

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 227–231

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 227–231

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-227-231>, EDN: ZVLIGL

Научная статья

УДК 544.6.018.462.42:544.6.018.47

## ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ $\text{CsH}_2\text{PO}_4$

Ю. Е. Кунгурцев, В. Г. Пономарева<sup>✉</sup>

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН  
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18*

**Кунгурцев Юрий Евгеньевич**, аспирант, младший научный сотрудник, [kungurcev@solid.nsc.ru](mailto:kungurcev@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0009-0005-3944-480X>

**Пономарева Валентина Георгиевна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, [ponomareva@solid.nsc.ru](mailto:ponomareva@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8661-5799>

**Аннотация.** Получены сравнительные данные по изучению влияния гетерогенной добавки наноалмаза на протон-проводящие свойства полимерных трёхфазных систем  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ /фтор-полимер/наноалмаз. В качестве фтор-полимеров использованы ультрадисперсный политетрафторэтилен и фторопласт Ф-42. Показано, что введение малых добавок наноалмаза ( $f_v = 0.6$  об.%) в состав полимерных электролитов приводит к повышению суперионной проводимости гибридных систем вследствие диспергирования соли, частичной аморфизации и более равномерного распределения.

**Ключевые слова:** дигидрофосфат цезия, наноалмаз, полимерные композиционные электролиты, протонная проводимость

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-23-00619. Авторы благодарят кандидата химических наук О. В. Елькина (Вятский государственный университет), кандидата химических наук А. В. Кузьмина (Вятский государственный университет) за предоставленные образцы полимеров.

**Для цитирования:** Кунгурцев Ю. Е., Пономарева В. Г. Протонная проводимость модифицированных полимерных мембран на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 227–231. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-227-231>, EDN: ZVLIGL

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### Proton conductivity of modified polymeric membranes based on $\text{CsH}_2\text{PO}_4$

Yu. E. Kungurtsev, V. G. Ponomareva<sup>✉</sup>

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences  
18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

**Yurii E. Kungurtsev**, [kungurcev@solid.nsc.ru](mailto:kungurcev@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0009-0005-3944-480X>

**Valentina G. Ponomareva**, [ponomareva@solid.nsc.ru](mailto:ponomareva@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8661-5799>

**Abstract.** Comparative data on the effect of the heterogeneous nanodiamond additive on the proton-conducting properties of polymer three-phase systems ( $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ /fluoropolymer/nanodiamond) were obtained. Ultradispersed polytetrafluoroethylene and fluoroplast-42 (F-42) were used as fluoropolymers. It was shown that the introduction of small nanodiamond additives ( $f_v = 0.6$  vol.%) into the polymer electrolytes led to an increase in the superionic conductivity of hybrid systems due to the dispersion of salt, its partial amorphization and the more uniform distribution.

**Keywords:** cesium dihydrogen phosphate, nanodiamond, nanocomposite electrolytes, proton conductivity

**Acknowledgments.** The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 23-23-00619. The authors are grateful to Cand. Sci. (Chem.) Oleg V. Elkin (Vyatka State University) and Cand. Sci. (Chem.) Anton V. Kuzmin (Vyatka State University) for the providing the polymer samples.

**For citation:** Kungurtsev Yu. E., Ponomareva V. G. Proton conductivity of modified polymeric membranes based on CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 227–231 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-227-231>, EDN: ZVLIGL

