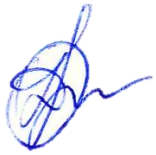
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи



Дормидонова Дарья Олеговна

КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА ЦЕЗИЯ

1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
Кандидат химических наук
Багрянцева Ирина Николаевна

Новосибирск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……..4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР…….15
1.1. Топливные элементы……..15
1.2. Кислые соли щелочных металлов как протонные проводники…….21
1.2.1. Механизм протонного транспорта в кислых солях……26
1.3. Композитные электролиты на основе CsH_2PO_4……...……31
1.3.1. Методы модификации твердых протонных проводников…….31
1.3.2. Основные закономерности, характерные для протонных композитов с высокодисперсными оксидами ……...32
1.3.3. Композитные полимерные мембраны на основе фторсодержащих полимеров……..34
1.4. Катализаторы для среднетемпературных топливных элементов……..46
1.4.1. Подходы к синтезу Pt/C электрокатализаторов……..55
1.4.2. Управление размером наночастиц Pt с целью повышения активной площади поверхности……...57
1.5. Методы получения мелкодисперсных частиц CsH_2PO_4…….58
1.6. Заключение к главе 1…….61
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ……....64
2.1. Материалы……...64
2.2. Синтез композиционных электролитов……65
2.3. Способы синтеза Pt/ОУНТ катализаторов……...……66
2.4. Методика измерения микротвердости (испытания по Виккерсу)…….67
2.5. Определение массовой доли металлов методом термогравиметрии…….67
2.6. Методики изучения структуры материалов…….…68
2.6.1. Рентгенофазовый анализ ……..…..……..……68
2.6.2. Электронная микроскопия…….……...69
2.6.3. Инфракрасная спектроскопия……..70
2.7. Электрохимические методы исследований……..70

2.7.1. Циклическая вольтамперометрия……70
2.7.2. Импедансная спектроскопия……73
2.8. Экспериментальный стенд для испытания топливных элементов……74
2.9. Методика сборки мембранно-электродного блока……..……...76
ГЛАВА 3. КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА ЦЕЗИЯ И ФТОРПОЛИМЕРОВ……...……79
3.1. Композитные электролиты на основе дигидрофосфата цезия и фторполимера СКФ-260В……..79
3.1.1. Синтез композитных электролитов в виде пленок……87
3.2. Сравнение механических и электротранспортных свойств композитов CsH_2PO_4 с полимерами СКФ-260В и СКФ-26……....90
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ CsH_2PO_4 ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЭ……..….94
4.1. Синтез субмикронных частиц дигидрофосфата цезия методом бисерного измельчения……...94
ГЛАВА 5. СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ Pt НА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ……..……..……100
5.1. Синтез наноразмерных частиц Pt на одностенных углеродных нанотрубках ……...100
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ…….……..105
6.1. Испытания ТЭ с электродами на основе Pt/C (PM40)…….…..105
6.2. Испытания ТЭ с катодами на основе Pt/ОУНТ…….....107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ……109
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ ……..111
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ……...112

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Современный этап развития мировой энергетики характеризуется активным поиском альтернативных источников энергии, способных обеспечить снижение выбросов парниковых газов и уменьшить зависимость от ископаемого топлива. Водородная энергетика рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений развития мировой энергетики, а топливные элементы (ТЭ) — как ключевые электрохимические устройства для эффективного преобразования химической энергии водорода в электрическую [1, 2].

Среди различных типов ТЭ особый интерес представляют среднетемпературные системы, работающие в интервале 200–300 °C. Этот температурный диапазон занимает уникальное положение: он позволяет избежать жестких требований к чистоте водорода, характерных для низкотемпературных ТЭ (<100 °C), и одновременно отказаться от дорогостоящих конструкционных материалов, необходимых для высокотемпературных топливных элементов (>500 °C). В результате открывается возможность использовать более широкий спектр топлив, включая водород с примесями CO, метанол и даже углеводороды, что критически важно для практического внедрения водородной энергетики в транспортном и стационарном секторах [2].

Одним из наиболее перспективных классов электролитов для среднетемпературных ТЭ являются кислые соли щелочных металлов, в частности дигидрофосфат цезия CsH_2PO_4. Это соединение демонстрирует уникальное свойство — суперпротонный фазовый переход при 231°C, сопровождающийся скачком протонной проводимости на несколько порядков (до 10^{-2} См·см$^{-1}$) [3]. CsH_2PO_4 обладает высокой термической стабильностью в увлажнённой атмосфере при парциальном давлении паров воды $p(H_2O) \sim 0{,}3$ атм, устойчивостью к широкому спектру примесей топлива, включая CO (до 20 %), что недостижимо для низкотемпературных систем с полимерной мембраной (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell) [4]. Эти свойства делают его привлекательным кандидатом для создания мембран топливных элементов на основе кислых солей. Однако создание

мембран на основе дигидрофосфата цезия осложняется его недостаточными механическими свойствами.

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в области топливных элементов с электролитами на основе кислых солей (SAFC − Solid Acid Fuel Cells) за последние два десятилетия, существуют фундаментальные ограничения, препятствующие их широкому практическому применению. В частности, одним из основных недостатков является низкая механическая прочность и хрупкость электролитов из чистого CsH_2PO_4, что ограничивает возможность изготовления тонких (менее 100 мкм) газоплотных мембран. Кроме того, для формирования эффективной трёхфазной границы «катализатор–электролит–газ» в катодном слое требуются высокие загрузки платины (~2 мг·см$^{-2}$) [5, 6], что увеличивает стоимость и снижает конкурентоспособность таких систем по сравнению с коммерческими PEMFC. Также серьёзной проблемой является отсутствие эффективных и масштабируемых методов получения мелкодисперсных частиц CsH_2PO_4 (менее 200 нм), необходимых для формирования высокоразвитой трёхфазной границы в электродных композициях [7, 8].

Решение этих проблем требует комплексного подхода, включающего разработку новых композитных электролитных материалов с улучшенными механическими свойствами, создание эффективных методов получения субмикронных частиц CsH_2PO_4 для электродных композиций, а также оптимизацию структуры платиновых катализаторов на углеродных носителях для снижения загрузки платины без потери каталитической активности. Каждое из этих направлений является самостоятельной научной задачей, однако их совместное решение в рамках единой работы позволит системно подойти к созданию высокоэффективных мембранно-электродных блоков для среднетемпературных водородных ТЭ.

Таким образом, разработка композитных электролитов на основе CsH_2PO_4 для среднетемпературных водородных топливных элементов, сочетающих высокую протонную проводимость, механическую прочность и химическую стабильность, а также электродных систем, обладающих эффективной трёхфазной

границей, является актуальной научно-технической задачей, имеющей как фундаментальное, так и практическое значение для развития водородной энергетики.

Все это обусловливает актуальность темы настоящего исследования. Актуальность темы диссертационной работы подтверждена также поддержкой Российского научного фонда (грант: № 21-73-00298).

Степень разработанности темы исследования

Кислые соли щелочных металлов, включая CsH_2PO_4, известны как класс протонных проводников с 1980-х годов. В 1982 году Барановым и Шуваловым был обнаружен суперионный фазовый переход в $CsHSO_4$ и $CsHSeO_4$, сопровождающийся скачком проводимости на несколько порядков [9]. Впоследствии было установлено, что CsH_2PO_4 при 231 °C переходит в высокопроводящую кубическую фазу с протонной проводимостью до 10^{-2} См·см$^{-1}$ [10]. Термическая стабильность соли в рабочих условиях обеспечивается контролем парциального давления водяного пара [11–13].

В 2004 году Haile с соавторами впервые продемонстрировали возможность использования CsH_2PO_4 в качестве электролита в среднетемпературном топливном элементе [14]. С этого момента ведутся активные работы по созданию композитных электролитов с улучшенными механическими свойствами. Показано, что введение полимера повышает прочность мембран, что было подтверждено исследованиями систем CsH_2PO_4 с полимерами: ПВДФ [15], эпоксидной смолой [16], СПЭЭК [17], поливинилбутиралем [18], а также фторполимерами Ф-42 [19], Ф-2М [20], СКФ-26 [21], СКФ-32 [22]. Однако систематические данные о композитах с СКФ-260В — фторкаучуком с разветвлённой структурой и эфирными группами отсутствуют.

Для электродных композиций требуется получение субмикронных частиц CsH_2PO_4 (100–200 нм), поскольку уменьшение размера частиц снижает поляризационное сопротивление катода [8, 23]. В настоящее время основные используемые методы — осаждение в присутствии ПАВ, электрораспыление, распылительная сушка — либо не обеспечивают требуемого размера, либо

приводят к загрязнению продукта. Традиционное измельчение в шаровой мельнице даёт широкое распределение частиц по размерам. Применение бисерной мельницы для CsH_2PO_4 ранее систематически не исследовалось.

В области катализаторов для топливных элементов с электролитами на основе кислых солей перспективным является использование субмикронных частицы Pt на одностенных углеродных нанотрубках (Pt/ОУНТ), обеспечивающих высокую активность при сниженной загрузке Pt. Для контроля размера и равномерности распределения наночастиц Pt по поверхности углеродного носителя в процессе синтеза широко применяют стабилизирующие добавки, в частности поливинилпирролидон (ПВП). Однако влияние ПВП на морфологию и электрохимические характеристики наночастиц платины на одностенных углеродных нанотрубках для электродных композиций SAFC остается недостаточно изученным.

Таким образом, несмотря на значительное число работ, посвящённых CsH_2PO_4 и композитам на его основе, остаются нерешёнными вопросы, связанные с созданием тонких газоплотных мембран с высокими механическими и транспортными характеристиками, разработкой эффективных методов получения частиц CsH_2PO_4 субмикронного размера для электродных композиций, а также оптимизацией состава и структуры Pt/ОУНТ содержащих электрокатализаторов для катодных слоёв SAFC.

Целью настоящей работы являлась разработка композитных электролитов и электродных систем на основе дигидрофосфата цезия (CsH_2PO_4) и их испытание в среднетемпературных водородных топливных элементах (200–300°C).

В соответствии с поставленной целью, были сформулированы **следующие задачи:**

1. Синтезировать композитные полимерные электролиты состава $(1–x)CsH_2PO_4$–xСКФ-260В и исследовать их фазовый состав, морфологию, протонную проводимость, термическую и механическую стабильность. Определить оптимальный диапазон составов, обеспечивающий сочетание высокой проводимости и механической прочности.

2. Провести сравнительное исследование механических и электротранспортных свойств композитов CsH_2PO_4 с фторполимерами СКФ-260В и СКФ-26 для выявления оптимальной полимерной матрицы.
3. Разработать метод получения субмикронных частиц CsH_2PO_4 (100–200 нм) с использованием бисерной мельницы, обеспечивающий узкое распределение по размерам и сохранение кристаллической структуры соли, для последующего применения в составе электродных композиций.
4. Синтезировать наноразмерные частицы Pt на одностенных углеродных нанотрубках методом химического восстановления в жидкой фазе, изучить влияние поливинилпирролидона на размер и морфологию наночастиц Pt.
5. Изготовить мембранно-электродные блоки (МЭБ) на основе разработанных композитных электролитов и электродных композиций, исследовать их электрохимические свойства в составе лабораторного топливного элемента.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые синтезированы композитные полимерные электролиты $(1–x)CsH_2PO_4–x$СКФ-260В (x = 0,05-0,70, x-массовая доля) и исследованы их фазовый состав, морфология, протонная проводимость, термическая и механическая стабильность. Показано, что структура CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) сохраняется в композитах с СКФ-260В, при этом наблюдается диспергирование и частичная аморфизация соли, обусловленные межфазным взаимодействием. Установлено, что композиты состава $0,9CsH_2PO_4–0,1$СКФ-260В демонстрируют высокую протонную проводимость ($\sim10^{-2}$ См·см$^{-1}$ в суперионной области) и длительную изотермическую стабильность при T = 235 °C и $p(H_2O) = 0,3$ атм.
2. Проведено сравнительное исследование влияния фторполимеров СКФ-260В и СКФ-26 на электротранспортные и механические свойства композитных электролитов на основе CsH_2PO_4. Показано, что, несмотря на близкую химическую природу, полимеры различаются по характеру межфазного взаимодействия с солью: наличие эфирных групп в СКФ-260В приводит к более выраженному ослаблению сетки водородных связей соли и, как следствие, к более высоким значениям протонной проводимости композитов по сравнению

с СКФ-26 при одинаковом содержании полимера.

3. Разработан метод получения субмикронных частиц CsH_2PO_4 (менее 200 нм) с узким распределением по размерам с использованием бисерной мельницы. Показано, что механическая обработка не влияет на кристаллическую структуру соли ($P2_1/m$), её высокую протонную проводимость (~$1{,}8\cdot10^{-2}$ См·см$^{-1}$ при 235 °C) и термическую стабильность в составе электродных композиций после выдержки при рабочих температурах ТЭ.
4. Синтезированы Pt/ОУНТ катализаторы методом химического восстановления в присутствии поливинилпирролидона (ПВП) и без него. Установлено, что использование ПВП позволяет получать наночастицы Pt с более узким распределением по размерам (основная доля частиц 2,5–3,5 нм) и более равномерным распределением по поверхности углеродных нанотрубок по сравнению с образцами, полученными в отсутствие стабилизатора.
5. Впервые изготовлены и исследованы мембранно-электродные блоки на основе композитного электролита $0{,}93CsH_2PO_4$–0,07СКФ-260В с электродными композициями, содержащими Pt/C и Pt/ОУНТ. Показана принципиальная работоспособность разработанных материалов в составе лабораторного топливного элемента при 238 °C: достигнуты значения ЭДС 0,95 В, максимальной плотности тока 345 мА·см$^{-2}$ и пиковой удельной мощности 59 мВт·см$^{-2}$ (для системы с Pt/ОУНТ). Продемонстрирована стабильность работы ТЭ в потенциостатическом режиме.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

При выполнении настоящей диссертационной работы получены результаты, которые могут быть использованы при дальнейшей разработке композитных электролитов и электродных систем на основе кислых солей щелочных металлов. Определены условия синтеза композитных полимерных электролитов на основе дигидрофосфата цезия и фторкаучука СКФ-260В, в том числе, в виде тонких пленок. Также разработан метод получения субмикронных частиц CsH_2PO_4 с использованием бисерной мельницы. Выявлены пути модифицирования

электродных композиций на основе Pt/C и Pt/ОУНТ для использования в среднетемпературных водородных топливных элементах. Показана возможность применения разработанных композитных электролитов и электродных композиций в мембранно-электродных блоках твердокислотных топливных элементов.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включала в себя этапы получения композитных электролитов и электродных материалов, а также комплексное изучение их кристаллической структуры, морфологии, механических и электрохимических свойств. В настоящей работе композитные полимерные электролиты на основе CsH_2PO_4 и фторкаучука СКФ-260В были получены методом механического смешения с последующим одноосным прессованием, а тонкоплёночные мембраны — методом ленточного литья. Субмикронные частицы CsH_2PO_4 синтезированы с использованием бисерной мельницы в среде изопропанола. Катализаторы Pt/ОУНТ получены методом химического восстановления в жидкой фазе. Для улучшения электрохимических характеристик электродные композиции получали механическим смешением мелкодисперсного CsH_2PO_4 с коммерческим катализатором Pt/C (PM40) и синтезированными Pt/ОУНТ.

Полученные материалы были охарактеризованы с использованием рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрического анализа. Механические свойства оценивали методом измерения микротвердости по Виккерсу. Электрохимические свойства были изучены с применением методов импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии (ЦВА), гальваностатических и потенциостатических измерений. Испытания мембранно-электродных блоков проводили на специально сконструированном лабораторном стенде с контролируемыми температурой и влажностью газовых потоков.

Положения, выносимые на защиту:

1. Композитные полимерные электролиты $(1–x)CsH_2PO_4–x$СКФ-260В ($x=0,05–0,10$) сочетают высокую протонную проводимость и улучшенные механические

свойства; для состава x = 0,10 разработан способ получения тонкоплёночных мембран методом ленточного литья.

2. Наличие эфирных групп в СКФ-260В обуславливает межфазное взаимодействие и, как следствие, высокую протонную проводимость композитов CsH_2PO_4 по сравнению с системами на основе СКФ-26 при одинаковом содержании полимера.
3. Измельчение в бисерной мельнице позволяет получать субмикронные частицы CsH_2PO_4 (~100-200 нм) с сохранением кристаллической структуры и высокой протонной проводимости.
4. Мембранно-электродные блоки, состоящие из композитного электролита $0,93CsH_2PO_4$–0,07СКФ-260В и катодной композиции с Pt/ОУНТ, обеспечивают работоспособность лабораторного топливного элемента с пиковой удельной мощностью выше, чем с Pt/C катализаторами.

Степень достоверности результатов

Научная достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, а также их согласованностью. Экспериментальные данные были получены с использованием комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов: рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрического анализа, циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии. Результаты, полученные различными независимыми методами, непротиворечивы и хорошо согласуются с известными литературными данными для аналогичных материалов.

Апробация результатов

Основные результаты работы были представлены на следующих российских и международных конференциях: VII Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (28–30 апреля 2021 г., Новосибирск, Россия); 1-ая, 2-ая, 3-ая, 4-ая, 5-ая и 6-ая школы молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы,

материалы, технологии» (2021–2026 гг., Новосибирск, Киров, Россия); 16-е и 17-е Совещания с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (ФПИТТ-2022, 2024 гг., Черноголовка, Россия); International conference «Ionic transport in organic and inorganic membranes» (22–27 мая 2023 г., Сочи, Россия); IV Международная конференция «Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования – HTSSC–2024» (2–4 июля 2024 г., Новосибирск, Россия); International conference «Ionic transport in organic and inorganic membranes» (25–30 мая 2025 г., Сочи, Россия); XII Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (21–22 мая 2026 г., Алматы, Казахстан).

Личный вклад автора

Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены поиск и анализ литературных данных, синтез композитных полимерных электролитов на основе CsH_2PO_4 и фторполимеров СКФ-260В и СКФ-26, получение субмикронных частиц CsH_2PO_4 с использованием бисерной мельницы, синтез Pt/ОУНТ катализаторов методом химического восстановления в жидкой фазе, а также сборка и испытание мембранно-электродных блоков в составе лабораторного топливного элемента.

Автором лично проведена обработка дифракционных данных и уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда, выполнена интерпретация данных сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрического анализа, а также анализ температурных зависимостей протонной проводимости по данным импедансной спектроскопии. Автором выполнена обработка циклических вольтамперограмм, а также интерпретация электрохимических характеристик топливных элементов.

Обработка и обсуждение полученных результатов, как и написание научных статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ. Термогравиметрические измерения были выполнены к.х.н. Герасимовым К.Б. (ИХТТМ СО РАН), дифракционные исследования были выполнены к.х.н. Макаровой С.В и к.х.н. Подгорновой О.А. (ИХТТМ СО РАН), измерения

микротвердости были выполнены к.х.н. Уткиным А.В. (ИХТТМ СО РАН), исследования образцов методом просвечивающей электронной микроскопии были проведены к.х.н. Ищенко А.В. (ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» НГУ), циклические вольтамперограммы были получены Криводубским Д.П. и к.х.н. Алексеенко А.А. (ЮФУ, Ростов-на-Дону).

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 19 работ, в том числе, 5 статей в рецензируемых изданиях и 14 тезисов докладов российских и международных конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 132 страницах и содержит 42 рисунка, 6 таблиц и список литературы из 172 наименований.

Диссертационная работа выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (лаборатория ионики твердого тела) при поддержке Российского научного фонда (грант № 21–73-00298).

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю к.х.н. Багрянцевой И.Н. за руководство, постановку задачи, помощь в проведении экспериментальных работ и обсуждении полученных результатов, а также д.х.н. Пономаревой В.Г., д.х.н. Уварову Н.Ф., д.х.н. Бохонову Б.Б., к.х.н. Макаровой С.В., к.х.н. Герасимову К.Б., к.х.н. Подгорновой О.А., к.х.н. Уткину А.В., к.х.н. Тимаковой Е.В. и Фроленковой А.Д. за неоценимую помощь на протяжении всей работы. Отдельная благодарность Кислицину Ю.В и Маримонову И.Ю. за техническое обслуживание лабораторного оборудования, используемого при проведении испытаний среднетемпературных топливных элементов.

Автор признателен сотрудникам лаборатории ионики твердого тела ИХТТМ СО РАН к.х.н. Матейшиной Ю.Г. и Шутовой Е.С. за помощь и поддержку.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Топливные элементы

В эпоху поиска технологических путей борьбы с мировым энергетическим кризисом топливные элементы могут сыграть значительную роль, особенно в системах с возобновляемыми источниками энергии. Они сочетают возможность быстрой заправки, подобно двигателям внутреннего сгорания, с прямым преобразованием химической энергии в электрическую, подобно аккумуляторам. Кроме того, их эффективность не ограничена циклом Карно, что имеет место в двигателях внутреннего сгорания. В результате получается технология с множеством преимуществ, которая способна оказать влияние как на стационарное, так и на мобильное производство электроэнергии [1, 2].

Топливный элемент представляет собой электрохимическое устройство, в котором химическая энергия топлива преобразуется в электрическую за счёт пространственного разделения полуреакций окисления и восстановления, протекающих на электродах. Это разделение достигается с помощью твердого электролита — мембраны, проводящей ионы, но блокирующей поток электронов. Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется анодом, а электрод, на котором происходит восстановление окислителя (например, кислорода) — катодом. В результате электроны, высвобождающиеся на аноде при окислении топлива (например, водорода), вынуждены проходить через внешнюю цепь к катоду, создавая электрический ток. Одновременно с этим через электролит происходит перенос ионов (например, протонов), замыкающий электрохимическую цепь [2]. На катоде протоны, электроны (поступившие из внешней цепи) и кислород воздуха взаимодействуют с образованием воды. Суммарная реакция процесса, протекающего в ТЭ, описывается уравнением 1.1.

В качестве конкретного примера на Рисунке 1 приведена схема водород-кислородного топливного элемента с протон-проводящей мембраной.

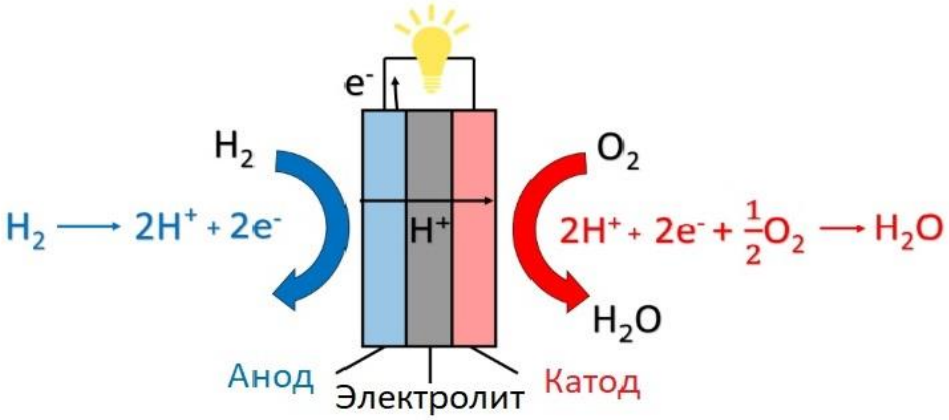


Рисунок 1 – Схема топливного элемента H_2/O_2 с протонпроводящей мембраной, отображающая полуреакции, происходящие на каждом электроде

Суммарная реакция топливного элемента эквивалентна реакции горения водорода:

$$2H_{2(г.)} + O_{2(г.)} \rightarrow 2H_2O_{(г.)} \quad (1.1)$$

Понимание термодинамики топливного элемента необходимо для оценки принципиально достижимых характеристик различных электрохимических систем и для определения верхнего предела плотности электрической мощности. Используя свободную энергию Гиббса образования реакции, Δ_rG^0, можно рассчитать теоретическое напряжение на топливном элементе. Соотношение между электрохимическим потенциалом E^0 и свободной энергией Гиббса образования выражается уравнением Нернста (при стандартном давлении p^0=101,325 кПа) с помощью уравнения:

$$E^0(T) = -\frac{\Delta_r G^0(T)}{nF} \quad (1.2)$$

где n – количество перенесенных электронов в единицу реакции, а F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль). Δ_rG^0 (T = 298 K) = -237 кДж/моль; из уравнения (1.2) следует, что E^0 = 1,23В.

Поскольку реальный топливный элемент работает вне стандартных условий, изменение свободной энергии в рабочих условиях, ΔG, проявляется при

дополнительных переменных температуре и химической активности газов, участвующих в реакции (уравнение 1.3).

$$\Delta G = \Delta \mathrm{G}^0 + RTln\frac{\Pi a^{n_i}_{\text{продуктов}}}{\Pi a^{n_i}_{\text{реагентов}}} \tag{1.3}$$

где R – идеальная газовая постоянная, а n_i – стехиометрический коэффициент. В общем виде химическая активность газа может быть выражена через его парциальное давление. Соответственно, изменение свободной энергии для реакции (1.1) может быть выражено как:

$$\Delta G = \Delta \mathrm{G}^0 + RTln\frac{(pH_2O)^2}{(pH_2)^2(pO_2)} \tag{1.4}$$

Используя уравнение (1.2), уравнение (1.4) можно переписать следующим образом:

$$E = E^0 - \frac{RT}{4F}ln\frac{(pH_2O)^2}{(pH_2)^2(pO_2)} \tag{1.5}$$

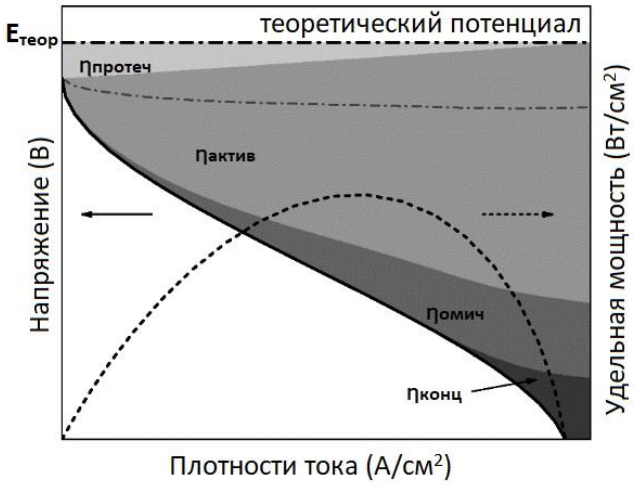
Полученное выражение, так называемый равновесный или теоретический потенциал Нернста, позволяет рассчитать максимальное напряжение, получаемое для данного топливного элемента.

В идеальном топливном элементе это напряжение должно быть постоянным независимо от того, какой ток потребляется из элемента. Однако, на практике потенциал в топливном элементе ниже теоретического значения и дополнительно снижается при повышенном потреблении тока. Необратимые потери тем больше, чем выше ток, и проявляются в виде падения напряжения. Эти потери описываются как перенапряжения, то есть разница между теоретическим и экспериментально полученным потенциалом. Для описания падения напряжения в реальном топливном элементе учитывают три основных типа перенапряжений: активационное перенапряжение, обусловленное кинетикой электрохимических реакций; омическое перенапряжение, связанное с ионной и электронной

проводимостью в ячейке; и концентрационное перенапряжение, вызванное ограничениями массопереноса. Реальное напряжение при заданной плотности тока j выражается путем вычитания перенапряжений из потенциала Нернста.

$$E(j) = E_{\text{теор.}} - n_{\text{протеч.}} - n_{\text{актив.}} - n_{\text{омич.}} - n_{\text{конц.}} \quad (1.6)$$

Удельная мощность, создаваемая топливным элементом, является произведением напряжения и плотности тока (Рисунок 2). Из-за потерь напряжения производимая мощность при заданном количестве поданного топлива также снижается, то есть эффективность преобразования энергии уменьшается. Уменьшение перенапряжений имеет решающее значение для повышения общей производительности топливного элемента.



$\eta_{\text{протеч}}$ – потери из-за утечек газа через электролит или частичной электронной проводимости электролита;

$\eta_{\text{актив}}$ – потенциал активации в результате медленной кинетики реакции;

$\eta_{\text{омич}}$ – перенапряжение, обусловленное переносом ионов через электролит; соответствует линейному участку поляризационной кривой (омическое сопротивление);

$\eta_{\text{конц}}$ – потери при переносе массы при высоком токе в результате истощения реагентов на электродах быстрее, чем они поступают.

Рисунок 2 – Схематическое изображение кривой поляризации топливного элемента с вкладами различных перенапряжений [2]

Улучшение морфологии электродов и использование более эффективного катализатора могут увеличить скорость электрохимической реакции, происходящей на электродах, и снизить активационный избыточный потенциал. Достаточная пористость структуры электрода также важна для минимизации

потерь массопереноса и обеспечения достаточного количества реагентов и постоянного удаления продуктов с активных участков. Снижения омического избыточного потенциала, связанного с ионной проводимостью через электролит, можно достичь путем уменьшения толщины мембраны.

Из рисунка 2 видно, что наибольшим источником потерь избыточного потенциала является медленная кинетика на электродах ($\eta_{актив}$). $\eta_{протеч}$ можно минимизировать достаточной изоляцией электродных пространств и выбором электролита, являющегося чистым ионным проводником с высокой плотностью и низкой пористостью. $\eta_{омич}$ можно рассчитать как;

$$\eta_{\text{омич}} = jR = j\frac{L}{\sigma} \tag{1.7}$$

где L – толщина электролита, σ – протонная проводимость и j – плотность тока. Следовательно, омические потери могут быть сведены к минимуму за счет изготовления максимально тонких электродов, предотвращающих утечку. Потенциал активации (η_{act}) связан со скоростью, с которой на электродах могут протекать полуреакции, и часто выражается как:

$$j = j_0\left[e^{-\frac{\alpha\eta F}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha)\eta F}{RT}}\right] \approx j_0 e^{\frac{\alpha\eta F}{RT}} \tag{1.8}$$

Данное приближение справедливо для больших активационных перенапряжений $\eta_{акт}$. Здесь j_0 — ток обмена, который протекает при нулевом перенапряжении (в состоянии равновесия), а α — коэффициент переноса, характеризующий электрохимическую активность при ненулевом перенапряжении и принимающий значения от 0 до 1. Для увеличения электрохимического тока, генерируемого электродами, необходимо повышение коэффициента переноса и тока обмена. Однако коэффициент переноса практически не поддаётся регулированию, поскольку определяется свойствами самого материала. Ток обмена, определяющий плотность тока, одинаково протекающего в прямом и обратном направлениях при равновесии, может быть увеличен за счёт: (1) повышения концентрации реагентов, (2) увеличения температуры, (3) увеличения числа реакционных центров и (4) снижения энергетического барьера реакции путём использования

соответствующего катализатора. Последние два способа могут быть реализованы путём подбора каталитического материала и оптимизации морфологии электрода.

Выбор материала электролита ограничен диапазоном температур, в котором он сохраняет стабильность и обеспечивает достаточную ионную проводимость. Именно поэтому топливные элементы принято классифицировать по типу используемой мембраны, который, в свою очередь, определяет рабочий температурный интервал устройства. Это приводит к тому, что топливные элементы с более низкой температурой обеспечивают транспорт ионов меньшего размера, такие как протоны, в то время как топливные элементы с более высокой температурой позволяют транспортировать более объемные ионы, такие как кислород [2]. Сравнение наиболее распространенных топливных элементов в зависимости от используемого электролита представлено в таблице 1 [2].

В общем случае, исходя из диапазона рабочих температур, топливные элементы могут быть разделены на низкотемпературные (< 200 °C) и высокотемпературные (> 500 °C). Для низкотемпературных топливных элементов характерны высокие требования к чистоте водорода вследствие отравления платинового катализатора примесями (в частности, CO). Более низкие рабочие температуры обуславливают замедленную кинетику электродных реакций. С другой стороны, высокотемпературные ТЭ менее портативны, имеют длительное время выхода на рабочий режим, более дорогие вспомогательные компоненты и конструкционные материалы. Топливные элементы на основе фосфорной кислоты (ФКТЭ) находятся ближе к преодолению этой проблемы, так как обладают высокой толерантностью к топливу и работают в среднетемпературном диапазоне около 200 °C, что подходит для портативных применений. ФКТЭ способны устойчиво работать при содержании CO в топливе ~ 1%, что значительно превышает допустимые 50 ppm CO у твердо-полимерных топливных элементов (ТПТЭ) и щелочных топливных элементов (ЩТЭ)). Однако они сталкиваются с рядом других проблем, включая использование коррозийного жидкого электролита, способного испаряться со временем [2]. Указанные недостатки в значительной степени нивелируются при использовании электролитов на основе кислых солей

(сульфатов и фосфатов щелочных металлов), которые обладают высокой протонной проводимостью в среднетемпературной области. При нагревании кислые соли претерпевают фазовый переход в разупорядоченное состояние. В этой фазе возрастает подвижность оксоанионных групп, что способствует их интенсивной переориентации. Данный процесс приводит к скачкообразному увеличению протонной проводимости на несколько порядков, так называемому «суперпротонному» фазовому переходу. Среди солей данного семейства CsH_2PO_4 является наиболее перспективным твердым электролитом, обладающим высокой протонной проводимостью ~10^{-2} См/см в суперионной фазе при 240-260°C [24]. При работе в данном температурном диапазоне допустимо наличие примесей в топливе, включая H_2S, NH_3, CH_3OH, CH_4, C_3H_8 и CO [25].

Таблица 1 – Типы ТЭ в зависимости от вида электролита и топлива

Тип	Электролит	Носитель заряда	Диапазон рабочих температур	Топливо
Водно-щелочные (ЩТЭ)	KOH	OH^-	<100°C	H_2
Твердополимерные (ТПТЭ)	Полимерная мембрана	H_3O^+	<120°C	H_2, CH_3OH
Фосфорнокислотные (ФКТЭ)	H_3PO_4	H^+	150-200˚C	H_2
Топливные элементы с электролитами на основе кислых солей (SAFC)	Кислые соли щелочных металлов	H^+	200-300˚C	H_2, CH_3OH, углеводороды
Расплавнокарбонатные (РКТЭ)	$(Na/K)_2CO_3$	CO_3^{2-}	600-700˚C	Углеводороды, CO
Твердооксидные (ТОТЭ)	$(Zr/Y)O_{2-\delta}$	O^{2-}	500-1000˚C	Углеводороды, CO

1.2. Кислые соли щелочных металлов как протонные проводники

Интерес к твердым веществам, способным проводить электрический ток за счёт движения ионов, возник ещё на заре электрохимии. Одним из первых феномен ионной проводимости в твёрдых телах зафиксировал Гамфри Дэви в начале XIX

века. Он обратил внимание, что безводные соединения щелочных металлов, являющиеся диэлектриками в сухом состоянии, при незначительном увлажнении начинают проявлять проводимость, сопоставимую с проводимостью жидких электролитов [26]. Однако систематические исследования материалов этого класса начались значительно позже — во второй половине XX века.

Как отмечено в обзоре Colomban [1], первые целенаправленные работы по протонным проводникам относятся к 1960-м годам. Их развитие во многом было стимулировано потребностями космических программ: например, в рамках программы NASA «Джемини» (1961–1966 гг.) были разработаны полимерные мембраны для топливных элементов, обеспечивающих электропитание космических аппаратов [27]. Однако значительный рост интереса к данной области появился лишь после 2000 г. и был обусловлен энергетическим кризисом, проблемой глобального потепления и поиском альтернативных источников энергии. Основной объём исследований был направлен на разработку топливных элементов, в то время как работы по другим электрохимическим устройствам (электролизёры, конвертеры CO_2) долгое время оставались на периферии.

Поворотным моментом в истории изучения кислых солей стало открытие, сделанное в 1982 году в Институте кристаллографии АН СССР. В кристаллах гидросульфата цезия ($CsHSO_4$) и гидроселената цезия ($CsHSeO_4$) был обнаружен фазовый переход, сопровождающийся аномально резким скачком протонной проводимости — до значений порядка 10^{-3} -10^{-2} См·см$^{-1}$. Впоследствии А.И. Барановым и сотрудниками Института кристаллографии был внесён неоценимый вклад в изучение механизма протонной проводимости, фазовых переходов и свойств солей данного семейства [9, 10]. Систематические исследования в этом направлении были продолжены И.П. Макаровой, В.В. Гребеневым и соавторами, которым удалось синтезировать и охарактеризовать ряд новых кристаллических фаз в солевой системе $CsHSO_4$–CsH_2PO_4–H_2O: $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ и $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$. В этих соединениях были зафиксированы суперионные фазовые переходы, а их высокотемпературная фаза,

подобно кубической фазе CsH_2PO_4, сохранялась при охлаждении без существенного снижения проводимости [28].

В настоящее время семейство кислых солей щелочных металлов и аммония $M_nH_m(XO_4)_p$ (M=Cs, Rb, K, Na, Li, NH_4; A=S, Se, As, P) насчитывает десятки соединений, различающихся температурами суперпротонного фазового перехода (от 60 до 230°C), но демонстрирующих ряд близких свойств [3]. В Таблице 2 приведены характеристики ряда соединений. Интерес к данному классу продолжает расти, что сопровождается открытием новых фаз (например, $Cs_3(H_{1,5}PO_4)_2$ [29, 30] и $Cs_7(H_4PO_4)(H_2PO_4)_8$ [31, 32]. Однако, их проводимость уступает CsH_2PO_4, который по-прежнему рассматривается как основной материал для изготовления мембран топливных элементов.

