

КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ МАТЕРИАЛА NAFION В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

© А. О. Краснова, Н. В. Глебова*, А. А. Нечитайлов

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,
194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

* E-mail: glebova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 29 декабря 2021 г.

После доработки 26 августа 2022 г.

Принята к публикации 20 декабря 2022 г.

Изучены особенности процессов термической деструкции на воздухе многослойных углеродных нанотрубок, терморасширенного графита, протонпроводящего полимера Nafion и бинарных композитов на их основе (Nafion + углеродные нанотрубки, Nafion + терморасширенный графит). Проведена оценка зависимости времени жизни материалов от температуры. Структура исследованных материалов охарактеризована методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с полевой эмиссией, а также методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Для изучения кинетики процессов деструкции использован метод неизотермического кинетического анализа; определены энергия активации и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса. Показано, что в бинарных системах Nafion–углеродные композиты имеют место увеличение термической стабильности полимера за счет образования поверхностных соединений на границе Nafion–углерод. При этом степень стабилизации, или время жизни композита, зависит как от компонентного состава композита, так и от структуры наноуглеродного материала. Наибольший эффект получен в случае использования композита с терморасширенным графитом при соотношении компонентов 1:4 (по массе). Время его жизни при 80°C составило $10^{14.4}$ мин, что на 4 порядка больше, чем время жизни чистого Nafion ($10^{10.4}$ мин). В случае композита с терморасширенным графитом при соотношении компонентов 1:4 (по массе) полимер Nafion в большей степени по сравнению с другими составами распределяется по поверхности углеродного материала в силу ее доступности. Использование введения углеродных и углерод-полимерных композитов со смешанной проводимостью в процесс изготовления электрохимических электродов способствует увеличению их термической стабильности и повышению предельной температуры эксплуатации, позволяя тем самым продлить срок функционирования и уменьшить себестоимость изделий.

Ключевые слова: деструкция полимера Nafion; кинетика; углеродные нанотрубки; терморасширенный графит

DOI: 10.31857/S0044461822080096; EDN: NXSULO

Использование различных форм наноструктурированного углерода (нанотрубок, фуллеренов, графена, малослойного графита и пр.) в составе ячейки электрохимических электродов становится устоявшейся практикой. Кроме того, углеродные наноматериалы благодаря большой площади поверхности, высокой электронной проводимости и коррозионной стойкости могут быть использованы в качестве материалов для носителей катализаторов. Отдельная группа

электродов представлена композитными структурами со смешанной проводимостью (электронной и ионной), содержащими протонпроводящий полимер Nafion [1–4]. Материал Nafion представляет собой сополимер на основе сульфированного тетрафторэтилена, или полимер перфторсульфоновой кислоты (ПФСК) — первый синтетический полимер с уникальными ионными свойствами (иономер), которые являются результатом включения перфторвинило-

вых эфирных групп с конечными сульфонатными группами в основную цепь тетрафторэтилена. Кроме того, Nafion привлекает внимание возможностью его использования в качестве проводника протонов для топливных элементов с протонообменной мембраной.

В работах [1–4] рассматриваются также каталитические реакции в присутствии топливных элементов с протонпроводящей мембраной в системах, содержащих такие углеродные наноматериалы, как углеродные нанотрубки и графен. Кроме того, легированные, например, азотом углеродные наноматериалы перспективны для разработки катализаторов, не содержащих металлы.

Nafion является наиболее термически нестабильным компонентом мембранно-электродного блока топливного элемента. Его обратимое обезвоживание происходит уже при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$. При дальнейшем увеличении температуры имеет место необратимое разложение полимера через ряд последовательных стадий: десульфирование, отщепление боковых цепочек атомов, разрушение основного скелета молекулы [5–7]. В работе [6] показано, что термическое разложение инициируется отщеплением боковой цепи при температуре выше 350°C , в результате чего карбонилы остаются в основной цепи тетрафторэтилена в местах расположения боковых цепей. Перфторалканы высвобождаются при температуре выше 400°C в результате разрыва основной цепи, а продукты их дальнейшего разложения преобладают при температуре выше 500°C . В [6] исследовано влияние добавки TiO_2 на термические свойства Nafion и показано увеличение его термической стабильности. В работе [8] показано высокое стабилизирующее действие графеновых пластин на Nafion-содержащие композитные материалы. Настоящая работа является развитием этого направления.

Цель работы — исследование термической стабильности и особенностей деструкции Nafion в композитах, содержащих углеродные нанотрубки и терморасширенный графит.

