

УДК 546.831+544.034.7+544.623+544.726

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН МФ-4СК, ДОПИРОВАННЫХ СУЛЬФИРОВАННЫМ ОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ

© 2019 г. П. А. Юрова^{a, b}, У. С. Аладышева^c, И. А. Стенина^{a, b, *}, А. Б. Ярославцев^{a, b, **}

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

^bИнститут проблем химической физики РАН

просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^cРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: irina_stenina@mail.ru

**e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 12.02.2019 г.

После доработки 04.03.2019 г.

Принята к публикации 10.05.2019 г.

Методами *in situ* и отливки получены композиционные материалы на основе гомогенных перфторированных катионообменных мембран МФ-4СК и сульфированного оксида циркония и изучены их транспортные свойства, газопроницаемость. При введении сульфированного оксида циркония проводимость мембран, полученных методом *in situ* и отливки, увеличивается при комнатной температуре более, чем в 1.5 и 4 раза соответственно. Числа переноса анионов, характеризующие нежелательный перенос анионов, для композиционных мембран, полученных методом *in situ* и методом отливки, уменьшаются более, чем в 1.5 раза (с 0.026 до 0.020 и с 0.020 до 0.014, соответственно). Для образцов на основе мембран МФ-4СК и оксида циркония отмечено значимое (более чем в 3 раза) снижение газопроницаемости по водороду. Обсуждены различия в наблюдаемых величинах влагосодержания, проводимости и взаимной диффузии полученных композиционных мембран.

Ключевые слова: катионообменные мембраны, гибридные мембраны, наноконпозиционные материалы, сульфированный оксид циркония, ионная проводимость, коэффициенты диффузии, селективность, числа переноса

DOI: 10.1134/S0424857019110173

ВВЕДЕНИЕ

Гомогенные катионообменные мембраны Nafion, представляющие собой полимер перфторсульфоновой кислоты, благодаря своей химической, механической и термической стабильности, а также относительно высокой протонной проводимости на настоящий момент являются лучшими материалами, отвечающими основным требованиям низкотемпературных топливных элементов на основе протонпроводящих мембран [1, 2]. Рабочий диапазон температур современных водород-воздушных топливных элементов составляет 70–90°C. Повышение температуры может увеличить толерантность к монооксиду углерода используемых в них катализаторов на основе платины, обеспечить более быстрое протекание электродных реакций, упростить конструкцию топливного элемента и пр. [3–8]. С другой стороны, при этом происходит дегидратация полимерного электролита, что приводит к

изменению микроструктуры мембраны, резкому падению проводимости и деградации границы раздела мембрана–электрод. В этой связи одной из актуальных проблем является разработка мембранных материалов, способных работать при повышенных температурах или низком увлажнении газов-реагентов.

Весьма распространенным способом улучшения проводимости промышленных мембран, в том числе и при пониженной влажности и/или повышенных температурах, а также ряда других важных, с точки зрения практического применения, свойств, является получение гибридных материалов типа органика–неорганика [3, 9–11]. Так, введение гидрофильных оксидов циркония, титана, кремния, фосфата циркония в перфторированные катионообменные мембраны типа Nafion в ряде случаев позволяет значительно увеличить влагосодержание и, соответственно, проводимость полученных гибридных материалов [12–18]. При функционализации поверхности ок-

сидного материала протонодонорными группами можно добиться дополнительного улучшения транспортных свойств [19–27]. Так, при введении 15% сульфированного ZrO_2 мощность топливного элемента на основе мембраны Nafion увеличивается с 1.28 до 1.35 Вт/см² и с 0.75 до 0.99 Вт/см² при 80 и 120°C [20]. В то же время опубликованные на настоящий момент работы по допированию мембран Nafion сульфированными оксидами металлов посвящены только исследованию свойств композиционных мембранных материалов, полученных методом отливки с готовыми частицами допанта. Существует мнение, что проводимость гибридных перфторированных мембран зависит не только от природы допанта, его содержания, но и от размера его частиц. Действительно, по результатам проведенного в [28] статистического анализа более 200 экспериментальных работ наибольшего увеличения проводимости гибридных мембран Nafion удалось достичь при использовании в качестве допанта материалов с высокой площадью поверхности. При синтезе допанта внутри систем пор и каналов мембраны (метод *in situ*) последняя выступает в роли своеобразного нанореактора, вследствие чего размер образующихся частиц не превышает нескольких нанометров, а эффективность допирования оказывается выше [10].

