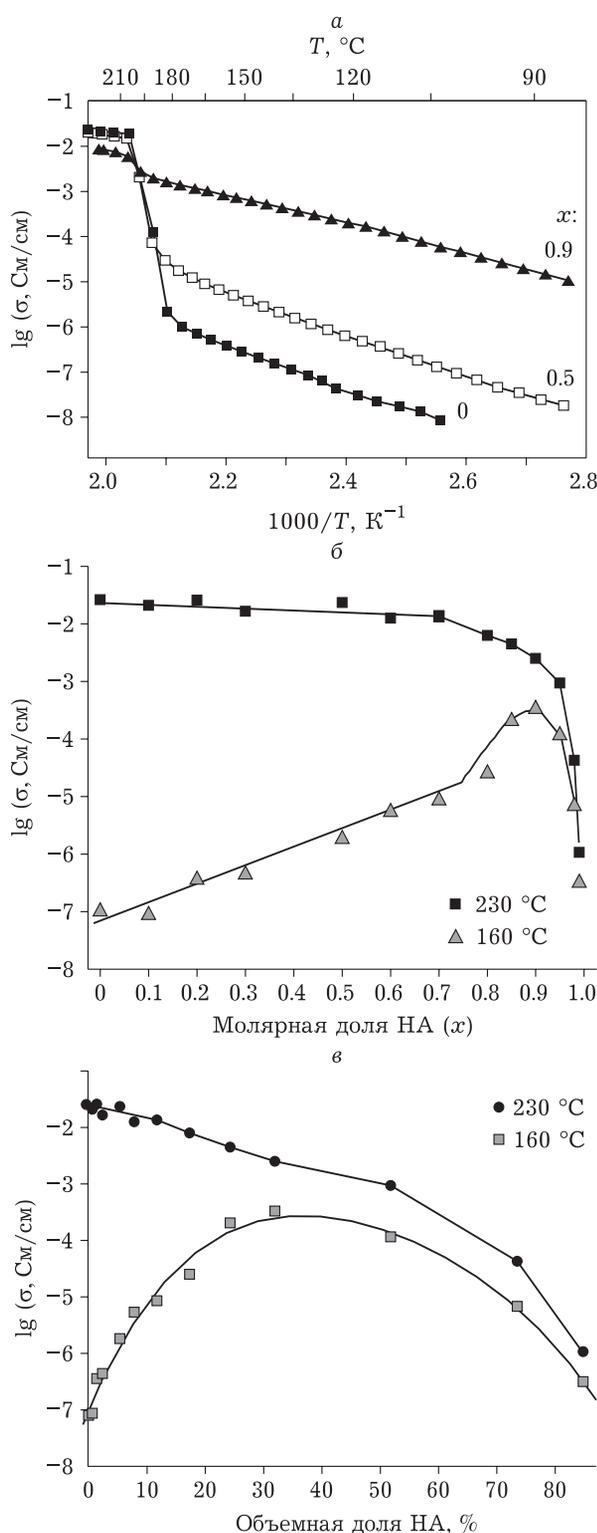


Рис 3. Температурная зависимость протонной проводимости (σ) композитов $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{HA}$ при $x = 0.9$ (32 об. % HA) и 0.5 (5.4 об. % HA) в сравнении с исходной солью ($x = 0$) (а); изотермы проводимости композитов в зависимости от молярной (б) и объемной доли HA (в). Обозн. см. рис. 1.