Экспериментальная часть

Исследованию подвергали как однокомпонентные (углеродные нанотрубки, терморасширенный графит, Nafion), так и двухкомпонентные системы (Nafion + углеродные нанотрубки, Nafion + терморасширенный графит). Использовали: образцы углеродных нанотрубок марки «Таунит МД» (ООО «НаноТехЦентр»), очищенных в HNO_3 (70.00%, ос.ч. 18-4, ООО «Компонент-Реактив»); терморасширенный графит, полученный по технологии, описанной

в [9] (НП «Томский атомный центр»); раствор Nafion марки DE2020 (DuPont). Для дифференциального термического исследования Nafion готовили водно-изопропанольный раствор — изопропанол (99.80%, ос.ч., АО «ЭКОС-1») с содержанием 2 мас% Nafion; высушивали раствор на стекле при н.у. до воздушно-сухого состояния (отн. влажность $\sim 40\text{--}50\%$), а затем снимали сухой остаток шпателем.

Двухкомпонентные системы готовили посредством механического смешения и последующего ультразвукового гомогенизирования компонентов (Nafion, углеродные нанотрубки и терморасширенный графит). Для этого в полиэтиленовой пробирке смешивали точные навески материалов в заданном соотношении в пересчете на сухое вещество и добавляли смесь изопропанол–вода в объемном соотношении 1:1. Соотношение твердой фазы и жидкой в дисперсии поддерживали в пределах 1:40–1:80 в зависимости от содержания углеродной компоненты. Чем больше было содержание последней, тем больше добавляли жидкой фазы для обеспечения полного смачивания твердых компонентов. Пробирку помещали в ультразвуковую ванну Branson 3510 (Branson Ultrasonics Corporation) и проводили обработку при рабочей частоте ультразвука 40 кГц и мощности 130 Вт около 30–50 ч до получения визуально однородной дисперсии. Дисперсию высушивали на стекле при н.у. до воздушно-сухого состояния (отн. влажность $\sim 40\text{--}50\%$) и затем снимали сухой остаток шпателем. Перед проведением термогравиметрического анализа приготовленные образцы дополнительно высушивали при $T = 100^\circ\text{C}$ в течение 10 мин.

Исследование кинетики термической деструкции проводили по методике [8]. Для определения интервалов температурной деструкции использовали метод линейной экстраполяции.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с полевой эмиссией на электронном микроскопе Hitachi SU8000 (Hitachi High-Technologies Corp.). Изображения фиксировали в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Обсуждение результатов

Дериватограммы окислительной термической деструкции углеродных материалов и их композиций приведены на рис. 1–3.

Дериватограммы чистых углеродных материалов, приведенные на рис. 1, описывают процессы их окисления на воздухе. На термогравиметрической кривой,

