Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет

Кафедра фундаментальных основ химии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Лаборатория ионики функциональных материалов

Осипов Александр Константинович

Ионный перенос в гибридных протонообменных мембранах на основе перфторсульфополимеров и протондонорных допантов

Дипломная работа

Научный руководитель:
Чл.-корр. РАН Ярославцев Андрей Борисович,
С.н.с., к.х.н., Сафронова Екатерина Юрьевна

Москва
2020

Оглавление

1. Введение 4
2. Обзор литературы 5
2.1. Основные виды топливных элементов 5
2.1. Топливные элементы с твердополимерным электролитом 6
2.2. Ионообменные мембраны для ТПТЭ 8
2.2.1. Углеводородные мембраны 8
2.2.2. Полимеры с основными группами 9
2.2.3. Перфторированные сульфокислотные мембраны 9
2.3. Модификация мембран 13
2.3.1. Физико-химические методы модификации 14
2.3.2. Получение гибридных мембран 14
2.4. Протонодонорные допанты для перфторсульфокислотных мембран 17
2.4.1. Гетерополикислоты и их соли 17
2.4.2. Оксиды с функционализированной поверхностью 18
2.5. Вывод из обзора литературы 19
3. Экспериментальная часть 21
3.1. Используемые материалы и реагенты 21
3.2. Получение кислых солей гетерополикислот 21
3.3. Получение гибридных мембран методом отливки 21
3.3.1. Объёмно модифицированные мембраны, содержащие кислые цезиевые соли фосфорно-вольфрамовой и кремний-вольфрамовой ГПК 21
3.3.2. Мембраны с градиентным распределением кислых цезиевых и рубидиевых солей фосфорно-вольфрамовой и кремний-вольфрамовой ГПК 22
3.4. Получение гибридных мембран методом *in situ* 23
3.4.1. Гибридные мембраны на основе Aquivion и Nafion и кислых солей ГПК 23
3.4.2. Мембраны на основе Nafion и функционализированных оксидов кремния и циркония 23
3.5. Методы исследования 24
4. Результаты и их обсуждение 27
4.1. Исследование свойств кислых солей гетерополикислот 27
4.2. Исследование свойств гибридных мембран 27
4.2.1. Гибридные мембраны на основе Nafion и кислых солей ГПК, полученные методом отливки 28
4.2.2. Мембраны, полученные методом послойной отливки 31

4.2.3. Мембраны Nafion и Aquivion, модифицированные in situ кислыми солями ГПК 36
4.2.4. Гибридные мембраны Nafion с кислотно-модифицированными оксидами, полученные in situ 38
4.3. Объяснение причин изменения транспортных свойств мембран при их модификации протонодонорными допантами 42
5. Выводы 46
6. Благодарности 47
7. Список литературы 48

1. Введение

Исследования в области альтернативной энергетики, в условиях надвигающейся климатической катастрофы, обретают все большую значимость для экологической безопасности нашей планеты. Колоссальное количество выбросов парниковых газов – продуктов окисления углеводородного сырья – неуклонно растет, все больше усугубляя масштаб экологического бедствия [1]. Переход на транспорт, работающий на топливных элементах (ТЭ) с протонпроводящими мембранами, может помочь решить эту проблему и снизить уровень загрязнения атмосферы [2, 3]. В таких ТЭ в качестве твердого электролита чаще всего используют мембраны на основе полимерных перфторсульфокислот [4]. Однако, в условиях пониженной относительной влажности они обладают недостаточной протонной проводимостью для эффективного использования в ТЭ. Создание гибридных материалов на основе мембран, допированных различными соединениями, позволяет решить эту проблему и получить материалы, свойства которых меньше зависят от влажности [3, 5]. Однако при получении таких мембран необходимо учитывать комплексное изменение их свойств: в результате модификации не должны ухудшаться механические характеристики, уменьшаться протонная проводимость и не должна увеличиваться проницаемость газов. Большую важность представляет сравнительное исследование гибридных мембран, полученных различными методами и содержащих разные допанты, и выявление закономерностей изменения их свойств.

Целью данной работы является получение гибридных мембран для эффективного использования в ТЭ, а также изучение влияния способа модификации, типа допанта и его концентрации на ионообменные, транспортные и механические свойства получаемых мембран. Объект исследования - материалы на основе перфторсульфополимеров (Nafion, Aquivion) и протонодонорных допантов (кислые соли гетерополикислот, SiO_2 и ZrO_2 с поверхностью, содержащей кислотные группы).

2. Обзор литературы

2.1. Основные виды топливных элементов

В настоящее время востребованными являются экологичные источники энергии. Топливные элементы (ТЭ) являются одним из примеров таких устройств. Принцип их работы основан на преобразовании химической энергии топлива и окислителя, разделенных электролитом, в электрическую и тепловую энергию. ТЭ работают на основе топлива, использование которого позволяет избежать вредных выбросов, а благодаря прямому преобразованию энергии и отсутствию движущихся деталей они работают бесшумно и их КПД достигает высокого значения (до 90 %) [6].

В зависимости от типа используемого электролита выделяют пять основных видов ТЭ, отличающихся также диапазоном рабочих температур. Твердооксидные ТЭ (ТОТЭ) и ТЭ с расплавленным карбонатом (РКТЭ) относят к высокотемпературным. ТЭ на основе непроводящей матрицы и ортофосфорной кислоты (ФКТЭ) – к среднетемпературным, а твердополимерные (ТПТЭ) и щелочные (ЩТЭ) – к низкотемпературным. Также существуют микробные топливные элементы (МТЭ), в которых преобразование химической энергии в электрическую происходит с помощью микроорганизмов [7].

Достоинствами ЩТЭ является быстрый запуск и низкие рабочие температуры (30-80 °С). В качестве электролита в нем используется водный раствор КОН в асбестовой матрице, который переносит гидроксид-ионы от катода к аноду, а в качестве топлива - кислород и водород. К недостаткам ЩТЭ можно отнести сложность системы управления электролитом, поддерживающей концентрацию КОН в нужных пределах и требование высокой степени очистки используемых газов, так как электролит очень чувствителен к примесям CO_2. Недостаточная мощность ЩТЭ, использование в нем жидкого коррозионного вещества и сложная конструкция ограничивают применимость данного вида ТЭ [8].

В ФКТЭ в качестве электролита используется ортофосфорная кислота, диспергированная в матрице из карбида кремния. Они эксплуатируются при температурах в диапазоне 160-200 °С. Кислотный электролит и высокая рабочая температура делают ФКТЭ нечувствительным к большинству загрязнителей, содержащихся в топливе и окислителе. Однако, такой электролит очень коррозионноопасен при потенциалах восстановления кислорода и рабочей температуре ТЭ. Это приводит к усложнению конструкции и сокращению его срока службы [9].

В РКТЭ в качестве электролита используют смесь расплавленных карбонатов натрия, калия и лития в пористой, химически инертной керамической матрице из алюмината лития или титаната стронция. В зависимости от состава карбонатной смеси

температура эксплуатации таких ТЭ варьируется в пределах 500-700 °С. При таких условиях электрокатализаторы из благородных металлов не нужны. Конструктивным ограничением РКТЭ является необходимость рециркуляции CO_2. В качестве топлива в РКТЭ обычно используется природный газ, который превращается в водород и CO_2 в камере риформинга. Основными недостатками РКТЭ являются сложная конструкция, высокие рабочие температуры эксплуатации и жидкий коррозийный электролит [10].

В ТОТЭ в качестве электролита используются твердые оксиды с проводимостью по ионам кислорода, обычно это кубический оксид циркония, стабилизированный Y_2O_3 их рабочая температура 800-1000 ºС. Благодаря высокой температуре в таких ТЭ используются неплатиновые катализаторы, устойчивые к отравлению. Данное устройство позволяет достигать высокой объёмной плотности тока, а также эффективно использовать производимое высокопотенциальное тепло для риформинга топлива. В качестве топлива, помимо водорода, используются углеводороды. Тепло, выделяющееся в процессе работы ТЭ, используют для внутреннего риформинга. Из-за высокой рабочей температуры такие системы требуют много времени для выхода в рабочий режим, быстро выходят из строя при многократном включении/выключении и не предназначены для работы в условиях частых колебаний нагрузки [11].

2.1. Топливные элементы с твердополимерным электролитом

Низкотемпературные ТПТЭ лишены большинства недостатков, свойственных другим типам ТЭ, и являются наиболее распространенным типом ТЭ, находя применение как в портативных устройствах, так и в стационарных установках. Они долговечны, быстро запускаются, просты в эксплуатации, характеризуются низкими рабочими температурами, устойчивы к колебаниям нагрузки. В качестве топлива в таких устройствах используют водород или низшие спирты, а окислителем могут выступать чистый кислород или воздух. Наибольший интерес представляют водородно-воздушные топливные элементы (ВВТЭ), поскольку спиртовые характеризуются высоким кроссовером топлива и гораздо более низкой мощностью [12, 13]. Принципиальная схема работы ВВТЭ приведена на рисунке 1.

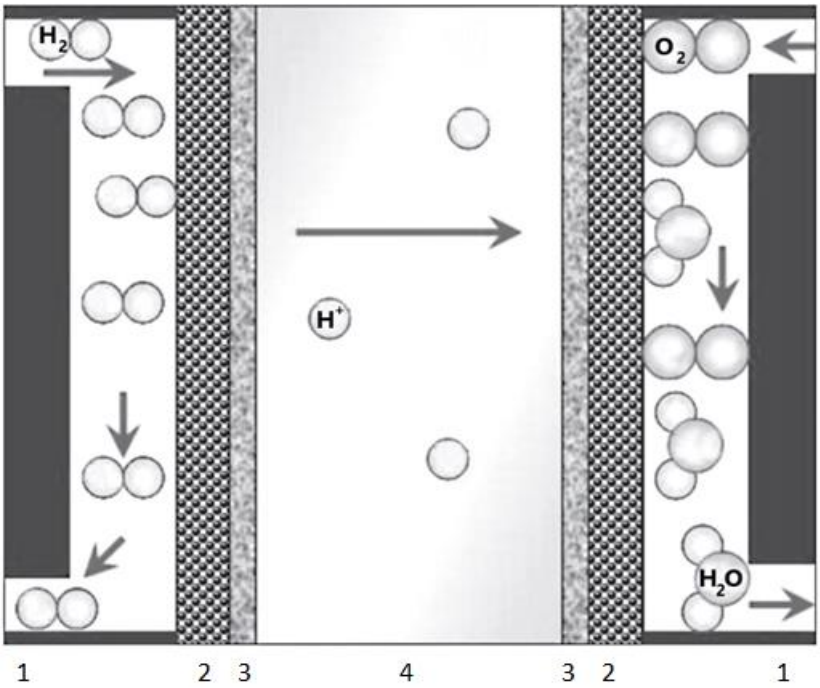


Рисунок 1 – схематическое изображение ВВТЭ. 1 – биполярные пластины с газовыми каналами; 2 – газодиффузионные слои; 3 – каталитические слои; 4 – протонпроводящая полимерная мембрана [14]

Через газодиффузный слой для окисления на анодном катализаторе поступает водород. При окислении он преобразуется в электроны и протоны. Протоны переносятся через полимерную протонпроводящую мембрану к катодному катализатору, где происходит реакция восстановления с кислородом и электронами из внешней цепи с образованием воды. Таким образом, в мембранно-электродном блоке (МЭБ) протекают следующие реакции:

Реакция на аноде: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (1)

Реакция на катоде: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (2)

Суммарная реакция: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ (3)

Мембрана является одним из наиболее важных компонентов ТПТЭ, определяющем его эффективность. Она должна обладать следующими характеристиками [15, 16]:

- высокая протонная проводимость в условиях работы ТЭ
- низкая электронная проводимость для предотвращения саморазряда
- низкая проницаемость по топливу и окислителю для повышения эффективности
- химическая и механическая стабильность при повышенных температурах для предотвращения отравления катализатора.

Перейдем к рассмотрению основных материалов, используемых в качестве твердого электролита в этих устройствах.

2.2. Ионообменные мембраны для ТПТЭ

Строение и состав известных на данный момент ионообменных мембранных материалов весьма разнообразны. Различают гомогенные мембраны – однофазные полимерные материалы, содержащие ионогенные группы, и гетерогенные – состоящие из ионообменной смолы и пластификатора. Дешевые гетерогенные мембраны используются в основном для очистки воды путём электродиализа. Из-за высокой газопроницаемости и низкой химической стойкости они не используются в ТЭ [17].

Гомогенные мембраны благодаря однородной структуре содержат меньше дефектов, поэтому обладают гораздо более высокой химической и механической устойчивостью, а также характеризуются меньшим размером пор. Они рассматриваются как наиболее перспективные материалы для ТПТЭ [4, 18]. Такие материалы состоят из полимеров с ионогенными группами, определяющими характер ионного переноса в электролите. Катионообменные мембраны – это полиэлектролиты, содержащие кислотные группы, как правило $–SO_3H$, $–COOH$, $–PO_4H_2$. Наилучшими транспортными свойствами обладают материалы, содержащие сульфогруппы. Они являются сильными полиэлектролитами и характеризуются наибольшей проводимостью и влагосодержанием, а степень диссоциации функциональных групп не зависит от кислотности среды [19].

По природе полимера ионообменные мембраны можно условно разделить на перфторированные, углеводородные и смешанного состава. Также в ТЭ используют полимеры с основными группами [2].

2.2.1. Углеводородные мембраны

Мембраны на основе алифатических и ароматических углеводородных полимеров являются перспективными материалами для использования в ТПТЭ. Они представляют из себя сульфированные полимеры и сополимеры на основе полистирола, полиэфир(эфир)кетонов, полиимидов, полиариленов, полифосфазенов и т.д. [20-22]. Такие материалы обладают низкой стоимостью благодаря простому производству, а также легко перерабатываются с минимальным вредом для окружающей среды. Используя различные мономеры и варьируя условия синтеза возможно получать самые полимеры разного состава, обладающие заданными характеристиками. Одним из главных параметров, который определяет свойства таких мембран является степень сульфирования – это доля сульфогрупп приходящихся на повторяющееся звено полимера. С ростом количества сульфогрупп возрастает проводимость мембран, однако при этом падает их механическая

и химическая стабильность, а при высоких степенях сульфирования становится невозможным получение пленок [22].

Таким образом, протонная проводимость таких материалов может достигать высоких значений (до 10^{-2} См/см в контакте с водой и 35 °С), а также они обладают сравнительно низкой проницаемостью по кислороду и метанолу. Недостатками таких мембран являются низкая химическая, механическая и термическая стабильность при достижении высоких значений проводимости путем повышения степени сульфирования [22-24].

2.2.2. Полимеры с основными группами

Такие материалы состоят из инертной матрицы и подходящей жидкости, обеспечивающей протонный транспорт. В качестве проводящей жидкости обычно используются концентрированная серная и фосфорная кислоты, а в качестве матрицы различные полимерные системы, часто содержащие имидазольные и бензимидазольные фрагменты [25-28].

Преимуществом этих мембран является высокая протонная проводимость (до 0.1 См/см) при рабочих температурах 120-200 °С и низкой относительной влажности. Это позволяет не прибегать к дополнительному увлажнению мембраны, а также использовать в качестве топлива более дешевый водород, поскольку в данных условиях не происходит необратимого отравления монооксидом углерода дорогостоящих платиновых катализаторов. Основной проблемой безводных протонпроводящих полимеров является образование жидкой воды в процессе работы ТЭ, что приводит к вымыванию фосфорной кислоты [26, 29].

2.2.3. Перфторированные сульфокислотные мембраны

В настоящее время не существует материала, который бы удовлетворял всем требованиям, предъявляемым к твердому электролиту для ВВТЭ. Лидирующее место для данного применения занимают перфторированные сульфокислотные мембраны, выпускаемые под различными торговыми марками (Nafion, МФ-4СК, Flemion, Aciplex-S, Dow, Aquivion) [30, 31]. Мембрана состоит из перфторированной полимерной цепи, на концах ответвлений которой содержатся кислотные сульфогруппы (рис. 2). Длины основной (параметр x) и боковой (параметры y и z) цепей, определяющие функциональные свойства материала, для мембран от разных производителей отличаются (таблица 1).

