

УДК 544.6.018.42-16

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА ЦЕЗИЯ И ФТОРПОЛИМЕРОВ¹

© 2022 г. И. Н. Багрянцева^{a, b}, Ю. Е. Кунгурцев^{a, b}, Д. О. Дормидонова^a, В. Г. Пономарева^{a, *}^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.01.2022 г.

После доработки 28.01.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Проведено сравнительное исследование электротранспортных и механических свойств систем $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x$ фторполимер ($x = 0-0.25$ массовая доля), где в качестве полимерной добавки были исследованы ультрадисперсный политетрафторэтилен “Форум”, сополимер поливинилиденфторида и гексафторпропилена, сополимер политетрафторэтилена и поливинилиденфторида. Показано, что фторполимеры являются химически инертной и термически устойчивой матрицей для CsH_2PO_4 . В исследованных полимерных системах происходит снижение протонной проводимости относительно CsH_2PO_4 вследствие эффекта перколяции “проводник–изолятор”. Однако улучшение механических, гидрофобных свойств композитов делает их более перспективными по сравнению с чистой солью CsH_2PO_4 .

Ключевые слова: дигидрофосфат цезия, твердые электролиты, протонная проводимость, фторполимеры

DOI: 10.31857/S0424857022070052

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно возрастающий интерес к протон-проводящим материалам с высокими электротранспортными характеристиками в среднетемпературном диапазоне 200–400°C связан с возможностью их использования в различных электрохимических устройствах, в том числе в топливных элементах (ТЭ). Ряд кислых солей щелочных металлов $(\text{M}_n\text{H}_m(\text{AO}_4)_p$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$; $\text{A} = \text{S}, \text{Se}, \text{P}, \text{As}$) при повышенных температурах существует в суперионных фазах с динамически разупорядоченной сеткой водородных связей, обеспечивающей высокую протонную проводимость [1]. CsH_2PO_4 обладает наиболее высокой протонной проводимостью ($\sim 6 \times 10^{-2}$ См/см) среди солей данного семейства [2, 3], что позволяет использовать соединение в качестве протонной мембраны в среднетемпературных топливных элементах [4, 5]. Твердокислотные топливные элементы (Solid Acid Fuel Cell – SAFC) на основе протонпроводящего электролита CsH_2PO_4 продемонстрировали высокие удельные значения мощности в среднетемпературном диапазоне ра-

бочих температур 200–250°C [6]. Среднетемпературный диапазон позволяет избежать сложных и дорогостоящих конструкционных материалов и использовать общепромышленные топлива за счет повышенной устойчивости электродов к воздействию примесей и более высокой скорости электродных процессов [7].

В настоящее время интенсивно развивается направление синтеза композиционных систем на основе CsH_2PO_4 с различными полимерными композициями [8–10]. Введение полимерной добавки позволяет получать тонкие гибкие мембраны, что способствует снижению омических потерь и газопроницаемости мембраны, а также приводит к улучшению ее прочностных и гидрофобных свойств. Полимерные добавки должны обладать высокой термической и химической устойчивостью в диапазоне рабочих температур CsH_2PO_4 , что значительно ограничивает возможности выбора полимеров. Фторполимеры, обладающие высокой термической устойчивостью и химической инертностью при высоких температурах, могут быть использованы в качестве полимерных матриц (см. табл. 1).

Повышенная прочность связи C–C между фторированными атомами углерода обеспечивает большую термическую устойчивость фторполимеров по сравнению с их углеводородными

¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

Таблица 1. Физико-химические свойства фторсодержащих полимеров

Тип фтор-полимера	Состав	Плотность, г/см ³	$T_{\text{плавл}}$, °C	$T_{\text{разл}}$, °C	F , мас. %
ПТФЭ	$-(C_2F_4)_n-$	2.12–2.2	>260	>415	76
ПВДФ	$-(C_2H_2F_2)_n-$	1.78	177	382–393	59.4
Ф-42	$-[CF_2-CF_2-CF_2-CH_2]_n-$	1.9–2.0	150–160	>360	69.5
СКФ-26	$[-CF_2-CH_2-CF_2-CF-(CF_3)-]_n$	1.83	250	320	66