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Перспективным электролитом для среднетемпературных топливных элементов (ТЭ) является дигидрофосфат цезия, обладающий высокой проводимостью  $\sigma = 6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при температурах выше 230°C [1–3]. Несмотря на высокие значения протонной проводимости, CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> имеет ряд недостатков, таких как наличие фазового перехода, растворимость в воде и др. Создание протонных мембран при введении полимеров, таких как ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ), фторопласт-42 (Ф-42) с высокой термической стабильностью, позволяет устранить некоторые недостатки, создать высокопроводящие полимерные электролиты [4–6]. Введение гетерогенных добавок – один из способов улучшения распределения частиц соли. Перспективным представляется получение трёхфазных систем на основе CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/фтор-полимер/наноалмаз (НА) и изучение влияния гетерогенных добавок на протон-проводящие свойства мембраны.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были получены и исследованы композиционные электролиты (1 – x) CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>–x фтор-полимер (x = 0.156 для композита с Ф-42 и x = 0.145 УПТФЭ, где x – объёмные доли) и тройные системы, в которых доля НА составляла 0.6 об.% (при характеристике количества вещества полимеров применялась молярная масса его молекулярного звена). Для полимерных композитных систем типа (1 – x) CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>–x УПТФЭ изучение проводилось в широком диапазоне составов. Использовались наноалмазы

с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г, полученные детонационным методом производства (ФНПЦ «Алтай», г. Бийск, Россия). Удельную поверхность НА определяли по изотерме адсорбции азота методом БЭТ на газосорбционном анализаторе Quantochrome Autosorb iQ (Quantochrome, США) при 77 К. Смесь CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, полимера и НА тщательно, многократно перемешивалась и измельчалась в керамической ступке. Используя одноосное прессование (300 МПа), удалось получить образцы в виде таблеток с толщиной 0.5–1 мм; в качестве электродов использовалось мелкодисперсное серебро.

Протонная проводимость мембран CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/фтор-полимер и CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/фтор-полимер/НА измерялась в ячейке проточного типа, в которую подавался аргон, проходящий через барботер с водой, нагретой до 70°C (p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.3 атм, расход газа 50 мл/мин) для предотвращения разложения CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Расход аргона регулировался с помощью устройства формирования потоков газовых смесей УФПГС-4 автоматизированной системы подачи газа («Современное лабораторное оборудование», Новосибирск, Россия). Проводимость измерялась в режиме «охлаждение» в диапазоне температур 100–250°C со скоростью 1°C/мин. Измерения сопротивления электролитов были выполнены на анализаторе импеданса Р-5Х (ООО «Элинс», Россия) в диапазоне частот 0.1 Гц – 500 кГц. Значения электропроводности мембран рассчитаны по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{l}{Z \cdot S},$$

где  $Z$  – значения сопротивления для образца, Ом;  $l$  – толщина, см;  $S$  – площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Протонные мембраны на основе дигидрофосфата цезия и фтор-полимеров характеризуются более низкими электротранспортными свойствами, чем исходная соль, вследствие перколяционного эффекта «проводник-изолятор», но достаточно высокими значениями проводимости ( $5 \cdot 10^{-3}$ – $10^{-2}$  См/см) для использования в среднетемпературных ТЭ [4, 5].

Для того чтобы сделать распределение частиц кислой соли в полимерной матрице более равномерным, а частицы мелкодисперсными и однородными по размеру, предложено использовать наноалмаз (НА). Ранее было показано, что НА, полученные детонационным методом, являются эффективной неоксидной добавкой для получения нанокомпозиционных систем [7, 8]. НА имеют трехслойную структуру и состоят из кристаллического алмазного ядра размером 4–6 нм, покрытого графеноподобной углеродной оболочкой толщиной ~1.0 нм, и поверхностного слоя, имеющего функциональные кислородсодержащие группы. В работе [8] были детально исследованы электротранспортные, структурные, морфологические характеристики, проведен анализ механических свойств нанокомпозиционных систем  $(1-x)$  CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>– $x$  НА в широкой области составов ( $x$  – мольная доля,  $x = 0$ –0.99).