На основании вышеизложенного представляет интерес провести сравнительное исследование транспортных свойств полученных методами отливки и *in situ* композиционных мембранных материалов на основе перфторированных мембран типа Nafion и оксида циркония с модифицированной сульфогруппами поверхностью. Для этой цели в качестве исходных промышленных мембран были выбраны выпускаемые ОАО “Пластполимер” мембраны МФ-4СК, обладающие схожей с Nafion структурой и близкими свойствами, для которых подобное допирование ранее не проводилось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модификация методом синтеза допанта in situ

Перед модификацией мембраны МФ-4СК кондиционировали последовательным кипячением в 5%-ном растворе HCl и деионизированной воде. Далее прокондиционированную исходную мембрану МФ-4СК последовательно обрабатывали 0.2 М раствором хлорида циркония и разбавленным водным раствором аммиака для получения композиционных мембранных материалов МФ-4СК– ZrO_2 . Последние выдерживали в 0.2 или 1 М растворе серной кислоты для определения оптимальных условий сульфирования и повторно кондиционировали. Соответствующие композиционные материалы далее по тексту обо-

значены как МФ-4СК– ZrO_2 –0.2 М H_2SO_4 и МФ-4СК– ZrO_2 –1 М H_2SO_4 .

Модификация методом отливки с готовыми частицами допанта

Оксид циркония, получали по методике, приведенной в [29], осаждением оксихлорида циркония разбавленным водным раствором аммиака и отмывали от хлорид-ионов деионизированной водой до отрицательной реакции с нитратом серебра. Далее свежесозаженный $ZrO_2 \cdot nH_2O$ обрабатывали 0.02 или 0.2 М раствором серной кислоты для функционализации его поверхности. Увеличение концентрации H_2SO_4 приводит к существенному растворению оксида циркония.

Для получения композиционных материалов МФ-4СК_{отл}– ZrO_2 –0.02 М H_2SO_4 и МФ-4СК_{отл}– ZrO_2 –0.2 М H_2SO_4 заданное количество (2%) оксида циркония, обработанного серной кислотой, в течение 30 мин диспергировали в растворе перфторполимера в изопропанолe с помощью ультразвука для разрушения агрегатов. Полученную смесь отливали на стеклянной подложке и последовательно сушили в течение 7 сут при комнатной температуре и по 1 ч при 50, 60 и 70°C. В результате получали пленку, которую выдерживали при давлении 0.045 т/см² и температуре 100°C в течение 3 мин, после чего кондиционировали при 80°C в 5%-ном растворе HCl в течение 3 ч и промывали в деионизированной воде в течение 1 сут. Аналогичным образом был получен и образец сравнения, не содержащий частиц оксида циркония (МФ-4СК_{отл}). Влагосодержание и ионообменная емкость мембраны МФ-4СК_{отл} достаточно близки к таковым промышленного образца. Можно отметить, что модификация приводит к увеличению толщины мембран в набувшем состоянии от исходного значения (130 мкм для коммерческой мембраны МФ-4СК) на 8–15% в зависимости от способа модификации.

Методы исследования

Влагосодержание определяли на термовесах Netzsch TG 209 F1 в алюминиевых тиглях в диапазоне температур 25–200°C, масса навески – 15–20 мг. Для определения содержания допанта образцы композиционных мембран отжигали на воздухе при 800°C в течение 0.5 ч.

Определение ионообменной емкости (ИОЕ) образцов проводили методом прямого титрования [27]. Величины ИОЕ приведены из расчета на 1 г набухшей мембраны.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре Nicolet iS5 с приставкой Specac Quest (алмазный кристалл) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Таблица 1. Содержание допанта ($\omega(\text{ZrO}_2)$), влагосодержание ($\omega(\text{H}_2\text{O})$) и ионообменная обменная емкость композиционных мембран на основе МФ-4СК, полученных методами *in situ* и отливки

Образец	$\omega(\text{ZrO}_2)$, %	$\omega(\text{H}_2\text{O}) \pm 2\%$	ИОЕ, ммоль/г
МФ-4СК	–	17	0.66 ± 0.02
МФ-4СК– ZrO_2	1.9	16	0.62 ± 0.02
МФ-4СК– ZrO_2 –0.2 М H_2SO_4	1.7	16	0.64 ± 0.02
МФ-4СК– ZrO_2 –1 М H_2SO_4	0.5	18	0.71 ± 0.02
МФ-4СК _{отл}	–	16	0.65 ± 0.01
МФ-4СК _{отл} – ZrO_2	1.8	14	0.59 ± 0.03
МФ-4СК _{отл} – ZrO_2 –0.02 М H_2SO_4	1.7	15	0.67 ± 0.02
МФ-4СК _{отл} – ZrO_2 –0.2 М H_2SO_4	1.1	16	0.65 ± 0.01

Проводимость полученных материалов исследовали с помощью измерителя импеданса Z500 PRO (Elins) в диапазоне частот $10-2 \times 10^6$ Гц в потенциостатическом режиме с амплитудой синусоидального сигнала 100 мВ. Для измерения проводимости мембрану закрепляли между графитовыми электродами в ячейке из оргстекла. Измерения проводили в интервале температур $25-100^\circ\text{C}$ в деионизованной воде или в климатической камере Binder MKF115 при 95%-ной относительной влажности. Величину ионной проводимости при каждой температуре находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений.

