

3.2. Мембранные материалы

3.2.1. Композиционные гомогенные мембранные материалы

3.2.1.1. Мембранные материалы на основе МФ-4СК и оксида циркония с функционализированной поверхностью

ИК-спектры композиционных мембран МФ-4СК, содержащих оксид циркония, функционализированный сульфогруппами, практически неотличимы от ИК-спектра исходной мембраны в силу перекрывания полос, соответствующих колебаниям сульфогрупп на поверхности допанта и собственных функциональных групп мембраны. В ИК-спектре мембранных материалов, содержащих оксид циркония, модифицированный фосфорнокислотными группами, значительно возрастает интенсивность полосы около $\sim 1030 \text{ см}^{-1}$, соответствующей полосе валентных колебаний PO_4^{3-} групп на поверхности оксида циркония (рисунок 25). Эта же полоса является доминирующей в ИК-спектре полученного вне мембраны оксида циркония с модифицированной фосфорнокислотными группами поверхностью (рисунок 24).

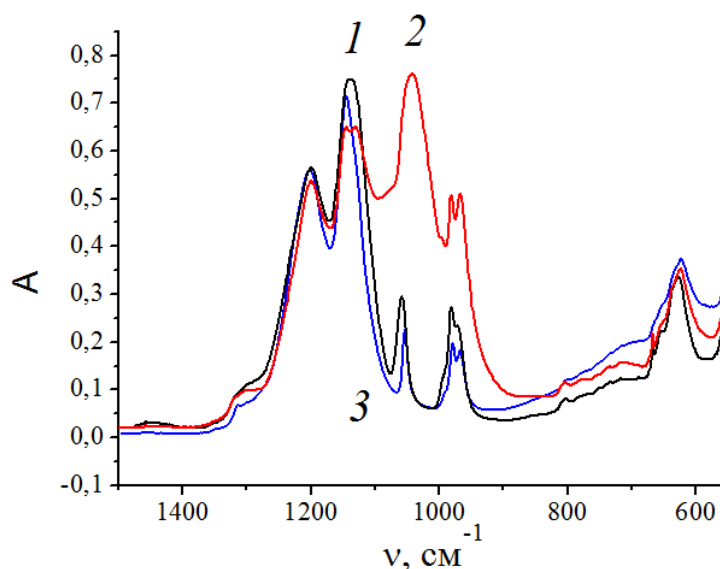


Рисунок 25. ИК-спектры композиционных мембранных материалов МФ-4СК-Zr (1), МФ-4СК-Zr_1P (2) и МФ-4СК-Zr_1S (3)

На рисунке 26 приведены рентгенограммы некоторых исследуемых материалов и их остатков после отжига. Рентгенограммы гибридных мембранных материалов практически идентичны таковой исходной мембраны МФ-4СК, для

которой характерны два гало в области $2\Theta = 13-20$ и $34-50^\circ$. Полученные данные свидетельствуют о рентгеноаморфном состоянии как немодифицированного, так и функционализированного кислотными группами оксида циркония в полученных мембранах. Ввиду малых количеств остатков мембран МФ-4СК, допированных модифицированным сульфогруппами оксидом циркония, после высокотемпературного отжига рентгенограммы приемлемого качества получить не удалось. На рентгенограмме остатков мембран МФ-4СК-Zr_0,2P и МФ-4СК-Zr_1P присутствуют только линии оксида циркония моноклинной модификации (рисунок 26). Видимо, за счет высокой селективности мембраны МФ-4СК в ее матрицу входит малое количество фосфат-ионов, и модификация поверхности оксида оказывается недостаточной для формирования при прокаливании кристаллического фосфата циркония.

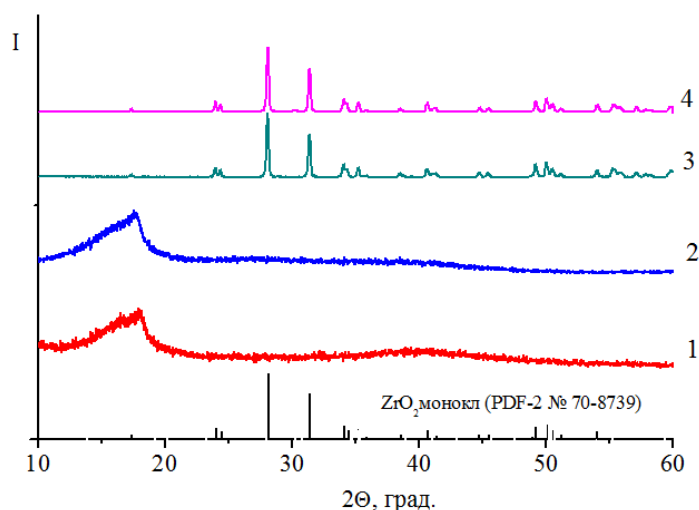


Рисунок 26. Рентгенограммы мембранных материалов МФ-4СК (1), МФ-4СК-Zr_1P (2) и остатков мембранных материалов (МФ-4СК-Zr_0,2P (3) и МФ-4СК-Zr_1P (4) после отжига при 800°C на воздухе.

Оксид циркония обладает основными свойствами и способен взаимодействовать с функциональными группами мембраны, образуя солевые мостики, тем самым выводя эти группы из процессов ионного обмена. Именно поэтому модификация МФ-4СК оксидом циркония приводит к снижению эффективной ионообменной ёмкости (таблица 8). Кроме того, образование солевых мостиков приводит к ограничению объёма пор, что вместе с вытеснением

части воды объёмными частицами допанта приводит к снижению влагосодержания полученных образцов. При модификации оксида циркония кислотными группами повышается кислотность поверхности допанта и солевые мостики разрушаются. Влагосодержание и ионообменная ёмкость образцов, содержащих модифицированный оксид циркония, сопоставимы со значениями для исходной МФ-4СК, а для мембраны МФ-4СК-Zr_1P даже превосходят их.

Следует отметить, что при модификации оксида циркония сульфокислотными группами содержание допанта в мембране уменьшается из-за частичного растворения оксида циркония. В связи с этим весьма закономерно, что чем больше концентрация модифицирующего раствора, тем меньше содержание допанта в мембране (таблица 8). При этом модификация фосфорнокислотными группами, наоборот, приводит к увеличению содержания оксида в связи со связыванием фосфорнокислотных групп с поверхностью оксида.

Таблица 8. Содержание допанта, ионообменная ёмкость и влагосодержание образцов мембран на основе МФ-4СК и поверхностно модифицированного оксида циркония

Образец	$\omega(\text{доп}), \%$	ИОЕ, ммоль/г	$\omega(\text{H}_2\text{O}), \%$
МФ-4СК	-	0,59	17
МФ-4СК-Zr	5	0,53	16
МФ-4СК- Zr_0,2P	7	0,78	17
МФ-4СК- Zr_1P	8	0,81	19
МФ-4СК - Zr_0,2S	1,7	0,64	16
МФ-4СК - Zr_1S	0,5	0,71	18

В контакте с водой проводимость мембранных материалов на основе МФ-4СК и оксида циркония значительно меньше, чем для исходной МФ-4СК. После модификации оксида проводимость полученных материалов возвращается к исходным значениям и даже превосходит их. Наибольшие значения проводимости демонстрируют образцы МФ-4СК-Zr_1S и МФ-4СК-Zr_1P (рисунок 27), что обусловлено более высоким количеством носителей заряда, привнесённых за счёт поверхностной модификации оксида циркония. Величины энергий активации проводимости для всех модифицированных образцов ниже

($5,1-7,6 \pm 0,5$ кДж/моль), чем таковая для исходной мембраны ($8,4 \pm 0,5$ кДж/моль), причём наименьшей энергией активации обладает образец МФ-4СК-Zr_1S.

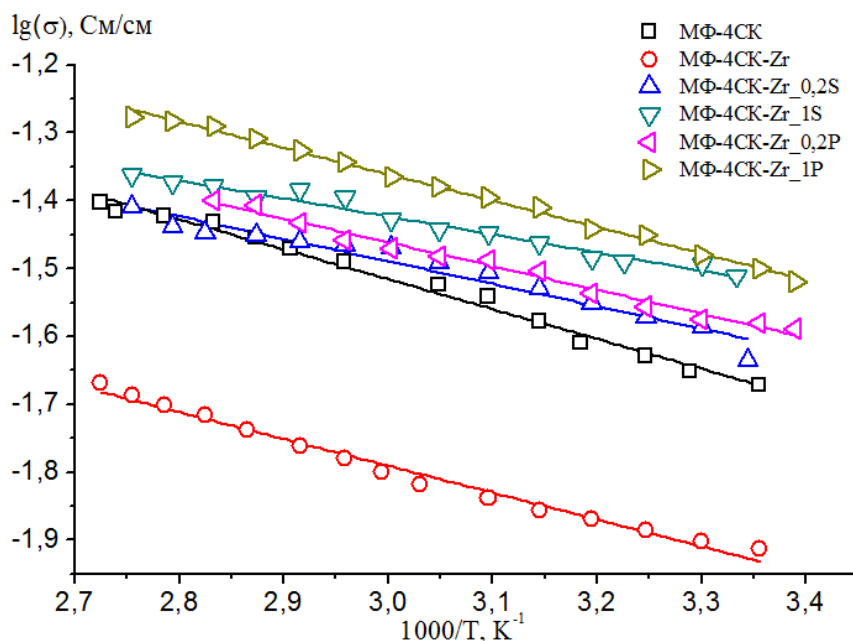


Рисунок 27. Проводимость образцов мембранных материалов на основе МФ-4СК и поверхностно модифицированного оксида циркония в контакте с водой

Важную информацию о селективности процессов ионного переноса в мембранах дают данные об их диффузионной проницаемости и процессах взаимной диффузии катионов. При переносе раствора электролита через катионообменную мембрану катионы, концентрация которых в мембране существенно выше концентрации анионов, переносятся за счет градиента концентрации с большей скоростью [18]. Поскольку для поддержания электронейтральности необходим баланс заряда в мембране и в растворах, это приводит к поляризации и диффузионная проницаемость лимитируется переносом анионов, которые могут перемещаться лишь через электронейтральный раствор, локализованный в центрах пор. Напротив, для осуществления взаимной диффузии размещенных по разные стороны мембраны растворов кислоты и соли, градиент концентрации анионов отсутствует. Поэтому необходима лишь диффузия катионов через мембрану. Этот процесс является существенно более быстрым и лимитируется подвижностью более медленного катиона. Как и в случае ионной проводимости, эти процессы протекают

преимущественно в пределах дебаевского слоя, локализованного вдоль стенок пор.

Для всех модифицированных образцов величины коэффициентов взаимной диффузии катионов водорода и натрия возрастают по сравнению с немодифицированной мембраной (таблица 9). Но ионная проводимость материалов, модифицированных оксидом циркония ниже, чем в исходной мембране. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого несоответствия является то, что взаимная диффузия лимитируется переносом наименее подвижных катионов натрия. При этом их подвижность в гибридных мембранных материалах оказывается существенно выше в связи с большим размером каналов, соединяющих поры. При измерении ионной проводимости этот эффект, вероятно, подавляется существенно меньшей степенью гидратации материала, в котором отсутствуют протоны, отличающиеся максимальной склонностью к гидратации. Для образцов с поверхностной модификацией оксида циркония кислотными группами эффект повышения коэффициента взаимной диффузии выражен сильнее за счет более высокой концентрации носителей. Наибольшее увеличение коэффициента взаимной диффузии наблюдается для образцов, содержащих обработанный серной кислотой оксид циркония. Во-первых, серная кислота сильнее фосфорной и, следовательно, слабее удерживает катионы, а во-вторых, содержание допанта в этих образцах меньше, следовательно, расстояние между допантом и стенками пор больше, гидратированным ионам проще перемещаться.

Таблица 9. Диффузионная проницаемость (P) и коэффициенты взаимной диффузии (D) для образцов композиционных мембранных материалов на основе МФ-4СК, $\pm 0,05 \cdot 10^{-7}$ см²/с

Материал	P(NaCl/вода)	P(HCl/вода)	D(HCl/NaCl)
МФ-4СК	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
МФ-4СК-Zr	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$
МФ-4СК-Zr_0,2P	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
МФ-4СК-Zr_1P	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
МФ-4СК-Zr_0,2S	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
МФ-4СК-Zr_1S	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Для всех гибридных мембранных материалов отмечается существенное снижение скорости транспорта аниона как в кислой, так и в нейтральной среде. Это связано с тем, что анионы проходят сквозь мембрану, перемещаясь по электронейтральному раствору в центральной части пор, который вытеснен объёмными частицами допанта. Поэтому после внедрения допанта концентрация анионов и скорость перемещения в материале существенно понижаются. При переходе от модификации просто оксидом циркония к оксиду циркония с поверхностью, модифицированной кислотными группами, можно отметить две тенденции. С одной стороны, поверхность оксида циркония создает вокруг себя двойной электрический слой, направленный навстречу аналогичному слою у стенок пор. Это должно приводить к ещё большему понижению концентрации анионов в поре и повышению селективности. С другой стороны, при допировании мембран немодифицированным оксидом циркония, может наблюдаться формирование между поверхностью оксида и сульфогруппами стенок пор солевых мостиков, которые разрушаются при модификации оксида кислотными группами. Кроме того, в случае модификации оксида циркония сульфогруппами, происходит частичное растворение допанта и, как следствие, увеличение объема внутрипорового раствора. В связи с этим диффузионная проницаемость и коэффициенты взаимной диффузии для модифицированных мембранных материалов в разных случаях соотносятся по-разному. Тем не менее, можно отметить тенденцию к повышению селективности транспортных процессов в гибридных материалах и, особенно, в случае использования допанта с поверхностью, модифицированной кислотными группами, что согласуется с данными [145].

Для применения в топливных элементах гораздо более критичным параметром является газопроницаемость мембранных материалов, в первую очередь их проницаемость по водороду, которая определяет сквозной перенос (кроссовер) топлива через мембрану, не сопровождающийся генерацией энергии. При этом нейтральные неполярные молекулы газов подобно анионам должны переноситься, в первую очередь, через электронейтральный раствор,

локализованный в центрах пор мембран. Поэтому стоило также ожидать и понижения газопроницаемости гибридных мембран. Так, для мембран МФ-4СК проницаемость по водороду при 100% влажности составляет $1,9 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Для исследуемых гибридных мембранных материалов на её основе она изменяется от $6,4 \cdot 10^{-8}$ до $1,0 \cdot 10^{-7}$ см²/с для МФ-4СК-Zr и МФ-4СК-Zr_0,2S соответственно. Причем наименьшей газопроницаемостью характеризуются мембраны, допированные чистым оксидом циркония, объем электронейтрального раствора в которых минимален.

3.2.1.2. Мембранные материалы на основе Nafion-117 и оксида церия с функционализированной поверхностью

В таблице 10 приведены содержание допанта, влагосодержание и ионообменная ёмкость синтезированных композиционных мембранных материалов. В гибридных мембранах, полученных из прекурсора, содержащего церий в катионной форме ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$), концентрация допанта оказалось несколько выше, чем для образцов, полученных из прекурсоров, содержащих его в анионной форме ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ или $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$), несмотря на то, что, например, в случае растворов $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ концентрация последнего была в 30 раз меньше. Данный эффект хорошо заметен и на примере содержания допантов в мембранных материалах, полученных из сульфата церия и церий-аммоний сульфата, концентрация которых была одинакова. Это объясняется тем, что катионообменная мембрана в существенно бóльшей степени сорбирует катионы, чем анионы. При обработке образцов свежееосажденного оксида церия, полученного из $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, растворами дигидрофосфата и гидросульфата натрия наблюдается образование фосфата и сульфата церия (III) (рисунок 17). Аналогичные процессы, по всей видимости, происходят и при обработке плёнки N-CeIII разбавленной фосфорной/серной кислотой. Так, содержание допанта в гибридной мембране N-CeIII_0,2P оказывается несколько больше по сравнению с мембраной N-CeIII за счёт образования фосфата церия, молярная масса которого и, как следствие, общая масса допанта выше молярной массы CeO_2 . Аналогично, обработка 0,2 М

раствором серной кислоты приводит к образованию сульфата церия (III) $Ce_2(SO_4)_3$, и количество допанта при этом почти не меняется. При увеличении концентрации кислот (до 1 М) происходит частичное растворение допанта, приводящее к уменьшению его содержания в композиционных мембранных материалах. Действительно, при действии 1 М H_2SO_4 или H_3PO_4 на свежесозаженный оксид церия наблюдается его частичное растворение.

Таблица 10. Содержание допанта (ω доп.), ионообменная ёмкость (ИОЕ) и влагосодержание (ω H_2O) при 95- и 30%-ной относительной влажности полученных гибридных мембранных материалов

Образец	ω доп., $\pm 0,2\%$	ИОЕ $\pm 0,02$, ммоль/г	ω H_2O , $\pm 1\%$ (RH= 95%)	ω H_2O , $\pm 1\%$ (RH= 30%)
Nafion-117	-	0,91	23,2	5,3
N-CeIII	2,2	0,80	23,7	4,7
N-CeIII_0,2P	2,4	0,81	23,8	4,5
N-CeIII_1P	1,8	0,83	23,9	4,5
N-CeIII_0,2S	2,1	0,81	24,0	4,5
N-CeIII_1S	1,3	0,84	24,2	4,5
N-CeIV	0,8	0,85	26,2	4,9
N-CeIV_0,2P	0,6	0,87	26,0	4,9
N-CeIV_1P	0,5	0,88	26,3	5,0
N-CeIV_0,2S	1,0	0,85	26,0	4,5
N-CeIV_1S	0,9	0,87	26,9	4,4
N-CeIV(S)	0,4	0,89	26,4	5,5
N-CeIV(NS)	0,1	0,88	26,6	5,1

Ионообменная ёмкость всех образцов гибридных мембран ниже, чем у исходной мембраны. Это может быть обусловлено тем, что при обработке мембраны Nafion-117 раствором прекурсора оксида церия за счет реакции ионного обмена между протонами и ионами церия последние прочно связываются с сульфогруппами мембраны и не принимают участие в других ионообменных реакциях. Не исключена и вероятность того, что за счет подобной сшивки из процесса ионного обмена исключаются некоторые поры, в каналах которых формируются подобные сшитые фрагменты. При этом для большинства композиционных мембранных материалов ИОЕ оказались близкими. Кроме того,

наблюдается обратная зависимость ИОЕ от содержания допанта, а обработка кислотами не приводит к возвращению значений ИОЕ к исходным, как происходило в случае модификации мембран оксидом циркония (таблица 8).

Влагосодержание образца N-CeIII практически не отличается от влагосодержания исходной мембраны Nafion-117. При этом обработка поверхности оксида фосфорной кислотой не приводит к заметным изменениям, в то время как обработка серной кислотой повышает влагосодержание полученных образцов. Влагосодержание всех образцов, полученных из прекурсоров, содержащих N-Ce(IV), несколько выше влагосодержания мембраны Nafion-117, причём для всех образцов наблюдается тенденция к увеличению влагосодержания с повышением концентрации кислоты, которой обрабатывали образец. Влагосодержание всех образцов материалов, предварительно выдержанных в течение 7 суток при 30%-ной относительной влажности, уменьшается более чем в 4 раза, для композиционных мембран это падение более выражено, чем для исходной Nafion-117. Исключением является образец N-CeIV(S), обладающий наибольшим влагосодержанием и показывающий лучшую проводимость при 30% относительной влажности.

По данным рентгенофазового анализа остатки после отжига при 800 °C всех композиционных мембранных материалов представляют собой оксид церия CeO_2 без примеси фосфата или сульфата церия. В то же время ИК-спектры остатков мембран содержат достаточно интенсивные полосы в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, соответствующей колебаниям SO_4^- и PO_4^- групп (рисунок 28). Это свидетельствует о том, что модификация оксида церия, находящегося в порах и каналах мембраны, проходит лишь по его поверхности. С другой стороны, сульфогруппы на поверхности оксида церия могут также образовываться при отжиге из SO_3^- групп мембраны Nafion-117. Однако в ИК-спектре остатка мембраны CeIII полос в области колебаний SO_3^- групп не наблюдалось (рисунок 28). Как уже было сказано в предыдущем разделе, ИК-спектры самих композиционных сульфокатионитовых мембран мало информативны при исследовании процессов модификации допантами, содержащими сульфо- и

фосфорнокислотные группы, поскольку в области $1000-1100\text{ см}^{-1}$ содержат интенсивную полосу, соответствующую колебаниям сульфогрупп самой мембраны.

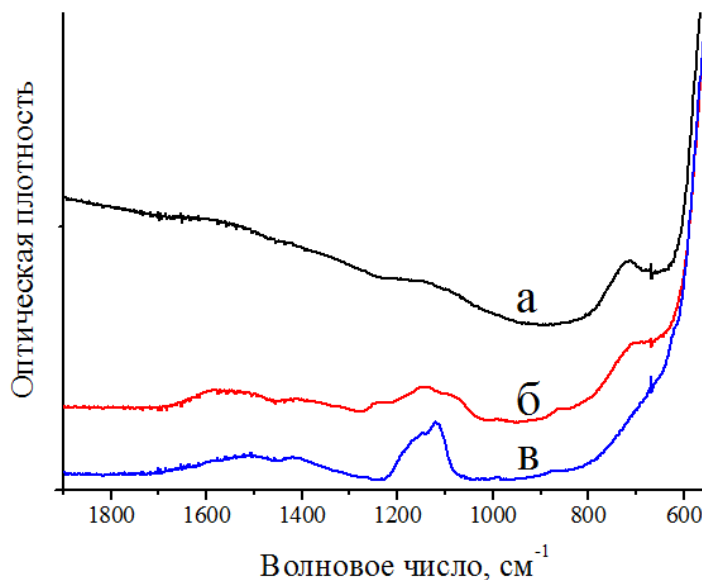


Рисунок 28. ИК-спектры остатков гибридных мембранных материалов N-CeIII (а), N-CeIII_0,2P (б) и N-CeIII_1S (в) после отжига при 800°C

Для всех образцов серии CeIV распределение оксида церия по толщине материала равномерно, в то время как в композиционных мембранах серии CeIII допант сконцентрирован в приповерхностной области (рисунок 29). По всей видимости, причиной этого является то, что только в случае использования в качестве прекурсора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ церий находится в виде катиона, который, как было описано выше, образует прочные связи с сульфогруппами мембраны Nafion-117, что препятствует их дальнейшему продвижению вглубь мембраны. Напротив, при использовании анионных форм Ce^{4+} , они достаточно свободно переносятся по электронейтральному раствору, находящемуся в центре пор, что и приводит к их равномерному распределению по толщине гибридных материалов. Однако вследствие Доннановского исключения их концентрация в катионообменной мембране невелика, что подтверждается данными о содержании допанта (таблица 10). С другой стороны, сульфат церия, в водных растворах устойчив лишь при низких значениях pH. Его гидролиз протекает еще при выдерживании мембраны в его растворе, о чем свидетельствует их помутнение. Это может

приводить к тому, что ионы церия входят в мембрану в составе гидросульфоконплексов с малым зарядом, что приводит к равномерному распределению по толщине мембраны.