В зависимости от состава нанокомпозиции распределение соли по поверхности матрицы НА изменялось в широких пределах – от крупных агломератов частиц вплоть до монослоя частиц – и достигало предела перколяции «проводник-изолятор» при определенном соотношении компонентов для системы  $(1-x)$  CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>– $x$  НА (50 об.% НА). При этом низкотемпературная протонная проводимость композитов значительно возрастала (на 3.5 по-

рядка величины), в то время как суперионная оставалась неизменной вплоть до высоких содержаний добавки ( $x = 0.7$ ) (рис. 1). CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> сохраняет кристаллическую структуру P2<sub>1</sub>/m в широком диапазоне составов, а степень ее аморфизации усиливалась с увеличением мольной доли НА. Влияние добавки наноалмаза существенно сказывалось на росте механических свойств композитов. Показано, что введение малых количеств НА приводило к значимому снижению размера частиц соли и их стабилизации в нанокомпозитах. Если индивидуальная соль характеризовалась широким распределением частиц по размерам в пределах 1–10 мкм достаточно крупных частиц (рис. 2, а), то при ( $f_{vНА} = 0.6$ –1%) средний размер частиц CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в композитах существенно уменьшался и составлял  $\sim 300 \pm 20$  нм (рис. 2, б и рис. 3).

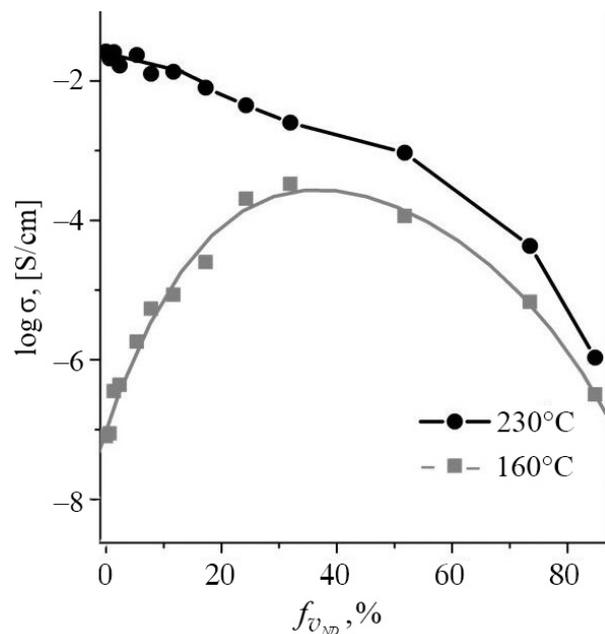
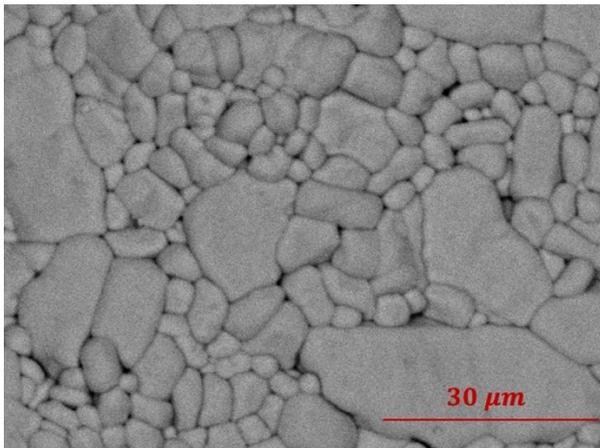


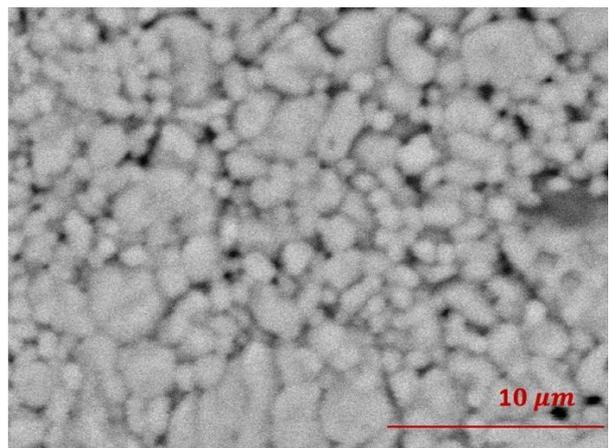
Рис. 1. Изотермы протонной проводимости CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/НА в зависимости от объемной доли наноалмаза

Fig. 1. The proton conductivity isotherms of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/ND depending on the volume fraction of nano-diamond