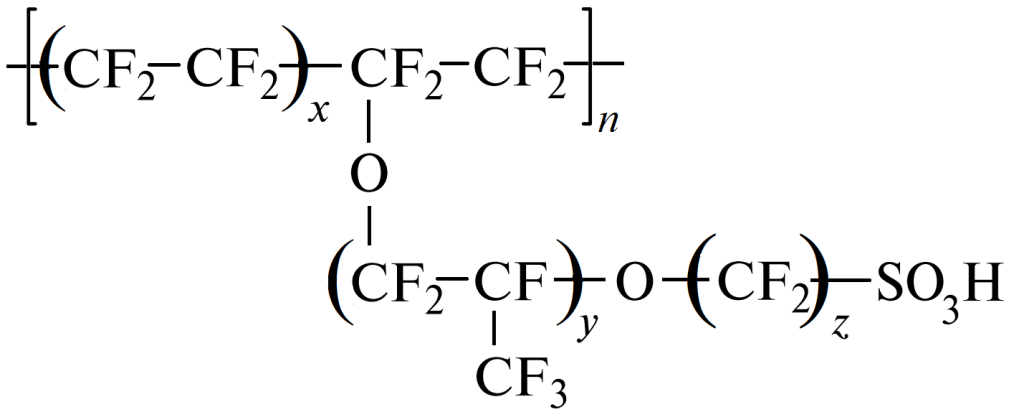


Рисунок 2 - Строение перфторированных сульфокислотных мембран

Наиболее хорошо изученными и распространенными являются мембраны Nafion, разработанные и запатентованные в 1966 году фирмой «DuPont» для устройств электродиализа хлорида натрия [32]. Благодаря прочным связям C-F такой полимер обладает высокой химической и механической стойкостью, что позволяет использовать его при работе в агрессивных средах и жестких условиях. Микроструктура таких мембран довольно хорошо изучена [33, 34]. Для ее описания используются несколько хорошо согласующихся моделей [35, 36]. При формировании мембраны происходит процесс самоорганизации гидрофобных и гидрофильных участков полимера. Перфторированные цепи образуют гидрофобную матрицу, внутри которой расположены гидрофильные кластеры, образованные сульфогруппами. Размер кластеров определяется гибкостью полимерной цепи: чем она выше, тем больше размер кластеров [37].

Таблица 1 - Характеристики перфторированных сульфокислотных полимерных мембран [39, 40]

Мембрана	**Фирма производитель**	**x**	**y**	**z**
Nafion	“E.I. Du Pont de Nemours & Co. Inc.”, США	5-13,5	1	2
МФ-4СК	“Пластполимер”, Россия	4-15	1	2
Flemion	“Asahi Glass Company”, Япония	3-10	0-1	1-5
Aciplex-S	“Asahi Chemical Industry”, Япония	1,5-14	0	2-5
Dow	“Dow Chemical Company”, США	3,6-10	0	2
Aquivion	“Solvay S.A.”, Бельгия	3-10	0	2

Согласно модели, предложенной Гирке на основании данных об малоугловом рассеянии рентгеновских лучей в перфторированных мембранах, условно сферические кластеры (около 5 нм в гидратированном состоянии), называемые порами, соединены тонкими каналами (1-2 нм в гидратированном состоянии), по границам которых также

расположены сульфогруппы [35]. Именно явление ионного переноса в таких материалах свидетельствует о том, что кластеры соединены между собой, а не изолированы. Такая структура является термодинамически выгодной [40].

При контакте мембраны с водным раствором SO_3H-группы диссоциируют, образуя вдоль стенок пор и каналов двойной электрический слой, состоящий из фиксированных - SO_3^- анионов и гидратированных протонов. Внутри пор находится «свободный раствор», идентичный по составу раствору снаружи мембраны (рис. 3) [37].

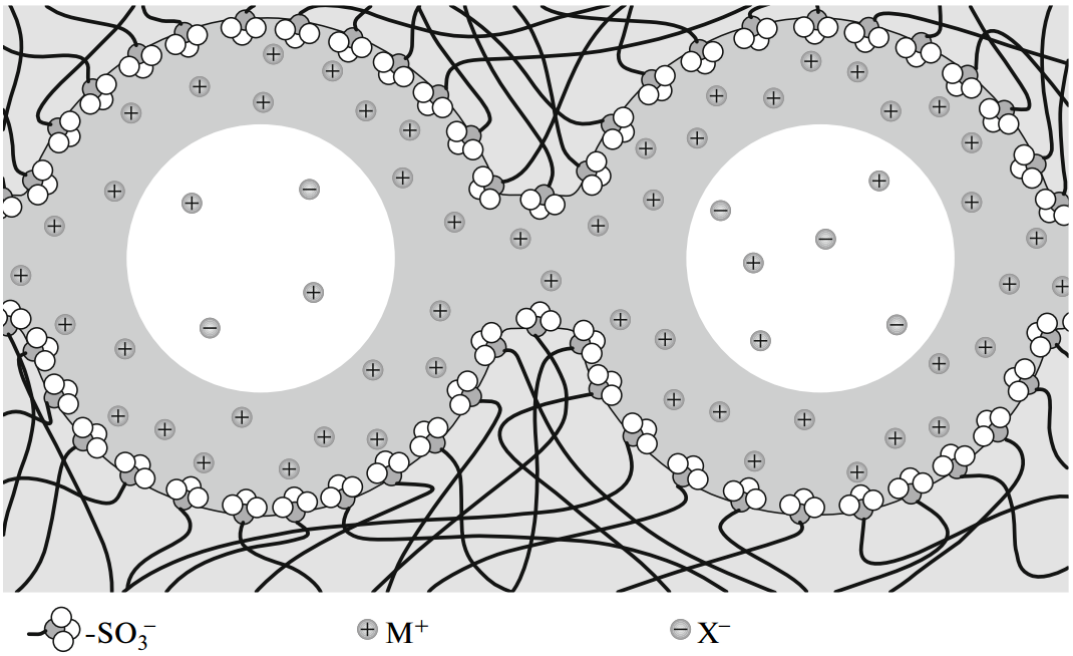


Рисунок 3 – строение пор и каналов перфторированной мембраны в контакте с раствором [31]

Модель, предложенная Озериным, не предполагает четкого разделения гидрофильных и гидрофобных областей. Участки, состоящие из смеси этих «фаз», называются “гелевыми”, а кластеры, согласно данному представлению, имеют гребневидную форму (рис. 4) [36]. Эта модель отличается от модели Гирке только меньшим количеством допущений, порами можно считать более широкие участки кластеров, каналами – более узкие.

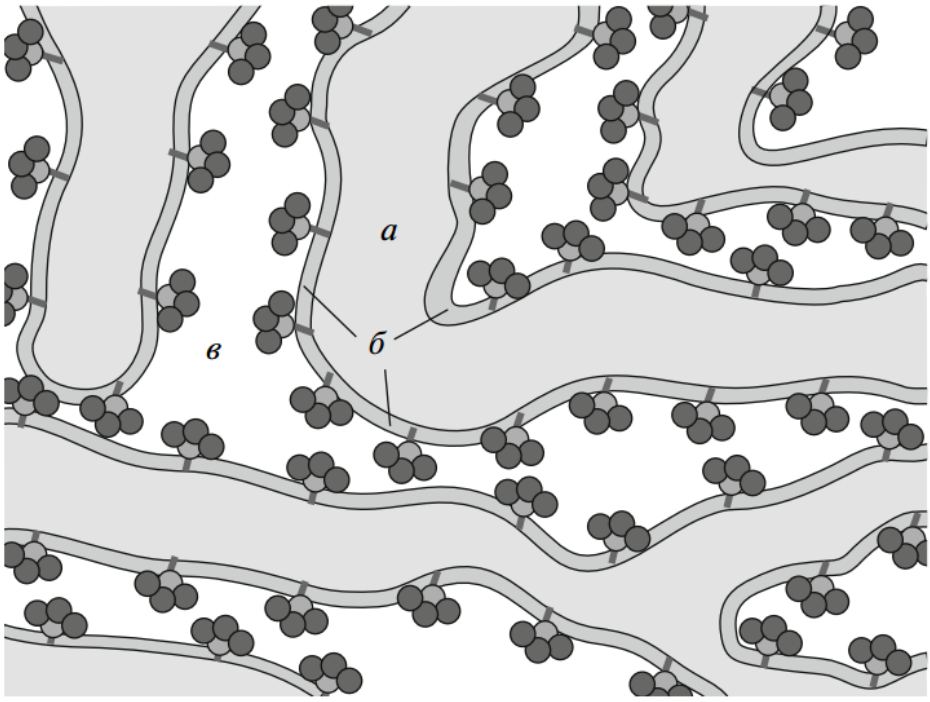


Рисунок 4 – строение перфторированной мембраны согласно модели Озерина. а – матрица, образованная гидрофобной цепью; б – “гелевые” участки; в – транспортные каналы, содержащие «свободный раствор» [30]

Размер пор и каналов, обусловливающих возможность ионного переноса в мембране, является важнейшим фактором для этого процесса. Он зависит от значений параметров *x*, *y*, *z* (табл. 1), определяющих гибкость полимерной цепи, подвижность боковых цепей и концентрацию сульфогрупп, а также от влагосодержания, определяемого числом молекул воды, приходящихся на одну функциональную группу. Эта величина, в свою очередь, зависит от условий внешней среды. Поскольку сульфокислоты имеют высокую склонность к гидратации, даже в воздушно-сухой мембране Nafion на одну сульфогруппу приходится две молекулы воды, прочно связанные с протоном. При контакте с разбавленным раствором их число возрастает до 16-18 [34, 41], поры и каналы увеличиваются в размерах, и мембрана набухает. Различие морфологии пор и каналов при высокой и низкой относительных влажностях обусловливает преобладание различных реализуемых механизмов протонного переноса в зависимости от условий.

При высокой относительной влажности протонный перенос преимущественно осуществляется по цепочке водородных связей между гидратами протона (механизм Гротгусса). Скорость лимитирующей стадией, в данном случае, является перенос протона через узкие каналы, соединяющие поры. При понижении относительной влажности и, соответственно, влагосодержания мембраны размер каналов уменьшается, а молекул воды становится недостаточно для реализации этого механизма и протон переносится

посредством перескока между электроотрицательными атомами. Этот процесс характеризуется более высокой энергией активации проводимости, что приводит к уменьшению ее значений (до ~10^{-4} См/см при относительной влажности 10-30 % и 35 °C) [42,43].

Таким образом, ВВТЭ на основе перфторсульфополимеров эффективно работают только при достаточном влагосодержании электролита. Так мембрана Nafion и ее российский аналог МФ-4СК обладают высокой проводимостью при температуре не выше 80 ºС и относительной влажности более 95%, поскольку при более высоких температурах происходит необратимая дегидратация материала [44]. В связи с этим, с точки зрения изменения полимерной матрицы, интерес ученых направлен на разработку подходов по получению перфторсульфополимеров аналогичных Nafion, но с более короткой боковой цепью, и исследование свойств таких материалов. [45-47]. Такие мембраны хорошо сорбируют воду, имеют более высокую протонную проводимость, степень кристалличности и температуру стеклования. Таким образом, ТЭ на основе этих полимеров могут эффективно работать при более высоких температурах, что может позволить избежать отравление платиновых катализаторов при использовании дешевого водорода [47]. Наиболее перспективными для такого применения являются мембраны Aquivion, отличающиеся хорошими механическими свойствами, более высокой рабочей температурой (до 140 °C) и проводимостью, чем у Nafion, а также более дешевым способом производства, чем мембраны торговой марки Dow [48-50].

Таким образом, большой интерес представляют исследования, направленные на улучшение следующих свойств перфторированных сульфокислотных мембран для ВВТЭ:

- повышение влагосодержания и проводимости при пониженной относительной влажности и высокой температуре
- снижение проницаемости молекул топлива

Ниже будут рассмотрены основные применяемые для этого подходы.

2.3. Модификация мембран

Существует множество различных методов изменения свойств протонообменных мембран, в том числе направленных на улучшение транспортных и механических характеристик. Условно их можно разделить физико-химическую модификацию, в результате которой не происходит изменения химического состава материала, и химическую модификацию, основанную на введении в поры мембраны различных допантов.

2.3.1. Физико-химические методы модификации

Механически улучшения характеристик добиваются разными способами. Один из них заключается в создании на поверхности мембраны рельефа со специальным профилем, что приводит к увеличению ее площади [51], однако этот метод применяется в основном для модификации гетерогенных мембран.

Мембраны типа Nafion обладают эффектом памяти. Поэтому их обработка в различных условиях позволяет добиться существенного изменения их свойств. Значительного изменения транспортных свойств гомогенных мембран типа Nafion можно добиться путем термической обработки при различной относительной влажности, а также при механической деформации [52, 53]. Установлено, что при выдерживании мембран при температурах выше 100 °C и давлении паров воды выше 1 атмосферы (гидротермальная обработка) происходит возрастание влагосодержания и ионной проводимости, однако при этом падает селективность переноса катионов [54, 55]. Обработка при высоких температурах и низкой относительной влажности приводит уменьшению чисел переноса анионов, однако скорость протонного переноса также падает [56]. Растяжение мембраны более 80 % приводит к падению влагосодержания и проводимости по сравнению с исходной мембраной в результате перестройки системы пор и каналов, однако гидротермальная обработка после такой деформации позволяет добиться значительного роста содержания воды и проводимости [55, 57].

2.3.2. Получение гибридных мембран

Очень распространены методы модификации, основанные на введении в поры мембраны различных органических или неорганических соединений (наночастиц допанта). Для этого используются два основных подхода.

Метод *in situ* основан на введении прекурсора непосредственно в поры мембраны, которые выступают в качестве нанореактора. После выдерживания в растворе прекурсора мембраны обрабатывают соответствующим реагентом, в результате получается гибридный материал, содержащих наночастицы допантов, размер которых соответствует размеру размером пор [58, 59]. Такой подход удобен тем, что позволяет получить довольно мелкие частицы допанта, изолированные друг от друга. Однако таким способом не всегда можно получить нужное соединение, а также он не позволяет контролировать концентрацию допанта в мембране.

Метод отливки из раствора, содержащего прекурсор или готовые наночастицы, основан на получении гибридных мембран путем выпаривания растворителя из раствора полимера, содержащего диспергированные частицы допанта или прекурсор для их дальнейшего получения [59, 60]. Данный метод позволяет внедрять частицы различного

строения и контролировать их концентрацию в мембране. Однако, в таком случае, распределение наночастиц допанта по размеру и объему образца может быть неравномерно. Для соединений, склонных к агрегации, возможно образование крупных частиц, блокирующих поры гибридной мембраны, что приводит к падению проводимости.

Большой интерес представляет получение материалов с неравномерным (градиентным или ступенчатым) распределением частиц допанта, которые могут обладать асимметрией ионного переноса. В рамках рассмотренных выше методов такие мембраны можно получать несколькими способами. Например, на мембрану, содержащую прекурсор, с одной стороны можно наносить раствор реагента [61]. Подобным образом на немодифицированную мембрану можно наносить раствор полимера, содержащего допант или прекурсор [62]. В зависимости от ориентации таких мембран, скорость переноса ионов через них будет меняться.

Согласно описанным выше моделям строения мембран, размеры пор и каналов определяют скорость ионного транспорта. Наличие внутри пор мембраны наночастиц допанта может по-разному влиять на свойства материала в зависимости от количества введённого вещества и его природы (рис. 5) [63]. Для объяснения изменения свойств мембран в результате их модификации используется модель ограниченной эластичности стенок пор мембраны [64].

При введении небольшого количества допанта (рис. 5б) стенки пор и соединяющих их каналов растягиваются, что приводит к увеличению проводимости. В случае внедрения гидрофильных частиц, увеличение пор и каналов происходит также за счет удерживания дополнительных молекул воды допантом. Дополнительный вклад в проводимость могут давать допанты, обладающие протонодонорными свойствами, а также соединения, содержащие атомы кислорода. В первом случае возрастает концентрация носителей заряда, во втором – проводимость увеличивается в условиях низкой относительной влажности, когда перенос протона осуществляется посредством перескока между электроотрицательными фрагментами [64]. Однако, введение небольшого количества допанта может привести к росту диффузионной проницаемости и увеличению скорости переноса нежелательных частиц в случае, если растёт объём свободного раствора, через который они могут переноситься. Это наиболее вероятно для инертных допантов, в случае же частиц, обладающих протонодонорными свойствами, вокруг них образуется дополнительный двойной электрический слой, в пределах которого перенос анионов исключен. При дальнейшем увеличении количества допанта свободный раствор вытесняется из поры мембраны, поскольку ее эластичность ограничена, и диффузия нежелательных частиц становится затрудненной. При введении слишком большого

количества допанта происходит закупоривание пор и затрудняется также и протонный перенос (рис. 5в) [64].

