

УДК 544.6.018.47-036.5:544.6.018.462.42:546.284-31:546.824-31:546.831.4

ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ NAFION® И ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ

© 2022 г. Е. Ю. Сафронова^а*, О. В. Корчагин^б, В. А. Богдановская^б, А. Б. Ярославцев^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

Повышение химической стабильности гибридных мембран на основе перфторсульфополимеров необходимо для увеличения продолжительности срока службы топливных элементов. В данной статье представлены результаты исследования влагосодержания, механических, термомеханических и транспортных свойств, а также химической стабильности мембран Nafion® 212, модифицированных наночастицами гидратированных оксидов кремния, циркония и титана методом *in situ*. Показано влияние природы допанта на свойства получаемых материалов. Изучена химическая деградация исходной и гибридных мембран *ex situ* с помощью обработки реагентом Фентона в течение 240 ч. Стабильность материалов увеличивается в ряду: Nafion + SiO₂ < Nafion + ZrO₂ < Nafion < Nafion + TiO₂. Для мембран, содержащих гидратированный оксид титана, изменение массы в результате обработки реагентом Фентона оказывается вдвое ниже, чем для исходной мембраны Nafion. Это указывает на увеличение химической стабильности материалов при внедрении наночастиц TiO₂ за счет их способности связывать свободные радикалы. Максимальная мощность мембранно-электродных блоков на основе гибридных мембран, содержащих гидратированные оксиды титана и кремния, выше, чем на основе Nafion 7–10% при влажности ~100% и температуре 5°C.

Ключевые слова: Нафийон, гибридная мембрана, деградация, стабильность, топливный элемент, газопроницаемость

DOI: 10.31857/S2218117222060086

1. ВВЕДЕНИЕ

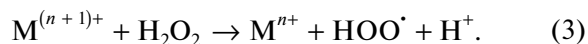
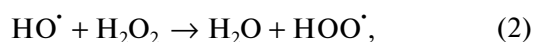
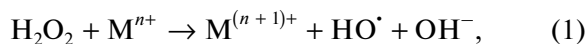
Топливные элементы (ТЭ) являются перспективными источниками энергии для транспорта, портативных и стационарных устройств [1–4]. Важным компонентом ТЭ является протонообменная мембрана, которая служит для разделения пространства между катодом и анодом, предотвращения переноса электронов и обеспечения переноса протонов. Перфторированные сульфосодержащие мембраны с длинной (Nafion®) и короткой (Aquion®) боковой цепочкой используют для создания низкотемпературных ТЭ [5, 6]. Их преимуществами по сравнению с другими твердополимерными электролитами являются высокая ионная проводимость и химическая стабильность. В последние годы также можно отметить увеличение количества работ, направленных на исследование процессов деградации мембран Nafion® и мембранно-электродных блоков (МЭБ – единичных ТЭ) на их основе [7–11]. Это связано с поиском подходов к снижению себестоимости выра-

батываемой энергии. Среди компонентов МЭБ наибольшую стоимость имеют полимерные ионообменные мембраны и катализатор, поэтому важным вопросом является увеличение их стабильности и срока службы МЭБ [12].

Выделяют несколько основных механизмов деградации мембран на основе перфторсульфополимеров: (i) термическая, (ii) механическая и (iii) химическая. За счет прочных C-F связей основной цепочки мембраны Nafion® термически устойчивы почти до 300°C: выше 280°C начинается термическое разложение полимера с отщеплением сульфогрупп, а CF₂-группы основной цепочки разрушаются при температуре выше 400°C [13, 14]. Однако под влиянием высокой температуры и различной влажности в мембране, работающей в ТЭ, могут происходить необратимые изменения микроструктуры, которые влияют на ее влагосодержание и транспортные свойства [15, 16]. Полимерный электролит в МЭБ находится между двумя каталитическими слоями, каждый из которых со-

второй стороны контактирует с газодиффузионным слоем (ГДС). В качестве связующего и протонпроводящего компонента в каталитическом слое используют раствор полимера Nafion. При формировании МЭБ, раствор полимера, смешанный с катализатором, наносят на поверхность ГДС или мембраны. Полимер соединяет электролит с каталитическими слоями с двух сторон. Проведение большого количества циклов гидратации/дегидратации или изменение температур сопровождаются изменением размеров пленки и приводят к нарушению контакта между каталитическим слоем и электролитом [7]. Кроме того, при работе ТЭ мембрана находится под постоянной нагрузкой между биполярными пластинами, что приводит к необратимым деформациям и ее утончению [17, 18]. Авторы [19] отмечали снижение суммарного объема пор в мембране МФ-4СК (российский аналог Nafion®) на 30% в результате прессования МЭБ.