На Рисунке 3 представлены типичные температурные зависимости проводимости некоторых соединений данного семейства. В них можно выделить две характерные области. Низкотемпературные модификации, как правило, имеют моноклинную или орторомбическую симметрию с локализованной сеткой водородных связей с различным ее упорядочением. Они характеризуются низкими значениями проводимости ($\sigma = 10^{-6}$-10^{-11} См/см), а энергия активации лежит в диапазоне 0,6–1,5 эВ, что соответствует классическому механизму переноса протонов по упорядоченной сетке водородных связей [33]. Переход в суперпротонное состояние имеет сегнетоэластическую природу, сопровождается повышением симметрии кристалла (вплоть до кубической или тетрагональной) и динамическим разупорядочением системы водородных связей [3, 34]. Концепция динамического разупорядочения сетки водородных связей, предложенная А.И. Барановым и Л.А. Шуваловым, предполагает, что как положение центров водородных связей, так и ориентация связей динамически разупорядочены. Частичная занятость протонных позиций делает протоны близкими по природе к жидкости, что и обуславливает их высокую подвижность [10, 35].

Таблица 2 – Температуры фазовых переходов, энергии активации суперионной проводимости и длины водородных связей в суперионных кристаллах [3]

Кристалл	$T^*_{фп}$, K	Изменение симметрии при суперпротонном переходе	Длина H-связи, Å	E_a, эВ
$CsHSO_4$	414	$P2_1/c \leftrightarrow I4_1/amd$	2.57	0.26
$CsDSO_4$	409	$P2_1/c \leftrightarrow I4_1/amd$	2.638	0.27
$CsHSeO_4$	384	$P2_1/c \leftrightarrow I4_1/amd$	2.57	0.25
$RbHSO_4$	466**	$B2_1a \leftrightarrow$ тетрагональная	2.530 2.620	0.32
$RbHSeO_4$	470	$I2 \leftrightarrow$ тетрагональная	2.53 2.55	0.25
$(NH_4)HSO_4$	496***	$B2_1a \leftrightarrow$ тетрагональная	2.514 2.620	0.32
$(NH_4)HSeO_4$	428	$I2 \leftrightarrow$ тетрагональная	2.52 2.56	0.25
$K_3H(SO_4)_2$	463	$A2/a \leftrightarrow$?	2.49	
$Rb_3H(SO_4)_2$	475	$C2/c \leftrightarrow$ кубическая	2.486	
$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	413	$A2/a \leftrightarrow R3m$	2.540	0.23
$[(NH_4)_{0,3}Rb_{0,7}]_3H(SO_4)_2$	463	$A2/a \leftrightarrow R3m$ кубическая		
$K_3H(SeO_4)_2$	393	$A2/a \leftrightarrow R3m$	2.524	
$Rb_3H(SeO_4)_2$	455	$A2/a \leftrightarrow R3m$	2.541	0.26
$(NH_4)_3H(SeO_4)_2$	305	$A2/a \leftrightarrow R3m$	2.486	0.27
$Cs_3H(SeO_4)_2$	451	$A2/a \leftrightarrow R3m$	2.71	0.37
$Cs_3D(SeO_4)_2$	448	$A2/a \leftrightarrow R3m$		0.39
$(NH_4)_4H_3(SeO_4)_3$	378	$A2/a \leftrightarrow R3m$		0.11
$Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$	—	$P6_3/mmc$		0.66
$Cs_5(H,D)_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$ (P_2O)	—	$P6_3/mmc$		0.66
$Cs_5H_3(SeO_4)_4 \cdot H_2O$	346	$Pbcn \leftrightarrow P6_3/mmc$		0.63
$K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$	393	$P2/c \leftrightarrow$?		
CsH_2PO_4	503	$P2_1/c \leftrightarrow Pm3m$	2.48	0.32
$Cs_3H(SO_4)_2[Hx(P,S)O_4]$	398	$C2/c \leftrightarrow$?		
$Cs_3H(SO_4)_2[H_2(PO_4)]$	390	$P2_1/n \leftrightarrow Pm3m$		
CsH_2AsO_4	435	$P4/ \leftrightarrow$ кубическая		0.3
$Cs_{1.5}Li_{1.5}H_3(SeO_4)_2$		I43d		1.0

*Для фазовых переходов I рода температура $T^*_{фп}$ соответствует нагреванию.
и* - обозначают фазовые переходы, индуцированные гидростатическим давлением 0,6 и 0,28 ГПа, соответственно

Выше температуры фазового перехода в высокотемпературной области (суперионном состоянии) проводимость резко возрастает, достигая значений $6 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-2} См/см, при этом энергия активации снижается до 0,2–0,4 эВ. Таким образом, при комнатной температуре проводимость соединений крайне низка, а при нагреве происходит переход в разупорядоченное состояние с высокой протонной проводимостью.

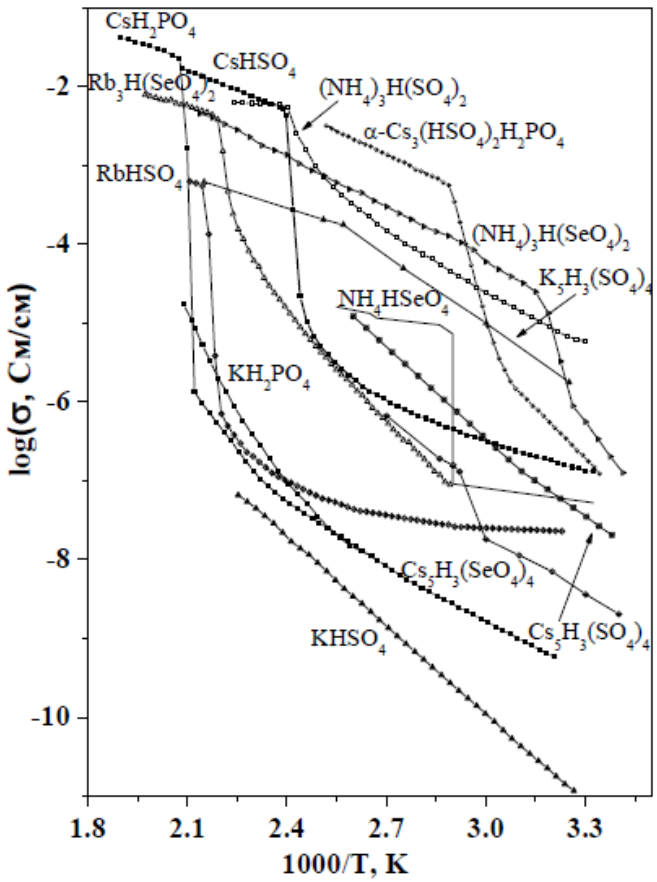


Рисунок 3 – Температурные зависимости проводимости ряда кислых солей щелочных металлов [33]

В структуре кислых солей могут существовать как симметричные, так и асимметричные водородные связи. Первые относятся к относительно сильным, вторые — к средним по силе связям; их длины составляют 2,5–2,8 Å, а энергии лежат в интервале 25–59 кДж/моль. Кристаллические структуры этих соединений строятся из тетраэдров XO_4; разнообразие структурных типов и свойств обусловлено главным образом различиями в размерности сетки водородных связей (димеры, цепочки, слоистые и трёхмерные каркасы), что, в свою очередь, влияет на величины низкотемпературной проводимости и температуры фазовых переходов. Несмотря на то, что энергия водородной связи примерно на порядок ниже ковалентной, именно она определяет возможность образования кислых солей, особенности их структуры, характер транспортных свойств и механизм переноса протона. Малая энергия водородной связи обусловливает её высокую адаптивность

к окружению и сильную чувствительность к тепловым колебаниям решётки [36, 37].

Структура твёрдых кислот определяется в большей степени ионными связями. Координация атомов и соотношение радиусов ионов задают тот или иной тип полиэдров в структуре [38, 39]. Суперпротонный фазовый переход, а также структурные и транспортные характеристики кислых солей непосредственно зависят от размеров как катиона, так и оксоаниона. С ростом ионного радиуса катиона обычно возрастает температура плавления, тогда как температура суперпротонного перехода, напротив, снижается. Наличие суперионной фазы характерно преимущественно для соединений с крупными катионами (Cs^+, Rb^+, NH_4^+), в то время как для солей с малыми катионами (Li^+, Na^+, K^+) такая фаза не зафиксирована. При переходе от цезия к литию наблюдается понижение температур плавления и разложения. Роль аниона сложнее: она обусловлена не столько его геометрическим размером, сколько энергией водородных связей между анионными группами, которая может влиять на свойства сильнее, чем размер, поскольку для образования дефектов требуется разрыв водородной связи [3, 10, 40].

1.2.1. Механизм протонного транспорта в кислых солях

Механизм протонного транспорта в кислых солях принципиально отличается от переноса других ионных частиц. В низкотемпературных фазах реализуются три возможных канала транспорта протона. Наиболее предпочтительным считается механизм Гротгуса (эстафетный перенос по водородным связям); перескоковый механизм – переход протона между нормальным узлом и междоузлием, а также миграция протона вдоль сети водородных связей из одного кристаллографического положения в другое. При последнем варианте относительный заряд тетраэдров изменяется: по сравнению со средним зарядом исходной тетраэдрической группы (HSO_4^-) возникают как положительно (H_2SO_4), так и отрицательно (SO_4^{2-}) заряженные тетраэдры:

$$2HSO_4^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2SO_4 \qquad (1.8)$$

Эстафетный механизм протонного транспорта, впервые был предложен для водных растворов Теодором Гротгусом в 1806 году и впоследствии адаптирован для твёрдых тел [41, 42], включает две последовательные стадии. Первая стадия представляет собой перескок протона вдоль водородной связи между двумя относительно стационарными положениями:

$$O{-}H{\cdots}O \rightarrow O{\cdots}H{-}O \qquad (1.9)$$

На второй стадии происходит реориентация OH−групп (обусловленная поворотом или либрационными движениями тетраэдров XO_4) с образованием вакантных протонных мест и созданием водородной связи с соседней протонной вакансией. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в упорядоченных фазах большинства кристаллов (для которых характерна, как правило, анизотропия свойств) протонная проводимость обеспечивается собственными дефектами решётки — протонными вакансиями в регулярных позициях и протонами в междоузлиях. Энтальпия образования таких дефектов (1,1–1,4 эВ) значительно превышает энтальпию их миграции (0,25–0,45 эВ).

Значения коэффициентов диффузии, лежащие в интервале 5 10^{-8} –·10^{-6} см²/с [43, 44], хорошо коррелируют с величинами, рассчитанными по соотношению Нернста–Эйнштейна из экспериментальных данных по проводимости.

В суперионных фазах перенос протона требует его движения по цепочкам водородных связей с одновременным их разрывом и реориентацией тетраэдрических групп. По этой причине предпочтение отдаётся симметричным водородным связям средней энергии и с увеличенным межатомным расстоянием, а не слишком сильным или слабым взаимодействиям. При этом лимитирующей стадией является первый этап — скачок протона (Рисунке 4), характерное время которого составляет $\tau \approx 10^{-9}$ с [45]. Эта стадия чувствительна к подвижности анионов, которая способствует ослаблению водородных связей (соответствующее время реориентации $\tau \approx 10^{-12}$ с) (Рисунок 3).

В Таблице 2 приведены характеристики протонного переноса в низкотемпературных фазах, параметры кристаллической решётки, а также температуры фазовых переходов для соединений $M_nH_m(XO_4)_p$.

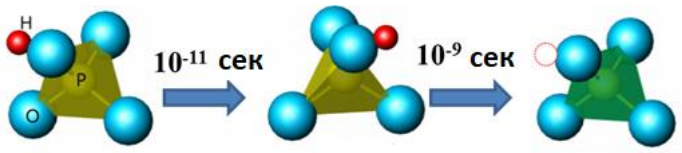


Рисунок 4 – Механизм Гротгуса (перенос протона в кислой соли)

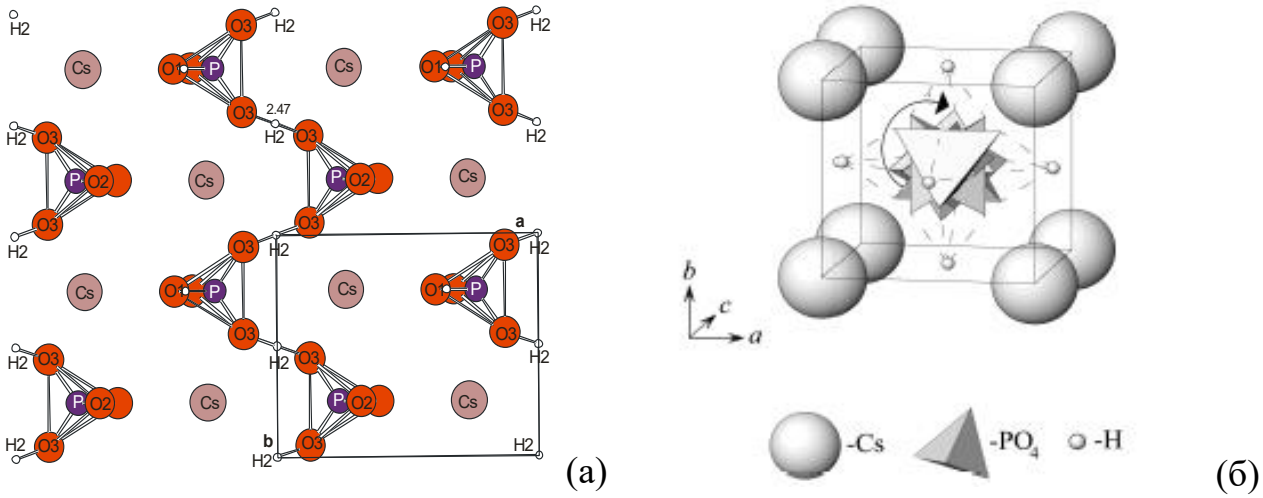
Оптимальные условия для быстрой миграции протонов реализуются при длине водородной связи $R(O \cdots O) \approx 2{,}65 \pm 0{,}05$ Å, для которых $E_{inter} \sim E_{intra} \sim 0{,}26 \pm 0{,}3$ эВ. При такой длине достигается баланс, при котором энергия межмолекулярного взаимодействия (E_{inter}), необходимая для разрыва водородной связи, становится сравнимой с энергией внутримолекулярной перестройки (E_{intra}) фосфатных тетраэдров. Это равенство ($E_{inter} \sim E_{intra}$) обеспечивает низкий энергетический барьер для перескока протона и его эстафетную передачу (механизм Гротгуса), так как динамическая разупорядоченность решетки способствует как отрыву протона, так и последующей реориентации анионной группы [3].

Для фазовых переходов в суперионное состояние характерно значительное возрастание конфигурационной энтропии. Это обусловлено двумя факторами: во-первых, позиционной разупорядоченностью водородных связей, а во-вторых, ориентационной неупорядоченностью тетраэдров XO_4 в высокотемпературных фазах. Указанные изменения проявляются в виде резких аномалий теплоёмкости в области перехода и сопровождаются значительными тепловыми эффектами. Примечательно, что величина энтропии таких переходов I рода оказывается сопоставимой с энтропией плавления соответствующих солей.

Следовательно, высокая протонная проводимость и низкие значения энергии активации, наблюдаемые в суперионных фазах кислых солей с неупорядоченной сеткой водородных связей, напрямую связаны с особенностями симметрии их высокотемпературных структур, а именно с делокализацией водородных связей.

Рассмотрим одну из наиболее проводящих в высокотемпературной фазе соль CsH_2PO_4. Низкотемпературные фазы фосфатов, как правило, являются сегнетоэлектриками, тогда как их высокотемпературные модификации представляют собой суперионные пластические фазы. CsH_2PO_4 характеризуется

наличием двух моноклинных фаз и при 231°C претерпевает суперионный фазовый переход в кубическую фазу [10]. При комнатной температуре CsH_2PO_4 кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/m$, a = 7,912; b = 6,383; c = 4,880 Å и β = 107,73°, V = 250,19 Å^3, Z = 2) [46,47]. Структура характеризуется двумерной сеткой водородных связей, причём в их образовании задействованы все атомы кислорода. Тетраэдрические группы PO_4 связываются друг с другом двумя типами водородных связей: несимметричными (с одним потенциальным минимумом) и симметричными (с двумя минимумами) (Рисунок 5(а)). Фосфатные тетраэдры соединены в цепи короткими водородными связями (2,47 Å), а цепи объединены в двумерные бесконечные $(H_2PO_4^-)_\infty$ слои более длинными водородными связями 2,54 Å, между которыми локализованы атомы цезия, причём перенос протона осуществляется по коротким связям. Высокотемпературная фаза – кубическая, типа CsCl (пространственная группа Pm-3m), имеет параметры ячейки a = 4,955 Å при 515 K, V = 122,1 Å^3, Z = 1 (Рисунок 5(б)) [48]. Изменение объёма элементарной ячейки при фазовом переходе $P2_1/m \rightarrow Pm\text{-}3m$ составляет около 2,4%. Атомы цезия занимают углы примитивной ячейки, идеальный PO_4 тетраэдр расположен в центре элементарной ячейки и разупорядочен по шести равновероятным позициям [45]. Это создаёт возможность для формирования водородных связей по шести направлениям. Энтальпия фазового перехода – 11,6 кДж/моль, энтропия составляет 23±1 Дж/моль·К [14]. Существование обратимой суперионной фазы в CsH_2PO_4 и её кристаллическая структура были впервые экспериментально подтверждены в конце 1980-х – начале 1990-х годов [10, 45]. Тем не менее, научные дискуссии о природе этого явления не утихали ещё долгое время: ряд авторов связывали повышение проводимости с дегидратацией образца, которая приводит к частичной полимеризации фосфатных групп и образованию плёнки $CsH_{2(1-x)}PO_{4-x}$ на поверхности кристаллов [12, 24, 49].



(а) (б)

Рисунок 5 – Схематическое представление кристаллической структуры CsH_2PO_4 в НТ фазе в проекции на плоскость (ab) (а) [48] и в суперионной фазе (б) [45]

Термическая стабильность дигидрофосфата цезия в значительной степени зависит от парциального давления паров воды. Согласно Taninouchi и соавторам при недостаточном увлажнении CsH_2PO_4 дегидратирует с образованием $CsPO_3$ [11]. Повышение парциального давления водяных паров позволяет подавить процесс дегидратации суперпротонной фазы. В частности, при температуре 250°C и P_{H_2O}~ 0,3 атм дегидратация становится обратимой [12, 13, 50]. Зависимость равновесного давления паров воды от температуры представлена на Рисунке 6 [51]. Термодинамические параметры CsH_2PO_4 приведены в Таблице 2.

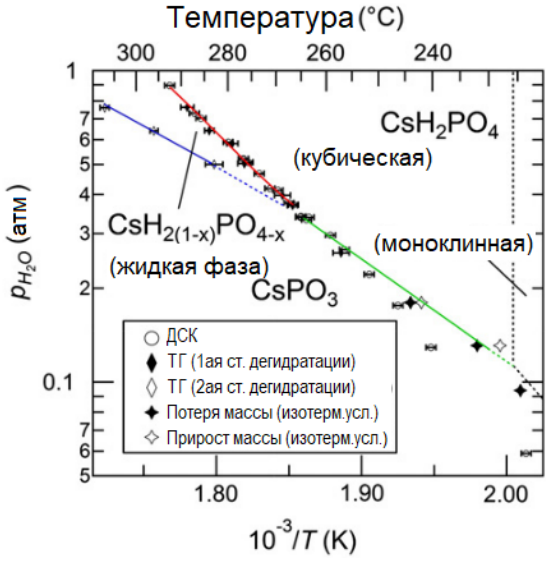


Рисунок 6 – Диаграмма зависимости образования кубической суперпротонной фазы от pH_2O и температуры для CsH_2PO_4 (б) [52]

Таким образом, дигидрофосфат цезия может быть использован в качестве твёрдого электролита для среднетемпературных (200–300 °C) топливных элементов [1]. Помимо использования в качестве электролита в среднетемпературных водородных топливных элементах, CsH_2PO_4 также находит применение в электролизёрах для производства водорода [53, 54] и в электрохимических ячейках для синтеза аммиака из азота и водяного пара при температурах 220–250 °C [55]. Кроме того, показана возможность эффективного электрохимического восстановления CO_2 до метана с выходом, близким к 100%, при 300 °C и 8 бар в ячейке с композитным электролитом CsH_2PO_4–SiC [56, 57]. Благодаря простоте синтеза, термической стабильности и высоким значениям протонной проводимости, дигидрофосфат цезия занимает среди семейства кислых солей щелочных металлов особое место и выбран в качестве объекта настоящего исследования.

Наряду с высокой протонной проводимостью и термической стабильностью, важным аспектом применения CsH_2PO_4 в электрохимических устройствах является возможность улучшения механических свойств и расширения температурного диапазона суперионной фазы путём создания композитных материалов.

1.3. Композитные электролиты на основе CsH_2PO_4

1.3.1. Методы модификации твердых протонных проводников

Существенным ограничением для применения кислых солей в топливных элементах и других электрохимических устройствах является наличие у них суперионного фазового перехода, сопровождающегося скачком проводимости и ухудшением механических характеристик. Для улучшения функциональных свойств и расширения температурного интервала существования суперионной фазы применяют различные подходы: гетерогенное допирование, катионное и анионное гомогенное замещение, а также создание смешанных органо-неорганических полимерных материалов. Гетерогенное допирование представляет собой один из наиболее эффективных методов целенаправленного воздействия на

объемные свойства материалов, включая транспортные и механические характеристики. В настоящее время этот подход широко используется для повышения эксплуатационных качеств электролитов различного типа, включая протонные проводники [33, 58–65].

Синтез композиционных протонных электролитов, как правило, осуществляется методом механического смешивания компонентов с последующей многократной твердофазной гомогенизацией и нагревом. Процесс проводят при температурах, близких к температуре плавления ионпроводящей фазы, что способствует её растеканию по поверхности инертной матрицы.

1.3.2. Основные закономерности, характерные для протонных композитов с высокодисперсными оксидами

В качестве гетерогенных добавок чаще всего используют высокодисперсные оксиды (Al_2O_3, TiO_2, SiO_2), соединения с высоким влагоудержанием (SiP_2O_7, $SrZrO_3$, ZrO_2, SnP_2O_7) [66–73] и наноалмазы [74, 75]. Варьирование типа, содержания, морфологии и размера частиц добавки позволяет получать композиционные электролиты с заданными свойствами.

Проводимость композитов определяется не только природой ионной соли и гетерогенной добавки, но и ее кислотно-основными свойствами, размером зерен и пор, а также спецификой поверхности используемой матрицы (кислотности, гидрофобности). При высокой энергии адгезии наблюдается значительное увеличение проводимости за счёт образования высокопроводящего приповерхностного слоя даже при малом содержании добавки [76, 77].

С ростом доли гетерогенного компонента, как правило, возрастает низкотемпературная проводимость кислых солей, достигая максимума при 30–50 об.%, при этом температура фазового перехода снижается вплоть до его исчезновения. Высокотемпературная проводимость практически не меняется при $x < 0,3$, а затем падает вследствие эффекта перколяции «проводник–диэлектрик». Наблюдается структурное разупорядочение соли и уменьшение энтальпии фазового перехода [77, 78].

По данным РФА, в композитах на основе кислых солей происходит уширение рефлексов и появление гало, что свидетельствует об аморфизации соли. Содержание аморфной фазы растёт с увеличением доли добавки [79]. Свойства композитов определяются поверхностным взаимодействием на границе соль–матрица (модель дефектообразования в композите представлена на Рисунке 7).

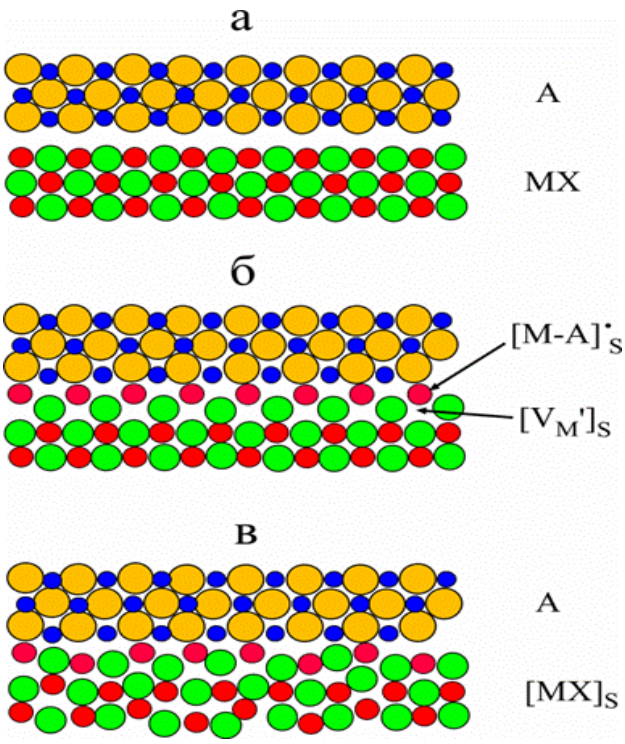


Рисунок 7 – Модель образования дефектов в композите в зоне контакта MX-A (а)- исходное состояние; (б)- межфазная граница при контакте двух фаз; (в)- межфазная граница при большой энергии адгезии [65]

Для ряда систем обнаружен размерный эффект: максимум проводимости достигается при размере пор 3–10 нм (Рисунок 8) [80].

Формирование протонных композиционных электролитов, как правило, сопровождается участием водородных связей в поверхностном взаимодействии компонентов. Малая энергия образования водородной связи обусловливает существенные изменения в системе водородных связей соли, приводя к её структурному разупорядочению и аморфизации. По данным ИК-спектроскопии, с

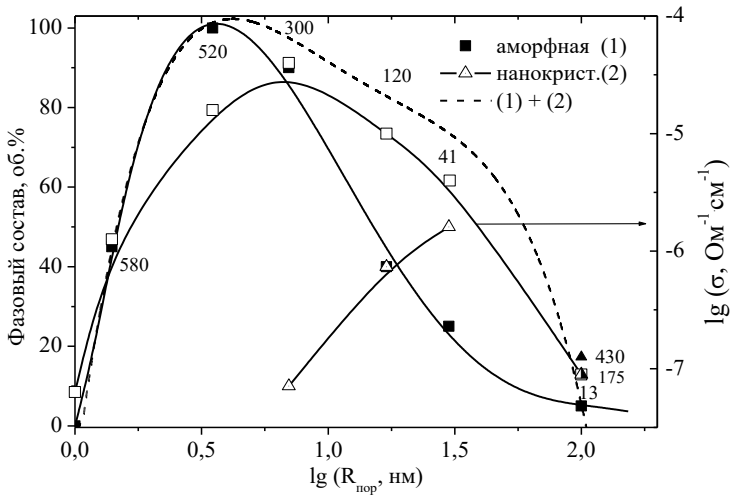


Рисунок 8 – Проводимость композитов $0{,}3CsHSO_4$-$0{,}7SiO_2$ (T=75°C) и объемные доли аморфной (1), нанокристаллической (2) и суммы фаз как функция размера пор SiO_2. Цифры обозначают $S_{уд}$ SiO_2 ($м^2/г$), треугольники – системы с неоднороднопористым SiO_2 [80]

ростом содержания оксидной добавки в композитах реализуется промежуточное состояние между низкотемпературной и высокотемпературной разупорядоченной фазами. Изменения в ИК-спектрах соответствуют усилению связей S–O (P–O), повышению симметрии тетраэдров и ослаблению системы водородных связей [81].

Эксперименты по дейтерированию, нейтронография и ЯМР подтверждают увеличение концентрации и подвижности носителей в интерфейсной области [82]. В композитах $CsHSO_4$–SiO_2 (TiO_2) при размере частиц матрицы ~7 нм концентрация протонов достигает $\sim 10^{21}$ $см^{-3}$, а время переноса в интерфейсной области значительно меньше, чем в объёме соли (Рисунок 9) [82, 83]. Это обусловливает рост проводимости на порядки.

Для композитов на основе кислых солей характерна также существенно более низкая скорость растворения соли по сравнению с исходной, несмотря на меньший размер частиц. Методом дифференцирующего растворения показано наличие частиц соли, различающихся по степени аморфизации и прочности связи с поверхностью матрицы [83]. Кроме того, для мембран на основе $CsHSO_4$ продемонстрирована низкая водородная проницаемость, значение которой составило 0,2 $мкмоль \cdot с^{-1} \cdot м^{-2} \cdot Па^{-1}$ при температуре ~140°C [84].

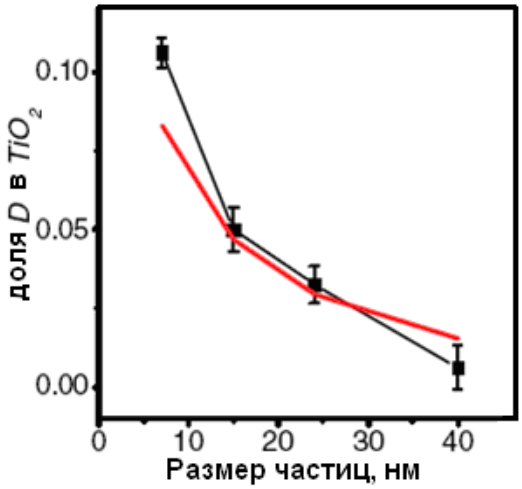


Рисунок 9 – Доля катионов дейтерия, интеркалируемых в решетку TiO_2 как функция размера наночастиц анатаза. Красным отмечены расчетные данные [82]

Таким образом, достоинствами композиционных протонных электролитов являются: повышение низкотемпературной проводимости, сглаживание скачка при фазовом переходе, снижение температуры суперионного перехода, улучшение механических свойств, гидрофобности, газонепроницаемости и стабильности.

1.3.3. Композитные полимерные мембраны на основе фторсодержащих полимеров

Полимерные композиты служат эффективной основой для создания материалов с регулируемыми механическими, транспортными, оптическими и электронными свойствами. В случае кислых солей синтез систем «CsH_2PO_4–полимер» позволяет получать высокопроводящие мембраны с уменьшенной толщиной и улучшенными механическими свойствами, что снижает риск разрушения электролита при сборке ТЭ. Кроме того, повышение гидрофобных свойств соли при добавлении полимера может частично решить проблему ее растворимости в воде [85]. В связи с этим с 2014 года ведется интенсивный поиск подходящих термостабильных полимерных композиций и методов синтеза органо-неорганических мембран. Ранее в литературе были описаны синтез и исследование свойств ряда композиционных электролитов на основе CsH_2PO_4 и полимерных добавок: ПВДФ [15], эпоксидной смолой [16], СПЭЭК [17], поливинилбутиралем

[18]. Выбранные в качестве матрицы полимеры обладают высокими прочностными характеристиками и термической стабильностью без потери веса или фазовых переходов при нагревании до рабочих температур ТЭ с мембраной из CsH_2PO_4. Проводимость композитов «кислая соль-полимер» для исследованных систем, как правило, имеет вид, близкий к исходной соли: могут быть выделены высоко- и низкотемпературные области. Для обеих областей характерно снижение проводимости вследствие введения непроводящей полимерной добавки.

В зависимости от свойств исходного полимера для каждой из исследованных систем был подобран оптимальный метод синтеза. CsH_2PO_4 практически не растворяется в большинстве известных органических растворителей, поэтому композитные мембраны на его основе представляли собой полимерную матрицу с распределёнными в её объёме частицами соли. Однако неравномерность распределения компонентов в объеме матрицы, возникающая из-за термодинамической несовместимости между полимерной и неорганической фазами, остается важной проблемой при синтезе композиционных мембран.

Выбор поливинилиденфторида ($[-CH_2-CF_2-]_n$) в качестве полимерной матрицы обусловлен его термической стабильностью вплоть до 425 °C, высокой механической прочностью (58 МПа), а также растворимостью в полярных растворителях (ДМФА, ДМСО и др.), что позволяет получать композиционные электролиты CsH_2PO_4-ПВДФ с помощью метода полива. Так в работе [15] суспензию частиц соли в растворе полимера гомогенизировали в шаровой мельнице в течение 4 дней, соблюдая определенный температурный режим для поддержания необходимой вязкости, затем полученную суспензию выливали на стеклянную подложку и сушили при 80°C в течение 12 часов для удаления растворителя. Столь длительный процесс синтеза обусловлен необходимостью достичь равномерного распределения компонентов и оптимального размера частиц соли, т.к. в некоторых случаях толщина мембраны может ограничиваться размером частиц CsH_2PO_4. При этом на однородность состава мембран по объему значительное влияние оказывают размер и форма частиц CsH_2PO_4, выбор растворителя, вязкость полученной суспензии. Толщина полученных гибких

композиционных мембран варьировалась от 60 до 110 мкм. Согласно рентгенофазовому и термогравиметрическому анализу электролитов, кристаллическая структура и термическое поведение CsH_2PO_4 не изменялись в присутствии полимера, а также в процессе длительного измельчения в шаровой мельнице. Композиты представляли собой полимерную матрицу, в которой частицы соли размером ~ 5 мкм были равномерно распределены в объеме. Высокое содержание неорганического компонента в композитах CsH_2PO_4-ПВДФ способствует улучшению проводимости электролита, однако это приводит к ухудшению механической прочности. Состав с массовой долей полимерной добавки x=0,30 был выбран авторами работы оптимальным с точки зрения сочетания функциональных свойств для дальнейшего исследования в ТЭ. Для мембраны толщиной 101 мкм при температуре 259°C напряжение разомкнутой цепи и пиковая плотность мощности составили 0,92 В и 86 мВт·см$^{-2}$, соответственно.

Диспергирование неорганических частиц в мономерах до полимеризации позволяет предотвратить агломерацию, кинетически удерживая частицы внутри растущей полимерной матрицы, что зачастую сложно осуществить при традиционном смешении компонентов в расплаве или растворе. Пример такого метода синтеза композиционных мембран представлен в работе [16], где в качестве термически устойчивой полимерной матрицы для CsH_2PO_4 была исследована эпоксидная смола низкой вязкости, характеризующаяся высокой химической устойчивостью и термической стабильностью, а также отсутствием электрической и ионной проводимости в области рабочих температур. Композиционные электролиты, полученные полимеризацией эпоксидной смолы при нагревании, характеризовались равномерным распределением частиц соли, размер которых не превышал 10 мкм. Высокие прочностные характеристики исходного полимера (прочность на изгиб 39,8 МПа), привели к росту прочности и композиционных полимерных электролитов на его основе (до 7,3 МПа для x=0,2), что значительно снизило риск растрескивания при изготовлении МЭБ. Полимерный композиционный электролит с массовой долей эпоксидной смолы 20% обладал

наиболее высокой протонной проводимостью, высокие значения которой сохранялись в течение 50 часов. Данный состав в виде мембраны толщиной 0,5 мм был исследован в качестве электролита среднетемпературного водород-воздушного ТЭ при Т=259°С и повышенной влажности. Напряжение разомкнутой цепи составило 0,95 В, а пиковая плотность мощности 38 мВт/см^2.

Преимуществами полимерной матрицы на основе поливинилбутираля (ПВБ, Butvar) являются растворимость в широком диапазоне растворителей, высокая стабильность в кислых и щелочных средах, а также адгезия к различным поверхностям вследствие наличия сразу нескольких функциональных групп. Растворимость ПВБ в этаноле и изопропаноле позволяет синтезировать мелкие частицы CsH_2PO_4 из исходных Cs_2CO_3 и H_3PO_4 (растворимых в спиртах) непосредственно в растворе полимера [86]. Предел диапазона термической стабильности ПВБ близок к рабочим температурам CsH_2PO_4, что может ограничивать использование подобных электролитов в качестве мембран ТЭ. Основная термическая деструкция полимера с потерей массы 89% начинается при 406°С и продолжается до 460°С. В температурном диапазоне измерений протонной проводимости (Т<255°С) наблюдается лишь незначительное снижение массы полимера.

В рассмотренных работах [15, 16, 87] протонпрводящие мембраны представляли собой физически диспергированные частицы соли в полимерной матрице, перенос протона через слой полимера в них затруднен. Авторами работы [17] было предложено использовать в качестве полимерной матрицы сульфированный поли(эфир-эфир-кетон) (SPEEK). При этом дополнительно помимо кислой соли в составе мембраны присутствовал фосфосиликатный гель, введенный в качестве проводящего связующего для компонентов. Композитная электролитная мембрана была изготовлена с помощью золь-гель синтеза и дальнейшего процесса механической обработки в шаровой мельнице. Соотношение органического компонента (SPEEK) к неорганическому (фосфосиликатный гель и CsH_2PO_4) составило 3:7, тогда как в неорганической фазе массовое соотношение CsH_2PO_4 к фосфосиликатному гелю составило 7:3. При

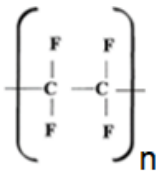
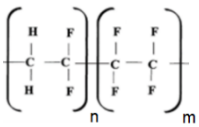
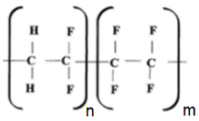
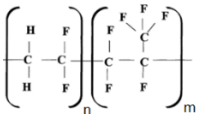
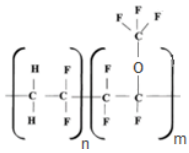
дальнейшей термической обработке мембраны большая часть CsH_2PO_4 в композитном порошке реагировала с H_3PO_4, полученным из фосфосиликатного золя, с образованием $CsH_5(PO_4)_2$. Данная кислая соль характеризуется низкой температурой плавления (151°C) [88], что способствует ее растеканию в процессе термической обработки мембраны и формированию эффективных проводящих путей для протона. Кроме того, согласно данным ИК-спектроскопии, термическая обработка способствовала образованию связей P–O–Si, увеличивая степень межфазного взаимодействия компонентов. Высокая проводимость $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ См·см$^{-1}$ и её хорошая воспроизводимость при температурах 130–230 °C без дополнительного увлажнения не только обеспечивают широкий диапазон рабочих температур, но и позволяют упростить конструкцию топливных элементов с подобными мембранами за счет исключения системы увлажнения [17].