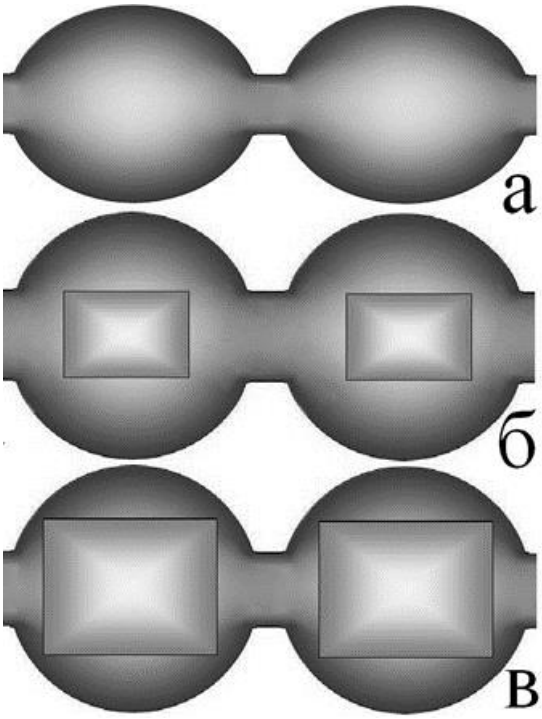


Рисунок 5 – иллюстрация модели ограниченной эластичности стенок пор и каналов. А – немодифицированная мембрана. Б – небольшое содержание допанта. В – большое содержание допанта [63]

Принимая во внимание рассмотренные механизмы увеличения проводимости, все допанты условно можно разделить на несколько типов. Ниже рассмотрены наиболее распространенные из них.

Допирование инертными гидрофобными частицами, такими как металлы [64, 65], SiO_2 с функционализированной гидрофобными группами поверхностью [66, 67], а также углеродные нанотрубки [68] может приводить к увеличению проводимости, несмотря уменьшение влагосодержания по сравнению с исходной мембраной. Примечательно, что при модификации нефункционализированными фуллеренамии, также имеющими гидрофобную природу, наблюдается некоторый рост и проводимости, и влагосодержания [69, 70].

Модификация инертными гидрофильными частицами, чаще всего гидратированными оксидами титана, циркония, гафния, тантала, ванадия, кремния и др. [71-73], приводит к повышению влагосодержания и проводимости, в том числе в условиях низкой относительной влажности, а также к уменьшению проницаемости анионов, метанола и газов. Кроме того, использование таких допантов в некоторых случаях позволяет добиться повышения механической прочности мембран [74].

Наконец, внедрение в мембрану соединений, обладающих протонодонорными свойствами, позволяет добиться увеличения проводимости за счет увеличения концентрации протонов в мембране. Показано, что использование кислого фосфата циркония приводит к росту механической прочности полученной мембраны и повышению рабочей температуры выше 100 °C, но с некоторым уменьшением проводимости [75-77]. Функционализированные кислотными группами фуллерены также применяются в качестве эффективных допантов, улучшающих транспортные и механические свойства [70]. Производные фуллерена могут рассматриваться как суперкислоты, поскольку кислотность функциональной группы повышается за счет оттягивания электронной плотности к C_{60} [78].

Допирование мембран типа Nafion различными гетерополикислотами (ГПК) (например, $H_3[PW_{12}O_{40}]$, $H_4[SiW_{12}O_{40}]$, $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ и т.д.) приводит к значительному повышению влагосодержания и протонной проводимости, в том числе при низкой относительной влажности. Для предотвращения вымывания хорошо растворимых ГПК, их переводят в нерастворимые кислые соли (меньше всего растворимы соли цезия), либо сорбируют на поверхности SiO_2 [79, 80]. Большое распространение в качестве допантов получили оксиды кремния [73, 81] и циркония [82, 83], полученные кислотным гидролизом, обладающие протонодонорными свойствами. Эти соединения представляют большой интерес также потому, что на их основе можно получать материалы, содержащие частицы с различными функциональными группами на поверхности, в том числе обладающими кислотными свойствами [84-87].

Таким образом, перспективным представляется получение гибридных мембран на основе перфторсульфополимеров и протонодонорных допантов. С точки зрения максимального улучшения транспортных характеристик, а также простоты получения наибольший интерес представляют ГПК, сами по себе являющиеся хорошими протонными проводниками, и оксиды с функционализированной поверхностью, простые в получении и обладают широким синтетическим потенциалом. В следующем разделе будут подробно рассмотрены свойства этих соединений.

2.4. Протонодонорные допанты для перфторсульфокислотных мембран

2.4.1. Гетерополикислоты и их соли

Гидраты ГПК ($H_3PW_{12}O_{40}\cdot 29H_2O$, $H_4SiW_{12}O_{40}\cdot 29H_2O$, $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot 29H_2O$, $H_4SiMo_{12}O_{40}\cdot 29H_2O$) на данный момент обладают рекордно высокой протонной проводимостью среди твердых проводников [88, 89], которая в зависимости от степени гидратации принимает значения от 10^{-6} до 0.1 См/см [90].

Высокая протонная проводимость ГПК объясняется тем, что между свободно упакованными анионами $SiX_{12}O_{40}^{4-}$ и $PX_{12}O_{40}^{3-}$ (X = W, Mo) со структурой Кеггина (рис. 6), находятся обладающие высокой подвижностью молекулы гидратной воды и кислые протоны, с помощью которых осуществляется перенос. Из-за делокализации отрицательного заряда на всех атомах кислорода водородные связи в структуре ГПК ослаблены, что обуславливает высокую подвижность и гидратацию протонов. [42, 91].

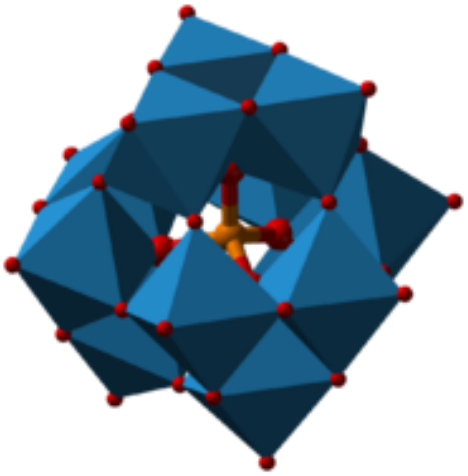


Рисунок 6 – структура Кеггина для фосфорновольфрамовой кислоты

Нерастворимые кислые соли с крупным катионом (минимальная растворимость достигается для солей цезия) обладают несколько меньшей проводимостью, чем исходные кислоты, но их преимуществом является высокая стабильность и предотвращение вымывания со временем из пор мембраны [92]. При обработке средних солей ГПК растворами кислот часть катионов на поверхности замещается на протоны, что приводит к образованию кислых солей смешанного состава. Протоны, находящиеся на поверхности соли, также легко диссоциируют и гидратируются, что обуславливает высокую проводимость кислых солей ГПК [93, 94]. Цезиевые соли, к тому же, довольно быстро образуют зародыши при осаждении, вследствие чего, размер получаемых частиц оказывается сравнительно мал [91], что позволяет внедрять их в мембраны методом отливки из раствора. На данный момент лучше всего изучена фосфорновольфрамовая кислота, а данные о проводимости других ГПК говорят о том, что кремнийвольфрамовая и фосформолибденовая кислота не уступают, а иногда и превышают проводимость фосфорновольфрамовой кислоты [95, 96].

2.4.2. Оксиды с функционализированной поверхностью

Диоксид циркония является одним из наиболее широко используемых соединений при получении керамических материалов для гомогенизации и снижения температуры

твердофазного синтеза [97]. Также он находит применение при получение различных композиционных систем, в том числе и гибридных мембран [83, 98, 99]. Благодаря своим сорбционным свойствам, его поверхность можно функционализировать кислотными группами, что выгодно при использовании его как допанта. Для этого достаточно обработать оксид циркония фосфорной или серной кислотами [100]. Также возможно осуществлять синтез функционализированного оксида циркония непосредственно в порах мембран методом *in situ*. Для это используется обработка мембран, содержащих частицы оксида циркония, растворами гидрофосфата или гидросульфата натрия [84-86].

Гораздо более широким разнообразием обладают материалы на основе поверхностно-модифицированного оксида кремния, находящие применение и при создании гибридных мембран [66]. Существует два основных подхода при получении функционализированного оксида кремния – соосаждение и постобработка. Они также применимы и при получении гибридных мембран методом in situ. Первый подход обычно используется для получения частиц оксида кремния, содержащих на поверхности органические функциональные группы. Он заключается в совместном осаждении прекурсора оксида кремния (алкоксид кремния или силикат натрия) и органосилана, содержащего необходимую группу (R- триалкоксисилан). Такой синтез можно проводить непосредственно в порах мембраны посредством щелочного гидролиза мембраны выдержанной в растворе прекурсора [79, 101]. Постобработку можно применять для получения частиц оксида кремния, содержащего как органические, так и неорганические кислотные группы на поверхности. Для этого частицы оксида кремния обрабатывают органосиланами либо кислотами [102, 103].

2.5. Вывод из обзора литературы

В результате анализа литературы были выделены следующие основные выводы:

1. Катионообменные мембраны на основе перфторсульфополимеров как с короткой, так и с длинной боковой цепью лучше всего удовлетворяют требованиям, предъявляемым к электролиту для ТПТЭ
2. Для улучшения характеристик таких мембран для применения в ТПТЭ целесообразно допировать их частицами, обладающими протонодонорными свойствами

Таким образом, данная работа посвящена получению гибридных мембран на основе перфторсульфополимеров с длинной (Nafion) и короткой (Aquivion) боковой цепью и протонодонорных допантов (ГПК, гидратированные SiO_2 и ZrO_2 с поверхностью, содержащей кислотные группы) методами отливки, послойной отливки и *in situ* с целью

улучшения их транспортных и механических свойств, а также изучению закономерностей влияния модификации на эти свойства. Отдельно будут исследованы свойства допантов.

3. Экспериментальная часть

3.1. Используемые материалы и реагенты

В работе использовали растворы полимеров Nafion (Aldrich, 5% р-р в смеси низших алифатических спиртах) и МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», Россия, 10 мас.% раствор в изопропаноле), экструзионные мембраны Nafion 212, Nafion 117 (DuPont, США) и Aquivion 87 (Solvay, Бельгия), тетраэтоксисилан (Fluka, ≥98%), фосфорно-вольфрамовая ($H_3PW_{12}O_{40}\cdot xH_2O$, Acros) и кремний-вольфрамовая ($H_4SiW_{12}O_{40}\cdot xH_2O$, Aldrich), гетерополикислоты, дигидрофосфат натрия (Sigma Aldrich, 99.0+%), оксихлорид циркония октагидрат (Sigma Aldrich, 98%), нитрат рубидия ($RbNO_3$, Aldrich, 99%), гидросульфат натрия (х.ч., Химмед), карбонат цезия (Cs_2CO_3, Aldrich, 99.9%), метанол (Merck, 99.9%), (3-иодпропил)триметоксисилан (Sigma Aldrich, 95%), (3-меркаптопропил)триметоксисилан (Sigma Aldrich, 95%), триэтилфосфит (Sigma Aldrich, 95%), аммиак водный (х.ч., Химмед), 30% раствор пероксида водорода, (х.ч., Химмед), изопропиловый спирт (х.ч., Химмед), растворы азотной и соляной кислот (Химмед, “ос.ч”), деионизованную воду (сопротивление 18.2 МОм).

3.2. Получение кислых солей гетерополикислот

Средние соли ГПК получали осаждением из 0.1 М водных растворов соответствующих ГПК ($H_4SiW_{12}O_{40}$ и $H_3PW_{12}O_{40}$) 0.1 М раствором карбоната цезия или нитрата рубидия. К раствору кислоты при постоянном перемешивании при комнатной температуре по каплям добавляли 1.5-кратный избыток раствора карбоната цезия. Полученные осадки трижды промывали водой, центрифугировали и декантировали, а затем выдерживали в сушильном шкафу при 80 °С в течение 6 часов. Полученные средние соли переводили в кислые путем выдерживания в течение 30 мин при постоянном перемешивании при комнатной температуре в 1 М растворе HNO_3 при постоянном перемешивании в течение 30 минут. Кислые соли промывали, декантировали и снова высушивали при 110 °С.

3.3. Получение гибридных мембран методом отливки

3.3.1. Объёмно модифицированные мембраны, содержащие кислые цезиевые соли фосфорно-вольфрамовой и кремний-вольфрамовой ГПК

Гибридные мембраны, содержащие кислые соли ГПК, получали отливкой из 5 % раствора Nafion в низших спиртах, содержащего рассчитанное количество предварительно полученной соли ГПК. Массовую долю допанта, приходящегося на сухую мембрану, варьировали от 0 до 7 мас. %. Для гомогенизации частиц соли в растворе смесь

выдерживали в течение 1 часа при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (1400 оборотов/мин). Затем растворы выливали на чашки Петри и сушили на воздухе 24 часа при комнатной температуре, затем по 1 часу при 60, 70, 80, 85°C и 4 часа при 60 °C для полного удаления растворителя. Мембраны аккуратно снимали с поверхности чашки Петри и подвергали горячему прессованию при температуре 200°C и давлении 5 МПа в течение 5 минут. Для приведения мембран к стандартным условиям их кондиционировали. Для этого образцы выдерживали в 5 % растворе HCl при 80 °C в течение 2 часов, затем промывали дистиллированной водой водой до исчезновения реакции на Cl^--ионы, после чего их выдерживали в дистиллированной воде при 80 °C в течение 2 часов. Образцы хранились в деионизованной воде.

Таким образом, было получено 7 образцов мембран, обозначенных как Nafion (немодифицированная мембрана), Nafion+ nCsHSiWA (допант - $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$) и Nafion + nCsHPWA (допант - $Cs_xH_{3-x}PWo_{12}O_{40}$), где n - массовая доля добавки (n= 3; 5; 7%).

3.3.2. Мембраны с градиентным распределением кислых цезиевых и рубидиевых солей фосфорно-вольфрамовой и кремний-вольфрамовой ГПК

Гибридные мембраны с градиентным распределением допанта по толщине образца получали методом послойной отливки из раствора полимера Nafion. Сначала на чашку Петри отливали заранее рассчитанное количество раствора полимера, не содержащего наночастиц допанта, и выдерживали при комнатной температуре в течение суток для удаления растворителя и формирования стабильной пленки. После этого на полученную полимерную массу отливали раствор полимера, содержащий 3 мас. % кислых солей ГПК. Для гомогенизации частиц в таком растворе смесь предварительно выдерживали в течение нескольких часов при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (1400 оборотов/мин). После отливки второго слоя полимерную массу сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 часов, затем по 1 часу при 60, 70, 80, 85°C и вновь 4 часа при 60 °C для полного удаления растворителя. Толщину модифицированного слоя варьировали от 20 до 65% от общей толщины мембраны. Полученные пленки аккуратно снимали с поверхности чашек Петри и подвергали горячему прессованию при температуре 200 °C и давлении 5 МПа в течение 5 минут для обеспечения лучшей механической устойчивости. После этого мембраны кондиционировали для приведения к стандартным условиям по методике, описанной выше.

Получены материалы, содержащие в модифицированном слое 3 мас.% $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$, $Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$, со следующими соотношениями толщин модифицированного/немодифицированного слоёв: 20/80, 35/65, 50/50, 65/35.

3.4. Получение гибридных мембран методом *in situ*

Перед модификацией мембраны кондиционировали для удаления следов мономера и приведения к стандартным условиям. Для этого сначала их выдерживали 2 часа в 5 % растворе пероксида водорода при 80 °С, затем 2 часа в 5% растворе HCl при 80 °С и 2 часа в дистиллированной воде при 80 °С.

3.4.1. Гибридные мембраны на основе Aquivion и Nafion и кислых солей ГПК

Для получения гибридных материалов на основе мембран Nafion 212 и Aquivion 87 методом *in situ* в порах мембран синтезировали цезиевые соли фосфорно-вольфрамовой и кремний-вольфрамовой ГПК. Для этого мембраны в течение 2 часов выдерживали в смеси 1:1 изопропанол/вода, затем набухшие мембраны последовательно обрабатывали 0.025 М раствором соответствующей ГПК и 0.025 М раствором карбоната цезия. После модификации мембраны снова кондиционировали, исключая стадию обработки перекисью. В результате обработки кислотой, средние соли в порах мембраны перешли в кислые, причем обмен катиона на протон происходит преимущественно на поверхности частицы.

Таким образом, было получено 6 образцов мембран, обозначенных как Nafion, Aquivion, Nafion+CsHSiWA, Nafion+CsHPWA, Aquivion+CsHSiWA, Aquivion+CsHPWA.