Работа ТЭ приводит к образованию пероксидных и гидроксильных радикалов за счет электрокаталитических процессов с участием водорода и кислорода, диффундирующих к противоположному электроду (кроссовер), в присутствии следов переходных металлов [20, 21]:



Катионы M^{n+} образуются из-за коррозии катализатора или компонентов биполярных пластин. Формирующиеся радикалы атакуют наиболее уязвимые участки полимера: концевые группы макромолекул [–COOH группы на концах основной цепочки макромолекул и концевые группы боковых цепочек (C–S, –SO₃H группы)] и эфирные группы боковых цепочек [22, 23]. Атака радикала HO[·] на концевые карбоксильные группы приводит к последовательному уменьшению количества CF₂ групп в основной цепочке полимера [24]. Атака на C–S связи полимера в гидратированном состоянии приводит к отщеплению функциональных –SO₃H групп и образованию на их месте –COOH групп [25]. Карбоксильные группы в свою очередь могут вновь отщепляться с постепенным уменьшением длины основной цепочки. Авторы [26] отмечают возможность атаки радикалов водорода на четвертичные атомы углерода, которая может приводить к отщеплению боковой цепочки с потерей функциональных сульфогрупп или к уменьшению длины основной цепочки. Таким образом, химическая деградация мембран Nafion® приводит к уменьшению длины макромолекул, толщины пленок, а также к снижению количества функциональных групп и протонной проводимости.

Для оценки продолжительности жизни мембран Nafion® и МЭБ на их основе проводят исследования деградации как отдельных компонентов, так и МЭБ в целом. В первом случае изучают изменение параметров МЭБ *in situ* в ходе многочисленных циклов запуск-остановка, гидратация-дегидратация, нагрев-охлаждение в условиях работы ТЭ [7, 23]. Во втором случае *ex situ* изучают изменение химического состава и свойств мембран под воздействием температуры, химических реагентов и давления в условиях, приближенных к рабочим условиям ТЭ. Одним из широко используемых подходов, воспроизводящих процессы в МЭБ, является обработка пленок с помощью реагента Фентона для их ускоренной химической деградации [20, 27]. О протекании процесса деградации судят по потере массы мембран или количеству вышедших из полимера ионов фтора.

Для оптимизации свойств перфторсульфополимеров широко используется модификация мембран путем внедрения различных добавок, в частности, гидратированных оксидов, кислых солей, углеродных нанотрубок и др. [28, 29]. Присутствие допантов в порах мембран позволяет изменить их сорбционные и транспортные свойства, улучшить проводимость, в том числе при низкой влажности, снизить газопроницаемость и улучшить селективность переноса катионов. Вместе с тем, важным вопросом является исследование влияния присутствия допантов в порах мембран на их химическую стабильность в ТЭ. В литературе есть сведения об уменьшении скорости химической деградации МЭБ на основе гибридных мембран Nafion, содержащих наночастицы платины и оксида церия [30] или оксида циркония [31], за счет улавливания свободных радикалов допантами. Такой подход был использован для создания мембраны Nafion® XL, которая содержит компонент на основе церия. За счет его присутствия повышается химическая стабильность материала по сравнению с аналогичной мембраной Nafion® NR211 [32]. В то же время проводимость материалов, содержащих CeO₂, обычно заметно понижается, что приводит к уменьшению мощности МЭБ [33]. Это побуждает к поиску альтернативных допантов.

Целью данной работы было исследование влияния модификации мембран Nafion® 212 наночастицами гидратированных оксидов с различной кислотностью поверхности (SiO₂, TiO₂, ZrO₂) на их свойства и химическую стабильность по отношению к реагенту Фентона. Наиболее перспективные образцы гибридных материалов протестированы в ТЭ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Используемые материалы и реагенты

В работе использовали следующие материалы и реагенты: перфторированная сульфосодержа-

шая мембрана Nafion® 212 (Sigma Aldrich, эквивалентная масса 1100, толщина 50 мкм), тетраэтоксисилан (ТЭОС, Aldrich Chemistry, 98%), тетрагидроксититан (Acros Organics, 99.9%), тетрагидроксид циркония (Merck, ≥99.5%), сульфат железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, ≥99.0%), спирт этиловый (Ферейн, 95%), спирт метиловый (Labscan, 99.9%), кислота соляная (ОАО “Химмед”, ОСЧ), кислота азотная (ОАО “Химмед”, ХЧ), аммиак водный (ОАО “Химмед”, ОСЧ), перекись водорода (ХЧ, ОАО “Химмед”), вода деионизованная (сопротивление 18.2 Мом).