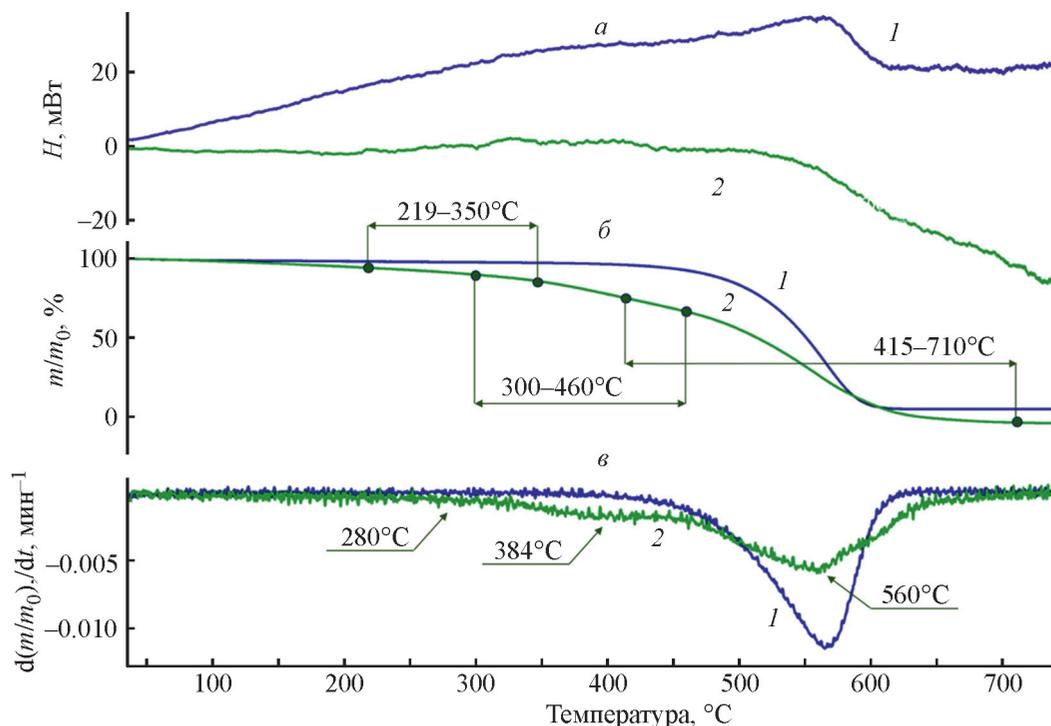


Рис. 1. Дифференциально-термическая (а), термогравиметрическая (б), дифференциально-термогравиметрическая (в) кривые процессов окисления углеродных материалов (скорость нагревания 1 град·мин⁻¹).

1 — углеродные нанотрубки, 2 — терморасширенный графит.

зарегистрированной для углеродных нанотрубок, присутствует хорошо выраженная ступень убыли массы в интервале температур 390–628°C и соответствующий пик на дифференциально-термогравиметрической кривой с максимальной скоростью убыли массы при 566°C. Убыль массы сопровождается экзотермическим эффектом. Тепловой эффект окисления углеродных нанотрубок составляет 27 кДж·г⁻¹, что меньше теплового эффекта окисления графита (~32 кДж·г⁻¹ [10]). Это можно объяснить наличием поверхностных кислородсодержащих групп атомов на углеродных нанотрубках.

Окисление терморасширенного графита начинается при 219°C и характеризуется двумя ступенями на термогравиметрической (рис. 1, б) и соответствующими пиками на дифференциально-термогравиметрической (рис. 1, в) кривых (ступени и пики на рисунке показаны стрелками). Наиболее выраженные стадии окисления протекают при 219–350, 300–460 и 415–710°C. Максимальная скорость окисления на каждой из стадий наблюдается при температурах 280, 384 и 560°C соответственно.

Наличие нескольких ступеней убыли массы можно объяснить полидисперсностью материала. Тепловой эффект окисления терморасширенного графита составляет 19 кДж·г⁻¹. Существенно меньшее значение

теплового эффекта по сравнению с графитом можно объяснить, как и в случае углеродных нанотрубок, наличием поверхностных соединений.

Процесс термической деструкции полимера Nafion (рис. 2, кривая 1) проходит в три стадии, которым соответствуют три пика на дифференциально-термогравиметрической кривой. На дериватограммах присутствует низкотемпературный пик (~310°C), который связывают с десульфированием, и два пика при высоких температурах (~385 и ~410°C), при которых происходит деструкция боковых цепочек и углеродного скелета соответственно [11–13]. На дифференциально-термогравиметрической кривой композита с равным содержанием компонентов (рис. 2, кривая 2) присутствуют два плохо разрешенных пика, соответствующие полной деструкции Nafion. Температура первого пика практически совпадает с температурой низкотемпературного пика чистого Nafion, тогда как второй пик наблюдается при более низкой температуре относительно пика чистого Nafion. На дифференциально-термогравиметрической кривой образца, содержащего меньшую долю Nafion, а именно 20% (рис. 2, кривая 3), наблюдается один узкий пик полной деструкции Nafion при температуре 317°C, что на 7°C выше первого пика на дифференциально-термогравиметрической кривой образца Nafion без