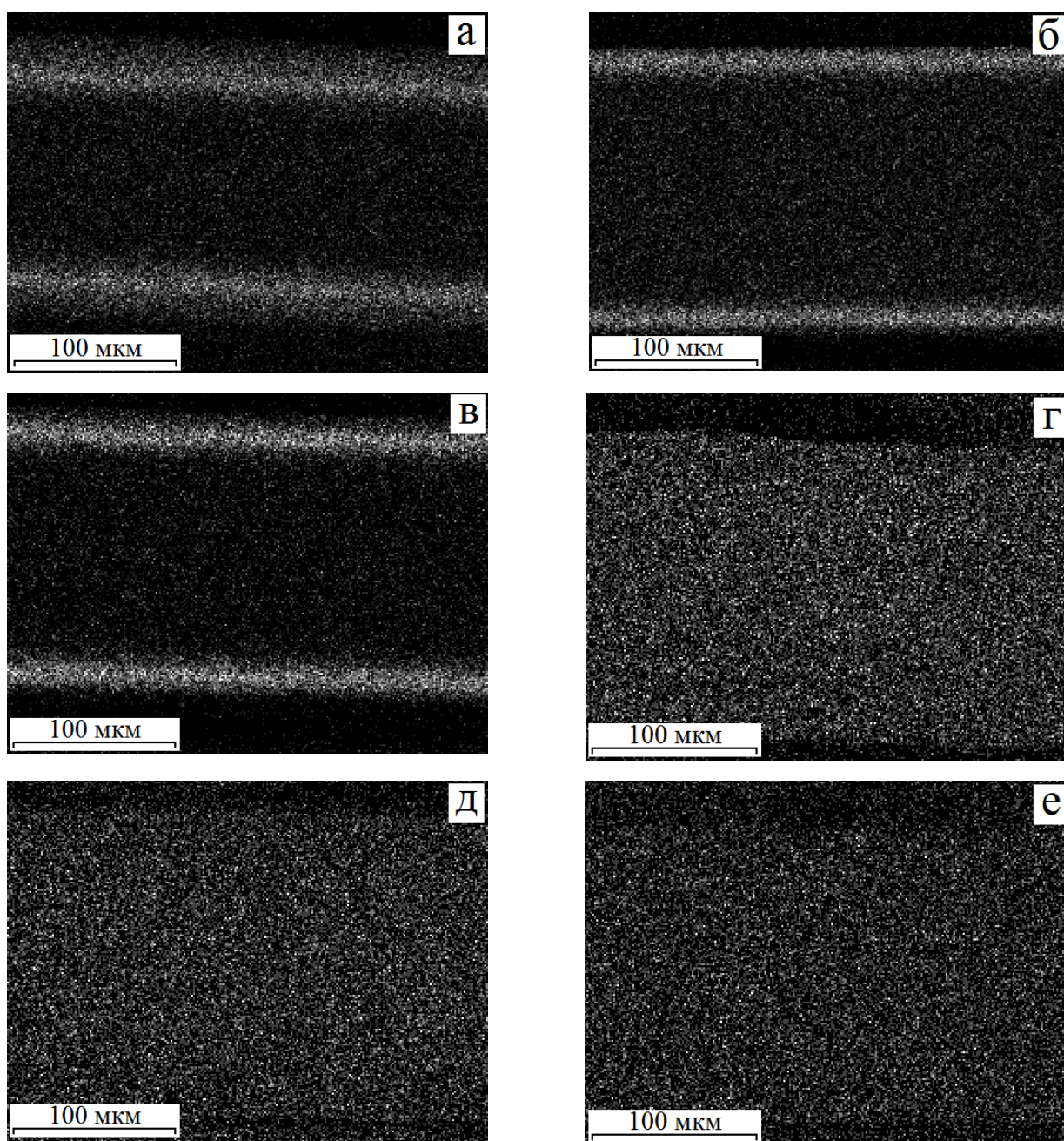
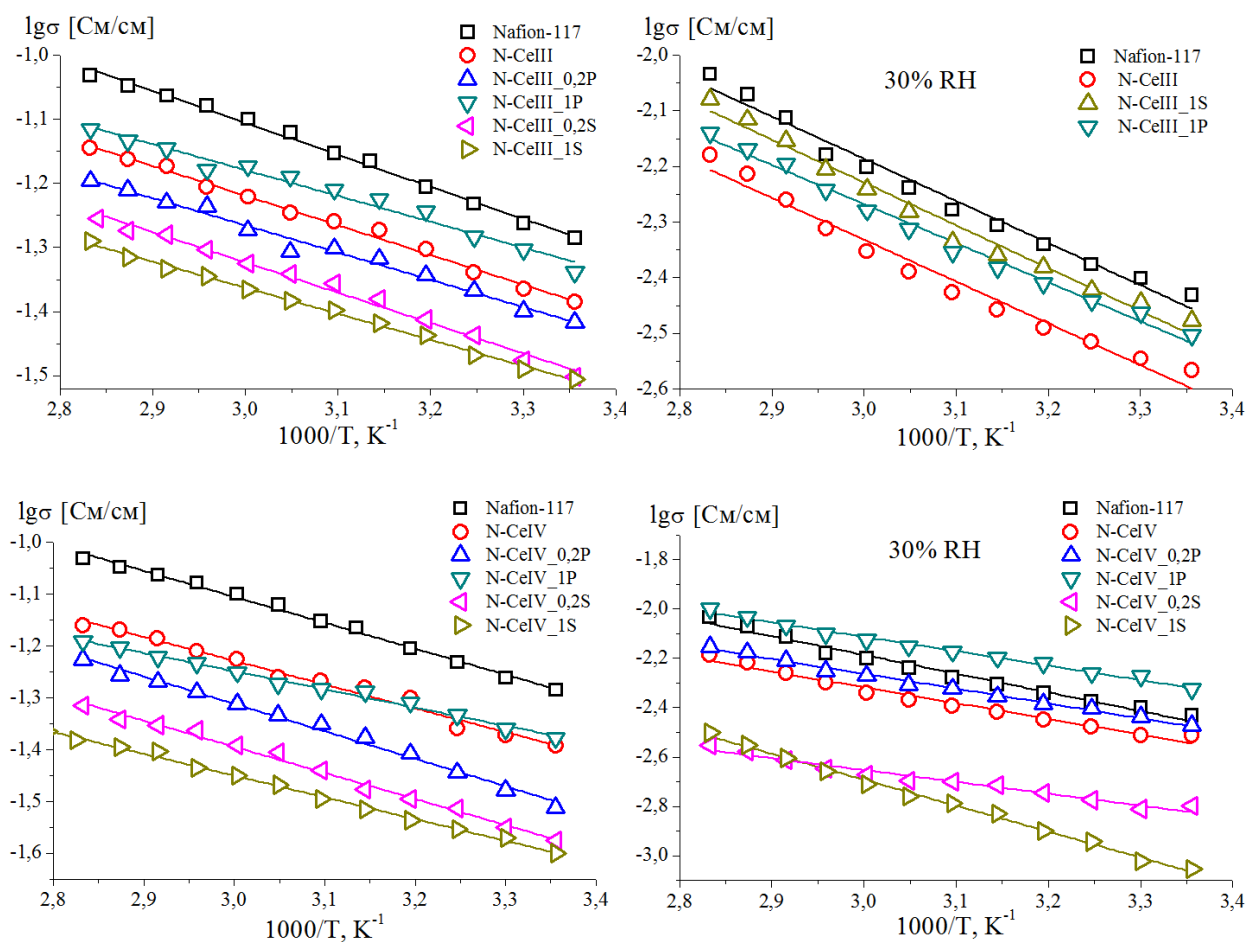


Рисунок 29. Распределение церия по толщине полученных композиционных материалов: N-CeIII (а), N-CeIII_1P (б), N-CeIII_1S (в), N-CeIV (г), N-CeIV(S) (д), N-CeIV(NS) (е)

Проводимость всех полученных образцов, находящихся в контакте с водой, меньше, чем для исходной мембраны Nafion-117 (рисунок 30). Причиной этого, видимо, является понижение концентрации носителей. Несмотря на большее влагосодержание, проводимость образцов серии CeIV меньше таковой образцов серии CeIII. Это, наиболее вероятно, обусловлено высокой концентрацией оксида

церия в приповерхностных слоях мембранного материала, блокирующих протонный перенос через материал. Для материалов обеих серий проводимость образцов гибридных мембран с оксидом церия, модифицированным фосфорнокислотными группами, в целом ниже проводимости композиционных мембранных материалов с CeO_2 , модифицированным сульфогруппами, несмотря на то, что полученные вне мембраны образцы CeO_2 , модифицированные фосфат-ионами, имеют более высокую проводимость (рисунок 21). Это может быть связано с большим влагосодержанием мембран с модифицированных сульфогруппами оксидом церия. Кроме того, фосфорная кислота существенно слабее серной. Поэтому её диссоциация в мембране с высокой кислотностью подавлена, к тому же фосфат анионы на поверхности оксида могут выступать в качестве «ловушки для протона», ограничивая его перемещение. Причиной сравнительно низкой проводимости N-CeIV(NS), видимо, является частичное замещение протонов на ионы аммония прекурсора.



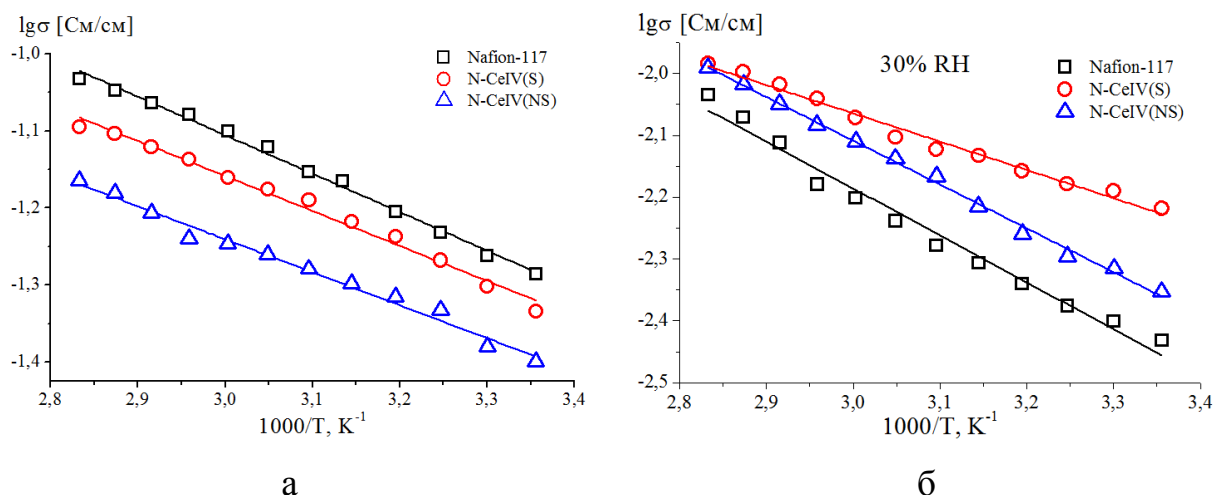


Рисунок 30. Проводимость полученных образцов в контакте с водой (а) и при 30%-ной относительной влажности (б)

При 30% влажности проводимость всех образцов почти на порядок величины ниже проводимости мембранных материалов, находящихся в контакте с водой, что обусловлено частичной дегидратацией образцов (таблица 10). Однако у композиционных мембранных материалов, содержащих поверхностно модифицированный оксид церия, это падение выражено в меньшей степени. Более того, образцы N-CeIV(S), N-CeIV(NS) и N-CeIV_1P обладают большей проводимостью по сравнению с немодифицированной мембраной Nafion-117. Стоит отметить, что эта ситуация является типичной для гибридных мембран [146].

Величины проницаемости водорода полученных образцов при 30%- и 100% ной влажности приведены в таблице 11. При 100%-ной относительной влажности проницаемость водорода для большинства гибридных мембран выше, чем в чистом Nafion-117, за исключением некоторых образцов серии CeIII, в случае которых значительные количества содержащегося в приповерхностных слоях оксида церия, а также меньшее влагосодержание этих материалов препятствуют диффузии водорода по внутрипоровому раствору. В то же время, при понижении влажности, напротив, значения проницаемости по водороду для многих гибридных мембранных материалов заметно ниже, чем для исходной мембраны. Причиной этого является то, что вследствие понижения влагосодержания вклад дебаевского слоя, из которого неполярные молекулы газов вытесняются, становится более значимым.

Таблица 11. Проницаемость водорода при 30%- и 100%-ной влажности полученных композиционных мембранных материалов

Образец	Проницаемость водорода, $\pm 0,05 \cdot 10^{-7}$ см ² /с	
	100% RH	30% RH
Nafion-117	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
N-CeIII	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
N-CeIII_0,2P	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
N-CeIII_1P	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
N-CeIII_0,2S	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
N-CeIII_1S	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
N-CeIV	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
N-CeIV_0,2P	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
N-CeIV_1P	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$9,1 \cdot 10^{-8}$
N-CeIV_0,2S	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$
N-CeIV_1S	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$
N-CeIV(S)	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
N-CeIV(NS)	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$

После внедрения оксида церия механические свойства гибридных мембранных материалов немного изменились. Модуль Юнга исходной мембраны Nafion-117 равен 257 ± 4 МПа. Для гибридных мембран с CeO₂ он несколько возрастает до 260–275 МПа. Включение церия, по-видимому, незначительно увеличивает предел прочности при растяжении с $33,5 \pm 0,4$ МПа до 34–37 МПа (для гибридных мембран). При этом максимальная деформация большинства мембранных материалов несколько снизилась по сравнению с исходной Nafion-117 ($309 \pm 3\%$). Однако её величина не опускалась ниже 270 %, а для композиционной мембраны N-CeIV(NS) даже возростала до 312 %. Можно предположить, что небольшое увеличение модуля Юнга и предела прочности при растяжении обусловлено незначительным сшиванием мембранных материалов при введении допанта, тогда как его максимальная деформация также закономерно снижается. Аналогичные изменения механических свойств мы наблюдали при введении поли(3,4-этилендиокситиофена) в мембраны Nafion. Можно предположить, что эти изменения, по крайней мере, не приведут к ухудшению механической стабильности мембранных материалов в МЭБ.

Как известно, при работе низкотемпературных топливных элементов значительные проблемы возникают с увлажнением мембраны, особенно в анодной части, откуда вода частично электроосмотически уносится с протонами на катод. Поэтому представляло интерес исследование работы мембранных

материалов в топливных элементах при несколько пониженном увлажнении. Для измерений были приготовлены мембранно-электродные блоки (МЭБ) с пленками Nafion-117 и N-CeIV(S), поляризационные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока для которых при 25 и 60°C представлены на рисунке 31. Наклон поляризационных кривых МЭБ на основе пленки N-CeIV(S) снижен в среднем диапазоне тока по сравнению с МЭБ с пленкой Nafion-117, что указывает на уменьшение внутреннего сопротивления МЭБ. Что немаловажно, существенно возрастают и максимальные значения мощности ТЭ, которые для исследуемых образцов МЭБ с Nafion-117 и N-CeIV(S) составили 233 и 276 мВт/см² и 287 и 433 мВт/см² при 25 и 60°C соответственно. Следует отметить также и увеличение плотности тока при напряжении 0.4 В, которое соответствует доминированию влияния омических и транспортных ограничений. Для МЭБ на основе мембран Nafion-117 и модифицированной мембраны его значения составили 582 и 689 мА/см² и 714 и 1080 мА/см² при 25 и 60°C соответственно.

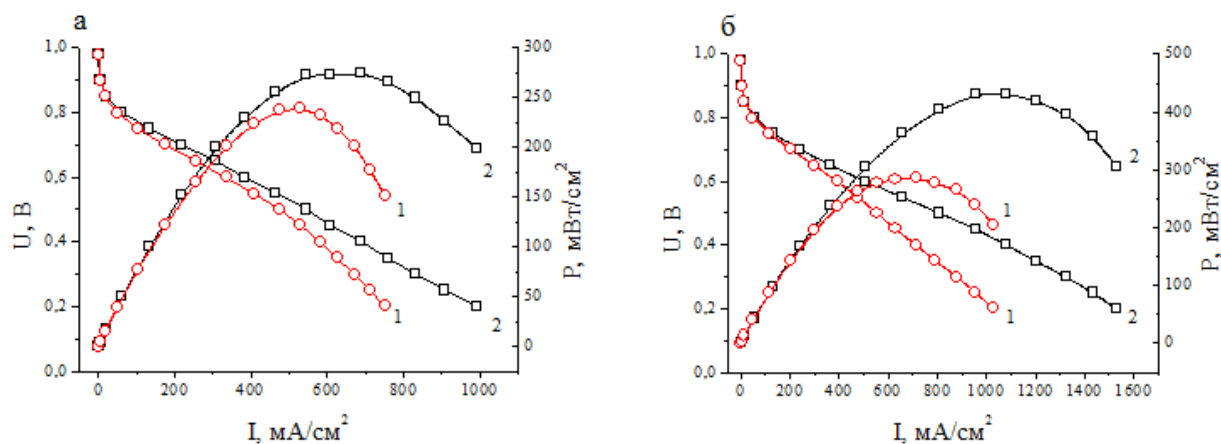


Рисунок 31. Поляризационные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока для МЭБ с Nafion-117 (1) и композиционной мембраной N-CeIV(S) (2) при 25 °С, 100% RH (а) и 60°C, 70% RH (б).

Для оценки интенсивности пероксидной деградации мембран исходный Nafion-117 и композиционную мембрану N-CeIV(S) обработали раствором реактива Фентона (20 ppm Fe(II) в 30% H₂O₂) (ускоренный тест на деградацию *ex situ*). Скорость эмиссии фторида (отношение массы высвободившихся фторид-ионов к начальной массе мембранного материала) для образца CeIV(S) оказалась примерно в 4 раза ниже, чем для Nafion-117 (0,42 и 1,81 мг/г соответственно).

3.2.1.3. Мембранные материалы на основе Nafion-117 и PEDOT

Изучение процесса полимеризации 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) в матрице мембран Nafion представляет интерес, в первую очередь, с точки зрения оптимизации условий синтеза PEDOT в ионообменных мембранах, в т.ч. для определения времени достижения необходимой концентрации и степени окисления PEDOT. Для изучения процессов полимеризации 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) в мембране Nafion были записаны электронные спектры поглощения (рисунок 32). Растворение EDOT в 0,1 М соляной кислоте достаточно длительный процесс (например, для приготовления 0,01 М раствора EDOT необходимо около 2 ч). В течение этого времени, как и при дальнейшем выдерживании мембраны в растворе мономера, возможно частичное окисление EDOT кислородом воздуха и его полимеризация. Действительно, при сравнении УФ-Вид спектров 0,002 М раствора 3,4-этилендиокситиофена и выдержанной в нем в течение 2 ч мембраны Nafion-117 (рисунок 32 а) можно отметить увеличение интенсивности полос при 371, 428 и 479 нм, что по данным [147] соответствует образованию олигомерных форм PEDOT, а также полос, характерных для π - π' переходов в его нейтральной (620 нм) и полярной (885 нм) формах [148, 149, 150]. Полосу с максимумом при 712 нм можно отнести к электронным переходам в молекулах поли(3,4-этилендиокситиофена), представляющих смешанную (нейтрально-полярную) форму. По мнению авторов [151], такой вид электронных спектров поглощения PEDOT (отличный от наиболее часто встречающихся в литературе полос при 600 и 900 нм) может быть также обусловлен гетерогенным строением нейтральной формы восстановленного полимера – наличием в молекуле как линейных, так и спиральных фрагментов.

При помещении мембраны, предварительно выдержанной в 0,002 М растворе EDOT, в раствор персульфата аммония, в области 400-500 нм, соответствующей электронным переходам в олигомерных формах PEDOT, наблюдается изменение интенсивности полос при 430 и 478 нм (рисунок 32 а). Причем максимум последней постепенно, с течением времени нахождения образца в растворе персульфата аммония, смещается в длинноволновую область,

что может свидетельствовать об увеличении длины сопряженной цепи [152, 153]. Данный процесс также сопровождается ростом интенсивностей других полос с максимумами в длинноволновой области. Схожая картина наблюдается и в случае мембраны Nafion-117, предварительно выдержанной в более концентрированном (0,01 М) растворе мономера (рисунок 32 б). Однако в этом случае количество полос в электронных спектрах поглощения оказалось несколько меньше. Так, наблюдается уменьшение интенсивности полосы при 427 нм (олигомерная форма PEDOT) и рост полос при 505, 587 и 710 нм, последние две из которых соответствуют нейтральной (восстановленной) форме PEDOT. Можно отметить, отсутствие полосы в области 900 нм, соответствующей полярной форме поли(3,4-этилендиокситиофена).

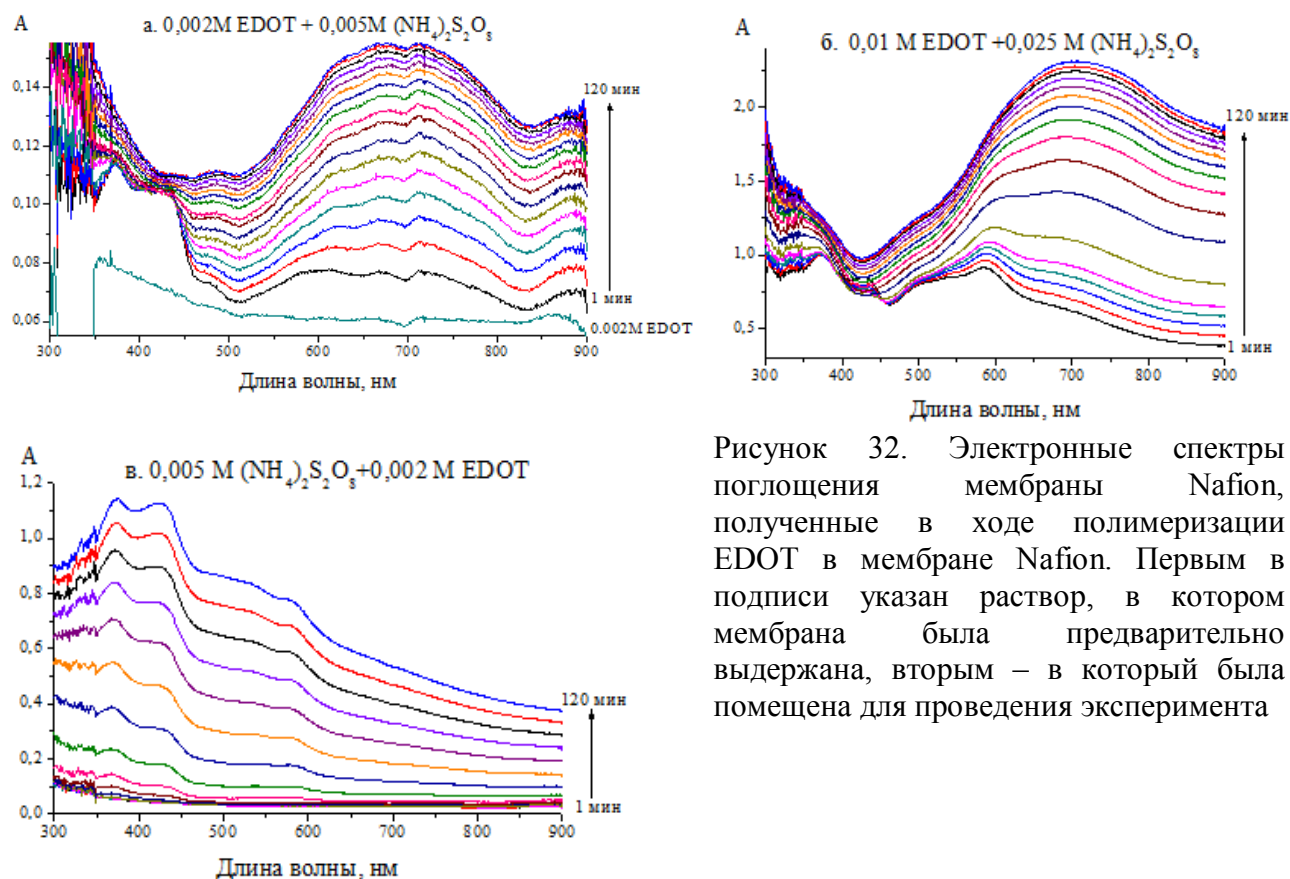


Рисунок 32. Электронные спектры поглощения мембраны Nafion, полученные в ходе полимеризации EDOT в мембране Nafion. Первым в подписи указан раствор, в котором мембрана была предварительно выдержана, вторым – в который была помещена для проведения эксперимента

В ходе синтеза PEDOT в мембранах Nafion, предварительно выдержанных в растворе мономера, окраска мембраны во всех случаях (вне зависимости от используемых концентраций мономера и окислителя) сразу изменяется с бесцветной на темно-синюю, более характерную для нейтральной формы поли(3,4-этилендиокситиофена). После кондиционирования мембранных

материалов в их электронных спектрах поглощения также наблюдается только полоса, соответствующая нейтральной форме PEDOT (рисунок 33 а). При этом интенсивности этой полосы для мембран, выдержанных в 0,002 и 0,01 М растворах, различаются почти в 10 раз, в то время как влияние концентрации окислителя на их интенсивность практически не выражено, что может быть обусловлено «доокислением» полученного PEDOT кислородом воздуха в ходе кондиционирования.