2.2. Получение гибридных мембран

Для получения гибридных материалов мембрану Nafion 212 предварительно кондиционировали для гидратации, перевода в протонную форму по стандартной методике: пленки кипятили в 3%-ном растворе перекиси водорода в течение 1 ч, после чего последовательно выдерживали в 7 М растворе азотной кислоты при комнатной температуре в течение 30 мин, в 1 М растворе соляной кислоты при 80°C в течение 1 ч и в воде при 90°C в течение 1 ч. Полученные мембраны хранили в деионизованной воде.

Для получения гибридных мембран исходную пленку Nafion 212 в гидратированном состоянии помещали в растворы прекурсоров (1 М водные растворы TiOCl_2 и ZrOCl_2 , раствор ТЭОСа в этаноле [$V_{\text{ТЭОС}}/V_{\text{EtOH}} = 0.25$]), выдерживали при постоянном перемешивании в течение заданного времени (24 ч при получении TiO_2 и 3 ч при получении SiO_2 и ZrO_2), затем промывали небольшим количеством воды и выдерживали в 1 М растворе аммиака при комнатной температуре при постоянном перемешивании в течение 30 мин. После модификации образцы переводили в протонную форму обработкой в 1 М растворе соляной кислоты в течение 1 ч с последующим промыванием в деионизованной воде.

2.3. Методы исследования

Содержание допанта определяли гравиметрически. Образец мембраны сушили в вакууме при 50°C в течение 24 ч, измельчали и взвешивали в платиновых тиглях с помощью термовесов Netzsch-TG 209 F1. Затем его нагревали до 600°C и выдерживали в течение 30 мин. По массе остатка оценивали количество введенного допанта.

Размер внедренных частиц определяли с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Hitachi HT7700.¹ Мембраны предварительно измельчали и диспергировали в изопропиловом спирте.

¹ Исследования проводили на оборудовании Центра коллективного пользования Института органической химии РАН.

Для определения ионообменной емкости (ИОЕ, мг-экв/г) мембрану в протонной форме выдерживали при 150°C в течение 30 мин для удаления воды. Полученную навеску массой ~0.3 г помещали в 50 мл 0.1 М раствора NaCl на 12 ч. Затем раствор соли с мембраной титровали 0.05 М раствором NaOH.

Влагосодержание образцов определяли с помощью термовесов Netzsch-TG 209 F1. Навески образцов, выдержанных в контакте с водой или уравновешенных при влажности RH = 32%, выдерживали при 150°C в течение 30 мин. После такой термообработки мембраны Nafion претерпевают необратимые изменения, поэтому для разных условий влажности использовали различные образцы. Влагосодержание (W , %) рассчитывали, как отношение разницы масс образца до термообработки и после выдерживания при 150°C к массе образца до термообработки.

Механические свойства мембран исследовали с помощью разрывной машины Tinius Olsen H5KT с датчиком силы на 100 Н при температуре $t = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности RH = $20 \pm 2\%$. Скорость растяжения составляла 5 мм/мин. Пленки предварительно выдерживали при влажности RH=32% в эксикаторе над насыщенным раствором CaCl_2 . Использовали прямоугольные образцы длиной 70 мм (базовая длина – 45 мм) и шириной 7 мм. Для каждого типа мембран проводили не менее 5 экспериментов. Толщину и ширину определяли непосредственно перед экспериментом как среднее значение в 5 точках вдоль всей длины (с помощью микрометра Mitutoyo, точность определения 0.001 мм). Модуль Юнга определяли по наклону зависимости напряжение-деформация в области упругих деформаций. Погрешность измерения для каждой серии образцов оценивали по распределению Стьюдента.

Термомеханический анализ проводили с помощью прибора Mettler Toledo DMA/SDTA 861 в режиме сдвига с частотой 1 Гц (преднагрузка 0.05 Н) в диапазоне температур от –40 до 220°C со скоростью нагрева 3°C. Предварительно образцы выдерживали при влажности RH = 95%.