Подход, при котором происходит дополнительное связывание полимерной матрицы и неорганического соединения, был успешно реализован для системы на основе Nafion и соли $CsHSO_4$. Транспортные свойства композита демонстрировали синергетическое поведение, при котором добавление кислой соли в Nafion способствует изменению динамики полимера, о чем свидетельствует существенное изменение температуры стеклования. Тогда как взаимодействие кислой соли с иономером способствует изменению проводящих свойств неорганической фазы в результате закрепления боковых цепей в фазе $CsHSO_4$. Протонная проводимость композитов в безводных условиях существенно возрастает по сравнению с мембранами Nafion [89].

Авторами работ [19–22, 86, 87, 90, 91] был выполнен систематический анализ композиционных электролитов на основе фторсодержащих полимеров, включая ультрадисперсный политетрафторэтилен марки «Форум», СКФ-26, СКФ-32 Ф-2М, Ф-42. Фторсодержащие полимеры представляют особый интерес в качестве матрицы для кислой соли благодаря их химической стойкости, термической стабильности и гидрофобности [15]. Энергия связи C–F весьма велика (498 кДж·моль$^{-1}$), вследствие чего перфторуглероды крайне устойчивы химически и термически. Температура разложения большинства фторполимеров находится в

интервале 360–420 °С. Высокое содержание фтора в поливинилиденфториде и его сополимерах различного состава обеспечивает стойкость к воздействию многих агрессивных сред в условиях длительного нагрева до высоких температур. Вместе с тем фторполимеры характеризуются высоким удельным объёмным электрическим сопротивлением (порядка 10^5–10^{10} См/см) (таблица 3).

Таблица 3 – Состав, термические, механические и электрические свойства фторполимеров

Название	Формула	Термические свойства	Удельное объемн. электрич. сопротивление, См/см	Прочность на разрыв, МПа	Плотность, г/см ^{3}	Степень кристал-личности, %	m(F), масс. %
УПТФЭ ФОРУМ ®		$T_{пл}$=275°С $T_{разл}$~415°С	10^{12} -10^{13}	14.7-33	2.12-2.2	70-100	76
Ф-42 / Kynar 7200		$T_{пл}$~150-160°С $T_{разл}$~360°С	10^7 -10^8	14.6–45.1	1.9-2.0	40-45	66
Ф-2М/ Kynar		$T_{пл}$=165°С $T_{разл}$~350°С	10^8 -10^9	34.3-55	1.78	25-35	59
СКФ-26/ Viton A		$T_{пл}$=250°С $T_{разл}$~320°С	10^{11}	17.6-20.6	1.83	<25	66-67
СКФ-260В/ Viton GLT		$T_{пл}$=250°С $T_{разл}$~320°С	10^{13}	8	1.85		64

Ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) выпускается под торговой маркой FORUM® (FluoroORganic Ultradisperse Material) и представляет собой нестандартную форму ПТФЭ, характеризующуюся сверхмелкими частицами. Технология получения УПТФЭ описана в работах [92, 93]. Данный

материал конденсируется в виде наноплёнок толщиной около 5–10 нм, которые собираются в микросферы размером ~0,6 мкм. Плёнки слабо связаны между собой и легко разрушаются при механическом воздействии. Как и объёмный ПТФЭ, его ультрадисперсная форма отличается высокой степенью кристалличности, имеет высокую температуру плавления (275°C) и высокую химическую стойкость. Кроме того, УПТФЭ обладает важными для применения в топливных элементах свойствами, такими как высокая гидрофобность и нулевое водопоглощение [94].

Фторполимеры Ф-42, Ф-2М, СКФ-26, СКФ-32 являются сополимерами на основе ПВДФ с различным его содержанием. Ф-2М и Ф-42 – сополимеры винилиденфторида с тетрафторэтиленом с массовым соотношением компонентов ВДФ/ТФЭ 92,75:7,25 и 61:39, соответственно. Фторэластомер СКФ-26 представляет собой сополимер винилиденфторида (ВДФ) и гексафторпропилена (ГФП) с массовым соотношением 75/25 и общим содержанием фтора 66 мас.%. Сополимер может растягиваться и возвращаться к исходному размеру после снятия нагрузки с максимальным удлинением ~300%. Известно, что сополимер П(ВДФ/ГФП) обладает высокой термической стабильностью с температурой разложения ~320°C. Он устойчив к старению при длительной работе при повышенных температурах, сохраняя прочность и эластичность [95].

ПВДФ, являющийся основой для исследованных полимеров, характеризуется высокой кристалличностью (достигающей 50–70%) и способен существовать в пяти различных полиморфных модификациях. В отличие от гомополимеров, сополимеры обладают большей разупорядоченностью макромолекулярной цепи, что ведёт к уменьшению степени кристалличности, а также изменению термических характеристик, упругих свойств и растворимости в широком диапазоне. Так на дифрактограммах фторполимеров положение и интенсивность рефлексов зависят от их состава и степени кристалличности. Основные пики сополимеров ВДФ/ТФЭ (Ф-2М, Ф-42) соответствуют β-фазе ПВДФ, но с небольшим смещением [19, 20]. Дифрактограмма фторэластомера СКФ-26 содержит лишь аморфное гало в области 2Θ ~17°, что обусловлено низкой кристалличностью данного сополимера из-за наличия объёмных фрагментов

гексафторпропилена (ГФП) в структуре. Сополимеры Ф-2М, Ф-42 и СКФ-26 растворяются в кетонах, диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО). Это позволяет использовать метод ленточного литья для получения тонких электролитных мембран с диспергированными частицами CsH_2PO_4. В отличие от рассмотренных сополимеров, ПТФЭ не растворим в известных растворителях, поэтому композиционные мембраны с CsH_2PO_4 в случае данного полимера были синтезированы твердофазным методом.

Несмотря на близкую химическую природу, рассмотренные фторполимеры обнаруживают ряд существенных различий в свойствах. Для сополимеров Ф-42 и Ф-2М в интервале температур 150–180 °С наблюдается плавление кристаллитов, однако переход полимера в вязкотекучее состояние не происходит вплоть до температуры разложения. Частичное размягчение полимера может способствовать более равномерному обволакиванию частиц соли полимерной матрицей.

Введение непроводящей полимерной добавки приводило к некоторому снижению проводимости композитов «CsH_2PO_4- фторполимер» по сравнению с чистой солью, однако стоит отметить, что величины в суперионной области (~10^{-2} до 10^{-3} См/см) оставались достаточно высокими для практического применения в качестве протонпроводящих мембран ТЭ. Диапазон составов высокопроводящих мембран (1-x)CsH_2PO_4–x фторполимер ограничен значением $x \leq 0{,}3$ (x – массовая доля полимера). При дальнейшем увеличении содержания полимерной добавки её объёмная доля превышает 35–40 об. %, что негативно сказывается на протонной проводимости мембран из-за блокировки путей переноса протона вследствие перколяционного эффекта «проводник–диэлектрик». Основным способом получения композитов с растворимыми фторполимерами (Ф-42, Ф-2М, СКФ-26, СКФ-32) при $x<0.15$ являлось длительное перемешивание суспензии частиц CsH_2PO_4 в растворе полимера с последующей сушкой и одноосным прессованием. При $x \geq 0{,}15$ мембраны могут быть изготовлены в виде пленок с использованием автоматического аппликатора. Для некоторых систем была проведена предварительная обработка суспензии в бисерной мельнице, приводящая к

значительному уменьшению размера частиц соли, что позволило получить мембраны толщиной ~50–100 мкм [19–21].

Моноклинная фаза CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) сохранялась в композитных электролитах со всеми исследованными фторполимерами. Химического взаимодействия между кислой солью и полимерным компонентом, приводящему к образованию новых фаз, не наблюдалось. Размер и форма частиц, а также их распределение в объеме мембраны оказывают влияние как на механическую прочность, так и на транспортные характеристики композиционных электролитов. Различное аспектное соотношение частиц соли (отношение длины к диаметру) в полимерных мембранах обеспечивает разное количество контактов между частицами CsH_2PO_4, что приводит к формированию более или менее развитых путей переноса протона. Например, протонная проводимость мембран (1-x)CsH_2PO_4–xСКФ-26 с частицами соли пластинчатой морфологии, полученными осаждением из водного раствора с добавлением противорастворителя (этилового спирта) в присутствии этиленгликоля, была на порядок ниже по сравнению с мембранами, содержащими мелкие (300–500 нм) сферические частицы соли, полученные в бисерной мельнице. Таким образом, мелкие частицы с формой, близкой к сферической, являются наиболее предпочтительными для достижения более высоких транспортных характеристик полимерных композиционных мембран благодаря максимальному количеству контактов между частицами соли.

Основную закономерность изменения протонной проводимости в зависимости от типа введённой полимерной добавки и её объёмной доли можно проследить для образцов в диапазоне составов $x \leq 0{,}15$ (объёмная доля полимера $f_V = 0{,}20–0{,}25$) (Рисунок 10), где все полимерные системы были получены одним и тем же методом. Изменение проводимости близко к линейному, но различается в зависимости от типа полимера. Наименьшими значениями проводимости характеризуются системы с Ф-42 [19].

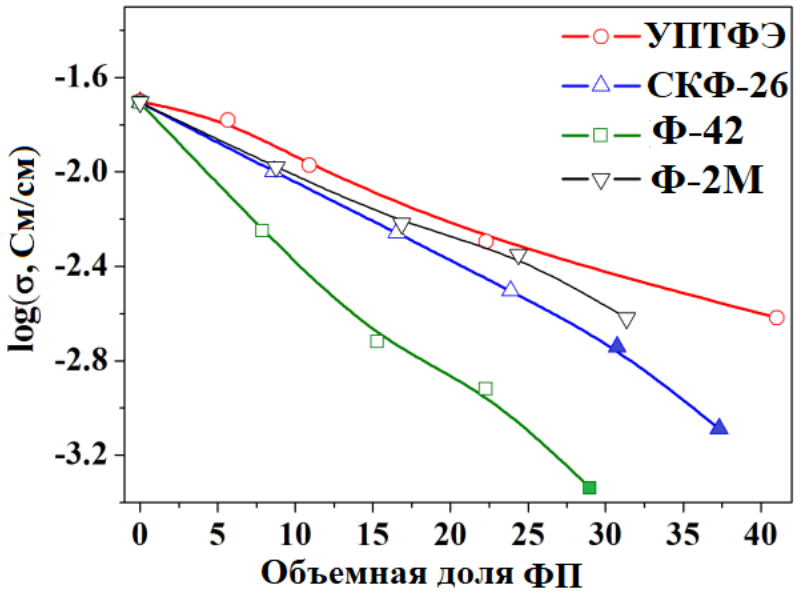


Рисунок 10 – Изотермы проводимости полимерных мембран CsH_2PO_4–ФП в зависимости от объёмной доли полимера (T = 240°C, закрашенные символы – тонкопленочные мембраны, пустые символы – образцы в виде таблеток) [91]

Оценка механических характеристик мембран при малом содержании полимерной добавки (1-x)CsH_2PO_4–xФП (при $x \leq 0{,}15$) была проведена с помощью определения микротвердости по Виккерсу. Значения микротвердости для таблеток из прессованного поликристаллического CsH_2PO_4 составили HV ~ 34 (333,4 МПа), тогда как для полимерных мембран размер отпечатка индентора на поверхности уменьшался, а его контуры становились размытыми, что свидетельствовало о более высоких значениях микротвердости и эластичности. HV для мембран на основе Ф-42 при x = 0,15 составляет 11,8. Для мембран с СКФ-26 видимый отпечаток индентора на микрофотографиях отсутствовал, что обусловлено эластомерной природой полимера и малым временем восстановления поверхности мембраны. Для тонкопленочных мембран с высоким содержанием полимерной добавки (x = 0,2–0,3) была определена прочность на разрыв. Для полимерных композитов CsH_2PO_4–ФП наблюдалась тенденция роста прочности с увеличением содержания полимера, коррелирующая с прочностью на разрыв чистого полимера (Рисунок 11) [91].

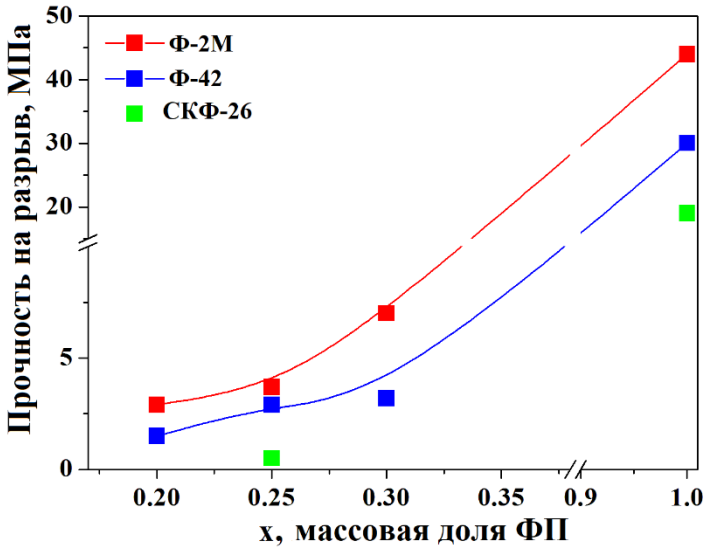


Рисунок 11 – Значения прочности на разрыв мембран с различными фторполимерами в зависимости от состава. Значения для исходных полимеров соответствуют усреднённым литературным данным [91]

Исследованные мембраны «CsH_2PO_4-фторполимер» обладали улучшенными механическими свойствами, что позволяло уменьшить толщину электролита и снизить омические потери при работе ТЭ. Также введение полимерной добавки повышало устойчивость электролита к деформации при сжимающих нагрузках, что обеспечивало стабильную работу топливного элемента и сохранение целостности в процессе его сборки.

Помимо рассмотренных фторполимеров, в качестве полимерной матрицы для композитных электролитов на основе CsH_2PO_4 был исследован хлорсодержащий фторкаучук СКФ-32 — сополимер винилиденфторида и трифторхлорэтилена [22]. Наличие атомов хлора в структуре данного полимера, в отличие от исследованных ранее фторполимеров, создаёт дополнительные возможности для межфазного взаимодействия с дигидрофосфатом цезия. В работе [22] показано, что моноклинная фаза CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) сохраняется в композитах (1–x)CsH_2PO_4–xСКФ-32 (x = 0,05–0,50), при этом наблюдается диспергирование и частичная аморфизация соли. В суперионной области композиты сохраняют высокую протонную проводимость (~10^{-2} См·см$^{-1}$ при 235°C для x = 0,1–0,15) и демонстрируют длительную изотермическую стабильность. По данным ИК-Фурье

спектроскопии, формирование композита связано с частичным связыванием протонов CsH_2PO_4 с хлорсодержащими группами полимера, что приводит к ослаблению сетки водородных связей. Полученные результаты для СКФ-32 указывают на перспективность использования фторкаучуков с функциональными группами.

Наряду с рассмотренными фторполимерами, перспективной матрицей для создания композитных электролитов на основе CsH_2PO_4 может выступать фторкаучук СКФ-260В, который ранее не исследовался в системах с кислыми солями. Данный полимер отличается от СКФ-26 наличием эфирных групп в боковых цепях, что может обеспечивать дополнительное межфазное взаимодействие с солью.

Фторкаучук СКФ-260В представляет собой сополимер винилиденфторида (ВДФ) и перфторметилвинилового эфира (ПФМВЭ) (-(-CH_2-CF_2-)m-(-$CF(OCF_3)$-CF_2-)n-). Наличие ПФМВЭ в сополимере снижает степень кристалличности по сравнению с чистым ПВДФ. Для системы ВДФ-ПФМВЭ переход между полукристаллическими и аморфными продуктами сополимеризации, по-видимому, соответствует составам с содержанием ВДФ~ 80-85 мол.%, тогда как для сополимеров ВДФ-ГФП пределы составляют ~ 77 мол.% ВДФ [96]. Температура разложения СКФ-260В превышает 300°С, он устойчив к воздействию толуола, уксусной кислоты, H_2SO_4 и смеси H_2SO_4–HNO_3 [97]. Также сополимер обладает важными для применения в топливных элементах свойствами, такими как высокая гидрофобность и нулевое водопоглощение, что наряду с высокой эластичностью, создает перспективы для создания гибких, прочных и стабильных мембран. В отличие от ранее исследованного СКФ-26, содержащего только фторуглеродную основу, наличие эфирных групп в структуре СКФ-260В открывает дополнительные возможности для межфазного взаимодействия с дигидрофосфатом цезия, что может оказывать существенное влияние на транспортные и механические свойства композитных электролитов.

1.4. Катализаторы для среднетемпературных топливных элементов

В 2001 году Uda и Haile впервые сообщили о полученной пиковой удельной мощности 415 мВт/см^2 (при 0,35 В) при рабочей температуре 250°C с использованием тонкой мембраны из (CsH_2PO_4) (25 мкм) и композиционного электрода, состоящего из платиновой черни, Pt на углероде и CsH_2PO_4 [98]. Указанная удельная мощность была получена при достаточно высокой загрузке платинового катализатора 7,7 мг/см^2. Была проделана большая работа, чтобы понять пути реакции и лимитирующие этапы на аноде, а также создать наноструктурированные электроды для снижения загрузки Pt без ущерба для производительности [24, 99–102].

Основные механизмы переноса заряда в SAFC во многом идентичны другим топливным элементам на основе протонпроводящих электролитов. Однако, несмотря на ряд преимуществ электролитов на основе кислых солей по сравнению с полимерными мембранами типа Nafion, характеристики SAFC пока остаются ниже, чем у PEMFC [102]. Хотя проблема замедленной кинетики реакции восстановления кислорода встречается во всех топливных элементах, катодные активационные потери особенно выражены в SAFC, что отражается на получаемой плотности тока. Так, при 0,8В PEMFC производят почти в 8 раз большую плотность тока, чем SAFC при этом же потенциале (400 против 50 мА/см²) при загрузке Pt 1,75 и 0,07 мг Pt/см² соответственно [103].

Ограничения SAFC связаны с проблемами, возникающими на катоде, который ответственен за бóльшую часть поляризационных потерь, а также составляет преимущественную долю в общей загрузке Pt в ТЭ (~2 мг/см²). Деградация SAFC также является достаточно важной проблемой, поскольку срок их службы в настоящее время составляет около 1000–2000 часов вследствие разрушения микроструктуры катода [104–106]. Деградация прежде всего происходит на границе слоя электролит–катодный слой, где наблюдается прорастание CsH_2PO_4 в пористый катод, что приводит к уплотнению и потере активных центров [25]. Этот эффект был объяснён локальным перегревом, который может вызывать размягчение электролита или привести к образованию его жидкой

фазы, что при повторном затвердевании приводит к уплотнению пористого катода и уменьшению числа трехфазных границ [105]. В дальнейшем жидкая дегидратированная фаза может восстанавливаться на каталитически активных центрах Pt, что вызывает отравление катализатора. Для дальнейшего усовершенствования стабильности работы ТЭ авторами работы [105] предложены поиск новых каталитических сплавов, устойчивых к отравлению фосфатами, для дальнейшего снижения перенапряжения реакции восстановления кислорода, а также улучшение термической стабильности CsH_2PO_4 с помощью введения различных добавок. Подобные эффекты не наблюдаются на аноде, микроструктура которого практически не деградирует в течение длительного времени.

Принципиальное отличие анодной и катодной композиций в SAFC связано с химической стабильностью материалов в различных газовых средах. В анодных композициях использование углеродных носителей (сажи Vulcan XC-72, углеродных нанотрубок, графена) допустимо, поскольку анод работает в восстановительной атмосфере водорода, где окисление углерода значительно подавлено. В катодных же условиях, напротив, присутствуют кислород и высокая влажность при 240–250°C, что создаёт агрессивную окислительную среду, потенциально способную привести к коррозии углеродных носителей с образованием CO_2 согласно реакции $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$ (E = 0,207 В отн. СВЭ) и последующей потере электронной проводимости и активной поверхности катализатора [107, 108]. В связи с чем авторами работы [109] были разработаны катодные композиции, не содержащие углеродного высокодисперсного носителя для платины, в которых тонкий слой наночастиц Pt был нанесён на субмикронные частицы CsH_2PO_4. Данная пористая структура выполняет функции катализатора в реакции восстановления кислорода и обеспечивает электронную проводимость (Рисунок 12). Электронный ток проходит через катод исключительно по платиновой плёнке, вследствие чего катод требует высоких загрузок Pt (~2 мг/см²). Определённый порог загрузки Pt необходим для достижения достаточной электронной проводимости, но превышение данного порога не даёт более высоких плотностей тока, так как плотность каталитически активных центров не

увеличивается по мере роста толщины платиновой плёнки [6, 102]. Хотя значительная часть катода состоит из Pt (~20 мас.%), эта массовая доля сравнима с загрузкой в катодах PEM [102, 110]. Вероятно, более высокое абсолютное содержание Pt может быть вызвано большей толщиной катодного слоя в SAFC по сравнению с PEM: 25–100 мкм и ~5 мкм, соответственно.

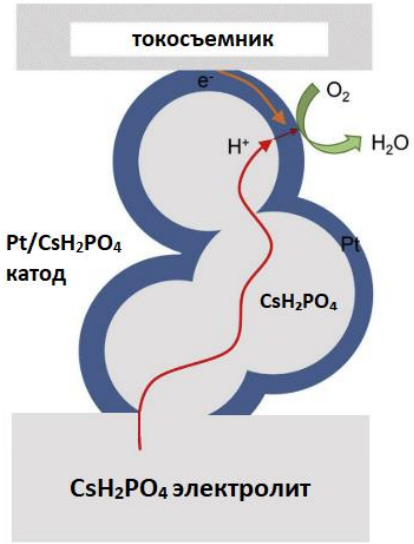


Рисунок 12 – Схематическая иллюстрация предлагаемого пути реакции электроокисления кислорода на Pt/CsH_2PO_4, основанная на демонстрации аналогичного пути электровосстановления водорода на плотной тонкой пленке Pt

В 2011 году A.B. Papandrew и соавторы продемонстрировали создание катода для твердокислотных топливных элементов, изготовленного методом осаждения из паровой фазы (MOCVD) платины из металлоорганического предшественника $Pt(acac)_2$ на кислую соль CsH_2PO_4 при 210°C. Сетка из наночастиц платины диаметром 2–4 нм служила одновременно катализатором восстановления кислорода и электронным проводником в электроде. Электроды с содержанием платины 1,75 мг/см^2 показали более высокую активность в восстановлении кислорода, чем ранее описанные электроды с содержанием платины 7,5 мг/см^2. Также было показано, что электроды с содержанием платины менее 1,75 мг/см^2 демонстрируют существенное снижение каталитической активности и повышенное омическое сопротивление, что свидетельствует о высокой степени

прерывистости между наночастицами проводящей платиновой сети, выполняющей одновременно каталитическую и электрон-транспортную функции [102].

Lim и соавторы в 2018 году методом осаждением атомарного слоя (ALD) на CsH_2PO_4 с использованием триметил(метилциклопентадиенил)платины ($MeCpPtMe_3$) и озона в качестве реагентов, получили гладкую непрерывную пленку Pt, с размером кристаллитов от 8 до 12 нм в зависимости от числа циклов осаждения от 200 до 300. Примечательно, что эти ячейки продемонстрировали превосходную стабильность, измеренную в течение 100 ч, несмотря на увеличение размера кристаллитов Pt на 50–65%. Ключевым преимуществом ALD по сравнению с другими методами осаждения является точный контроль толщины пленки [6].

Оба подхода (MOCVD и ALD) дали схожие характеристики, пиковое значение плотности мощности составило ~ 200 мВт/см^2. Кроме того, в обоих исследованиях было обнаружено, что недостаточная загрузка Pt на CsH_2PO_4 приводила к образованию пленок, которые были подвержены укрупнению, что уменьшало площадь электрохимически активной поверхности как из-за увеличения размера частиц, так и из-за электронного разъединения островков Pt. Еще в 2009 году Chisholm и соавторами было показано, что уменьшение размера частиц CsH_2PO_4 и, соответственно, увеличение площади для загрузки Pt пропорционально увеличивает плотность тока и снижает поляризационное сопротивление ($R_p^{-4} \propto SA_{CsH2PO4}$, где R_p- поляризационное сопротивление, а SA-удельная поверхность). Это объясняется увеличением протяжённости трёхфазной границы «электролит–катализатор–газ» при фиксированной загрузке Pt [25].

Увеличение удельной поверхности CsH_2PO_4 влечёт за собой пропорциональный рост необходимой загрузки платины для сохранения электронной проводимости в электроде. Кроме того, достижение целевого показателя эффективности Министерства энергетики США (DOE) — плотности тока 300 мА/см² при напряжении 0,8 В — только за счёт уменьшения размера частиц CsH_2PO_4 потребовало бы использования частиц диаметром менее 50 нм. Однако такие частицы, вероятно, будут нестабильны и склонны к агломерации без дополнительной стабилизации.

Другим подходом к повышению удельной мощности является введение Pd в качестве катализатора для катода [25]. Как было показано в работах [111, 112], палладий является более электрически активным для окисления водорода. На Рисунке 13 показано, что пиковая удельная мощность достигает 600 мВт/см^2 при использовании сплава $Pt_{0,2}Pd_{0,8}$. Pd-катализатор продемонстрировал повышенную каталитическую активность как в реакции окисления водорода, так и в реакции восстановления кислорода по сравнению с обычным Pt-катализатором в системах твердокислотных ТЭ [25, 113–115]. В частности, катализаторы на основе палладия обеспечивают снижение сопротивления реакции восстановления кислорода примерно в 4 раза по сравнению с платиновыми. Однако катализатор на основе Pd в рабочих условиях топливного элемента реагирует с CsH_2PO_4 на катоде, что приводит к деградации электрода [25, 113, 115]. Но подобного нежелательного взаимодействия компонентов ТЭ можно избежать с помощью нанесения на поверхность электролита промежуточного слоя Pt, которой выступает в качестве защитного барьера, предотвращающего реакцию Pd с CsH_2PO_4 [115, 116].

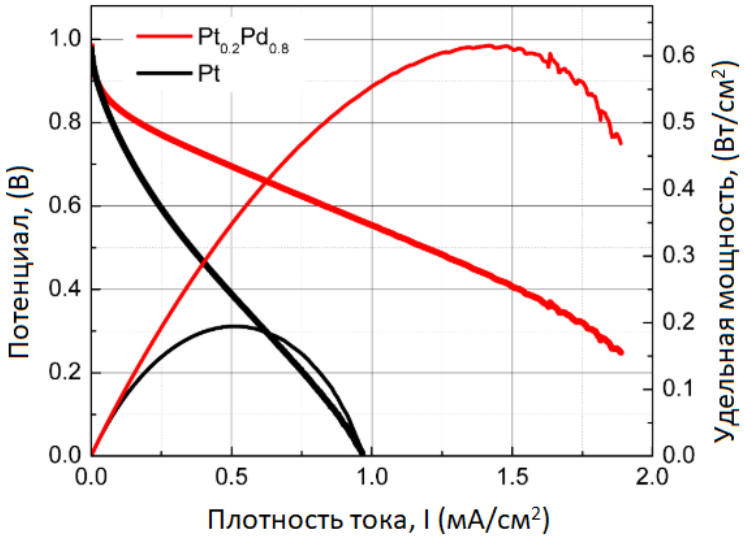


Рисунок 13 – Кривые поляризации и удельной мощности для SAFC с катодными катализаторами Pt и $Pt_{0,2}Pd_{0,8}$. Анодным катализатором в обеих ячейках является Pt [25]

Помимо катализатора на основе Pt, существуют исследования в отношении альтернативных металлических катализаторов для электродов ТЭ на основе кислых

солей с целью замены дорогостоящего Pt-катализатора. Наночастицы Ni проявили достаточную каталитическую активность в реакции выделения водорода при температурах выше 230°C, в то время как активность в реакции окисления водорода практически отсутствует [117]. С другой стороны, наночастицы Ru, синтезированные методом MOCVD из $Ru(acac)_3$, продемонстрировали превосходную устойчивость к CO и каталитические характеристики реакции окисления водорода, сравнимые с таковыми у анода на основе Pt [118].

Катализаторы оказывают большое влияние как на стоимость, так и на долговечность топливных элементов. Большинство используемых в настоящее время катализаторов основаны на платине и обычно наносятся на пористые проводящие материалы с высокой удельной поверхностью. Материалы носителя необходимы для получения высокой дисперсности и узкого распределения наночастиц Pt и сплавов на основе Pt, что является необходимым условием получения высоких каталитических характеристик катализаторов. Материалы носителя также могут взаимодействовать с каталитическими металлами, что влияет на каталитическую активность. Долговечность катализатора также во многом зависит от его носителя. В целом требования к материалам носителя катализатора можно резюмировать следующим образом:

1)высокая удельная поверхность, необходимая для улучшения диспергирования каталитических металлов, 2) низкая горючая активность как в условиях сухого, так и влажного воздуха при низких температурах (300°C), 3) высокая электрохимическая стабильность при работе топливных элементов, 4) высокая проводимость и 5) лёгкая извлекаемость платины из отработанного катализатора.

Кроме того, для улучшения каталитической активности и долговечности следует учитывать взаимодействие между каталитическими металлами и материалами носителя [119]. Чаще всего используемый материал в качестве носителя — углеродная сажа Vulcan XC-72 [120] и углеродные нанотрубки (УНТ) [121, 122].

Углеродные нанотрубки с момента их открытия привлекают большое внимание благодаря уникальному сочетанию электрических, механических и структурных свойств [123]. В последние годы наблюдается устойчивый интерес к

использованию углеродных нанотрубок в качестве носителя для гетерогенных катализаторов. В ряде исследований показано, что нанесение наночастиц металлов на углеродные нанотрубки позволяет значительно повысить их каталитическую активность [124]. Помимо функции носителя катализатора, слои на основе УНТ могут также выполнять роль газодиффузионного слоя или его составной части. Структурированные массивы углеродных нанотрубок, синтезированные непосредственно на подложке, способны обеспечивать эффективный транспорт газов к активным центрам катализатора и отвод продуктов реакции, что позволяет совмещать функции каталитического и диффузионного слоёв [125]. Так, в работе Li и соавторов [126] было продемонстрировано, что наночастицы Pt, нанесённые на углеродные нанотрубки, обеспечивают существенно более высокую максимальную удельную мощность (прирост около 47%) по сравнению с аналогичными катализаторами на основе технического углерода в топливных элементах с прямым окислением метанола.

Использование УНТ в качестве электронных проводников, обеспечивающих электрический контакт между наночастицами Pt с токосъёмом, позволило повысить масс-нормализованную активность с 0,2 до 1,0 См/мг для низкой загрузки Pt и с 2,2 до 6,6 См/мг для высокой. Электроды без Pt (только УНТ) показали пренебрежимо малую активность, что подтверждает именно роль УНТ как токопроводящих соединений, а не катализаторов [121].

Дальнейший прорыв был достигнут путём осаждения Pt методом MOCVD непосредственно на коммерческие УНТ с последующим смешиванием с CsH_2PO_4. Наночастицы Pt диаметром ~3 нм (по данным ПЭМ и РФА) равномерно распределялись на поверхности УНТ. Электроды с рекордно низкой загрузкой Pt 0,41 мг/см² (снижение на 95 % по сравнению с 7,7 мг/см²) показали удельное сопротивление всего 0,05 Ом·см², что на 16 % лучше, чем у современных аналогов. Масс-нормализованная активность составила 49 См/мг, что в 22 раза превышает показатели для традиционных композитных электродов на основе механической смеси Pt/C и CsH_2PO_4. Топливные элементы на основе Pt/УНТ-электродов

продемонстрировали стабильную работу в течение 17 часов со скоростью деградации всего 0,1 %/ч [122].

Добавление углеродных материалов (углеродной сажи и углеродных нановолокон) к Pt/C-катализатору в аноде топливного элемента с электролитом на основе дигидрофосфата цезия также приводит к существенному улучшению характеристик. При оптимальном массовом соотношении Pt/C: углерод = 1:1 достигается максимальная плотность мощности 56 мВт/см² (против 43 мВт/см² для электрода без добавок), несмотря на вдвое меньшую загрузку Pt (0,5 мг/см² против 1,0 мг/см²). Было показано, что рост обусловлен как увеличением количества активных трёхфазных границ, так и улучшением массопереноса водорода за счёт формирования дополнительных пор в структуре анода [127].

Несмотря на то, что большинство носителей на основе углерода непригодны для использования в катодных композициях для SAFC вследствие их термодинамической нестабильности в окислительной среде при повышенных температурах, был успешно реализован подход химической модификации углеродных носителей путем легирования бором. Подобные носители могут значительно снизить загрузку Pt в катоде. Было показано, что графеновый носитель обладает повышенной устойчивостью к окислению в катодном слое SAFC, обеспечивая стабильные характеристики более 40 часов [128]. При использовании графеновой подложки, легированной бором, было продемонстрировано, что загрузки Pt 1,3 мг/см^2 обеспечивают стабильную производительность ТЭ, что соответствует меньшей загрузке драгоценного металла по сравнению с катодами, в которых платина наносилась методом MOCVD (1,7 мг/см^2) [102].

Альтернативным подходом является использование композитных катализаторов Pt-Fe_2O_3 на CVD-графене. Hatahet и соавт. предложили «сэндвичевую» конструкцию, в которой Pt осаждали методом ALD на одну сторону окисленного графена, а Fe_2O_3 — на другую в процессе травления медной подложки. Такая структура обеспечила значения удельного сопротивления ~0,06 Ом·см² при загрузке Pt ~60 мкг/см² и Fe_2O_3 ~2,4 мкг/см², что соответствует масс-нормализованной активности ~280 См/мг Pt. Присутствие Fe_2O_3 снижало значения

удельного сопротивления на 30% по сравнению с электродами без оксида и обеспечивало стабильность в течение 60 ч со скоростью деградации 0,13%·ч$^{-1}$ против 1,4%·ч$^{-1}$ в отсутствие Fe_2O_3. Улучшение связано с синергетическим эффектом компонентов и предотвращением коалесценции Pt [129].

Наряду с модификацией углеродных носителей благородными металлами, перспективным направлением является использование неблагородных металлов в композиции с восстановленным оксидом графена (rGO) для замены Pt в реакции выделения водорода. Gutić и соавт. показали, что активность композитов Ni@rGO, полученных электрохимическим соосаждением, определяется соотношением Ni/rGO и достигает максимума при оптимальном покрытии. Ключевой механизм — спилловер адсорбированного водорода с поверхности Ni на rGO, где происходит их рекомбинация в H_2. При этом наличие дефектов и кислородсодержащих групп на графене облегчает адсорбцию водорода [130].

Введение кобальта в никелевые катализаторы позволяет дополнительно повысить активность реакции выделения водорода благодаря синергетическому эффекту компонентов. Композит Co–Ni–графен демонстрирует значительно более высокую плотность тока по сравнению с бинарным сплавом Co–Ni, что обусловлено увеличением доли металлических Co(0) и Ni(0) и их равномерным распределением на поверхности графена [131]. Следует отметить, что приведённые результаты получены в лабораторных условиях для щелочных ячеек; испытания данных композитов в составе твердокислотных топливных элементов на основе CsH_2PO_4 в исследованной научной литературе не описаны.

Среди углеродных наноматериалов, рассматриваемых в качестве носителей для платиновых катализаторов, особый интерес представляют одностенные углеродные нанотрубки. По сравнению с многостенными углеродными нанотрубками они обладают более высокой удельной поверхностью и лучшей электропроводностью благодаря меньшей дефектности [132]. Критически важным преимуществом ОУНТ является их повышенная устойчивость к электрохимической коррозии в рабочих условиях катода топливного элемента, по сравнению с традиционной сажей Vulcan XC-72 [107]. Совокупность

перечисленных свойств ОУНТ послужила основанием для их выбора в качестве углеродного носителя для синтеза Pt/ОУНТ катализаторов в настоящей работе.

1.4.1. Подходы к синтезу Pt/C электрокатализаторов

Платиновые наночастицы, нанесенные на углеродные носители (Pt/C), являются ключевыми электрокатализаторами для низкотемпературных и среднетемпературных топливных элементов. Электрохимически активная площадь поверхности (ЭХАП) напрямую зависит от размера наночастиц: чем меньше частицы, тем выше отношение поверхностных атомов к общему числу атомов платины, и тем выше каталитическая активность в расчете на массу металла. Однако уменьшение размера частиц сопровождается ростом поверхностной энергии, что может приводить к агломерации и снижению стабильности.

Существующие методы синтеза наноструктур можно разделить на две категории. К первой относятся технологии, реализующие принцип «снизу-вверх», то есть формирование наночастиц из отдельных атомов или молекул — например, химическое осаждение [133], электрохимический синтез [134] и метод пропитки (карботермическое восстановление) [135]. Вторая категория — подход «сверху-вниз» — предполагает механическое, ультразвуковое, радиационное или электрохимическое диспергирование крупных частиц до наноразмера [136, 137].