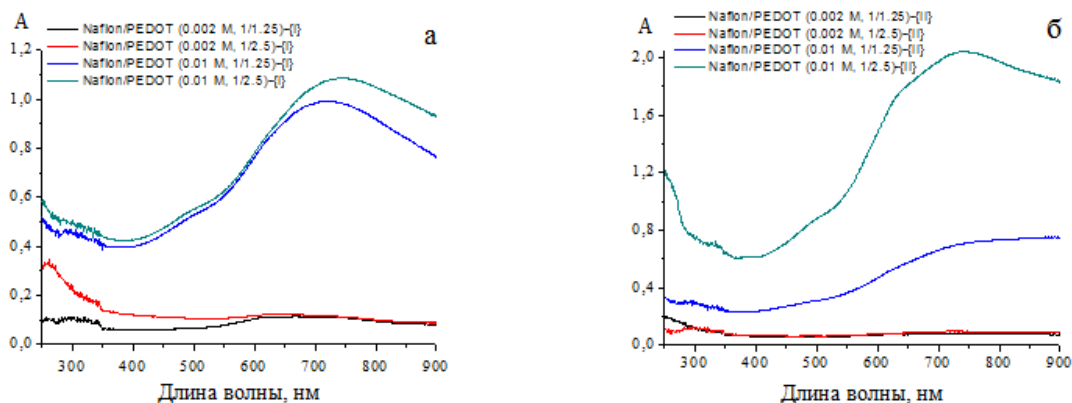


Рисунок 33. Электронные спектры поглощения композиционных мембранных материалов Nafion/PEDOT серии I (а) и II (б) после кондиционирования.

Электронные спектры, полученные в ходе синтеза PEDOT в мембранах Nafion-117, предварительно выдержанных в растворе окислителя, значительно отличаются от описанных выше (рисунок 32 в). В связи с тем, что катионообменная мембрана в существенно бóльшей степени сорбирует катионы, чем анионы, концентрация анионов $S_2O_8^{2-}$ в ней гораздо меньше, и процесс полимеризации начинается не сразу. Видимо, сначала происходит формирование отдельных окисленных молекул 3,4-этилендиокситиофена, что обуславливает наличие достаточно длительного индукционного периода (около 40 мин), после которого начинает возрастать интенсивность полос с максимумами при 370 и 430 нм, соответствующих олигомерам PEDOT (рисунок 32 в). Одновременно с этим появляется полоса при 590 нм, характерная для π - π перехода в нейтральном PEDOT, интенсивность которой в ходе дальнейшей регистрации спектров увеличивается незначительно. Это может приводить к более равномерному распределению PEDOT по объему мембраны. При этом мембрана окрашивается в светло-коричневый цвет. Это может свидетельствовать о том, что доминирующим

процессом является вхождение в мембрану дополнительных количеств мономера. Только после кондиционирования мембраны приобретают характерный для окисленной проводящей формы цвет. При этом их электронные спектры поглощения представлены широкой размытой полосой в области 500-900 нм без ярко-выраженного максимума (рисунок 33 б). Исключение составляет мембрана Nafion/PEDOT(0,01 M, 1/2.5)-{II}, последовательно выдержанная в 0,025 M растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 0,01 M растворе EDOT, для которой наблюдается слабовыраженный максимум в области 740 нм, соответствующий нейтральной форме полимера [154] (рисунок 33 б). Кроме того, наибольшая интенсивность спектра для этой мембраны соответствует наибольшему содержанию в ней PEDOT, величина которого, определенная по увеличению массы модифицированной мембраны составляет 7%. Наиболее вероятно, в ходе кондиционирования также происходит доокисление кислородом воздуха сорбированных мембраной молекул 3,4-этилендиокситиофена, что в конечном итоге может приводить к большему содержанию окисленных высокопроводящих форм PEDOT в полученных образцах, о чем свидетельствует достаточно интенсивное поглощение в области 900 нм. На основании полученных данных можно заключить, что мембраны, предварительно выдержанные в растворе окислителя, должны характеризоваться более высокими значениями проводимости.

В ИК-спектрах мембраны Nafion-117, предварительно выдержанной в 0,1 M растворе EDOT и обработанной 0,25 M раствором персульфата аммония, уже после 1 мин взаимодействия появляется ряд полос, соответствующих валентным колебаниям связи C=C тиофенового кольца (1450 и 1430 см^{-1}), связи C-C тиофенового кольца (1370 см^{-1}) связи C-O в -COROC- группе (1070 см^{-1}) (рисунок 34) [155]. По данным [156] это свидетельствует об образовании нейтральной формы PEDOT, что согласуется с данными УФ-Вид спектроскопии. Интенсивность деформационных колебаний воды (1640 см^{-1}) несколько уменьшается, что может свидетельствовать об уменьшении влагосодержания мембраны Nafion при полимеризации в ней PEDOT. Кроме того при этом можно

отметить появление и исчезновение после кондиционирования слабой полосы при 1710 см^{-1} , которую можно отнести к деформационным колебаниям ионов H_3O^+ с низкой степенью гидратации [157]. Можно предположить, что это обусловлено тем, что при формировании PEDOT расширение пор протекает постепенно и не все протоны успевают заместиться на ионы аммония. При дальнейшем выдерживании мембраны в растворе окислителя наблюдается постепенное уширение и слияние полос, соответствующих PEDOT в области $1500\text{-}1400\text{ см}^{-1}$, что, видимо, соответствует формированию его окисленной проводящей формы. Этот процесс завершается после кондиционирования полученных композиционных мембран. Согласно [158], это соответствует наличию в молекуле PEDOT как бензоидной, так и хиноидной структур, что наряду с данными оптической спектроскопии свидетельствует о гетерогенном строении получаемого поли(3,4-этилендиокситиофена). Можно полагать, что хиноидные фрагменты могут благоприятствовать преимущественному образованию в молекуле линейных, а бензоидные – спиральных структур.

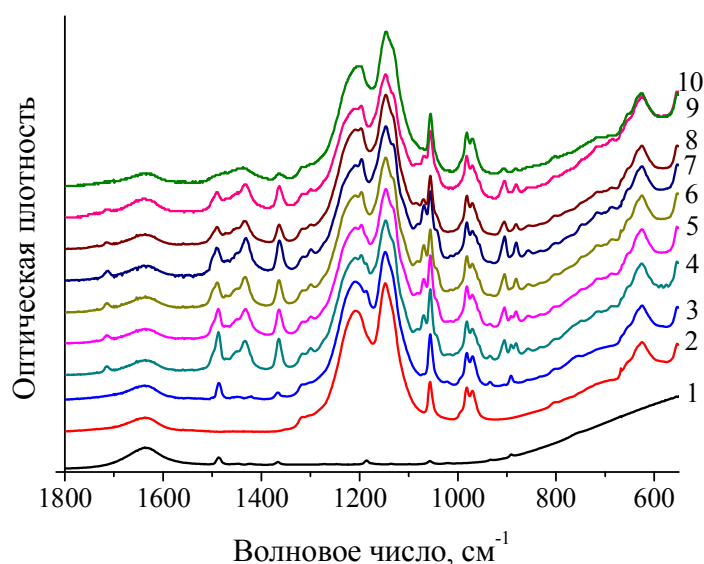


Рисунок 34. ИК-спектры в области $1800\text{-}550\text{ см}^{-1}$ 0.1 М раствора EDOT (1), мембраны Nafion-117 (2), мембраны Nafion-117, предварительно выдержанной в 0,1 М растворе EDOT в течение 120 мин (3), полученные в ходе полимеризации EDOT в мембране Nafion-117 (полимеризацию проводили в 0,25 М персульфате аммония) в течение: 1 мин (4), 5 мин (5), 10 мин (6), 20 мин (7), 40 мин (8), 120 мин (9); полученной мембраны Nafion/PEDOT(0.1 М, 1/2.5)-{I} после кондиционирования (10).

Механические свойства мембран несколько улучшаются за счет модификации PEDOT. С введением PEDOT модуль Юнга увеличивается с 256 ± 4 МПа для исходной мембраны Nafion до 280 ± 6 и 272 ± 5 МПа для мембран с наибольшим количеством PEDOT, модифицированных методами I и II соответственно. Прочность на растяжение увеличивается с $33,3 \pm 0,1$ МПа до $35,1 \pm 0,1$ и $37,2 \pm 0,1$ МПа соответственно. В связи с этим удлинение при разрыве закономерно снижается с $306 \pm 2\%$ до 296 ± 2 и $273 \pm 2\%$ для мембранных материалов Nafion/PEDOT(0.01 M, 1/2.5)-{I} и Nafion/PEDOT(0.01 M, 1/2.5)-{II} соответственно. Модификация Nafion PEDOT приводит к разрыву водородных связей между SO_3 -группами и молекулами воды и образованию новых между PEDOT и Nafion. Это приводит к увеличению жесткости получаемых композитов. Кроме того, введение PEDOT приводит к некоторому снижению водопоглощения мембраны, поэтому наблюдаемые тенденции эластичности выборок кажутся вполне резонными.

Можно отметить некоторую корреляцию между количеством внедренного в мембраны Nafion-117 поли(3,4-этилендиокситиофена) и их влагосодержанием (таблица 12). Для модифицированных мембран обеих серий последнее уменьшается с увеличением концентрации мономера и окислителя, а, следовательно, и содержания PEDOT в мембране. Падение влагосодержания полученных композиционных мембран происходит в результате вытеснения части воды из порового пространства мембраны при введении поли(3,4-этилендиокситиофена). При этом дальнейшее увеличение размера пор с ростом содержания полимера затрудняется вследствие роста упругих сил за счет деформации стенок пор, что и приводит к понижению влагосодержания [159]. Кроме того, дополнительное ограничение объема пор может быть связано с формированием водородных связей между атомами серы PEDOT и протонами SO_3H -групп мембраны Nafion-117. Другим следствием этого является блокировка части гидрофильных центров мембраны, приводящая к уменьшению ИОЕ мембран при введении PEDOT (таблица 12).

При модификации мембран Nafion, как предварительно выдержанных в растворе мономера (серия I), так и в растворе окислителя (серия II) наблюдается небольшое увеличение коэффициентов взаимной диффузии катионов натрия и водорода (таблица 12), которая лимитируется переносом менее подвижного из этой пары катионов. Судя по величинам ионной проводимости (рисунок 35), можно полагать, что это – ионы натрия. Одновременно понижается диффузионная проницаемость раствора HCl через мембраны, которая лимитируется переносом анионов, концентрация которых в катионообменной мембране существенно ниже, чем катионов. При этом диффузионная проницаемость раствора NaCl практически не изменяется по сравнению с исходной мембраной. В целом, можно заключить, что модификация оказывает позитивное влияние на селективность ионного переноса в полученных композиционных мембранах. Можно полагать, что внедрение допанта не ограничивает перенос катионов, преимущественно локализованных вблизи отрицательно заряженных стенок пор мембран, а повышение размера соединяющих пор каналов несколько ускоряет их перенос. В то же время некоторое уменьшение подвижности анионов обусловлено вытеснением из центра пор части электронейтрального раствора, в котором локализована большая часть анионов [160].

Таблица 12. Содержание PEDOT ($\omega_{\text{PEDOT}}, \pm 1$ масс.%), влагосодержание ($\omega_{\text{H}_2\text{O}}, \pm 1$ масс.%), ИОЕ, коэффициенты взаимной диффузии (D) и диффузионная проницаемость (P) ($\pm 0,05 \cdot 10^{-7}$ см²/с) для полученных мембранных материалов. N/P = Nafion/PEDOT

Образец	ω_{PEDOT}	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$	ИОЕ	D(HCl /NaCl)	P(NaCl /H ₂ O)	P(HCl / H ₂ O)
Nafion-117	-	21	0,70	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
N/P(0.002 M, 1/1.25)-{I}	$0,38 \pm 0,03$	20	0,67	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
N/P (0.002 M, 1/2.5)-{I}	$0,41 \pm 0,03$	20	0,68	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
N/P (0.01 M, 1/1.25)-{I}	$3,4 \pm 0,3$	19	0,64	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
N/P (0.01 M, 1/2.5)-{I}	$3,8 \pm 0,3$	19	0,64	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
N/P (0.002 M, 1/1.25)-{II}	$0,28 \pm 0,03$	20	0,68	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$
N/P (0.002 M, 1/2.5)-{II}	$0,34 \pm 0,03$	20	0,67	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$
N/P (0.01 M, 1/1.25)-{II}	$2,5 \pm 0,2$	19	0,65	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
N/P (0.01 M, 1/2.5)-{II}	$5,1 \pm 0,4$	17	0,62	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$

Полученные композиционные материалы характеризуются более высокими величинами протонной проводимости по сравнению с исходной мембраной (рисунок 35) при сохраняющихся почти неизменными величинах энергии активации. Причем проводимость мембран серии II несколько выше таковой мембран серии I, а проводимость мембран в пределах каждой серии растет с ростом концентрации PEDOT. Исключение составляет лишь мембрана Nafion/PEDOT(0.01 M, 1/2.5)-{II} с максимальным содержанием допанта. Данную закономерность можно объяснить в рамках модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны [161], в соответствии с которой при высоких концентрациях допанта упругие силы возрастают в связи с ростом объема пор. Поэтому осмотического давления оказывается недостаточно для их дальнейшего расширения. В связи с этим влагосодержание падает, что сопровождается созданием дополнительных препятствий процессам переноса. При изначальном насыщении мембран EDOT его гидрофобные молекулы могут встраиваться в стенки пор мембран, и их дальнейшая полимеризация протекает там же, в меньшей степени способствуя изменению геометрии пор и, таким образом, меньше влияет на величины проводимости. Проводимость для лучших образцов мембран, находящихся в контакте с водой, во всем интервале температур возрастает на 40%. Для мембран, находящихся в натриевой форме, величины проводимости оказываются более низкими. Это объясняется их более низким влагосодержанием. Интересно, что допирование PEDOT приводит к существенно меньшему воздействию на проводимость мембран в натриевой форме. Причем рост концентрации допанта в этом случае скорее приводит к понижению проводимости. Совокупность полученных данных, свидетельствует о том, что внедрение PEDOT приводит к заметному ускорению катионного переноса. В соответствии с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембран это определяется повышением размера каналов, соединяющих поры. Кроме того, не исключена вероятность дополнительного вклада, связанного с участием в транспорте протонов, поли(3,4-этилендиокситиофена) за счет наличия дополнительных электроотрицательных атомов кислорода и серы.

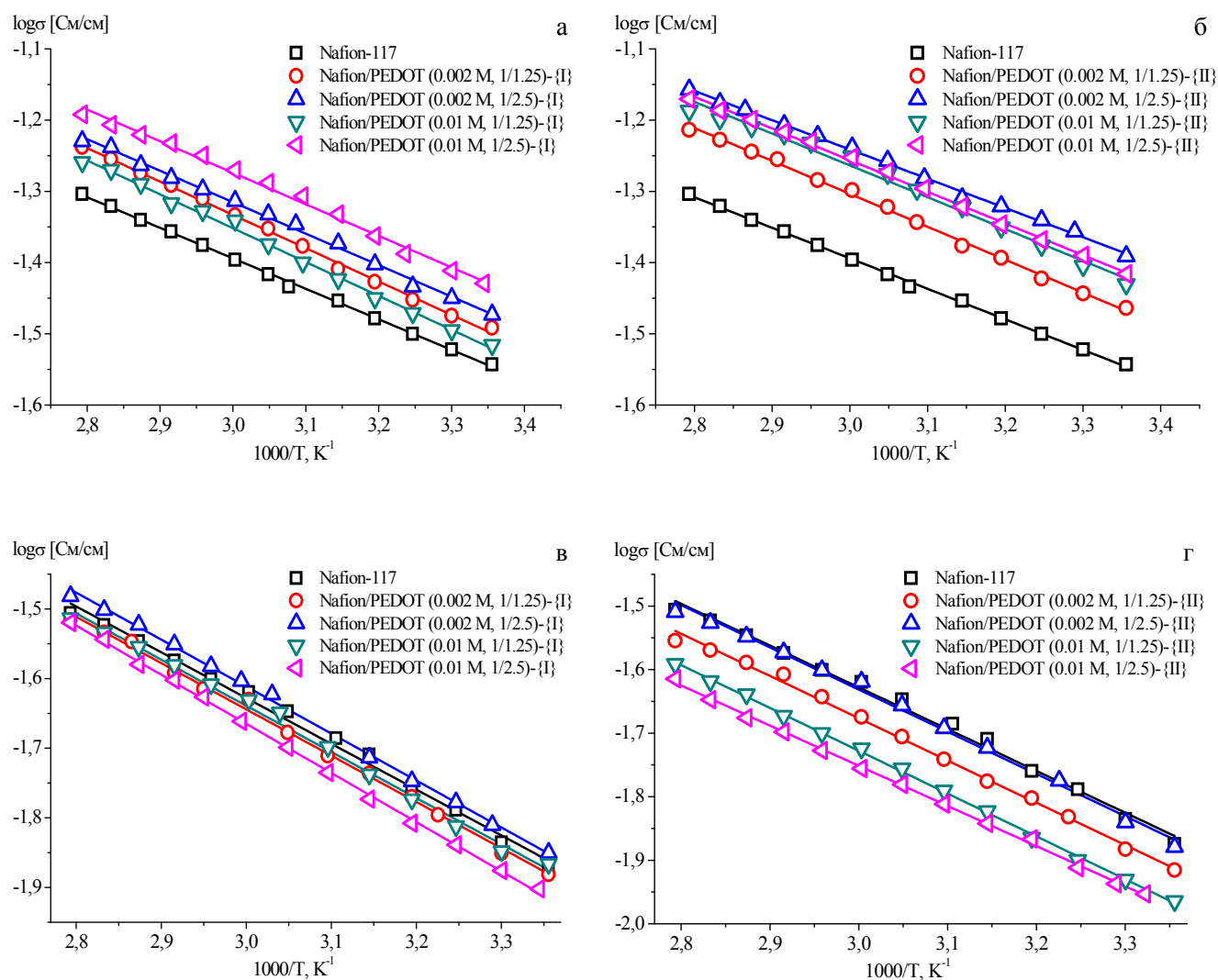


Рисунок 35. Температурные зависимости проводимости для композиционных мембран серии I (а, в) и II (б, г) в водородной (а, б) и натриевой формах (в, г)

Протонная проводимость композитных мембран уменьшается с уменьшением относительной влажности (RH) до 30% из-за уменьшения поглощения воды (рисунок 36). Даже в этом случае проводимость мембран, допированных PEDOT, полученных методом II, несколько выше, чем проводимость чистой мембраны Nafion. Наиболее вероятная причина этого – участие электроотрицательных атомов допанта в транспорте протонов. В то же время проводимость композитных мембран, полученных по методу I, меньше, чем у исходной мембраны Nafion, и ее снижение более значимо. Также можно отметить увеличение энергии активации проводимости при уменьшении относительной влажности (таблица 13), что связано с уменьшением водопоглощения и размеров каналов, соединяющих поры мембран. При

относительной влажности 30% для большинства композитных мембран энергия активации немного меньше, чем для исходной мембраны Nafion (таблица 13). Это согласуется с предположением об участии электроотрицательных атомов примеси в транспорте протонов. В то же время ионная проводимость при низких температурах ниже у мембран с высоким содержанием PEDOT. Этот эффект, скорее всего, связан с трудностью увеличения размера пор с увеличением содержания допанта. Согласно закону Гука, сила упругости, которая противодействует растяжению пор, увеличивается, и осмотическое давление оказывается недостаточным для поддержания высокого влагосодержания. Таким образом, в некоторых областях между стенкой поры и допантом возникают стерические препятствия, которые ограничивают быстрый перенос протонов.

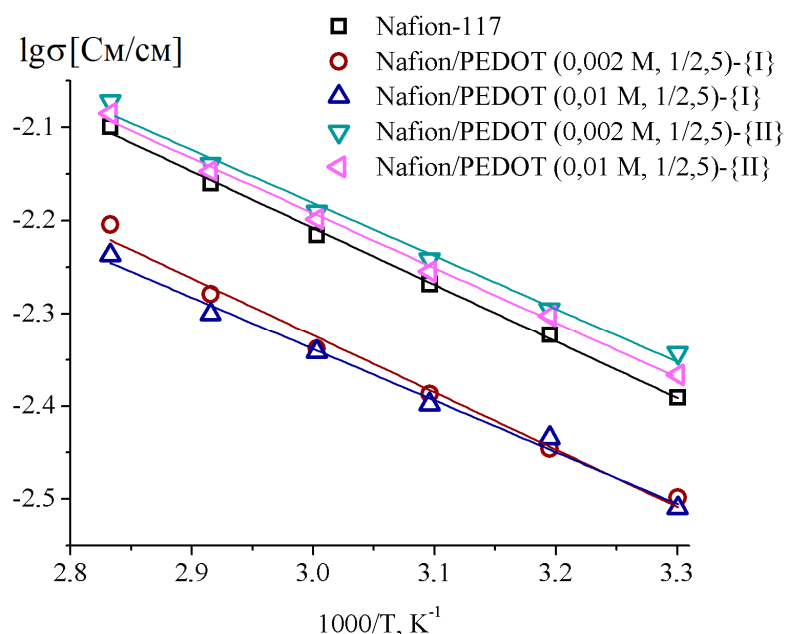


Рисунок 36. Температурные зависимости проводимости некоторых композиционных мембранных материалов в H⁺-форме при 30% относительной влажности

Таблица 13. Энергия активации проводимости (E_a) полученных образцов мембран на основе Nafion-117 и поли(3,4-этилендиокситиофена) при 30% и 100% относительной влажности в H⁺- и Na⁺-формах

Образец	E _a , кДж/моль H ⁺ -форма RH=30%	E _a , кДж/моль H ⁺ -форма RH=100%	E _a , кДж/моль Na ⁺ -форма RH=100%
Nafion-117	11,7±0,3	8,2±0,1	12,6±0,3
Nafion/PEDOT(0.002 М, 1/2.5)- {I}	11,7±0,6	8,5±0,2	12,9±0,2
Nafion/PEDOT(0.01 М, 1/2.5)- {I}	10,7±0,5	8,5±0,2	13,5±0,1
Nafion/PEDOT(0.002 М, 1/2.5)- {II}	10,9±0,5	7,9±0,1	12,7±0,3
Nafion/PEDOT(0.01 М, 1/2.5)- {II}	11,3±0,3	8,5±0,1	12,1±0,1

Понижение скорости переноса анионов коррелирует и с уменьшением проницаемости водорода в композиционных мембранах (таблица 14), что обусловлено вытеснением из центра пор части электронетрального раствора, в котором преимущественно растворяются нейтральные молекулы газов. Согласно механизму «растворение-диффузия», это приводит к понижению скорости переноса водорода.