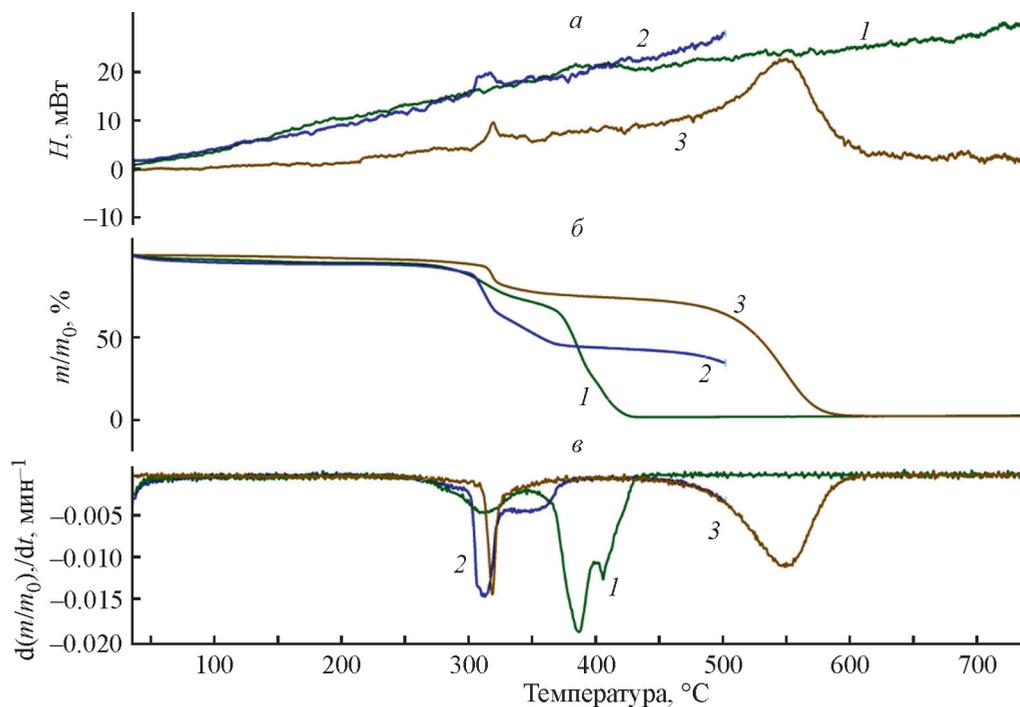


Рис. 2. Дифференциально-термическая (а), термогравиметрическая (б), дифференциально-термогравиметрическая (в) кривые процессов окисления композитного материала Nafion + углеродные нанотрубки (мас.:мас.): 1 — 1:0, 2 — 1:1, 3 — 1:4 (скорость нагрева 1 град·мин⁻¹).

добавок. Температуру начала окисления углеродных нанотрубок определить затруднительно, поскольку производная dm/dt с начала деструкции материала (219°C) имеет отрицательное значение. При этом она накладывается на температуру окончания деструкции Nafion. Однако, используя метод касательных, можно определить, что окисление углеродных нанотрубок происходит в интервале температур 330–605°C с максимальной скоростью при 550°C (пик на дифференциально-термической кривой). Окисление же углеродных нанотрубок в композите смещено в низкотемпературную область по сравнению с чистыми углеродными нанотрубками (390–628°C, пик при 566°C) и протекает в более широком температурном интервале.

Таким образом, термическая устойчивость Nafion зависит от присутствия в композите углеродных нанотрубок. При относительно высокой доле (80%) углеродных нанотрубок в композите температура начала деструкции Nafion повышается, однако полная деструкция при этом происходит в более узком по сравнению с чистым Nafion температурном интервале. Уменьшение доли углеродных нанотрубок в композите приводит к «размыванию» температурного интервала деструкции Nafion и разделению процесса деструкции на отдельные стадии. Nafion в композите в свою очередь влияет на термическую устойчивость углеродных нанотрубок — уменьшается температура

начала их окисления, температурный интервал окисления сдвигается в низкотемпературную область и расширяется.

Отметим, что в композите компоненты находятся как минимум в двух структурных состояниях: в поверхностном контакте друг с другом (поверхностный материал) и в объемном состоянии (объемный материал). В случае, когда доля одного из компонентов достаточно большая, отношение количеств поверхностного и объемного материала мало, и наоборот. В образце Nafion + углеродные нанотрубки (1:4) доля поверхностного Nafion высока и зависимость от присутствия нанотрубок проявляется сильнее, чем в образце Nafion + углеродные нанотрубки (1:1), в котором больше доля объемного Nafion. В работе [7] показано, что в результате образования поверхностных соединений Nafion с углеродным материалом происходит стабилизация полимера, при этом температура начала деструкции сдвигается в область высоких температур. В процессе деструкции Nafion в результате разрыва поверхностных связей происходит нарушение поверхности углеродного материала, что сопровождается уменьшением его термической стабильности. Экспериментальные результаты данной работы согласуются с выводами [7].