проводимости выделяются две области, относящиеся к суперпротонной и низкотемпературной фазам соли (рис. 3, а). Экспериментальные данные по НТ-протонной проводимости CsH_2PO_4 подчиняются закону Аррениуса с энергией активации ~ 0.9 эВ вследствие наличия сильной системы водородных связей, препятствующей переносу протона. На политерме проводимости композитных систем также выделяются два температурных диапазона со снижением энергии активации в НТ-области до 0.58 эВ ($x = 0.9$). Скачок проводимости вследствие суперионного фазового перехода существенно снижается и почти исчезает при $x = 0.9$. Протонная проводимость нанокомпозитов в высокотемпературной (ВТ) фазе составляет $1.3 \cdot 10^{-2}$ См/см при 235°C вплоть до $x = 0.7$, что близко к таковой для исходного образца CsH_2PO_4 из-за малой объемной доли HA (~ 11.7 об. %) (см. рис. 3, б). Гетерогенное допирование CsH_2PO_4 приводит к увеличению НТ-проводимости более чем на $1-3.5$ порядка в зависимости от состава. Проводимость НТ-фазы возрастает практически линейно на 2.5 порядка до $x = 0.7-0.8$ (см. рис. 3, б). При $x = 0.85-0.9$ происходит резкий рост протонной проводимости более чем на порядок, связанный с частичной аморфизацией соли и вкладом интерфейса в общую проводимость. Проводимость в НТ-области увеличивается за счет межфазного поверхностного взаимодействия, диспергирования и частичной аморфизации соли, проходит через максимум $\sigma = 10^{-3}$ См/см (180°C) при $x = 0.9$ (32 об. % HA) и снижается существенно при $x \geq 0.95$ (~ 55 об. % HA). При $x > 0.95$ объемная доля наноалмаза заметно превышает общий объем соли, и проводимость снижается за счет эффекта перколяции "проводник - изолятор". Изотерма проводимости от объемной доли характеризуется пологим максимумом в пределах $22-45$ об. % HA (см. рис. 3, в). Предел перколяции соответствует расчетному значению при равномерном распределении частиц соли и согласуется с данными для композитов на основе кислых солей [17, 33, 34]. Характер зависимости проводимости свидетельствует о высоких значениях энергии адгезии соли к наноалмазу и означает, что высокодисперсная неоксидная добавка является эффективной матрицей для CsH_2PO_4 . Исследуемые нанокомпозиты демонстрируют наибольший рост проводимости CsH_2PO_4 из ранее изученных систем с оксидными или солевыми матрицами. Снижение скачка проводимости при суперионном фазовом переходе, уменьшение размера частиц и аморфизация соли, вероятно, связаны с изменением системы водородных связей.

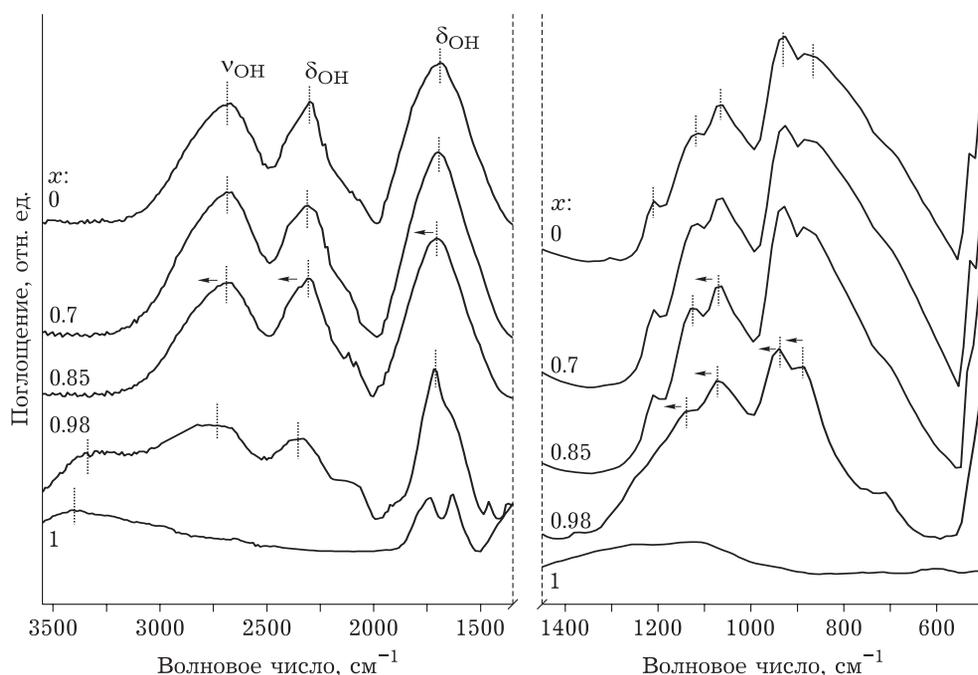


Рис. 4. ИК-спектры композитов $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{HA}$ при $x = 0.7, 0.85, 0.98$ в сравнении с CsH_2PO_4 ($x = 0$) и HA ($x = 1$). Обозн. см. рис. 1.