Таблица 14. Проницаемость водорода при 30°C и относительной влажности 30%

Образец	$P(H_2)$, cm^2/c
Nafion-117	$1,47 \cdot 10^{-7}$
Nafion/PEDOT(0.002 M, 1/1.25)-{II}	$1,03 \cdot 10^{-7}$
Nafion/PEDOT(0.002 M, 1/2.5)-{II}	$9,16 \cdot 10^{-8}$
Nafion/PEDOT(0.01 M, 1/1.25)-{II}	$1,26 \cdot 10^{-7}$
Nafion/PEDOT(0.01 M, 1/2.5)-{II}	$1,28 \cdot 10^{-7}$

Совокупность полученных данных, включая заметное повышение протонной проводимости и рост селективности процессов переноса, выражающееся в уменьшении величин диффузионной и газопроницаемости определяет перспективность использования данных мембран в топливных элементах. На рисунке 37 представлены поляризационные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока для МЭБ водородо-кислородного ТЭ с мембраной Nafion 117, соответствующие сборкам без и с предварительного горячего прессования газодиффузионного слоя (ГДС) с МЭБ ((1) и (2) соответственно). Можно отметить, что в случае сборки МЭБ с горячим прессованием мощностные и токовые характеристики ТЭ заметно превосходят параметры МЭБ, в которой контакт ГДС с активными слоями достигался путем сжатия. Прессование также приводит к уменьшению омического сопротивления и кроссовера водорода, что может объясняться некоторым снижением пористости мембраны. Причем величины плотности мощности и плотности тока как для прессованных, так и для непрессованных образцов близки к литературным данным для МЭБ водородо-кислородных ТЭ с мембраной Nafion 117 [162, 163]. В связи с тем, что плотность нанесения катализатора на эти мембраны немного различалась, приведены величины мощности к поверхности катодного катализатора, свойства которого являются определяющим фактором для

водородо-кислородных ТЭ в целом [164]. На основании этих результатов, испытания МЭБ с модифицированной мембраной также осуществлялись для образцов ГДС с МЭБ, подвергавшихся горячему прессованию.

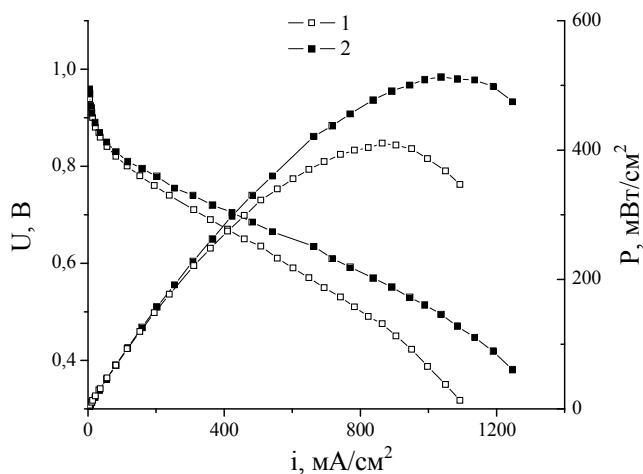


Рисунок 37. Поляризационные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока для МЭБ H_2-O_2 ТЭ с мембраной Nafion 117. (1) – ГДС прижаты к МЭБ в ячейке ТЭ; (2) – ГДС предварительно спрессованы с МЭБ

Прессование позволяет повысить основные характеристики МЭБ на основе композиционной мембраны Nafion/PEDOT(0.002 M, 1/2.5)-{II} (рисунок 38). Его сопротивление ($190 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$) оказалось на 26% ниже, чем у исходной мембраны ($240 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$), а кроссовер ($0,20 \text{ мА}/\text{см}^2$) на 30% ниже ($0,26 \text{ мА}/\text{см}^2$). При этом следует заметить, что для прессованного МЭБ эти параметры в свою очередь были лучше на в 1,6 и 2,2 раза лучше, чем для непрессованного. В соответствии с улучшением транспортных параметров мембраны существенно возрастают максимальные значения мощности ТЭ, которые для исследуемых образцов МЭБ с Nafion-117 и модифицированной мембраной составили 510 и $810 \text{ мВт}/\text{см}^2$ соответственно. Отметим также и увеличение плотности тока из расчета на площадь поверхности платины при напряжении $0,4 \text{ В}$, которое соответствует доминированию влияния омических и транспортных ограничений. Для непрессованного и прессованного МЭБ на основе мембран Nafion-117 его значения составили 1095 и $1248 \text{ мА}/\text{см}^2$ соответственно, а для модифицированной мембраны повысились еще более, чем в полтора раза, достигая $2246 \text{ мА}/\text{см}^2$.

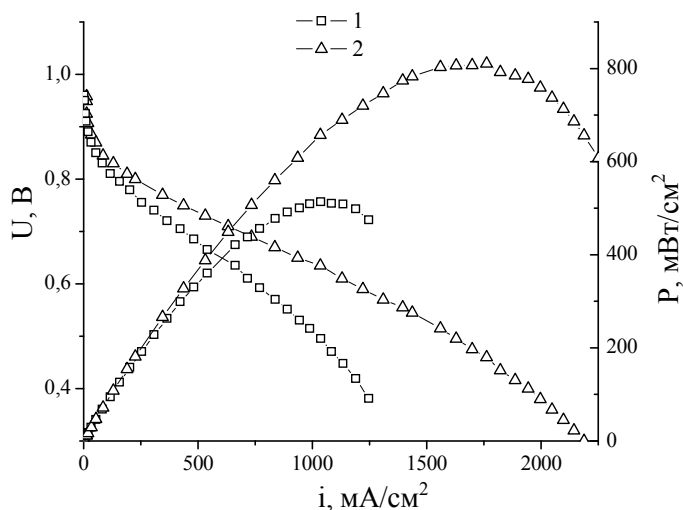


Рисунок 38. Поляризационные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока для прессованных МЭБ H_2-O_2 ТЭ с мембраной Nafion 117 (1) и Nafion/PEDOT(0.002 M, 1/2.5)-{II} (2).

Полученные материалы Nafion/PEDOT были исследованы в составе мультисенсорной системы для прямой потенциометрии. Возможности получения высокоселективных материалов для ионометрии ограничены. Поэтому привлекательным является мультисенсорный подход, в котором невысокая селективность (перекрестная чувствительность) сенсоров, объединенных в массив, компенсируется применением многомерных математических методов обработки данных. Ранее были показаны перспективы использования перфторированных сульфокатионообменных мембран и гибридных материалов на их основе в составе перекрестно чувствительных сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД) [165]. Улучшение характеристик ПД-сенсоров может быть достигнуто повышением сорбции ионов аналитов как по ионообменному, так и по необменному механизмам, а также подавлением сорбции некоторых мешающих ионов. Допант и его концентрация выбираются с целью введения в мембрану дополнительных сорбционных центров для аналитов, а также повышения проницаемости мембран для аналитов вследствие совокупного действия электростатических, осмотических и упругих сил, обусловленного присутствием допанта. PEDOT имеет в своей структуре протоноакцепторные группы и фрагменты с π - π -сопряжением, поэтому был исследован в качестве допанта для определения лекарственных веществ с

ароматическими циклами (местные анестетики, сульфацидамы), в том числе имеющих протонодонорные группы.

Установлено, что для мембран Nafion с малой концентрацией PEDOT (Nafion/PEDOT (0,002M, 1/1,25)-{II} и Nafion/PEDOT (0,002M, 1/2,5)-{II} – далее эти два образца объединены обозначением Nafion/PEDOT (0,002M)-{II}) и более высокой скоростью переноса противоионов, чем для исходного образца, наблюдается наилучшее соотношение чувствительности ПД-сенсоров к катионам местных анестетиков ($50,6 \pm 1,6$ и $40,6 \pm 1,1$ мВ/рс к катионам прокаина (ProH^+) и лидокаина (LidH^+), соответственно) и мешающим ионам гидроксония ($9,7 \pm 0,7$ и $12,9 \pm 0,5$ мВ/рс в растворах прокаина и лидокаина, соответственно) в диапазоне концентраций 10^{-4} - 10^{-2} М при pH 2,05-5,75. По-видимому, объемные органические катионы с гидрофобными фрагментами в структуре, располагаясь, как вблизи отрицательно заряженных фиксированных сульфогрупп мембраны, так и в центре пор, вытесняют из них электронейтральный раствор и исключают часть протонов из ионного обмена. Изменение объема внутрипорового пространства в результате модификации мембран обуславливает более существенное изменение чувствительности ПД-сенсоров к катионам бупивакаина (BupH^+) (в 2,5 раза), имеющим наибольший размер, степень гидрофобности и труднодоступную для взаимодействия аминогруппу в пиперидиновом цикле, и ионам гидроксония (от $2,45 \pm 0,08$ до $18,52 \pm 0,09$ мВ/рс), совместно присутствующим в растворах. Это позволило использовать исходный образец и мембрану Nafion/PEDOT (0,002M, 1/1,25)-{II} в составе мультисенсорных систем для анализа многокомпонентных препаратов.

Мембраны Nafion-117 обеспечивают высокую чувствительность ПД-сенсоров к ионам K^+ и Na^+ в растворах сульфаниламидов в диапазоне концентраций 10^{-4} - 10^{-2} М при pH 5,39-11,67 (рисунок 39). При использовании композиционных мембран Nafion/PEDOT (0,002M)-{II} чувствительность ПД-сенсоров к катионам K^+ и Na^+ в исследуемых растворах снижается до ($23,6 \pm 0,6$)-($27,4 \pm 0,7$) мВ/рс (Рисунок 39 а, б) и $21,6 \pm 1,7$ мВ/рс (рисунок 39 в), а к анионам сульфаниламида (SA^-) и сульфацидама (SAA^-) возрастает до $11,4 \pm 0,9$ мВ/рс

(рисунок 39 а) и (19 ± 3) - (25.4 ± 0.6) мВ/рС (рисунок 39 б, в), соответственно. Вероятно, при малой концентрации PEDOT необменная сорбция сульфаниламидов облегчается, а доступность сульфогрупп мембраны для катионов снижается. Это обусловлено повышением диффузионной проницаемости образцов и появлением дополнительных центров связывания сульфаниламидов в виде протоноакцепторных атомов серы (взаимодействие с сульфониамидной группой) и π -сопряженной системы (взаимодействие с бензольным кольцом) допанта.

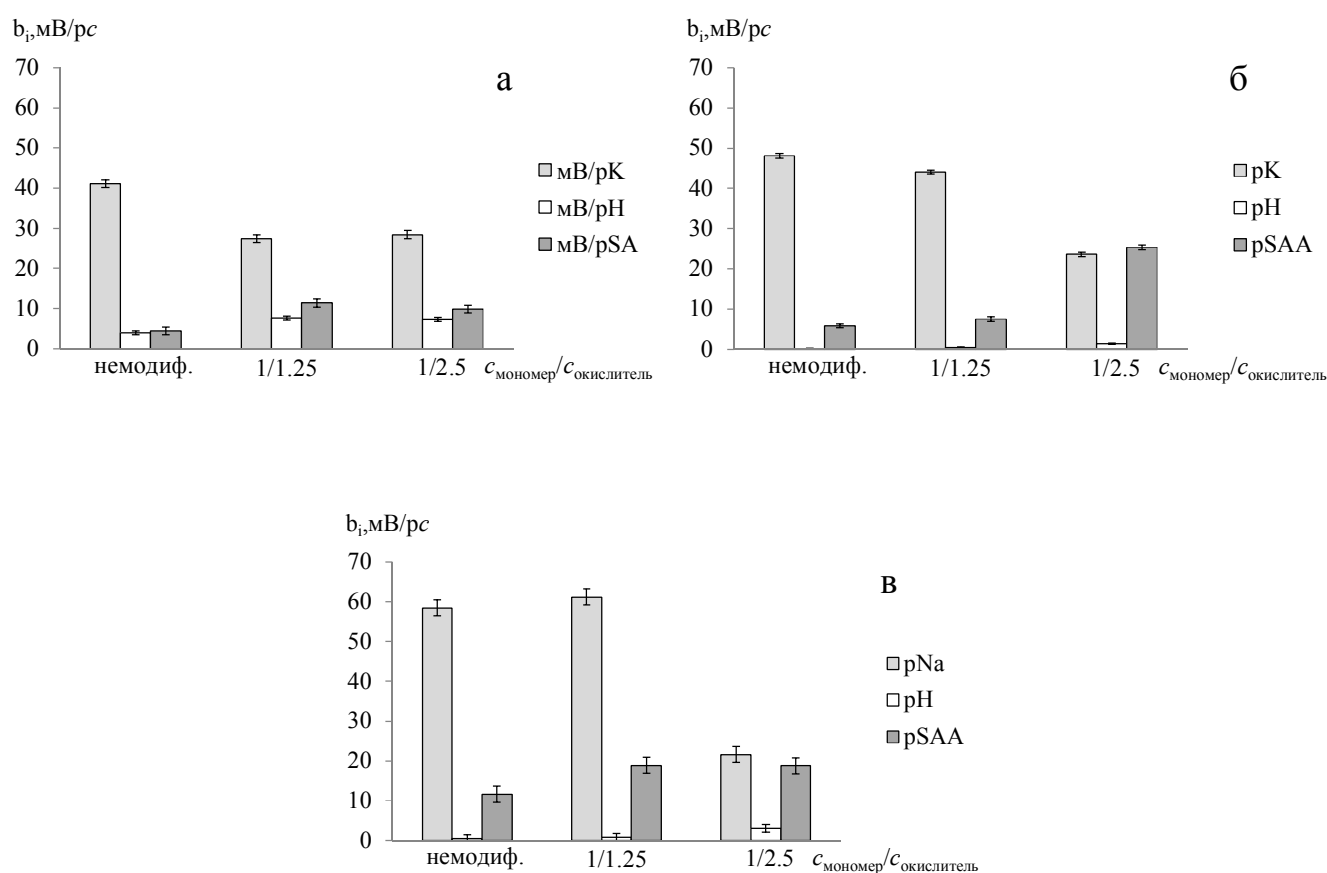


Рисунок 39. Коэффициенты чувствительности (b_i , мВ/рС) ПД-сенсоров на основе мембран Nafion/PEDOT(0.002 M)-{II} к катионам и анионам в водных растворах SA+KOH (а), SAA+KOH (б) и SAA+NaOH (в)

Увеличение концентрации PEDOT в мембранах по-разному влияет на перекрестную чувствительность ПД-сенсоров в зависимости от типа минерального иона, присутствующего в исследуемых растворах. В растворах обоих сульфаниламидов, содержащих KOH, наблюдается рост чувствительности

ПД-сенсоров к ионам K^+ и ее снижение к органическим анионам до значений, соизмеримых с погрешностями их оценки, при использовании образцов Nafion/PEDOT(0,01 M, 1/1,25)-{II} и Nafion/PEDOT(0,01 M, 1/2,5)-{II}. Тогда как присутствие в исследуемых растворах катионов другого сорта (Na^+) нежели исходная ионная форма мембран (K^+) способствует одновременному росту чувствительности ПД-сенсоров, как к катионам Na^+ , так и к анионам сульфетамида (до $42,8 \pm 1,2$ мВ/рс) для данных образцов. Это может быть обусловлено сопряженным переносом ионов Na^+ и анионов сульфетамида в мембрану за счет наличия водородных связей между их гидратными оболочками.

Массивы ПД-сенсоров с различным соотношением чувствительности к определяемым ионам использованы для определения действующих и вспомогательных компонентов в препаратах местных анестетиков и сульфетамида с погрешностью не выше 11% (таблицы 15 и 16). В отличие от известных потенциометрических и вольтамперометрических сенсоров для определения местных анестетиков и сульфетамида в фармацевтических препаратах предложенный способ не требует коррекции рН и специальной подготовки проб препарата и сенсоров к анализу, а также время жизни мембран предложенных сенсоров значительно выше.

Таблица 15. Результаты анализа растворов для инъекций “Новокаин” (ОАО “Дальхимфарм”) с помощью ПД-сенсора на основе мембраны Nafion/PEDOT (0.002M, 1/2.5)-{II} и “Маркаин® Спинал” (AstraZeneca AB) с помощью массива ПД-сенсоров на основе мембран Nafion-117 и Nafion/PEDOT (0.002M, 1/1.25)-{II} ($n = 5, P = 0.95$)

Препарат / действующее вещество ХНCl	“Новокаин” / ProHCl	“Маркаин® Спинал” / ВupHCl
рН (раствор препарата*)	$6,0 \pm 0,5$	$5,52 \pm 0,14$
$c(XH^+)$, М (раствор препарата)	$(1,46 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	$(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
$c(Na^+)$, М (раствор препарата)	-	$(2,91 \pm 0,09) \cdot 10^{-3}$
$c(XHCl)$, мг/мл (препарат)	$19,9 \pm 1,0$	$5,5 \pm 1,7$
$c(NaCl)$, мг/мл (препарат)	-	$8,5 \pm 0,5$
$s_r(XH^+)$, %	6	13
$s_r(Na^+)$, %	-	3
Относит. погр. (XHCl), %	0,4	11
Относит. погр. (NaCl), %	-	6

*для потенциометрического анализа растворы препарата разбавляли деионизованной водой в 50 раз

Таблица 16. Результаты анализа препаратов “Сульфацил натрия” (капли глазные) с помощью массива ПД-сенсоров на основе мембран Nafion-117 и Nafion/PEDOT (0,002 М, 1/2,5)-{II} ($n = 5$, $P = 0,95$)

Производитель	ООО “Гротекс”		ФГУП “Московский эндокринный завод”	
	Спектро-фотометрия	Массив ПД-сенсоров	Спектро-фотометрия	Массив ПД-сенсоров
pH (раствор препарата*)	-	6,89±0,04	-	6,88±0,04
$c(\text{SAA}^-)$, М (раствор препарата)	$(8,9\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	$(1,69\pm 0,12)\cdot 10^{-3}$	$(8,15\pm 0,08)\cdot 10^{-5}$	$(1,74\pm 0,06)\cdot 10^{-3}$
$c(\text{Na}^+)$, М (раствор препарата)	-	$(1,62\pm 0,11)\cdot 10^{-3}$	-	$(1,78\pm 0,05)\cdot 10^{-3}$
$s_r(\text{SAA}^-)$, %	9	5	3	3
$s_r(\text{Na}^+)$, %	-	4	-	2
$c(\text{сульфацетамид натрия})$, мг/мл	210±8	199±15	193±2	206±7
Относит, погр., %	5	0,5	4	3

*для потенциометрического анализа растворы препарата разбавляли деионизованной водой в 500 раз, для спектрофотометрического анализа – в 10 000 раз.

3.2.2. Композиционные гетерогенные мембранные материалы

3.2.2.1. Мембранные материалы на основе МФК или RALEX и оксида циркония с функционализированной поверхностью

На рентгенограммах полученных мембранных материалов на фоне гало в области 13-35° присутствуют также пики при 21,6 и 24,0°, соответствующие рефлексам (110) и (200) полиэтилена (рисунок 40 1,2) [166]. Как и в случае модифицированных оксидами циркония мембран МФ-4СК, полученные материалы на основе МФК рентгеноаморфны.

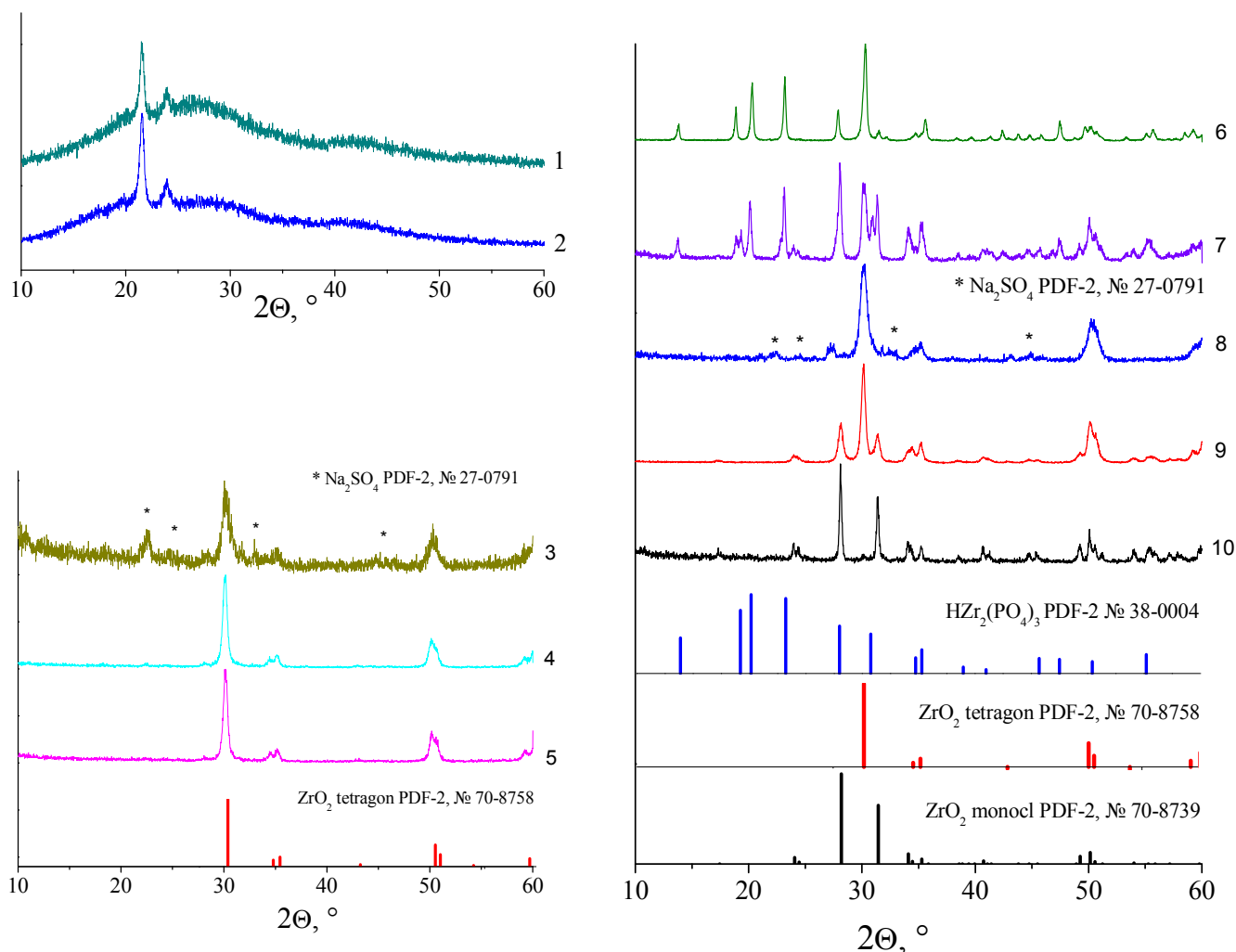


Рисунок 40. Рентгенограммы мембран МФК-Zr_1P (1) и МФК (2), а также остатков отожжённых при 800°C мембран: RALEX-Zr_1S (3), RALEX-Zr_0,2S (4) и RALEX-Zr (5), МФК-Zr_1P (6), МФК-Zr_0,2P (7), МФК-Zr_1S (8), МФК-Zr_0,2S (9), МФК-Zr (10)

На рентгенограммах остатков композиционных мембран на основе МФК, полученных после высокотемпературного отжига при 800°C, наблюдаются

рефлексы как моноклинной (PDF-2, № 70-8739), так и тетрагональной (PDF-2, №70-8758) модификаций ZrO_2 (рисунок 40 6-10). При этом в случае остатка мембраны МФК-Zr преобладает моноклинная фаза оксида циркония, а на рентгенограммах остатков мембранных материалов, содержащих модифицированные сульфо- и фосфорнокислотными группами оксиды циркония, оксид циркония представлен преимущественно рефлексами тетрагональной модификации ZrO_2 . Кроме того, для образцов, модифицированных фосфорнокислотными группами (рисунок 40 6, 7) присутствует также кислый фосфат циркония (PDF-2, № 38-0004). Рентгенограммы остатков композиционных мембран на основе RALEX представлены рефлексами тетрагональной модификации оксида циркония (рисунок 40 3-5),

Повышение симметрии диоксида циркония может быть связано с искажением поверхностных слоев оксида в результате введения $-SO_3H$ -групп. Увеличение доли высокосимметричной тетрагональной модификации в мембранах RALEX связано с более низким содержанием оксидов (таблица 17) и, следовательно, более высокой степенью сульфирования (более высокое отношение количества мембранных $-SO_3H$ -групп к оксиду циркония). Основная часть частиц диоксида циркония, первоначально образовавшаяся в порах ионообменной мембраны размером не более 5 нм, агрегируется и увеличивается в размерах за счет рекристаллизации при повышении температуры. Чем ниже содержание допанта, тем больше длина диффузионного пути от одной частицы диоксида циркония к другой. Кроме того, частицы диоксида циркония могут захватывать сульфатные группы со своей поверхности и SO_3H -группы мембраны. Такие большие анионы с симметрией, отличной от диоксида циркония, остаются на поверхности частиц, значительно ограничивая возможность их срастания. Мелкие частицы обычно более неупорядочены и, следовательно, образуют более симметричные фазы, Это подтверждается данными РФА (увеличение ширины линии дифрактограммы и уменьшение размера частиц) (рисунок 40).