Протонную проводимость мембран изучали в интервале температур 20–85°C при 100%-ной относительной влажности в контакте с деионизованной водой. Измерения проводили с помощью импедансметра Elins Z-1500J (в диапазоне частот 10 Гц–3 МГц) на симметричных ячейках электрод/мембрана/электрод с активной площадью поверхности 1 см². В качестве электродов использовали графитовую бумагу. Величину проводимости ($\text{Om}^{-1} \text{cm}^{-1}$) рассчитывали из сопротивления, найденного из годографа импеданса как точка пересечения с осью активных сопротивлений. Погрешность в определении величины удельной проводимости составляла менее 10%.

Проницаемость водорода через мембраны в H^+ -форме определяли методом газовой хроматографии с помощью хроматографа Кристаллюкс-4000М с детектором по теплопроводности (ток 30 мА) и набивной колонкой (сорбент Mole Sieve 5 Å, 2 м, 30°C, 20 см³/мин, Ag). Для получения водорода использовали генератор водорода ООО “НПП Химэлектроника”. Эксперимент проводили в термостатируемой ячейке в одну часть которой подавался чистый водород, а в другую – аргон со скоростью 20 мл/мин. Для создания необходимого уровня влажности в потоке водорода и аргона газы пропускали через два барботера с водой (100% влажность), которые были термостатированы при той же температуре, что и ячейка. Коэффициент проницаемости водорода P (см²/с) рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{jL}{C_H - C_{Ar}}, \quad (4)$$

где L – толщина мембраны (см), C_H – средняя объемная концентрация водорода в камере, в которую подавали водород (моль/см), C_{Ar} – средняя объемная концентрация водорода в камере, в которую подавали аргон (моль/см). Поток газа через мембрану j (моль/(с см)) рассчитывали из соотношения:

$$j = \frac{C_{Ar}V_t}{S}, \quad (5)$$

где C_{Ar} – средняя объемная концентрация водорода в камере, в которую подавали аргон, приведенная к нормальным условиям (моль/см), V_t – объемная скорость потока газа-носителя (см³/с), S – активная площадь мембраны (см²).

Химическую деградацию мембран исследовали *ex situ* методом. Образцы сушили в вакууме при 50°C в течение 24 ч, помещали в свежеприготовленный реагент Фентона (3%-ный раствор перекиси водорода, содержащий 2 м.д. FeSO₄) и выдерживали в герметичных емкостях в течение 24 ч при 70°C. Затем мембраны промывали водой, выдерживали 10 мин в 1 М HCl для удаления ионов железа и снова промывали водой. Проводили 10 циклов обработки (общее время – 240 ч). После каждого цикла контролировали изменение массы образцов в сухом состоянии. Для контроля изменения свойств мембраны при гидратации/дегидратации и выдерживания в воде при повышенной температуре, которые также могут давать вклад в деградацию, одновременно проводили обработку образца Nafion® 212 в аналогичных условиях, с той разницей, что вместо реагента Фентона его погружали в деионизованную воду (образец Nafion H₂O).

МЭБ на основе полученных мембран с рабочей площадью 4 см² формировали методом напыления водно-спиртовой суспензии катализатора и связующего Nafion (5% раствор Nafion®

в низкомолекулярных алифатических спиртах (Aldrich)) на газодиффузионный слой (ГДС) Sig-racet 39 ВВ аэрографом. В качестве катализатора использовали 40Pt/УНТ, который наносили в количестве 0.6 мг_{Pt}/см² на катод и 0.3 мг_{Pt}/см² на анод. Методика синтеза и структурные характеристики данного катализатора были описаны ранее [34]. Отношение массы Nafion (по сухому веществу) к массе носителя катализатора (УНТ) составляло 0.9. Катализаторы со связующим наносили на мембрану и затем прижимали к ГДС. Перед проведением испытаний МЭБ герметизировали в ячейке ElectroChem с помощью тефлоновых прокладок при степени сжатия ~20%.