На рис. 3 представлены дериватограммы деструкции композитов Nafion + терморасширенный гра-

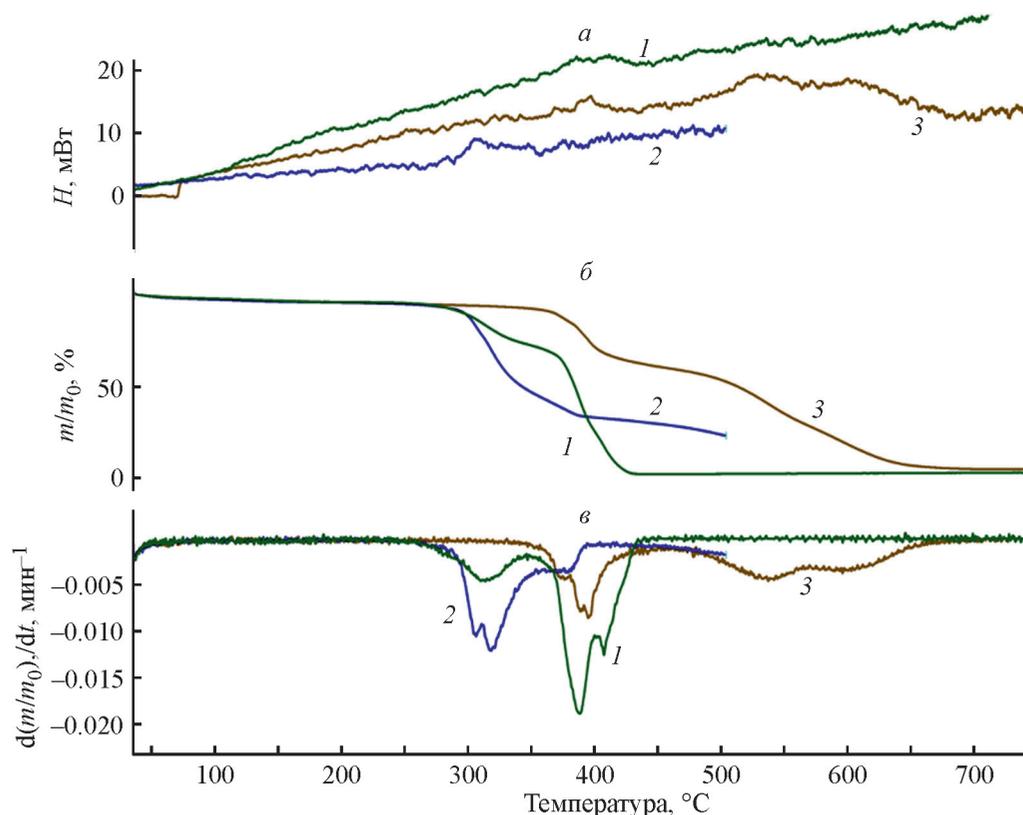


Рис. 3. Дифференциально-термическая (а), термогравиметрическая (б), дифференциально-термогравиметрическая (в) кривые окислительной термической деструкции композитных материалов Nafion + терморасширенный графит (мас.:мас.): 1 — 1:0, 2 — 1:1, 3 — 1:4 (скорость нагрева 1 град·мин⁻¹).

фит. Дериватограммы исследованных композитов Nafion + углеродные нанотрубки и Nafion + терморасширенный графит качественно аналогичны. Однако эффект термической стабилизации Nafion от при-

сутствия терморасширенного графита более сильно выражен (табл. 1 и 2). Можно предположить, что это связано со структурными особенностями материалов. Углеродные нанотрубки в силу волокнистой структу-

Таблица 1

Температурные характеристики деструкции композитных материалов (скорость нагрева 1 град·мин⁻¹)

Состав (мас.:мас.)	Температура максимальной скорости деструкции, °С				Температурный интервал деструкции Nafion, °С
	первый пик деструкции Nafion*	второй пик деструкции Nafion*	третий пик деструкции Nafion*	пик деструкции углеродного материала	
Nafion + углеродные нанотрубки (1:4)	317	Не определяется	Не определяется	550	280–373
Nafion + углеродные нанотрубки (1:1)	310	350	Не определяется	Нет данных	259–380
Nafion + терморасширенный графит (1:4)	372	386	393	533 и 600	326–454
Nafion + терморасширенный графит (1:1)	305	315	378	Нет данных	259–392
Nafion	310	386	407	Нет	259–440

* Порядковый номер пика в сторону возрастания температур.