Исследование взаимной диффузии и диффузионной проницаемости осуществлялось в двухкамерной ячейке, разделенной мембраной, для следующих растворов: 0.1 М NaCl/0.1 М HCl, 0.1 М NaCl/ H_2O или 0.1 М HCl/ H_2O . Величину рН раствора и концентрацию раствора NaCl измеряли соответственно с помощью рН милливольтметра “Эконикс-Эксперт 001” или кондуктометрическим методом с помощью прибора “Эконикс-Эксперт 002”. Время окончания эксперимента определяли по выходу проводимости или рН раствора на стационарное значение. Числа переноса анионов рассчитывали по отношению диффузионной проницаемости мембран, которая определяется переносом аниона, к величине коэффициента взаимной диффузии, которая определяется переносом наименее подвижного из выбранной пары катионов (ионов натрия).

Газопроницаемость полученных мембран изучали методом газовой хроматографии с помощью хроматографа Кристаллюкс-4000М по методике, приведенной в [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры полученных композиционных мембран практически идентичны спектрам исходных материалов ввиду низкого содержания допанта и перекрывания полос, соответствующих сульфогруппам сульфированного оксида циркония и таковым мембран МФ-4СК. По данным термогравиметрии максимальное количество допанта содержится в мембранах с немодифицированным оксидом циркония. В образце, обработанном 1М H_2SO_4 , количество остатка оказалось существенно меньше (табл. 1), что обусловлено частичным растворением оксида циркония при его обработке серной кислотой. Чем больше концентрация кислоты, тем более выражен данный процесс. Следует также отметить, что содержание допанта в полученных отливкой мембранах оказалось значительно меньше заданного (табл. 1), что обусловлено значительным оседанием его частиц на дно реактора, в котором готовили смесь раствора мембраны и готовых частиц оксида, даже после ее обработки ультразвуком. Причем этот эффект более выражен для оксида циркония, обработанного 0.2 М раствором H_2SO_4 .

При введении в систему пор и каналов немодифицированного оксида циркония влагосодержание всех гибридных мембран снижается (табл. 1). Падение влагосодержания происходит в результате вытеснения части воды из пор мембраны при введении допанта. При этом чем больше содержание последнего и соответственно больше степень растяжения пор, тем труднее происходит увеличение их объема [30]. Наибольшее количество допанта содержится в мембранах МФ-4СК– ZrO_2 и МФ-4СК_{отл}– ZrO_2 . Кроме того, объем пор в этих мембранах ограничен ввиду частичного связывания находящихся на поверхности немодифицированного оксида циркония гидроксидов с функ-

Таблица 2. Диффузионная проницаемость (P , см²/с), коэффициенты взаимной диффузии (D , см²/с) и числа переноса анионов (t_-) в кислой среде для полученных образцов мембран

Образец	$P(\text{NaCl}/\text{вода})$	$P(\text{HCl}/\text{вода})$	$D(\text{HCl}/\text{NaCl})$	t_-
МФ-4СК	$(8.07 \pm 0.38) \times 10^{-8}$	$(3.13 \pm 0.31) \times 10^{-7}$	$(1.18 \pm 0.23) \times 10^{-5}$	0.026
МФ-4СК–ZrO ₂	$(5.15 \pm 0.29) \times 10^{-8}$	$(2.45 \pm 0.08) \times 10^{-7}$	$(8.70 \pm 0.12) \times 10^{-6}$	0.027
МФ-4СК–ZrO ₂ –0.2 М Н ₂ SO ₄	$(6.83 \pm 0.42) \times 10^{-8}$	$(2.82 \pm 0.18) \times 10^{-7}$	$(1.11 \pm 0.13) \times 10^{-5}$	0.025
МФ-4СК–ZrO ₂ –1 М Н ₂ SO ₄	$(5.75 \pm 0.37) \times 10^{-8}$	$(2.14 \pm 0.16) \times 10^{-7}$	$(1.36 \pm 0.17) \times 10^{-5}$	0.016
МФ-4СК _{отл}	$(7.72 \pm 0.26) \times 10^{-8}$	$(9.44 \pm 0.18) \times 10^{-8}$	$(4.51 \pm 0.21) \times 10^{-6}$	0.021
МФ-4СК _{отл} –ZrO ₂	$(5.32 \pm 0.22) \times 10^{-8}$	$(7.88 \pm 0.17) \times 10^{-8}$	$(3.92 \pm 0.22) \times 10^{-6}$	0.020
МФ-4СК _{отл} –ZrO ₂ –0.02 М Н ₂ SO ₄	$(6.93 \pm 0.11) \times 10^{-8}$	$(8.43 \pm 0.15) \times 10^{-8}$	$(5.02 \pm 0.23) \times 10^{-6}$	0.017
МФ-4СК _{отл} –ZrO ₂ –0.2 М Н ₂ SO ₄	$(4.03 \pm 0.13) \times 10^{-8}$	$(6.22 \pm 0.17) \times 10^{-8}$	$(4.46 \pm 0.19) \times 10^{-6}$	0.014

циональными группами мембран с образованием солевых мостиков. Связывание части функциональных групп мембраны при допировании немодифицированным оксидом циркония также приводит к уменьшению ионообменной емкости полученных гибридных мембран (табл. 1).