Очевидно, что поверхностные функциональные группы нанодиамаза играют важную роль в формировании композитов и в их свойствах. ИК-Фурье спектры CsH_2PO_4 , HA и композитов $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{HA}$ представлены на рис. 4. Полосы поглощения (п. п.) CsH_2PO_4 и HA соответствуют литературным данным [36–39]. Широкая полоса валентных колебаний (ν_{OH}) в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3200 см^{-1} и п. п. при $1620\text{--}1640\text{ см}^{-1}$, относящиеся к деформационным колебаниям, проявляются в спектрах HA как от адсорбированных молекул воды, так и от групп O-H , ковалентно связанных с поверхностью. Полосы поглощения при 1742 см^{-1} в спектрах HA относятся к карбонильным группам ($\nu_{\text{C=O}}$). Широкую п. п. $1000\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ обычно относят к колебаниям OH , C-O-H , C=C и $-\text{C-O-C}-$ групп. ИК-спектр CsH_2PO_4 разделен на два диапазона волновых чисел: $2800\text{--}1700$ и $1300\text{--}600\text{ см}^{-1}$. Интенсивные п. п. первого диапазона соответствуют валентным и обертонам деформационных колебаний OH -групп, участвующих в водородных связях (см. рис. 4, а). Второй интервал волновых чисел относится преимущественно к валентным колебаниям тетраэдров группы PO_4 (см. рис. 4, б). Интенсивные п. п. для CsH_2PO_4 от 2800 до 1500 см^{-1} соответствуют системе сильных водородных связей. Полосы поглощения, соответствующие CsH_2PO_4 , остаются в нанокompозитах и уширяются с ро-

стом молярной доли HA . Как и данные РФА, результаты ИК-спектроскопии подтверждают стабильность структуры соли в нанокompозитах. При малом содержании HA наблюдаются лишь незначительные изменения п. п., и до $x = 0.8$ положение полосы $\nu_{\text{O-H}}$ (2685 см^{-1}) практически не меняется в спектре композитов, а при $x = 0.98$ смещается в сторону более высокой частоты ($\sim 2744\text{ см}^{-1}$). Аналогично п. п. ($\delta_{\text{O-H}}$) при 2301 см^{-1} смещается до 2351 см^{-1} при $x = 0.98$. Полоса 1690 см^{-1} смещается до 1699 см^{-1} при $x = 0.8$ и до $\sim 1716\text{ см}^{-1}$ при $x = 0.98$. Имеются незначительные изменения в частотах валентных колебаний P-O : п. п. ($\nu_{\text{P-O}}$) при 930 см^{-1} смещается до $\sim 944\text{ см}^{-1}$ ($x = 0.98$); 870 см^{-1} смещается до 874 и 887 см^{-1} при $x = 0.85$ и 0.98 соответственно. Полоса поглощения 1064 см^{-1} сдвигается до 1069 см^{-1} ($x = 0.85$); п. п. 1120 см^{-1} – до 1124 и 1137 см^{-1} при $x = 0.85$ и 0.98 соответственно. Наблюдается сдвиг п. п. 1208 до 1212 см^{-1} при $x = 0.85$ и исчезновение полосы при $x = 0.98$. Эти изменения согласуются с уменьшением длины связей P-O , их усилением и ослаблением системы водородных связей в сравнении с исходной CsH_2PO_4 . Кроме того, широкая п. п. 3405 см^{-1} , характерная для $\nu_{\text{O-H}}$ HA , смещается в область меньших волновых чисел, с центром при 3338 см^{-1} ($x = 0.98$). Это означает, что протоны CsH_2PO_4 связываются с поверхностными OH -группами HA , обеспечивая повышенную адгезию с сохранением