3.4.2. Мембраны на основе Nafion и функционализированных оксидов кремния и циркония

Гибридные материалы получали методом in situ: синтез допанта проводили в порах готовых мембран Nafion 117. Для получения мембран, содержащих оксид кремния, их помещали на 30 минут в смесь 1:1 этанол/вода для набухания, затем обрабатывали 40 % раствором тетраэтоксисилана (ТЭОС) в этаноле (с добавлением раствора HCl до pH=2). После этого мембраны в течение 30 минут обрабатывали 12% водным раствором аммиака для гидролиза ТЭОС, сорбированного в порах мембран. Мембраны, содержащие оксид кремния с функционализированной поверхностью получали аналогичным способом, добавляя в раствор ТЭОС 10 мольн.% (от общего содержания кремния) соответствующего органосилана: (3-меркаптопропил)триметоксисилан или (3-(триэтилфосфат)пропил)триметоксисилан. На стадии кондиционирования происходило окисление пероксидом водорода меркапто-группы до сульфоновой и кислотный гидролиз триэтилфосфатная группы до фосфатной.

Используемый (3-(триэтилфосфат)пропил)триметоксисилан был ранее получен сотрудником лаборатории по реакции Арбузова из (3-иодпропил)триметоксисилана с избытком триэтилфосфата. Целевой продукт очищали вакуумной отгонкой низкомолекулярных веществ.

Для получения мембран, содержащих оксид циркония, их выдерживали в 0.2 М растворе оксохлорида циркония в течение 2 часов, после чего промывали водой и обрабатывали 12% раствором аммиака для гидролиза прекурсора. После промывания мембраны снова кондиционировали. Полученные в результате гидролиза оксохлорида циркония мембраны использовали для получения образцов, содержащих оксид циркония, поверхностно модифицированный сульфоновыми или фосфоновыми группами. Мембрану Nafion+ZrO_2 обрабатывали 1 М раствором $NaHSO_4$ в течение 1 часа или 1 М раствором NaH_2PO_4 в течение 1.5 часов и кондиционировали, исключая стадию обработки перекисью.

Таким образом, было получено 7 образцов мембран, обозначенных как Nafion, Nafion+SiO_2, Nafion+SiO_2PrSO_3H, Nafion+$SiO_2PrPO_3H_2$, Nafion+ZrO_2, Nafion+ZrO_2SO_3H и Nafion+$ZrO_2PO_3H_2$.

3.5. Методы исследования

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6380LA, совмещенном с аналитической станцией JEOL 2300, исследовали микроструктуру солей ГПК и мембран, для мембран также проводили рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Перед экспериментом мембраны подвергали криодеструкции обработкой жидким азотом.

Также микроструктуру образцов мембран исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM-2100 (при ускоряющем напряжении 200кВ). Мембраны предварительно подвергали ультразвуковому диспергированию в этиловом спирте.

Для исследования влагосодержания и степени набухания образцов мембран их уравновешивали при различной относительной влажности (RH) от 95 до 32%. Далее мембраны взвешивали, измеряли размеры и отжигали при 150 °C в течение 1.5 часов, затем снова измеряли размеры и взвешивали. Влагосодержание определяли по разнице масс до и после отжига, степень набухания – по разнице размеров.

Протонную проводимость полученных мембран измеряли как в контакте с водой, так и при различных относительных влажностях. Измерения проводили в симметричных ячейках углерод/мембрана/углерод с активной площадью поверхности ~0.5 см^2. Измерения проводили в диапазоне частот 1 Гц – 3 МГц на импедансметре Elins E-1500. Величину протонной проводимости находили по отсечке годографа импеданса на оси активных сопротивлений. Измерения при низкой влажности проводили в климатической камере Binder MKF115 (точность контроля влажности ±2.5%).

Для измерения диффузионной проницаемости 0.1 М раствора HCl и коэффициента взаимной диффузии H^+/Na^+ в 0.1 М HCl - 0.1 М NaCl мембраны помещали в двухкамерную ячейку (рис. 7). В одной ячейке (объем ячейки 32 см^3) находился раствор HCl), в другой ячейке – деионизованная вода или раствор NaCl (для измерения взаимной диффузии). Для определения диффузионной проницаемости HCl и коэффициента взаимной диффузии измеряли значение pH в ячейке, содержащей вначале эксперимента воду или раствор NaCl с помощью pH-метра «Эксперт-001» (Эконикс-Эксперт). Время окончания эксперимента определяли выходом pH на постоянные значения. Далее из этих величин находили концентрации диффундирующего вещества. Диффузионную проницаемость и коэффициент взаимной диффузии мембран определяли по формуле:

$$P = \frac{dc}{dt} \cdot \frac{Vh}{S\Delta c},$$

где V – объем раствора, см^3; h – толщина мембраны, см; Δc – градиент концентрации, моль/см^3; t – время. Скорость изменения концентрации $\frac{dc}{dt}$ определяли как изменение концентрации ионов H^+ в ячейке, где изначально находилась вода, в течение заданного времени. Для сравнения скорости переноса ионов при различной ориентации мембраны измеряли диффузионную проницаемость HCl в двух направлениях. Коэффициент асимметрии (η, %) определяли из соотношения:

$$\eta = (P_{немод.} - P_{мод.})/P_{мод.} * 100,$$

где $P_{немод.}$, $P_{мод.}$ – диффузионная проницаемость, измеренная в направлении диффузии с немодифицированной (модифицированная сторона обращена к воде) и модифицированной стороны (модифицированная сторона обращена к электролиту), соответственно.

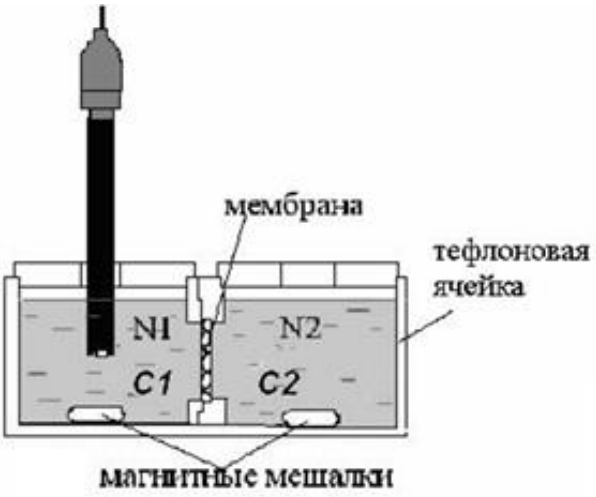


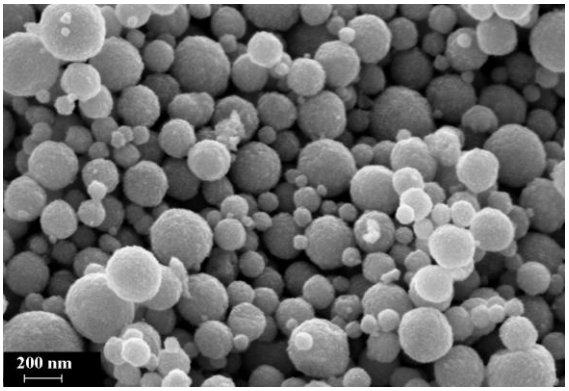
Рисунок 7 – Ячейка для измерения диффузионной проницаемости

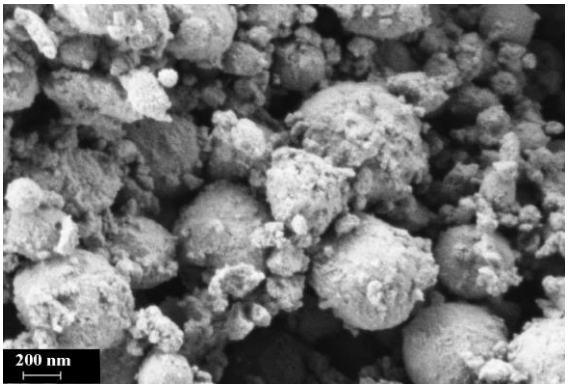
Механические свойства были исследованы с помощью разрывной машины Tinius Olsen H5KT с датчиком силы на 100 Н при комнатной температуре и относительной влажности (T=27±2 °C, RH=20±2 %,). Исследовались прямоугольные образцы 100 мм на 10 мм. Перед экспериментом их выдерживали при относительной влажности 95 и 32 % до постоянной массы. Для каждого образца проводили по 5 экспериментов. При интерпретации результатов использовали инженерное напряжение (отнесенное к начальной площади сечения образца). Модуль Юнга (МПа) определяли по наклону зависимости напряжение-деформация в области упругих деформаций. Предел вынужденной эластичности определяли как точку пересечения касательных к участкам, соответствующим упругой и пластичной деформациям. Величины модуля Юнга, предела вынужденной эластичности, а также напряжения и удлинения на разрыве были получены для каждой кривой и рассчитаны средние значения для каждой серии образцов.

4. Результаты и их обсуждение

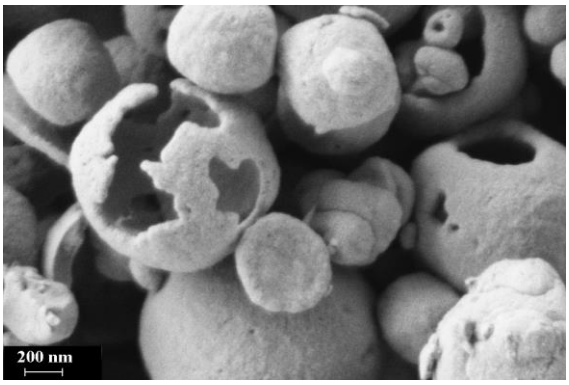
4.1. Исследование свойств кислых солей гетерополикислот

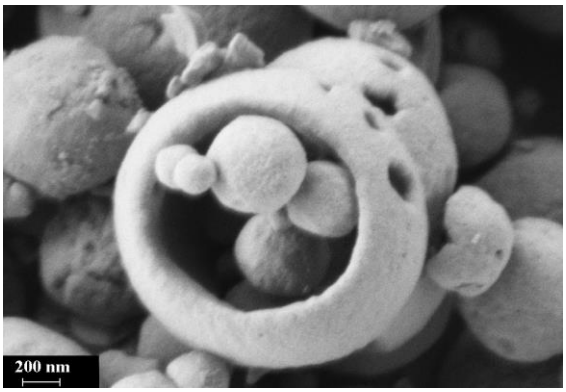
По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) частицы солей ГПК имеют сферическую форму (рис. 8). Размер частиц варьируется в широком диапазоне от 40 нм до 2 мкм, при этом крупные частицы представляют собой сростки, состоящие из более мелких, размером 20-40 нм.





а **б**





в **г**

Рисунок 8 – СЭМ микрофотографии солей ГПК. $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (а), $Rb_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (б), $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ (в), $Rb_x H_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ (г)

4.2. Исследование свойств гибридных мембран

В данном разделе представлены результаты комплексного исследования свойств полученных материалов: морфология образцов и распределение допанта по толщине, влагосодержание и набухание мембран, при различной относительной влажности, механические свойства. Также здесь приведены зависимости транспортных свойств от способа модификации, количества и типа допанта, а также от условий проведения эксперимента. Объяснение полученных зависимостей будет дано в разделе 4.3.

4.2.1. Гибридные мембраны на основе Nafion и кислых солей ГПК, полученные методом отливки

Для изучения морфологии образцов гибридных мембран их исследовали с помощью ПЭМ. Согласно микрофотографиям, форма частиц допанта в мембране близка к сферической, а их размер варьируется в диапазоне 4-10 нм, хотя встречаются и более крупные сростки (рис. 9).

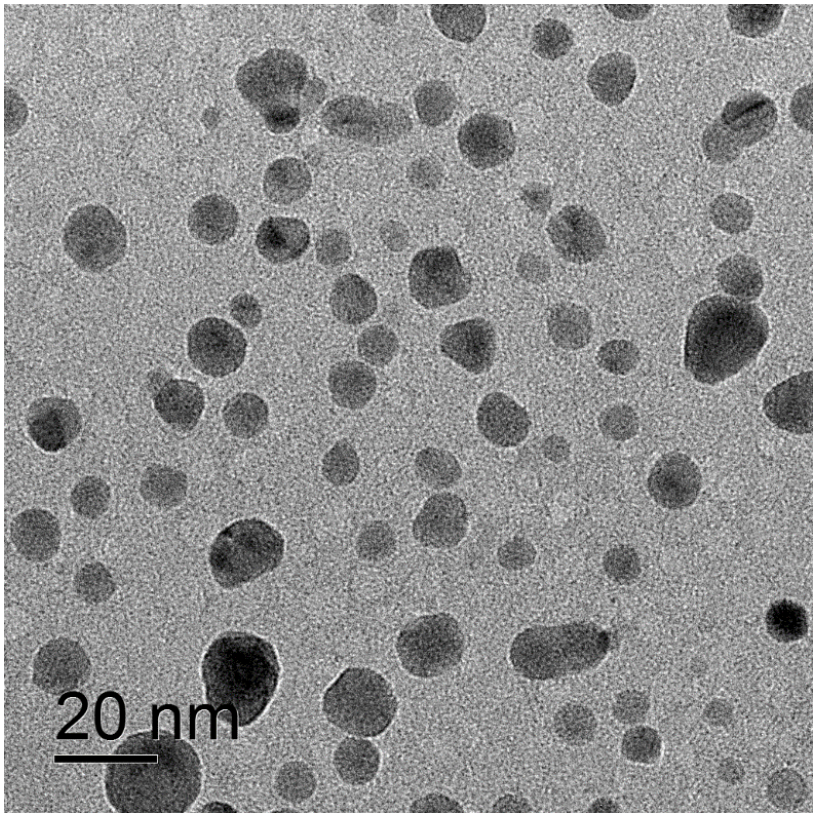


Рисунок 9 – ПЭМ микрофотография мембраны Nafion+мас.3% $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$

В результате модификации влагосодержание мембран несколько повышается. При RH=95% гибридные мембраны содержат 20% воды, а влагосодержание Nafion составляет 19%. Для образцов, содержащих 7 % допанта влагосодержание в этих условиях уменьшается до 17%. При RH=32% для всех образцов оно составляет примерно 3.5%.

Для полученных образцов исследовали зависимость ионной проводимости мембран в контакте с водой от типа (табл. 2) и количества (рис. 10) введенного допанта. При введении 3-5 мас.%. кислой соли ГПК наблюдается увеличение проводимости гибридных мембран по сравнению с исходной. При увеличении концентрации допанта до 7 мас.% проводимость снижается и для образца, допированного $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, становится ниже, чем для немодифицированной мембраны Nafion.

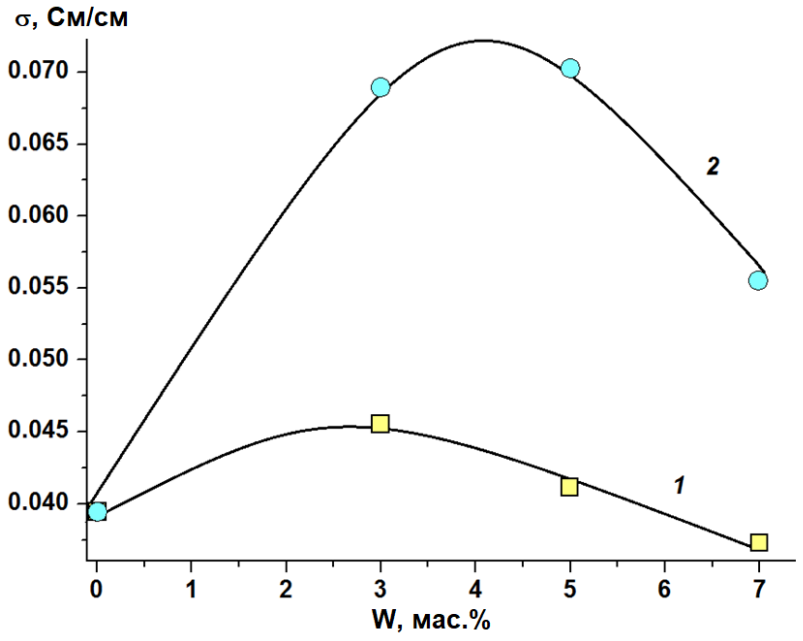


Рисунок 10 – Зависимость ионной проводимости гибридных мембран Nafion от содержания в них солей ГПК: $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (*1*), $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ (2). Измерено в контакте с водой при температуре 40°C

Для всех исследуемых гибридных мембран, содержащих 3 мас.% допанта, проводимость в контакте с водой оказывается выше, чем для исходной мембраны (табл. 2). При этом мембраны на основе кислых солей кремний-вольфрамовой ГПК обладают более высокой проводимостью, чем в случае материалов, содержащих соли фосфорно-вольфрамовой ГПК. Наибольшая ионная проводимость наблюдается для мембраны Nafion+3%$Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$.