При обработке композиционных мембран серной кислотой (в случае метода *in situ*) или при введении сульфированного оксида циркония (в случае метода отливки) связывание функциональных групп оксидом нивелируется за счет разрушения солевых мостиков, а поверхность ZrO₂ становится более кислотной, что приводит как к повышению обменной емкости материала, так и к большей гидратации протонов сульфированного оксида циркония и соответственно повышению влагосодержания. Об этом, например, свидетельствует смещение полосы при 1620 см⁻¹, соответствующей деформационным колебаниям воды, в более высокочастотную область с максимумом при 1635 см⁻¹ [31]. Кроме того, рост влагосодержания полученных мембран обусловлен также меньшим содержанием сульфированного оксида циркония по сравнению с таковым в мембранах МФ-4СК–ZrO₂ и МФ-4СК_{отл}–ZrO₂. Описанные выше причины привели к тому, что ионообменная емкость и влагосодержание образца МФ-4СК–ZrO₂–1 М Н₂SO₄ оказались даже несколько выше, чем для исходной мембраны (табл. 1).

Величины коэффициентов взаимной диффузии HCl/NaCl (табл. 2) характеризуют скорость транспорта наименее подвижных из пары диффундирующих катионов [32]. Их величины заметно снижаются для мембран, модифицированных оксидом циркония, в связи с уменьшением ионообменной емкости мембран, которая определяет концентрацию носителей, и влагосодержания.

После обработки кислотой $D(\text{HCl}/\text{NaCl})$ вновь возрастают вместе с ростом $\omega(\text{H}_2\text{O})$ и ИОЕ, приближаясь к значениям, типичным для немодифицированной мембраны. Причем для образца МФ-4СК–ZrO₂–1 М Н₂SO₄ величина коэффициента взаимной диффузии даже превышает таковую для исходной мембраны.

Диффузионная проницаемость, напротив, должна определяться скоростью транспорта анионов в мембранах, которая может оказаться почти на два порядка меньше, чем для переносимых катионов [32]. Ее величина для гибридных мембран понижается за счет вытеснения внутривещного раствора частицами допанта. Однако в отличие от коэффициента взаимной диффузии при кислотной модификации поверхности внедряющихся частиц диффузионная проницаемость никоим образом не возвращается к исходным значениям. Это определяется тем, что в отличие от катионов, перемещающихся преимущественно в тонком дебаевском слое вдоль стенок пор мембран, анионы, напротив, вытесняются из него за счет кулоновского отталкивания от отрицательно заряженных стенок пор. Перенос анионов происходит через электронейтральный раствор, размещающийся в центре пор. Именно этот раствор в первую очередь вытесняется при модификации мембран наночастицами. Более того, с повышением концентрации кислоты, которой проводилась обработка наночастиц, диффузионная проницаемость понижается, несмотря на уменьшение размера частиц допанта. При этом наличие отрицательного заряда на поверхности таких частиц, содержащих сульфогруппы, приводит к формированию вблизи нее еще одного двойного электрического слоя, направленного навстречу таковому у стенок пор. Поэтому, несмотря на рост влагосодержания и меньший размер наночастиц, диффузионная проницаемость образцов