МЭБ испытывали на стенде ElectroChem. Вольт-амперные характеристики определяли в условиях, близких к стационарным, подавая в ячейку водород и кислород без избыточного давления с увлажнением, соответствующим относительной влажности RH ~ 100%, при температуре ячейки $t = 65^\circ\text{C}$. Все электрохимические измерения проводили с помощью потенциостатов-гальваностатов Elins P-45x с модулем FRA и Elins P-150x.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние подготовки мембран Nafion® на количество вводимого допанта и свойства гибридных мембран

Содержание допанта в гибридных мембранах возрастает в ряду TiO₂ ~ SiO₂ ≪ ZrO₂ (табл. 1). При модификации мембран оксидом кремния, обладающим кислотными свойствами, в них образуется небольшое количество допанта. Наиболее высокое содержание достигается для образцов с ZrO₂. Из-за основной природы ионы циркония легче входят во внутривещное пространство и прочнее связываются с сульфогруппами мембраны. В случае модификации гидратированным оксидом титана количество вводимого допанта мало. В качестве прекурсора для получения диоксида титана выступал 1 М раствор TiCl₄. Он легко гидролизует и в растворе присутствует преимущественно в анионной форме в виде гексахлортитановой кислоты (H₂TiCl₆). Поэтому его сорбция в катионообменной мембране при ее модификации невелика. Аналогично при формировании гибридных мембран Nafion® 117 количество внедренного гидратированного оксида церия оказывается меньше при использовании в качестве прекурсора реагента, в котором церий присутствует в анионной форме ([(NH₄)₂Ce(NO₃)₆]) по сравнению с церием в катионной форме (Ce(NO₃)₃) [35].

По данным ПЭМ размер частиц оксидов в гибридных мембранах составляет 3–7 нм, что коррелирует с размером пор мембран Nafion (рис. 1). ИОЕ мембран, модифицированных гидратированными оксидами кремния и титана, практиче-

Таблица 1. Содержание допанта (мас. %) в полученных гибридных мембранах и их влагосодержание, измеренное в контакте с водой и при RH = 32% (мас. %)

Допант	Содержание допанта, мас. %	W (H ₂ O) в контакте с водой, мас. %	W (H ₂ O) при RH = 32%
–	–	28.1 ± 0.3	3.6
TiO ₂	0.6	27.0 ± 0.3	3.2
SiO ₂	0.8	43.7 ± 0.1	4.2
ZrO ₂	5.0	20.2 ± 0.3	3.5

ски не изменяется по сравнению с исходной Nafion® 212 и составляет 0.95–0.97 мг-экв/г. Введение наночастиц ZrO₂ приводит к снижению ИОЕ до 0.74 мг-экв/г (для образца Nafion + ZrO₂). Аналогичный результат наблюдался при модификации оксидом циркония других типов ионообменных мембран [36]. Причиной этого является образование так называемых солевых мостиков между основной поверхностью частиц ZrO₂ и сульфогруппами полимера. Связывание части ионообменных групп приводит к снижению ИОЕ мембран.

Метод ДМА позволяет определять модуль накопления, характеризующий упругость материала, и модуль потерь, характеризующий вязкость материала и рассеивание энергии, в зависимости от температуры. Положение максимума тангенса угла механических потерь (tgδ), определяющегося отношением модуля упругости к модулю потерь, соответствует температуре, при которой материал претерпевает термомеханический переход [37]. В мембранах типа Nafion\ положение максимума tanδ относят к переходу, отвечающему началу подвижности в ионных кластерах, которые удерживаются за счет электростатических взаимодействий [38]. Такое заключение сделано на основе того, что положение максимума на зависимости

tgδ-T сильно зависит от ионной формы полимера Nafion. Так, в полимере в неионной (негидролизованной) форме с –SO₂F группами тепловой эффект в области >0°C отсутствует. Однако перевод в протонную форму приводит к появлению максимума на зависимости tgδ-T при температуре >100°C из-за ассоциации сульфогрупп, которая ограничивает подвижность основной цепи полимера [39]. При переходе от протонной к натриевой форме полимера положение этого максимума увеличивается до 200°C и выше за счет более сильного взаимодействия между функциональными группами. На основании этих результатов было предположено, что положение максимума на зависимости tgδ-T при температурах >100°C характеризует силу электростатических взаимодействий внутри ионных кластеров. Температура tgδ увеличивается от 134 до 158°C в ряду Nafion < Nafion + SiO₂ < Nafion + TiO₂, что свидетельствует о вовлечении оксидных допантов в электростатические взаимодействия. Более высокая температура перехода для образца, содержащего оксид титана, свидетельствует о том, что наиболее прочное взаимодействие допанта реализуется между сульфогруппами с основными группами допанта.