аналогами [11, 12]. Вследствие высокого содержания фтора, фторполимеры, такие как политетрафторэтилен (ПТФЭ), поливинилиденфторид (ПВДФ), сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом Ф-42, а также фторкаучуки различного состава, например сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом (СКФ-26), обладают устойчивостью к действию многих агрессивных сред при длительном нагреве до высоких температур, а также негорючестью и гидрофобностью [13, 14]. Ранее были получены композиционные электролиты, представляющие физически диспергированные частицы CsH_2PO_4 в полимерной матрице ПВДФ [10]. Кристаллическая структура и термические свойства CsH_2PO_4 не были подвержены влиянию полимера, тогда как протонная проводимость снижалась пропорционально величине введенной непроводящей добавки [10]. Высокое содержание полимера улучшило механические свойства композитов. Так, для композиционного электролита с 30 мас. % ПВДФ прочность на разрыв составляла 7 МПа. Несмотря на более низкие значения относительно исходного ПВДФ (58 МПа), композитный электролит остается достаточно прочным для изготовления мембранно-электродных блоков.

В большинстве случаев гомополимеры (ПВДФ, ПТФЭ) обладают высокой степенью кристаллическости. Среди фторполимеров наиболее высокие значения характерны для ПТФЭ и его ультрадисперсной формы. Кристаллическая структура представляет гексагональную укладку зигзагообразных, скрученных в спирали цепей $(-CF_2-CF_2-)_n$ [15]. ПВДФ является полукристаллическим полимером, с содержанием аморфной фазы ~50%. Соплимеры характеризуются большей степенью беспорядка в макромолекуле и, как следствие, меньшей степенью кристаллическости. Ф-42 и фторкаучук СКФ-26 растворимы в кетонах, ДМФА, ДМСО. СКФ-26 обладает низкой газопроницаемостью и устойчивостью к старению при длительной работе при повышенных температурах с сохранением прочности и эластичности. В зависимости от содержания гексафторпропилена, ГФП, сополимеры ВДФ/ГФП могут иметь свойства эластомеров, либо термопластов [16]. Электрические свойства сополимера ВДФ/ГФП близки к ПВДФ, мало изменяются при изменении соотношения компо-

нентов. Все рассмотренные фторполимеры являются диэлектриками. Добавка данного типа полимеров неизбежно будет приводить к снижению протонной проводимости композитов вследствие эффекта перколяции в системах “проводник–изолятор”. Но улучшение механических, гидрофобных свойств композитов делает их более перспективными по сравнению с чистой солью CsH_2PO_4 и создает возможности более надежного сочленения компонентов мембранно-электродных блоков.

Детальные исследования фазового состава, электротранспортных свойств систем $(1-x)CsH_2PO_4-x$ фторполимер, где в качестве полимерных добавок были использованы УПТФЭ марки “Форум” и СКФ-26, представлены в работах [17, 18]. В данной работе основное внимание уделено изучению микротвердости полимерных композиционных электролитов на основе CsH_2PO_4 и фторполимеров (УПТФЭ, СКФ-26 и Ф-42), анализу данных и сравнению с протонной проводимостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенофазовый анализ образцов был проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance, (CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Исследование морфологии мембран и определение размера частиц соли в полимерной матрице было выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000.

Испытание на твердость по Виккерсу проводили на микротвердомере DuraScan 50 (EMCO-TEST, Австрия). Нагрузка составляла 0.5 кгс (4.9 Н) в течение 10 с. Измерения воспроизводились не менее 10 раз для каждого образца. Микротвердость оценивалась как отношение нагрузки к площади поверхности полученного пирамидального отпечатка. Изучение механических свойств необходимо проводить на таблетках толщиной 1 мм. Композиционные системы CsH_2PO_4 –УПТФЭ были получены твердофазным способом из-за нерастворимости УПТФЭ. Соответствующее количество компонентов длительно перемешивали и подвергали горячему прессованию при $T = 140^\circ\text{C}$ с образованием плотной таблетки. Для сополимеров ВДФ/ГФП и ВДФ/ТФЭ гибридные мембраны были получены путем перемешивания