Таблица 2
Кинетические характеристики термической деструкции композитов

Образец	Энергия активации E_a , кДж·моль ⁻¹	Логарифм предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса $\lg A$ [мин ⁻¹]	Логарифм времени жизни, выражаемого в мин, при 80°C $\lg t$	Коэффициент корреляции R
Nafion + углеродные нанотрубки (1:4)	172	13.71	12.56	0.9991
Nafion + углеродные нанотрубки (1:1)	174	16.70	9.31	0.9983
Nafion + терморасширенный графит (1:4)	176	11.86	14.40	0.9986
Nafion + терморасширенный графит (1:1)	167	13.26	11.66	0.9848
Nafion	176	15.64	10.4	0.9830

ры с большим количеством пор способствуют структурированию Nafion в композите преимущественно в форме агломератов, так как имеют структуру пор, трудно доступную для равномерного проникновения полимера [14], тогда как пластины терморасширенного графита более пространственно доступны для Nafion, и доля поверхностного полимера при прочих равных условиях выше (рис. 4).

Кинетические кривые группируются в двух температурных областях (рис. 5). Дифференциально-термогравиметрическая кривая образца Nafion + терморасширенный графит (1:4) находится в более высокотемпературной области, остальные кривые, в том числе и кривая образца Nafion + углеродные нанотрубки (1:4), сгруппированы в низкотемпературной области, что свидетельствует о существенно большей

стабильности композита Nafion + терморасширенный графит (1:4).

Наибольшим временем жизни при 80°C характеризуется образец состава Nafion + терморасширенный графит (1:4) (табл. 2). Композитные материалы одного и того же качественного состава с низким содержанием Nafion более термически стабильны, чем материалы с высоким содержанием Nafion. Композиты, содержащие в качестве углеродной компоненты терморасширенный графит, более термически стабильны, чем композиты с углеродными нанотрубками. Присутствие углеродных нанотрубок меньше стабилизирует материал, чем терморасширенный графит.

Сделанные выводы можно объяснить особенностями структурообразования в композитах с различ-

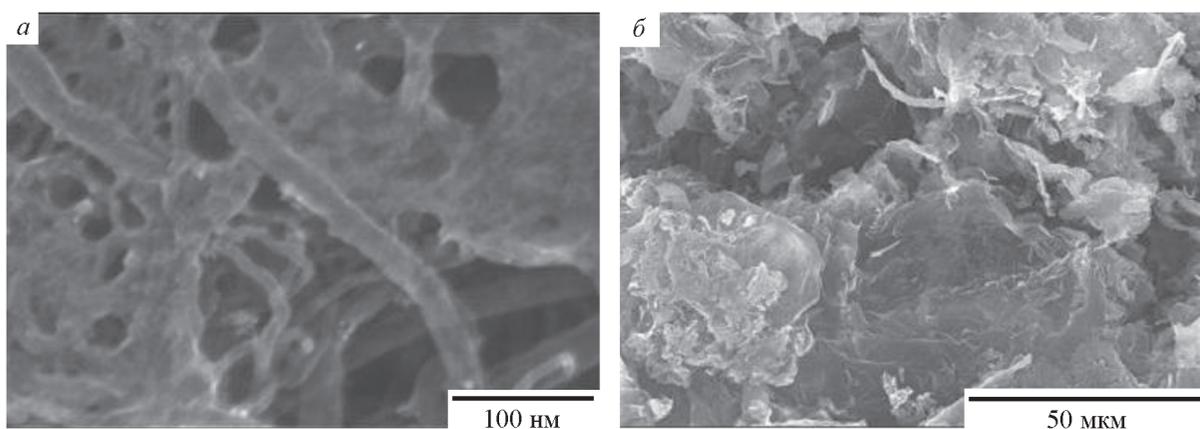


Рис. 4. Микрофотографии композитов, содержащих: *a* — Nafion + углеродные нанотрубки, *б* — Nafion + пластины терморасширенного графита.

Таблица 3

Температуры первых пиков дифференциально-термогравиметрических кривых термической деструкции композитных материалов

Скорость нагревания, град·мин ⁻¹	Температура, °С, для композита состава (мас.:мас.)				
	Nafion + углеродные нанотрубки (1:4)	Nafion + углеродные нанотрубки (1:1)	Nafion + терморасширенный графит (1:4)	Nafion + терморасширенный графит (1:1)	Nafion
1	317	311	375	312	310
5	352	336	412	323	330
10	356	348	424	342	341
15	356	349	431	349	349
20	390	Нет данных	439	355	357

ными углеродными материалами. Исследованные углеродные материалы имеют принципиально разную структуру: терморасширенный графит состоит из малослойных графеновых пластин, поверхность которых пространственно доступна для Nafion в композите; структурными же элементами углеродных нанотрубок являются перевитые длинные трубки с волокнистой структурой, имеющей труднодоступные поры для молекул Nafion. В результате этого удельная площадь поверхности контакта Nafion с терморасширенным графитом выше, чем с углеродными нанотрубками; доля поверхностного Nafion больше доли объемного, и эффект термической стабильности выражен сильнее.