Таблица 2. Ионная проводимость (мСм/см) исследуемых мембран, содержащих 3 мас. % допанта. Измерения при относительной влажности 100% в контакте с водой и температуре 40°C.

Допант	**σ, мСм/см**
-	39.5
$Rb_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$	48.5
$Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$	45.5
$Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	61.6
$Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	68.9

При понижении относительной влажности до 30% проводимость всех мембран падает. При этом для гибридных мембран она оказывается существенно выше, чем для исходной мембраны даже в случае образцов содержащих 7 мас.% допанта (рис. 11).

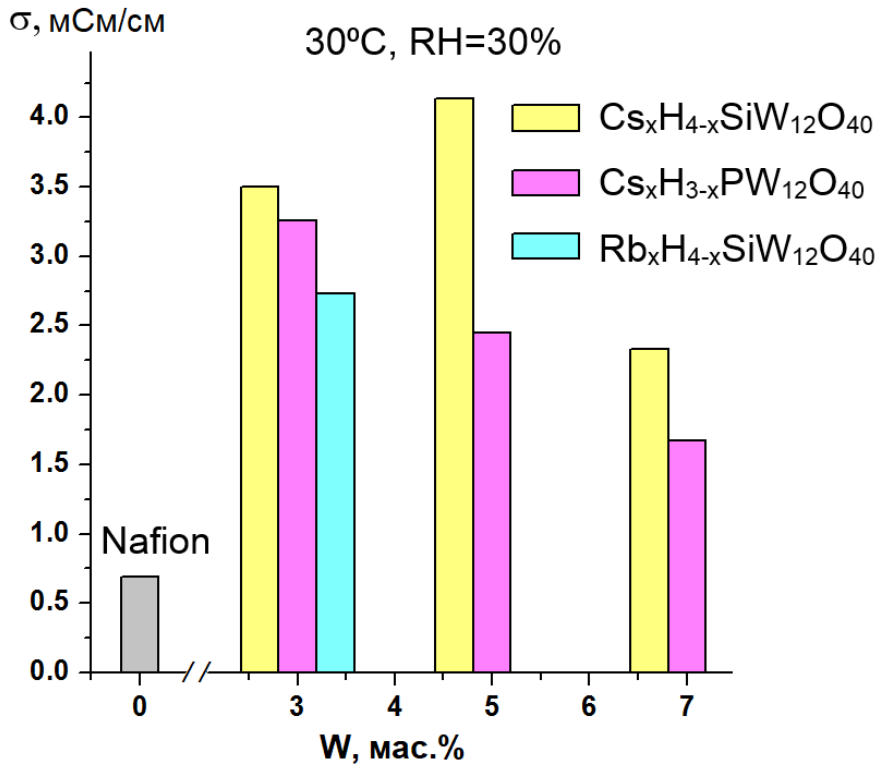


Рисунок 11 – Ионная проводимость гибридных мембран с различным содержанием кислых солей гетерополикислот, измеренная при относительной влажности 30% и t=30°C

В результате модификации мембран Nafion кислыми солями ГПК методом отливки диффузионная проницаемость 0.1 М раствора HCl через них уменьшается по сравнению с немодифицированным образцом, за исключением мембраны Nafion+7%$Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$, для которой наблюдается увеличение скорости диффузии кислоты (табл. 3).

Таблица 3. Значения диффузионной проницаемости ($P \cdot 10^7$ см^2/сек) 0.1 М раствора HCl через мембраны в воду.

Допант	**$P \cdot 10^7$, см^2/сек**	
	3 мас.%	**7 мас.%**
-	4.9	
$Rb_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$	4.1	4.1
$Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$	1.9	1.8
$Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	3.6	4.0
$Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	4.3	7.7

Для образцов на основе мембраны Nafion, содержащих 3 мас.% допанта, были исследованы механические свойства. Для этого анализировали кривые напряжение-

деформация, полученные для образцов, предварительно выдержанных при относительной влажности 95% и 30 %. Из-за неоднородности системы пор и каналов, которые играют роль дефектов в полимере, а также из-за неравномерного распределения частиц допанта по размерам, наблюдается сильный разброс значений напряжения и удлинения на разрыве.

В результате модификации мембран солями ГПК эластичность и прочность изменяются в пределах погрешности по сравнению с немодифицированной Nafion как при RH=95%, так и при RH=30%. При этом при низкой относительной влажности происходит незначительное уменьшение прочности всех мембран и существенно понижается их эластичность по сравнению с RH=95 %. Это связанно с уменьшением содержания воды, которая выступает в качестве пластификатора. Модификация практически не влияет на их значения. Некоторые отличия от немодифицированной мембраны, превышающие значения погрешности, наблюдаются в случае мембраны, содержащей $Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ (возрастает модуль Юнга) и $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (понижается прочность при RH=30%).

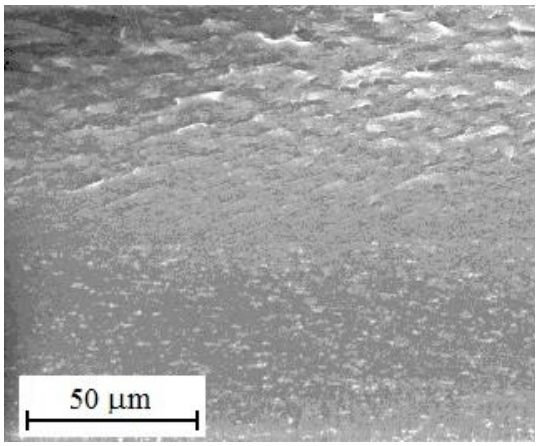
Таблица 4. Модуль Юнга и предел вынужденной эластичности исследуемых мембран Nafion, содержащих 3 мас.% допанта, выдержанных при различной относительной влажности.

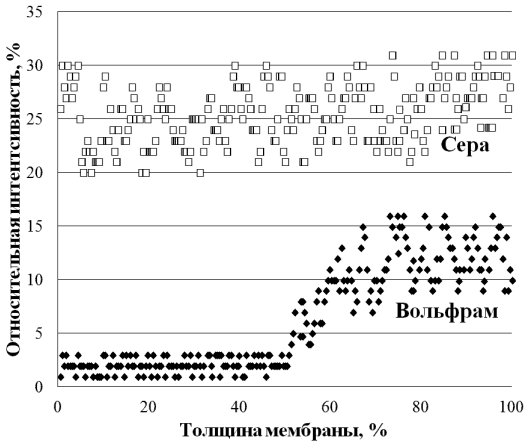
Допант	Модуль Юнга, МПа	Предел вынужденной эластичности, МПа
Относительная влажность RH=95%		
-	192±11	8.0±0.9
$Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$	210±12	8.7±0.2
$Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	198±6	8.3±0.5
$Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	237±17	8.5±0.7
Относительная влажность RH=30%		
-	267±16	7.4±0.2
$Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$	265±23	6.8±0.4
$Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	267±19	7.8±0.95
$Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	277±14	7.5±0.8

4.2.2. Мембраны, полученные методом послойной отливки

Для изучения морфологии образцов скол мембраны исследовали с помощью СЭМ и РСМА. Эти методы позволяют наглядно продемонстрировать различие морфологии модифицированного и немодифицированного слоев мембраны и визуализировать границу раздела между ними (рис. 12). На рис. 12а видно, что в образце присутствуют наночастицы

допанта с модифицированной стороны, что также подтверждают данные РСМА о распределении серы (сульфогруппы мембраны) и вольфрама (допант) по толщине мембраны (рис. 12б), согласно которым ненулевая концентрация вольфрама наблюдается только в 50% толщины образца.





а **б**

Рисунок 12 – СЭМ изображение скола мембраны, содержащей 3 мас. % $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ в модифицированном слое толщиной 50 % (модифицированный слой снизу) (а) и распределение содержания серы и вольфрама по толщине образца (б)

Для исследуемых образцов была измерена протонная проводимость при RH=30%. Для всех полученных гибридных мембран проводимость при низкой влажности выше, чем для исходной Nafion в 2.5-2.7 раз, причем ее величина практически не отличается для разных допантов (Рис. 13).

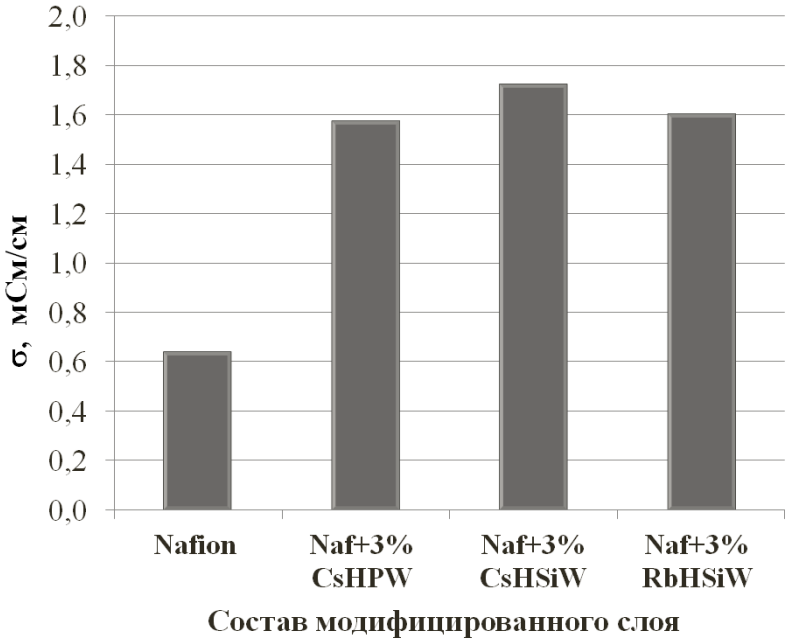


Рисунок 13 – Протонная проводимость (мСм/см) исходной и гибридных мембран, содержащих 3% допанта в модифицированном слое (20% от толщины мембраны), измеренная при RH=30% и температуре 25°C

Как и в случае с объемно модифицированными мембранами, образец, содержащий соль $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$, обладает несколько большей проводимостью.

При увеличении толщины модифицированного слоя от 0 до 35% наблюдается рост проводимости гибридных мембран (рис. 14), что связано с увеличением содержания допанта в мембране. Однако дальнейшее увеличение толщины модифицированного слоя >35 % приводит к снижению значений проводимости для гибридных мембран.

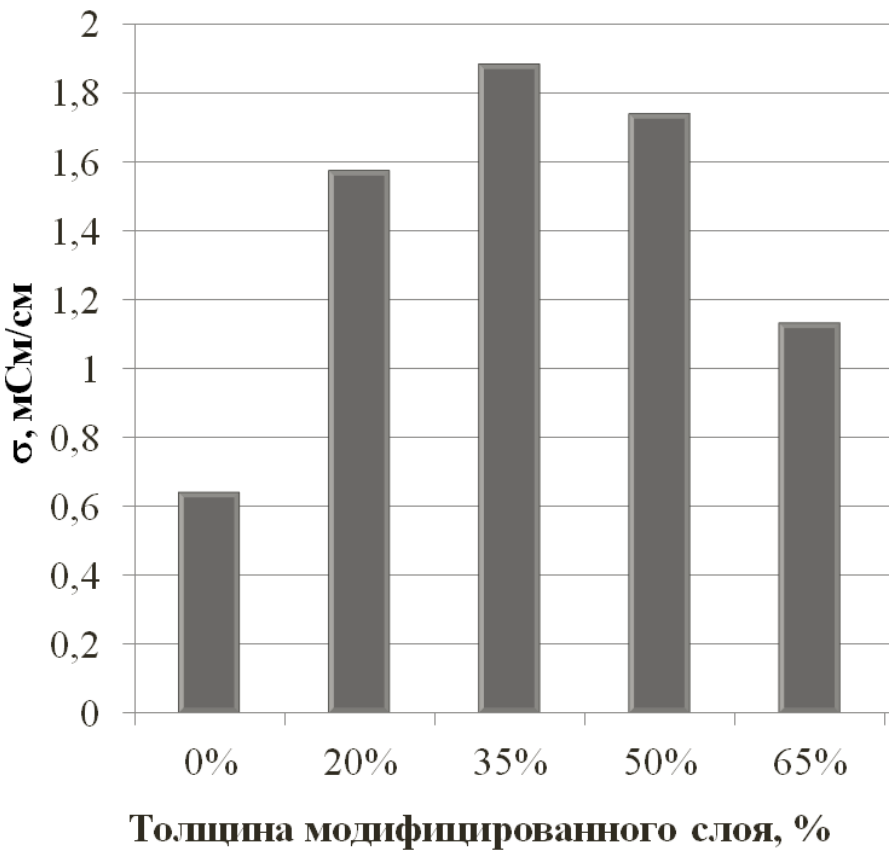


Рисунок 14 – Протонная проводимость мембран (мСм/см) в зависимости от толщины модифицированного слоя, измеренная при RH=30% и 25 °С. Модифицированный слой содержит 3 мас. % $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$)

Для всех гибридных мембран с градиентным распределением допанта значения диффузионной проницаемости понижаются по сравнению с исходной мембраной Nafion вне зависимости от их ориентации по отношению к диффундирующему раствору HCl (табл. 4), как и в случае объемно модифицированных мембран, описанных выше. При этом наблюдается асимметрия ионного переноса. Скорость переноса Cl^--ионов выше при диффузии кислоты со стороны немодифицированного слоя.

Таблица 4. Значения диффузионной проницаемости ($P \cdot 10^7$ см^2/сек) 0.1 М раствора HCl через мембраны с различными допантами в модифицированном слое (толщина модифицированного слоя – 20% от общей толщины мембраны) и коэффициенты асимметрии (η, %).

Состав модифицированного слоя	**$P_{немод}$**	**$P_{мод}$**	**η, %**
Nafion	1.99±0.01		0
Nafion + 3% $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$	1.32±0.02	1.06±0.01	19±2
Nafion + 3% $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	1.71±0.02	1.22±0.02	18±2
Nafion + 3% $Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	1.28±0.02	1.13±0.01	14±3

С увеличением толщины модифицированного слоя наблюдается тенденция к увеличению коэффициента асимметрии диффузионной проницаемости (табл. 5).

Таблица 5. Значения диффузионной проницаемости ($P \cdot 10^7$ см^2/сек) 0.1 М раствора HCl через мембраны с разной толщиной модифицированного слоя (3 мас.% $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$), и коэффициенты асимметрии (η, %).

Толщина модифицированного слоя, %	**$P_{немод}$**	**$P_{мод}$**	**η, %**
0 (Nafion)	1.99±0.01		0
20	1.32±0.01	1.06±0.01	19±2
50	1.47±0.01	1.24±0.02	16±2
65	1.98±0.03	1.43±0.02	28±3

Таким образом, полученные методами отливки и послойной отливки гибридные мембраны на основе Nafion и кислых солей ГПК могут служить более эффективными твердыми электролитами для ВВТЭ, чем исходная мембрана. Однако в мембранах, полученных таким способом возможно присутствие достаточно крупных частиц допанта, которые ухудшают их характеристики. Ниже описаны результаты исследований гибридных мембран на основе солей ГПК и различных перфторсульфополимеров методом *in situ*.

4.2.3. Мембраны Nafion и Aquivion, модифицированные in situ кислыми солями ГПК

Внедрение в поры мембран наночастиц кислых солей ГПК приводит к увеличению влагосодержания гибридных мембран по сравнению с исходными, как при RH=95%, так и при RH=32%. Прирост влагосодержания как для соли фосфорновольфрамовой ГПК, так и для соли кремнийвольфрамовой ГПК примерно одинаковый для обоих типов мембран. При этом, для материалов, на основе мембраны Aquivion, влагосодержание оказывается выше, чем для образцов, полученных на основе Nafion. Это объясняется большей концентрации гидрофильных сульфогрупп приходящихся на единицу объема в полимере с более короткой боковой цепью.

Таблица 6. Влагосодержание (%) исследуемых мембран, выдержанных при различной относительной влажности.

Образец	Влагосодержание при RH=95%, %	Влагосодержание при RH=32%, %
Nafion	14	3
Nafion + CsHPWA	20	4
Nafion + CsHSiWA	19	5
Aquivion	19	5
Aquivion + CsHPWA	26	8
Aquivion + CsHSiWA	24	7

Изменение ионной проводимости мембран в результате модификации коррелирует с изменением влагосодержания. При введении кислых солей ГПК in situ происходит рост проводимости для всех гибридных мембран (рис. 15), как и в случае модификации мембран методом отливки. Образцы на основе мембраны Aquivion имеют большую проводимость, чем материалы на основе Nafion. Более высокая концентрация сульфогрупп в мембранах на основе Aquivion, по-видимому, обусловливает и их более высокую проводимость по сравнению мембранами, полученными на основе Nafion. При этом прирост проводимости для обеих солей ГПК примерно одинаковый для обоих типов мембран.