В настоящее время для получения платиносодержащих электрокатализаторов, используемых в топливных элементах, наиболее широко применяются методы химического восстановления в жидкой фазе [133, 135, 138–140]. В качестве восстановителей могут выступать боргидрид натрия [141, 142], муравьиная кислота [133, 143], формальдегид [142] и этиленгликоль [132, 133, 144]. Каждый из методов обладает своими достоинствами и ограничениями. Так, восстановление боргидридом натрия протекает при комнатной температуре, однако высокая скорость реакции затрудняет контроль размера образующихся наночастиц, что приводит к формированию частиц размером >4 нм и, как следствие, к низкой электрохимически активной площади поверхности (<50 м²/г(Pt)) [133, 141, 142].

Восстановление муравьиной кислотой или формальдегидом также часто приводит к образованию крупных частиц (3–9 нм) с неоднородным распределением [133, 143]. Наиболее перспективным считается полиольный метод с использованием этиленгликоля, который одновременно выступает и восстановителем, и растворителем [132, 133, 145]. Данный метод позволяет получать наночастицы платины размером 2–4 нм с высокой электрохимически активной площадью поверхности (до 100–110 м²/г(Pt)) [145, 146], что обусловлено стабилизирующим действием этиленгликоля и его производных, адсорбирующихся на поверхности растущих частиц [132].

Варьирование условий синтеза — pH, температуры, соотношения вода/этиленгликоль — позволяет дополнительно регулировать размер формирующихся наночастиц [133, 146]. Тем не менее, достижение равномерного распределения частиц по поверхности углеродного носителя и сужение размерного распределения остаётся актуальной задачей. Использование стабилизирующих агентов (ПАВ) позволяет улучшить контроль над размером частиц, однако требует дополнительных стадий их удаления и может приводить к загрязнению катализатора [147,148].

Таким образом, среди рассмотренных методов жидкофазного восстановления наиболее предпочтительным для получения платиносодержащих электрокатализаторов является полиольный метод с использованием этиленгликоля. Данный метод позволяет получать наночастицы платины размером 2–4 нм с узким распределением по размерам и высокой электрохимически активной площадью поверхности. Кроме того, проведение синтеза при умеренной температуре (80°C) в инертной атмосфере обеспечивает контролируемое восстановление Pt(IV) до Pt(0) и воспроизводимость результатов. Указанные преимущества определили выбор полиольного метода для синтеза Pt/ОУНТ катализаторов в настоящей работе.

Следует отметить, что использование поливинилпирролидона в процессе синтеза платиновых катализаторов на углеродных носителях является широко распространённым подходом для улучшения дисперсности и контроля размера

наночастиц металла. В связи с этим в настоящей работе синтез Pt/ОУНТ катализаторов проводили двумя способами: с использованием коммерческих ОУНТ, стабилизированных ПВП, и с использованием предварительно очищенных от следов катализатора ОУНТ. Такой подход позволил систематически сопоставить влияние полимерного стабилизатора на морфологию, размер и распределение наночастиц платины, а также на электрохимические характеристики полученных катализаторов.

1.4.2. Управление размером наночастиц с целью повышения активной площади поверхности

Физико-химические свойства наночастиц платины, включая их каталитическую активность, зависят от размера, формы и характера распределения по поверхности углеродного носителя [133]. Уменьшение размера наночастиц (при отсутствии агломерации) приводит к увеличению электрохимически активной площади поверхности, что является ключевым фактором повышения эффективности катализатора [138]. Однако с уменьшением размера частиц, как правило, снижается их стабильность в процессе эксплуатации [149], что обусловлено более высокой поверхностной энергией и интенсивностью процессов Оствальдовского созревания и растворения [150]. Таким образом, существует необходимость поиска компромисса между активностью и стабильностью электрокатализатора [149].

Одним из подходов к контролю размера наночастиц является использование в процессе синтеза стабилизирующих агентов, адсорбирующихся на поверхности растущих зародышей и препятствующих их росту и агрегации. Однако, как отмечено выше, применение ПАВ сопряжено с загрязнением катализатора и необходимостью дополнительной очистки [147, 151]. Альтернативным подходом является использование газовой атмосферы, например, монооксида углерода (CO), который, адсорбируясь на поверхности наночастиц платины, может выступать в роли эффективного стабилизатора, замедляя рост частиц без загрязнения конечного продукта, поскольку CO легко удаляется при сушке. Данный подход,

показанный для жидкофазного синтеза Pt/C катализаторов, позволяет существенно уменьшить размер наночастиц (до ~1–1,5 нм) и увеличить ЭХАП (>140 м²/г(Pt)), при этом влияние природы восстановителя в присутствии CO становится менее значительным [149, 152].

Кроме того, известны методы синтеза, в которых для формирования наночастиц с узким размерным распределением используется предварительное получение коллоидных частиц платины, стабилизированных органическими лигандами (например, nNR_4X, где n: 2, 3; R: алкильная группа; X: Cl, Br), с последующей их импрегнацией на углеродный носитель. Однако такие методы требуют сложной постобработки для удаления стабилизатора, что может приводить к укрупнению частиц и снижению ЭХАП [147, 151]. Таким образом, выбор способа синтеза и условий его проведения является определяющим фактором для получения Pt/C катализаторов с оптимальным сочетанием высокой активной площади поверхности и стабильности.

1.5. Методы получения мелкодисперсных частиц CsH_2PO_4

Принципиально важным является установленная зависимость катодного перенапряжения от размера частиц электролита в структуре электрода [25]. Эта зависимость объясняется увеличением плотности электрохимически активных трёхфазных границ (катализатор–электролит–газовая фаза) при уменьшении размера частиц. Данный результат послужил стимулом для разработки методов создания термически устойчивых ультрадисперсных частиц дигидрофосфата цезия размером 100–200 нм с сохранением взаимосвязанной пористой структуры электродной композиции.

Следует отметить, что для протонной мембраны на основе CsH_2PO_4 размер частиц, варьируемый в широких пределах, не влияет на электропроводность суперионной фазы [153, 154], что связано с доминирующим переносом протонов через объем зерен. В то же время для электродных композиций и тонкопленочных мембран существенное уменьшение размера частиц электролита является критически важным. Для формирования эффективной структуры электрода и

снижения омических потерь требуются субмикронные частицы соли, а также подходящие масштабируемые методы их получения [8, 155].

Наряду с традиционным синтезом CsH_2PO_4 осаждением из водного раствора изотермическим испарением, который приводит к образованию крупных частиц микронного размера и требует последующего размола [14, 102], перспективным подходом является синтез с заменой растворителя. В этом случае реагенты — карбонат цезия и ортофосфорная кислота — растворяют не в воде, а непосредственно в органическом растворителе, например метаноле [18, 23, 155]. Поскольку CsH_2PO_4 обладает пренебрежимо малой растворимостью в спиртах, целевой продукт выпадает в осадок уже в процессе реакции. Полученный осадок затем отфильтровывают и сушат при 80 °C [155]. Данный метод позволяет получать частицы соли субмикронного размера (~200 нм) на стадии синтеза, без необходимости дополнительного измельчения.

Частицы CsH_2PO_4 субмикронного размера могут быть получены осаждением из водного раствора с добавлением противорастворителей (спиртов или гликолей) [7], а также в присутствии поверхностно-активных веществ [23, 156]. В зависимости от условий осаждения возможно получение частиц различной морфологии (сферической, цилиндрической, пластинчатой и др.) размером до 200 нм. Однако для получения частиц размером ~10 нм требуется очень высокое содержание ПАВ (до 62 мас.%), и стабильность таких частиц в условиях работы топливного элемента остается под вопросом [23]. Кроме того, присутствие ПАВ на поверхности частиц CsH_2PO_4 может приводить к блокировке активных центров платинового катализатора и снижению его электрохимической активности в составе электродных композиций.

Осаждение электрораспылением может рассматриваться как привлекательный подход для получения мелкодисперсных частиц электролита. Контролируя скорость сушки электрораспылённых капель, можно формировать частицы субмикронного и нанометрового размера, которые осаждаются с образованием структуры с развитой поверхностью [157]. Данный метод позволяет получать трёхмерные пористые структуры CsH_2PO_4 с характерным размером

компонентов 100–300 нм. Для этого раствор CsH_2PO_4 (10–20 г·л$^{-1}$) в смеси вода–метанол подают через капилляр под высоким напряжением (4,5–7,5 кВ), и образующийся аэрозоль осаждают на подложку [8].

Установлено, что для формирования пористой фрактальной структуры необходимо полное испарение растворителя до момента осаждения частиц на подложку. Это достигается при температуре 140°C. В отсутствие стабилизирующего полимера (например, поливинилпирролидона) полученная структура нестабильна и агломерирует в течение нескольких дней. Добавление в распыляемый раствор Pt-черни, Pt/C или углеродных нанотрубок (УНТ) не только обеспечивает электронную проводимость, но и стабилизирует структуру, уменьшая размер частиц до ~100 нм [8].

Метод распылительной сушки с использованием коммерческой установки Büchi Nanospraydryer B-90 позволяет получать наночастицы CsH_2PO_4 с высокой производительностью — около 165 мг·ч$^{-1}$, что почти на два порядка превышает производительность метода осаждения электрораспылением (~1,8 мг·ч$^{-1}$) [155]. Размер образующихся частиц зависит от нескольких технологических параметров. Увеличение концентрации CsH_2PO_4 в исходном растворе с 0,1 до 10 г·л$^{-1}$ приводит к росту среднего диаметра частиц от 150 до 540 нм. Повышение содержания метанола в растворителе снижает поверхностное натяжение, что уменьшает размер капель и, как следствие, размер формирующихся частиц; оптимальным признано содержание метанола около 44 мас.%. Среди используемых распылительных сеток наименьший размер частиц обеспечивает сетка с диаметром пор 4 мкм [155]. Добавление поливинилпирролидона в исходный раствор способствует стабилизации пористой структуры осаждённых частиц и предотвращает их агломерацию. Вместе с тем ПВП образует оболочку вокруг частиц CsH_2PO_4, что снижает их протонную проводимость. Для удаления полимерной оболочки применяется обработка кислородной плазмой [106, 155], что приводит к значительному удорожанию конечного продукта.

Традиционное измельчение в шаровой мельнице позволяет получать частицы со средним размером около 1 мкм [102, 154]. Хотя шаровая мельница широко

используется для синтеза мелкодисперсного дигидрофосфата цезия, ее применение в современных системах ограничено серьезными недостатками. Данный метод не позволяет достичь равномерного распределения частиц по размеру. Проблемы масштабируемости и термическая нестабильность (риск дегидратации) усугубляют эксплуатационные ограничения. Кроме того, чувствительность CsH_2PO_4 к влаге требует строгого контроля окружающей среды, для предотвращения перекристаллизации мелких частиц соли. Обработка в бисерной мельнице позволяет избежать этих проблем посредством высокоэффективного измельчения соли, обусловленного контролируемыми сдвиговыми деформациями и столкновениями бисерных частиц, что позволяет быстро получать монодисперсные субмикронные частицы [158]. Оптимизация параметров (размер шаров, скорость вращения) обеспечивает однородность помола, а сниженное механическое напряжение по сравнению с измельчением в шаровой мельнице сохраняет структурную целостность и транспортные характеристики. Совокупность этих преимуществ делает бисерное измельчение надежным, масштабируемым и эффективным методом получения мелкодисперсного CsH_2PO_4 с контролем свойств частиц и экономически приемлемым процессом.

В отличие от методов химического осаждения, при обработке в бисерной мельнице размер частиц для ряда соединений составляет ~0,5 мкм при достаточно узком распределении частиц по размеру [158]. Этот подход исключает необходимость введения дополнительных реагентов (таких как ПАВ или гликоли), что сохраняет чистоту соединения.

Выбор метода получения мелкодисперсных частиц дигидрофосфата цезия зависит от требуемого размера частиц, производительности и конкретного применения в электродной композиции.

1.6. Заключение к главе 1

Среднетемпературные топливные элементы на основе кислых солей, в частности дигидрофосфата цезия, представляют собой перспективное направление в области электрохимического преобразования энергии благодаря возможности

работы в интервале температур 200–300°C. Этот температурный диапазон обеспечивает ускоренную кинетику электродных реакций, устойчивость катализаторов к отравлению примесями (включая CO) и гибкость в выборе топлива, что выгодно отличает данные устройства от низко- и высокотемпературных аналогов.

Анализ литературных данных показал, что CsH_2PO_4, обладая высокой протонной проводимостью в суперионной фазе (~10^{-2} См/см при 230–250°C), имеет ряд ограничений, среди которых гигроскопичность, механическая хрупкость и необходимость поддержания повышенного парциального давления паров воды для предотвращения дегидратации при нагревании соли. Значительные усилия исследователей направлены на преодоление этих недостатков. Рассмотренные подходы включают гетерогенное допирование, создание композитов с оксидными и полимерными добавками, а также катионное и анионное замещение.

Особый интерес представляют композитные полимерные электролиты, сочетающие высокую протонную проводимость кислой соли с улучшенными механическими свойствами, гидрофобностью и возможностью получения тонких мембран. Фторполимеры, благодаря высокой термической и химической стабильности, являются перспективными матрицами для создания мембран на основе CsH_2PO_4.

Создание эффективных электродных систем для среднетемпературных ТЭ требует не только оптимизации каталитического слоя, но и контроля морфологии электролитных частиц. Уменьшение размера частиц CsH_2PO_4 до субмикронного диапазона позволяет увеличить протяжённость трёхфазной границы «электролит–катализатор–газ» и снизить поляризационные потери. Обзор методов получения мелкодисперсного CsH_2PO_4 показал, что химические методы (осаждение в присутствии ПАВ, полиолов) и физические методы (электрораспылительная и распылительная сушки) имеют ограничения, связанные либо с использованием дополнительных реагентов, либо с низкой производительностью. Альтернативным подходом является механическое измельчение, позволяющее получать узкие фракции частиц без загрязнения продукта.

В области катализаторов для среднетемпературных ТЭ основное внимание уделяется платиновым системам. Показана эволюция морфологии электродов: от механически смешанных композитов с загрузкой Pt до 7,7 мг/см² до тонкоплёночных структур, осаждённых методами MOCVD и ALD непосредственно на частицы CsH_2PO_4 (загрузка Pt ~1,75 мг/см²). Перспективным направлением является использование углеродных нанотрубок в качестве электронных проводников, что позволяет дополнительно снизить содержание Pt без потери производительности.

Таким образом, несмотря на значительный прогресс в разработке электролитов и электродных материалов для среднетемпературных ТЭ на основе CsH_2PO_4, остаётся ряд нерешённых вопросов, требующих дальнейших исследований. К ним относятся: оптимизация состава и структуры полимерных мембран для достижения оптимального баланса между проводимостью и механической стабильностью; разработка эффективных методов получения субмикронных частиц CsH_2PO_4; создание высокоактивных и стабильных каталитических систем с минимальной загрузкой платины; а также интеграция разработанных материалов в мембранно-электродные блоки.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Материалы

Соль CsH_2PO_4 была получена медленным изотермическим испарением из водного раствора Cs_2CO_3 (квалификации “ч.”) и H_3PO_4 (квалификация “х. ч.”) при комнатной температуре по реакции:

$$Cs_2CO_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow 2CsH_2PO_4 + CO_2 + H_2O \quad (2.1)$$

Для получения субмикронных частиц CsH_2PO_4 использовали метод механического измельчения в бисерной мельнице. Измельчение проводили в бисерной мельнице Dispermat® LC-55 (Германия). В диспергирующую камеру объёмом 50 мл загружали 5 г CsH_2PO_4, 10 мл изопропанола и 15 мл шаров из диоксида циркония (YSZ, диаметр 0,4–0,6 мм). Для получения частиц субмикронного размера был подобран оптимальный по времени и энергетике режим обработки (4 часа при скорости вращения 5000 об/мин). Распределение частиц по размерам определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц Микросайзер 201А (Россия), используя изопропанол в качестве дисперсионной среды.

Композиционные электролиты были получены с использованием фторкаучуков СКФ-26 (ООО “ГалоПолимер” Кирово-Чепецк, Россия) и СКФ-260В квалификации «химически чистый» (КРИОФТОН-1, ВНИИСК им. ак. Лебедева, Россия).

Для синтеза Pt/ОУНТ использовали следующие реактивы: гексагидрат платинохлористоводородной кислоты H_2PtCl_6*$6H_2O$ (АО “Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов”, Россия, массовая доля платины 38.07%), этиленгликоль (ч.д.а.), муравьиная кислота HCOOH (х.ч.), гидроксид натрия NaOH (х.ч.), изопропиловый спирт (о.с.ч.), этанол C_2H_5OH (95%), вода дистиллированная, суспензия углеродных нанотрубок с поливинилпирролидоном (ООО “OCSiAl”, Россия, массовая доля ПВП 0,2%).

Гомогенизацию реакционной смеси проводили ультразвуковым диспергатором “Алена”, (U-SONIC, Россия). Постоянное равномерное перемешивание реакционной смеси в процессе синтеза обеспечивали использованием магнитной мешалки MR Hei-Tec (Heidolph, Германия) с контролем вращения и температуры и магнитными якорями соответствующего размера.

В качестве коммерчески доступного электродного материала Pt/C был использован катализатор PM40 (ООО «Прометей РД», Ростов-на-Дону).

В работе использовали следующие газы: аргон газообразный (99.998%, НИИ КМ, ТУ 6-21-12-94), кислород (99,5%), водород 99,9999% был получен при помощи генератора водорода «Кулон-6» (ООО «Кулон», Россия).

2.2. Синтез композиционных электролитов

Для получения композиционных электролитов фторкаучук СКФ-260В растворяли в ацетоне, после чего добавляли соль CsH_2PO_4 и тщательно перемешивали в агатовой ступке. Затем смесь прогревали в сушильном шкафу при температуре 100 °C для удаления остатков растворителя. Были получены составы с массовой долей полимера x = 0,05–0,70, что соответствует 8,5–80,4 об.%.

Сополимер СКФ-260В растворим в кетонах, диметилформамиде и диметилсульфоксиде (ДМСО), что позволяет получать тонкие пленочные электролиты. Мембраны с массовой долей полимера x = 10% изготавливали методом ленточного литья (tape casting/doctor blade) с использованием автоматического аппликатора на аппарате TOB-VFC-150 (Китай). В ходе работы были оптимизированы условия нанесения: подобраны состав растворителя, скорость перемещения аппликатора, величина зазора и температурный режим сушки. Применение смеси растворителей, ДМФА и ацетон в соотношении 1:1, позволило получить пленочные электролиты толщиной около 65 мкм.

2.3. Способы синтеза Pt/ОУНТ катализаторов

Синтез платиноуглеродных катализаторов проводили методом химического восстановления прекурсора Pt(IV) ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) в жидкой фазе.

Синтез проводили с использованием ОУНТ в качестве углеродного носителя. Предварительно углеродные нанотрубки очищали от металлических примесей (частиц катализатора) последовательной обработкой растворами HCl различной концентрации. После кислотной обработки нанотрубки промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Нанотрубки с дистиллированной водой подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин при мощности 240 Вт/см² до образования гомогенной суспензии. Затем в неё вливали раствор гексахлорплатината в дистиллированной воде с добавлением изопропанола и дополнительно перемешивали ультразвуком в течение 30 мин.

После этого в суспензию по каплям добавляли этиленгликоль, реакционную смесь помещали в атмосферу аргона и подвергали одновременному воздействию ультразвука (мощность 240 Вт/см²) и перемешиванию на магнитной мешалке в течение 50 мин при нагреве до 80 °C. Затем ультразвуковое воздействие прекращали, и смесь дополнительно выдерживали при перемешивании и нагреве в течение 15 мин.

Далее полученную суспензию фильтровали и промывали так же, как в первом случае (на воронке Бюхнера через бумажный фильтр «зелёная лента» тёплой дистиллированной водой при 85–90°C для удаления KCl). Полученное вещество высушивали в сушильном шкафу при температуре 150 °C.

Так же был выполнен синтез Pt на ОУНТ с добавлением ПАВ. Навеску водной суспензии ОУНТ с добавлением 0,2 масс.% поливинилпирролидона добавляли расчетное количество гексахлороплатиновой кислоты $H_2PtCl_6 \bullet 6H_2O$, растворенной в дистиллированной воде. К суспензии применяли ультразвуковую гомогенизацию 5 мин с интенсивностью излучения 180 Вт/см^2, затем 3 мин с интенсивностью излучения 240 Вт/см^2. Для корректировки значения pH раствора до 12 использовали 0,5М раствор KOH.

Полученную суспензию помещали в атмосферу аргона, после чего при постоянном перемешивании на магнитной мешалке и одновременном ультразвуковом воздействии (мощность 240 Вт/см^2) при нагреве до 80°С по каплям добавляли раствор этиленгликоля. По окончании добавления этиленгликоля ультразвуковое воздействие прекращали, и реакционную смесь дополнительно выдерживали при тех же условиях в течение 15 мин.

Затем полученную суспензию фильтровали на воронке Бюхнера через бумажный фильтр «зелёная лента». Осадок на фильтре промывали тёплой дистиллированной водой (85–90°С) для удаления KCl. Полученное вещество высушивали в сушильном шкафу при температуре 150 °С.

2.4. Методика измерения микротвердости (испытания по Виккерсу)

Испытание на твердость по Виккерсу были проведены на микротвердомере DuraScan 50 (EMCO- TEST). 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 было проведено на образцах в форме диска диаметром 12 мм и толщиной ~1 мм. Таблетки были получены путем перемешивания частиц соли CsH_2PO_4 с раствором полимера в растворителе (ацетон) с помощью ступки и пестика с последующей сушкой и одноосным прессованием сформированного порошка при 300 МПа в плотную таблетку. Предварительно образцы были прогреты при температуре 237°С при парциальном давлении паров воды P_{H2O} ~ 0,3 атм для образования композитных систем. Относительная плотность полученных таблеток “CsH_2PO_4–полимер” составила ~95%.

2.5. Определение массовой доли металлов методом гравиметрии

В синтезированных электродных материалах массовую долю платины определяли методом гравиметрии. Данные термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии были получены с использованием

системы термического анализа STA 409C Luxx (Netzsch, Германия), сопряженной с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolo (Netzsch, Германия) и STA 449 F1 JUPITER (Netzsch, Германия). Образцы нагревали в интервале от комнатной температуры (25 °C) до 900–1000°C со скоростью 10 градусов в минуту. Исследования проводили в атмосфере с составом газовой смеси гелий–кислород (50% He + 50% O_2) и аргон–кислород (90% Ar + 10% O_2). Расход газового потока во всех экспериментах поддерживали постоянным — 27 мл/мин для первого эксперимента и 50 мл/мин для второго.

2.6. Методики изучения структуры материалов

2.6.1. Рентгенофазовый анализ

Исследование фазового состава и структурных характеристик полученных образцов выполняли с использованием метода рентгенофазового анализа. Съемку полученных образцов в виде порошка проводили на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия), оснащенном позиционно-чувствительным высокоскоростным детектором LynxEye. Регистрацию дифракционной картины осуществляли в геометрии Брегга–Брентано на монохроматизированном Cu-Kα излучении (угол захвата детектора составлял 3°) в широком интервале углов 2θ от 5 до 90°. Шаг сканирования был выбран равным 0,02° при времени накопления сигнала в каждой точке 0,5 секунды.

Обработку полученных дифракционных данных и уточнение структурных параметров проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного комплекса Topas 4.2 (Bruker AXS, Германия). Следует отметить, что тепловые колебания атомов (тепловые факторы) в рамках данного исследования не уточнялись.

Средний размер кристаллитов металлической платины рассчитывали по уравнению Шеррера для всех пиков.

Рентгенограммы обрабатывали с использованием программного пакета Origin Pro, что позволило корректно извлекать параметры пиков, включая случаи

их перекрывания, что особенно актуально для образцов с малым размером кристаллитов.

Для этой цели применяли формулу Шеррера (2.2) [159] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.2)$$

где D — средний размер области когерентного рассеяния (ОКР), Å; λ — длина волны используемого излучения, Å; β — полуширина дифракционного пика на половине его высоты (FWHM), рад; θ — угол Брэгга, рад; K = 0,89 — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера).

На Рисунке 14 приведён пример обработки рентгенограммы платиноуглеродного катализатора с целью определения среднего размера кристаллитов платины по уравнению Шеррера. Погрешность расчёта размера кристаллитов данным методом не превышает 3%.

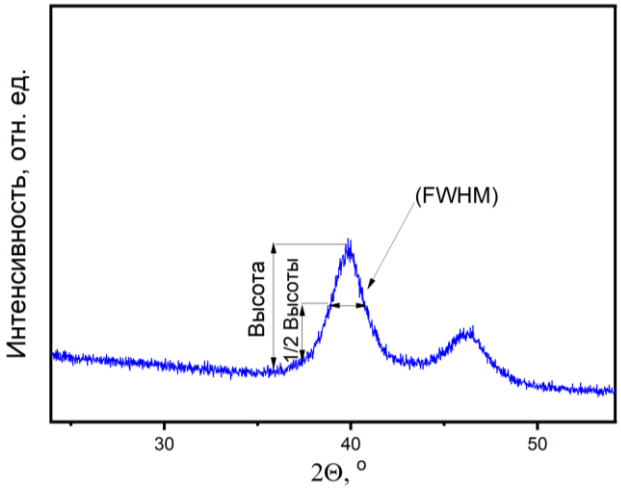


Рисунок 14 – Определение среднего размера наночастиц с помощью уравнения Шеррера

2.6.2. Электронная микроскопия

Для оценки размера и формы частиц, а также равномерности их распределения использовались сканирующие электронные микроскопы Hitachi TM1000 (Япония) и Hitachi S3400N(Япония).

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на микроскопе Themis-Z 3.1 (TFS, США) при ускоряющем напряжении

200кВ. Микроскоп оборудован катодом полевой эмиссии с монохроматором, двумя корректорами аберраций. Образцы для электронно-микроскопического исследования были диспергированы с использованием ультразвука и нанесены из этилового спирта на подложки – медные перфорированные сетки диаметром 3мм, покрытые тонкой углеродной пленкой с сетью отверстий.

2.6.3. Инфракрасная спектроскопия

Структурные изменения соединений, включая локальное окружение атомов и состояние водородных связей, изучали методом ИК-Фурье спектроскопии. ИК-спектры были регистрированы в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на спектрометре Digilab Excalibur FTS 3100 (США). Метод основан на анализе полос поглощения, соответствующих колебаниям химических связей, и позволяет идентифицировать функциональные группы и изменения в сетке водородных связей.

2.7. Электрохимические методы исследований

2.7.1. Циклическая вольтамперометрия

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) представляет собой электрохимический метод, основанный на циклической развёртке потенциала между двумя заданными предельными значениями с последующей обратной развёрткой, при которой регистрируется зависимость тока от потенциала (пример формы сигнала ЦВА приведён на Рисунке 15).

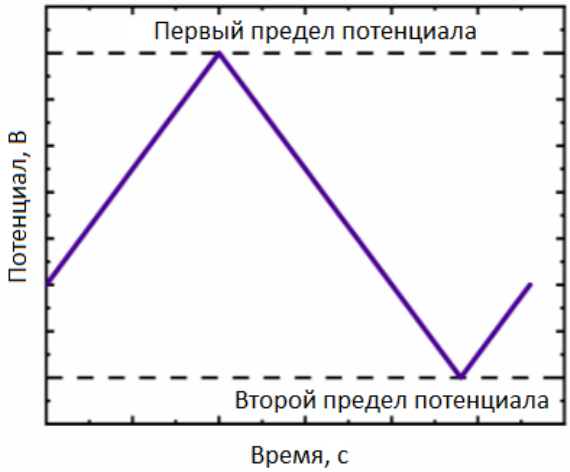


Рисунок 15 – Иллюстративная форма сигнала при измерении циклической вольтамперометрии

Метод ЦВА использовали для определения электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) платины. Измерения проводили с помощью бипотенциостата Pine AFCBP1 (Pine Research Instruments, США) в трёхэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали стеклографитовый дисковый электрод диаметром 5 мм с нанесённым тонким слоем Pt/ОУНТ-катализатора. В качестве противоэлектрода использовали платиновую проволоку, в качестве электрода сравнения — Ag/AgCl/KCl-электрод. Все значения потенциалов в работе приведены относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ).

В качестве каталитических чернил использовалась суспензия Pt/ОУНТ в смеси изопропанола и Nafion (0,5 мас. %). Суспензию диспергировали в ультразвуковой ванне четыре раза в течение 5 мин каждый. Аликвоту чернил наносили на поверхность чистого обезжиренного дискового электрода с помощью пипетки. Для определения точной массы нанесённых чернил электрод взвешивали до и после нанесения. Перед погружением в раствор электролита поверхность электрода смачивали 0,1 М хлорной кислотой.

Перед регистрацией циклических вольтамперограмм электролит ($HClO_4$) насыщали аргоном в течение 30 минут. Для тренировки поверхности Pt и полного удаления примесей проводили 100 циклов развёртки потенциала со скоростью 200 $мВ \cdot с^{-1}$ в диапазоне 0,04–1,00 В. Далее регистрировали две циклические

вольтамперограммы в том же диапазоне при скорости развёртки 20 мВ·с$^{-1}$. Расчёт ЭХАП проводили по второй ЦВА, как описано в работе [160].

На циклических вольтамперограммах Pt в области 0,04–0,4 В наблюдаются пики адсорбции и десорбции атомарного водорода. При известной скорости сканирования ось абсцисс циклической вольтамперограммы может быть преобразована во временную область. Интегрирование пика адсорбции водорода в координатах «ток–время» позволяет определить общий заряд, связанный с адсорбцией водорода. Заряд Q_H определяли как площадь под пиком адсорбции/десорбции водорода (Рисунок 16) после вычитания вклада двойного электрического слоя.

Величину ЭХАП (м^2/г(Pt)) рассчитывали по формуле (2.3)

$$\text{ЭХАП} = \frac{Q_H}{210 * m(Pt) * 10000} \quad (2.3)$$

где Q_H=(Q’+Q’’)/2 − среднее значение (полусумма) количеств электричества затраченных на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода (мкКл), m – масса платины на электроде (г), 210 (мкКл/см^2) – количество электричества, необходимое для электрохимической адсорбции или десорбции монослоя атомарного водорода с 1 см^2 поверхности платины (Рисунок 16).

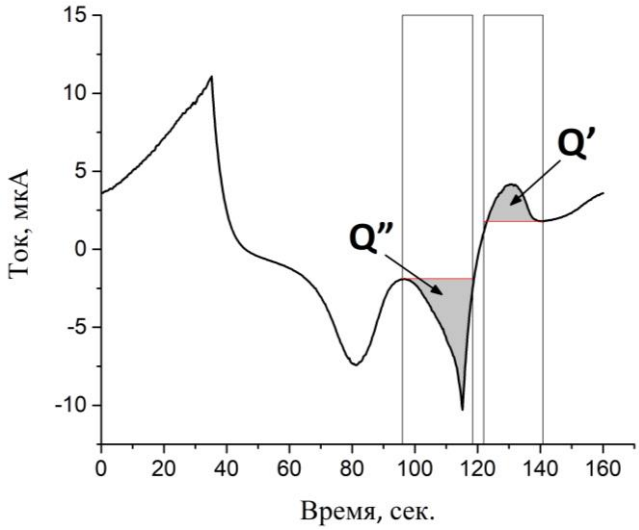


Рисунок 16 – Циклическая вольтамперограмма, представленная в координатах «ток–время». Площадь заштрихованных участков – Q’ и Q’’ соответствует количеству электричества, затрачиваемому, соответственно, на электрохимическую десорбцию и адсорбцию атомарного водорода

Погрешность в определении ЭХАП методом циклической вольтамперометрии по адсорбции/десорбции водорода составляет ~10%.

2.7.2. Импедансная спектроскопия

Метод импедансной спектроскопии применяется для изучения электрохимических и электрофизических процессов в ионопроводящих материалах. Это широко используемый метод для исследования топливных элементов, поскольку он дает представление о свойствах материала, процессах переноса заряда в объеме материала, а также процессах на границе раздела электрод-электролит. При измерении импеданса к системе подается низкое синусоидальное напряжение V(t) переменной частоты и измеряется результирующий ток. Отклик по току имеет ту же частоту, что и возмущение напряжения, но со сдвигом по фазе, как показано на Рисунке 17.

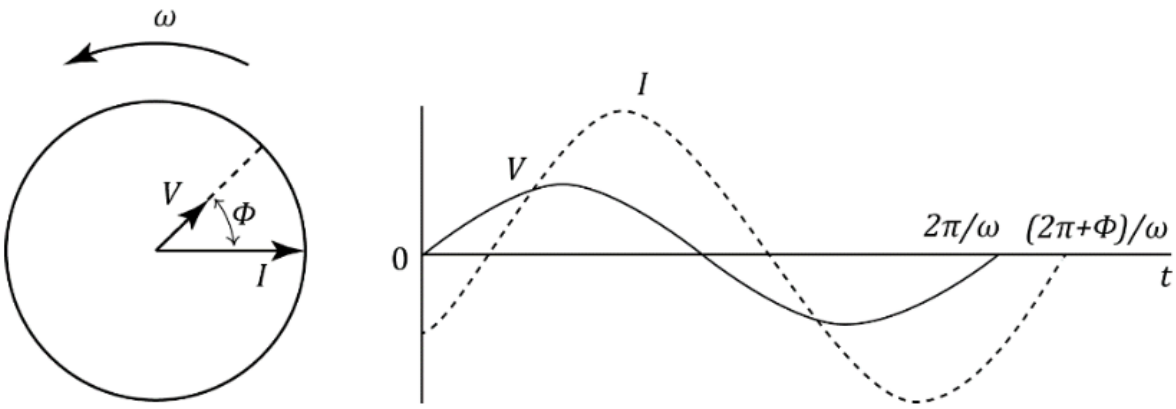


Рисунок 17 – Векторная диаграмма, иллюстрирующая взаимосвязь между синусоидальным напряжением и соответствующим током на частоте ω

Электропроводность электролитов (1-x)CsH_2PO_4-xСКФ-260В измерялась по двухэлектродной схеме на переменном токе с помощью импедансметра Elins P-5X (диапазон частот 0,1 мГц – 0,5 МГц). Поликристаллические образцы прессовались в таблетки диаметром 6 мм и толщиной ~1 мм (давление прессования 3–8 МПа). В качестве электродов для измерения проводимости электролитов использовалось впрессованное мелкодисперсное серебро.

Нагрев образца до 170°C проводили в токе сухого аргона; увлажнение газовых потоков через барботеры с дистиллированной водой подключали только после достижения этой температуры, чтобы предотвратить дегидратацию CsH_2PO_4. Температуру воды в барботерах поддерживали на уровне 70°C, что обеспечивало парциальное давление паров воды $p(H_2O) \approx 0,3$ атм. Для всех исследованных образцов измерения транспортных свойств проводили в повторных циклах нагрев-охлаждение.

Измерения проводимости проводились в режиме охлаждения со скоростью 1-2°C/мин в высокотемпературной фазе, в низкотемпературной каждая температура выдерживалась ~30 минут для установления стационарного значения сопротивления, а также в изотермическом режиме.

2.8. Экспериментальный стенд для испытания топливных элементов

Для измерения электрохимических характеристик мембран при работе в режиме топливного элемента был создан лабораторный стенд, схема которого приведена на Рисунке 18, предусматривающий контроль температуры образца (хромель-алюмелевая термопара), скорости подачи газов (УФПГС, средний расход 50-70 мл/мин), создания определенной влажности газовых потоков с использованием барботеров для подавления дегидратации CsH_2PO_4 (зависимость давления насыщенных паров воды от температуры представлены в Таблице 4), а также возможностью продувки образца сухим газом при выключении ячейки. Для предотвращения конденсации паров воды в газоподводящих трубках были сделаны контролируемые по температуре обогреваемые линии для подаваемых в ячейку газов, водород – аргон и кислород – аргон, предотвращающие конденсацию паров воды. Поскольку газы увлажняются до высоких значений точки росы (70–80°C), а ячейка работает при 235–250°C, все газовые линии между увлажнителем и ячейкой обогреваются примерно на 10°C выше температуры точки росы [161]. Это позволяет исключить конденсацию водяного пара в подводящих коммуникациях, что является типичной проблемой при работе как с низкотемпературными PEM-элементами, так и со среднетемпературными твердокислотными ТЭ, хотя в

последнем случае риск конденсации несколько ниже благодаря высокой рабочей температуре ячейки.

Таблица 4 – Зависимость давления насыщенных паров воды от температуры

T воды в барботере, ˚C	**p(H_2O), атм.**
65	**0,25**
70	**0,3**

В электрохимической ячейке для измерения характеристик ТЭ была создана изменяемая по высоте, в зависимости от толщины образца, система поджима для работы с образцами различной толщины, имеющая каналы для эффективного подвода и отвода газов. Были использованы серебряные электрические контакты для обеспечения стабильности значений электрохимических характеристик в условиях повышенных парциальных давлений паров воды и высоких температур. Для уплотнения образца в раздельных газовых камерах при нагреве до 240°C и герметизации анодного и катодного пространств образец в форме диска диаметром 1 см помещали в кольцо из силиконовой резины. Измерительную ячейку помещали в трубчатую печь.