Следует также отметить, что на рентгенограммах остатков образцов МФК-Zr_1S и RALEX-Zr_1S присутствуют также рефлексы сульфата натрия (PDF-2, № 27-0791) (рисунок 40 5, 8), наличие которого, видимо, обусловлено недостаточной степенью отмывки мембран от ионов натрия перед высокотемпературным отжигом.

По данным термогравиметрии (таблица 17) количество оксида циркония в полученных гибридных мембранах на основе МФК и RALEX достигает 15 и 10% соответственно, что значительно больше, чем в образцах на основе гомогенных мембран МФ-4СК (таблица 8). При этом тенденции в изменении содержания допанта такие же и обусловлены теми же причинами, что и в случае гомогенных мембран. В случае RALEX максимальное количество допанта содержится в мембранах с немодифицированным оксидом циркония, что коррелирует с данными электронной микроскопии, В случае МФК, для которой были получены образцы, модифицированные сульфо- и фосфорнокислотными группами, максимальное содержание допанта наблюдается в образцах МФК-Zr_0,2P и МФК-Zr_1P.

Таблица 17. Содержание допанта ($\omega(\text{ZrO}_2)$), влагосодержание ($\omega(\text{H}_2\text{O})$) и ионообменная ёмкость протонной формы композиционных мембран на основе мембранной фольги и RALEX

Образец	$\omega(\text{ZrO}_2), \pm 0,2\%$	$\omega(\text{H}_2\text{O}), \pm 2\%$	ИОЕ $\pm 0,05$, ммоль/г
МФК	-	46	1,3
МФК-Zr	15,2	28	0,8
МФК-Zr_0,2P	24,0	33	1,0
МФК-Zr_1P	24,2	37	1,0
МФК-Zr_0,2S	14,3	30	0,9
МФК-Zr_1S	1,1	43	1,2
RALEX	-	36	1,3
RALEX-Zr	9,7	28	1,0
RALEX-Zr_0,2S	6,2	29	1,1
RALEX-Zr_1S	1,4	33	1,3

Закономерности изменения влагосодержания, содержания допанта и ионообменной ёмкости у гетерогенных и гомогенных мембран схожи (таблицы 8 и 17). Однако в случае гетерогенных мембран падение влагосодержания и ИОЕ выражено в большей степени и обработка серной кислотой или дигидрофосфатом натрия не приводит к возвращению свойств к исходным значениям (таблица 17).

Скорее всего, это связано с большим содержанием допанта в гетерогенных мембранах.

Аналогично материалам на основе МФ-4СК, ИК-спектры полученных композиционных мембран, содержащих модифицированный сульфогруппами оксид циркония, практически идентичны ИК-спектру исходной мембраны за счет перекрытия полос, соответствующих сульфогруппам мембраны и сульфатированному диоксиду циркония. В ИК-спектре ZrO_2 , обработанного 0,2 М H_2SO_4 *ex situ* и отожженного при 800° С, присутствуют полосы около 1200 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связи S-O (рисунок 41). Это указывает на наличие сульфогрупп на поверхности ZrO_2 , следовательно, обработка серной кислотой эффективна для получения сульфированного диоксида циркония. После отжига при 800°С в ИК-спектрах остатка мембран МФК-Zr и МФК-Zr_0,2S в области 1200 cm^{-1} эти полосы также присутствуют, Однако их интенсивность ниже для остатка мембраны МФК-Zr. Интенсивность полос колебаний сульфогрупп увеличивается после обработки мембраны МФК-Zr серной кислотой. Аналогичная ситуация и с композитными мембранами на основе RALEX. На основании этих данных можно сделать вывод, что основная часть сульфогрупп на поверхности диоксида циркония в мембранах на основе МФК и RALEX образуется после обработки серной кислотой.

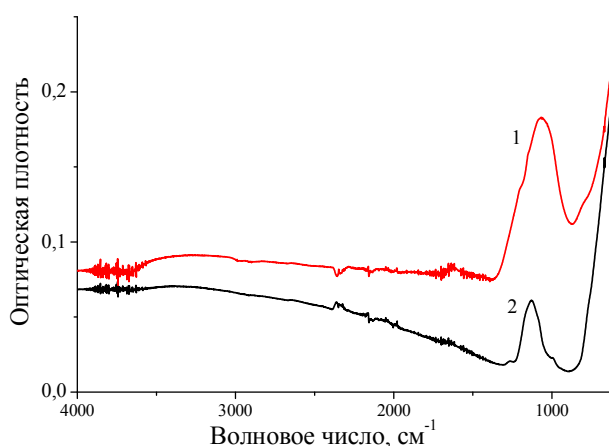


Рисунок 41. ИК-спектры отожженных при 800°С оксида циркония, обработанного 0,2 М серной кислотой *ex situ*, (1) и остатка композиционной мембраны МФК-Zr_0,2S (2)

На СЭМ-изображениях поперечных сечений композиционных мембран на основе МФК и RALEX видны полимерные матрицы с включениями частиц

допанта (рисунок 42). Крупные (5-20 мкм) частицы диоксида циркония локализуются в макропорах мембраны.

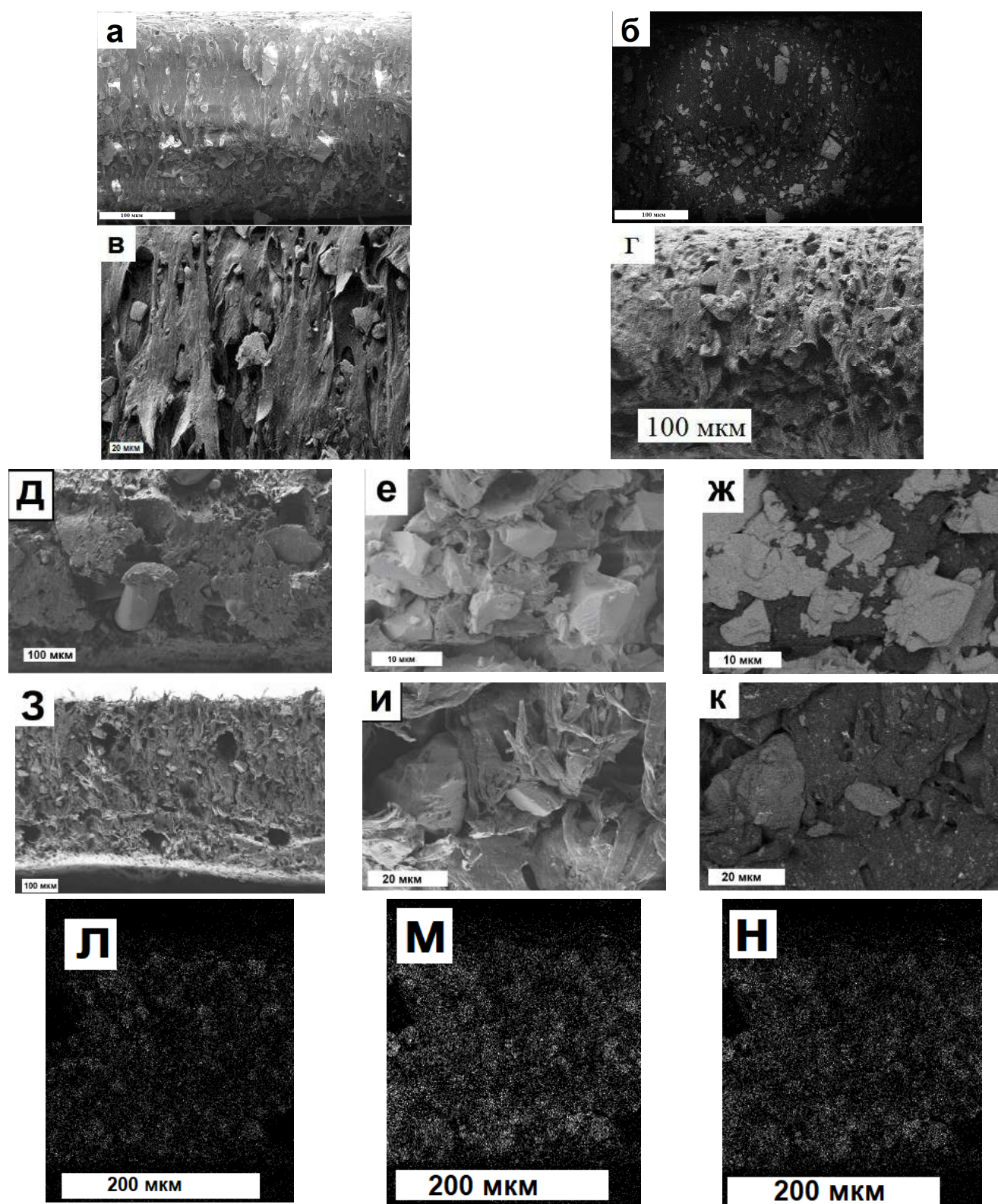


Рисунок 42. СЭМ-изображения среза мембран МФК-Zr (а, б), МФК-Zr_0,2S (в), МФК-Zr_0,2P (г), RALEX-Zr (д-ж), RALEX-Zr_1S (з-к) во вторичных (а, в-е, з, и) и отраженных (обратно-рассеянных) электронах (б, ж, к) и карты распределения элементов S (л), Zr (м), P (н) по толщине мембраны МФК-Zr_0,2P по данным рентгеноспектрального микроанализа

На микрофотографиях композитных мембран на основе RALEX видны армирующие нити или отверстия, образовавшиеся после их удаления (рисунок 42 д, з). Для образцов МФК-Zr_0,2P и МФК-Zr_1P на фотографиях видно, что распределение допанта по толщине равномерное (рисунок 42 л-н). Размер частиц диоксида циркония в композиционных мембранах на основе RALEX немного больше, чем в аналогичных материалах на основе мембранной фольги. Вероятно, это связано с более крупными макропорами, которые возникают из-за наличия армирующих волокон и, следовательно, приводят к менее плотной структуре. Можно отметить, что размер и количество частиц диоксида циркония значительно уменьшаются после обработки мембраны 1M серной кислотой (рисунок 42 в, з-к).

В то же время на СЭМ-микрофотографиях остатка после отжига мембран при 800° С наблюдается смесь как крупных (5-20 мкм), так и мелких (100-400 нм) агломератов частиц (рисунок 43). Последние в случае сульфированного оксида циркония образованы частицами почти сферической формы со средним диаметром 10-20 нм (рисунок 43 в). Эти частицы образуются за счет агломерации и рекристаллизации ZrO_2 , локализованного в нанопорах мембран. Согласно EDX-анализу и изображениям в отраженных электронах, состав крупных и мелких частиц в случае образцов, содержащих необработанный и обработанный серной кислотой оксид циркония, практически идентичен. На микрофотографиях остатков мембран МФК-Zr_0,2P (рисунок 43 г) и МФК-Zr_1P присутствуют мелкие частицы двух видов, существенно отличающихся по морфологии, одна из которых аналогична морфологии оксида циркония, полученного при сжигании мембраны МФК-Zr. На основании данных рентгенофазового анализа можно заключить, что мелкодисперсные частицы, покрывающие ZrO_2 , представляют собой фосфат циркония. Таким образом, при прокаливании этих образцов происходят процессы кристаллизации, сопровождающиеся фазовым распадом и поверхностные слои оксида циркония формируют мелкодисперсную фазу фосфата циркония, а внутренние части, срастаясь, формируют крупные кристаллы ZrO_2 .

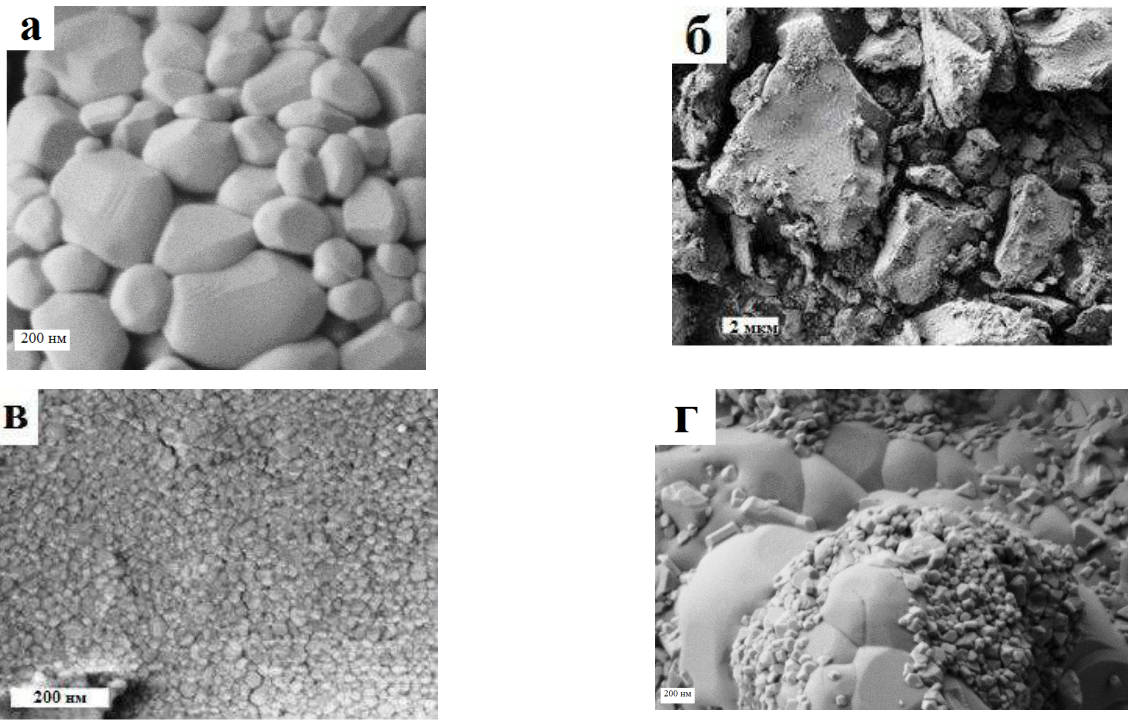


Рисунок 43. СЭМ-изображения остатков композиционных мембран МФК-Zr (а), МФК-Zr_0,2S (б, в), МФК-Zr_0,2P (г) после отжига при 800 °С на воздухе,

Сравнивая данные СЭМ и рентгеновской дифракции, можно сделать вывод, что в композитных мембранах образуются частицы диоксида циркония с бимодальным распределением размеров. Более крупные частицы локализованы на поверхности и в макропорах мембраны (рисунок 42), а более мелкие – в наноразмерных порах ионообменного материала (не видны на микрофотографиях СЭМ).

Протонная проводимость почти всех полученных композиционных мембранных материалов при контакте с водой меньше или практически равна проводимости исходных мембран во всем исследуемом температурном интервале (рисунок 44), что коррелирует с изменением влагосодержания мембран и концентрации носителей, которую можно оценить по ионообменной ёмкости. При этом в случае гибридных материалов на основе мембранной фольги уменьшение проводимости при введении немодифицированного оксида циркония значительно более выражено (падение почти на порядок). Проводимость образцов МФК-Zr_1S и RALEX-Zr_1S оказалась выше, чем для соответствующих исходных мембран (рисунок 44), что коррелирует с более высокими величинами коэффициентов взаимной диффузии для этих образцов (таблица 18). Скорее всего, это повышение обусловлено ростом размера связывающих поры каналов.

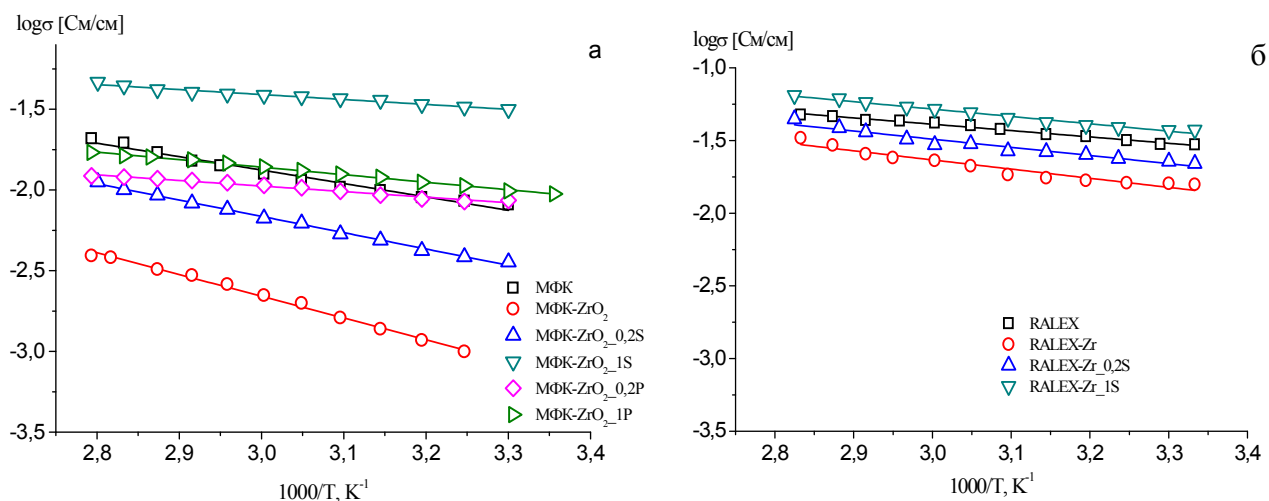


Рисунок 44. Зависимости проводимости от температуры для композиционных мембран на основе МФК (а) и RALEX (б) в контакте с водой

Величины диффузионной проницаемости и взаимной диффузии катионов водорода и натрия приведены в таблице 18. Для композиционных мембран МФК-Zr и RALEX-Zr можно отметить уменьшение величин коэффициентов взаимной диффузии и, соответственно, скорости транспорта катионов по сравнению с исходной мембраной. Данный эффект обусловлен меньшими величинами влагосодержания, ИОЕ и, соответственно, концентрации носителей и более выражен для гибридных мембран на основе мембранной фольги. После обработки образцов серной кислотой и дигидрофосфатом натрия величины коэффициентов взаимной диффузии $D(HCl/NaCl)$ увеличиваются вместе с ростом ионообменной ёмкости и влагосодержания. При этом для образцов МФК-Zr_1S и RALEX-Zr_1S величины коэффициента взаимной диффузии даже превышают значения для немодифицированных мембран, что свидетельствует о повышении катионной подвижности и коррелирует с данными по ионной проводимости.

Скорость транспорта хлорид-ионов как в кислой, так и в нейтральной среде уменьшается почти для всех полученных композиционных мембран (таблица 18). Это связано с тем, что введенные частицы оксида циркония располагаются в порах и вытесняют из них в первую очередь электронейтральный раствор, понижая концентрацию анионов в мембране и замедляя их перенос. В случае модифицированного оксида циркония, на его поверхности за счёт диссоциации сульфогрупп и сорбции катионов из раствора образуется двойной электрический

слой, аналогичный расположенному у стенок пор и направленный навстречу ему. Это определяет дальнейшее понижение концентрации анионов и скорости их переноса в мембране в результате допирования сульфированным оксидом циркония (таблица 18). Напротив, перенос катионов осуществляется в дебаевском слое вдоль стенок пор и не уменьшается в результате допирования. Расширение каналов, лимитирующих катионный перенос в мембранах, происходит вместе с расширением пор, в которые внедряются наночастицы. В результате описанных процессов повышается и селективность ионного транспорта. Так, для мембран на основе МФК отмечено улучшение селективности более, чем в 2 раза (t_{-} уменьшаются от 0,048 для МФК до 0,024 для МФК-Zr_1S). Следует отметить, что существенный рост влагосодержания способствует повышению скорости переноса анионов в образцах МФК-Zr_1S и RALEX-Zr_1S, хотя это компенсируется ростом скорости катионного транспорта. В случае МФК-Zr_0,2 и МФК-Zr_1P в нейтральной среде практически не происходит изменений в селективности, а в кислой селективность повышается. Скорее всего, это связано с высоким содержанием допанта в этих образцах, занимающим большую часть электронейтрального раствора поры в кислой среде и, таким образом, ещё больше затрудняя перенос аниона по сравнению с немодифицированным оксидом. В то время как в нейтральной среде влагосодержание мембран меньше и больший размер частиц влияет на скорость анионного транспорта в меньшей степени.