Температуры пиков на дифференциально-термогравиметрических кривых композитов с малым со-

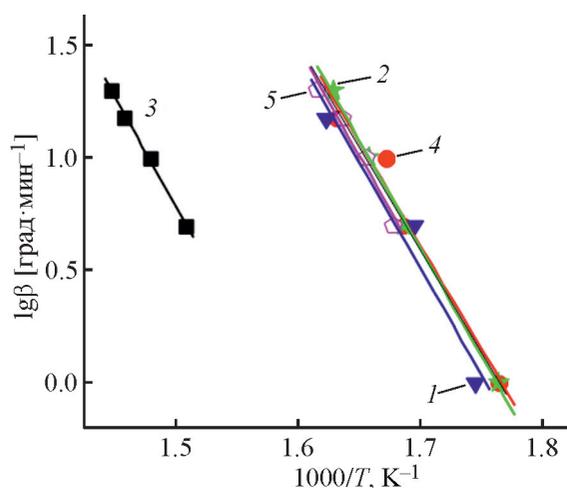


Рис. 5. Кинетические кривые окислительной термической деструкции композитных материалов состава (мас.:мас.): 1 — Nafion + углеродные нанотрубки (1:4), 2 — Nafion + углеродные нанотрубки (1:1), 3 — Nafion + терморасширенный графит (1:4), 4 — Nafion + терморасширенный графит (1:1), 5 — Nafion.

держанием Nafion (20%) больше, чем для чистого Nafion (табл. 3), и составляют, например, для скорости нагревания 10 град·мин⁻¹ 356 и 424°C для композитов Nafion + углеродные нанотрубки (1:4) и Nafion + терморасширенный графит (1:4) соответственно против 341°C для чистого Nafion. В то же время этот эффект значительно сильнее выражен для образца с терморасширенным графитом. Дифференциально-термогравиметрические кривые композитов, содержащих большое количество Nafion (50%), имеют пики термической деструкции, очень близкие по температуре к пикам для чистого Nafion. Эти экспериментальные закономерности подтверждают существование поверхностного и объемного Nafion. Образцы с большей долей поверхностного полимера термически более стабильны. Образец Nafion + терморасширенный графит (1:4) более термически стабилен, чем образец с тем же содержанием Nafion, но с углеродными нанотрубками, в силу различной структурной организации: углеродные нанотрубки (рис. 4, а) меньше покрыты полимером, так как имеют пустоты, препятствующие проникновению полимера.

Выводы

Присутствие длинных многостенных углеродных нанотрубок типа Таунит МД в композите Nafion + углеродные нанотрубки увеличивает термическую стабильность Nafion за счет образования поверхностного слоя полимера на углеродных нанотрубках, при этом термическая стабильность самих углеродных нанотрубок уменьшается. Термическая деструкция Nafion в углеродсодержащих (углеродные нанотрубки, терморасширенный графит) композитах характеризуется сближением отдельных ее стадий в узкий температурный интервал и происходит по-разному в

композитах с разным его содержанием. В результате присутствия двух структурных форм Nafion с различной стабильностью (поверхностного, более стабильного, и объемного) при увеличении содержания полимера происходит расширение температурного интервала деструкции и смещение его в низкотемпературную область. Стабилизирующее влияние углеродных нанотрубок на термическую стабильность Nafion выражено слабее, чем в случае с терморасширенным графитом, в силу структурных особенностей — большей доли поверхностного полимера в композитах с терморасширенным графитом.

С точки зрения выбора наноструктурированного углеродного материала в качестве функциональной добавки для увеличения термостабильности электрохимических электродов либо других компонентов и конструкций, содержащих полимер Nafion, необходимо руководствоваться принципом обеспечения большей доли полимера в композите, находящегося на поверхности. Для этого хорошо подходят материалы, сочетающие развитую поверхность и наличие пор относительно большого характерного размера. Идеальным можно считать материал с двумерной или псевдодвумерной структурой, например материал, содержащий отдельные графеновые листы.