Нагрев ячейки до рабочей температуры проводили в токе сухого аргона. Увлажнение газовых потоков через барботеры с дистиллированной водой подключали только после достижения температуры 170°C. Это обусловлено тем, что при температурах выше 170°C увлажнение газов становится необходимым для предотвращения дегидратации электролита CsH_2PO_4, которая приводит к необратимой потере протонной проводимости и ухудшению характеристик ТЭ [13,50]. Температуру воды в барботерах поддерживали на уровне 70°C, что обеспечивало парциальное давление паров воды $p(H_2O) \approx 0{,}3$ атм.

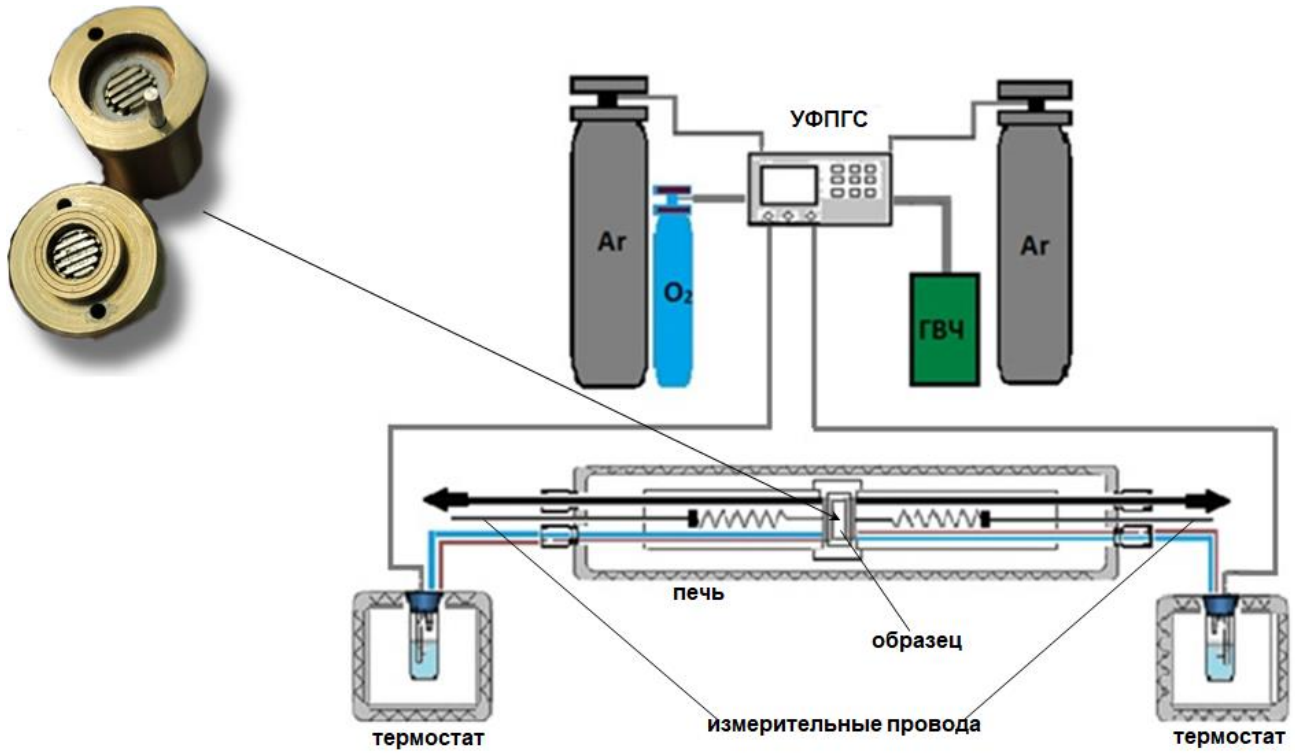


Рисунок 18 – Схема экспериментального стенда и ячейки для испытаний топливных элементов. УФПГС – генератор газовых смесей, ГВЧ - генератор чистого водорода

2.9. Методика сборки мембранно-электродного блока

ТЭ диаметром 10 мм собирался послойно путем одноосного прессования в форме диска. Электродная композиция в виде порошка была приготовлена путем смешивания мелкодисперсного порошка CsH_2PO_4, полученного при измельчении в бисерной мельнице, и каталитического материала (Pt/C и/или Pt/ОУНТ) в массовом соотношении 2:3 с помощью ступки и пестика для тщательного перемешивания. 10 мг порошка рабочего электродного композита были распределены по анодной стороне полуэлемента и спрессованы под давлением 200 МПа в течение 3 секунд. Затем на катодную сторону наносили такое же количество электродной композиции, равномерно распределяли, нагревали в пресс-форме до 130°C и прессовали при 300 МПа в течение 15 мин. После этого на оба электрода помещали газодиффузионные слои в виде пластин из пористого титана, и торец собранного ТЭ тейпировали тефлоновой лентой (Рисунок 19). Для уплотнения в раздельных

газовых камерах при нагреве до 240°C и герметизации анодного и катодного пространств образец в форме таблетки помещали в кольцо из силиконовой резины толщиной 2 мм.

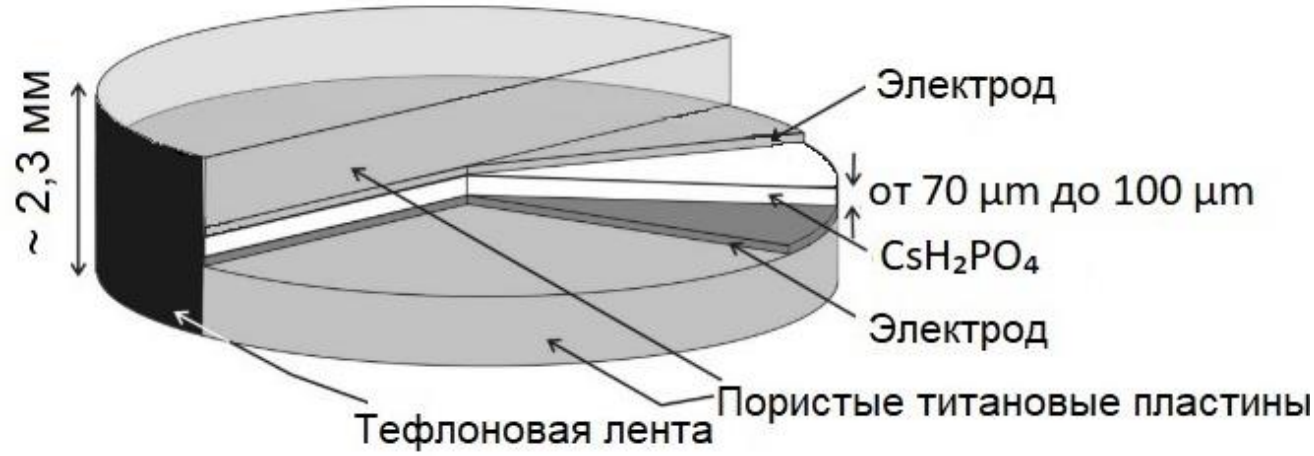


Рисунок 19 – Схематическое изображение МЭБ в собранном виде

Перед началом электрохимических испытаний свежеизготовленный мембранно-электродный блок (МЭБ) подвергали процедуре активации, необходимой для вывода топливного элемента на стабильные рабочие характеристики. В отличие от низкотемпературных топливных элементов с полимерной мембраной, где активация направлена на удаление загрязнений, увлажнение иономера и оптимизацию каталитических слоев, для среднетемпературного топливного элемента на основе CsH_2PO_4 она имеет свою специфику, связанную с природой протонного электролита [14,162]. Основной целью активации являлся перевод CsH_2PO_4 в суперпротонное состояние и предотвращение его дегидратации в процессе нагрева. Для этого после сборки МЭБ ячейку помещали в печь и нагревали до рабочей температуры ~240°C со скоростью нагрева 2°/мин. Нагрев до 170°C проводили в токе сухого аргона; подачу увлажнённого газа через барботер с водой ($p(H_2O) \approx 0{,}3$ атм) начинали только после достижения 170°C, что обеспечивало стабилизацию суперионной фазы электролита [23]. Дополнительно, для улучшения контакта между компонентами

композитного электролита и до достижения стабильных значений ЭДС проводили кратковременную изотермическую выдержку в течение 1–1,5 часов при температуре 240°C в увлажнённых водороде и кислороде с парциальным давлением водяного пара $p(H_2O) \approx 0{,}3$ атм. По окончании активации измеряли поляризационные и мощностные характеристики ТЭ.

ГЛАВА 3. КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА ЦЕЗИЯ И ФТОРПОЛИМЕРОВ

3.1. Композитные электролиты на основе дигидрофосфата цезия и фторполимера СКФ-260В

В качестве полимерной матрицы для создания тонких протонпроводящих мембран был выбран фторкаучук СКФ-260В — сополимер винилиденфторида и перфторметилвинилового эфира. Данный полимер обладает высокой термической стабильностью (до 300 °С), химической инертностью, гидрофобностью и растворимостью в органических растворителях, что позволяет получать тонкие пленки методом литья.

Композитные электролиты состава (1–x)CsH_2PO_4–xСКФ-260В были синтезированы в диапазоне массовых долей полимера x = 0,05–0,70 (таблица 5). Для этого CsH_2PO_4 смешивали с раствором СКФ-260В в ацетоне, после удаления растворителя смесь прессовали в таблетки. Для части образцов использовали дополнительную обработку суспензии в бисерной мельнице. Подробное описание методик синтеза приведено в Главе 2 (раздел 2.2).

Таблица 5 – Состав композитов (1-x)CsH_2PO_4–xСКФ-260В

x, массовая доля СКФ-260В	**СКФ-260В (об. %)**
0,05	8,5
0,07	11,6
0,10	16,3
0,15	23,7
0,20	30,5
0,25	37,2
0,50	63,7
0,70	80,4

Морфология полимерных композитов была исследована методом СЭМ. Согласно полученным данным исходная соль имеет полидисперсное

распределение частиц в диапазоне от 1 до 10 мкм (Рисунок 20(а)). В полимерных композитах частицы CsH_2PO_4 распределены в матрице равномерно, с ростом содержания полимера их средний размер незначительно уменьшается и происходит сужение распределения частиц по размерам (Рисунок 20(б-г)).

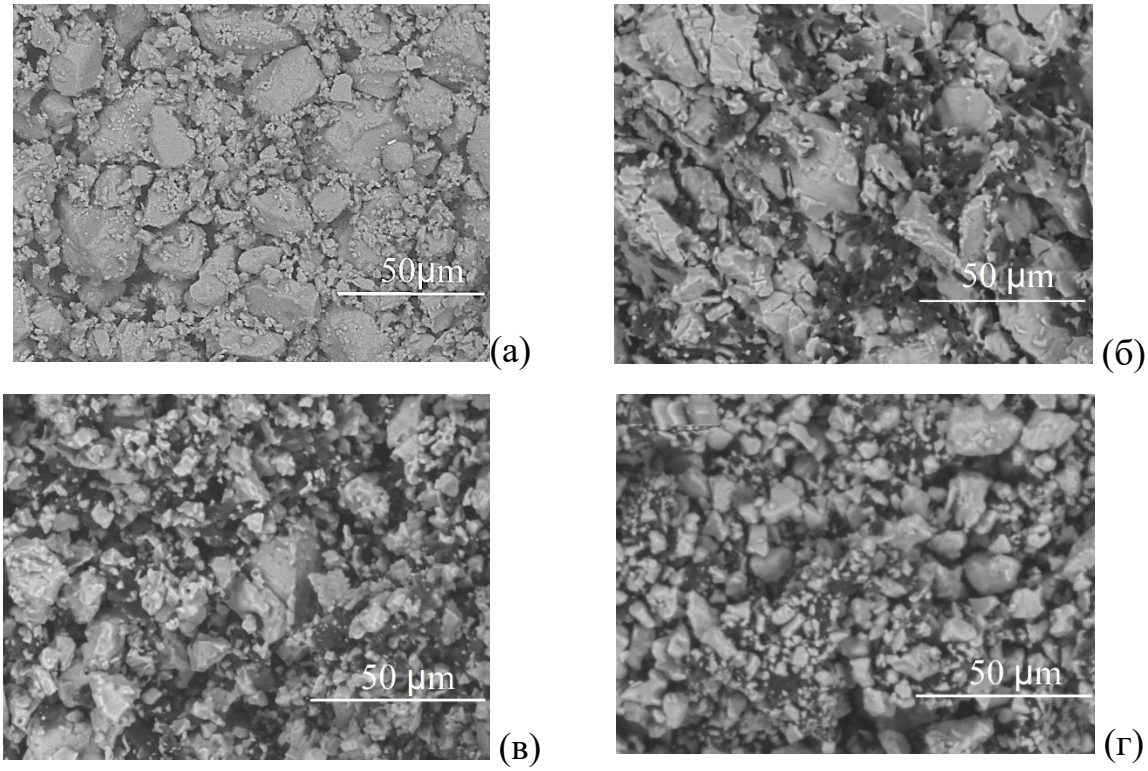
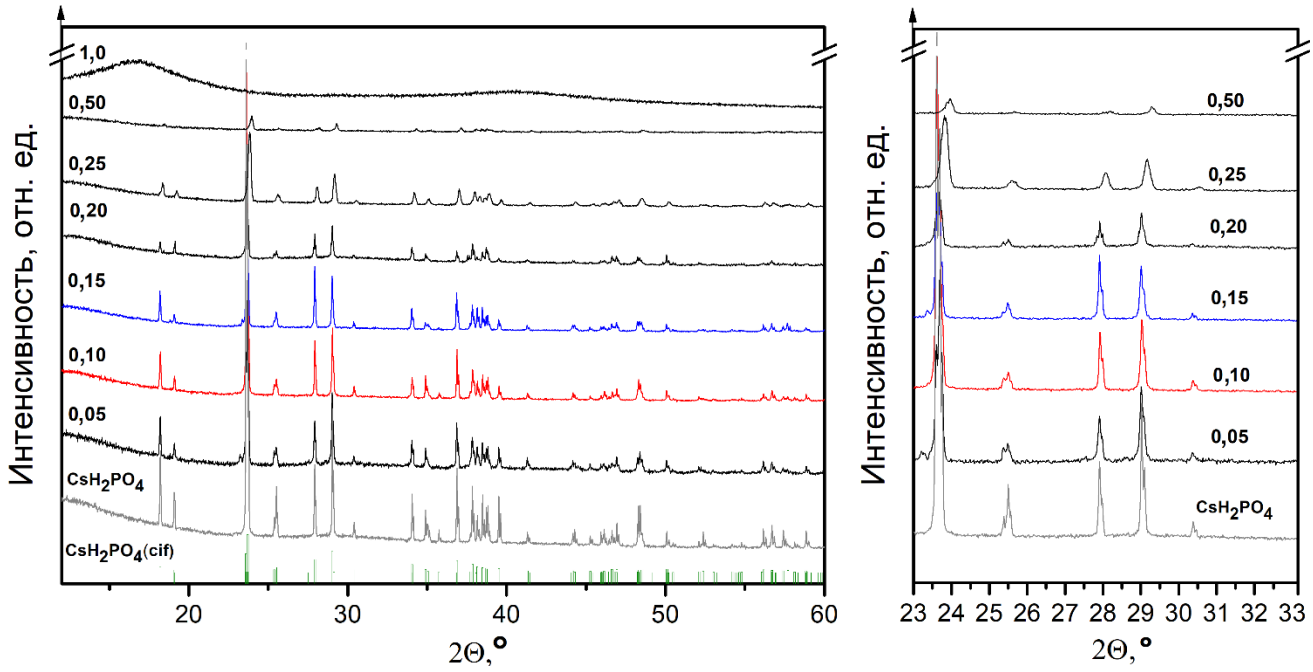


Рисунок 20 – Микрофотографии полимерного композита (1-x)CsH_2PO_4-xСКФ-260В при x = 0,10 (б); x = 0,15 (в), x = 0,25(г), в сравнении с исходной солью CsH_2PO_4 (а)

Полученные композиты были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа. На Рисунке 21 представлены дифрактограммы электролитов различного состава в сравнении с исходным CsH_2PO_4. Рентгенограмма исходного CsH_2PO_4 при комнатной температуре полностью соответствует базе данных неорганических кристаллических структур (PDF 35–746) (Рисунок 21(а)). Согласно данным РФА, моноклинная фаза $P2_1/m$ дигидрофосфата цезия сохраняется для всех составов протонных мембран (1-x)CsH_2PO_4-xСКФ-260В. Химического взаимодействия, приводящего к образованию новых фаз, между солью и полимером не наблюдалось. С увеличением *x* интенсивности рефлексов, соответствующих исходной соли, снижаются непропорционально содержанию соли в композите.

Наблюдается уширение пиков, обусловленное уменьшением размера кристаллитов соли при ее диспергировании в полимерной матрице. Кроме того, основные рефлексы смещаются в область бóльших углов, что свидетельствует об уменьшении параметров элементарной ячейки. Уширение и снижение интенсивности основных рефлексов CsH_2PO_4, свидетельствует о незначительной аморфизации соли (Рисунок 21(б)). На рентгенограмме полимера СКФ-260В наблюдается аморфное гало в области ~17° и менее интенсивное при ~42°.



(а) (б)

Рисунок 21 – (а) Дифрактограммы полимерных композитов (1-x)CsH_2PO_4-xСКФ-260В различных составов в сравнении с исходным CsH_2PO_4; (б) смещение основных рефлексов CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) в композитах

ИК-спектры композитов составов x = 0,05–0,70 близки к спектру исходной соли и отличаются лишь незначительными изменениями в полосах поглощения (п.п.) CsH_2PO_4 (Рисунок 22). В ИК-Фурье спектрах CsH_2PO_4 можно выделить две области: 3500-1700 $см^{-1}$ с интенсивными полосами поглощения, соответствующими валентным колебаниям и обертонам деформационных колебаний OH^--групп, участвующих в формировании сетки водородных связей (Рисунок 22(а)), и 1300-600 $см^{-1}$, соответствующую в основном спектральному

диапазону валентных колебаний связи P–O тетраэдров PO_4 и деформационных колебаний гидроксильной группы (Рисунок 22(б)) [163]. Спектр СКФ-260В содержит малоинтенсивные полосы поглощения при 3037, 2920 $см^{-1}$ и очень интенсивные полосы поглощения при 1429, 1395 $см^{-1}$, которые относятся к валентным и деформационным колебаниям связи C–H соответственно. Широкая и интенсивная полоса поглощения в области 1160 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи C–F, а полоса п.п. при 885 $см^{-1}$ характерна для валентных колебаний C—O—C-фрагмента перфторметилвинилового эфира (Рисунок 23(б)).

ИК-Фурье спектры в области составов до x=0,25-0,5 представляют собой суперпозицию спектров соли CsH_2PO_4 и СКФ-260В. В полимерных композитах полоса поглощения 2303 $см^{-1}$ смещается до 2330 $см^{-1}$ (x = 0,2–0,5), в то время как п.п. 1700 $см^{-1}$ смещается в низкочастотную область (1670 $см^{-1}$) (x = 0,5), по сравнению с CsH_2PO_4. Эти сдвиги указывают на незначительное ослабление сетки водородных связей. С увеличением массовой доли СКФ-260В в полимерных композитах интенсивность полос поглощения в области связей C–F возрастает. Незначительные изменения также наблюдаются в спектральной области фосфатных групп, где форма некоторых отдельных полос заметно модифицируется, а п.п. 1123 $см^{-1}$ смещается до 1156 $см^{-1}$, в то время как деформационные колебания OH^--групп (п.п. 929 $см^{-1}$) смещаются в несколько более высокочастотную область (940 $см^{-1}$ при x = 0,5). Эти изменения позволяют предположить незначительное уменьшение энергии связей P–O···H и несущественное увеличение энергии связей P–O с ростом доли полимера. Следует отметить, что интенсивная полоса C–F перекрывается с полосами P–O, что затрудняет их разделение. По-видимому, формирование композита связано с частичным связыванием протонов CsH_2PO_4 с F-содержащими группами полимера, что приводит к ослаблению водородных связей.

Данные ИК-Фурье спектроскопии и РФА согласуются и подтверждают структурные изменения в CsH_2PO_4 в полимерных композитах, аморфизацию соли вследствие слабого межфазного взаимодействия. Небольшие изменения в сетке

водородных связей могут оказывать влияние на подвижность протонов CsH_2PO_4 в композитах, и следовательно, отражаются на транспортных свойствах материалов.

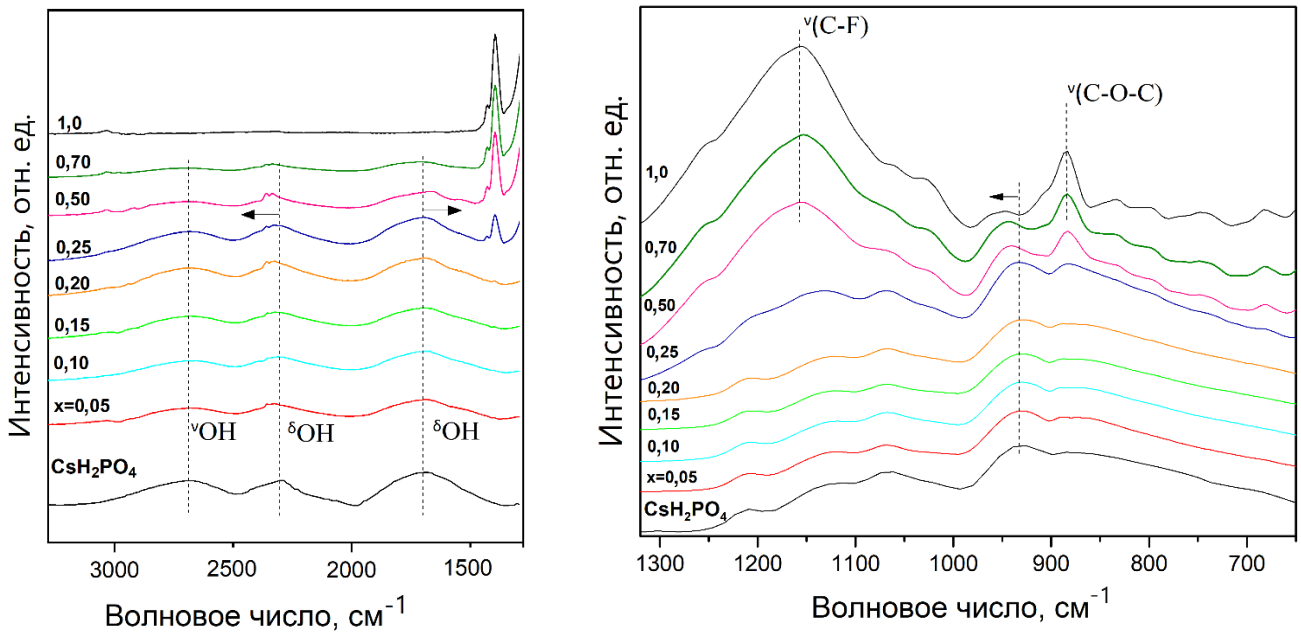
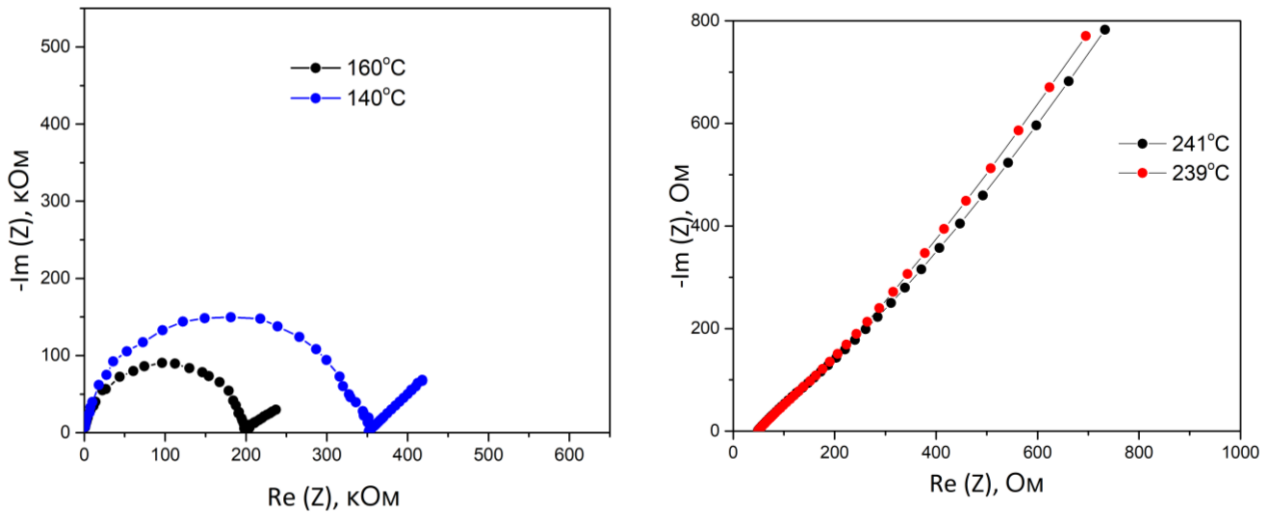


Рисунок 22 – ИК- спектры исходного CsH_2PO_4, полимерных электролитов с x = 0,05–0,7 и СКФ-260В в области ОН-групп (сетка водородных связей) (а) и колебаний фосфатных групп (б)

На Рисунке 23 представлены спектры импеданса композитного полимерного электролита (1-x)CsH_2PO_4-xСКФ-260В при x = 0,10, зарегистрированные при различных температурах. Диаграммы Найквиста при температурах 241°C, 239°C и 160°C, 140°C показывают зависимости для области высоких и низких температур, соответственно. Годографы импеданса при 160°C, 140°C представлен полукругом, объединенным с прямой линией, расположенной под углом 45° к оси абсцисс (Рисунок 23(а)). Сопротивление полученных электролитов оценивалось по точке пересечения с минимумом мнимой компоненты на действительной оси, из полученных значений строились температурные зависимости протонной проводимости. Спектр импеданса при высокой температуре (T = 239°C, 241°C Рисунок 23(б)) представлен прямой линией, которая обусловлена высокой протонной проводимостью через полимерный электролит и соответствует

сопротивлению электрода на более низких частотах. Такие спектры характерны для суперионных фаз [116, 122]. Погрешность аппроксимации составляла менее ≤2 %.

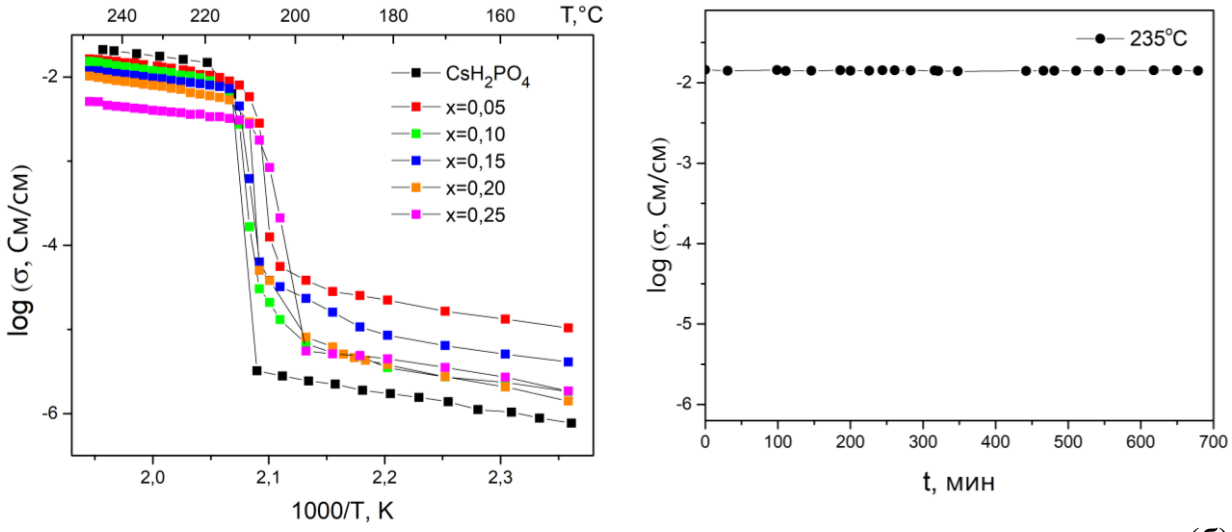


(а) (б)

Рисунок 23 – Спектры импеданса композитного полимерного электролита 0,9CsH_2PO_4-0,1СКФ-260В при температурах 140°С, 160°С (а) и 239°С, 241°С, (б)

Изучено влияние состава полимерных электролитов на основе (1-x)CsH_2PO_4–xСКФ-260В на их протонную проводимость. Температурная зависимость проводимости композитов аналогична зависимости исходной соли и характеризуется низкотемпературной (НТ) и высокотемпературной (ВТ) областями. Наблюдаемый скачок протонной проводимости CsH_2PO_4, обусловленный суперпротонным фазовым переходом, составляет четыре порядка величины (Рисунок 24(а)). Проводимость композитов в ВТ-фазе уменьшается с увеличением содержания полимера x. Проводимость образца (x = 0,25) в ВТ-фазе уменьшается на порядок по сравнению с исходным CsH_2PO_4 из-за перколяционного эффекта. Энергия активации проводимости для полимерных композитных систем (x=0,20) составила 0,47 эВ для суперпротонной области и близка к исходному CsH_2PO_4. В низкотемпературной области проводимость возрастает более чем на порядок с увеличением x, что обусловлено эффектом диспергирования соли. Энергия активации проводимости полимерных композитных систем в низкотемпературной области уменьшается с ростом x до 0,72 эВ при x = 0,20. Протонные мембраны состава 0,9CsH_2PO_4-0,1СКФ-260В

демонстрируют долговременную изотермическую стабильность проводимости (Рисунок 24(б)), что является ключевым фактором для их применения в среднетемпературных топливных элементах (200–300°C).

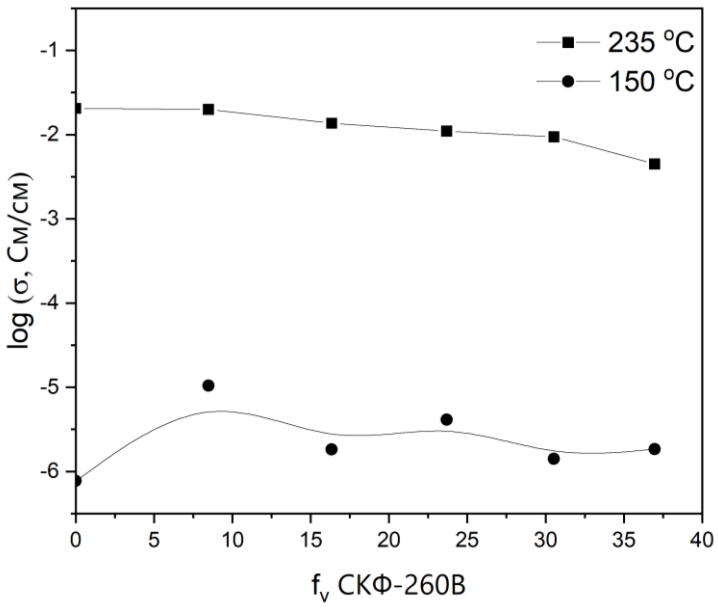


(а) (б)

Рисунок 24 – Температурные зависимости протонной проводимости (1-x)CsH_2PO_4-xСКФ-260В (x =0–0,25) (а); проводимость образца с x = 0,1 при длительной изотермической выдержке при T = 235 °C(б)

На Рисунке 25 представлены изотермы протонной проводимости композитов (1-x)CsH_2PO_4-xСКФ-260В в зависимости от объемной доли полимера для различных температур. В низкотемпературной области (T = 150°C) протонная проводимость полимерных электролитов увеличивается с ростом x вследствие диспергирования, незначительного разупорядочения и аморфизации кислой соли. Значения протонной проводимости в НТ области возрастают более чем на порядок в зависимости от температуры и состава и проходят через диффузный максимум при объемной доле СКФ-260В f_v= 5–15%. В высокотемпературной области (T = 235 °C) протонная проводимость линейно уменьшается с увеличением доли полимерной добавки вследствие эффекта перколяции «проводник – диэлектрик», как и для других композитных систем на основе кислой соли и полимеров [112, 164]. Тем не менее, во всем интервале составов мембраны сохраняют высокие

значения протонной проводимости в высокотемпературной фазе, составляющие 10^{-3}–10^{-2} См/см.



Рисунке 25 – Изотермы протонной проводимости композитов в зависимости от объемной доли СКФ-260В при T = 150°C и 235°C

Было показано, что с увеличением массовой доли полимера микротвердость по Виккерсу, HV, снижается (Рисунок 26(а)), что говорит об увеличении способности мембран противостоять пластической деформации (Рисунок 26(б)). Состав x=0,20 характеризуется значениями микротвердости близкими к нулю, индентор не оставляет видимого отпечатка, что говорит о способности образца деформироваться упруго. Кроме того, высокое содержание фтора в полимерах приводит к улучшению гидрофобных свойств мембран, что делает исследуемые композиционные полимерные электролиты перспективными для использования в качестве протон- проводящих мембран в среднетемпературном диапазоне [165]. Наряду с этим, снижение микротвердости мембран способствует минимизации риска хрупкого разрушения и образования трещин в процессе сборки мембранно-электродных блоков.

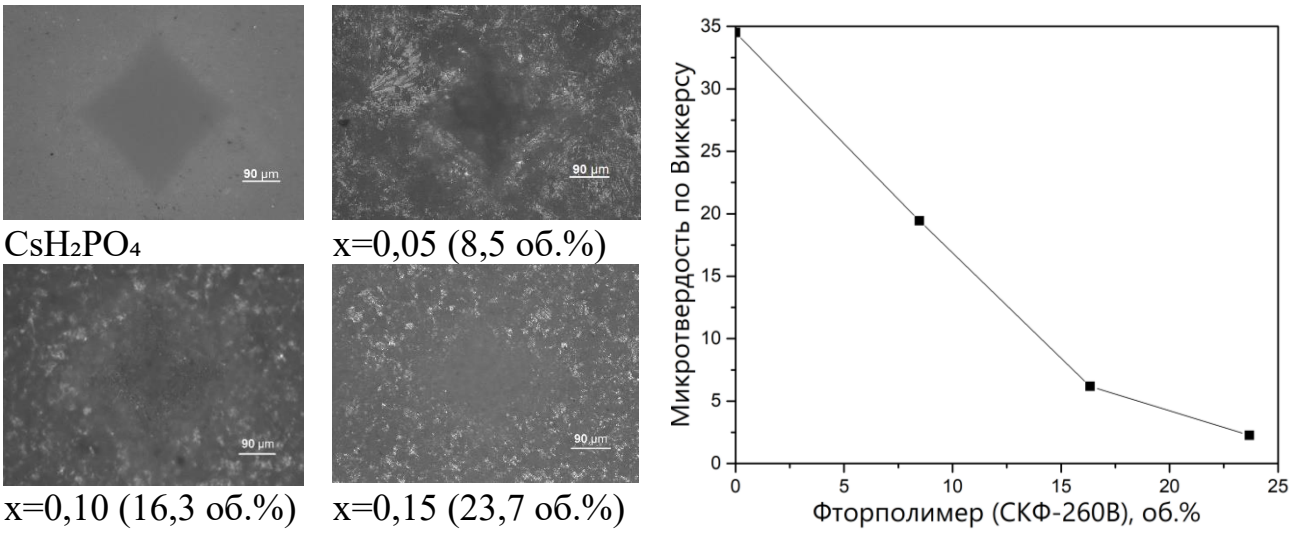


Рисунок 26 – Микрофотографии отпечатка индентора на поверхности композитов (1–x)CsH_2PO_4–xСКФ-260В (а); микротвердость по Виккерсу полимерных композитных электролитов (1–x)CsH_2PO_4–x фторполимер (б)

По результатам исследований композитных электролитов (1-x)CsH_2PO_4–xСКФ-260В оптимальным с точки зрения сочетания высокой протонной проводимости и механической стабильности был выбран состав с содержанием полимера x = 0,10 (~16 об.%). Для данного состава значения проводимости в суперионной области достигают ~10^{-2} См·$см^{-1}$, а механические свойства композита являются оптимальными для формирования мембран.

3.1.1. Синтез композитных электролитов в виде пленок

Использование метода одноосного прессования порошковых таблеток не всегда позволяет получить образцы с толщиной порядка 25–70 мкм, а также с равномерным распределением компонентов по объёму, что критически важно для изготовления мембран топливных элементов.

Поскольку сополимер СКФ-260В растворим в ряде органических растворителей, это дает возможность синтезировать тонкие пленки заданной геометрии и толщины методом ленточного литья. Дальнейшее развитие метода синтеза с использованием бисерной мельницы позволит получать прочные тонкие гидрофобные мембраны для применения в топливных элементах. В этих системах,

аналогично мембранам с фторполимерами(Ф-2М, Ф-42, СКФ-26), можно ожидать изменения механических и гидрофобных свойств по сравнению с исходным CsH_2PO_4 [20,21,90,166].

Выбор растворителя и условий сушки является критически важным этапом при получении тонкопленочных протонпроводящих мембран. Использование легколетучего растворителя с низкой температурой кипения, такого как ацетон (температура кипения 56°C)), приводит к быстрому испарению и, как следствие, к образованию пор в тонкой пленке, что ухудшает её газонепроницаемость. С другой стороны, применение высококипящего растворителя, например ДМФА (температура кипения 151°C), позволяет получать более плотные пленки, однако процесс сушки занимает чрезмерно много времени. Так же длительное испарение растворителя может инициировать перекристаллизацию дигидрофосфата цезия, что крайне нежелательно. Добавление ацетона к ДМФА ускоряет время сушки и позволяет предотвратить этот процесс. Ранее в работах [167,168] было показано, что добавление ацетона к ДМФА при получении полимерных мембран приводит к уменьшению размера пор на поверхности и увеличению толщины плотного слоя, что согласуется с результатами настоящего исследования.