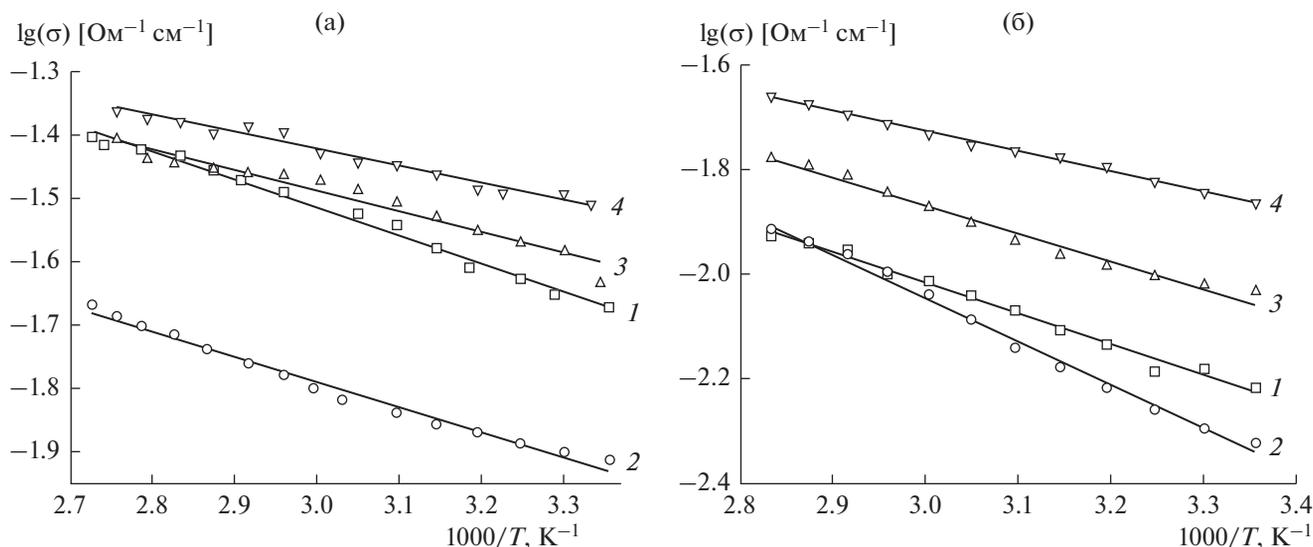


Рис. 1. Зависимости проводимости от температуры для композиционных мембран, полученных методом *in situ*, при контакте с водой (а) и при 95%-ной относительной влажности (б): 1 – МФ-4СК, 2 – МФ-4СК–ZrO₂, 3 – МФ-4СК–ZrO₂–0.2 М Н₂SO₄, 4 – МФ-4СК–ZrO₂–0.2 М Н₂SO₄.

МФ-4СК–ZrO₂–1 М Н₂SO₄ и МФ-4СК_{отл}–ZrO₂–0.2 М Н₂SO₄ оказывается ниже, чем для МФ-4СК–ZrO₂–0.2 М Н₂SO₄ и МФ-4СК_{отл}–ZrO₂–0.02 М Н₂SO₄. В связи с этим селективность транспортных процессов в таких мембранах возрастает, что выражается в понижении чисел переноса анионов (табл. 2). Причем для мембран, получаемых методом *in situ*, наблюдается увеличение селективности более, чем в 1.5 раза.

Для гибридных материалов, полученных методом *in situ*, введение немодифицированного оксида циркония значительно понижает проводимость при контакте с водой материала МФ-4СК–ZrO₂ (рис. 1а), что коррелирует с уменьшением ионообменной емкости и влагосодержания. В то же время допирование сульфированным оксидом циркония позволяет добиться некоторого улучшения проводимости, что, наиболее вероятно, связано с ростом концентрации носителей и участием в протонном транспорте поверхности допанта, содержащей кислотные группировки. При этом наибольшей величиной проводимости во всем диапазоне исследуемых температур характеризуется образец МФ-4СК–ZrO₂–1 М Н₂SO₄. Проводимость образца МФ-4СК–ZrO₂–0.2 М Н₂SO₄ в области низких температур ($t < 65^\circ\text{C}$) несколько выше проводимости исходной мембраны. Однако при высоких температурах ее величина оказывается сопоставимой с таковой для МФ-4СК. Это свидетельствует о некотором понижении энергии активации гибридных мембран, которая приближается к 5 кДж/моль.

При 95%-ной относительной влажности проводимость полученных методом *in situ* композиционных мембран несколько ниже, чем при контакте с водой (рис. 1б), что обусловлено меньшим влагосодержанием мембран. Однако с повышением температуры это различие уменьшается. Наибольшей величиной проводимости во всем диапазоне исследованных температур также характеризуется образец МФ-4СК–ZrO₂–1 М Н₂SO₄, что подчеркивает тот факт, что модификация поверхности кислотными группами способствует росту проводимости и при пониженной влажности.

Все мембранные материалы, полученные методом отливки, характеризуются меньшей проводимостью при контакте с водой по сравнению с аналогичными образцами, приготовленными методом *in situ*, что обусловлено разной технологией литья мембран в промышленных и лабораторных условиях. Аналогично описанному выше случаю, ионная проводимость композиционных мембран, содержащих ZrO₂ с сульфированной поверхностью, оказалась выше таковой образца сравнения МФ-4СК_{отл} (рис. 2). В соответствии с моделью ограниченной эластичности пор мембраны [30], при высоких концентрациях допанта проводимость мембран уменьшается. Однако в данном случае формирование пор происходит уже в присутствии допанта, количество которого сравнительно невелико, поэтому максимальная проводимость достигается для образца МФ-4СК_{отл}–ZrO₂–0.02 М Н₂SO₄, размер частиц допанта в котором максимален.