Значимое снижение размера частиц соли важно как для протонных мембран, так и введения ультрадисперсных частиц в элек-



a/a



б/б

Рис. 2. Микрофотографии CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (а), CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/НА (0.6 об.%) (б)

Fig. 2. The SEM photos of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (a), CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/ND (0.6 vol%) (b)

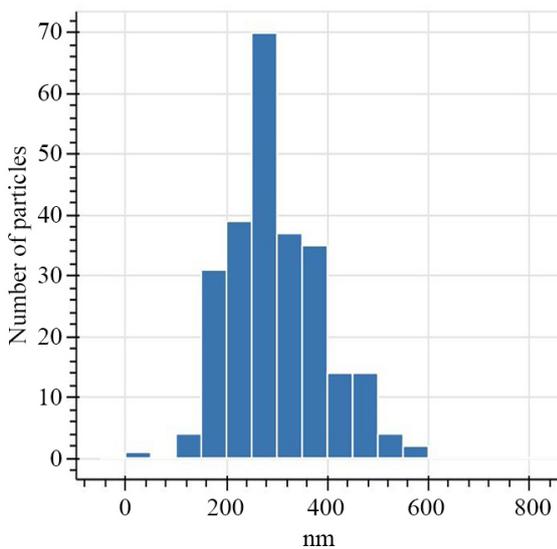


Рис. 3. Распределение частиц CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> по размерам в CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/НА

Fig. 3. The particle size distribution of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/ND

тродные композиции для ТЭ. Рассмотрим композиционные электролиты на основе CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> с ультрадисперсным УПТФЭ марки «Форум» с гидрофобизированными свойствами. В композитах CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/УПТФЭ/НА различных составов при введении ультрадисперсного наноалмаза (0.6 об.%) наблюдается улучшение электропроводности в суперионной области в сравнении с CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/УПТФЭ. С увеличением

объемной доли УПТФЭ в композите эффект влияния добавки НА проявляется более значительно (рис. 4). Значения проводимости увеличиваются до двух раз, что говорит о положительном влиянии введенного НА на электротранспортные характеристики гибридных мембран. Показано, что структура соли CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в гибридных полимерных композитах сохраняется при значительной доле диспергирования и аморфизации соли [8].

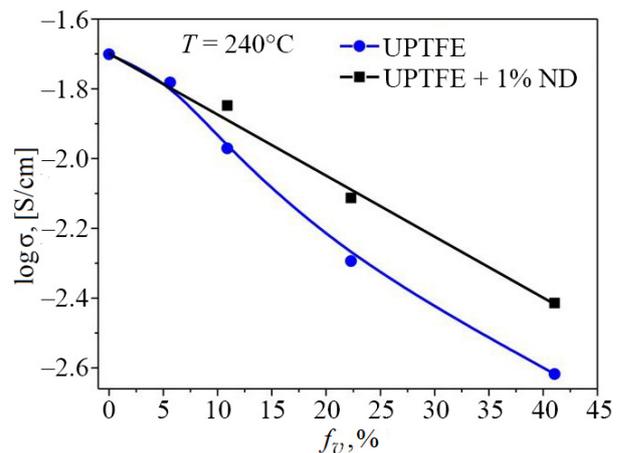


Рис. 4. Зависимость протонной проводимости высокотемпературной фазы CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/УПТФЭ и CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/УПТФЭ/НА от объемной доли полимерной добавки в композите при 240°C

Fig. 4. The dependence of the proton conductivity of the high-temperature phase of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/UPTFE and CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/UPTFE/ND on the volume concentration of the polymer additive in the composite at 240°C

Значения протонной проводимости композитов ( $2 \cdot 10^{-2}$  См/см) сохраняются неизменными при длительной изотермической выдержке образцов при 240°C.