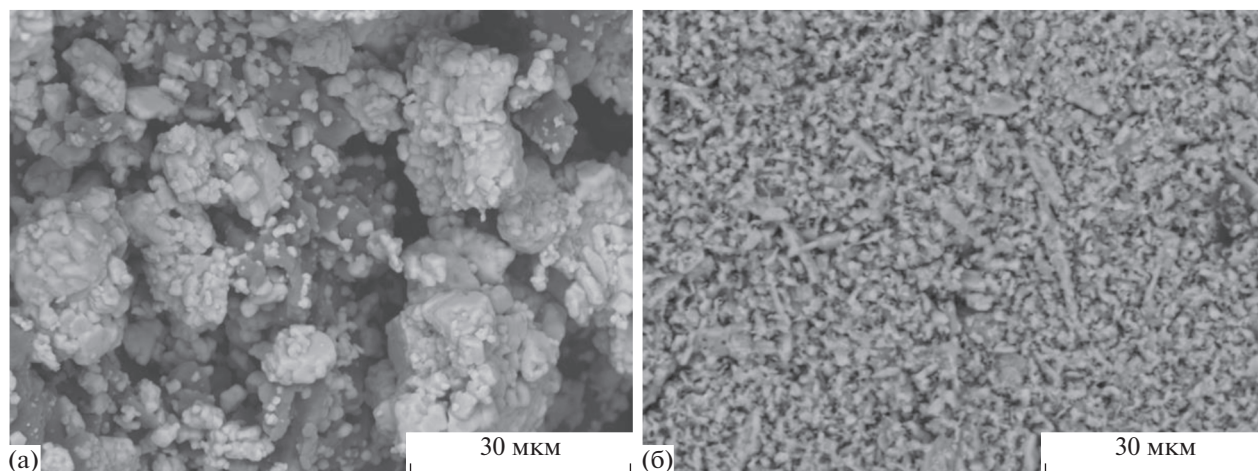


Рис. 1. Микрофотографии образца $0.85\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{--}0.15\text{СКФ-26}$, полученного в виде таблетки (а), пленки (б).

частиц соли CsH_2PO_4 с раствором полимера в подходящем растворителе (ацетон, ДМФА) с помощью ступки и пестика с последующей сушкой и одноосным прессованием сформированного порошка при 300 МПа в плотную таблетку. Относительная плотность полученных таблеток “ $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{--}$ полимер” составила $\sim 95\%$. Образцы были прогреты при температуре 240°C при парциальном давлении паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.3$ атм для образования композитных систем.

Протонная проводимость измерялась по двух-электродной схеме на переменном токе с помощью импедансметров Instek LCR-821 (диапазон частот от 12 Гц до 200 кГц) и Elns P-5X (0.1 мГц–0.5 МГц) в режиме охлаждения при изотермической выдержке при данной температуре в течение 20–30 мин. В качестве электродов использовано впрессованное мелкодисперсное серебро. Для предотвращения дегидратации CsH_2PO_4 в высокотемпературной области ($170\text{--}245^\circ\text{C}$) измерение протонной проводимости было выполнено при повышенном парциальном давлении паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.3$ атм, созданном с помощью пропускания аргона через барботер с водой при $T = 70^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Композиционные электролиты $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{--}x$ фторполимер были исследованы в диапазоне составов $x = 0\text{--}0.25$ (x – весовая доля). Объемная доля полимера не превышала при этом 0.4, поскольку протонная проводимость резко падает с увеличением доли добавки. Как было показано ранее, для гомогенизации суспензий и равномерного распределения компонентов может быть использована бисерная мельница с последующим нанесением пленок с помощью автоматического аппликатора, что позволяет получать прочные

мембраны заданной толщины [17]. Получение тонких прочных пленок, 50–80 мкм, для данных систем возможно при весовой доле фторполимера не менее 0.15, поэтому для изучения механических свойств в широкой области составов были использованы плотные таблетки. По данным сканирующей электронной микроскопии, в синтезированных мембранах, полученных различными способами, удается достичь равномерного распределения компонентов, но размер частиц соли различен. Если в тонких полимерных мембранах, полученных при использовании бисерной мельницы, размер частиц не превышает 0.5–1 мкм, то в таблетированных образцах варьируется в пределах от 1 до 5 мкм (рис. 1).