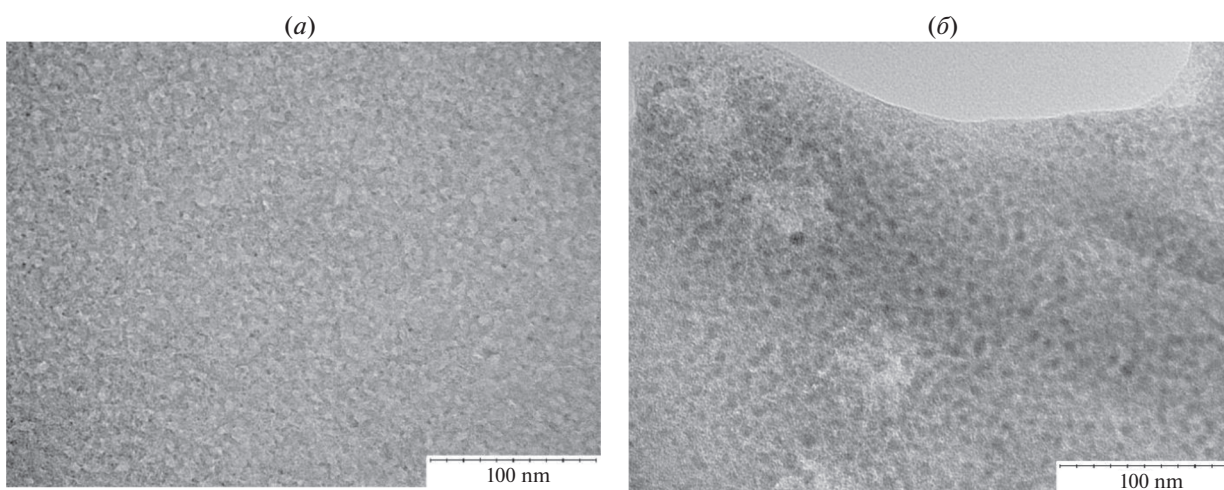
**Рис. 1.** ПЭМ микрофотографии мембран Nafion + TiO₂ (а) и Nafion + ZrO₂ (б).

Таблица 2. Механические свойства исследуемых мембран, выдержанных при RH = 32%

Мембрана	Модуль Юнга, МПа	Прочность на разрыве, МПа
Nafion	322 ± 10	24.5 ± 1.1
Nafion + ZrO ₂	424 ± 34	29.3 ± 0.8
Nafion + TiO ₂	379 ± 38	32.2 ± 2.4
Nafion + SiO ₂	220 ± 35	10.7 ± 0.1

Влагосодержание мембраны Nafion + SiO₂ значительно выше, чем исходной Nafion, как при высокой, так и при низкой влажности (табл. 1). Такая разница связана с более высокой гидрофильностью оксида кремния, а также тем, что для его получения пленки выдерживали в спиртовом растворе ТЕОСа, в котором они набухают, что приводит к увеличению подвижности полимерных цепей и стимулирует расширение пор. В результате этого происходит сорбция большего количества воды. Введение гидратированного оксида титана приводит к небольшому уменьшению влагосодержания мембран Nafion как при высокой, так и при низкой влажности. Связывание части сульфогрупп наночастицами ZrO₂ и образование солевых мостиков приводит к снижению влагосодержания мембран при высокой влажности. Вместе с тем, при низкой влажности (RH = 32%) мембраны Nafion и Nafion + ZrO₂ имеют близкие значения влагосодержания (табл. 1). Результаты хорошо согласуются с данными, полученными при модификации ионообменных мембран на основе сульфированного полистирола [36].

Изменение влагосодержания и ИОЕ в мембранах при их модификации различными гидратированными оксидами влияет на механические свойства (табл. 2). Сорбция дополнительного количества воды при модификации гидратированным оксидом кремния приводит к пластификации мембран, уменьшению модуля Юнга и прочности на разрыве по сравнению с исходной Nafion. Помимо увеличения объема внутрипорового пространства, в результате такой модификации происходит набухание перфторированной полимерной матрицы при выдерживании мембраны в спиртовом растворе ТЕОСа. Это приводит к увеличению подвижности полимерных цепей и пластификации. Вместе с тем, следует отметить, что мембраны с такой прочностью могут быть использованы в качестве электролита в ТЭ.