Полученные результаты могут быть обобщены на более широкую группу углеродных наноструктурированных материалов. Можно выделить два ключевых фактора, влияющие на термическую стабильность Nafion: химический и структурный. Химический фактор заключается в стабилизации полимера за счет взаимодействия с поверхностью углеродного материала, структурный — в величине и доступности этой поверхности для полимера.

Благодарности

Авторы благодарят отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследования методом электронной микроскопии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Краснова Анна Олеговна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6709-5559>

Глебова Надежда Викторовна, к.ф.-м.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4519-0111>

Нечитайлов Андрей Алексеевич, д.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9895-6822>

Список литературы

- [1] Handbook of polymer nanocomposites. Processing, performance and application / Eds K. K. Kar, J. K. Pandey, S. Rana. Berlin: Springer, 2015. P. 361–390. https://doi.org/10.1007/978-3-642-45229-1_81
- [2] Ouyang J. Applications of carbon nanotubes and graphene for third-generation solar cells and fuel cells // Nano Mater. Sci. 2019. V. 1. N 2. P. 77–90. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.03.004>
- [3] Ghosh S., Das S., Mosquera M. E. G. Conducting polymer-based nanohybrids for fuel cell application // Polymers. 2020. V. 12. ID 2993. <https://doi.org/10.3390/polym12122993>
- [4] Bhosale A. C., Ghosh P. C., Assaud L. Preparation methods of membrane electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cells and unitized regenerative fuel cells: A Review // Renewable Sustainable Energy Rev. 2020. V. 133. ID 110286. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110286>
- [5] Yamaguchi M. Thermal desorption and pyrolysis direct analysis in real time mass spectrometry of Nafion membrane // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. N 14. ID 50172. <https://doi.org/10.1002/app.50172>
- [6] Matos B. R., Arico E., Linardi M., Ferlauto A. S., Santiago E. I., Fonseca F. C. Thermal properties of Nafion–TiO₂ composite electrolytes for PEM fuel cell // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. V. 97. ID 591. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0365-0>
- [7] Глебова Н. В., Нечитайлов А. А., Краснова А. О. Термическая деструкция Nafion в присутствии наноструктурированных материалов: терморасширенного графита, углеродной сажи, платины // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 7. С. 996–1004. <https://doi.org/10.31857/S0044461820070105> [Glebova N. V., Nechitailov A. A., Krasnova A. O. Thermal degradation of Nafion in the presence of nanostructured materials: Thermally expanded graphite, carbon black, and platinum // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. P. 1034–1041. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427220070137>].
- [8] De Volder M. F. L., Tawfick S. H., Baughman R. H., Hart A. J. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications // Science. 2013. V. 339. N 6119. P. 535–539. <https://doi.org/10.1126/science.1222453>
- [9] Пат. РФ 2581382 (опубл. 2016). Способ получения пористого углеродного материала на основе высококорасщепленного графита.
- [10] Улановский М. Л. Об исследованиях в области механизма и кинетики процесса окисления угля // Кокс и химия. 2012. № 7. С. 5–10.

- [11] *Deng Q., Wilkie C. A., Moore R. B., Mauritz K. A.* TGA–FTi.r. investigation of the thermal degradation of Nafion® and Nafion®/[silicon oxide]-based nanocomposites // *Polymer*. 1998. V. 39. N 24. P. 5961–5972. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00055-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00055-X)
- [12] *Fernandez-Carretero F. J., Compan V., Riande E. J.* Hybrid ion-exchange membranes for fuel cells and separation processes // *J. Power Sources*. 2007. V. 173. N 1. P. 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.011>
- [13] *Park H. S., Kim Y. J., Hong W. H., Choi Y. S., Lee H. K.* Influence of morphology on the transport properties of perfluorosulfonate ionomers/polypyrrole composite membrane // *Macromolecules*. 2005. V. 38. N 6. P. 2289–2295. <https://doi.org/10.1021/ma047650y>
- [14] *Нечитайлов А. А., Глебова Н. В., Краснова А. О.* Модель структурообразования в системе Pt/C-УНТ-Nafion // *ЖСХ*. 2019. Т. 60. № 9. С. 1567–1579. https://doi.org/10.26902/JSC_id46206 [*Nechitailov A. A., Glebova N. V., Krasnova A. O.* Structure formation model in the Pt/C-CNT-Nafion system // *J. Struct. Chem*. 2019. V. 60. P. 1507–1519. <https://doi.org/10.1134/S0022476619090166>].