В ходе настоящей работы были подобраны оптимальные параметры синтеза мембран. Пленки состава $0{,}9CsH_2PO_4$–0,1СКФ-260В получали из суспензии субмикронных частиц соли, способ получения которых будет рассмотрен в разделе 2.1, и полимера в смешанном растворителе ДМФА: ацетон в объёмном соотношении 1:1. Свежеприготовленную суспензию наносили на стеклянную подложку с помощью аппликатора с фиксированным зазором.

В работе [91] показано, что продолжительное хранение суспензии CsH_2PO_4 в смешанном растворителе ДМФА/ацетон приводит к её расслоению вследствие различной плотности компонентов и седиментации частиц соли, что, в свою очередь, негативно сказывается на однородности распределения неорганической фазы в объёме полимерной плёнки.

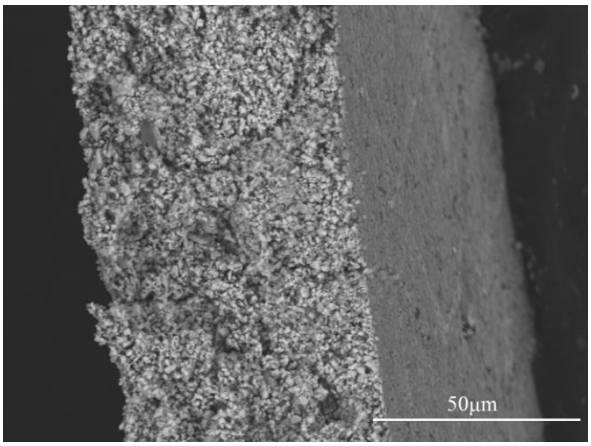
Электролитную мембрану формировали последовательным нанесением двух слоёв. Сушку каждого слоя пленок проводили при температуре 65°C в два этапа.

Для предотвращения образования пор и трещин, связанных с быстрым испарением растворителя, на первом этапе сушку проводили в условиях, обеспечивающих замедленное удаление растворителя. На втором этапе сушку проводили на воздухе до полного удаления остаточных количеств растворителей.

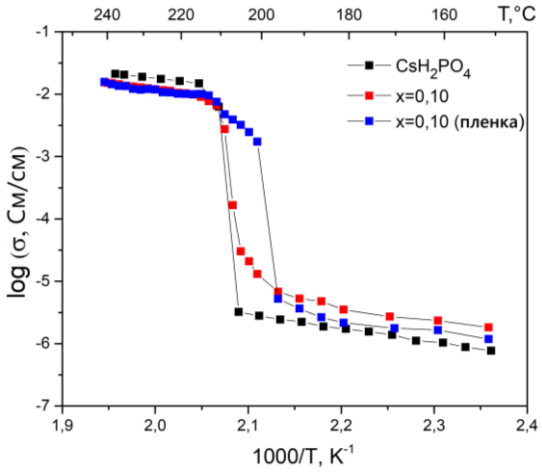
После получения сухой пленки для уплотнения структуры проводили её предварительное прессование. На заключительном этапе для создания токоподводящих контактов для измерения протонной проводимости пленку повторно прессовали с использованием мелкодисперсного серебра.

Микроструктура полученных тонкопленочных электролитов оценивалась методом сканирующей микроскопии (Рисунок 27(а)). Из микрофотографий видно, что плёнка имеет плотную структуру с равномерным распределением частиц CsH_2PO_4 в полимерной матрице СКФ-260В. Толщина сформированного электролитного слоя составляет ~65 мкм, при этом частицы соли хорошо диспергированы и образуют взаимосвязанную сеть контактов, необходимую для эффективного переноса протонов. Отсутствие крупных пор и трещин на поперечном срезе свидетельствует о газоплотности мембраны, что критически важно для предотвращения перекрёстной диффузии газов в топливном элементе.

Были исследованы транспортные характеристики пленочных электролитов. Значения протонной проводимости достигают ~$1{,}8 \cdot 10^{-2}$ См·$см^{-1}$ в суперионной области (Рисунок 27(б)). Вероятно, наличие гистерезиса на температурной зависимости протонной проводимости обусловлено более высокой степенью аморфизации частиц соли. Полученные значения проводимости сопоставимы с характеристиками таблетированных образцов аналогичного состава и подтверждает эффективность разработанного метода ленточного литья для создания тонких газоплотных электролитов.



(а)



(б)

Рисунок 27 – СЭМ-снимок поперечное сечение мембраны (а), температурные зависимости протонной проводимости тонкоплёночного электролита состава 0,9CsH_2PO_4-0,1СКФ-260В в сравнении с аналогичным составом, полученным твердофазным синтезом, и исходным CsH_2PO_4 (б)

Использование бинарной смеси растворителей ДМФА/ацетон (1:1) позволило предотвратить перекристаллизацию соли, полученной измельчением в бисерной мельнице, а оптимизированные параметры нанесения и сушки позволили воспроизводимо получать пленки состава 0,9CsH_2PO_4–0,1СКФ-260В для последующих испытаний в составе топливного элемента.

3.2. Сравнение механических и электротранспортных свойств композитов CsH_2PO_4 с полимерами СКФ-260В и СКФ-26

Проведено сравнение механических свойств двух типов фторполимеров — СКФ-260В и СКФ-26 — в качестве матрицы для композитных электролитов (1-x)CsH_2PO_4–x фторполимер (Рисунок 28(б)). Оба полимера относятся к классу фторэластомеров, обладают высокой химической стойкостью, термической стабильностью и гидрофобностью. Важно отметить, что оба полимера демонстрируют схожую тенденцию влияния на механические свойства композитов: с увеличением объёмной доли полимера микротвердость закономерно снижается, а при достижении определённого содержания (x ~ 0,10–0,15, что соответствует ~16–24 об.%) отпечаток индентора становится визуально

неразличимым, что свидетельствует о способности материала к упругой деформации. Например, для композита с СКФ-26 при x = 0,05 значение HV составляет ~19, при x = 0,10 — ~10, а при x ≥ 0,15 (~24 об.%) отпечаток индентора уже не фиксируется (Рисунок 28(а)) [169]. Аналогичные результаты получены и для системы с СКФ-260В: при объёмной доле полимера ~16 об.% (x = 0,10) микротвердость снижается до значений, при которых отпечаток индентора становится неустойчивым, а при дальнейшем увеличении содержания полимера (~23–30 об.%) индентор не оставляет видимого следа. Таким образом, оба фторполимера — СКФ-260В и СКФ-26 — эффективно повышают эластичность и трещиностойкость композитных мембран на основе CsH_2PO_4 (Рисунок 28(б)).

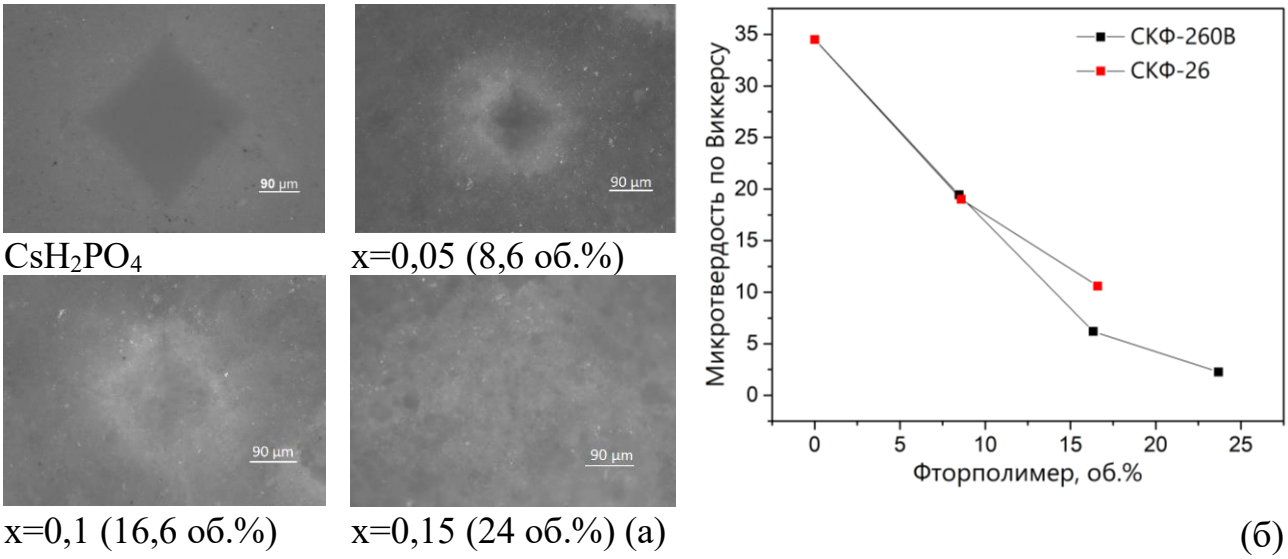


Рисунок 28 – Микрофотографии отпечатка индентора на поверхности композитов (1–x)CsH_2PO_4–xСКФ-26 (а), микротвердость по Виккерсу систем «CsH_2PO_4-фторполимер» (б)

Согласно данным ИК-Фурье спектроскопии, структура CsH_2PO_4 сохраняется в композитах с обоими полимерами. При этом наличие эфирных групп в составе СКФ-260В приводит к более выраженному межфазному взаимодействию с солью по сравнению с СКФ-26, что проявляется в изменении положения и формы полос поглощения в области колебаний фосфатных групп (Рисунок 29). Сравнение проводили для композитов с высоким содержанием полимера (x = 0,5; объёмная доля СКФ-260В составляет 63,7 об.%, СКФ-26 — 66,8 об.%), в которых

спектральные изменения, обусловленные межфазным взаимодействием, проявляются наиболее отчётливо. Важно отметить, что зафиксированное методами ИК-спектроскопии ослабление сетки водородных связей в композитах CsH_2PO_4–СКФ-260В коррелирует с более высокими значениями протонной проводимости по сравнению с системами на основе других фторполимеров (например, СКФ-26) при одинаковом содержании полимерной добавки.

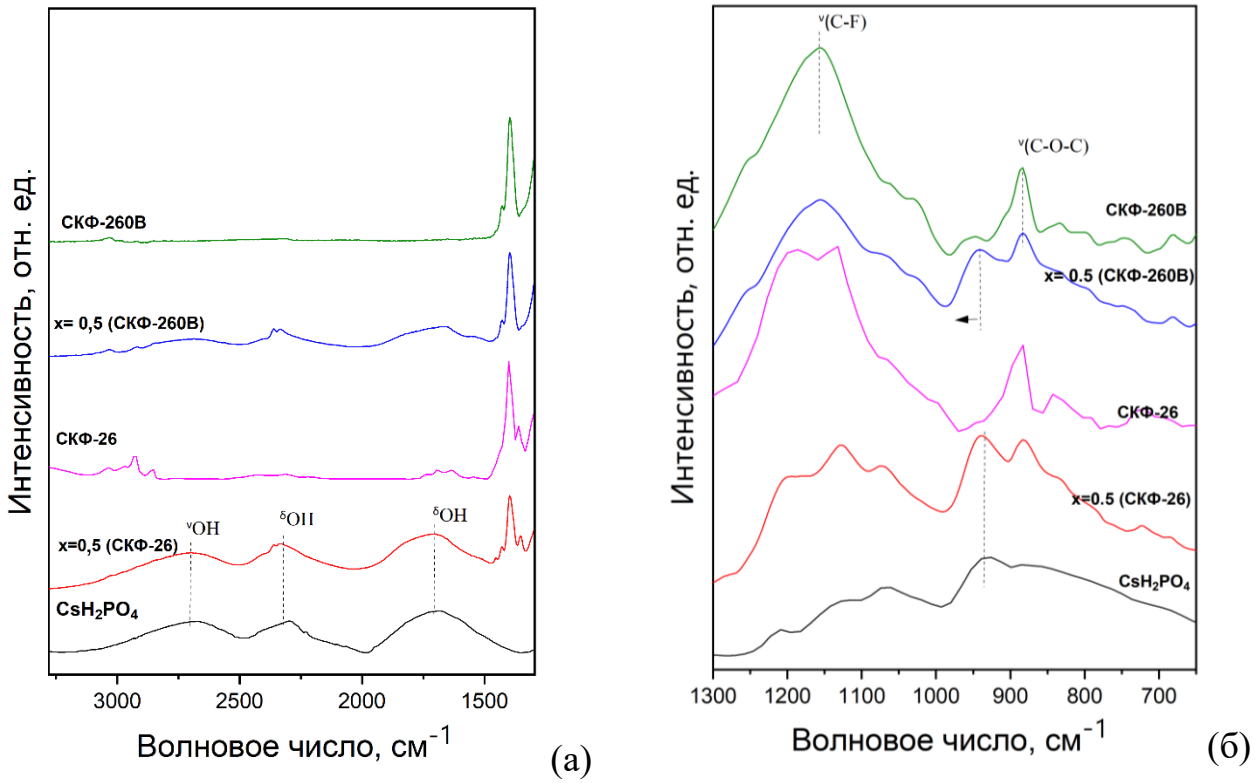


Рисунок 29 – ИК-Фурье спектры исходного CsH_2PO_4, полимерных электролитов с x = 0,5 СКФ-260В и СКФ-26 в области ОН-групп (сетка водородных связей) (а) и фосфатных групп (б)

Отметим, что значения проводимости существенно различаются для композитов с разным типом полимерной добавки СКФ-260В и СКФ-26, несмотря на близкие величины удельных сопротивлений исходных полимеров. Кроме того, в пределах 0,5 порядка возрастает проводимость $0{,}9CsH_2PO_4$–0,1СКФ-260В относительно исходной соли в низкотемпературной и высокотемпературной областях, что связано с диспергированием и аморфизацией CsH_2PO_4 (Рисунок 30). Более высокие значения протонной проводимости для CsH_2PO_4–СКФ-260В по

сравнению с CsH_2PO_4–СКФ-26 могут быть связаны с различием не только химического состава, и как следствие структуры полимеров. СКФ-260В характеризуется разветвленной структурой с атомами кислорода в боковых эфирных группах ПФМВЭ, что может существенно влиять на адгезию соли в полимере, размер частиц, характер ее распределения и межфазное взаимодействие [170].

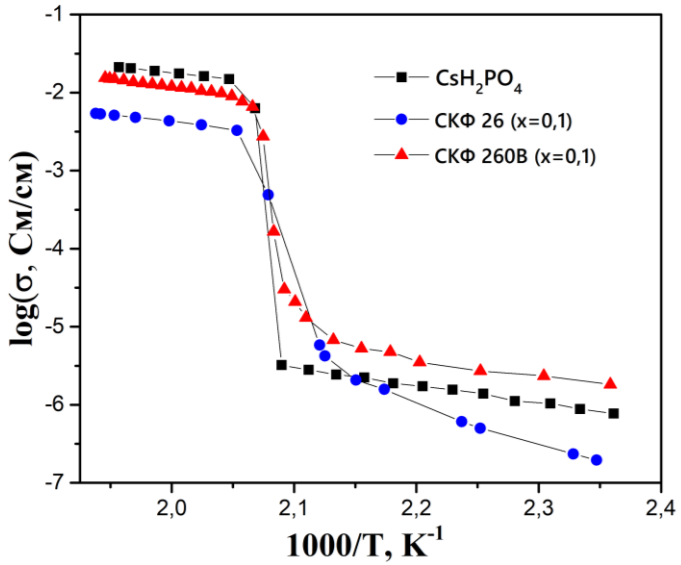


Рисунок 30 – Температурные зависимости протонной проводимости исходного CsH_2PO_4, и $0{,}9CsH_2PO_4$–0,1СКФ-260В в сравнении с $0{,}9CsH_2PO_4$–0,1СКФ-26

Таким образом, впервые были синтезированы композитные полимерные электролиты $(1\text{-}x)CsH_2PO_4$-xСКФ-260В и исследованы их электротранспортные, структурные и морфологические характеристики. Показана длительная изотермическая стабильность протонной проводимости и фазового состава при T = 235°C и $p(H_2O)$ = 0,3 атм. Структура CsH_2PO_4 сохраняется в полимерных композитах с незначительным диспергированием и частичной аморфизацией соли в зависимости от содержания полимерной добавки. Проводимость в суперионной области снижается с увеличением доли полимерной добавки вследствие эффекта перколяции «проводник-диэлектрик», но сохраняет высокие значения (~10^{-2} См/см) вплоть до x = 0,15. Показана возможность получения тонких пленок (~65

мкм) при низком содержании полимерной добавки (x=0,10) методом ленточного литья.

Более высокие значения протонной проводимости для СКФ-260В по сравнению с СКФ-26 обусловлены наличием эфирных групп и разветвлённой структурой полимера, что усиливает межфазное взаимодействие с солью и, как следствие, ослабляет сетку водородных связей. Таким образом, выбор полимерной матрицы с подходящей химической структурой является важным фактором для оптимизации транспортных свойств композитных электролитов.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ CsH_2PO_4 ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЭ

4.1. Синтез субмикронных частиц дигидрофосфата цезия для композиционных электродных материалов

Субмикронные частицы CsH_2PO_4 получали методом измельчения в бисерной мельнице (подробное описание приведено в разделе 2.1). Поскольку полученные наночастицы соли предназначены для использования в электродных композициях в контакте с Pt/C, необходимым этапом являлась проверка стабильности их кристаллической структуры и химической инертности по отношению к компонентам электрода в условиях, приближенных к рабочим температурам ТЭ. На Рисунке 31 представлены рентгенограммы соли до и после измельчения, а также электродной композиции CsH_2PO_4–Pt/C после термической обработки, моделирующей условия работы ТЭ.

Полученные рентгенограммы CsH_2PO_4 полностью соответствуют базе данных неорганических кристаллических структур (PDF 35–746) при комнатной температуре. Кислая соль сохраняет кристаллическую структуру CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) как после измельчения в бисерной мельнице, так и в электродной композиции в смеси с Pt/C, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между компонентами в нанокомпозите (Рисунок 31). На рентгенограммах соли

после обработки в бисерной мельнице рефлексы уширяются, а их интенсивность значительно уменьшается. Значительное уменьшение интенсивности и их уширение связаны с диспергированием соли. Отсутствие значительной аморфизации свидетельствует о мягком режиме измельчения в бисерной мельнице.

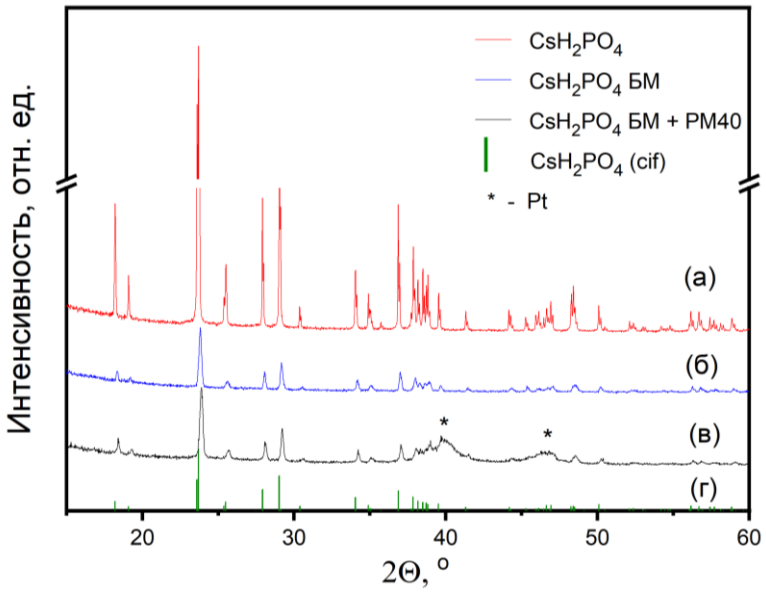
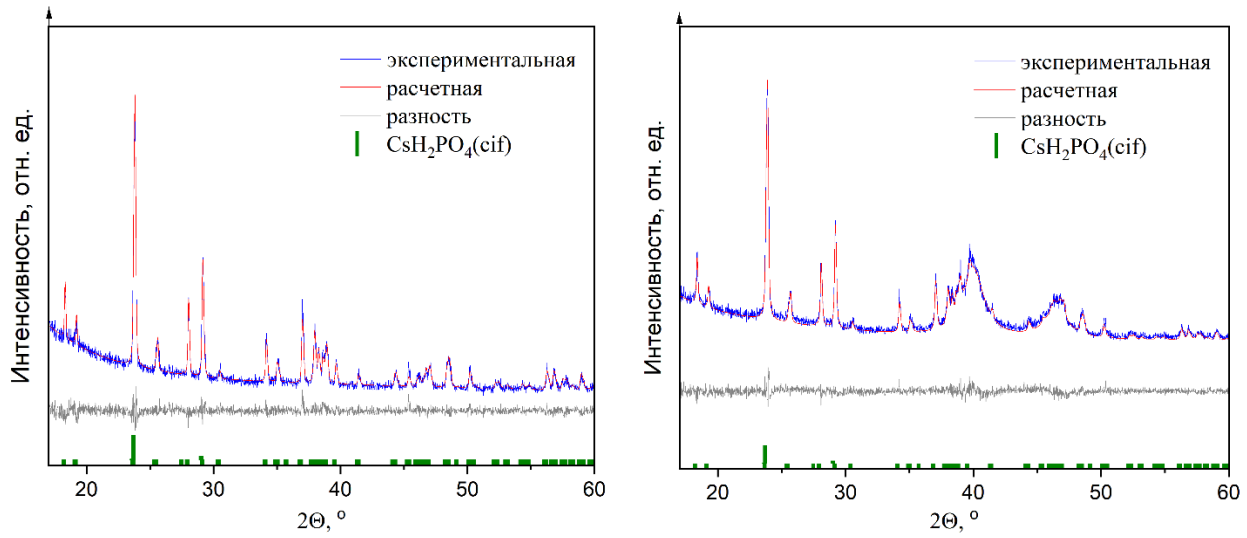


Рисунок 31 – Данные РФА исходной соли CsH_2PO_4 (а) после обработки в бисерной мельнице (б), а также в составе электродной композиции (CsH_2PO_4:РМ40 1:3 по массе) (в). Звездочками на рисунке отмечены рефлексы дисперсной платины

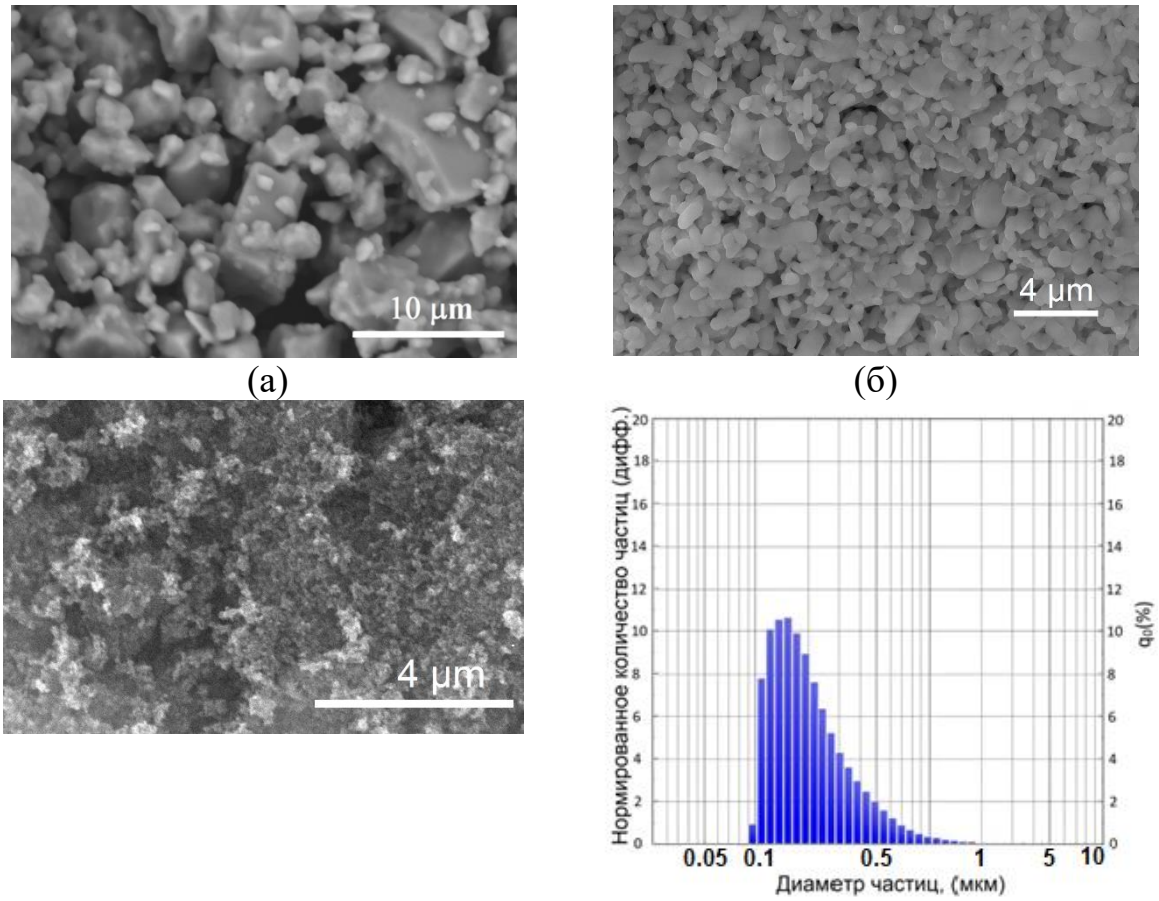
Полнопрофильный анализ методом Ритвельда для соли CsH_2PO_4 после измельчения в бисерной мельнице показал средний размер кристаллитов ~125 ± 10 нм (Рисунок 32(а)). Средний размер кристаллитов соли в композите после термической обработки в смеси с электродным материалом (CsH_2PO_4:РМ40 1:3 по массе) составил ~87± 5 нм (Рисунок 32(б)). Уменьшение среднего размера кристаллитов в смеси с Pt/C может быть связано с образованием композита и «растеканием» частиц соли по поверхности катализатора.



(а) (б)

Рисунок 32 – Рентгенограммы CsH_2PO_4БМ (а) и электродной композиции CsH_2PO_4БМ+РМ40(б) с результатами уточнения по Ритвельду

Данные электронной микроскопии подтверждают значительное уменьшение размеров частиц соли после обработки в бисерной мельнице. На Рисунок 33(а) представлена СЭМ-микрофотография исходного образца, демонстрирующая полидисперсное распределение частиц с размерами от 2 до 10 мкм и неправильной угловатой морфологией, характерной для кристаллического порошка. После обработки в бисерной мельнице (Рисунок 33(б)) наблюдается резкое снижение размеров частиц до среднего значения 150 нм с формированием узкого распределения по размерам. Полученные субмикронные частицы соли сферической формы представляют значительный интерес для применения в тонкопленочных полимерных высокопроводящих протонных электролитах и мелкодисперсных электродных композициях на основе CsH_2PO_4, используемых в среднетемпературных топливных элементах.



(а) (б)

(в) (г)

Рисунок 33 – Микрофотографии исходной CsH_2PO_4 (а), после обработки в бисерной мельнице (б), электродной композиции CsH_2PO_4 – PM-40 Pt/C после термической обработки (в), а также распределение размеров частиц соли после обработки в бисерной мельнице (г). $q_0(\%)$ – объёмная доля частиц в каждом размерном интервале

Анализ снимков СЭМ электродной композиции, состоящей из соли и PM40 подтвердил, что частицы CsH_2PO_4 сохраняют размер менее 100 нм после термической обработки в условиях, приближенных к рабочим для топливного элемента. На микрофотографиях (Рисунок 33(в)) наблюдается отсутствие спекания частиц, что согласуется с данными рентгенофазового анализа. Полученные результаты демонстрируют, что соль CsH_2PO_4, полученная после механической активации в бисерной мельнице, может быть частью термостабильного нанокомпозита с развитой поверхностью, пригодного для использования в электродных композициях для среднетемпературных ТЭ.

Анализ размера частиц из данных лазерной дифракции (Shimadzu SALD-7500 nano) представлен на Рисунке 33(г). Основная фракция частиц CsH_2PO_4 после измельчения в бисерной мельнице имела размер 100–200 нм (Рисунок 33(б,г)), что согласуется с результатами расчета размера области когерентного рассеяния (ОКР), полученными по методу Ритвельда.

Методом импедансной спектроскопии была исследована температурная зависимость проводимости CsH_2PO_4 до и после измельчения в бисерной мельнице. Полученные данные представлены на Рисунке 34. Годограф импеданса в низкотемпературной фазе состоит из двух элементов: полуокружности в области высоких частот, обусловленной переносом протона в электролите, и линейной зависимости, отвечающей за электродные процессы, в области низких частот. Протонная проводимость рассчитывалась по значениям сопротивления с минимальной емкостной составляющей. Видно, что радиус полуокружностей заметно уменьшается с ростом температуры, что соответствует росту проводимости. В ВТ фазе годограф импеданса представляет собой прямую линию, что обусловлено высокой подвижностью протонов и динамическим разупорядочением сети водородных связей в суперионной фазе.

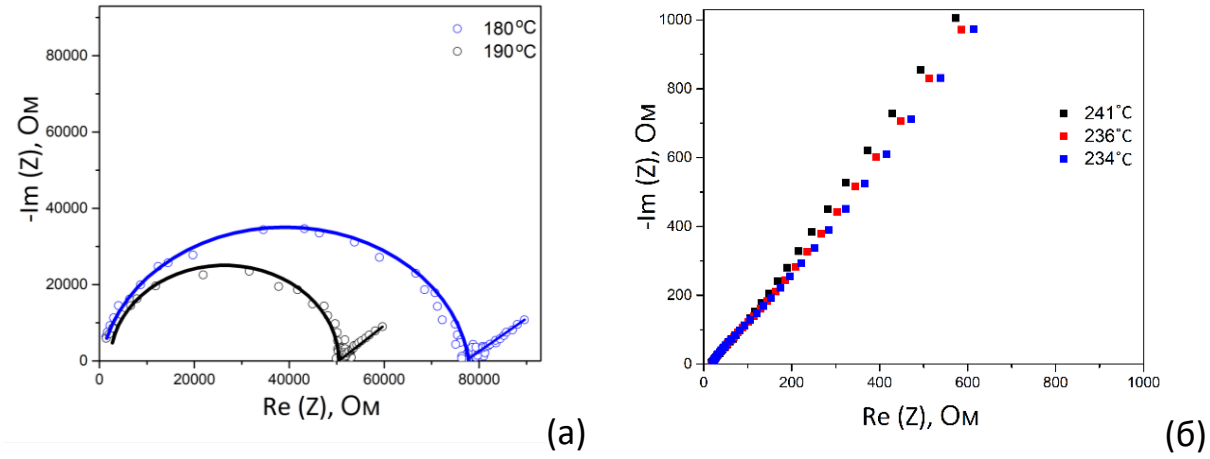


Рисунок 34 – Спектры электрохимического импеданса CsH_2PO_4 после измельчения в бисерной мельнице в зависимости от температуры для (а) 180°C, 190°C и (б) 241°C, 236°C, 234°C

Протонная проводимость для CsH_2PO_4 в режиме охлаждения до и после обработки в бисерной мельнице представлена на Рисунке 35. Следует отметить, что

значения проводимости воспроизводятся при повторных циклах нагревание–охлаждение в диапазоне температур 120–245 ˚C. CsH_2PO_4 обладает суперионной проводимостью до ~ $3*10^{-2}$ См•см$^{-1}$ при T > 230 ˚C с энергией активации ~ 0,42 эВ и фазовым переходом в низкотемпературную (НТ) модификацию с резким снижением протонной проводимости до $5*10^{-7}$ См/см при T < 200 ˚C, что согласуется с работами [12, 13]. В низкотемпературной области протонная проводимость подчиняется закону Аррениуса с энергией активации ~0,9 эВ, что обусловлено упорядоченной сеткой водородных связей моноклинной фазы, где перенос протонов лимитируется их локальными перескоками между фиксированными позициями вдоль цепочек водородных связей. Важно, что протонная проводимость в высокотемпературной фазе достигает 1,8 10^{-2} См•см$^{-1}$ при T~240°C.

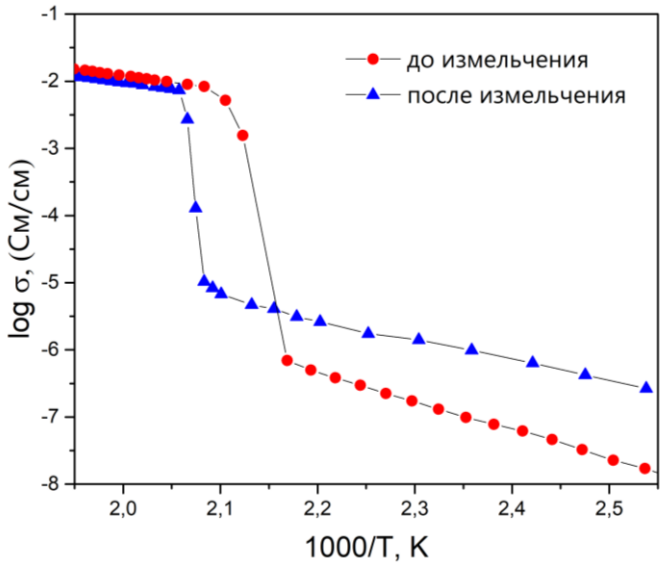


Рисунок 35 – Температурные зависимости протонной проводимости исходного CsH_2PO_4 до и после измельчения в бисерной мельнице

Важно отметить сохранение этих закономерностей после механической обработки, что подтверждает структурную стабильность материала. В НТ области более высокая ионная проводимость может быть связана со значительным уменьшением размера зерен, благодаря чему происходит увеличение количества межзеренных границ и вклада поверхностной составляющей проводимости в снижение удельного сопротивления.

ГЛАВА 5. СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ Pt НА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

5.1. Синтез наноразмерных частиц Pt на одностенных углеродных нанотрубках

Для оценки фазового состава и определения среднего размера кристаллитов платины в синтезированных образцах был проведён рентгенофазовый анализ. На Рисунке 36 представлены дифрактограммы для Pt/ОУНТ и Pt/ОУНТ(ПВП). На рентгенограммах обоих образцов наблюдаются рефлексы, соответствующие гранецентрированной кубической структуре платины (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), что подтверждает образование металлической Pt в процессе химического восстановления. Гало в области ~ 25° обусловлено дифракцией на углеродном носителе (ОУНТ). Средний размер кристаллитов Pt рассчитывали по уравнению Шеррера. Рассчитанные значения для образцов составляют: для Pt/ОУНТ — 4± 0,4 нм, для Pt/ОУНТ(ПВП) — 3,2 ± 0,3 нм.

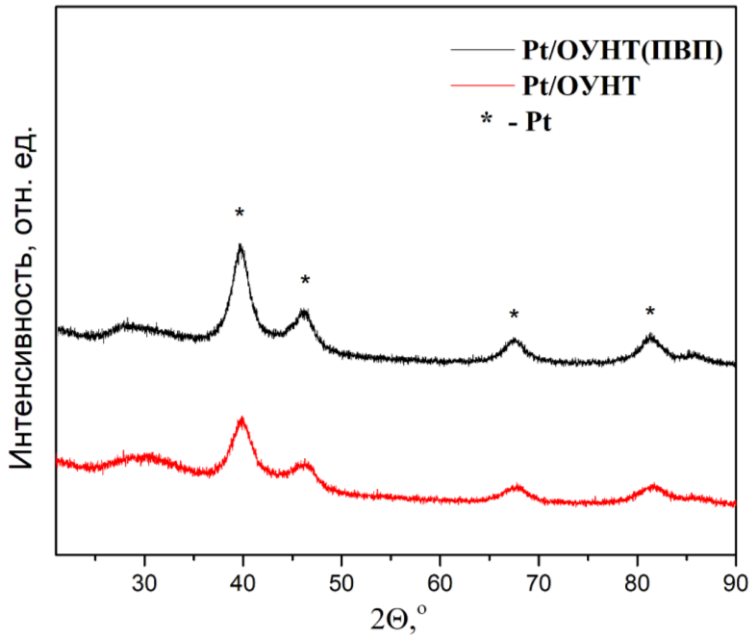
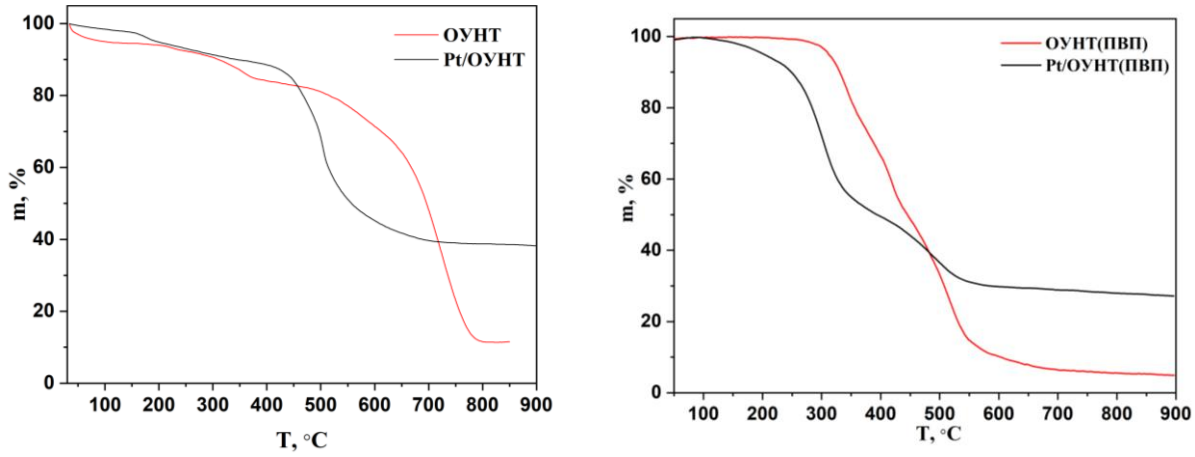


Рисунок 36 – Дифрактограммы Pt/ОУНТ и Pt/ОУНТ(ПВП) образцов, звездочками отмечены рефлексы дисперсной платины

Содержание платины в синтезированных образцах определяли методом термогравиметрического анализа по остаточной массе после полного выгорания углеродного носителя при 900°C. Для учёта несгорающих примесей из остаточной массы образца с платиной вычитали остаточную массу исходного носителя (ОУНТ или ОУНТ(ПВП)), измеренную в тех же условиях. Полученные кривые представлены на Рисунке 37. В образце Pt/ОУНТ остаточная масса при 900°C составила 38 мас. %, тогда как исходные ОУНТ сгорали с остатком 11 мас.%. Таким образом, содержание платины в данном образце составило 27 мас.% (Рисунок 37(а)). Для образца Pt/ОУНТ(ПВП) остаточная масса при 900 °C составила 27,5 мас. %, а остаток исходного носителя ОУНТ(ПВП) (4,5%). Следовательно, осажденная платина составила 23 мас.% (Рисунок 37(б)). Несгорающие остатки у обоих образцов углеродного носителя, вероятно, связаны с присутствием катализаторов роста (Fe, Cu) углеродных нанотрубок.