Введение наночастиц гидратированного оксида циркония и титана приводит к увеличению жесткости мембран и росту модуля Юнга на 20 и 30% для образцов Nafion + TiO₂ и Nafion + ZrO₂, соответственно, а также к увеличению прочности на разрыве (табл. 2). Сшивающий эффект, который оказывает взаимодействие оксида циркония

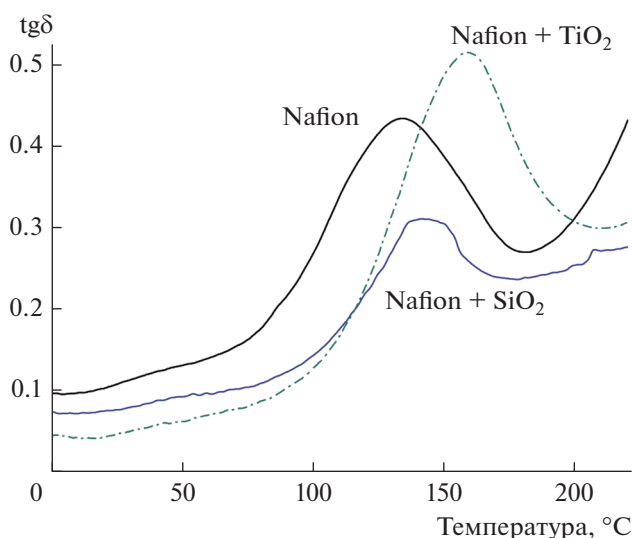


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь (tgδ).

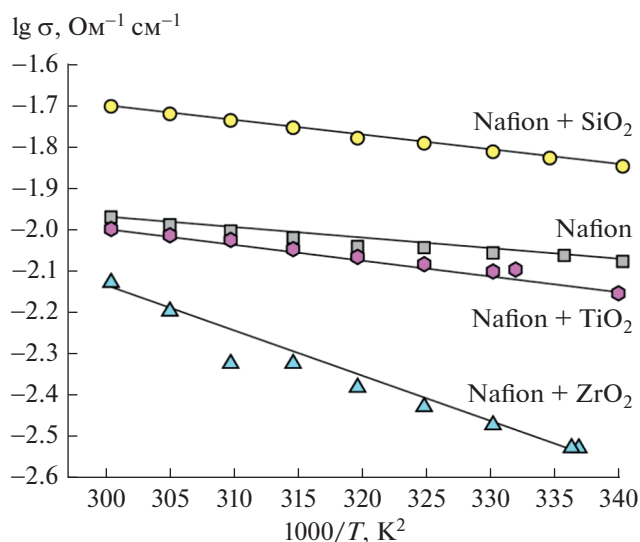


Рис. 3. Температурная зависимость протонной проводимости исследуемых мембран, измеренной в контакте с водой.

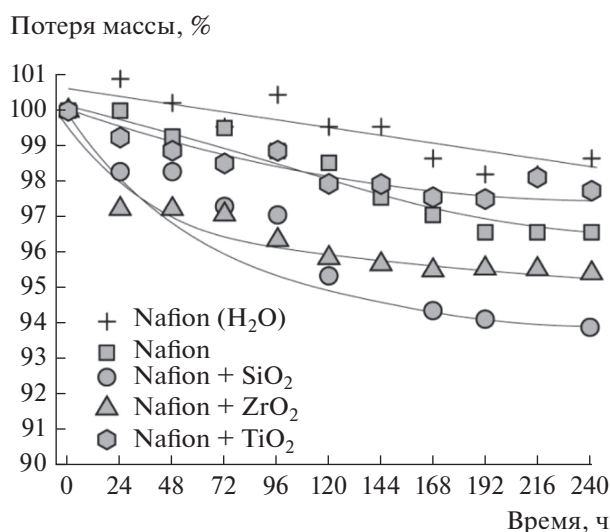


Рис. 4. Зависимость потери массы мембран в сухом состоянии от времени обработки реagenтом Фентона. Образец Nafion (H₂O) — мембрана Nafion 212, которую обрабатывали в тех же условиях, что и мембраны при деградации с той разницей, что вместо реagenта Фентона ее погружали в воду. Линии проведены соединением точек друг с другом.

с сульфогруппами мембраны, приводит к увеличению жесткости и прочности материалов.