Таблица 18. Диффузионная проницаемость (P , $\pm 0,05 \cdot 10^{-7}$ см²/с) и коэффициенты взаимной диффузии (D , $\pm 0,05 \cdot 10^{-7}$ см²/с) и числа переноса анионов (t_{-}) для композиционных мембранных материалов на основе МФК и RALEX

Образец	$P(\text{NaCl}/\text{вода})$	$P(\text{HCl}/\text{вода})$	$D(\text{HCl}/\text{NaCl})$	t_{-} (Cl ⁻ , кислая среда)	t_{-} (Cl ⁻ , нейтральная среда)
МФК	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,048	0,015
МФК-Zr	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,097	0,032
МФК-Zr_0,2S	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,098	0,020
МФК-Zr_1S	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,024	0,009
МФК-Zr_0,2P	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	0,038	0,011
МФК-Zr_1P	$7,3 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	0,021	0,013
RALEX	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,097	0,005
RALEX-Zr	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	0,099	0,008
RALEX-Zr_0,2S	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	0,055	0,007
RALEX-Zr_1S	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,080	0,005

В случае гетерогенных мембран, имеющих в своём составе макропоры, изучение газопроницаемости представляет особый научный интерес. Молекулы газов могут переноситься через полимерную матрицу, имеющую дефекты, возникающие на границах разделов фаз, или так же, как и анионы, через электронейтральный раствор, локализованный в центрах пор мембран. Поэтому тенденции изменения газопроницаемости полученных мембран могут быть аналогичны тенденциям для изменения скорости переноса анионов (диффузионной проницаемости). Действительно, наименьшей величиной проницаемостью по водороду характеризуются мембраны, допированные модифицированным оксидом циркония – МФК-Zr_0,2S (таблица 19). Кроме того, весьма наглядна разница между «обычным» и модифицированным оксидом циркония: сульфирование поверхности оксида приводит к снижению газопроницаемости в 5-6 раз (и более, чем в 10 раз по отношению к исходной мембране). Это подчеркивает, что водород переносится преимущественно через систему пор и каналов, а не через полимерную матрицу. Кроме того, при перекрытии двойных электрических слоёв у поверхности сульфированного оксида и стенок пор мембраны МФК-Zr_0,2S происходит значительное снижение газопроницаемости полученных образцов за счет более полного их вытеснения из системы пор и каналов мембраны. При этом уменьшение количества введённого в материал модифицированного оксида после обработки 1М раствором H₂SO₄ приводит к увеличению газопроницаемости почти в 3 раза. Понижение газопроницаемости наблюдалось и при модификации гомогенных мембран МФ-4СК. Газопроницаемость исходной мембраны RALEX и гибридных материалов на ее основе, характеризуется значительно большими величинами, что не позволяет провести корректную оценку влияния допирования на эту характеристику.

Таблица 19. Проницаемость по водороду композиционных мембранных материалов на основе МФК при различной температуре (см²/с) при 100% влажности.

Образец	30 °С	50 °С
МФК	$(6,09 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$	$(1,08 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
МФК-Zr	$(3,23 \pm 0,01) \cdot 10^{-7}$	$(4,99 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$
МФК-Zr_0,2S	$(5,71 \pm 0,41) \cdot 10^{-8}$	$(8,59 \pm 0,22) \cdot 10^{-8}$
МФК-Zr_1S	$(1,49 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$	$(2,19 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$

Несмотря на то, что для более толстых мембран RALEX изменение селективности при допировании несколько ниже, их селективность значительно выше (таблица 18). Это указывает на то, что эти мембраны более перспективны для применения в электродиализе. Прежде всего, представляется разумным исследовать проницаемость гибридных мембран для катионов разного заряда. Для этой цели были исследованы вольт-амперные характеристики мембран при различных скоростях вращения мембранного диска (рисунок 45).

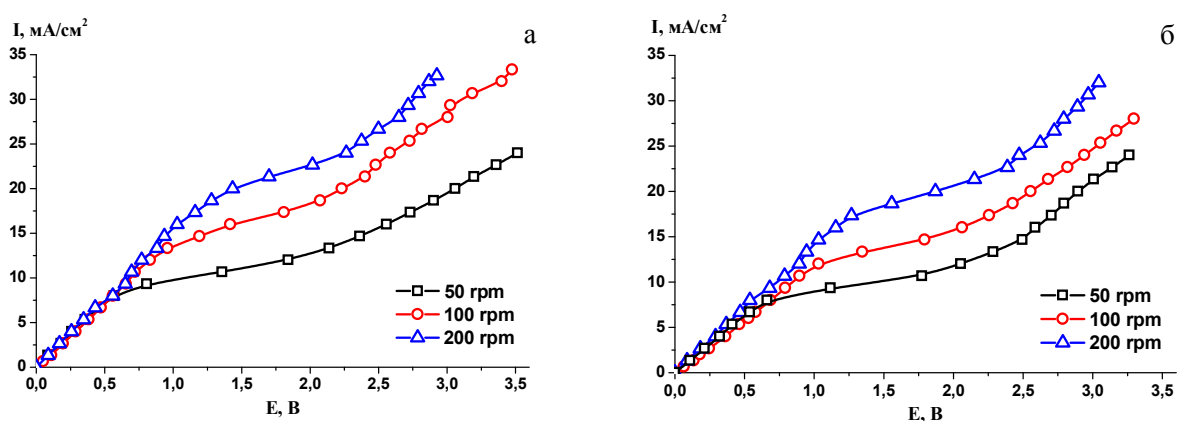


Рисунок 45. Вольт-амперные характеристики мембран RALEX (а) и RALEX-Zr (б) при различных скоростях вращения мембранного диска в растворе NaCl и CaCl₂ (общая концентрация 0,03 моль-экв/л)

Введение оксида циркония мало влияет на вид вольт-амперных кривых и предельный ток. Для мембран RALEX (а) и RALEX-Zr (б) предельный ток определяется диффузией и соответствует теории Левича [167].

Эффективные числа переноса катионов Na⁺ и Ca²⁺, парциальные токи вольт-амперных характеристик и селективная проницаемость ($P_{Ca/Na}$) полученных мембран были определены в смешанном растворе NaCl и CaCl₂ при скорости вращения диска мембраны 100 об./мин (рисунки 46 и 47).

При малых плотностях тока исследованные мембраны проявляют высокую селективность по отношению к ионам двухвалентного кальция (рисунки 46 и 47). Селективность мембраны RALEX аналогична показанной в [168]. Она значительно увеличивается (примерно на 30%) при модификации мембраны. Как уже было сказано, введение допанта приводит к вытеснению электрически нейтрального раствора из центров пор мембраны и способствует переносу

катионов в тонком дебаевском слое с высокой плотностью отрицательных зарядов. Это приводит к более интенсивному переносу двухвалентных катионов Ca^{2+} через мембрану. С увеличением плотности тока селективность снижается для всех мембран. Этот эффект может быть связан с усилением диссоциации воды и значительным уменьшением переноса ионов натрия и кальция.

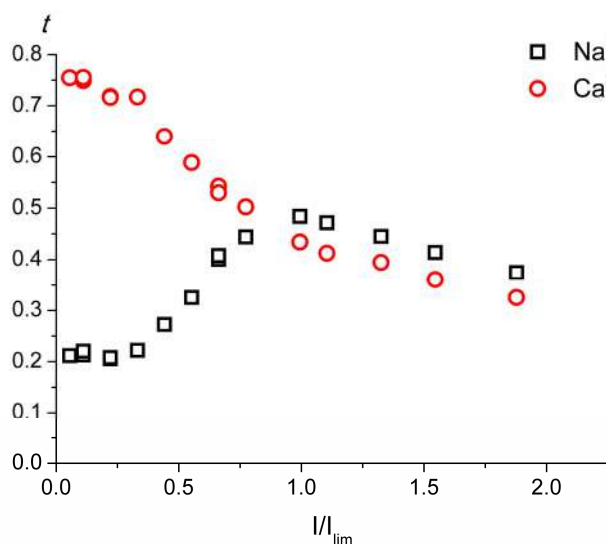


Рисунок 46. Зависимость эффективных чисел переноса от безразмерной плотности тока (i/i_{lim}) для композитной мембраны RALEX-Zr_{0,2}S в растворе NaCl и CaCl₂ (общая концентрация 0,03 моль-экв/л), Скорость вращения мембранного диска 100 об./мин

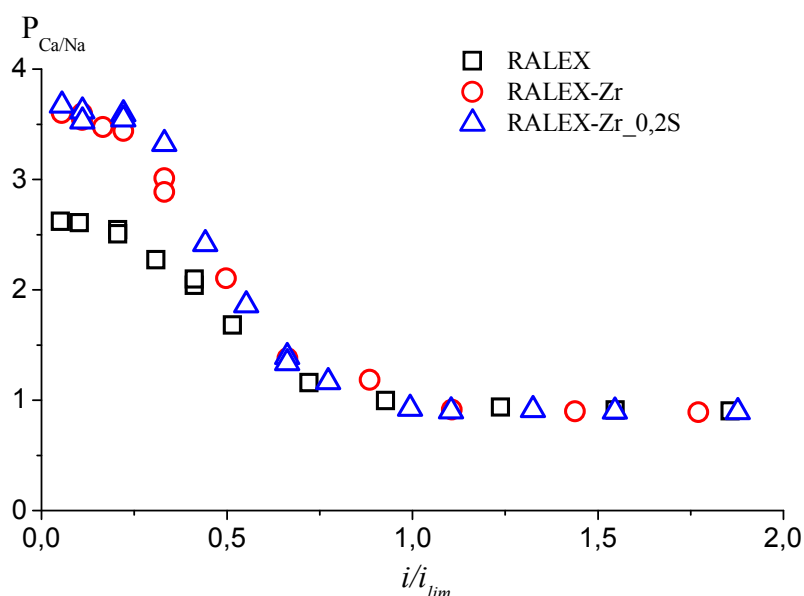


Рисунок 47. Зависимость селективной проницаемости ($P_{Ca/Na}$) от безразмерной плотности тока (i/i_{lim}) в смешанном растворе NaCl и CaCl₂ с общей концентрацией 0,03 моль-экв/л, Скорость вращения мембранного диска 100 об./мин

Для мембран, используемых в электрохимических процессах, ключевым параметром является стабильность их характеристик. Для определения

стабильности характеристик длительные испытания композитных мембран проводили при плотности тока, равной половине предельного тока (6 mA/cm^2), и скорости вращения мембранного диска 100 об/мин в течение 52 ч. Данные на рисунке 48 показывают, что использование композитных мембран в электродиализных устройствах не оказывает значительного влияния на их свойства. После длительного испытания отклонение селективной проницаемости от исходного значения не превышало 5%, что свидетельствует о стабильности полученных гибридных мембран. В связи с этим полученные композитные мембраны могут быть эффективны при электродиализном опреснении, например, для умягчения воды при малых плотностях тока.

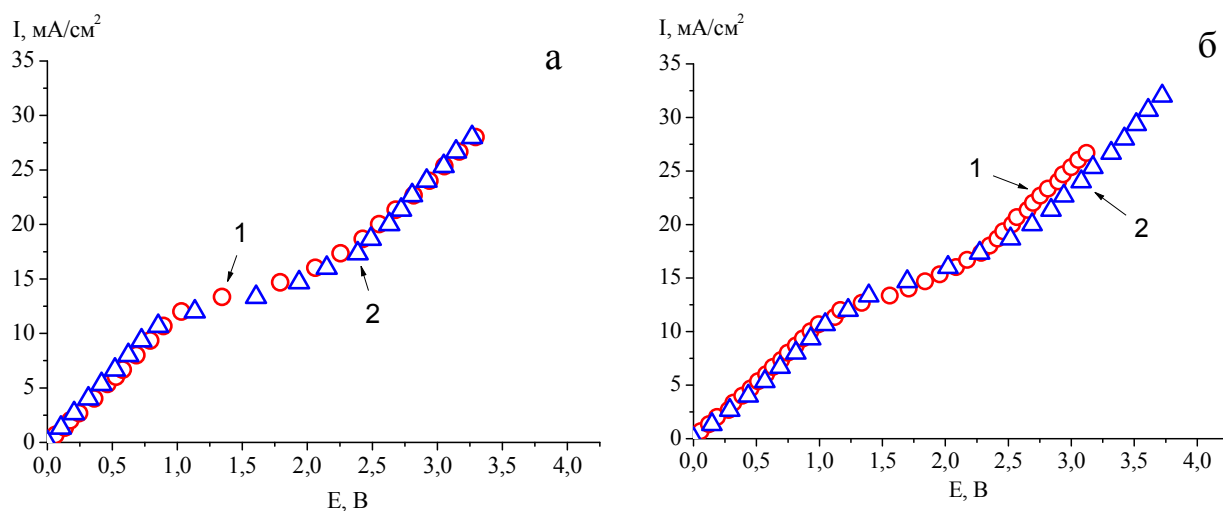


Рисунок 48. Вольт-амперные характеристики мембран RALEX-Zr (а) и RALEX-Zr_0,2S (б) до (1) и после (2) длительных испытаний при скорости вращения диска 100 об./мин в смешанном растворе NaCl и CaCl₂ с общей концентрацией 0,03 моль-экв/л,

В целом, при модификации функционализированным оксидом циркония катионообменных гетерогенных мембран наблюдается повышение проводимости и селективности транспортных процессов. Отмечено снижение газопроницаемости по водороду для образцов на основе мембранной фольги и оксида циркония, обработанного небольшой концентрацией серной кислоты. Основываясь на полученных результатах можно говорить о перспективности использования данного метода модификации для улучшения транспортных свойств катионообменных гетерогенных мембранных материалов.

3.2.2.2. Мембранные материалы на основе МФК и оксида церия с функционализированной поверхностью

Все полученные мембранные материалы на основе МФК и оксида церия рентгеноаморфны. Рефлексы на рентгенограммах остатков мембранных материалов после отжига при 800° С соответствуют таковым оксида церия (PDF-2 №34-0394) (рисунок 49), а на рентгенограммах образцов МФК-CeIV_1S (рисунок 49, 5), МФК-CeIV_1P (рисунок 49, 6) присутствуют пики сульфата натрия (PDF-2, №27-0791) и фосфата церия (PDF-2, №32-0199) соответственно. При этом у полученных из нитрата церия образцов, обработанных как серной, так и фосфорной кислотами в рентгенограммах наблюдается только пики оксида церия (CeO₂, PDF-2 №34-0394).

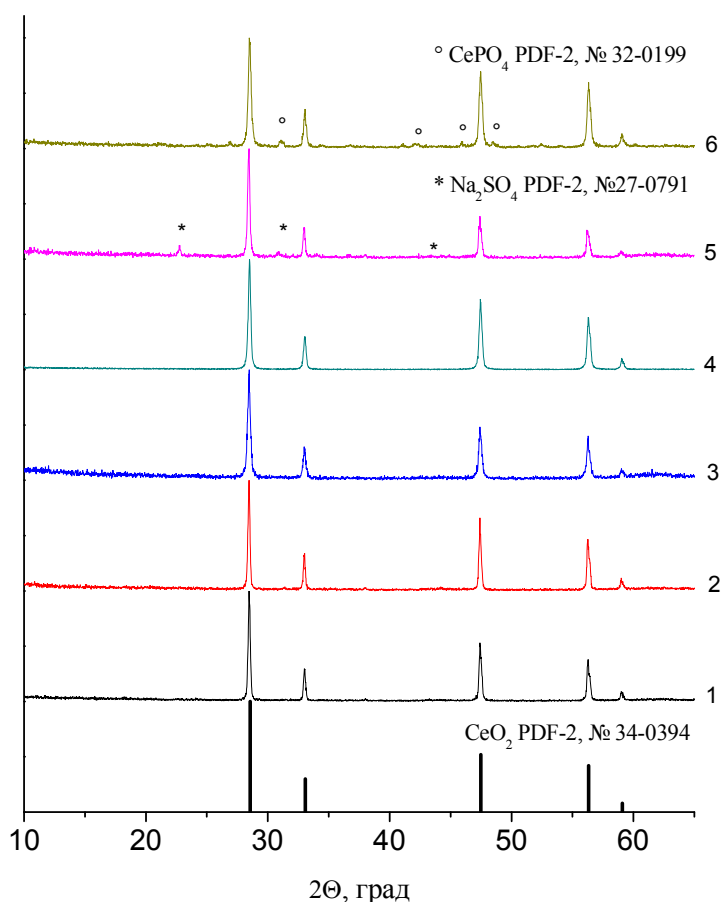


Рисунок 49. Рентгенограммы отожжённых при 800°С мембран: МФК-CeIII (1), МФК-CeIII_1S (2), МФК-CeIII_1P (3), МФК-CeIV (4), МФК-CeIV_1S (5), МФК-CeIV_1P (6)

На рисунке 50 приведены ИК-спектры образцов после отжига при 800 °С. В отличие от аналогичных образцов на основе МФ-4СК, на всех спектрах в области

950-1250 cm^{-1} присутствуют полосы, соответствующие колебаниям сульфогрупп. Скорее всего, это связано с отличиями в методиках кондиционирования гомогенных и гетерогенных мембран: последние последовательно выдерживают в растворах хлорида натрия и для перевода в протонную форму – в растворе соляной кислоты. При этом в мембране могут сохраняться остаточные ионы натрия, которые при высокотемпературном отжиге взаимодействуют с функциональными группами мембраны с образованием сульфата натрия, пики сульфогрупп которого и наблюдаются в ИК-спектрах. Для подтверждения этого предположения исходную мембрану МФК перевели в Na^+ -форму и отожгли при 800 °С. По данным РФА полученный остаток соответствует сульфату натрия, при этом полосы в его ИК-спектре совпадают с таковыми для остальных образцов (рисунок 50 4). Можно отметить, что в ИК-спектрах мембранных материалов, обработанных фосфорной кислотой, в области 900-1050 cm^{-1} на фоне колебаний сульфогрупп наблюдаются пики, характерные для фосфат-ионов (рисунок 50 2).

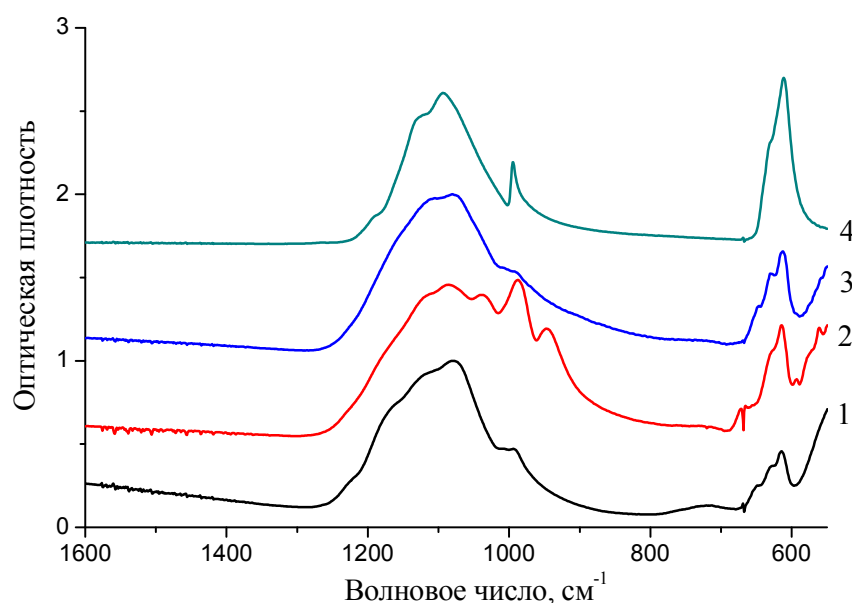


Рисунок 50., ИК-спектры мембранных материалов МФК-CeIV (1), МФК-CeIV_1P (2), МФК-CeIV (3) и МФК (в натриевой форме) (4) после отжига при 800°С

На СЭМ-микрофотографиях поперечных сечений полученных композиционных материалов хорошо видны включения крупных частиц (5-30 мкм) допанта (рисунок 51 а-е). Их размер свидетельствует о том, что они были

сформированы в макропорах мембраны, образованных между фазами инертного связующего и ионита. Обработка фосфорной и серной кислотами практически не влияет на размер частиц. На примере образцов МФК-CeIII_1HP (рисунок 51 ж), МФК-CeIV_1HP (рисунок 51 з) видно, что распределение атомов церия и, следовательно, оксида церия по толщине образцов равномерно. Причём согласно данным РСМА, содержание допанта в случае МФК-CeIV_1HP больше (массовая доля Ce = 9,7%), чем для МФК-CeIII_1HP (массовая доля Ce = 4,5%), что подтверждается данными о содержании допанта, полученными методом гравиметрии (таблица 20).

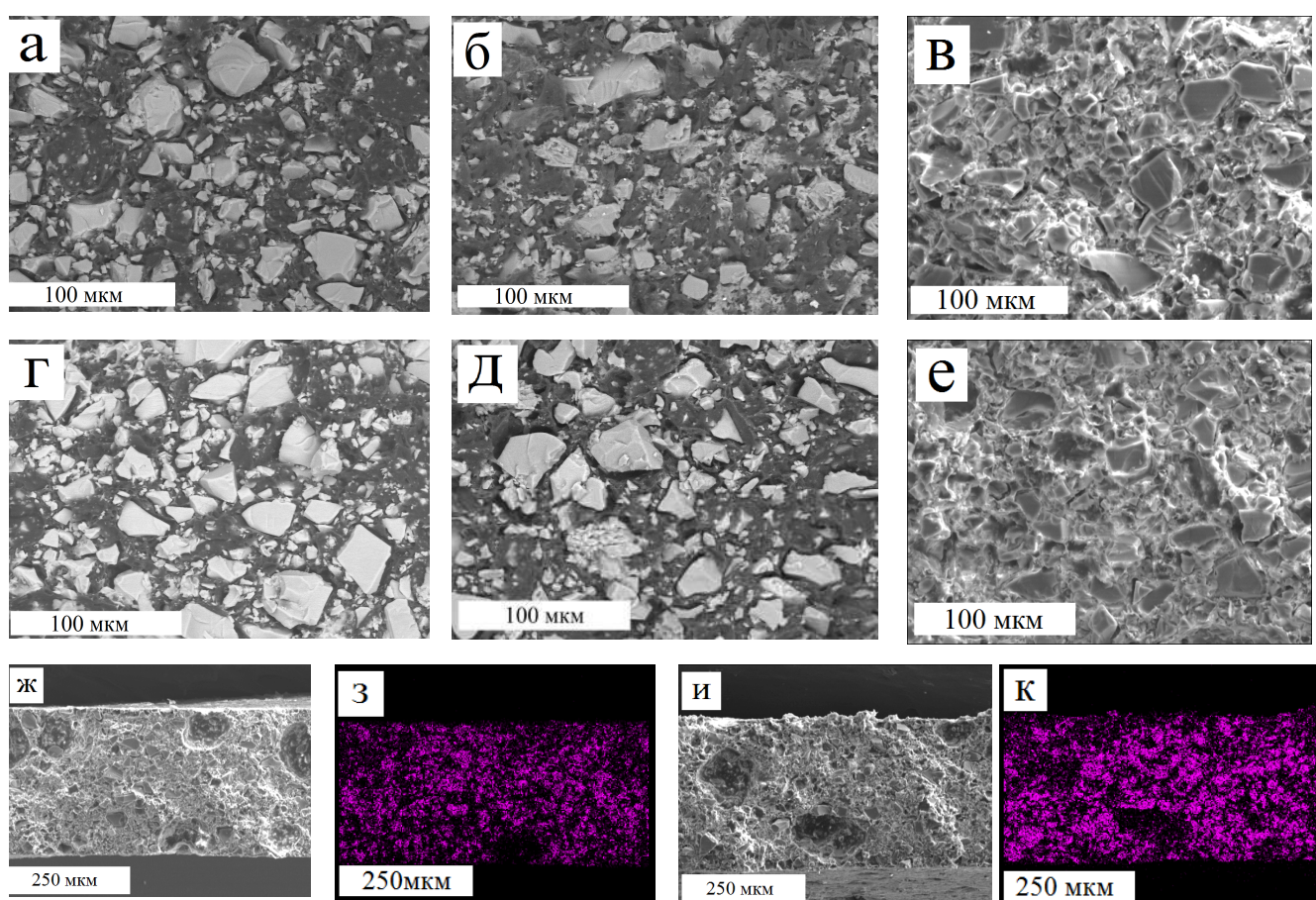


Рисунок 51. СЭМ-изображения поперечных сечений (а-е, ж, и) в обратных (а, б, г, д) и вторичных электронах (в, е) и распределение церия по толщине (ж, з) полученных композиционных мембран МФК-CeIII (а), МФК-CeIII_1HS (б), МФК-CeIII_1HP (в, ж, з), МФК-CeIV (г), МФК-CeIV_1HS (д), МФК-CeIV_1HP (е, и, к)

В таблице 20 приведены содержание допанта, влагосодержание и ионообменная ёмкость полученных материалов на основе МФК и оксидов церия с модифицированной поверхностью. Содержание допанта у материалов на основе МФК выше, чем у их аналогов на основе мембраны Nafion (таблица 10). Скорее

всего, это связано с наличием в структуре гетерогенных мембран наряду с микропорами более крупных макропор между фазами ионита и инертного компонента. Подобная разница в содержании допанта наблюдалась и для материалов, содержащих оксид циркония (таблицы 8 и 17). Кроме того, содержание допанта в материалах, полученных из церий-аммоний нитрата, выше, чем у полученных из нитрата церия. Видимо, для гетерогенных мембран концентрация прекурсора является более значимой по сравнению с гомогенными мембранами из-за наличия у гетерогенных мембран макропор. Макропоры приводят к ускорению проникновения раствора прекурсора в объем мембраны, поскольку они значительно крупнее и в них содержится меньше функциональных групп, чем в микропорах. Из-за этого природа прекурсора (в катионной или в анионной ли форме был использован прекурсор) имеет меньшее значение, чем для гомогенных мембран. В то же время большее значение будет иметь концентрация раствора прекурсора, формирующая градиент концентраций между раствором внутри пор мембраны и внешним раствором, что позволяет проникнуть по макропорам в материал тем большему количеству прекурсора, чем больше этот градиент. Это предположение подтверждается СЭМ-микрофотографиями, на которых хорошо видны частицы крупного размера, сформированные в макропорах мембраны (рисунок 51). Кроме того, в случае катионного прекурсора, распределение допанта по толщине равномерно, в отличие от мембранного материала на основе Nafion-117 (рисунок 29), что также может быть обусловлено наличием макропор в строении МФК. Большой размер и меньшее количество функциональных групп в макропорах задерживает меньшее количество ионов Ce^{3+} , не мешая диффузии прекурсора внутрь мембраны. Кроме того, из макропор прекурсор может проникать в микропоры, находящиеся вдали от поверхности материала.