По данным рентгенофазового анализа фаза CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) существует в полимерных композитах различного состава. С ростом массовой доли фторполимера происходит снижение интенсивности рефлексов соли, не пропорциональное массовой доле CsH_2PO_4 , связанное с диспергированием соли и ее частичной аморфизацией. При высокой доле полимерной добавки проявляется наиболее интенсивный рефлекс фторполимера (рис. 2), свидетельствующий о химической совместимости компонентов.

Характер температурной зависимости протонной проводимости полимерных систем $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{--}x$ фторполимер близок к исходной соли CsH_2PO_4 , где можно выделить две области с различными величинами проводимости и энергией активации вследствие наличия суперионной перехода (рис. 3). С увеличением доли полимерной добавки происходит практически линейное снижение проводимости в высокотемпературной области, но различающееся для разных типов полимерной добавки, что связано с введением непроводящего

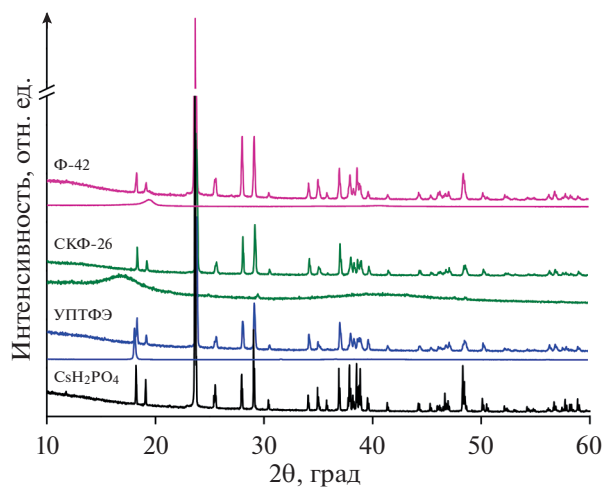


Рис. 2. Данные РФА для систем $(1 - x)\text{CsH}_2\text{PO}_4 - x$ фторполимер ($x = 0.15$) и исходных полимеров.

компонента и эффектом перколяции “проводник–изолятор”.

Изотермы проводимости композиционных систем $(1 - x)\text{CsH}_2\text{PO}_4 - x$ фторполимер в зависимости от объемной доли полимера при температуре 240°C представлены на рис. 4а. Наименьшее снижение протонной проводимости композитов с ростом доли добавки проявляется в системах CsH₂PO₄–УПТФЭ и СКФ-26. Несмотря на снижение протонной проводимости, вызванное введением непроводящей добавки, значения в суперионной области остаются достаточно высокими ($\sim 5 \times 10^{-3}$ См/см при $T = 240^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.3$ атм) и стабильными во времени (рис. 4б).