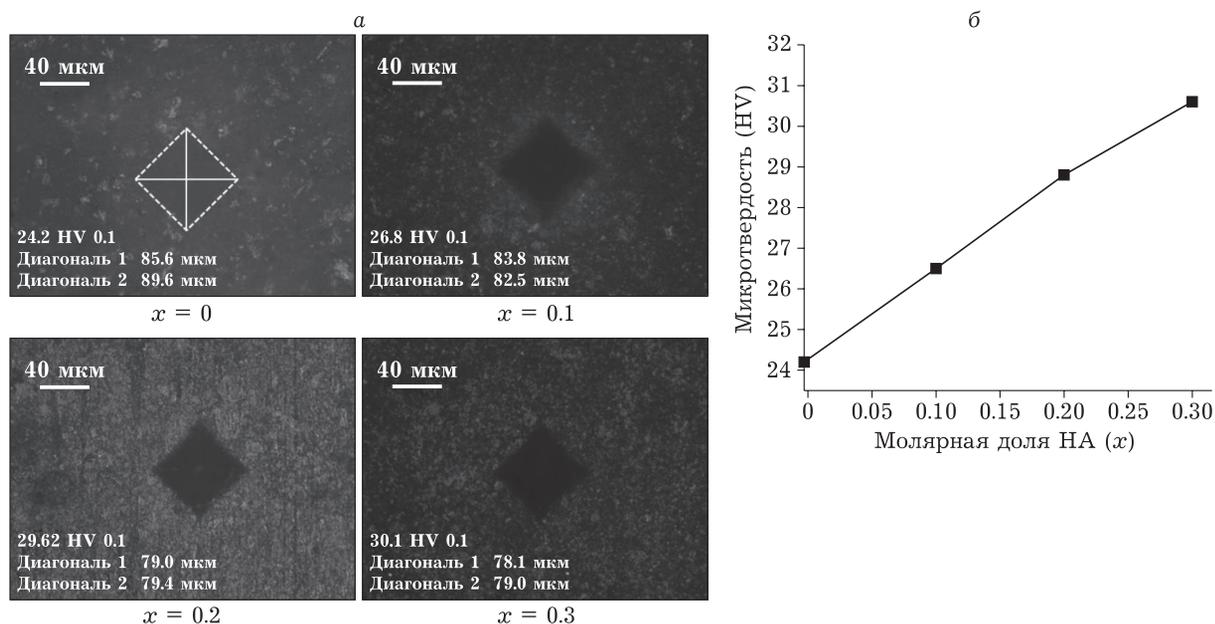


Рис. 5. СЭМ-изображения отпечатка индентора на поверхности мембраны CsH_2PO_4 и композитов $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{HA}$ различных составов (а); микротвердость (HV) композитов в зависимости от молярной доли НА (б). Обозн. см. рис. 1.

структуры соли. По данным ИК-спектроскопии, формирование композитов происходит при частичной сорбции протонов CsH_2PO_4 гидроксильными группами НА. В результате связывания исходной соли с поверхностью матрицы на границе раздела фаз образуется иная система водородных связей, приводящая к росту подвижности протонов. Это обеспечивает высокие значения адгезии и значительное увеличение проводимости. Таким образом, высокое значение НТ-проводимости нанокомпозита обусловлено связыванием протонов соли с ОН-группами матрицы НА при сохранении кристаллической структуры соли. Похожий композитный эффект наблюдался в протонных нанокомпозитах [10, 19, 33].

Повышенная твердость наноалмазов, безусловно, должна влиять на свойства изучаемых систем. Была проведена оценка механических характеристик композитов $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{HA}$ различных составов, сделанных в виде таблетки одной и той же толщины (1 мм) и плотности, близкой к теоретической. Тест на микротвердость методом Виккерса проводился при индентировании образца и усреднении данных по 22 точкам поверхности (рис. 5, а). Величина микротвердости для CsH_2PO_4 определена как $\text{HV} \sim 24$ (235.3 МПа), тогда как для композитных систем размер отпечатка индентора на поверхности мембран уменьшался и становился более выраженным, что связано с более высо-

кими значениями микротвердости материалов с ростом содержания НА (см. рис. 5, а). Показан рост микротвердости мембран, близкий к линейному (см. рис. 5, б), при увеличении молярной доли НА до $x = 0.1-0.3$ (0.62–2.46 об. % НА). Таким образом, механические свойства нанокомпозитных мембран значительно выше, чем CsH_2PO_4 даже при небольших долях НА за счет более высокой твердости наноалмазов.