Таблица 20. Содержание допанта (ω доп.), влагосодержание ($\omega \text{H}_2\text{O}$) при 95%-ной относительной влажности и ионообменная ёмкость полученных образцов гибридных мембран

Мембрана	ω доп., $\pm 0,02\%$	ИОЕ $\pm 0,02$, ммоль/г	$\omega \text{H}_2\text{O}$, $\pm 2\%$ (RH= 95%)
МФК	-	1,30	39,0
МФК-CeIII	8,3	1,21	37,6
МФК-CeIII_0,2P	8,9	1,44	37,2

МФК-CeIII_1P	9,8	1,48	36,9
МФК-CeIII_0,2S	3,8	1,40	37,7
МФК-CeIII_1S	3,2	1,45	38,7
МФК-CeIV	12,3	1,05	36,7
МФК-CeIV_0,2P	13,6	0,51	31,1
МФК-CeIV_1P	14,5	0,50	35,4
МФК-CeIV_0,2S	5,2	1,62	35,0
МФК-CeIV_1S	3,3	1,77	37,3

Для образцов гибридных материалов на основе МФК, полученных из нитрата церия, характерны те же тенденции изменения содержания допанта, как и для материалов на основе Nafion (таблица 10). Однако при этом обработка оксида церия кислотами позволяет увеличить ионообменную ёмкость. У материалов на основе МФК-CeIV при обработке фосфорной кислотой значительно растёт содержание допанта и снижается ионообменная ёмкость. Скорее всего, происходит забивание пор и их изолирование из общей системы пор и каналов с потерей возможности их участия в ионном обмене и транспорте. Обработка серной кислотой, как и в других случаях, приводит к уменьшению содержания допанта и увеличению ионообменной ёмкости.

В таблице 21 приведены коэффициенты взаимной диффузии и диффузионная проницаемость полученных материалов. Как для материалов на основе МФК-CeIII, так и для материалов на основе МФК-CeIV наблюдается тенденция снижения как катионного, так и анионного транспорта при введении в мембранную фольгу оксида церия. При обработке оксида серной кислотой в обоих случаях несколько повышаются коэффициенты взаимной диффузии и снижается диффузионная проницаемость в нейтральной среде.

При обработке фосфорной кислотой в случае МФК-CeIII происходит снижение диффузионной проницаемости в кислой и нейтральной средах и увеличение коэффициентов взаимной диффузии. Как было отмечено выше, обработка кислотами приводит к формированию вокруг частиц допанта двойного электрического слоя, причём поверхность допанта заряжена отрицательно. По этому двойному электрическому слою катионы перемещаются довольно легко, а транспорт анионов несколько затруднён. Но при больших содержаниях допанта, как в случае образцов МФК-CeIV_0,2P и МФК-CeIV_1P, по всей видимости,

происходит забивание пор допантом, что приводит к снижению скорости транспорта катионов и анионов в нейтральной среде. Скорость транспорта анионов в кислой среде повышается из-за увеличения ширины каналов вследствие растяжения пор допантом. В нейтральной среде влагосодержание мембран меньше и вместо увеличения ширины каналов может происходить их частичное забивание.

Таблица 21. Диффузионная проницаемость ($P \pm 0,05 \cdot 10^{-7}$ см²/с) и коэффициенты взаимной диффузии ($D \pm 0,05 \cdot 10^{-7}$ см²/с)

Мембрана	P (HCl/H ₂ O)	P (NaCl/H ₂ O)	D (HCl/NaCl)
МФК	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
МФК(CeIII)	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
МФК(CeIII_0,2P)	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
МФК(CeIII_1P)	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
МФК(CeIII_0,2S)	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
МФК(CeIII_1S)	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
МФК(CeIV)	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$
МФК(CeIV_0,2P)	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$
МФК(CeIV_1P)	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$
МФК(CeIV_0,2S)	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
МФК(CeIV_1S)	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$

Данные по ионной проводимости полученных материалов в контакте с водой при различных температурах приведены на рисунке 52. Введение оксида церия приводит к снижению проводимости, а дальнейшая обработка серной кислотой — к её повышению. При этом в случае МФК-CeIII обработка фосфорной кислотой незначительно увеличивает проводимость, а в случае МФК-CeIV приводит к её снижению, что, как и уменьшение коэффициентов взаимной диффузии, может быть связано с высоким содержанием допанта в материалах. Кроме того, в случае серии CeIV увеличение проводимости образцов, модифицированных сульфогруппами, выражено в большей степени. Скорее всего, это связано с достаточно высоким влагосодержанием и ИОЕ, превышающей ИОЕ исходной мембраны.

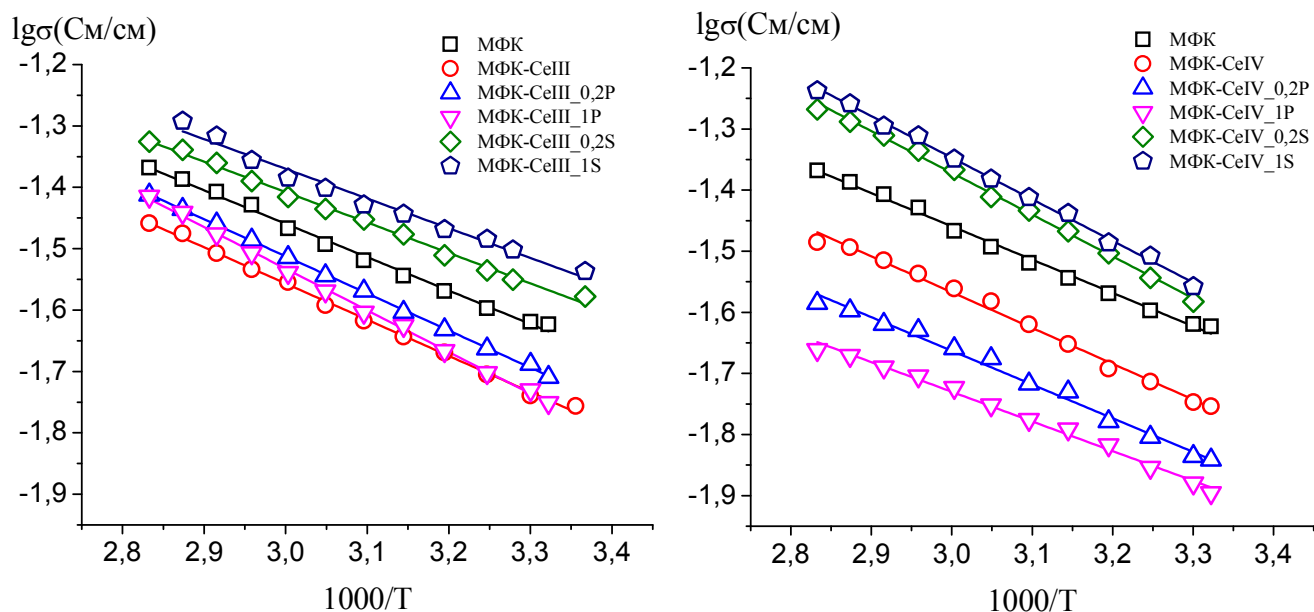


Рисунок 52. Проводимость в контакте с водой полученных материалов на основе МФК и функционализованного оксида церия

Полученные данные свидетельствуют о том, что с помощью повышения кислотности поверхности оксида церия, вводимого в мембрану, можно получить мембранные материалы с повышенной ионной проводимостью, а также повышенной скоростью и избирательностью катионного транспорта.

4. Выводы

1. Получены и охарактеризованы оксиды циркония и церия с модифицированной сульфо- или фосфорнокислотными группами поверхностью. На примере оксида церия показано, что модификация фосфорнокислотными группами позволяет значительно уменьшить размер частиц и проводимость полученных образцов.

2. Введение функционализированного оксида циркония в матрицу как гомогенных, так и гетерогенных мембран приводит к увеличению проводимости и селективности полученных материалов. В случае гомогенных мембран наибольшие значения проводимости и селективности демонстрирует образец МФ-4СК-Zr_1P. Среди гетерогенных мембран образцы МФК-Zr_1S и RALEX-Zr_1S характеризуются максимальной проводимостью. Наибольшей селективностью среди материалов на основе МФК обладает образец МФК-Zr_0,2S. Мембранные материалы на основе RALEX и оксида циркония показали повышение селективности к ионам кальция на 30%.

3. Введение функционализированного оксида церия в мембрану Nafion-117 приводит к увеличению проводимости при 30% относительной влажности у образцов, полученных из сульфосодержащих прекурсоров, и N-CeIV_1P, а также снижению газопроницаемости на 10-20%. Показана эффективность использования полученных материалов в составе мембранно-электродного блока топливного элемента.

4. Введение функционализированного оксида церия в матрицу гетерогенных мембран МФК приводит к увеличению селективности полученных образцов и, в случае обработки серной кислотой, к увеличению проводимости.

5. Изучены процессы полимеризации EDOT в матрице мембраны Nafion-117. Показано, что на степень окисления PEDOT в первую очередь влияет последовательность обработки мембраны. Полученные образцы обладают повышенной проводимостью и пониженной газопроницаемостью по сравнению с исходной мембраной. Благодаря этому удалось добиться существенных улучшений характеристик мембранно-электродного блока ТЭ. ПД-сенсоры на

основе полученных образцов обладают высокой чувствительностью к местным анестетикам и сульфациламиду, высоким временем жизни, низкой погрешностью (до 11%) и для своей работы не требуют корректировки pH и специальной подготовки проб к анализу (в отличие от известных потенциометрических и вольтамперометрических сенсоров).

5. Список цитируемой литературы

1. Gittleman C. S., Coms F. D., Lai Y.-H. Membrane durability: physical and chemical degradation. In Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation. Eds.: Matthew, M., Emin Caglan, K., Veziroglu, T. N.. Academic Press: Boston. 2012
2. Connolly D.J., Gresham W.F. Pat. 3282875 USA. 1966
3. Vo D.C.T., Nguyen M.D.T., Kim D. Dual sulfonated poly(arylene ether ketone) membrane grafted with 15-crown-5-ether for enhanced proton conductivity and anti-oxidation stability // Mol. Syst. Des. Eng. 2019. Vol. 4, P. 901–911
4. Danilczuk M., Schlick S., Coms F. Degradation mechanism of perfluorinated membranes. In The Chemistry of Membranes Used in Fuel Cells: Degradation and Stabilization. Ed.: S. Schlick. 2018. P. 19–53.
5. Shi W., Baker L.A. Imaging heterogeneity and transport of degraded Nafion membranes // J. RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 99284–99290
6. Zaton M., Roziere J., Jones D. Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review // Sustain Energy Fuels. 2017. Vol. 1. P. 409–438
7. Zhao Y.-Y., Yamaguchi M., Tsuchida E., Choe Y.-K., Ikeshoji T. DFT studies of perfluorosulfonic acid ionomer degradation in fuel cells // J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces. 2018. Vol. 122. P. 20135–20143
8. Kusoglu A., Weber A. Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. Chemical Reviews. 2017. Vol. 117, №3. P. 987-1104
9. Лихоманов В.С., Примаченко О.Н., Иванчев С.С. Термодинамические свойства воды в перфторированных мембранах типа Nafion и Aquivion, полученных методом эмульсионной полимеризации // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, № 9. С. 1323-1328
10. Malek A., Sadeghi E., Jankovic J., Eikerling M., Malek K. Aquivion Ionomer in Mixed Alcohol–Water Solution: Insights from Multiscale Molecular Modeling // J. Phys. Chem. C. 2020. Vol. 124. P. 3429–3438

-
11. Zhang N., Liu Z., Ruan X., Yan X., Song Y., Shen Z., Wu X., He G. Molecular dynamics study of confined structure and diffusion of hydrated proton in Hyfion perfluorosulfonic acid membranes // *Chem. Eng. Sci.* 2017. Vol. 158. P. 234–244
12. Qian P., Wang H., Jiang Y., Zhou Y., Shi H. High-performance composite membrane based on synergistic main-chain/side-chain proton conduction channels for the vanadium redox flow battery // *J. Mater. Chem. A.* 2021. Vol. 9. P. 4240-4252
13. Li T., Shen J., Chen G., Guo S., Xie G. Performance Comparison of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Nafion and Aquivion Perfluorosulfonic Acids with Different Equivalent Weights as the Electrode Binders // *ACS Omega.* 2020. Vol. 5, № 28. P. 17628–17636
14. Ярославцев А.Б. , Никоненко В.В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение// *Российские нанотехнологии.* 2009. Т. 4, №3. С. 44
15. Maier M., Smith K., Dodwell J., Hinds G., Shearing P. R., Brett D. J. L. Mass transport in PEM water electrolyzers: A review // *International Journal of Hydrogen Energy.* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.013>
16. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes// *Journal Membrane Science.* 1983. Vol. 13. P. 307
17. Bisht S., Balaguru S., Ramachandran S. K., Gangasalam A., Kweon J. Proton exchange composite membranes comprising SiO₂, sulfonated SiO₂, and metal–organic frameworks loaded in SPEEK polymer for fuel cell applications // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. V. 138. P. e50530.
18. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volfkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2017. V. 246. P. 196-216
19. Юрова П.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Влияние на транспортные свойства катионообменных мембран МК-40 модификации

перфторсульфополимером и оксидом церия // Электрохимия. 2020. Т. 56, № 6. С. 568-573.

20. Saito M., Arimira N., Hayamizy K., Okada T. Mechanisms of Ion and Water Transport in Perfluorosulfonated Ionomer Membranes for Fuel Cells// J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, №41. P. 16064-16070

21. Prykhodko Y., Fatyeyeva K., Hespel L., Marais S. Progress in hybrid composite Nafion®-based membranes for proton exchange fuel cell application // Chemical Engineering Journal . 2021. Vol. 409. P. 127329

22. Юрова П.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Мембр. и мембр. техн. 2018. Т. 8, № 6. С. 423–433

23. Thangarasu S., Oh T. H., Progress in poly(phenylene oxide) based cation exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries applications // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46, № 77. P. 38381-38415

24. www.mega.cz

25. Vasil'eva V.I., Pismenskaya N.D., Akberova E.M., Nebavskaya K. A. Effect of thermochemical treatment on the surface morphology and hydrophobicity of heterogeneous ion-exchange membranes // Rus. J. Phys. Chem. A. 2014. Vol. 88. P. 1293–1299

26. Nasef M.M., Gürsel S.A., Karabelli D., Güven O. Radiation-grafted materials for energy conversion and energy storage applications // Prog. Polym. Sci. 2016. Vol. 63. P. 1–41

27. Nasef M.M., Güven O. Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions // Prog. Polym. Sci. 2012. Vol. 37. P. 1597–1656.

28. Cao D., Cao Z., Wang G., Dong X., Dong Y., Ye Y., Hu S. Plasma induced graft co-polymerized electrospun polyethylene terephthalate membranes for removal of Cu^{2+} from aqueous solution // Chemical Physics. 2020. V. 536. P. 110832

-
29. Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. New approach to the preparation of grafted ion exchange membranes based on UV-oxidized polymer films and sulfonated polystyrene // *Mendelev Comm.* 2017. Vol. 27. P. 572–573
30. Pinem J.A., Wardani A.K., Aryanti P.T.P., Khoiruddin K., Wenten I.G. Hydrophilic Modification of Polymeric Membrane using Graft Polymerization Method: A Mini Review // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 547. P. 012054
31. El-Arnaouty M.B., Abdel Ghaffar A.M., Eid M., Aboufotouh M. E., Taher N. H., Soliman E.-S. Nano-modification of polyamide thin film composite reverse osmosis membranes by radiation grafting // *Journal of Radiation Research and Applied Sciences.* 2018. Vol. 11. P. 204-216
32. Ponomarev A. N., Abdrashitov E. F., Kritskaya D. A., Bokun V. C., Sanginov E. A., Dobrovol'skii Y. A. Synthesis of polymer nanocomposite ion-exchange membranes from sulfonated polystyrene and study of their properties. // *Russ. J. Electrochem.* 2017. Vol. 53. P. 589-607.
33. Han J., Lee H., Kim Ju., Kim S., Kim H., Kim E., Sung Y.-E., Kim K., Lee J.-C. Sulfonated poly(arylene ether sulfone) composite membrane having sulfonated polytriazole grafted graphene oxide for high-performance proton exchange membrane fuel cells // *Journal of Membrane Science.* 2020. V. 612. P. 118428
34. Mohamed A., Mahmoud A., Yoshimura K., Maekaw Y. Alkaline fuel cells consisting of imidazolium-based graft-type anion exchange membranes: Optimization of fuel cell conditions to achieve high performance and durability // *Journal of Membrane Science.* 2021. Vol. 620. P. 118844
35. Tian Z., Kim D. Solid electrolyte membranes prepared from poly(arylene ether sulfone)-g-poly(ethylene glycol) with various functional end groups for lithium-ion battery // *Journal of Membrane Science.* 2021. Vol. 621. P. 119023
36. Волков В.И., Волков Е.В., Тимофеев С.В., Сангинов Е.А., Павлов А.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Диффузионная подвижность катионов щелочных металлов в перфторированных сульфокатионных и

карбоксильных мембранах по данным ЯМР на ядрах ^1H , ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs // Журнал Неорганической химии. 2010. Т. 55. С. 358-363

37. Заболоцкий В.И., Никоненко И.И. // Перенос ионов в мембранах, изд-во Наука. Москва. 1996. С.20

38. Safronova E., Parshina A., Kolganova T., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. Potentiometric sensors arrays based on perfluorinated membranes and silica nanoparticles with surface modified by proton-acceptor groups, for the determination of aspartic and glutamic amino acids anions and potassium cations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. Vol. 816. P. 21–29.

39. Nikonenko V., Nebavsky A., Mareev S., Kovalenko A., Urtenov M., Pourcelly G. Modelling of ion transport in electromembrane systems: Impacts of membrane bulk and surface heterogeneity // *Appl. Sci*. 2019. Vol. 9. P. 25

40. Sarapulova V. V., Titorova V. D., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D. Transport Characteristics of Homogeneous and Heterogeneous Ion-Exchange Membranes in Sodium Chloride, Calcium Chloride, and Sodium Sulfate Solutions // *Membranes and Membrane Technologies*. 2019. Vol. 1. № 3. P. 168–182.