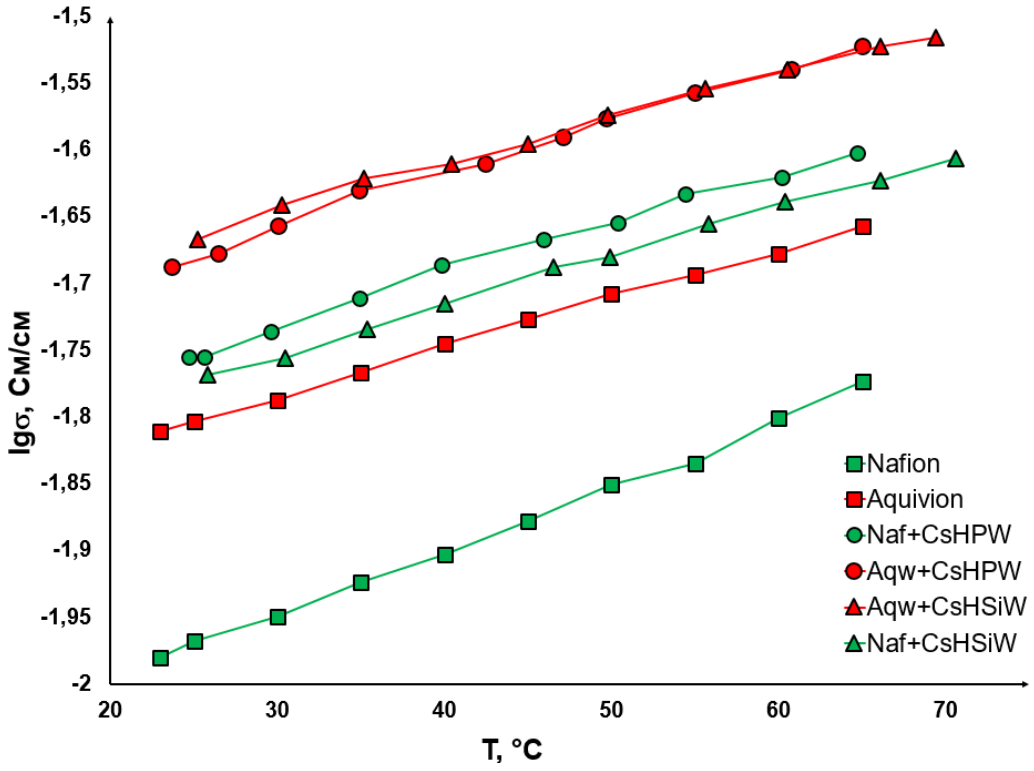


Рисунок 15 – Протонная проводимость исследуемых мембран в контакте с водой

При понижении относительной влажности до RH= 32% проводимость всех мембран падает (таблица 7), при этом увеличение проводимости гибридных мембран по сравнению с исходными выраженно гораздо сильнее.

Таблица 7 – Протонная проводимость мембран при RH=32% и 30 °C.

Мембрана	σ, См/см
Nafion	$4.2 \cdot 10^{-5}$
Naf+CsHPW	$5.2 \cdot 10^{-5}$
Naf+CsHSiW	$5.9 \cdot 10^{-5}$
Aquivion	$4.4 \cdot 10^{-5}$
Aqw+CsHPW	$1.49 \cdot 10^{-4}$
Aqw+CsHSiW	$1.95 \cdot 10^{-4}$

Для всех гибридных материалов наблюдается незначительное увеличение скорости диффузии 0.1 М раствора HCl через мембрану, по сравнению с исходными образцами (рис. 16).

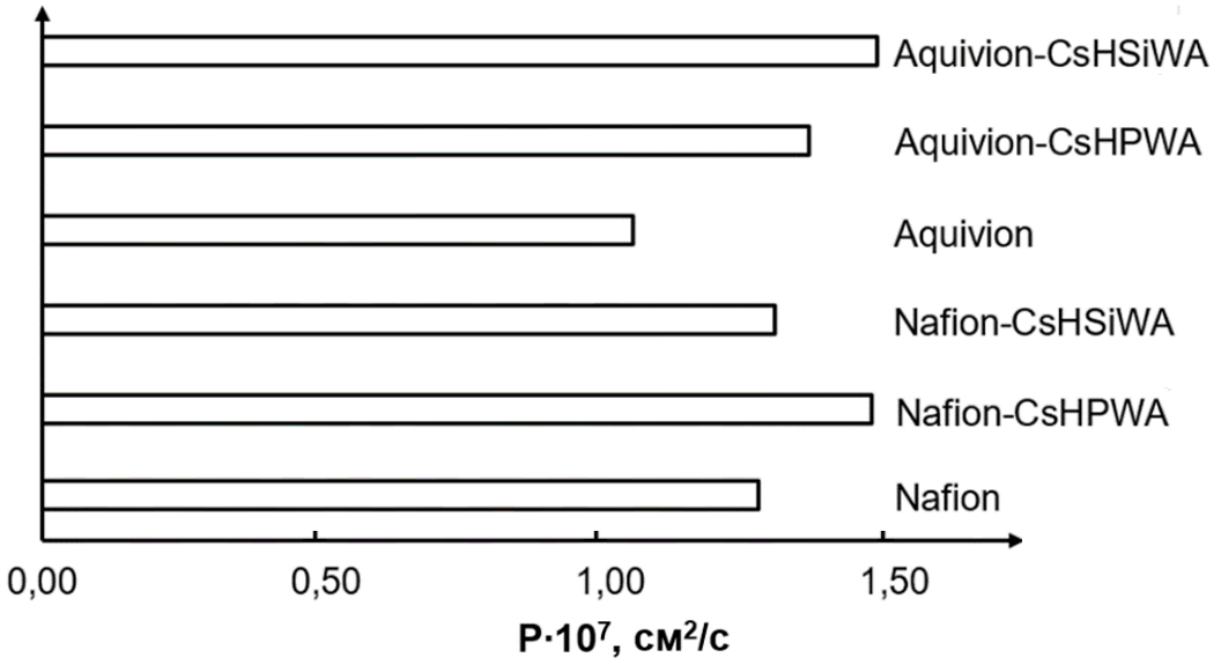
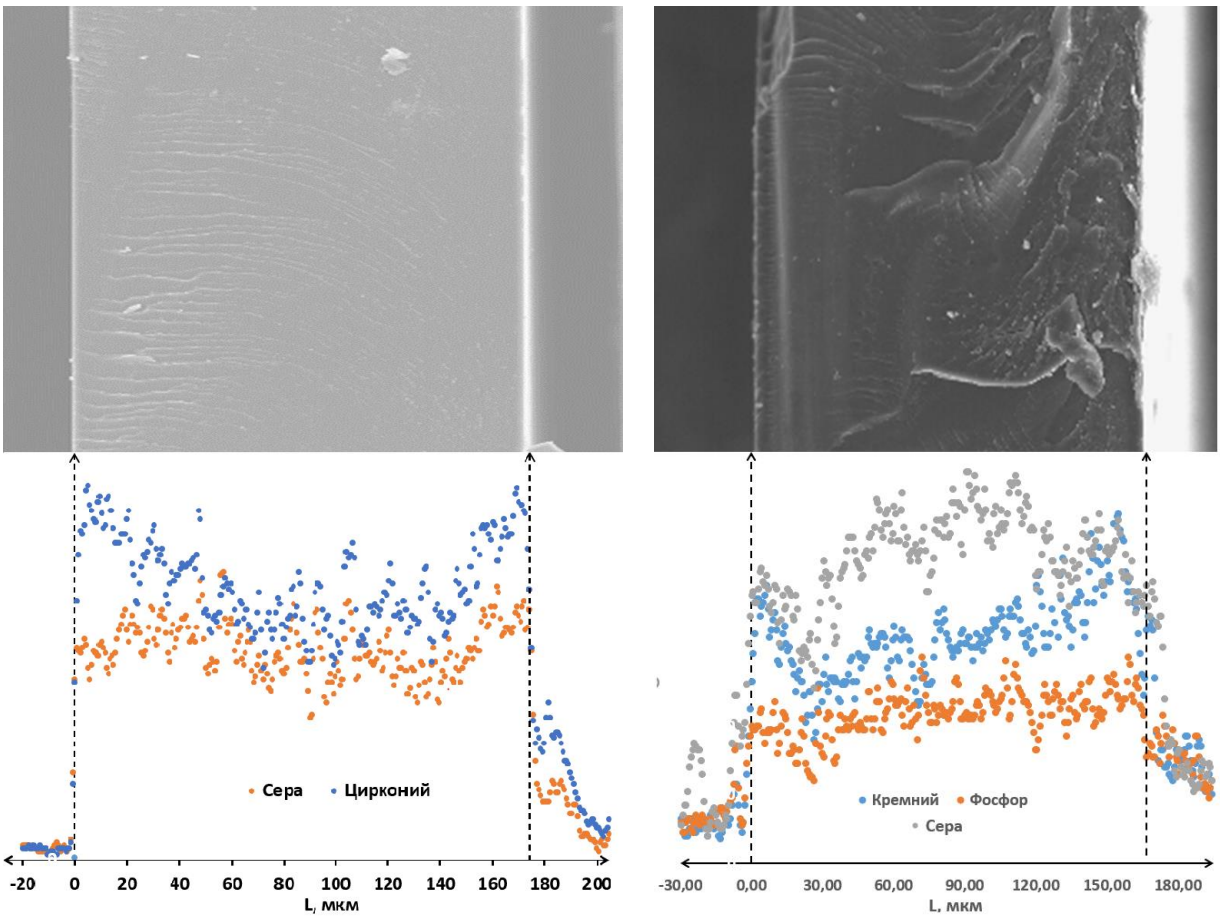


Рисунок 16 – Диффузионная проницаемость 0.1 М раствора HCl в воду через исследуемые мембраны

Таким образом, модификация in situ перфторсульфополимеров кислыми солями ГПК приводит к повышению их проводимости как при высокой, так и при низкой влажности.

4.2.4. Гибридные мембраны Nafion с кислотно-модифицированными оксидами, полученные in situ

Для изучения морфологии образцов, а также распределения допанта по толщине мембран использовали метод СЭМ с РСМА (рис. 17). Изучали распределение серы, фосфора, кремния и циркония на сколе образцов. Сера присутствует в функциональных группах материала мембраны и ее содержание равномерно по всей толщине образцов. Распределение кремния, фосфора и циркония свидетельствует о том, что допант локализован во всем объёме образцов, при этом его содержание у поверхности несколько выше, чем в глубине. Таким образом, в результате модификации методом *in situ*, прекурсор проникает внутрь мембраны и формирование частиц допанта происходит в объеме.



а б

Рисунок 17– СЭМ микрофотографии (сверху) и распределение элементов по толщине образца (снизу) сколов мембран Naf+ZrO_2–PO_3H_2 (а) и Naf+SiO_2-PO_3H_2 (б)

В результате модификации мембран гидрофильными оксидами с модифицированной поверхностью возрастает их влагосодержание и набухание в условиях высокой относительной влажности (табл. 8). Большее увеличение влагосодержания наблюдается в случае мембран, содержащих гидратированный оксид кремния с кислотными группами на поверхности. Снижение влагосодержания по сравнению с исходной мембраной наблюдается в случае мембраны, содержащий немодифицированный оксид циркония. Обработка таких мембран гидросульфатом или дигидрофосфатом натрия приводит к частичному растворению оксида циркония. В результате этого влагосодержание и набухание таких мембран увеличивается на 2-4% по сравнению с Naf+ZrO_2. При понижении относительной влажности влагосодержание мембран уменьшается, и при RH=32% немодифицированный Nafion содержит 4.3 % воды, а модифицированные образцы 5.9-6.2 %.

Таблица 8. Набухание и влагосодержание исследуемых мембран в контакте с водой (RH=100%) и уравновешенных при различных относительных влажностях

Образец	Влагосодержание, %			Набухание, %	
	RH=100%	RH=95%	RH=32%	RH=100%	RH=95%
Nafion	19.7	18.2	4.3	13.2	10.1
Nafion+SiO_2	23.9	21.4	5.9	14.6	11.2
Nafion+SiO_2PrSO_3H	25.2	22.9	6.2	16.6	17.7
Nafion+$SiO_2PrPO_3H_2$	24.7	22.6	5.9	14.5	15.7
Nafion+ZrO_2	18.9	18.1	6.0	13.8	12.2
Nafion+ZrO_2SO_3H	22.2	20.0	6.2	14.2	10.7
Nafion+$ZrO_2PO_3H_2$	21.5	19.3	5.9	14.2	12.9

Изменение протонной проводимости мембран в контакте с водой для гибридных мембран, содержащих гидратированные оксиды, коррелирует с изменением их влагосодержания (Рис. 18). Максимальной проводимостью обладают мембраны, содержащие оксиды с сульфогруппами на поверхности. При этом, проводимость мембран, содержащих ZrO_2, ниже, чем немодифицированных из-за формирования солевых мостиков основной поверхности ZrO_2 с сульфогруппами мембраны, что приводит к понижению влагосодержания и скорости переноса протонов. Придание поверхности ZrO_2 кислотных свойств приводит к увеличению проводимости как по сравнению с мембранами, содержащими немодифицированный ZrO_2, так и по сравнению с исходными мембранами.

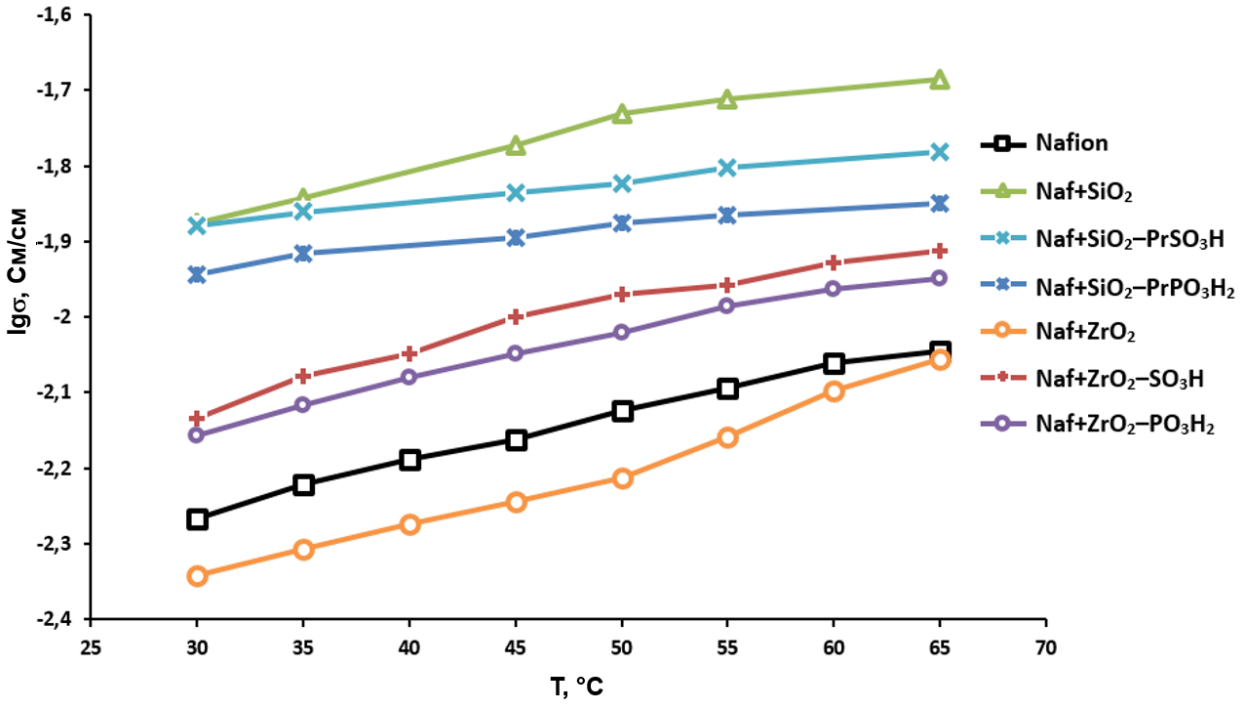


Рисунок 18 – Протонная проводимость исследуемых мембран в контакте с водой

С понижением относительной влажности проводимость мембран уменьшается, а ее относительный прирост в результате модификации увеличивается (рис. 19).