Показано, что НА являются эффективной неоксидной добавкой, с помощью которой впервые получены высокопроводящие, термически и механически прочные протонные композиционные мембраны, перспективные для использования в среднетемпературных электрохимических устройствах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для улучшения электротранспортных, структурных и механических характеристик одной из наиболее перспективных протонных мембран CsH_2PO_4 впервые использована высокодисперсная неоксидная добавка – наноалмаз марки УДА-С, что позволило создать новый тип среднетемпературных композиционных протонных электролитов с высокой проводимостью. Показано, что композитная система характеризуется равномерным распределением компонентов. Дигидрофосфат цезия в нанокомпозитах существует в частично диспергированном (250 ± 20 нм)

и аморфном состоянии. Доля аморфизации соли возрастает с увеличением молярной доли НА, что приводит к сильным изменениям термодинамических характеристик соли, в частности, значимому снижению энтальпии суперионного фазового перехода. Гетерогенное допирование неоксидной добавкой приводит к значительному увеличению низкотемпературной проводимости вплоть до 3.5 порядков вследствие межфазного поверхностного взаимодействия; суперионная проводимость нанокompозитов остается близкой к индивидуальной соли CsH_2PO_4 ($\sim 10^{-2}$ См/см) вплоть до $x = 0.7$. Скачок проводимости при суперионном фазовом переходе существенно уменьшается, сглаживается и практически исчезает с ростом молярной доли НА. Проводимость нанокompозитов снижается лишь при $x > 0.95$ вследствие эффекта перколяции “проводник – изолятор”. Обнаружено, что механические свойства композитных систем, микротвердость по Виккерсу значительно улучшаются в сравнении с исходным CsH_2PO_4 даже при небольшой объемной доле добавки. С помощью ИК-Фурье спектроскопии показано, что механизм образования нанокompозиционных протонных систем обусловлен частичным связыванием протонов CsH_2PO_4 с поверхностными ОН-группами НА, вызывающим ослабление водородных связей соли. Наибольшее изменение степени кристалличности соли и величины проводимости в НТ-области при высоких значениях суперионной проводимости достигаются при $x = 0.9$ (32 об. % НА). Хотя нужно отметить, что введение незначительной доли НА ($x = 0.1-0.2$, это соответствует 0.62–1.4 об. %) значимо изменяет механические и морфологические характеристики соли и может быть использовано практически. Полученные результаты исследований композита $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{НА}$ являются классическими для понимания механизма образования нанокompозиционных систем и механизма переноса протона. Безусловно, они важны для создания среднетемпературных высокопроводящих мембран ТЭ нового поколения и электродных композиций среднетемпературных электрохимических устройств.

Первые эксперименты по созданию среднетемпературных ТЭ с мембранами из $0.9\text{CsH}_2\text{PO}_4-0.1\text{НА}$ и электродами из 30 мас. % Pt / C-Vulcan XC-72 показали разрядные характеристики ~ 100 мА/см², которые в основном определялись падением напряжения, связанным с высокой толщиной мембраны (0.5 мм). Совершенствование конструкции ТЭ и снижение толщины мембраны показывают перспективность дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00619).