41. Crow D. R. // *Principles and Applications of Electrochemistry*, chapter 5: Interfacial phenomena: double layers. 4th edition. Routledge. London. 2017

42. Belashova E.D., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Sistat P., Pourcelly G. Current-voltage characteristic of anion-exchange membrane in monosodium phosphate solution. Modelling and experiment // *J. Membr. Sci*. 2017. Vol. 542. P. 177-185

43. Лоза Н.В., Березина Н.П., Кононенко Н.А., Шкирская С.А. Эффекты изменения параметров поляризационных характеристик мембран МФ-4СК, модифицированных полианилином // *Известия вузов. Северо-кавказский регион*, 2006. № 2. С. 51-58

44. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука. 1991. С. 336

-
45. Емельянова Ю. В., Морозова М. В., Михайловская З. А., Буянова Е. С. // Импедансная спектроскопия: теория и применение, учебное пособие. Екатеринбург. Изд-во Уральского ун-та, 2017
46. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т1. Санкт-Петербург. Изд-во: С.-Петерб. ун-та. 2000. С. 616
47. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. // Физика полимеров. Ленинград «Химия». Ленинградское отделение. 1990. С. 237
48. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б.. Перспективы Практического Использования Гибридных Мембран // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6, № 1. С. 3-16
49. Fan L., Tu Z., Chan S. H. Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review // Energy Reports. 2021. Vol. 7. P. 8421-8446
50. Шаюров Ю.И. Внедрение современных технологий на ТЭС. 2021. Москва, Вологда: Инфо-инженерия. ISBN 978-5-9729-0717-5
51. Wehkamp N., Breitwieser M., Büchler A., Klingele M., Zengerle R., Thiele S. Directly deposited Nafion/TiO₂ composite membranes for high power medium temperature fuel cells // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 24261-24266
52. Sigwadi R., Mokrani T., Dhlamini M.S., Nonjola P. Nafion®/sulfated zirconia oxide-nanocomposite membrane: the effects of ammonia sulfate on fuel permeability // J. Polym. Res. 2019. Vol. 26. P. 108
53. Zhang B., Cao Y., Jiang S., Li Z., He G., Wu H. Enhanced proton conductivity of Nafion nanohybrid membrane incorporated with phosphonic acid functionalized graphene oxide at elevated temperature and low humidity // J. Membr. Sci. 2016. Vol. 518. P. 243-253
54. Chi W.S., Jeon Y., Park S.J., Kim J.H., Shul Y. Fabrication of surface-patterned membranes by means of a ZnO nanorod templating method for polymer electrolyte membrane fuel-cell applications // Chem. Plus Chem. 2014. Vol. 79, №8. P. 1109–15

-
55. Lin H.-L., Yu T.L., Han F.-H. A method for improving ionic conductivity of Nafion membranes and its application to PEMFC // J. Polym. Res. 2006. Vol. 13. P. 379-385
56. Yu T.L., Lin H.-L., Shen K.-S., Huang L.-N., Chang Y.-C., Jung G.-B., *et al.* Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications // J. Polym. Res. 2004. Vol. 11. P. 217-224
57. Song M.-K., Kim Y.-T., Fenton J.M., Kunz H.R., Rhee H.-W.. Chemically-modified Nafion®/poly (vinylidene fluoride) blend ionomers for proton exchange membrane fuel cells // J. Power Sources. 2003. Vol. 117. P. 14-21
58. Dutta K., Das S., Kundu P.P. Partially sulfonated polyaniline induced high ion-exchange capacity and selectivity of Nafion membrane for application in direct methanol fuel cells // J. Membr. Sci. 2015. Vol. 473. P. 94-101
59. Kumar G.G., Kim A., Nahm K.S., Elizabeth R. Nafion membranes modified with silica sulfuric acid for the elevated temperature and lower humidity operation of PEMFC // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34. P. 9788-9794
60. Yang C., Srinivasan S., Bocarsly A., Tulyani S., Benziger J. A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes // J. Membr. Sci. 2004. Vol. 237. P. 145-161
61. Pattle R. E. Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pile // Nature. 1954. V. 174. P. 660
62. Bakangura E. , Wu L., Ge L., Yang Z., Xu T. Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives// Progress in Polymer Science. 2016. Vol. 57. P. 103-152
63. Gurreri L., Filingeri A., Ciofalo M., Cipollina A., Tedesco M., Tamburini A., Micale G. Electrodialysis with asymmetrically profiled membranes: Influence of profiles geometry on desalination performance and limiting current phenomena // Desalination 2021. V. 506. P. 115001
64. Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. Способ профилирования ионообменных мембран. // Патент РФ №2284851 от 10.10.2006

65. Fazullin D.D. The Modification Of Thin-Film Polymeric Membranes By Microwave Radiation In A Range Of Decimeter Waves // *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 2019. V. 14, № 22. P. 3889-3896

66. Shi T., Shao M., Zhang H., Yang Q., Shen X. Surface modification of porous poly(tetrafluoroethylene) film via cold plasma treatment // *Applied Surface Science.* 2011. V. 258, № 4. P. 1474-1479

67. Fedotova A. V., Dryakhlov V. O., Shaikhiev I. G., Nizameev I. R., Garaeva G. F. Effect of Radiofrequency Plasma Treatment on the Characteristics of Polysulfonamide Membranes and the Intensity of Separation of Oil-in-Water Emulsions // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2018. Vol. 54, № 2. P. 174–179

68. Протасов К.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Заболоцкий В.И. Применение композитных сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином, для электродиализного концентрирования солевых растворов // *Электрохимия.* 2010. Т. 46. С. 1209

69. Zabolotsky V.I., Achoh A.R., Lebedev K.A., Melnikov S.S. Permselectivity of bilayered ion-exchange membranes in ternary electrolyte // *Journal of Membrane Science.* 2020. V. 608. P. 118152

70. Golubenko D.V., Karavanova Yu.A., Melnikov S.S., Achoh A.R., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. An approach to increase the permselectivity and mono-valent ion selectivity of cation-exchange membranes by introduction of amorphous zirconium phosphate nanoparticles // *Journal of Membrane Science* 2018. V. 563. P. 777-784

71. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства материалов на основе мембраны МФ-4СК и оксида кремния, полученных методом полива // *Журн. неорганической химии.* 2010. Т. 55, № 10. С. 1587

72. Ленинджер А., Основы биохимии. 1985. Издательство «Мир», Т. 1, С. 45

73. Ленинджер А., Основы биохимии. 1985. Издательство «Мир», Т. 1, глава

-
74. Abdu S., Martí-Calatayud M.-C., Wong J. E., García-Gabaldoñ M., Wessling M. ACS Layer-by-Layer Modification of Cation Exchange Membranes Controls Ion Selectivity and Water Splitting // *Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6. P. 1843–1854
75. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Кононенко Н.А. Асимметрия диффузионной проницаемости ионообменных мембран, электрохимически модифицированных органическими ионами // *Электрохимия*. 1987. Т. 23. С. 142.
76. Loza N. V., Falina I. V., Kononenko N. A., Kudashova D. S. Some aspects of polyaniline template synthesis within and on the surface of perfluorinated cation exchange membrane // *Synthetic Metals*. 2020. Vol. 261. P. 116292
77. 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. № 5. С. 618
78. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Синтез композиционных мембран МФ-4СК с анизотропным распределением оксида циркония и ассиметрия ионного транспорта в них// *Мембр. и Мембр. Тех.* 2011. Т.1, №1. С. 76-80
79. Simonov A.S., Kondratenko M.S., Elmanovich I.V., Sizov V.E., Kharitonova E.P., Abramchuk S. S., Nikolaev A.Y., Fedosov D.A., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. Modification of Nafion with silica nanoparticles in supercritical carbon dioxide for electrochemical applications // *J. Membr. Sci.* 2018. Vol. 564. P. 106–114
80. Aziz M.A., Shanmugam S. Zirconium oxide nanotube-Nafion composite as high performance membrane for all vanadium redox flow battery // *J. Power Sources*. 2017. Vol. 337. P. 36–44
81. Teng X.G., Zhao Y.T., Xi J.Y., Wu Z.H., Qiu X.P., Chen L.Q. Nafion/organic silica modified TiO₂ composite membrane for vanadium redox flow battery via in situ sol-gel reactions // *J. Membr. Sci.* 2009. Vol. 341. P. 149–154
82. Velayutham P., Sahu A. K., Parthasarathy S.. A Nafion-Ceria Composite Membrane Electrolyte for Reduced Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells // *Energies*. 2017. Vol. 10, №2. P. 259

-
83. Hara S., Sakamoto H., Miyayama M., Kudo T. Proton-conducting properties of hydrated tin dioxide as an electrolyte for fuel cells at intermediate temperature. // *Solid state ionics*. 2002. Vol. 154. P. 679-685
84. Wang C., Chalkova E., Lute C. D., Fedkin M. V., Komarneni S., Chung T. C. M., Lvov S. N. Proton Conductive Inorganic Materials for Temperatures Up to 120 ° C and Relative Humidity Down to 5%. // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157. P. B1634-B1642
85. Casciola M., Marmottini F., Peraio A. ac conductivity of α -layered zirconium phosphate in the presence of water vapour at 100–200°C. // *Solid State Ionics*. 1993. Vol. 61. P. 125-129
86. Mikhailenko S., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. Solid electrolyte properties of sulfonic acid functionalized mesostructured porous silica.// *Microporous Mesoporous Mater.* 2002. Vol. 52. P. 29-37
87. Vichi F. M., Tejedor-Tejedor M.I., Anderson M.A. Effect of pore-wall chemistry on proton conductivity in mesoporous titanium dioxide. // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12. P. 1762-1770
88. Thorne A., Kruth A., Tunstall D., Irvine J.T.S., Zhou W. Formation, structure, and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity. // *J. Phys. Chem. B* 2005. Vol. 109, №12. P. 5439-5444.
89. Иванов В.К., Полежаева О.С. Синтез ультратонких нанопластин диоксида церия // *Журн. неорган. химии*. 2009. Т. 54, №10. С. 1602
90. Rui Z., Liu J. Understanding of free radical scavengers used in highly durable proton exchange membranes *Progress in Natural Science: Materials International* 2020. Vol. 30, № 6. P. 732-742
91. Tinh V. D.C., Kim D. Enhancement of oxidative stability of PEM fuel cell by introduction of HO• radical scavenger in Nafion ionomer // *J. Memb. Sci.* 2020. Vol. 613. P. 118517

-
92. Kumar A., Hong J., Yun Y., Bhardwaja A., Song S.-J. The role of surface lattice defects of CeO₂- δ nanoparticles as a scavenging redox catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cells // *J. Mater. Chem. A*. 2020. Vol. 8. P. 26023-26034
93. Zaton M., Roziere J., Jones D.J. Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review // *Sustain. Energy Fuels*. 2017. Vol. 1. P. 409–438 .
94. *The Chemistry of Membranes Used in Fuel Cells: Degradation and Stabilization*. Ed.: S. Schlick. John Wiley & Sons, Inc. 2017
95. Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B. Hydrogen energy: development prospects and materials // *Russ. Chem. Rev.* 2021. Vol 90, № 6. P. 627 – 643
96. Eriksson P., Tal A.A., Skallberg A., Brommesson C., Hu Z., Boyd R.D., Olovsson W., Fairley N., Abrikosov I.A., Zhang X. Cerium oxide nanoparticles with antioxidant capabilities and gadolinium integration for MRI contrast enhancement // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. P. 6999
97. Tinh V. D. C., Kim D. Enhancement of oxidative stability of PEM fuel cell by introduction of HO \cdot radical scavenger in Nafion ionomer // *Journal of Membrane Science*. 2020. Vol. 613. P. 118517
98. Prabhakaran V., Ramani V. Structurally-Tuned Nitrogen-Doped Cerium Oxide Exhibits Exceptional Regenerative Free Radical Scavenging Activity in Polymer Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161. P. F1-F9
99. Rui Z., Liu J. Understanding of free radical scavengers used in highly durable proton exchange membranes // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2020. Vol. 30, № 6. P. 732-742
100. Velayutham P., Sahu A.K., Parthasarathy S. A Nafion-ceria composite membrane electrolyte for reduced methanol crossover in direct methanol fuel cells // *Energies*. 2017. Vol. 10. P. 25
101. Akrouit A., Delrue A., Zaton M., Duquet F., Spanu F., Taillades-Jacquin M., Cavaliere S., Jones D., Rozière J. Immobilisation and Release of Radical Scavengers on

Nanoclays for Chemical Reinforcement of Proton Exchange Membranes // Membranes 2020. Vol. 10. P. 208

102. Donnadio A., D'Amato R., Marmottini F., Panzetta G., Pica M., Battocchio C., Capitani D., Ziarelli F., Casciola M. On the evolution of proton conductivity of Aquivion membranes loaded with CeO₂ based nanofillers: Effect of temperature and relative humidity, J. Membr. Sci. 2019. Vol. 574, P. 17 – 23

103. Parnian M.J., Rowshanzamir S., Prasad A.K., Advani S.G. Effect of ceria loading on performance and durability of sulfonated poly (ether ether ketone) nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cell applications. // J. Membr. Sci. 2018. Vol. 565. P. 342–357

104. Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран // Успехи химии. 2009. Т. 78. С. 1094

105. 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 // Progress in Colloid and Polymer Science. 2019. Vol. 297. P. 741–748

106. Tominaga Y., Hong I.-C., Asai S., Sumita M. Proton conduction in Nafion composite membranes filled with mesoporous silica // J. Power Sources. 2007. V. 171. P. 530

107. Tang H., Wan Z., Pan M., Jiang S.P. Self-assembled Nafion–silica nanoparticles for elevated-high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells // Electrochem. Comm. 2007. V. 9. P. 2003

108. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в мембранах МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом циркония // Журн. неорг. хим. 2008. Т. 53, №11. С. 1797

109. Li L., Drillet J.-F., Dittmeyer R., Juttner K. Formation and characterization of PEDOT-modified Nafion 117 membranes // J Solid State Electrochem. 2006. Vol. 10. P. 708

110. Xu G., Wei Z., Li S., Li J., Yang Z. , Grigoriev S. A. In-situ sulfonation of targeted silica-filled Nafion for high-temperature PEM fuel cell application // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol44, № 56. P. 29711-29716

111. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом кремния // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. С. 1637

112. Кузнецова Е. В., Сафронова Е. Ю., Иванов В. К., Юрков Г. Ю., Ярославцев А. Б. Синтез и исследование транспортных свойств гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК, модифицированных оксидом церия // Мембр. и мембр. Тех.. 2011. Т. 1, №4, С. 276

113. Singh B., Singh M. Interplay between structure and mechanical relaxations based on PFSA proton conducting membranes // Journal of Membrane Science. 2019. V. 573. P. 280-287

114. Huang H., Xu S., Zhang L., Fan J., Li H., Wang H. A self-humidifying proton exchange membrane embedded with phosphonic acid-functionalized mesoporous silica nanoparticles that has excellent dispersion and water retention // Sustainable Energy Fuels. 2021. Vol. 5. P. 230-245

115. Паршина А.В., Денисова Т.С., Сафронова Е.Ю., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. Влияние протоноакцепторной способности допантов на характеристики ПД-сенсоров на основе гибридных перфторированных мембран в смешанных водных растворах лидокаина и новокаина // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10, №9-10. С. 66

116. Giffin G. A., Piga M., Lavina S., Navarra M. A., D'Epifanio A., Scrosati B., Noto V. D. Characterization of sulfated-zirconia/Nafion® composite membranes for proton exchange membrane fuel cells // Journal of Power Sources. 2012. Vol. 198. P. 66–75

117. Михеев А. Г., Сафронова Е. Ю., Ярославцев А. Б. Ионный транспорт в гибридных мембранах на основе МФ-4СК и оксида кремния с поверхностью,

модифицированной протоноакцепторными группами // Мембр. и мембр. Тех.. 2013. Т. 3, № 2. С. 93-99

118. Oh K., Kwon O., Son B., Lee D. H., Shanmugam S. Nafion-sulfonated silica composite membrane for proton exchange membrane fuel cells under operating low humidity condition // Journal of Membrane Science. 2019. Vol. 583. P. 103-109

119. Ying Y.P., Kamarudin S.K., Masdar M.S. Silica-related membranes in fuel cell applications: An overview // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43, № 33. P. 16068-16084

120. Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. Nafion-type membranes doped with silica nanoparticles with modified surface // Solid State Ionics. 2012. V. 221. P. 6

121. Domhoff A., Martin T. B., Silva M. S., Saberi M., Creager S., Davis E. M. Enhanced Proton Selectivity in Ionomer Nanocomposites Containing Hydrophobically Functionalized Silica Nanoparticles // Macromolecules. 2021. Vol. 54, № 1. P. 440–449

122. Sun X., Simonsen S. C., Norby T., Chatzitakis A. Composite Membranes for High Temperature PEM Fuel Cells and Electrolysers: A Critical Review // Membranes. 2019. Vol. 9, № 7. P. 83

123. Diaz A.F., Rubinson J.F., Mark H.B. Electrochemistry and electrode applications of electroactive/conductive polymers // Adv. Polym. Sci.. 1988. V. 84. P. 113

124. Березина Н.П., Шкирская С.А., Колечко М.В., Попова О.В., Сенчихин И.Н., Ролдугин В.И. Барьерные эффекты слоя полианилина в поверхностно-модифицированных мембранах МФ-4СК/полианилин // Электрохимия. 2011. Т.47, №9. С. 1066

125. Gao F., Mu J., Bi Z., Wang S., Li Z. Recent advances of polyaniline composites in anticorrosive coatings: A review // Progress in Organic Coatings. 2021. V. 151. P. 106071

126. Jangid N. K., Jadoun S., Kaur N. A review on high-throughput synthesis, deposition of thin films and properties of polyaniline // European Polymer Journal. 2020. V. 125. P. 109485

-
127. Шкирская С. А., Сенчихин И. Н., Кононенко Н. А., Ролдугин В. И. Влияние полианилина на стабильность электротранспортных характеристики термохимические свойства сульфокатионитовых мембран с разной природой полимерной матрицы // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 1. С. 89–96
128. Фалина И.В., Попова Д.С., Кононенко Н.А. Морфология и транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированных мембран, полианилина и платины // Электрохимия. 2018. Т. 54, №11. С. 936-943.
129. Falina I., Loza N., Loza S., Titskaya E., Romanyuk N. Permselectivity of Cation Exchange Membranes Modified by Polyaniline // Membranes. 2021. V. 11. P. 227
130. de Leeuw D.M., Kraakman P.A., Bongaerts P.F.G., Mutsaers C.M.J., Klaassen D.B.M. Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulators // Synth. Met. 1994. Vol. 66. P. 263
131. Shkirskaya S., Kolechko M., Kononenko N. Sensor properties of materials based on fluoride polymer F-4SF films modified by polyaniline // Current Applied Physics. 2015. Vol. 15, № 12. P. 1587-1592
132. Vreeland R. F., Atcherley C. W., Russell W. S., Xie J. Y., Lu D., Laude N. D., Porreca F., Heien M. L. Biocompatible PEDOT: Nafion composite electrode coatings for selective detection of neurotransmitters in vivo // Anal. Chem. 2015. Vol. 87. P. 2600
133. Стенина И.А., Воропаева Е.Ю., Вересов А.Г., Капустин Г.И., Ярославцев А.Б. Влияние величины рН осаждения и термообработки на свойства гидратированного оксида циркония. // Ж. неорган. химии. 2008. Т.53, №3. С. 397-403.
134. Воропаева Е.Ю., Сангинов Е.А., Волков В.И., Павлов А.А., Шалимов А.С., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный транспорт в композиционных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53, № 10. С. 1643.

-
135. Avakov V. B., Aliev A. D., Bogdanovskaya V. A., Ivanitskii B. A., Kazanskii L. P., Kapustin A. V., Korchagin O. V., Landgraf I. K., Tarasevich M. R., Chalykh A. E. Variations in the Structure and Electrochemical Characteristics of Membrane Electrode Assemblies during the Endurance Testing of Hydrogen–Air Fuel Cells // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 89. P. 887
136. Tarasevich M.R., Korchagin O.V. Rapid diagnostics of characteristics and stability of fuel cells with proton-conducting electrolyte // *Russ. J. Electrochem.* 2014. V. 50. P. 737.
137. Korchagin O. V., Zagudaeva N. M., Radina M. V., Bogdanovskaya V. A., Tarasevich M. R. Electrooxidation of Hydrogen at Pt/Carbon Nanotube Catalysts for Hydrogen–Air Fuel Cell // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. P. 615
138. Zheng Y., Li K., Wang H., Wang Y., Tian D., Wei Y., Zhu X., Zeng Ch., Luo Y. Structure dependence and reaction mechanism of CO oxidation: A model study on macroporous CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ catalysts // *J. Catal.* 2016. Vol. 344. P. 365–377
139. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва. Мир. 1991. С. 505
140. Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov Y.D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria // *Cryst. Eng. Comm.* 2010. Vol. 12. P. 3531
141. Tsunekawa S., Ito S., Kawazoe Y. Surface structures of cerium oxide nanocrystalline particles from the size dependence of the lattice parameters // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85. P. 3845
142. Perrichon V., Laachir A., Bergeret G., Fréty R., Tournayan L., Touret O. Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1994. Vol. 90. P. 773-781.
143. Стенина И.А., Ильин А.Б., Кирик С.Д., Жилыева Н.А., Юрков Г.Ю., Ярославцев А.Б. Каталитические свойства композиционных материалов на основе мезопористого оксида кремния и кислого фосфата циркония.// *Неорган. матер.* 2014. Т. 50, №6. С. 635–640.

-
144. Ярославцев А.Б. Протонная проводимость неорганических гидратов.// Успехи химии. 1994. Т. 63, №5. С. 449-455.
145. Ярославцев А.Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7, № 9-10. С. 8.
146. Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Yu.P., Yaroslavtsev A.B. Prospects of membrane science developments // Membranes and Membr. Technologies. 2019. Vol. 1, № 2. P. 45-63
147. Tran-Van F., Garreau S., Louarn G., Froyer G., Chevrot C. Fully undoped and soluble oligo(3,4-ethylenedioxythiophene)s: Spectroscopic study and electrochemical characterization. // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 1378–1382
148. Suominen M., Damlin P., Kvarnstrom C. Electrolyte effects on formation and properties of PEDOT-graphene oxide composites // Electrochim. Acta. 2019. Vol. 307. P. 214-223.
149. Domagala W., Pilawa B., Lapkowski M. Quantitative in-situ EPR spectroelectrochemical studies of doping processes in poly (3, 4-alkylenedioxythiophene)s: Part 1: PEDOT // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53. P. 4580-4590
150. Dietrich M., Heinze J., Heywang G., Jonas F. Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1994. Vol. 369. P. 87–92.
151. Alpatova N. M., Rotenberg Z. A., Ovsyannikova E. V., Topolev V. V, Grosheva M. Yu., Kirchmeyer S., Jonas F. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Heterogeneity: A Differential Cyclic Voltabsorptometry Study // Russian Journal of Electrochemistry. 2004. Vol. 40, № 9. P. 917–923
152. Yamato H., Kai K., Ohwa M., Wernet W., Matsumura M. Mechanical, electrochemical and optical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/sulfated poly(β -hydroxyethers) composite films //Electrochim. Acta. 1997. Vol. 42. P. 2517-2523.

-
153. Gribkova O.L. Iakobson, O.D., Nekrasov A.A., Cabanova V.A., Tverskoy V.A., Tameev A.R., Vannikov A.V. Ultraviolet-Visible-Near Infrared and Raman spectroelectrochemistry of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) complexes with sulfonated polyelectrolytes. The role of inter- and intra-molecular interactions in polyelectrolyte // *Electrochim. Acta*. 2016. Vol. 222. P. 409-420
154. Yagmur I., Ak M., Bayrakceken A. Fabricating multicolored electrochromic devices using conducting copolymers // *Smart Mater. Struct.* 2013. Vol. 22. P. 115022
155. Ouyang J. et al. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment // *Polymer*. 2004. Vol. 45. P. 8443
156. Kvarnström C., Neugebauer H., Blomquist S., Ahonen H. J., Kankare J., Ivaska A. In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Electrochimica Acta*. 1999. Vol. 44, № 161. P. 2739-2750
157. Singh R.K., Kunimatsu K., Miyatake K., Tsuneda T. Experimental and theoretical Infrared spectroscopic study of hydrated Nafion membranes // *Macromolecules*. 2016. Vol. 49. P. 6621-6629.
158. Elschner. A., Kirchmeyer S., Lövenich W., Merker U., Reuter K. PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer // CRC Press Taylor & Francis Group Boca Raton. 2010. P. 58.
159. Yaroslavtsev A.B., Karavanova Yu.A., Safronova E.Yu. Ionic Conductivity of Hybrid Membranes // *Petroleum Chemistry*. 2011. Vol. 51, № 7. C. 473-479
160. Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Yu.P., Yaroslavtsev A.B. Prospects of membrane science developments.// *Membr. Membr. Technol.* 2019. V. 1, № 2. P. 45-63
161. Wong C. Y., Wong W. Y., Ramya K., Khalid M., Kadhum A. A. H. Additives in proton exchange membranes for low- and high-temperature fuel cell applications: A review// *Int. J. Hydr. Energy*. 2019. Vol. 44. P. 6116-6135

162. Du X., Yu J., Yi B., Han M., Bi K. Performances of proton exchange membrane fuel cells with alternate membranes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. Vol. 3. P. 3175.

163. Francia C., Ijeri V. S., Specchia S., Spinelli P. Estimation of hydrogen crossover through Nafion® membranes in PEMFCs // *Journal of Power Sources.* 2011. Vol. 196. P. 1833

164. Gasteiger H.A., Panels J.E., Yan S.G.. Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading // *J. Power Source.* 2004. Vol. 127. P. 162

165. Parshina A., Kolganova T., Safronova E., Osipov A., Lapshina E., Yelnikova A., Bobreshova O., Yaroslavtsev A. Perfluorosulfonic Acid Membranes Thermally Treated and Modified by Dopants with Proton-Acceptor Properties for Asparaginate and Potassium Ions Determination in Pharmaceuticals // *Membranes.* 2019. Vol. 9, № 11. P. 142

166. Rabiej S., Wlochowicz. A. SAXS and WAXS investigations of the crystallinity in polymers // *Angew. Makromolek. Chem.* 1990. V. 175, № 2920. P. 81.

167. Sharafan M., Zabolotsky V. Study of electric mass transfer peculiarities in electromembrane systems by the rotating membrane disk method // *Desalination.* 2014. Vol. 343. P. 194-197

168. Golubenko D.V., Karavanova Yu. A., Melnikov S. S., Achoh A. R., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. B. An approach to increase the permselectivity and mono-valent ion selectivity of cation-exchange membranes by introduction of amorphous zirconium phosphate nanoparticles // *J. Membr. Sci.* 2018. Vol. 563. P. 777-784