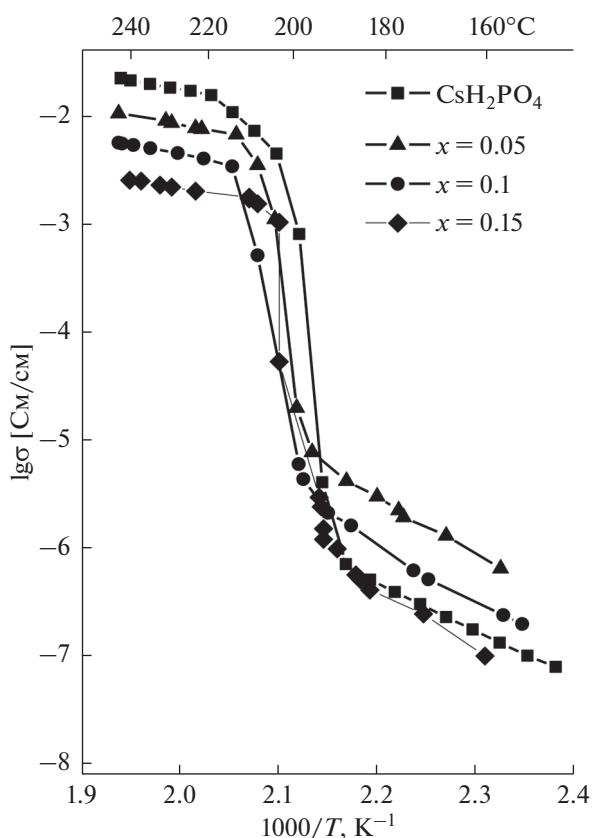


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости системы $(1 - x)\text{CsH}_2\text{PO}_4 - x$ СКФ-26.

В то же время высокое содержание полимерной матрицы обеспечивает гибкость мембраны, улучшение ее прочностных характеристик, увеличение гидролитической стабильности. Было

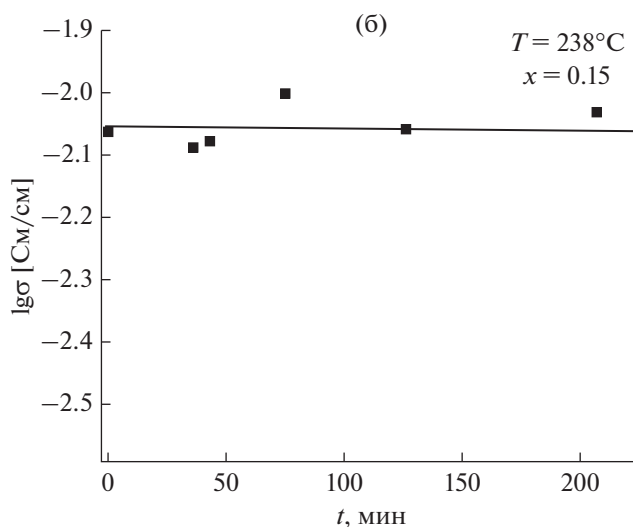
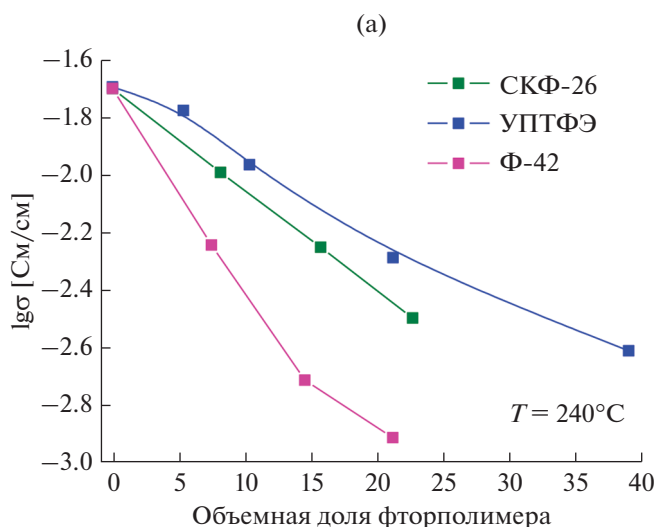


Рис. 4. Изотермы проводимости (а) композиционных систем $(1 - x)\text{CsH}_2\text{PO}_4 - x$ фторполимер при температуре 240°C, 0.3 атм Н₂О; изотермическая выдержка (б) при $T = 238^\circ\text{C}$ для $0.85\text{CsH}_2\text{PO}_4 - 0.15\text{УПТФЭ}$.