Для использования мембран в топливных элементах одним из значимых параметров является

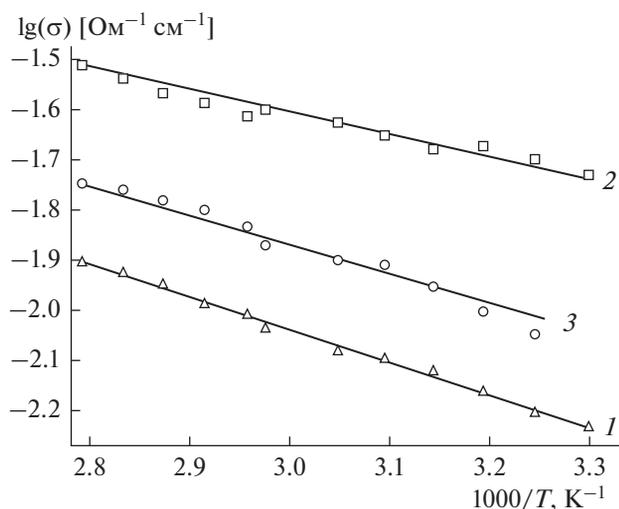


Рис. 2. Зависимости проводимости композиционных мембран, полученных методом отливки, от температуры: 1 – МФ-4СК_{отл}, 2 – МФ-4СК_{отл}-ZrO₂-0.02 М Н₂SO₄, 3 – МФ-4СК_{отл}-ZrO₂-0.2 М Н₂SO₄.

величина их газопроницаемости, в первую очередь, по водороду, определяющая не сопровождающийся генерацией энергии кроссовер топлива через мембрану. При этом молекулы газов, также как и анионы, переносятся, в первую очередь, через электронейтральный раствор, локализованный в центрах пор мембран. Поскольку скорость переноса анионов при модификации оксидом циркония уменьшается, можно ожидать и понижения газопроницаемости полученных композиционных мембран. Действительно, наименьшей проницаемостью по водороду характеризуются мембраны, допированные немодифицированным оксидом циркония (табл. 3). Несмотря на то, что обработка оксида циркония кислотой приводит к формированию двойного электрического слоя у его поверхности за счет увеличения ее кис-

лотности, при этом наблюдается некоторое повышение газопроницаемости полученных композиционных мембран. Это, казалось бы, противоречит тому факту, что нейтрально заряженный газ не может перемещаться по двойному электрическому слою. Но, кроме увеличения кислотности поверхности оксида, обработка кислотой также приводит к снижению количества допанта и повышению влагосодержания (табл. 1), а значит, объем электронейтрального раствора становится больше. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае кислородного транспорта. При этом проницаемость по кислороду несколько меньше, чем по водороду, что коррелирует с большим размером диффундирующих молекул. Уменьшение относительной влажности приводит к понижению газопроницаемости допированных мембран (табл. 3). Полученные результаты свидетельствуют о том, что водород и кислород переносятся преимущественно через электронейтральный раствор в центре пор, который вытесняется при модификации, а не через полимерную матрицу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены методами отливки и *in situ* и охарактеризованы гибридные материалы на основе гомогенных перфторированных катионообменных мембран МФ-4СК и оксида циркония, модифицированного сульфогруппами. Введение последнего в матрицу мембран МФ-4СК приводит к повышению проводимости и селективности транспортных процессов вне зависимости от способа получения композиционного материала. Отмечено значимое снижение газопроницаемости по водороду для образцов на основе мембран МФ-4СК и оксида циркония. Полученные результаты позволяют говорить о перспективности предложенного метода модификации для улучшения транспортных свойств гомогенных катионообменных мембран.

Таблица 3. Проницаемость по водороду (см²/с) композиционных мембран на основе МФ-4СК, полученных методом *in situ* при различной влажности (RH) и температуре

Образец	30% RH		100% RH	
	25°C	40°C	25°C	40°C
МФ-4СК	$(9.5 \pm 0.1) \times 10^{-8}$	$(1.6 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
МФ-4СК-ZrO ₂	$(2.4 \pm 0.1) \times 10^{-8}$	$(8.2 \pm 0.1) \times 10^{-8}$	$(6.4 \pm 0.3) \times 10^{-8}$	$(2.4 \pm 0.5) \times 10^{-7}$
МФ-4СК-ZrO ₂ -0.2 М Н ₂ SO ₄	$(8.1 \pm 0.1) \times 10^{-8}$	$(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(9.3 \pm 0.1) \times 10^{-8}$	$(2.9 \pm 0.1) \times 10^{-7}$
МФ-4СК-ZrO ₂ -1 М Н ₂ SO ₄	$(9.0 \pm 0.1) \times 10^{-8}$	$(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(3.2 \pm 0.1) \times 10^{-7}$