(а) (б)

Рисунок 37 – Термогравиметрические кривые образцов Pt/ОУНТ (а) и Pt/ОУНТ(ПВП) (б)

По данным просвечивающей электронной микроскопии образца, полученного в отсутствие поливинилпирролидона, наночастицы платины располагаются на поверхности ОУНТ, их распределение характеризуется полидисперсностью. Наряду с мелкими частицами (2–4 нм) присутствуют более крупные образования размером до 8–10 нм. Наблюдаются случаи локальной

агломерации частиц, однако основная масса частиц сохраняет нанометровый диапазон.

В образце, полученном с использованием ПВП, наблюдаются одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), на поверхности которых равномерно распределены наночастицы платины. Частицы Pt имеют преимущественно сферическую или близкую к сферической форму. Агломерация частиц выражена слабо. Наночастицы хорошо контрастируют на фоне углеродного носителя. Можно предположить, что ПВП способствует формированию достаточно однородного покрытия нанотрубок частицами мелкодисперсной платин.

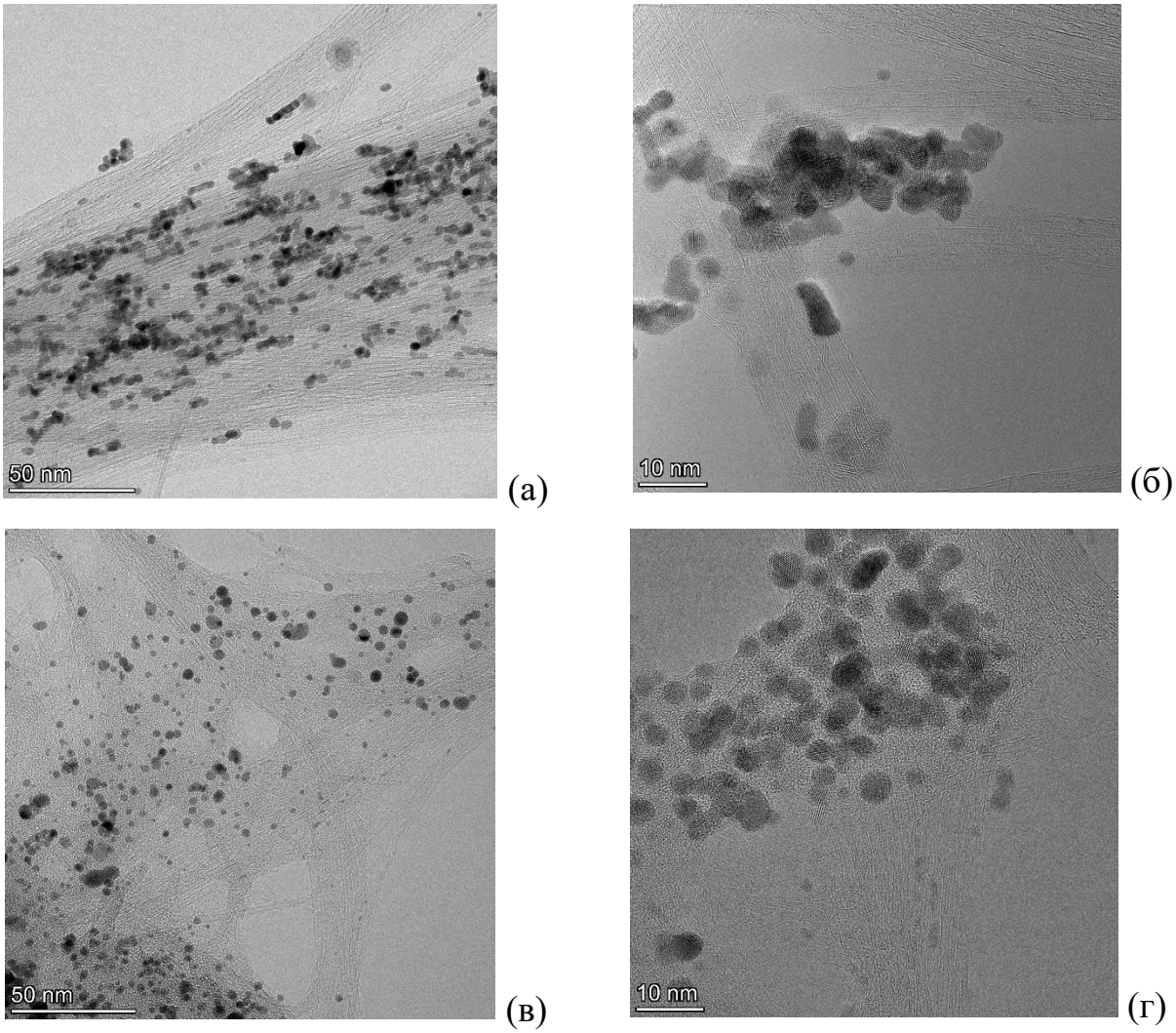
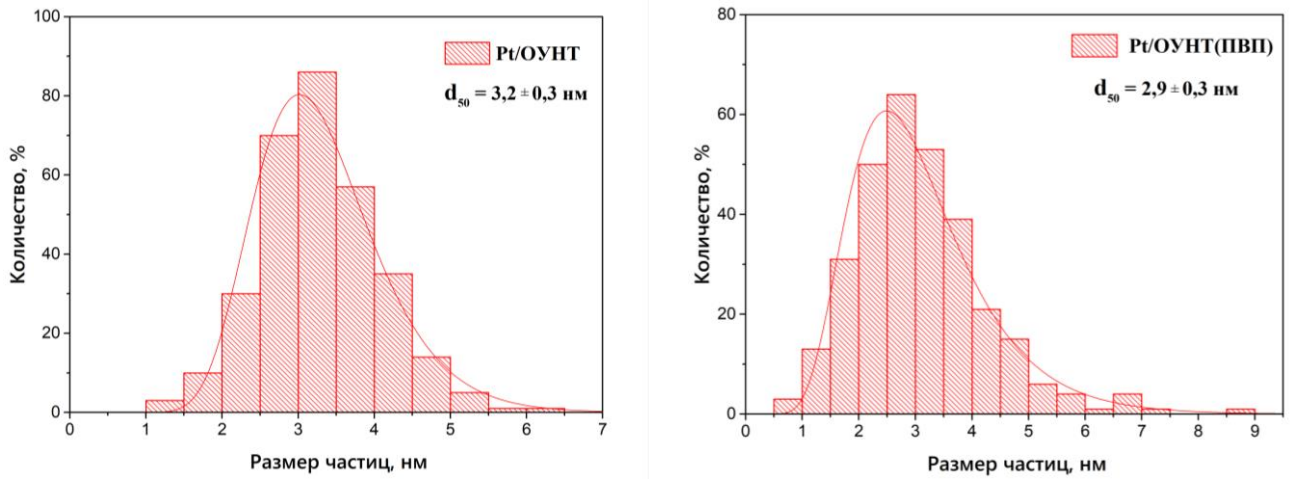


Рисунок 38 – ПЭМ-изображения: (а,б) — Pt/ОУНТ; (в,г) — Pt/ОУНТ(ПВП)

На Рисунке 39 представлены гистограммы распределения наночастиц платины по размерам для образцов Pt/ОУНТ и Pt/ОУНТ(ПВП), полученные на основании анализа ПЭМ-изображений. Для образца, синтезированного в присутствии поливинилпирролидона, распределение частиц является более узким. Основная доля частиц (более 80%) имеет размер 2,5–3,5 нм. В образце, полученном без добавления ПВП, распределение сдвинуто в сторону несколько больших размеров (пик при 2,5–4 нм), однако наблюдается более широкий разброс, вплоть до 10 нм. Рассчитанные по данным ПЭМ средние размеры частиц Pt для обоих образцов коррелируют с размерами ОКР, определёнными из данных РФА по уравнению Шеррера.



(а) (б)

Рисунок 39 – Распределение наночастиц Pt по размерам в образцах Pt/ОУНТ и Pt/ОУНТ(ПВП), полученное на основании анализа ПЭМ-изображений

Анализ снимков ПЭМ (Рисунок 38) показывает, что использование ПВП в процессе синтеза позволяет получать более однородные и равномерно распределённые наночастицы Pt на поверхности ОУНТ. Образец без ПВП даёт более широкий диапазон размеров, хотя в обоих случаях достигается наноразмерное состояние катализатора.

Для оценки электрохимической активности поверхности синтезированных катализаторов перед исследованием полученных электродных композиций в составе ТЭ были записаны циклические вольтамперограммы (Рисунок 40). На

вольтамперограммах обоих образцов наблюдаются пики адсорбции и десорбции водорода в области 0,05–0,4 В, по площади которых рассчитана электрохимически активная площадь поверхности. Полученные значения представлены в Таблице 6.

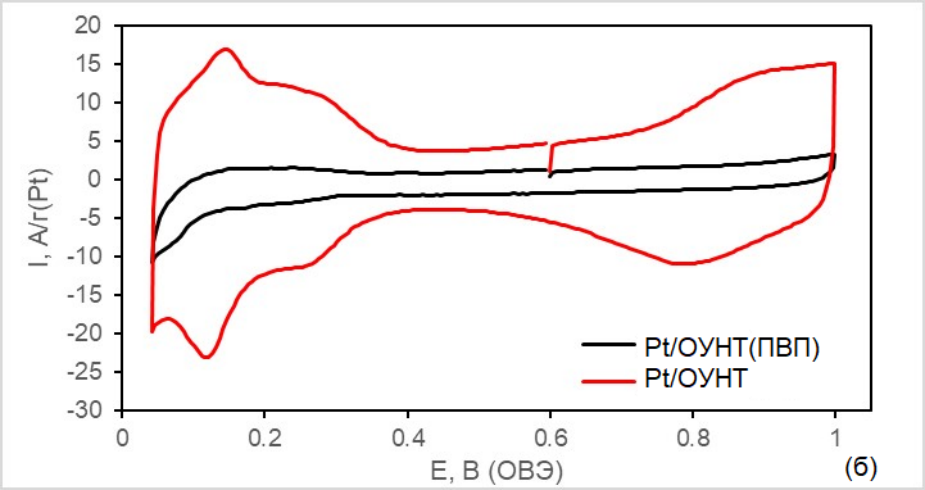


Рисунок 40 – Электрохимические характеристики катализаторов: Циклические вольтамперограммы, скорость развертки потенциала 20 мВ/с, 0,1М $HClO_4$, насыщ. Ar

Для образца Pt/ОУНТ значение ЭХАП составило 60 ± 6 м²/г(Pt), что значительно выше, чем для Pt/ОУНТ(ПВП) 8 ± 0,8 м²/г(Pt). Столь существенное снижение ЭХАП для Pt/ОУНТ(ПВП) обусловлено, по-видимому, частичной блокировкой активных центров платины остаточными молекулами поливинилпирролидона, адсорбированными на поверхности наночастиц в процессе синтеза. Несмотря на более узкое распределение частиц по размерам и более однородную морфологию, присутствие ПВП приводит к экранированию каталитически активных центров [148].

Таблица 6 – Электрохимические характеристики исследованных образцов

Образец	**Содержание платины, %**	**ЭХАП, м²/г (Pt)**
Pt/ОУНТ	25.9	60 ± 6
Pt/ОУНТ(ПВП)	22.5	8 ± 0,8

На основании полученных данных для испытаний в составе мембранно-электродного блока топливного элемента был выбран катализатор Pt/ОУНТ, как

обладающий более высокой электрохимически активной поверхностью и, следовательно, более высокой потенциальной каталитической активностью.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

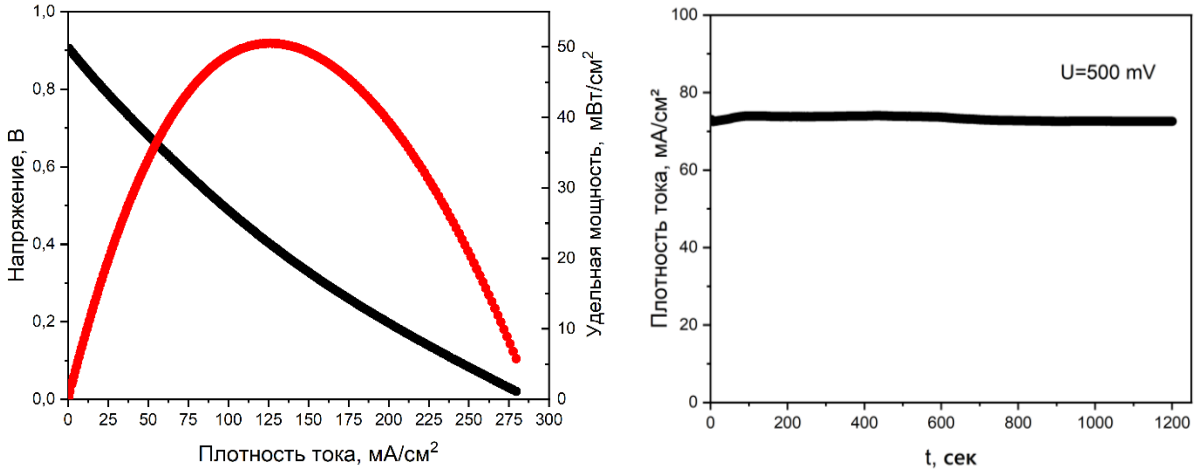
Для оценки работоспособности разработанных материалов в реальном устройстве были собраны и испытаны МЭБ на основе протон-проводящей мембраны из композита CsH_2PO_4 / СКФ-260В.

6.1. Испытания ТЭ с электродами на основе Pt/C (PM40)

Для испытаний в составе топливного элемента с протонпроводящим электролитом на основе дигидрофосфата цезия и полимера СКФ-260В был выбран состав с 7 масс.% СКФ-260В. Данный состав обеспечивает оптимальный баланс между высокой протонной проводимостью (близкой к исходной соли CsH_2PO_4) и повышенной механической стабильностью, что критически важно для сборки топливного элемента и долговременной работы мембраны. В качестве электродных материалов использовали мелкодисперсный дигидрофосфата цезия, полученный в бисерной мельнице и коммерчески доступный платиновый катализатор (40% Pt/C, производства ООО «Прометей РД») в соотношение 2:3. Выбор данного соотношения обусловлен, во-первых, успешным применением в исследованиях по разработке высокоэффективных электродов для SAFC на основе CsH_2PO_4, где композиция с близким массовым соотношением компонентов (CsH_2PO_4 : Pt/C) продемонстрировала высокие мощностные характеристики [8]. Во-вторых, такое соотношение обеспечивает баланс между необходимым количеством протонпроводящей фазы (CsH_2PO_4) для формирования трёхфазной границы «катализатор–электролит–газ» и достаточным содержанием каталитически активного компонента (Pt) для поддержания высокой электрохимической активности и электронной проводимости электродного слоя (Pt и C). Загрузка

платины на каждом из электродов составляла 2,8 мг/см^2. Выбор катализатора PM40 обусловлен его высокими функциональными характеристиками: по данным циклической вольтамперометрии и испытаниям в реакции восстановления кислорода, данный катализатор демонстрирует значения электрохимически активной поверхности (до 88 м²/г(Pt)) и масс-активности, превышающие показатели импортных аналогов HiSPEC 3000 (Johnson Matthey) и E-TEK 40 при одинаковой загрузке платины [171]. Кроме того, PM40 является продуктом отечественного производства (ООО «Прометей РД», Ростов-на-Дону), что обеспечивает доступность материала и воспроизводимость результатов. Вольт-амперные характеристики были получены при температуре 238°C (Рисунок 41(а)). Удельное сопротивление мембраны толщиной 100 мкм составило 1,67 Ом·см². Максимальная плотность тока достигла 279 мА·см$^{-2}$, а пиковая удельная мощность — 50 мВт·см$^{-2}$ [172]. Полученное значение ЭДС (0,95 В) близко к теореическому значению (1,0–1,15 В) для используемой газовой смеси и свидетельствует о корректной работе электрохимической системы и отсутствии перетока газов между анодным и катодным пространством. Полученные вольт-амперные характеристики показали, что основное падение напряжения обусловлено омическим сопротивлением мембраны электролита. Уменьшение толщины мембраны со 100 до 50 мкм может привести к снижению омических потерь и значительному повышению производительности ячейки. Для сравнения, исходя из значения проводимости CsH_2PO_4 ($\sigma = 2 \cdot 10^{-2}$ См·см$^{-1}$ при 240°C) и толщины электролита 50–70 мкм, удельное сопротивление мембраны составило бы 0,25–0,35 Ом·см², что обеспечило бы более высокие разрядные характеристики топливного элемента.

Следующим этапом было исследование стабильности ТЭ, которое проводили в потенциостатическом режиме (Рисунок 41(б)) (U = 500 мВ, t = 1200 с), в ходе которого был зарегистрирован стабильный разрядный ток 74 мА·см$^{-2}$, что подтверждает сохранение функциональных характеристик электродных материалов и электролита на протяжении всего периода испытаний.



(а) (б)

Рисунок 41 – (а) Вольт-амперная и мощностная характеристики водород-кислородного ТЭ состава: РМ40:CsH_2PO_4 (анод) / 0,93CsH_2PO_4–0,07СКФ-260В (электролит) / РМ40:CsH_2PO_4 (катод); (б) хроноамперограмма при 500 мВ

6.2. Испытания ТЭ с катодами на основе Pt/ОУНТ

Вольт-амперные испытания топливного элемента с электролитом 0,93CsH_2PO_4–0,07СКФ-260В (толщина 100 мкм, температура 238°С) с частичной заменой РМ40 композицией Pt на одностенных углеродных нанотрубках в составе катода (Pt/ОУНТ, загрузка Pt составила 2,8 мг/см^2), продемонстрировали улучшение электрохимических характеристик по сравнению с системой, использующей Pt/C на обоих электродах. ЭДС элемента составила 0,78 В, что несколько ниже теоретического значения, однако вольт-амперная кривая показала более высокие рабочие параметры: максимальная плотность тока достигла 345 мА·см$^{-2}$, а пиковая удельная мощность — 59 мВт·см$^{-2}$ (Рисунок 42). Это превышает показатели для ТЭ с электродами на основе только Pt/C (279 мА·см$^{-2}$ и 50 мВт·см$^{-2}$ соответственно) при одинаковой толщине мембраны и загрузке Pt. Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение одностенных углеродных нанотрубок в катодную композицию способствует формированию более развитой трёхфазной границы «катализатор–электролит–газ» и улучшению электронного транспорта благодаря высокой проводимости и разветвлённой структуре ОУНТ, что в совокупности обеспечивает более эффективное протекание реакции

восстановления кислорода и повышает общую производительность топливного элемента. Присутствие ОУНТ в составе электрода, как предполагается, обеспечивает не только электронную проводимость, но и формирование развитой пористой структуры, способствующей эффективному подводу газообразных реагентов к активным центрам и отводу воды, что позволяет рассматривать их как элемент газодиффузионного слоя [125].

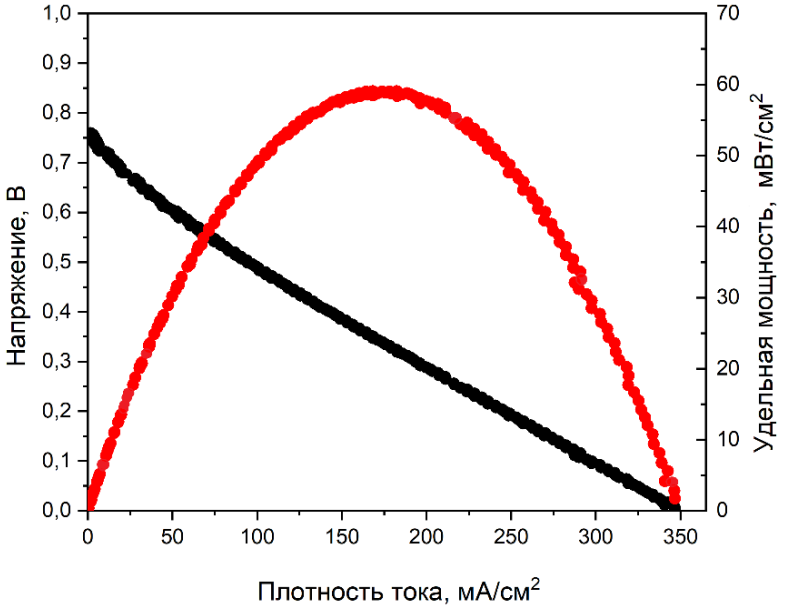


Рисунок 42 – Вольт-амперная и мощностная характеристики водород-кислородного ТЭ состава: РМ40:CsH_2PO_4 (анод) / 0,93CsH_2PO_4–0,07СКФ-260В (электролит) / Pt-ОУНТ:РМ40:CsH_2PO_4 (катод)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы

1. Впервые синтезированы композитные полимерные электролиты (1–x)CsH_2PO_4–xСКФ-260В с содержанием полимера x = 0,05–0,70 и исследованы их фазовый состав, морфология, протонная проводимость, термическая и механическая стабильность.

2. Разработан метод получения тонкоплёночных мембран состава 0,9CsH_2PO_4–0,1СКФ-260В с помощью ленточного литья, обеспечивающий протонную проводимость ~$1{,}8\cdot10^{-2}$ См·см$^{-1}$ в суперионной области при 240°С.

3. Установлено, что введение фторполимеров СКФ−260В и СКФ−26 способствует снижению микротвердости мембран. Показано, что наличие эфирных групп в СКФ−260В приводит к слабому межфазному взаимодействию, ослаблению сетки водородных связей и, как следствие, к более высокой протонной проводимости по сравнению с СКФ-26 при одинаковом содержании полимера.

4. Разработан метод получения субмикронных частиц CsH_2PO_4 (∼100 нм) с использованием бисерной мельницы, позволяющий получить частицы с узким распределением по размерам при сохранении кристаллической структуры и высокой протонной проводимости соли. Показана возможность их применения в составе электродных композиций для среднетемпературных топливных элементов.

5. Установлено, что использование поливинилпирролидона при синтезе Pt/ОУНТ обеспечивает более узкое распределение наночастиц Pt по размерам (2,5–3,5 нм) и более равномерное распределение по поверхности ОУНТ, но приводит к снижению электрохимически активной площади поверхности вследствие блокировки активных центров по сравнению с образцом без стабилизатора.

6. Изготовлены и исследованы мембранно-электродные блоки на основе композитного электролита 0,93CsH_2PO_4–0,07СКФ−260В с электродными композициями, содержащими Pt/C и Pt/ОУНТ. Показана принципиальная работоспособность разработанных материалов в составе лабораторного

топливного элемента. Замена традиционного Pt/C катализатора на Pt/ОУНТ в катодной композиции позволяет повысить пиковую удельную мощность мембранно-электродных блоков при сохранении загрузки платины.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Дальнейшие работы могут быть направлены на оптимизацию состава и толщины тонкоплёночных мембран 0,9CsH_2PO_4–0,1СКФ-260В с целью снижения омических потерь и повышения удельной мощности топливных элементов. Предложенный метод получения субмикронных частиц CsH_2PO_4 с использованием бисерной мельницы может быть распространён на другие кислые соли щелочных металлов для создания электродных композиций и тонкоплёночных электролитов. Полученные в настоящей диссертационной работе сведения об оптимальных составах композитных электролитов и электродных систем могут быть использованы при разработке прототипов среднетемпературных водородных топливных элементов. Рекомендуется проведение длительных ресурсных испытаний разработанных МЭБ для оценки их долговременной стабильности и поиск путей снижения загрузки Pt в электродных композициях при сохранении высоких мощностных характеристик.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВДФ – винилиденфторид

ГДС – газодиффузионный слой

ГФП – гексафторпропилен

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

МЭБ – мембранно-электродный блок

ОКР – область когерентного рассеивания

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки

ПВБ – поливинилбутираль

ПВП – поливинилпирролидон

ПФМВЭ – перфторметилвиниловый эфир

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

ТОТЭ – твердооксидные топливные элементы

ТПТЭ – твердо-полимерные топливные элементы

ТЭ – топливный элемент

УНТ – углеродные нанотрубки

ФКТЭ – фосфорнокислотные топливные элементы

ЦВА – циклическая вольтамперометрия, циклическая вольтамперограмма

ЭХАП – электрохимически активная площадь поверхности

FWHM – полная ширина пика на половине его высоты

PEMFC – топливный элемент с полимерной протонообменной мембраной

SAFC – топливный элемент с электролитом на основе кислых солей

СВЭ – стандартный водородный электрод

ФП – фторполимер

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Colomban, P. Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches / P. Colomban // Solid State Ionics. — 2019. — V. 334. — P. 125 — 144.
2. O'Hayre, R. Fuel cell fundamentals / R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz. — 3rd ed. — Hoboken : John Wiley & Sons, 2016. — 584 p.
3. Baranov, A. I. Crystals with Disordered Hydrogen-Bond Networks and Superprotonic Conductivity. Review / A. I. Baranov // Crystallography Reports — 2003. — V. 48, № 6. — P. 1012–1037.
4. Uda, T. Alcohol fuel cells at optimal temperatures / T. Uda, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, S. M. Haile // Electrochemical and Solid-State Letters. — 2006. — V. 9, № 6. — P. A261–A264.
5. Valero-Gómez, A. Electrochemical synthesis of Pt nanoparticles on gas diffusion layers as cathodes for PEM electrolyzers / A. Valero-Gómez, J. Molina, F. Bosch // Materials Today: Proceedings. — 2020. — V. 20. — P. 365–372.
6. Lim, D. K. Atomic layer deposition of Pt@CsH_2PO_4 for the cathodes of solid acid fuel cells / D. K. Lim, J. Liu, S. A. Pandey, H. Paik, C. R. I. Chisholm, J. T. Hupp, S. M. Haile // Electrochimica Acta. — 2018. — V. 288. — P. 12–19.
7. Ahn, Y. S. Study on the morphology of CsH_2PO_4 using the mixture of methanol and polyols / Y. S. Ahn, I. R. Mangani, C. W. Park, J. Kim // Journal of Power Sources. — 2006. — V. 163, №. 1. — P. 107–112.
8. Varga, Á. Composite nanostructured solid-acid fuel-cell electrodes via electrospray deposition / Á. Varga, N. A. Brunelli, M. W. Louie, K. P. Giapis, S. M. Haile // Journal of Materials Chemistry. — 2010. — V. 20, №. 30. — P. 6309–6315.
9. Баранов, А. И. Суперионная проводимость и фазовые переходы в кристаллах $CsHSO_4$ и $CsHSeO_4$ / А. И. Баранов, Л. А. Шувалов, Н. М. Щагина // Письма в ЖЭТФ. — 1982. — Т. 36, № 11. — С. 381–384.
10. Baranov, A. I. Frequency dielectric dispersion in the ferroelectric and superionic phases of CsH_2PO_4 / A. I. Baranov, V. P. Khiznichenko, V. A. Sandler, L. A.

Shuvalov // Ferroelectrics. — 1988. — V. 81, № 1. — P. 183–186.

11. Taninouchi, Y. K. Phase relationship of CsH_2PO_4–$CsPO_3$ system and electrical properties of $CsPO_3$ / Y. K. Taninouchi, N. Hatada, T. Uda, Y. Awakura // Journal of The Electrochemical Society. — 2009. — V. 156, № 5. — P. B572–B579.
12. Otomo, J. Protonic conduction of CsH_2PO_4 and its composite with silica in dry and humid atmospheres / J. Otomo, N. Minagawa, C. Wen, K. Eguchi, H. Takahashi // Solid State Ionics. — 2003. — V. 156, № 3–4. — P. 357–369.
13. Boysen, D. A. High-temperature behavior of CsH_2PO_4 under both ambient and high pressure conditions / D. A. Boysen, S. M. Haile, H. Liu, R. A. Secco // Chemistry of Materials. — 2003. — V. 15, № 3. — P. 727–736.
14. Boysen, D. A. High-performance solid acid fuel cells through humidity stabilization / D. A. Boysen, T. Uda, C. R. Chisholm, S. M. Haile // Science. — 2004. — V. 303, № 5654. — P. 68–70.
15. Qing, G. CsH_2PO_4/polyvinylidene fluoride composite electrolytes for intermediate temperature fuel cells / G. Qing, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, S. T. Oyama // Journal of The Electrochemical Society. — 2014. — V. 161, № 4. — P. F451–F457.
16. Qing, G. CsH_2PO_4/epoxy composite electrolytes for intermediate temperature fuel cells / G. Qing, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, S. T. Oyama // Electrochimica Acta. — 2015. — V. 169. — P. 219–226.
17. Xie, Q. A CsH_2PO_4-based composite electrolyte membrane for intermediate temperature fuel cells / Q. Xie, Y. Li, J. Hu, X. Chen, H. Li // Journal of Membrane Science. — 2015. — V. 489. — P. 98–105.
18. Dang, D. A durable polyvinyl butyral-CsH_2PO_4 composite electrolyte for solid acid fuel cells / D. Dang, B. Zhao, D. Chen, S. Yoo, S. Y. Lai, B. Doyle, S. Dai, Y. Chen, C. Qu, L. Zhang, S. Liao, M. Liu // Journal of Power Sources. — 2017. — V. 359. — P. 1–6.
19. Bagryantseva, I. N. Proton-conducting membranes based on CsH_2PO_4 and copolymer of tetrafluoroethylene with vinylidene fluoride / I. N. Bagryantseva, Y. E. Kungurtsev, V. G. Ponomareva // Chimica Techno Acta. — 2022. — V. 9, № 3.

— P. 20229303.

20. Kungurtsev, Y. Copolymer of VDF/TFE as a Promising Polymer Additive for CsH_2PO_4-Based Composite Electrolytes / Y. Kungurtsev, I. Bagryantseva, V. Ponomareva // Membranes. — 2023. — V. 13, № 5. — P. 531.
21. Bagryantseva, I. N. Intermediate temperature proton electrolytes based on cesium dihydrogen phosphate and poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) / I. N. Bagryantseva, V. G. Ponomareva, V. R. Khusnutdinov // Journal of Materials Science. — 2021. — V. 56, № 25. — P. 14196–14206.
22. Ponomareva, V. G. Proton medium-temperature polymer electrolyte based on CsH_2PO_4-SKF-32: conductivity and structural properties / V. G. Ponomareva, I. E. Sidorov, I. S. Belousov, Y. A. Dobrovolsky // Solid State Ionics. — 2025. — V. 429. — P. 116988.
23. Lohmann-Richters, F. P. Facile and scalable synthesis of sub-micrometer electrolyte particles for solid acid fuel cells / F. P. Lohmann-Richters, C. Odenwald, G. Kickelbick, B. Abel, Á. Varga // RSC advances. — 2018. — V. 8, № 39. — P. 21806–21815.
24. Haile, S. M. Solid acid proton conductors: from laboratory curiosities to fuel cell electrolytes / S. M. Haile, C. R. Chisholm, K. Sasaki, D. A. Boysen, T. Uda // Faraday Discussions. — 2007. — V. 134. — P. 17–39.
25. Chisholm, C. R. I. From laboratory breakthrough to technological realization: The development path for solid acid fuel cells / C. R. I. Chisholm, D. A. Boysen, A. B. Papandrew, S. Zecevic, S. Cha, K. A. Sasaki, Á. Varga, K. P. Giapis, S. M. Haile // The Electrochemical Society Interface. — 2009. — V. 18, № 3. — P. 53–59.
26. Möbius, H. H. On the history of solid electrolyte fuel cells / H. H. Möbius // Journal of Solid State Electrochemistry. — 1997. — V. 1, № 1. — P. 2–16.
27. Grimwood, J. M. Project Gemini: technology and operations: a chronology / J. M. Grimwood, B. C. Hacker, P. J. Vorzimmer. — Washington : Scientific and Technical Information Division, National Aeronautics and Space Administration, 1969. — V. 4002. — 308 p.
28. Makarova, I. Structure and properties of new crystals in $CsHSO_4$–CsH_2PO_4–H_2O

system / I. Makarova, E. Selezneva, V. Grebenev, V. Komornikov, A. Vasil'ev // Ferroelectrics. — 2016. — V. 500, № 1. — P. 54–66.

29. Ponomareva, V. Crystal structure and proton conductivity of a new $Cs_3(H_2PO_4)(HPO_4)\cdot 2H_2O$ phase in the caesium di-and monohydrogen orthophosphate system / V. Ponomareva, I. Bagryantseva, B. Zakharov, N. Bulina, G. Lavrova, E. Boldyreva //Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. — 2017. — V. 73, № 10. — P. 773–779.
30. Sanghvi, S. Crystal structure, conductivity, and phase stability of $Cs_3(H_{1.5}PO_4)_2$ under controlled humidity / S. Sanghvi, S. M. Haile // Solid State Ionics. — 2020. — V. 349. — P. 115291.
31. Weil, M. The caesium phosphates $Cs_3(H_{1.5}PO_4)_2(H_2O)_2$, $Cs_3(H_{1.5}PO_4)_2$, $Cs_4P_2O_7(H_2O)_4$, and $CsPO_3$ / M. Weil, B. Stöger // Monatshefte für Chemie. — 2020. — V. 151, № 9. — P. 1317–1328.
32. Wang, L. S. Structure and properties of $Cs_7(H_4PO_4)(H_2PO_4)_8$: A new superprotonic solid acid featuring the unusual polycation $(H_4PO_4)^+$ / L. S. Wang, S. V. Patel, S. S. Sanghvi, Y. Y. Hu, S. M. Haile // Journal of the American Chemical Society. — 2020. — V. 142, № 47. — P. 19992–20001.
33. Мембраны и мембранные технологии / отв. ред. А. Б. Ярославцев. — Москва : Научный мир, 2013. — 612 с.
34. Baranov, A. I. Fast proton transport in crystals with a dynamically disordered hydrogen bond network / A. I. Baranov, B. V. Merinov, A. V. Tregubchenko, V. P. Khiznichenko, L. A. Shuvalov, N. M. Schagina // Solid State Ionics. — 1989. — V. 36, № 3–4. — P. 279–282.
35. Балагуров, А. М. Нейтронографическое исследование суперионного фазового перехода в гидро- и дейтероселенатах цезия / А. М. Балагуров, А. И. Бескровный, И. Д. Датт, Л. А. Шувалов, Н. М. Щагина // Кристаллография. — 1986. — Т. 31, № 6. — С. 1087–1094.
36. Schuster, P. The Hydrogen bond: recent developments in theory and experiments / P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy. — Amsterdam : North-Holland Publishing Company, 1976. — V. 1 : Theory. — 389 p.