Авторы выражают благодарность Ю. Е. Кунгурцеву за обработку данных сканирующей электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Uesu Y., Kobayashi J. Crystal structure and ferroelectricity of cesium dihydrogen phosphate CsH_2PO_4 // *Phys. Status Solidi A*. 1976. Vol. 34, No. 2. P. 475–481.
- 2 Matsunaga H., Itoh K., Nakamura E. X-Ray structural study of ferroelectric cesium dihydrogen phosphate at room temperature // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1980. Vol. 48, No. 6. P. 2011–2014.
- 3 Baranov A. I., Khiznichenko V. P., Sandler V. A., Shuvalov L. A. Frequency dielectric dispersion in the ferroelectric and superionic phases of CsH_2PO_4 // *Ferroelectrics*. 1988. Vol. 81, No. 1. P. 183–186.
- 4 Баранов А. И. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость (обзор) // *Кристаллография*. 2003. Т. 48, № 6. С. 1081–1107.
- 5 Boysen D. A., Uda T., Chisholm C. R. I., Haile S. M. High-performance solid acid fuel cells through humidity stabilization // *Science*. 2004. Vol. 303, No. 5654. P. 68–70.
- 6 Haile S. M., Chisholm C. R. I., Sasaki K., Boysen D. A., Uda T. Solid acid proton conductors: from laboratory curiosities to fuel cell electrolytes // *Faraday Discuss.* 2007. Vol. 134. P. 17–39.
- 7 Uda T., Haile S. M. Thin-membrane solid-acid fuel cell // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. Vol. 8, No. 5. P. A245–A246.
- 8 Taninouchi Y.-K., Uda T., Awakura Y., Ikeda A., Haile S. M. Dehydration behavior of the superprotonic conductor CsH_2PO_4 at moderate temperatures: 230 to 260 °C // *J. Mater. Chem.* 2007. Vol. 17, No. 30. P. 3182–3189.
- 9 Otomo J., Minagawa N., Wen C.-J., Eguchi K., Takahashi H. Protonic conduction of CsH_2PO_4 and its composite with silica in dry and humid atmospheres // *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 156, No. 3–4. P. 357–369.
- 10 Пономарева В. Г., Шутова Е. С., Лаврова Г. В. Электропроводность и термическая стабильность композитов $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4/x\text{SiP}_2\text{O}_7$ ($x = 0.2-0.7$) // *Неорган. материалы*. 2008. Т. 44, № 9. С. 1131–1136.
- 11 Singh D., Singh J., Kumar P., Veer D., Kumar D., Katiyar R. S., Kumar A., Kumar A. The influence of TiO_2 on the proton conduction and thermal stability of CsH_2PO_4 composite electrolytes // *S. Afr. J. Chem. Eng.* 2021. Vol. 37. P. 227–236.
- 12 Ponomareva V., Lavrova G. Controlling the proton transport properties of solid acids via structural and microstructural modification // *J. Solid State Electrochem.* 2011. Vol. 15, No. 2. P. 213–221.
- 13 Лаврова Г. В., Шутова Е. С., Пономарева В. Г., Дунюшкина Л. А. Протонная проводимость и межфазное взаимодействие в композитах $\text{CsH}_2\text{PO}_4-\text{SrZrO}_3$ // *Электрохимия*. 2013. Т. 49, № 7. С. 801–807.
- 14 Jensen A. H., Li Q., Christensen E., Bjerrum N. J. Intermediate temperature fuel cell using $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$ -based composite electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161, No. 1. P. F72–F76.
- 15 Anfimova T., Jensen A. H., Christensen E., Jensen J. O., Bjerrum N. J., Li Q. $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{NdPO}_4$ composites as proton conducting electrolytes for intermediate temperature fuel cells // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162, No. 4. P. F436–F441.