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-30054) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mauritz, K. and Moore, R., State of Understanding of Nafion, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4535.
- Апель, П.Ю., Бобрешова, О.В., Волков, А.В., Волков, В.В., Никоненко, В.В., Стенина, И.А., Филиппов, А.Н., Ямпольский, Ю.П., Ярославцев, А.Б. Перспективы развития мембранной науки. *Мембраны и мембр. технологии*. 2019. Т. 9. № 2. С. 59. [Apel, P.Yu., Bobreshova, O.V., Volkov, A.V., Volkov, V.V., Nikonenko, V.V., Stenina, I.A., Filippov, A.N., Yampolskii, Yu.P., and Yaroslavtsev, A.B., Prospects of membrane science development, *Membr. Membr. Technol.*, 2019, vol. 1, p. 45.]
- Park, J.-S., Shin, M.-S., and Kim, Ch.-S., Proton exchange membranes for fuel cell operation at low relative humidity and intermediate temperature: An updated review, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2017, vol. 5, p. 43.
- Bose, S., Kuila, T., Nguyen, T.X.H., Kim, N.H., Lau, K.-T., and Lee, J.H., Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges, *Progr. Polym. Sci.*, 2011, vol. 36, p. 813.
- Ji, M. and Wei, Z., A review of water management in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Energies*, 2009, vol. 2, p. 1057.
- Shao, Yu., Yin, G., Wang, Zh., and Gao, Yu., Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges, *J. Power Sources*, 2007, vol. 167, p. 235.
- Mugtasimova, K. R., Melnikov, A.P., Galitskaya, E.A., Kashin, A.M., Dobrovolskiy, Yu.A., Don, G.M., Likhomanov, V.S., Sivak, A.V., and Sinitsyn, V.V., Fabrication of Aquivion-type membranes and optimization of their elastic and transport characteristics, *Ionics*, 2018, vol. 24, p. 3897.
- Yaroslavtsev, A.B., Stenina, I.A., Kulova, T.L., Skundin, A.M., and Desyatov, A.V., Nanomaterials for electrical energy storage, *Comprehensive nanoscience and nanotechnology*. Second edition, Ed. Andrews, D.L., Lipson, R.H., Nann, T., V.5 Application of nanoscience. Ed. Bradshaw, D.S., Elsevier. Academic. Press. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, 2019, p. 165.
- Tripathi, B.P. and Shahi, V.K., Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *Progr. Polym. Sci.*, 2011, vol. 36, p. 945.
- Yaroslavtsev, A.B. and Yampolskii, Yu.P., Hybrid membranes containing inorganic nanoparticles, *Memdeleev Commun.*, 2014, vol. 24, p. 319.
- Bakangura, E., Wu, L., Ge, L., Yang, Zh., and Xu, T., Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives, *Progr. Polym. Sci.*, 2016, vol. 57, p. 103.
- The chemistry of membranes used in fuel cells: Degradation and stabilization*, Ed.: Schlick, Sh., Hoboken, N. J.: John Wiley & Sons, Inc., 2018, 278 p.
- Шалимов, А.С., Новикова, С.А., Стенина, И.А., Ярославцев, А.Б. Ионный транспорт в катионообменных мембранах МФ-4СК, допированных кислотным фосфатом циркония, *Журн. неорганической химии*. 2006. Т. 51. С. 767. [Shalimov, A.S., Novikova, S.A., Stenina, I.A., and Yaroslavtsev A.B., Ion transport in MF-4SK cation-exchange membranes modified with acid zirconium phosphate, *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006, vol. 51, p. 700.]
- Alberti, G., Casciola, M., Capitani, D., Donnadio, A., Narducci, R., Pica, M., and Sganappa, M., Novel Nafion–zirconium phosphate nanocomposite membranes with enhanced stability of proton conductivity at medium temperature and high relative humidity, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 8125.
- Amjadi, M., Rowshanzamir, S., Peighambari, S.J., and Sedghi, S., Preparation, characterization and cell performance of durable nafion/SiO₂ hybrid membrane for high-temperature polymeric fuel cells, *J. Power Sources*, 2012, vol. 210, p. 350.
- Amjadi, M., Rowshanzamir, S., Peighambari, S.J., Hosseini, M.G., and Eikani, M.H., Investigation of physical properties and cell performance of Nafion/TiO₂ nanocomposite membranes for high temperature PEM fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2010, vol. 35, p. 9252.
- Ketpang, K., Son, B., Lee, D., and Shanmugam, S., Porous zirconium oxide nanotube modified Nafion composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells operated under dry conditions, *J. Membr. Sci.*, 2015, vol. 488, p. 154.
- Taghizadeh, M.T. and Vatanparast, M., Ultrasonic-assisted synthesis of ZrO₂ nanoparticles and their application to improve the chemical stability of Nafion membrane in proton exchange membrane (PEM) fuel cells, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2016, vol. 483, p. 1.
- Siddiqui, S.I. and Chaudhry, S.A. Organic/inorganic and sulfated zirconia nanocomposite membranes for proton-exchange membrane fuel cells, p. 219–240, in *Organic-inorganic composite polymer electrolyte membranes. Preparation, properties, and fuel cell applications* Eds: Inamuddin, M.A., Asiri, A.M., Springer International Publishing, 2017, 460 p.
- Zhai, Y., Zhang, H., Hu, J., and Yi, B., Preparation and characterization of sulfated zirconia (SO₄²⁻/ZrO₂)/Nafion composite membranes for PEMFC operation at high temperature/low humidity, *J. Membr. Sci.*, 2006, vol. 280, p. 148.
- Kim, T., Choi, Y.-W., Kim, C.-S., Yang, T.-H., and Kim, M.-N., Sulfonated poly(arylene ether sulfone)