37. Ichikawa, M. The O–H vs O···O distance correlation, the geometric isotope effect in OHO bonds, and its application to symmetric bonds / M. Ichikawa // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. — 1978. — V. 34, № 7. — P. 2074–2080.
38. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. — Москва : Высшая школа, 1976. — 392 с.
39. Pauling, L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry / L. Pauling. — 3rd ed. — New York : Cornell University Press, 1960. — V. 18. — 644 p.
40. Hart, S. Phase transitions in CsH_2AsO_4 at high pressures and temperatures / S. Hart, P. W. Richter, J. B. Clark, E. Rapoport // Journal of Solid State Chemistry. — 1981. — V. 37, № 3. — P. 302–307.
41. Grotthuss, C. J. T. de. Sur la décomposition de l’eau et des corps qu’elle tient en dissolution à l’aide de l’électricité galvanique / C. J. T. de Grotthuss // Annales de Chimie. — 1806. — V. 58. — P. 54–74.
42. Kreuer, K. D. Fast proton conductivity: A phenomenon between the solid and the liquid state? / K. D. Kreuer // Solid State Ionics. — 1997. — V. 94, № 1–4. — P. 55–62.
43. Москвич, Ю. Н. Исследование ионных движений и высокотемпературного фазового перехода в кристаллах NH_4HSeO_4 и $RbHSeO_4$ / Ю. Н. Москвич, А. А. Суховский, О. В. Розанов // Физика твердого тела. — 1984. — Т. 26, № 1. — С. 38–44.
44. Blinc, R. Spin-lattice relaxation and self-diffusion study of the protonic superionic conductors $CsHSeO_4$ and $CsHSO_4$ / R. Blinc, J. Dolinsek, G. Lahajnar, I. Zupancic, L. A. Shuvalov, A. I. Baranov // Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics. — 1984. — V. 123, № 1. — P. 83–87.
45. Bronowska, W. X-ray study of the high-temperature phase transition of CsH_2PO_4 crystals / W. Bronowska, A. Pietraszko // Solid State Communications. — 1990. — V. 76, № 3. — P. 293–298.
46. Uesu, Y. Crystal structure and ferroelectricity of cesium dihydrogen phosphate

CsH_2PO_4 / Y. Uesu, J. Kobayashi // Physica Status Solidi A: Applied Research. — 1976. — V. 34, № 2. — P. 475–481.

47. Matsunaga, H. X-ray structural study of CDP at room temperature / H. Matsunaga, K. Itoh, E. Nakamura // Journal of the Physical Society of Japan. — 1980. — V. 48, № 6. — P. 2011–2014.
48. Preisinger, A. The Phase Transition of CsH_2PO_4 (CDP) at 505 K / A. Preisinger, K. Mereiter, W. Bronowska // Materials Science Forum. — 1994. — V. 166–169. — P. 511–516.
49. Ortiz, E. On the high-temperature phase transitions of CsH_2PO_4: A polymorphic transition? A transition to a superprotonic conducting phase? / E. Ortiz, R. A. Vargas, B. E. Mellander // The Journal of Chemical Physics. — 1999. — V. 110, № 10. — P. 4847–4853.
50. Otomo, J. Effect of water vapor on proton conduction of cesium dihydrogen phosphate and application to intermediate temperature fuel cells / J. Otomo, T. Tamaki, S. Nishida, S. Wang, M. Ogura, T. Kobayashi, C. J. Wen, H. Nagamoto, H. Takahashi // Journal of Applied Electrochemistry. — 2005. — V. 35, № 9. — P. 865–870.
51. Rapoport, E. High-pressure phase relations of RbH_2PO_4, CsH_2PO_4, and KD_2PO_4 / E. Rapoport, J. B. Clark, P. W. Richter // Journal of Solid State Chemistry. — 1978. — V. 24, № 3–4. — P. 423–433.
52. Ikeda, A. The thermodynamics and kinetics of the dehydration of CsH_2PO_4 studied in the presence of SiO_2 / A. Ikeda, S. M. Haile // Solid State Ionics. — 2012. — V. 213. — P. 63–71.
53. Nikiforov, A. V. Vapor pressure and specific electrical conductivity in the solid and molten H_2O-CsH_2PO_4-$CsPO_3$ system—a novel electrolyte for water electrolysis at ~ 225–400°C / A. V. Nikiforov, R. W. Berg, N. J. Bjerrum // Ionics. — 2018. — V. 24, № 9. — P. 2761–2782.
54. Fujiwara, N. Hydrogen production by steam electrolysis in solid acid electrolysis cells / N. Fujiwara, H. Nagase, S. Tada, R. Kikuchi // ChemSusChem. — 2021. — V. 14, № 1. — P. 417–427.

55. Kishira, S. Ammonia synthesis at intermediate temperatures in solid-state electrochemical cells using cesium hydrogen phosphate based electrolytes and noble metal catalysts / S. Kishira, G. Qing, S. Suzu, R. Kikuchi, A. Takagaki, S. T. Oyama // International Journal of Hydrogen Energy. — 2017. — V. 42, № 43. — P. 26843–26854.
56. Nikiforov, A. V. Voltammetric study of one-step electrochemical methane production during water and CO_2 co-electrolysis in molten CsH_2PO_4 / A. V. Nikiforov, I. M. Petrushina, E. Christensen, R. W. Berg, N. J. Bjerrum // Renewable Energy. — 2020. — V. 145. — P. 508–513.
57. Christensen, E. CsH_2PO_4 as electrolyte for the formation of CH_4 by electrochemical reduction of CO_2 / E. Christensen, I. M. Petrushina, A. V. Nikiforov, R. W. Berg, N. J. Bjerrum // Journal of The Electrochemical Society. — 2020. — V. 167, № 4. — P. 044511.
58. Liang, C. C. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes / C. C. Liang // Journal of the Electrochemical Society. — 1973. — V. 120, № 10. — P. 1289–1292.
59. Ponomareva, V. G. Proton mobility in the composites of iron acid sulfate monohydrate with silica / V. G. Ponomareva, E. B. Burgina, V. A. Tarnopolsky, A. B. Yaroslavtsev // Mendeleev Communications. — 2002. — V. 12, № 6. — P. 223–224.
60. Maier, J. Composite electrolytes / J. Maier // Materials Chemistry and Physics. — 1987. — V. 17, № 5. — P. 485–498.
61. Tezuka, T. Preparation of proton conductive composites with $CsHSO_4$/CsH_2PO_4 and phosphosilicate gel / T. Tezuka, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago // Solid State Ionics. — 2006. — V. 177, № 26–32. — P. 2463–2466.
62. Diosa, J. E. Effect of dispersed Al_2O_3 on the phase transitions and ionic conductivity of $KHSO_4$ / J. E. Diosa, R. A. Vargas, B. E. Mellander // Solid State Ionics. — 2004. — V. 175, № 1-4. — P. 459–461.
63. Yaroslavtsev, A. B. Composite materials with ionic conductivity: from inorganic composites to hybrid membranes / A. B. Yaroslavtsev // Russian Chemical

Reviews. — 2009. — V. 78, № 11. — P. 1013–1029.

64. Baranov, A. I. Optimization of superprotonic acid salts for fuel cell applications / A. I. Baranov, V. V. Grebenev, A. N. Khodan, V. V. Dolbinina, E. P. Efremova // Solid State Ionics. — 2005. — V. 176, № 39/40. — P. 2871–2874.

65. Уваров, Н. Ф. Композиционные твёрдые электролиты / Н. Ф. Уваров. — Новосибирск : Издательство СО РАН, 2008. — 254 с.

66. Matsui, T. An intermediate temperature proton-conducting electrolyte based on a CsH_2PO_4/SiP_2O_7 composite / T. Matsui, T. Kukino, R. Kikuchi, K. Eguchi // Electrochemical and Solid-State Letters. — 2005. — V. 8, № 5. — P. A256–A258.

67. Yoshimi, S. Temperature and humidity dependence of the electrode polarization in intermediate-temperature fuel cells employing CsH_2PO_4/SiP_2O_7-based composite electrolytes / S. Yoshimi, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi // Journal of Power Sources. — 2008. — V. 179, № 2. — P. 497–503.

68. Ponomareva, V. G. Electrical conductivity and thermal stability of (1-x)CsH_2PO_4/xSiP_yO_z (x = 0.2-0.7) composites / V. G. Ponomareva, E. S. Shutova, G. V. Lavrova // Inorganic Materials. — 2008. — V. 44, № 9. — P. 1009–1014.

69. Ponomareva, V. G. Electrical conductivity and structural properties of proton electrolytes based on CsH_2PO_4 and silicophosphate matrices with low phosphorus content / V. G. Ponomareva, E. S. Shutova // Inorganic Materials. — 2014. — V. 50, № 10. — P. 1056–1062.

70. Ponomareva, V. G. New medium-temperature proton electrolytes based on CsH_2PO_4 and silicophosphate matrices / V. G. Ponomareva, E. S. Shutova // Inorganic Materials. — 2014. — V. 50, № 10. — P. 1050–1055.

71. Lavrova, G. V. Proton conductivity and interphase interaction in CsH_2PO_4-$SrZrO_3$ composites / G. V. Lavrova, V. G. Ponomareva, N. V. Nazarova // Russian Journal of Electrochemistry. — 2013. — V. 49, № 7. — P. 718–724.

72. Jensen, A. H. Intermediate Temperature Fuel Cell Using CsH_2PO_4/ZrO_2-Based Composite Electrolytes / A. H. Jensen, Q. Li, E. Christensen, N. J. Bjerrum // Journal of The Electrochemical Society. — 2014. — V. 161, № 1. — P. F72–F76.

73. Ponomareva, V. G. New type of composite proton electrolytes based on CsH_2PO_4

synthesized by mechanical activation / V. G. Ponomareva, G. V. Lavrova // Materials Today: Proceedings. — 2019. — V. 12. — P. 9–12.

74. Alekseev, D. V. Synthesis and characterization of solid composite electrolytes $LiClO_4$ – Nanodiamonds / D. V. Alekseev, Y. G. Mateyshina, V. Y. Komarov, E. V. Sevast'yanova, N. F. Uvarov // Materials Today: Proceedings. — 2020. — V. 31. — P. 576–579.
75. Ponomareva, V. G. Hybrid systems based on nanodiamond and cesium dihydrogen phosphate / V. G. Ponomareva, I. N. Bagryantseva, E. S. Shutova // Materials Today: Proceedings. — 2020. — V. 25. — P. 521–524.
76. Ponomareva, V. G. Composite protonic solid electrolytes in the $CsHSO_4$-SiO_2 system / V. G. Ponomareva, N. F. Uvarov, G. V. Lavrova, E. F. Hairetdinov // Solid State Ionics. — 1996. — V. 90, № 1–4. — P. 161–166.
77. Ponomareva, V. G. The influence of heterogeneous dopant porous structure on the properties of protonic solid electrolyte in the $CsHSO_4$-SiO_2 system / V. G. Ponomareva, G. V. Lavrova, L. G. Simonova // Solid State Ionics. — 1999. — V. 118, № 3–4. — P. 317–323.
78. Ponomareva, V. G. Properties of cesium hydrogen sulfate dispersed in small pores of an inert carrier / V. G. Ponomareva, G. V. Lavrova, L. G. Simonova // Inorganic Materials. — 1998. — V. 34, № 12. — P. 1266–1269.
79. Ponomareva, V. Controlling the proton transport properties of solid acids via structural and microstructural modification / V. Ponomareva, G. Lavrova // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2011. — V. 15, № 2. — P. 213–221.
80. Уваров, Н. Ф. Композиционные Твердые Электролиты / Н. Ф. Уваров, В. Г. Пономарёва, Г. В. Лаврова // Электрохимия. — 2010. — Т. 46, № 7. — С. 772–784.
81. Бургина, Е. Б. Спектроскопическое исследование строения и механизма протонной проводимости $CsHSO_4$ и композитов $CsHSO_4/SiO_2$ / Е. Б. Бургина, В. Г. Пономарева, В. П. Балтахинов, В. Г. Костровский // Журнал структурной химии. — 2005. — Т. 46, № 4. — С. 630–640.
82. Haverkate, L. A. Large space-charge effects in a nanostructured proton conductor /

L. A. Haverkate, W. K. Chan, F. M. Mulder // Advanced Functional Materials. — 2010. — V. 20, № 23. — P. 4107–4116.

83. Chan, W. K. Direct view on nanoionic proton mobility / W. K. Chan, L. A. Haverkate, W. J. H. Borghols, M. Wagemaker, S. J. Picken, E. R. H. van Eck, A. P. M. Kentgens, M. R. Johnson, G. J. Kearley, F. M. Mulder // Advanced Functional Materials. — 2011. — V. 21, № 8. — P. 1364–1374.
84. Bladergroen, B. J. Hydrogen selective properties of $CsHSO_4$ based membranes / B. J. Bladergroen, F. Meyer, S. Pasupathi, V. Linkov // International Journal of Hydrogen Energy. — 2008. — V. 33, № 12. — P. 3031–3035.
85. Nunes-Pereira, J. Poly(vinylidene fluoride) and copolymers as porous membranes for tissue engineering applications / J. Nunes-Pereira, S. Ribeiro, C. Ribeiro, C. J. Gombek, F. M. Gama, A. C. Gomes, D. A. Patterson, S. Lanceros-Méndez // Polymer Testing. — 2015. — V. 44. — P. 234–241.
86. Bagryantseva, I. N. Intermediate temperature proton electrolytes based on cesium dihydrogen phosphate and Butvar polymer / I. N. Bagryantseva, A. A. Gaydamaka, V. G. Ponomareva // Ionics. — 2020. — V. 26, № 4. — P. 1813–1818.
87. Bagryantseva, I. N. Composite Electrolytes Based on Cesium Dihydrogen Phosphate and Fluoropolymers / I. N. Bagryantseva, Y. E. Kungurtsev, D. O. Dormidonova, V. G. Ponomareva // Russian Journal of Electrochemistry. — 2022. — V. 58, № 7. — P. 611–616.
88. Lavrova, G. V. Bulk and surface properties of ionic salt $CsH_5(PO_4)_2$ / G. V. Lavrova, E. B. Burgina, A. A. Matvienko, V. G. Ponomareva // Solid State Ionics. — 2006. — V. 177, № 13–14. — P. 1117–1122.
89. Matos, B. R. de. Synergistic coupling between ionomers and solid acids for modulating the superproton conductivity in composites / B. R. de Matos, U. Schade, L. Puskar, E. I. Santiago, F. Coral Fonseca // Solid State Ionics. — 2026. — V. 442. — P. 117221.
90. Bagryantseva, I. N. Proton-conductive membranes based on CsH_2PO_4 and ultra-dispersed polytetrafluoroethylene / I. N. Bagryantseva, V. G. Ponomareva, N. P. Lazareva // Solid State Ionics. — 2019. — V. 329. — P. 61–66.

91. Bagryantseva, I. High-Conductive CsH_2PO_4 Membranes with PVDF-Based Polymers Additives / I. Bagryantseva, V. Ponomareva, Y. Kungurtsev // Membranes. — 2023. — V. 13, № 7. — P. 617.
92. Бузник, В. М. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / Ю. А. Бирюков, В. М. Бузник, Г. Е. Дунаевский, И. В. Ивонин, А. Н. Ищенко, М. И. Лернер, А. М. Лымарь, А. Ю. Объедков, С. Г. Псахье, А. К. Цветников; отв. ред. В. М. Бузник. — Томск : Издательство научно-технической литературы, 2009. — 192 с.
93. Ignatieva, L. N. Spectroscopic study of modified polytetrafluoroethylene / L. N. Ignatieva, A. K. Tsvetnikov, A. N. Livshits, V. I. Saldin, V. M. Buznik // Journal of Structural Chemistry. — 2002. — V. 43, № 1. — P. 64–68.
94. Бузник, В. М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития / В. М. Бузник // Российский химический журнал. — 2008. — Т. 52, № 3. — С. 7–12.
95. Drobny, J. G. Technology of fluoropolymers / J. G. Drobny. — 2nd ed. — Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009. — 227 p.
96. Soresi, B. PVDF and P(VDF-HFP)-based proton exchange membranes / B. Soresi, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, G. Chiodelli // Solid State Ionics. — 2004. — V. 166, № 3–4. — P. 383–389.
97. Чайкун, А. М. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков / А. М. Чайкун, О. А. Елисеев, И. С. Наумов, М. А. Венедиктова // Труды ВИАМ. — 2013. — № 12. — С. 4–11.
98. Uda, T. Thin-membrane solid-acid fuel cell / T. Uda, S. M. Haile // Electrochemical and Solid-State Letters. — 2005. — V. 8, № 5. — P. 245–246.
99. Louie, M. W. Nanoscale Electrodes by Conducting Atomic Force Microscopy: Oxygen Reduction Kinetics at the Pt|$CsHSO_4$ Interface / M. W. Louie, A. Hightower, S. M. Haile // ACS Nano. — 2010. — V. 4, № 5. — P. 2811–2821.
100. Louie, M. W. Platinum thin film anodes for solid acid fuel cells / M. W. Louie, S. M. Haile // Energy & Environmental Science. — 2011. — V. 4, № 10. — P. 4230–4238.

101. Chueh, W. C. Electrochemistry of mixed oxygen ion and electron conducting electrodes in solid electrolyte cells / W. C. Chueh, S. M. Haile // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. — 2012. — V. 3. — P. 313–341.
102. Papandrew, A. B. Advanced electrodes for solid acid fuel cells by platinum deposition on CsH_2PO_4 / A. B. Papandrew, C. R. I. Chisholm, R. A. Elgammal, M. M. Özer, S. K. Zecevic // Chemistry of Materials. — 2011. — V. 23, № 7. — P. 1659–1667.
103. Zhao, Z. Graphene-nanopocket-encaged PtCo nanocatalysts for highly durable fuel cell operation under demanding ultralow-Pt-loading conditions / Z. Zhao, Z. Liu, A. Zhang, X. Yan, W. Xue, Bosi Peng, H. L. Xin, X. Pan, X. Duan, Y. Huang // Nature Nanotechnology. — 2022. — V. 17, № 9. — P. 968–975.
104. Wagner, M. Study on solid electrolyte catalyst poisoning in solid acid fuel cells / M. Wagner, O. Lorenz, F. P. Lohmann-Richters, Á. Varga, B. Abel // Journal of Materials Chemistry A. — 2021. — V. 9, № 18. — P. 11347–11358.
105. Wagner, M. On the role of local heating in cathode degradation during the oxygen reduction reaction in solid acid fuel cells / M. Wagner, O. Lorenz, F. P. Lohmann-Richters, Á. Varga, B. Abel // Sustainable Energy & Fuels. — 2020. — V. 4, № 10. — P. 5284–5293.
106. Wagner, M. Mechanism of ion conductivity through polymer-stabilized CsH_2PO_4 nanoparticular layers from experiment and theory / M. Wagner, O. Lorenz, F. P. Lohmann-Richters, Á. Varga, B. Abel // Journal of Materials Chemistry A. — 2019. — V. 7, № 48. — P. 27367–27376.
107. Papandrew, A. B. Nanostructured carbon electrocatalyst supports for intermediate-temperature fuel cells: Single-walled versus multi-walled structures / A. B. Papandrew, R. A. Elgammal, M. Tian, W. D. Tennyson, C. M. Rouleau, A. A. Puretzky, G. M. Veith, D. B. Geohegan, T. A. Zawodzinski // Journal of Power Sources. — 2017. — V. 337. — P. 145–151.
108. Kim, J. Relationship between carbon corrosion and positive electrode potential in a proton-exchange membrane fuel cell during start/stop operation / J. Kim, J. Lee, Y. Tak // Journal of Power Sources. — 2009. — V. 192, № 2. — P. 674–678.

109. Naumov, O. Fast Degradation for High Activity: Oxygen- and Nitrogen-Functionalised Carbon Nanotubes in Solid-Acid Fuel-Cell Electrodes / O. Naumov, S. Naumov, R. I. Flyunt, Abel B., A. Varga // ChemSusChem. — 2016. — V. 9, № 23. — P. 3298–3306.
110. Xiong, L. High performance membrane-electrode assemblies with ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells / L. Xiong, A. Manthiram // Electrochimica Acta. — 2005. — V. 50, № 16–17. — P. 3200–3204.
111. Пономарева, В. Г. Исследование кинетики водородного электрода в системе H_2, Me/ $CsHSO_4$, где Me=Pd, Pt, Ni / В. Г. Пономарева, Э. Ф. Хайретдинов // Электрохимия. — 1990. — Т. 26, № 11. — С. 1406–1412.
112. Lavrova, G. V. Intermediate-temperature fuel cell based on the proton-conducting composite membranes / G. V. Lavrova, M. V. Russkih, V. G. Ponomareva, N. F. Uvarov // Solid State Ionics. — 2006. — V. 177, № 19–25. — P. 2129–2132.
113. Papandrew, A. B. Activity and Evolution of Vapor Deposited Pt-Pd Oxygen Reduction Catalysts for Solid Acid Fuel Cells / A. B. Papandrew, C. R. I. Chisholm, S. K. Zecevic, G. M. Veith, T. A. Zawodzinski Jr. // Journal of The Electrochemical Society. — 2013. — V. 160, № 2. — P. F175–F182.
114. Louie, M. W. Towards Understanding Electrocatalysis in CsH_2PO_4-Based Fuel Cells: Platinum and Palladium Thin Film Electrodes / M. W. Louie, K. Sasaki, S. M. Haile // ECS Transactions. — 2008. — V. 13, № 28. — P. 57–62.
115. Papandrew, A. B. Vapor-Deposited Pt and Pd-Pt Catalysts for Solid Acid Fuel Cells: Short Range Structure and Interactions with the CsH_2PO_4 Electrolyte / A. B. Papandrew, R. A. Elgammal, S. K. Zecevic, C. R. I. Chisholm, T. A. Zawodzinski // Journal of The Electrochemical Society. — 2016. — V. 163, № 6. — P. F464–F469.
116. Paik, H. Hydrogen oxidation kinetics on platinum-palladium bimetallic thin films for solid acid fuel cells / H. Paik, A. V. Berenov, S. J. Skinner, S. M. Haile // APL Materials. — 2019. — V. 7, № 1. — P. 013201.
117. Papandrew, A. B. Nickel catalysts for hydrogen evolution from CsH_2PO_4 / A. B. Papandrew, T. A. Zawodzinski // Journal of Power Sources. — 2014. — V. 245. —

P. 171–174.

118. Papandrew, A. B. Ruthenium as a CO-Tolerant Hydrogen Oxidation Catalyst for Solid Acid Fuel Cells / A. B. Papandrew, R. W. Atkinson III, R. R. Unocic, T. A. Zawodzinski // Journal of Materials Chemistry A. — 2015. — V. 3, № 7. — P. 3984–3987.
119. Zhou, J. Interaction between Pt nanoparticles and carbon nanotubes - An X-ray absorption near edge structures (XANES) study / J. Zhou, J. Zhang, T. Regier, J. Cutler, T. Sham // Chemical Physics Letters. — 2007. — V. 437, № 4–6. — P. 229–232.
120. Shao, Y. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: Current status and future prospects / Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin // Journal of Materials Chemistry. — 2009. — V. 19, № 1. — P. 46–59.
121. Varga, Á. Carbon nanotubes as electronic interconnects in solid acid fuel cell electrodes / Á. Varga, M. Pfohl, N. A. Brunelli, M. Schreier, K. P. Giapis, S. M. Haile // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2013. — V. 15, № 37. — P. 15470–15476.
122. Lohmann, F. P. The next generation solid acid fuel cell electrodes: Stable, high performance with minimized catalyst loading / F. P. Lohmann, P. S. C. Schulze, M. Wagner, O. Naumov, A. Lotnyk, B. Abel, Á. Varga // Journal of Materials Chemistry A. — 2017. — V. 5, № 29. — P. 15021–15025.
123. Dresselhaus, M. S. Introduction to Carbon Materials Research / M. S. Dresselhaus, P. Avouris // Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications. — 2001. — V. 80. — P. 1–9.
124. Freemantle, M. Filled carbon nanotubes could lead to improved catalysts and biosensors / M. Freemantle // Chemical & Engineering News. — 1996. — V. 74, № 29. — P. 62–66.
125. Zasypkina, A. A. Electrode with a Carbon Nanotube Array for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell / A. A. Zasypkina, V. I. Radchenko, G. A. Tsirlina, E. V. Antipov // Inorganics. — 2023. — V. 11, № 5. — P. 1–12.
126. Li, W. Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel

cell / W. Li, C. Liang, J. Qiu, W. Zhou, H. Li, Z. Wei, B. Zhou, Q. Xin // Carbon. — 2002. — V. 40, № 5. — P. 791–794.

127. Tada, S. High-performance anode for solid acid fuel cells prepared by mixing carbon substances with anode catalysts / S. Tada, S. Tajima, N. Fujiwara, R. Kikuchi // International Journal of Hydrogen Energy. — 2019. — V. 44, № 48. — P. 26545–26553.
128. Tennyson, W. D. Bottom up synthesis of boron-doped graphene for stable intermediate temperature fuel cell electrodes / W. D. Tennyson, M. Tian, A. B. Papandrew, C. M. Rouleau, A. A. Puretzky, B. T. Sneed, K. L. More, G. M. Veith, G. Duscher, T. A. Zawodzinski, D. B. Geohegan // Carbon. — 2017. — V. 123. — P. 605–615.
129. Hatahet, M. H. Ultra-Low Loading of Iron Oxide and Platinum on CVD-Graphene Composites as Effective Electrode Catalysts for Solid Acid Fuel Cells / M. H. Hatahet, H. Bryja, A. Lotnyk, M. Wagner, B. Abel // Catalysts. — 2023. — V. 13, № 8. — P. 1154.
130. Gutić, S. J. Improved catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions through the electrochemical formation of nickel-reduced graphene oxide interface / S. J. Gutić, A. S. Dobrota, M. Leetmaa, N. V. Skorodumova, S. V. Mentus, I. A. Pašti // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2017. — V. 19, № 20. — P. 13281–13293.
131. Subramanya, B. Novel Co–Ni–graphene composite electrodes for hydrogen production / B. Subramanya, Y. Ullal, S. U. Shenoy, D. K. Bhat, A. C. Hegde // RSC Advances. — 2015. — V. 5, № 59. — P. 47398–47407.
132. Lee, W. D. Preparation of Pt nanoparticles on carbon support using modified polyol reduction for low-temperature fuel cells / W. D. Lee, D. H. Lim, H. J. Chun, H. I. Lee // International Journal of Hydrogen Energy. — 2012. — V. 37, № 17. — P. 12629–12638.
133. Gu, J. Shape control of bimetallic nanocatalysts through well-designed colloidal chemistry approaches / J. Gu, Y. W. Zhang, F. Tao // Chemical Society Reviews. — 2012. — V. 41, № 24. — P. 8050–8065.

134. Domínguez-Domínguez, S. Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers / S. Domínguez-Domínguez, J. Arias-Pardilla, A. Berenguer-Murcia, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós // Journal of Applied Electrochemistry. — 2008. — V. 38, № 2. — P. 259–268.
135. Liu, C. The preparation of high activity DMFC Pt/C electrocatalysts using a pre-precipitation method / C. Liu, X. Xue, T. Lu, W. Xing // Journal of Power Sources. — 2006. — V. 161, № 1. — P. 68–73.
136. Garlyyev, B. Electrochemical top-down synthesis of C-supported Pt nano-particles with controllable shape and size: Mechanistic insights and application / B. Garlyyev, S. Watzele, J. Fichtner, J. Michalička, A. Schökel, A. Senyshyn, A. Perego, D. J. Pan, H. A. El-Sayed, J. M. Macak, P. Atanassov, I. V. Zenyuk, A. S. Bandarenka // Nano Research. — 2021. — V. 14, № 8. — P. 2762–2769.
137. Смирнова, Н. В. Структурные и электрокаталитические свойства катализаторов Pt/C и Pt–Ni/C, полученных методом электрохимического диспергирования / Н. В. Смирнова, А. Б. Куриганова, Д. В. Леонтьева, И. Н. Леонтьев, А. С. Михейкин // Кинетика и катализ. — 2013. — Т. 54, № 2. — С. 265–272.
138. Kang, Y. Heterogeneous catalysts need not Be so «heterogeneous»: Monodisperse Pt nanocrystals by combining shape-controlled synthesis and purification by colloidal recrystallization / Y. Kang, M. Li, Y. Cai, M. Cargnello, R. E. Diaz, T. R. Gordon, N. L. Wieder, A. P. Ribeiro, T. S. Zhao, C. B. Murray // Journal of the American Chemical Society. — 2013. — V. 135, № 7. — P. 2741–2747.
139. Alekseenko, A. A. Impact of the atmosphere composition in the process of synthesis on the morphology and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts / A. A. Alekseenko, S. V. Belenov, V. A. Volochaev, I. V. Panchenko, E. A. Shmeleva, V. E. Guterman // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2017. — V. 21, № 10. — P. 2899–2907.
140. Kuppan, B. Platinum-supported mesoporous carbon (Pt/CMK-3) as anodic catalyst for direct methanol fuel cell applications: The effect of preparation and deposition methods / B. Kuppan, P. Selvam // Progress in Natural Science: Materials

International. — 2012. — V. 22, № 6. — P. 616–623.

141. Kim, P. $NaBH_4$-assisted ethylene glycol reduction for preparation of carbon-supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation / P. Kim, J. B. Joo, W. Kim, J. Kim, I. K. Song, J. Yi // Journal of Power Sources. — 2006. — V. 160, № 2. — P. 987–990.
142. Ma, H. C. Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst / H. C. Ma, X. Z. Xue, J. H. Liao, C. P. Liu, W. Xing // Applied Surface Science. — 2006. — V. 252, № 24. — P. 8593–8597.
143. Veizaga, N. Deposition of Pt nanoparticles on different carbonaceous materials by using different preparation methods for PEMFC electrocatalysts / N. Veizaga, J. Fernandez, M. Bruno, S. R. de Miguel // International Journal of Hydrogen Energy. — 2012. — V. 37, № 23. — P. 17910–17920.
144. Li, L. H. Preparation of carbon nanotubes supported platinum nanoparticles by an organic colloidal process for nonenzymatic glucose sensing / L. H. Li, W. De. Zhang // Microchimica Acta. — 2008. — V. 163, № 3–4. — P. 305–311.
145. Zhang, J. Preparation and characterization of Pt/C catalysts for PEMFC cathode: EFFECT of different reduction methods / J. Zhang, H. Qiu, H. Li, B. Zhou, Q. Xin // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. — 2004. — V. 83, № 2. — P. 229–236.
146. Favilla, P. C. Size control of carbon-supported platinum nanoparticles made using polyol method for low temperature fuel cells / P. C. Favilla, J. J. Acosta, C. E. Schvezov, D. J. Sercovich, J. R. Collet-Lacoste // Chemical Engineering Science. — 2013. — V. 101. — P. 27–34.
147. Coutanceau, C. Platinum Fuel Cell Nanoparticle Syntheses: Effect on Morphology, Structure and Electrocatalytic Behavior / C. Coutanceau, S. Baranton, T. W. Napporn // The Delivery of Nanoparticles. — 2012. — P. 403–43.
148. Xu, F. Enhanced Pt/C catalyst stability using p-benzensulfonic acid functionalized carbon blacks as catalyst supports / F. Xu, C. Wang, M. Zhou, K. Zhang // Electrochimica Acta. — 2013. — V. 94. — P. 172–181.
149. Shao, M. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction / M.

Shao, Q. Chang, J. P. Dodelet, R. Chenitz // Chemical Reviews. — 2016. — V. 116, № 6. — P. 3594–3657.

150. Meier, J. C. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts / J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H. J. Bongard, A. A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schüth, K. J. J. Mayrhofer // Beilstein Journal of Nanotechnology. — 2014. — V. 5, № 1. — P. 44–67.
151. Bönnemann, H. Formation of Colloidal Transition Metals in Organic Phases and Their Application in Catalysis / H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen, B. Korall // Angewandte Chemie International Edition in English. — 1991. — V. 30, № 10. — P. 1312–1314.
152. Guterman, V. E. Synthesis of nanostructured Pt/C electrocatalysts and effects of ambient atmosphere composition and an intermediate support on their microstructure / V. E. Guterman, A. A. Alekseenko, S. V. Belenov, V. A. Volochaev, N. Yu. Tabachkova // Inorganic Materials. — 2016. — V. 52, № 1. — P. 23–28.
153. Nakaya, H. Applying cold sintering process to a proton electrolyte material: CsH_2PO_4 / H. Nakaya, M. Iwasaki, T. H. de Beauvoir, C. A. Randall // Journal of the European Ceramic Society. — 2019. — V. 39, № 2–3. — P. 396–401.
154. Melo, B. M. G. Alternative processing routes on CsH_2PO_4 proton conductors: Cold sintering and ball-milling routes / B. M. G. Melo, F. J. A. Loureiro, S. M. Mikhalev, D. P. Fagg, L. C. Costa, M. P. F. Graça // International Journal of Hydrogen Energy. — 2024. — V. 73. — P. 736–748.
155. Suryaprakash, R. C. Spray drying as a novel and scalable fabrication method for nanostructured CsH_2PO_4, Pt-thin-film composite electrodes for solid acid fuel cells / R. C. Suryaprakash, F. P. Lohmann, M. Wagner, B. Abel, A. Varga // RSC Advances. — 2014. — V. 4, № 104. — P. 60429–60436.
156. Hosseini, S. Effect of surfactants in synthesis of CsH_2PO_4 as protonic conductive membrane / S. Hosseini, W. R. W. Daud, M. Badiei, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohammad // Bulletin of Materials Science. — 2011. — V. 34, № 4. — P. 759–765.

157. Varga, Á. Electrospray synthesis and in-situ sizing of nanoparticulate CsH_2PO_4 / Á. Varga, A. J. Downard, V. Evoen, K. P. Giapis, R. C. Flagan, S. M. Haile // Aerosol Science and Technology. — 2024. — V. 58, № 1. — P. 99–113.
158. Ogi, T. Recent progress in nanoparticle dispersion using bead mill / T. Ogi, R. Zulhijah, T. Iwaki, K. Okuyama // KONA Powder and Particle Journal. — 2017. — V. 34. — P. 3–23.
159. Langford, J. I. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size / J. I. Langford, A. J. C. Wilson // Journal of Applied Crystallography. — 1978. — V. 11, № 2. — P. 102–113.
160. Guterman, V. E. PtM/C (M= Ni, Cu, or Ag) electrocatalysts: effects of alloying components on morphology and electrochemically active surface areas / V. E. Guterman, T. A. Lastovina, S. V. Belenov, N. Y. Tabachkova, V. G. Vlasenko, I. I. Khodos, E. N. Balakshina // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2014. — V. 18, № 5. — P. 1307–1317.
161. Kuhn, R. Dynamic fuel cell gas humidification system / R. Kuhn, P. Krüger, S. Kleinau, M. Dawson, J. Geyer, M. Roscher, I. Manke, C. Hartnig // International Journal of Hydrogen Energy. — 2012. — V. 37, № 9. — P. 7702–7709.
162. Pei, P. Activation of polymer electrolyte membrane fuel cells: Mechanisms, procedures, and evaluation / P. Pei, X. Fu, Z. Zhu, P. Ren, D. Chen // International Journal of Hydrogen Energy. — 2022. — V. 47, № 59. — P. 24897–24915.
163. Marchon, B. Vibrational study of CsH_2PO_4 and CsD_2PO_4 single crystals / B. Marchon, A. Novak // The Journal of Chemical Physics. — 1983. — V. 78, № 5. — P. 2105–2120.
164. Ponomareva, V. G. Novel nanocomposite systems based on cesium dihydrogen phosphate: Electrotransport structural, morphological and mechanical characteristics / V. G. Ponomareva, I. N. Bagryantseva, E. S. Shutova // Inorganic Chemistry Communications. — 2024. — V. 162. — P. 112256.
165. Dormidonova, D. O. Composite polymer electrolytes based on cesium dihydrogen phosphate and SKF-260V fluororubber for intermediate-temperature fuel cells: properties and performance / D. O. Dormidonova, I. N. Bagryantseva, V. G.

Ponomareva // Ionics. — 2026. — V. 32. — P. 8273–8281.

166. Баскин, З. Л. Ассортимент, свойства и применение фторполимеров Кирово-Чепецкого химического комбината / З. Л. Баскин, Д. А. Шабалин, Е. С. Выражейкин, С. А. Дедов // Российский химический журнал. — 2008. — Т. 52, № 3. — С. 13–23.
167. Benz, M. The influence of preparation conditions on the surface morphology of poly (vinylidene fluoride) films / M. Benz, W. B. Euler, O. J. Gregory // Langmuir. — 2001. — V. 17, № 1. — P. 239–243.
168. Kurada, K. V. Effect of mixed solvents on phase inversion of polymeric membranes / K. V. Kurada, A. Agarwal, S. De // Polymer International. — 2020. — V. 69, № 10. — P. 920–932.
169. Bagryantseva, I. Investigation of the mechanical properties of composite polymer electrolytes based on CsH_2PO_4 / I. Bagryantseva, D. Dormidonova, V. Ponomareva // MATEC Web of Conferences. — 2021. — V. 340. — P. 01044.
170. Дормидонова, Д. О. Электротранспортные свойства композиционных электролитов на основе дигидрофосфата цезия и фторкаучука / Д. О. Дормидонова, И. Н. Багрянцева, В. Г. Пономарева // Журнал прикладной химии. — 2026. — Т. 99, № 1. — С. 45–51.
171. Нефедкин, С. И. Отечественные технологии и наноструктурные материалы в энергосистемах высокой удельной мощности на базе водород-воздушных топливных элементов с открытым катодом / С. И. Нефедкин, В. Е. Гутерман, А. А. Алексеенко, С. В. Беленов, А. В. Иваненко, М. А. Климова, В. И. Павлов, С. В. Панов, К. О. Паперж, С. В. Шубенков // Российские нанотехнологии. — 2020. — Т. 15, № 3. — С. 384–392.
172. Dormidonova, D. O. Synthesis of Nanoscale Cesium Dihydrogen Phosphate Particles via Bead Milling for Advanced Electrode Composites / D. O. Dormidonova, I. N. Bagryantseva, V. G. Ponomareva, B. B. Bokhonov // Membranes and Membrane Technologies. — 2025. — V. 7, № 2. — P. 104–111.