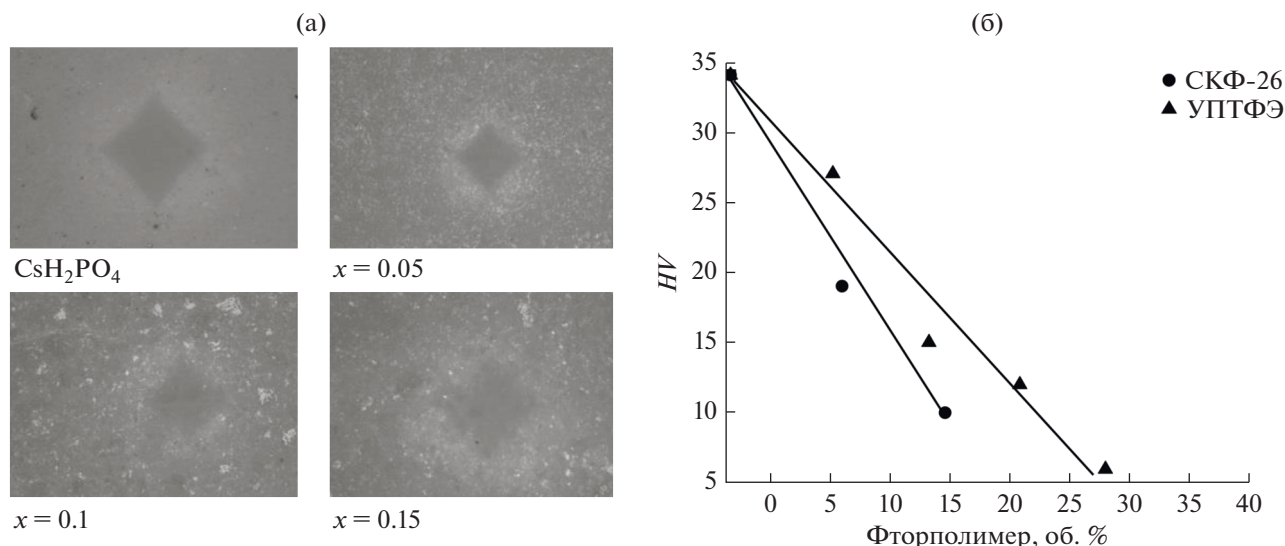


Рис. 5. Микрофотографии отпечатка индентора на поверхности композитов $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{УПТФЭ}$ (а); микро- твердость по Виккерсу для полимерных композиционных электролитов $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x$ фторполимер (б).

показано, что с увеличением массовой доли полимера микротвердость по Виккерсу, HV , снижается (рис. 5а), что говорит об увеличении способности мембран противостоять пластической деформации (рис. 5б). Закономерность снижения микротвердости в гибридных мембранах коррелирует со значениями твердости по Бринеллю для исходных полимеров ($\text{СКФ-26} < \text{УПТФЭ} < \text{Ф-42}$) [11, 16]. Кроме того, высокое содержание фтора в полимерах приводит к улучшению гидрофобных свойств мембран, что делает исследуемые композиционные полимерные электролиты перспективными для использования в качестве протонпроводящих мембран в среднетемпературном диапазоне. Для тонкопленочных электролитов с учетом оптимизации методов получения мембран с равномерным распределением ультрадисперсных частиц соли возможно дальнейшее улучшение достигнутых характеристик. Составы композитов с долей полимерного компонента в пределах $x = 0.1-0.2$ являются наиболее значимыми для дальнейшего совершенствования и использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для гибридных соединений $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x$ фторполимер ($x = 0-0.25$) механическая прочность зависит от типа полимера и достигает наиболее высоких значений для СКФ-26. Для гибридных соединений с ростом массовой доли полимера способность противостоять пластической деформации повышается. Однако, высокое содержание непроводящего компонента приводит к снижению суперионной проводимости вследствие эффекта перколяции “проводник–изолятор”. Исследованные компо-