- membrane containing sulfated zirconia for high-temperature operation of PEMFCs, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 7612.
22. Bonis, C., Cozzi, D., Mecheri, B., D'Epifanio, A., Rainer, A., De Porcellinis, D., and Licocchia, S., Effect of filler surface functionalization on the performance of Nafion/Titanium oxide composite membranes, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 147, p. 418.
 23. D'Epifanio, A., Navarra, M.A., Weise, F.Ch., Mecheri, B., Farrington, J., Licocchia, S., and Greenbaum, S., Composite nafion/sulfated zirconia membranes: Effect of the filler surface properties on proton transport characteristics, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 813.
 24. Siracusano, S., Baglio, V., Nicoter, I., Mazzapiod, L., Aricò, A.S., Panero, S., and Navarra, M.A., Sulfated titania as additive in Nafion membranes for water electrolysis applications, *Int. J. Hydr. Energy*, 2017, vol. 42, p. 27851.
 25. Wu, Zh., Sun, G., Jin, W., Hou, H., Wang, S., and Xin, Q., Nafion[®] and nano-size TiO₂-SO₄²⁻ solid superacid composite membrane for direct methanol fuel cell, *J. Membr. Sci.*, 2008, vol. 313, p. 336.
 26. Sayeed, M.D.A., Kim, H.J., Park, Y., Gopalan, A.I., Kim, Y.H., Lee, K.-P., and Choi, S.-J., Sulfated titania-silica reinforced Nafion[®] nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, vol. 15, p. 7054.
 27. Юрова, П.А., Стенина, И.А., Ярославцев, А.Б. Сравнительное изучение транспортных свойств катионообменных гомогенных и гетерогенных мембран при допировании оксидом циркония, модифицированным фосфорнокислотными группами. *Мембраны и мембр. технологии*. 2018. Т. 8. С. 423. [Yurova, P.A., Stenina, I.A., and Yaroslavtsev, A.B., A comparative study of the transport properties of homogeneous and heterogeneous cation-exchange membranes doped with zirconia modified with phosphoric acid groups, *Pet. Chem.*, 2018, vol. 58, p. 1144.]
 28. Liu, L., Chen, W., and Li, Yu., A statistical study of proton conduction in Nafion[®]-based composite membranes: Prediction, filler selection and fabrication methods, *J. Membr. Sci.*, 2018, vol. 549, p. 393.
 29. Стенина, И.А., Воропаева, Е.Ю., Вересов, А.Г., Капустин, Г.И., Ярославцев, А.Б. Влияние величины pH осаждения и термообработки на свойства гидратированного оксида циркония. *Журн. неорганической химии*. 2008. Т. 53. С. 397. [Stenina, I.A., Voropaeva, E.Yu., Veresov, A.G., Kapustin, G.I., and Yaroslavtsev, A.B., Effect of precipitation pH and heat treatment on the properties of hydrous zirconium dioxide, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 53, p. 350.]
 30. Ярославцев, А.Б., Караванова, Ю.А., Сафронова, Е.Ю. Ионная проводимость гибридных мембран, *Мембраны и мембранные технологии*. 2011. Т. 1. С. 3. [Yaroslavtsev, A.B., Karavanova, Yu.A., and Safronova, E.Yu., Ionic conductivity of hybrid membranes, *Pet. Chem.*, 2011, vol. 51, p. 473.]
 31. Голубенко, Д.В., Юрова, П.А., Караванова, Ю.А., Стенина, И.А. Поверхностная модификация оксида циркония кислотными группами, *Неорганические материалы*. 2017. Т. 53. С. 1076. [Golubenko, D.V., Yurova, P.A., Karavanova, Yu.A., and Stenina, I.A., Surface modification of zirconia with acid groups, *Inorg. Mater.*, 2017, vol. 53, p. 1053.]
 32. Filippov, A.N., Safronova, E.Y., and Yaroslavtsev, A.B., Theoretical and experimental investigation of diffusion permeability of hybrid MF-4SC membranes with silica nanoparticles, *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 471, p. 110.