- 16 Ponomareva V. G., Lavrova G. V. New type of composite proton electrolytes based on CsH_2PO_4 synthesized by mechanical activation // *Mater. Today Proc.* 2019. Vol. 12. P. 9–12.
- 17 Мембраны и мембранные технологии / отв. ред. А. Б. Ярославцев М.: Науч. мир, 2013. С. 169–219.
- 18 Leal J. H., Martinez H., Martinez I., Price A. D., Goos A. G., Botez C. E. Stability of the superprotonic conduction of $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4/x\text{SiO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) composites under dry and humid environments // *Mater. Today Commun.* 2018. Vol. 15. P. 11–17.
- 19 Ponomareva V. G., Shutova E. S., Kovalenko K. A., Fedin V. P. New type of nanocomposite $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{-UiO-66}$ electrolyte with high proton conductivity // *Molecules.* 2022. Vol. 27, No. 23. Art. 8387.
- 20 Mateyshina Yu., Alekseev D., Uvarov N. The effect of the nanodiamonds additive on ionic conductivity of silver iodide // *Mater. Today Proc.* 2020. Vol. 25. P. 373–376.
- 21 Alekseev D. V., Mateyshina Yu. G., Komarov V. Yu., Sevast'yanova E. V., Uvarov N. F. Synthesis and characterization of solid composite electrolytes LiClO_4 – nanodiamond // *Mater. Today Proc.* 2020. Vol. 31. P. 576–579.
- 22 Долматов В. Ю., Веретенникова М. В., Марчуков В. А., Суцев В. Г. Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов // *Физика твердого тела.* 2004. Т. 46, № 4. С. 596–600.
- 23 Vul' A. Ya., Aleksenskiy A. E., Dideykin A. T. Detonation nanodiamonds: technology properties and applications // *Nanosciences and Nanotechnologies: Encyclopedia of Life Support Systems* / V. Kharkin, C. Bai, S. C. Kapitza, O. O. Awadelkarim (Eds.). Vol. 3. Oxford: Eolss Publishers, 2009. 419 p.
- 24 Ponomareva V. G., Bagryantseva I. N., Shutova E. S. Hybrid systems based on nanodiamond and cesium dihydrogen phosphate // *Mater. Today Proc.* 2020. Vol. 25. P. 521–524.
- 25 Сакович Г. В., Жарков А. С., Петров Е. А. Детонационные наноалмазы. Синтез. Свойства. Применение // *Нанотехнологии*, 2011. № 4. С. 53–61.
- 26 Greiner N. R., Phillips D. S., Johnson J. D., Volk F. Diamonds in detonation soot // *Nature.* 1988. Vol. 333, No. 6172. P. 440–442.
- 27 Mochalin V. N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Yu. The properties and applications of nanodiamonds // *Nat. Nanotechnol.* 2012. Vol. 7, No. 1. P. 11–23.
- 28 Qin J.-X., Yang X.-G., Lv C.-F., Li Y.-Z., Liu K.-K., Zang J.-H., Xun Y., Lin D., Shan C.-X. Nanodiamonds: synthesis, properties, and applications in nanomedicine // *Materials Des.* 2021. Vol. 210. Art. 110091.
- 29 Piña-Salazar E. Z., Sakai T., Ōsawa E., Futamura R., Kaneko K. Unusual hygroscopic nature of nanodiamonds in comparison with well-known porous materials // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. Vol. 549. P. 133–139.
- 30 Maier J. Composite electrolytes // *Mater. Chem. Phys.* 1987. Vol. 17, No. 5. P. 485–498.
- 31 Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во Сибирского отд-ния РАН, 2008. 257 с.
- 32 Ярославцев А. Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран // *Успехи химии.* 2009. Т. 78, № 11. С. 1094–1112.
- 33 Ponomareva V. G., Kovalenko K. A., Chupakhin A. P., Shutova E. S., Fedin V. P. CsHSO_4 – proton conduction in a crystalline metal–organic framework // *Solid State Ionics.* 2012. Vol. 225. P. 420–423.
- 34 Ponomareva V., Bagryantseva I., Dormidonova D., Uvarov N. Stabilization of the $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NHSO}_4$ high-temperature phase in new silica-based nanocomposite systems // *Molecules.* 2022. Vol. 27, No. 24. Art. 8805.
- 35 Okunev A. G., Mashukov M. Yu., Nartova A. V., Matveev A. V. Nanoparticle recognition on scanning probe microscopy images using computer vision and deep learning // *Nanomaterials.* 2020. Vol. 10, No. 7. Art. 1285.
- 36 Marchon B., Novak A. Vibrational study of CsH_2PO_4 and CsD_2PO_4 single crystals // *J. Chem. Phys.* 1983. Vol. 78, No. 5. P. 2105–2120.
- 37 Mitev D., Dimitrova R., Spassova M., Minchev Ch., Stavrev S. Surface peculiarities of detonation nanodiamonds in dependence of fabrication and purification methods // *Diamond Relat. Mater.* 2007. Vol. 16, No. 4–7. P. 776–780.
- 38 Jiang T., Xu K. FTIR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation // *Carbon.* 1995. Vol. 33, No. 12. P. 1663–1671.
- 39 Petit T., Puskar L., Dolenko T., Choudhury S., Ritter E., Burikov S., Laptinskiy K., Brzustowski Q., Schade U., Yuza-wa H., Nagasaka M., Kosugi N., Kurzyk M., Venerosy A., Girard H., Arnault J.-C., Osawa E., Nunn N., Shenderova O., Aziz E. F. Unusual water hydrogen bond network around hydrogenated nanodiamonds // *J. Phys. Chem. C.* 2017. Vol. 121, No. 9. P. 5185–5194.