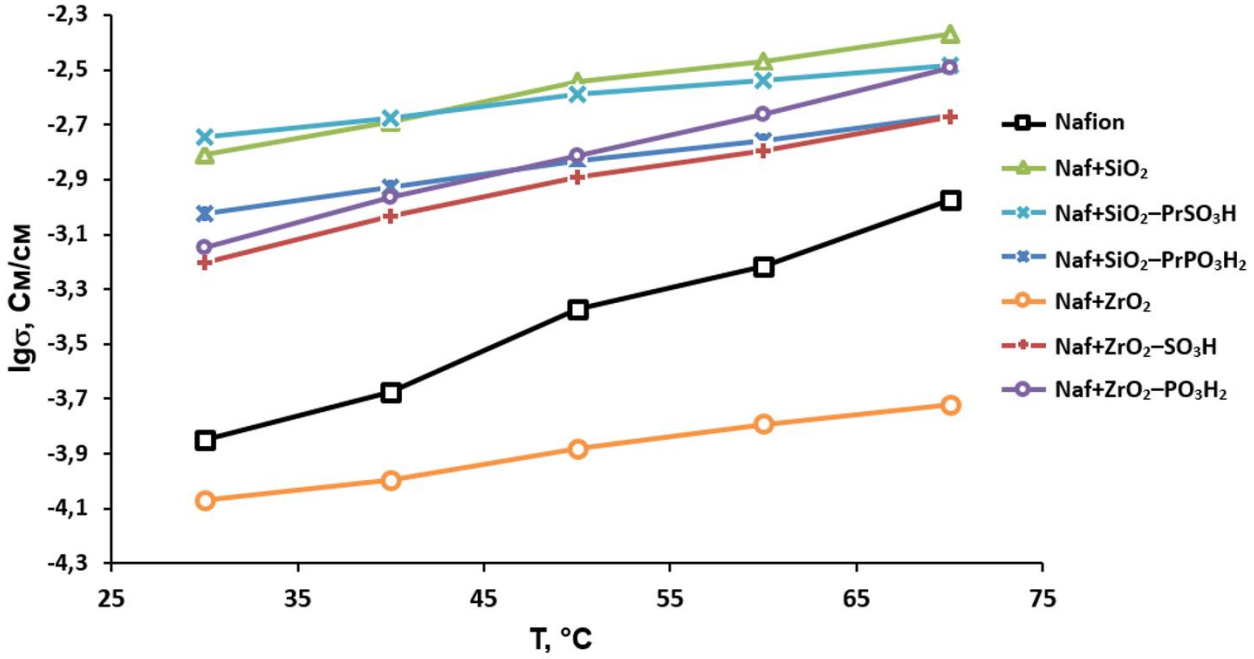


Рисунок 19 – Протонная проводимость исследуемых мембран при RH=32%

Модификация почти во всех случаях приводит к уменьшению диффузионной проницаемости 0.1 М раствора HCl по сравнению с исходной мембраной (Табл. 9). Диффузионная проницаемость мембран Nafion+SiO_2PrSO_3H и Nafion+$SiO_2PrPO_3H_2$ выше, чем Nafion+SiO_2. Диффузионная проницаемость мембран Nafion, содержащих ZrO_2 и ZrO_2 с модифицированной поверхностью, ниже чем мембран, содержащих SiO_2. При этом значения коэффициентов взаимной диффузии катионов H^+/Na^+ (лимитируется переносом наиболее крупных катионов – Na^+) увеличиваются по сравнению с исходными мембранами при модификации наночастицами SiO_2 и $SiO_2PrPO_3H_2$, и, напротив, понижаются при модификации ZrO_2, ZrO_2SO_3H и $ZrO_2PO_3H_2$.

Таблица 9. Значения диффузионной проницаемости *P* 0.1 М раствора HCl через мембраны в воду, и коэффициентов взаимной диффузии *D* (H^+/Na^+)

Образец	*P*, см^2/с 0.1 М HCl, $P\cdot10^7$	*D* (H^+/Na^+) 0.1 М HCl/0.1 М NaCl, $D\cdot10^5$,см^2/с
Nafion	23.0	10.6
Nafion+SiO_2	14.5	13.5
Nafion+SiO_2PrSO_3H	24.7	-
Nafion+$SiO_2PrPO_3H_2$	17.7	14.3
Nafion+ZrO_2	11.9	-
Nafion+ZrO_2SO_3H	9.0	8.4
Nafion+$ZrO_2PO_3H_2$	16.7	9.0

Полученные данные свидетельствуют о потенциальной эффективности использования подобных гибридных мембран в качестве твердого электролита в низкотемпературных топливных элементах.

4.3. Объяснение причин изменения свойств мембран при их модификации протонодонорными допантами

Объяснить полученные результаты можно с точки зрения строения мембран и модели ограниченной эластичности стенок пор мембран [104]. В результате модификации методом in situ гидрофильные допанты встраиваются в поры мембран, а в случае модификации методом отливки – поры формируются вокруг гидрофильных допантов. В обоих случаях допант занимает часть объема пор. Ввиду высокой склонности функциональных сульфогрупп мембран к гидратации, в контакте с водой происходит сорбция молекул воды в поры мембраны. Причем, как показывают экспериментальные данные, влагосодержание гибридных мембран практически во всех случаях превышает влагосодержание исходных мембран, несмотря на то, что часть внутрипорового пространства занята. Это означает, что при модификации происходит расширение пор и, как следствие, соединяющих их каналов. Кроме того, гидрофильная природа вводимых допантов, а также наличие кислых протонов, позволяет сорбировать дополнительное количество воды гибридными мембранами. Таким образом, влагосодержание гибридных мембран возрастает как при высокой, так и при низкой относительной влажности (табл. 6, 8). В результате увеличения пор и каналов возрастает скорость ионного переноса. Поскольку частицы допанта обладают протонодонорными свойствами, увеличение проводимости происходит также за счет повышения концентрации протонов в мембране (рис. 10, 15, 18). Количество протонов на

поверхности четырехосновной соли кремний-вольфрамовой ГПК больше, чем у трехосновной соли фосфорно-вольфрамовой ГПК, что и обусловливает разницу в проводимости материалов на их основе (табл. 2).

При модификации методом отливки, поры, состоящие из гидрофильных сульфогрупп, формируются вокруг гидрофильных частиц допанта, количество которого можно варьировать. При увеличении содержания допанта до некоторого количества растет размер пор, а, следовательно, и проводимость. Но поскольку возможный размер пор ограничивается гибкостью полимера, при введении слишком большого количества допанта, происходит закупоривание поры и проводимость падает (рис. 10).

При уменьшении относительной влажности понижается и влагосодержание мембран, что приводит к уменьшению пор и каналов, а также изменению механизма переноса протонов. В условиях низкой относительной влажности он осуществляется посредством перескока между электроотрицательными центрами – атомами кислорода стенок пор и каналов мембран, а в случае гибридных мембран, в переносе участвуют и атомы кислорода частиц допанта. Таким образом, при введении исследуемых допантов в мембрану повышается не только число подвижных протонов, но и количество центров переноса, в результате чего проводимость возрастает (рис. 11, 13, 14, 19, табл. 7). В случае модификации кислыми солями ГПК следует также помнить, что они сами обладают высокой протонной проводимостью.

При получении мембран с градиентным распределением кислых солей ГПК проводимость мембран увеличивается по описанным выше причинам. Чем больше толщина модифицированного слоя, тем больше в мембране допанта, облегчающего перенос протона и, значит проводимость должна расти. Уменьшение проводимости при увеличении толщины модифицированного слоя >35 % связано с формированием тупиковых пор на границе раздела, образование которых может происходить, если отливаемый первым немодифицированный слой оказывается тонким. Чем он тоньше, тем лучше он высыхает и формируется перед нанесением модифицированного слоя. При этом его поверхность на границе раздела растворяется и набухает в меньшей степени, что приводит к несогласованности системы пор и каналов на границе раздела и повышает сопротивление мембраны (рис. 14).

Диффузионная проницаемость мембран определяется объемом внутрипорового пространства и распределением ионов. Стенки пор мембран образованы сульфогруппами, которые при диссоциации образуют двойной электрический слой, состоящий из фиксированных анионов, гидратированных протонов и катионов. Анионы исключены из этой области силами электростатического отталкивания от сульфогрупп и локализованы

преимущественно в центре поры, где находится электронейтральный «свободный раствор», идентичный по составу раствору снаружи мембраны. При измерении диффузионной проницаемости HCl через мембрану в воду происходит одновременная диффузия протонов и анионов, вызванная градиентом концентраций ионов по разные стороны мембраны. В этом процессе лимитирующей стадией является перенос анионов, поскольку их концентрация внутри мембраны значительно ниже. При введении в поры мембраны частиц протонодонорного допанта происходит вытеснение свободного раствора, по которому могу переноситься анионы, а вокруг допанта образуется второй двойной электрический слой, направленный навстречу первому, в пределах которого перенос анионов затруднен. Таким образом введение частиц протонодонорных допантов приводит к снижению диффузионной проницаемости раствора HCl через мембрану (табл. 3-5, 8). Что на фоне повышения протонной проводимости, говорит о повышении селективности переноса протонов.

Однако, введение методом отливки слишком большого количества допанта, может приводить к образованию микротрещин в мембране, через которые легко могут переноситься анионы. Это может привести к повышению диффузионной проницаемости (табл. 3 – Nafion+3%$Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$).

Для гибридных мембран, полученных методом in situ, влагосодержание которых значительно выше, чем у исходной (табл. 6), может происходить некоторое увеличение диффузионной проницаемости, связанное с существенным растяжением пор и каналов дополнительно удерживаемой водой (рис. 16).

При встречной диффузии протона и натрися, лимитирующим является перенос более крупного катиона,. В случае, когда в результате модификации понижается скорость диффузии аниона и катиона, можно заключить, что в результате модификации стерически затруднен перенос крупных ионов (табл. 9 – образцы на основе оксида циркония). В случае, когда на фоне снижения диффузионной проницаемости HCl растет коэффициент взаимодиффузии H+/Na+, можно заключить, что снижение скорости диффузии анионов произошло за счет вытеснения свободного раствора без закупоривания мембраны (табл. 9 – образцы на основе оксида кремния).

Возникновение асимметрии переноса анионов для мембран с грдиентным распределением допанта объясняется различным градиентом концентраций анионов внутри мембраны, который является движущей силой для данного процесса. При диффузии от немодифицированной стороны к модифицированной градиент концентраций анионов в мембране совпадает с градиентом концентраций между ячейками, поскольку в модифицированном слое анионы частично вытесняются допантом вместе с электронейтральным раствором, локализованном в центе поры (табл. 4). Повышение

коэффициента асимметрии при увеличении толщины модифицированного слоя обусловлено
более выраженным градиентом концентрации допанта (табл. 5).

5. Выводы

1. Методами in situ и отливки получены гибридные материалы на основе перфторированных сульфосодержащих мембран Nafion и Aquivion и наночастиц допантов (кислых солей фосфорновольфрамовой и кремнийвольфрамовой гетерополикислот (ГПК), гидратированных оксидов кремния и циркония, содержащих $–SO_3H$ и PO_3H_2 группы), в том числе с градиентным распределением по толщине.
2. Введение 3-5 мас. % кислых солей ГПК в мембраны Nafion методом отливки приводит к увеличению ионной проводимости, как при высокой (~в 1.7 раз), так и при низкой относительной влажности (на порядок) и снижению диффузионной проницаемости (~в 3.5 раза) по сравнению с исходной мембраной. При введении небольших количеств допанта ухудшения механических свойств мембраны не происходит.
3. Изучена анизотропия диффузионной проницаемости гибридных мембран Nafion с неоднородным распределением наночастиц кислых солей ГПК. Асимметрия диффузионной проницаемости достигает 30 %. В результате модификации наблюдается увеличение проводимости гибридных мембран в условиях низкой относительной влажности ~в 2.5 раза. Наибольшая проводимость достигается при толщине модифицированного слоя – 35%.
4. Модификация методом in situ мембран Aquivion и Nafion кислыми цезиевыми солями ГПК приводит к росту протонной проводимости гибридных мембран, как в контакте с водой (~в 2 раза), так и при низкой (~в 4.5 раза) относительной влажности. Для мембран на основе Aquivion проводимость и ее прирост в результате модификации оказывается выше, чем для мембран, полученных на основе Nafion.
5. Введение оксидов с поверхностью, содержащей кислотные группы, в поры мембран Nafion приводит к росту протонной проводимости ~2.5 раза в контакте с водой и на порядок в условиях низкой относительной влажности.
6. Модификация перфторированных сульфосодержащих мембран наночастицами допантов с протондонорными свойствами приводит к росту протонной проводимости и снижению диффузионной проницаемости.

6. Благодарности

Автор выражает благодарность:

- д.т.н. Юркову Г.Ю. (ИМЕТ РАН) за съёмку микрофотографий ПЭМ
- к.х.н. Баранчикову А.Е. (ИОНХ РАН) за съемку микрофотографий СЭМ и проведение РСМА
- Голубенко Д.В. (ИОНХ РАН) за синтез (3-(триэтилфосфат)пропил)триметоксисилана

7. Список литературы

1. Ripple W.J., Wolf C., Newsome T.M., Galetti M., Alamgir M., Crist E., Mahmoud M. I., Laurance W.F., Bagaturov M.F., and et al. World Scientists' Warning to Humanity: A Second Notice. // BioScience. 2017. V. 67. P. 1026-1028
2. Pourcelly G. Membranes for Low and Medium Temperature Fuel Cells. State-of-the-Art and New Trends// Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 11.
3. Стенина И.А., Сафронова Е.Ю., Левченко А.В., Добровольский Ю.А., Ярославцев А.Б. Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки. // Теплоэнергетика. 2016. Т. 6. С. 4–18
4. Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б. Перспективы развития мембранной науки. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. С. 59–80
5. Gerasimova E., Safronova E., Ukshe A., Dobrovolsky Yu., Yaroslavtsev A. // Chem. Eng. J. 2016. V. 305. P. 121.
6. Стенина И.А., Сафронова Е.Ю., Левченко А.В., Добровольский Ю.А., Ярославцев А.Б. Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки (обзор). // Теплоэнергетика. 2016. № 6. С. 4-18.
7. Allen R.M., Bennetto H.P. Microbial fuel-cells. // Appl. Biochem. Biotechnol. 1993. V. 39. P. 27–40.
8. Gülzow E. Alkaline fuel cells: a critical view. // Journal of Power Sources. 1996. V. 61. P. 99-104
9. Haile S., Boysen D., Chisholm C. et al. Solid acids as fuel cell electrolytes. // Nature. 2001. V. 410. P. 910–913
10. Kulkarni A., Giddey S. Materials issues and recent developments in molten carbonate fuel cells. // J Solid State Electrochem. 2012. V. 16. P. 3123–3146
11. Panthi D., Tsutsumi A. Micro-tubular solid oxide fuel cell based on a porous yttria-stabilized zirconia support. // Sci. Rep. 2015. V. 4. P. 5754-5760
12. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов. // Успехи Химии. 2012. Т. 81. С. 191-220
13. Sørensen B., Spazzafumo G. Hydrogen and Fuel Cells (Third Edition). Chapter 3 - Fuel cells. (Edit by Sørensen B., Spazzafumo G.), Academic Press. 2018. P. 107-220

14. Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Добровольский Ю.А. Наноматериалы для альтернативной энергетики // Наноматериалы: свойства и перспективные приложения (Под ред. А.Б. Ярославцева). М.: Научный мир, 2014. 449 с.
15. Rodgers M.P., Bonville L.J., Kunz H.R., Slattery D.K., Fenton J.M. Fuel cell perfluorinated sulfonic acid membrane degradation correlating accelerated stress testing and lifetime. // Chem. Rev. 2012. V. 112. №. 11. P. 6075–6103
16. Chandan A., Hattenberger M., El-Kharouf A., Du S., Dhir A., Self V., Pollet B.G., Ingram A., Bujalski W. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC): A review. // J. Power Sources. 2013. V. 231. P. 264–278
17. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 3. С. 33-53
18. Иванчев С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства. // Успехи химии. 2010. Т. 79. С. 117–134
19. Кирш Ю.Э., Смирнов С.А., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф. Карбоцепные перфторированные сополимеры с функциональными группами и катионообменные мембраны на их основе: синтез, структура и свойства // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 970–994
20. Shin D.W., Guiver M.D., Lee Y.M. Hydrocarbon-based polymer electrolyte membranes: importance of morphology on the ion transport and membrane stability // Chem Rev, 117 (2017), pp. 4759-4805
21. Rahnavard A., Rowshanzamir S., Parnian M.J., Amirkhanlou G.R. The effect of sulfonated poly(ether ether ketone) as the electrode ionomer for self-humidifying nanocomposite proton exchange membrane fuel cells // Energy. 2015. V. 82. P. 746-757
22. Park C.H., Lee C.H., Guiver M.D., Lee Y.M. Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. P. 1443-1498
23. Галлямов М. О., Хохлов А. Р. Топливные элементы с полимерной мембраной: материалы к курсу по основам топливных элементов. — М.: Физический факультет МГУ, 2014. — 72 с
24. Rikukawa M., Sanui K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. // Progress in Polymer Science. V. 25. 2000. P. 1463-1502