зиционные полимерные электролиты при оптимальном сочетании протонной проводимости, механической прочности и гидрофобности являются перспективными для использования в качестве протонпроводящих мембран в среднетемпературном диапазоне.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-00298.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов, А.И., Шувалов, Л.А., Шагина, Н.М. Суперионная проводимость и фазовые переходы в кристаллах CsHSO_4 и CsHSeO_4 . *Письма в ЖЭТФ*. 1982. Т. 36(11). С. 381.
2. Uesu, Y. and Kobayashi, J., Crystal-structure and ferroelectricity of cesium dihydrogen phosphate CsH_2PO_4 , *Physica Status Solidi A-Applied Research*, 1976, vol. 34(2), p. 475.
3. Baranov, A.I., Khiznichenko, V.P., Sandler, V.A., and Shuvalov, L.A., Frequency dielectric-dispersion in the ferroelectric and superionic phases of CsH_2PO_4 , *Ferroelectrics*, 1988, vol. 81, p. 1147.
4. Uda, T. and Haile, S.M., Thin-membrane solid-acid fuel cell, *Electrochem. Lett.*, 2005, vol. 8, p. 245.
5. Boysen, D.A., Uda, T., Chisholm, C.R.I., and Haile, S.M., High performance solid acid fuel cells through humidity stabilization, *Science*, 2004, vol. 303, p. 68.

6. Haile, S.M., Chisholm, C.R.I., Sasaki, K., Boysen, D.A., and Uda, T., Solid acid proton conductors: from laboratory curiosities to fuel cell electrolytes, *Faraday Discuss.*, 2007, vol. 134, p. 17.
7. Uda, T., Boysen, D.A., Chisholm, C.R.I., and Haile, S.M., Alcohol fuel cells at optimal temperatures, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, p. A261.
8. Qing, G., Kikuchi, R., Takagaki, A., Sugawara, T., and Oyama, S.T., CsH₂PO₄/epoxy composite electrolytes for intermediate temperature fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 169, p. 219.
9. Navarrete, L., Yoo, C.-Y., and Serra, J.M., Comparative Study of Epoxy-CsH₂PO₄ Composite Electrolytes and Porous Metal Based Electrocatalysts for Solid Acid Electrochemical Cells, *Membranes*, 2021, vol. 11, p. 196.
10. Qing, G., Kikuchi, R., Takagaki, A., Sugawara, T., and Oyama, S.T., CsH₂PO₄/polyvinylidene fluoride composite electrolytes for intermediate temperature fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, F451.
11. Логинов, Б.А. *Удивительный мир фторполимеров*. М., 2009, 168 с. [Loginov, B.A., *Udivitel'nyu mir ftorpolimerov* (in Russian), М., 2009, 168 p.]
12. Нудельман, З. *Фторкаучуки: основы, переработка, применение*. М.: ООО ПИФ РИАС, 2007. 384 с. [Nudel'man, Z.N., *Ftorkauchuki: osnovy, pererabotka, primeneniye* (in Russian), М.: ООО ПИФ РИАС, 2007, 384 p.]
13. Nunes-Pereira, J., Ribeiro, S., Ribeiro, C., Gombek, C.J., Gama, F.M., Gomes, A.C., Patterson, D.A., and Lanceros-Mendez, S., Poly(vinylidene fluoride) and copolymers as porous membranes for tissue engineering applications, *Polymer Testing*, 2015, vol. 44, p. 234.
14. Fu, Y., Hou, M., Xu, H., Hou, Z., Ming, P., Shao, Z., and Yi, B., Ag-polytetrafluoroethylene composite coating on stainless steel as bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources*, 2008, vol. 182, p. 580.
15. Bouznik, V.M., Kirik, S.D., Solovyov, L.A., and Tsvetnikov, A.K., A crystal structure of ultra-dispersed form of polytetrafluoroethylene based on X-ray powder diffraction data, *Powder Diffract.*, 2004, vol. 19, p. 219.
16. Drobny, J.G., *Technology of fluoropolymers*, 2nd ed., Taylor & Francis Group, LLC, 2009, 227 p.
17. Bagryantseva, I.N., Ponomareva, V.G., and Lazareva, N.P., Proton-conductive membranes based on CsH₂PO₄ and ultra-dispersed polytetrafluoroethylene, *Solid State Ionics*, 2019, vol. 329, p. 61.
18. Bagryantseva, I.N., Ponomareva, V.G., and Khusnutdinov, V.R., Intermediate temperature proton electrolytes based on cesium dihydrogen phosphate and poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), *J. Mater. Sci.*, 2021, vol. 56, p. 14196.