При введении в другие полимерные композитные мембраны  $(1 - x)$  CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>– $x$  Ф-42 0.6% НА наблюдается увеличение значений протонной проводимости в низкотемпературной фазе и высокотемпературной области в 2 раза (с 3.5 до 7 мСм/см) (рис. 5). Изменение проводимости, по-видимому, связано с уменьшением размеров частиц кислой соли вследствие добавления мелкодисперсной добавки, более равномерным ее распределением и увеличением площади контактов между кристаллитами дигидрофосфата цезия в CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Ф-42/НА.

Таким образом, допирование композитов на основе дигидрофосфата цезия, Ф-42 и УПТФЭ нанодiamondом улучшает электротранспортные свойства протон-проводящей мембраны в супер-ионной области. Эффект роста супер-протонной проводимости, наблюдаемый

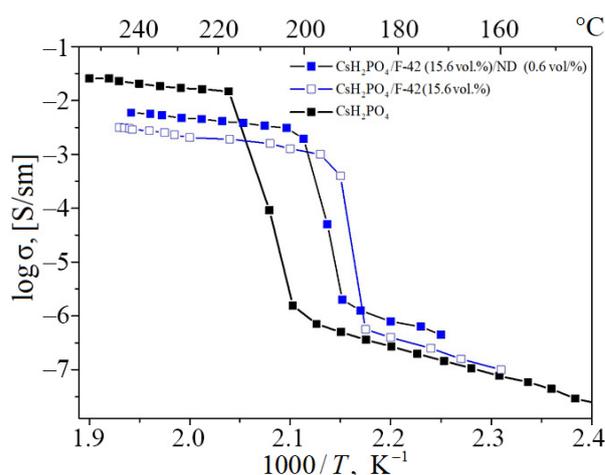


Рис. 5. Температурные зависимости протонной проводимости для CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Ф-42 и CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Ф-42/НА  
Fig. 5. The temperature dependences of the proton conductivity for CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/F-42 and CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/F-42/ND

для полимерных композитных систем CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/УПТФЭ, CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Ф-42 при введении НА, является оригинальным и важным с точки зрения снижения затрат на омические потери при использовании мембраны в электрохимических устройствах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Haile S. M., Chisholm I C. R., Sasaki K., Boyse-nand D. A., Uda T. Solid acid proton conductors: From laboratory curiosities to fuel cell electrolytes. *Faraday Discussions*, 2007, vol. 134, pp. 17–39. <https://doi.org/10.1039/b604311a>
- 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, pp. 68–70. <https://doi.org/10.1126/science.1090920>
- Colodrero R. M. P., Olivera-Pastor P., Cabeza A., Bazaga-García M. Properties and applications of metal phosphates and pyrophosphates as proton conductors. *Materials*, 2022, vol. 15, iss. 4, article no. 1292. <https://doi.org/10.3390/ma15041292>
- Bagryantseva I. N., Ponomareva V. G., Lazareva N. P. Proton-conductive membranes based on CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and ultra-dispersed Polytetrafluoroethylene. *Solid State Ionics*, 2019, vol. 329, pp. 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.11.010>
- Bagryantseva I., Ponomareva V., Kungurtsev Y. High-Conductive CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> Membranes with

PVDF-Based Polymers Additives. *Membranes*, 2023, vol. 13, no. 7, article no. 617. <https://doi.org/10.3390/membranes13070617>

6. Qing G., Kikuchi R., Takagaki A., Sugawara T., Oyama S. T. CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Epoxy Composite Electrolytes for Intermediate Temperature Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 169, pp. 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.089>

7. Mateyshina Y., Alekseev D., Uvarov N. The effect of the nanodiamonds additive on ionic conductivity of silver iodide. *Materials Today Proceedings*, 2019, vol. 25, pp. 373–376. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.094>

8. Ponomareva V., Bagryantseva I., Shutova E. Novel nanocomposite systems based on cesium dihydrogen phosphate: Electrotransport structural, morphological and mechanical characteristics. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, vol. 162, article no. 112256. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112256>

Поступила в редакцию 16.10.2024; одобрена после рецензирования 11.11.2024; принята к публикации 11.11.2024  
The article was submitted 16.10.2024; approved after reviewing 11.11.2024; accepted for publication 11.11.2024