25. Klumpen C., Winterstein S., Papastavrou G., Senker J. Anhydrous proton conduction in porous organic networks. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 21542-21549
26. Schuster M.F-H., Meyer W.H. Anhydrous proton conducting polymers. // Ann. Rev. Mater Res. 2003. V. 33. P. 233-261
27. Weber J., Kreuer K.D., Maier J., Thomas A. Proton conductivity enhancement by nanostructural control of poly(benzimidazole)-phosphoric acid adducts. // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 2595-2598
28. Matar S., Higier A., Liu H. The effects of excess phosphoric acid in a Polybenzimidazole-based high temperature proton exchange membrane fuel cell. // J. power sources. 2010. V. 195. P. 181-184.
29. Zhai Y.F., Zhang H.M., Liu G., Hu J., Yu B. Degradation Study on MEA in H3PO4/PBI High-Temperature PEMFC Life Test. // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. № 1. P. B72-B77
30. Ярославцев. А.Б. Перфторированные ионообменные мембраны // Высокомолекулярные соединения. 2013. Т. 55. С. 1367-1392
31. Deuk J.K., Min J.J., Sang Y.N. A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application // J. Ind. Engin. Chem. 2015. V. 21. P. 36
32. Patent 3282875 US. Fluorocarbon vinyl ether polymers/ Connolly D.J., Gresham W.F. 1966 (DuPont de Nemours)
33. Mauritz K.A., Moore R.B. State of Understanding of Nafion. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4535-4585
34. Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. // Polymer. 2000. V. 41. N. 15. P. 5829-5838
35. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. Wiley-Blackwell. 1981. V. 19. P. 1687–1704.
36. Озерин А.Н., Ребров А.В., Якунин А.Н., Боговцева Л.П., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф. Структурные изменения в перфторированных мембранах в процессах омыления и ориентационной вытяжки. // Высокомолек. соед. Серия. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 254-259
37. Eisenberg A., Yager H.L. Perfluorinated Ionomer Membranes (Ed by Eisenberg A., Yager H.L.) Washington: Am. Chem. Soc. 1982. 500 p.
38. Souzy R., Ameduri B. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes // Progress in Polymer Science. V. 30. 2005. P. 644-687

39. Odgaard M. Chapter 14 - The Use of Per-Fluorinated Sulfonic Acid (PFSA) Membrane as Electrolyte in Fuel Cells. (Edit by Tsuyoshi Nakajima, Henri Groult). Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion. Elsevier. 2015. P. 325-374
40. Roshe E.J., Pineri M., Duplessix R., Levelut A.M. Small-angle scattering studies of nafion membranes // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1981. V. 19. P. 1.
41. Kusoglu A., Weber A.Z. Water Transport and Sorption in Nafion Membrane // Polymers for Energy Storage and Delivery: Polyelectrolytes for Batteries and Fuel Cells. American Chemical Society. 2012. P. 175–199
42. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты // Неорганические материалы. 2017. Т. 57. № 3. С. 1-11
43. Kreuer K.D., Proton Conduction in Fuel Cells, in: Hydrog. React. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim. Germany, nd: P. 709-736.
44. Alberti G., Narducci R., Sganappa M. // J. Power Sources. 2008. V. 178. P. 575
45. Kreuer K.D., Schuster M., Obliers B., Diat O., Traub U., Fuchs A., Klock U., Paddison S.J., Maier J. Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells // J. Power Sources. 2008. V. 178. P. 499
46. Xiao P., Li J., Tang H., Wang Z., Pan M. Physically stable and high performance Aquivion/ePTFE composite membrane for high temperature fuel cell application // J. Membr. Sci. 2013. V. 442. P. 65
47. Li J., Pan M., Tang H. Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 3944
48. Jeon Y., Hwang H., Park J., Hwang H., Shul Y.-G. Temperature-dependent performance of the polymer electrolyte membrane fuel cell using short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomer // International Journal of Hydrogen Energy. V. 39. 2014. P. 11690-11699
49. Ghielmi A., Vaccarono P., Troglia C., Arcella V. Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer // Journal of Power Sources. V. 145. 2005. P. 108-115
50. Stassi A., Gatto I., Passalacqua E., Antonucci V., Arico A.S., Merlo L., Oldani C., Pagano E. Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation // Journal of Power Sources. V. 196. 2011. P. 8925-8930

51. Белобаба А.Г., Певницкая М.В., Кизина А.А. Электродиализ разбавленных растворов в аппарате с профилированными ионообменными мембранами // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наука. 1980. Т. 4. № 9. С. 161-165
52. Berezina N., Timofeev S., Kononenko N. Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophylic and electrotransport properties // J. Membr. Sci. 209 (2002) 509–518
53. Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. О возможности изменения транспортных свойств ионообменных мембран посредством обработки // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7, №2. С. 77-85
54. Casciola M., Alberti G., Sganappa M., Narducci R., Factors affecting the stability of Nafion conductivity at high temperature and relative humidity // Desalination. 2006. V. 200. P. 639–641
55. Safronova E., Safronov D., Lysova A., Parshina A., Bobreshova O., Pourcellyc G., Yaroslavtsev A. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. V. 240. P. 1016-1023
56. Parshina A.V., Safronova E.Yu., Ryzhkova E.A., Chertov S.S., Safronov D.V., Bobreshova O.V., Yaroslavtsev A.B. // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 505-507
57. Liu D., Hickner M.A., Case S.W., Lesko J.J. Relaxation of proton conductivity and stress in proton exchange membranes under strain // J. Eng. Mater.Technol. 2006. V. 128. P. 503-508
58. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Перспективы практического использования гибридных мембран // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 6. С. 3-16
59. Jones D. J., Roziere J. Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications. // Eds W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm. V. 3. Fuel Cell Technology and Applications. John Wiley and Sons, Ltd. 2003. P. 219-264
60. Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью - от неорганических композитов до гибридных мембран. // Усп. хим. 2009. Т. 78. № 11. С. 1094-1112
61. Лысова А.А., Стенина И.А., Горбунова Ю.Г., Ярославцев А.Б. Получение композиционных мембран МФ-4СК с анизотропным распределением полианилина и асимметрия ионного транспорта в них // Высокомолекулярные соединения. 2011. Т. 53. С. 130-136
62. Лысова А.А., Стенина И.А., Горбунова Ю.Г., Кононенко Н.А., Ярославцев А.Б. Композиционные системы полианилин/МФ-4СК с модифицированным поверхностным слоем // Электрохимия. 2011. Т. 47. С. 618-624

63. Сафронова Е.Ю., Лысова А.А., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. О механизме увеличения ионной проводимости в гибридных мембранах. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2011. № 1. С. 21-28
64. Novikova S.A., Safronova E.Yu., Lysova A.A., Yaroslavtsev A.B. Influence of incorporated nanoparticles on the ion conductivity of MF-4SC membrane. // Mendeleev Communications. 2010. V. 20. I. 3. P. 156–157
65. Naik A.N., Patra S., Kanekar A.S., Sen D., Ramagiri S.V., Bellare J.R., Mazumder S., Goswami A. Nafion membrane incorporated with silver nanoparticles as optical test strip for dissolved hydrogen peroxide: Preparation, deployment and the mechanism of action. // Sens. Actuators, B. 2018. V. 255. P. 605-615
66. Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. Nafion-type membranes doped with silica nanoparticles with modified surface. // Solid State Ionics. 2012. V. 221. P. 6-10
67. Di Noto V., Boaretto N., Negro E., Pace G., New inorganic–organic proton conducting membranes based on Nafion and hydrophobic fluoroalkylated silica nanoparticles. // J. Power Sources. 2010. V.195. P. 7734 – 7742
68. Lee H.K., Kim Y.H., Park Y., Lee Y.J., Gopalan A.I., Lee K.-P., Choi S.-G. Functionalized carbon nanotube dispersion in a Nafion® composite membrane for proton exchange membrane fuel cell applications. // J. Nanoel. Optoel. 2011. V. 6. № 3. P 357-362
69. Tasaki K., Gasa J., Wang H., DeSousa R. Fabrication and characterization of fullerene–Nafion composite membranes // Polymer. V. 48. 2007. P. 4438-4448
70. Coro J., Suárez M., Silva L.S.R., Eguiluz K.I.B., Salazar-Banda G.R. Fullerene applications in fuel cells: A review //International Journal of Hydrogen Energy. V. 41. 2016. P. 17944-17959
71. Di Noto V., Lavina S., Negro E., Vittadello M., Conti F., Piga M., Pace G. Hybrid inorganic–organic proton conducting membranes based on Nafion and 5 wt% of MxOy (M = Ti, Zr, Hf, Ta and W). Part II: Relaxation phenomena and conductivity mechanism // Journal of Power Sources. 2009. V. 187 P. 57–66
72. Ahmad H., Kamarudin S.K., Hasran U.A., Daud W.R.W. Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications // International Journal of Hydrogen Energy, 2010. V. 35. P. 2160 – 2175 4
73. Alvarez A., Guzman C., Carbone A., Sacca A., Gatto I., Passalacque E., Nava R., Ornelas R., Ledesma-Garcia J., Arriaga L.G. Influence of silica morphology in composite Nafion membranes properties. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 22. P. 14725–14733

74. Di Noto V., Gliubizzi R., Negro E. Effect of SiO2 on relaxation phenomena and mechanism of ion conductivity of [Nafion/(SiO2)x] composite membranes. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. I. 49. P. 24972-24986
75. Zhang Y., Zhang H., Bi C., Zhu X. An inorganic/organic self-humidifying composite membranes for proton exchange membrane fuel cell application. // Elecrochim. Acta. 2008. V.53. I. 12. P. 4096–4103
76. Сафронова Е. Ю., Шалимов А. С., Волков В. И., Ярославцев А.Б. О механизме ионного переноса в гибридных материалах на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран МФ-4СК и наночастиц кислого фосфата циркония // Высокомолекулярные соединения. 2013. Т. 55. С. 1359–1366
77. Шалимов А.С., Новикова С.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в катионообменных материалах МФ-4СК, модифицированных кислым фосфатом циркония. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 5. С. 767 772
78. Tasaki K., DeSousa R., Wang H., Gasa J., Venkatesan A., Pugazhendhi P. Fullerene composite proton conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells operating under low humidity conditions // J. Membr. Sci. 2006. V. 281. P. 570-580
79. Lee C., Na H., Jeon Y., Jung Hwang H., Kim H. J., Mochida I., Yoon S. H., Park J.I., Shul Y.G. Poly(ether imide) nanofibrous web composite membrane with SiO 2 /heteropolyacid ionomer for durable and high-temperature polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2019. V. 74. P. 7-13
80. Safronova E., Prikhno I., Yurkov G., Yaroslavtsev A. Nanocomposite membrane materials based on nafion and cesium acid salt of phosphotungstic heteropolyacid // Chem. Engin. Trans. 2015. V. 43. P. 679-684
81. Devrim Y., Devrim H. PEM fuel cell short stack performances of silica doped nanocomposite membranes // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 7870-7878
82. Sacca A., Gatto I., Carbone A., Pedicini R., Passalacqua E. ZrO2–Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) at intermediate temperature // J. Power Sources. 2006. V. 163. P. 47-51
83. Pan J., Zhang H., Chen W., Pan M. Nafion–zirconia nanocomposite membranes formed via in situ sol–gel process // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 2796-2801
84. Юрова П.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Сравнительное изучение транспортный свойств катионообменных гомогенных и гетерогенных мембран при допировании оксидом циркония, модифицированным фосфорнокислотными группами // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. Н. 6. С. 423–433

85. Макулова, С.А., Караванова Ю.А., Пономарев И.И., Стенина И.И., Волкова Ю.А., Ярославцев А.Б. Исследование ионной проводимости ионообменных мембран на основе полинафтоиленимида, допированного оксидом циркония с поверхностью, модифицированной фосфатными группами // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. С. 29–32
86. Golubenko, D.V., Shaydullin, R.R. & Yaroslavtsev, A.B. Improving the conductivity and permselectivity of ion-exchange membranes by introduction of inorganic oxide nanoparticles: impact of acid–base properties // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. P. 741–748
87. Лысова А.А., Стенина И.И., Волкова Ю.А., Пономарев И.И., Ярославцев А.Б. Влияние оксида кремния с сульфированной поверхностью на свойства пиридинсодержащих полибензимидазолов // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. С. 317–324
88. Nakamura O., Kodama T., Ogino I., Miyake Y. High-conductivity solid proton conductors: dodecamolybdophosphoric acid and dodecatungstophosphoric acid crystals. // Chem. Lett. 1979. V. 8. № 1. P. 17-18
89. Ярославцев А.Б. Химия твердого тела. // М.: Научный мир, 2009. 328 с.
90. Коростеева А.И., Леонова Л.С., Укше Е.А. Зависимость протонной проводимости гетерополикислот от степени гидратации. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 10. С. 1349-1353
91. Ярославцев А. Б., Ярославцева Е. М., Чуваев В. Ф. Строение, состав и электропроводность 12-вольфрамфосфатов калия, рубидия и цезия // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 948-950
92. Amirinejad M., Madaeni S.S., Navarra M.A., Rafiee E., Scrosati B. Preparation and characterization of phosphotungstic acid-derived salt/Nafion nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells. // Journal of Power Sources. 2011. V. 196. P. 988–998
93. Ярославцева Е.Ф., Чуваев В.Ф., Ярославцев А.Б. Строение и механизм электропереноса в гидратированном вольфрамофосфате таллия. // Ж. неорг. хим. 1990. № 35. С. 2769-2772
94. Котов В.Ю., Ярославцев А.Б. Протонная подвижность в неорганических гидратах кислот и кислых солей. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 4. С. 515–528.
95. Kourasi M., Wills R.G.A., Shah A.A., Walsh F.C. Heteropolyacids for fuel cell applications // Electrochimica Acta. 2014. № 12. P. 454-466

96. Сафронова Е.Ю., Осипов А.К., Баранчиков А.Е., Ярославцев А.Б. Протонная проводимость кислых солей гетерополикислот состава MXH3-XPX12O40, MXH4-XSiX12O40 (M–Rb, Cs, X–W, Mo). // Неорг. Матер. 2015. Т. 51. № 11. С. 1249-1255
97. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ// успехи химии. 2006. Т. 75. № 3 С. 203–216.
98. Yaroslavtsev A.B. Ion Conductivity of Composite Materials on the Base of Solid Electrolytes and Ion-Exchange Membranes // Inorg. Mater. 2012 V. 48 P. 1193–1209
99. Mohammad Javad Parnian, Soosan Rowshanzamir, Jafar Alipour Moghaddam. Investigation of physicochemical and electrochemical properties of recast Nafion nanocomposite membranes using different loading of zirconia nanoparticles for proton exchange membrane fuel cell applications // Materials Science for Energy Technologies. V. 1. 2018. P. 146-154
100. Голубенко Д.В., Юрова П.А., Караванова Ю.А., Стенина И.А. Поверхностная молификация оксида циркония кислотными группами. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. Н. 10. С. 1076-1080
101. Ladewig B.P., Knott R.B., Hill A.J., Riches J.D., White J.W., Martin D.J., Diniz da Costa J.C., Lu G.Q. Physical and electrochemical characterization of nanocomposite membranes of Nafion and functionalized silicon oxide // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 2372-2381
102. Kim J.-H., Kim S.-K., Nam K., Kim D.-W. Composite proton conducting membranes based on Nafion and sulfonated SiO2 nanoparticles // J. Membr. Sci. 2012. V. 415. P. 696-701
103. Li C., Sun G., Ren S., Liu J., Wang Q., Wu Z., Sun H., Jin W. Casting Nafion–sulfonated organosilica nano-composite membranes used in direct methanol fuel cells // J. Membr. Sci. 2006. V. 272. P. 50-57
104. Ярославцев А.Б., Караванова Ю.А., Сафронова Е.Ю.// Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. С. 3