Протонная проводимость мембран увеличивается в ряду Nafion + ZrO₂ ≪ Nafion + TiO₂ ~ Nafion ≪ Nafion + SiO₂ (рис. 3). Проводимость мембраны Nafion + SiO₂ почти в 2 раза выше, чем Nafion (15.4 и 8.8 Ом⁻¹ см⁻¹ при 30°C в контакте с водой соответственно).

Важной характеристикой мембран, используемых для конструирования ТЭ, является их газопроницаемость, которая должна быть низкой для предотвращения кроссовера питающих газов (водород, кислород). Введение допантов способствует изменению внутриводородного пространства и влияет на проницаемость водорода через них, которая увеличивается в ряду: Nafion + ZrO₂ < Nafion + TiO₂ < Nafion < Nafion + SiO₂ (табл. 3). Можно полагать, что в ионообменных материалах в гидратированном состоянии перенос молекул водорода осуществляется преимущественно через электронейтральный раствор, локализованный в центре

пор [40, 41], и зависит от объема последних. Газопроницаемость мембраны, содержащей SiO₂, почти вдвое больше, чем исходной Nafion. Напротив, снижение объема электронейтрального раствора и стягивание стенок пор за счет формирования солевых мостиков в случае модификации оксидом циркония приводит к снижению газопроницаемости более чем в 2 раза по сравнению с исходной Nafion. При внедрении TiO₂ газопроницаемость изменяется в пределах погрешности измерения.

Химическая деградация

Для всех образцов после контакта с реagenтом Фентона наблюдается тенденция к постепенной потере массы с увеличением времени обработки (рис. 4). Обработка мембран реagenтом Фентона проводилась при 70°C. Активность паров воды при этом высока, а присутствие в системе кислорода делает деградацию полимера возможной даже в воде. С этой точки зрения полезно сравнивать полученные результаты деградации с мембраной Nafion H₂O, обработанной в деионизованной воде в аналогичных условиях, масса которой за время обработки понижается на 1.5%. После 240 ч обработки реagenтом Фентона мембрана Nafion 212 теряет около 3.5% массы (рис. 4).

После 240 ч обработки степень деградации увеличивается в ряду: Nafion + TiO₂ < Nafion < Nafion + ZrO₂ < Nafion + SiO₂ (рис. 4). Подчеркнем, что вопреки литературным данным, при модификации гидратированным оксидом циркония наблюдается некоторое повышение скорости деградации мембран, по сравнению с исходным образцом Nafion [31]. В случае мембраны Nafion + ZrO₂ уже после 24 ч обработки теряется 2.8% массы, а после 240 ч потеря массы достигает 4.5%. Наиболее существенная деградация наблюдается для мембран, модифицированных гидратированным оксидом кремния. После 240 ч обработки реagenтом Фентона потеря массы составила 5.8% для Nafion + SiO₂. В мембранах Nafion + SiO₂ полимерные перфторированные цепи в процессе модификации становятся более подвижными в присутствии спирта, а объем электронейтрального раствора выше, что облегчает их доступность для атаки радикалами и ускоряет химическую деградацию.

Таблица 3. Газопроницаемость водорода (см²/с) при RH = 95% и t = 25°C

Мембрана	P, см ² /с
Nafion	$(1.34 \pm 0.06) \times 10^{-7}$
Nafion + SiO ₂	$(2.38 \pm 0.04) \times 10^{-7}$
Nafion + TiO ₂	$(1.24 \pm 0.05) \times 10^{-7}$
Nafion + ZrO ₂	$(5.75 \pm 0.06) \times 10^{-8}$

Таблица 4. Влагосодержание (W (H_2O), %) при $RH = 95\%$ $t = 25^\circ C$ и протонная проводимость ($\sigma \times 10^3$, $Om^{-1} cm^{-1}$) в контакте с водой $t = 25^\circ C$ и проницаемость водорода (P , cm^2/c) при $65^\circ C$, $RH = 95\%$ мембран до и после 240 ч обработки реагентом Фентона

Образец	W (H_2O), %		$\sigma \times 10^3$, $Om^{-1} cm^{-1}$		P , cm^2/c	
	до	после	до	после	до	после
Nafion	9.7	6.8	8.7	4.5	$(2.63 \pm 0.12) \times 10^{-7}$	$(2.94 \pm 0.04) \times 10^{-7}$
Nafion + SiO_2	10.3	9.6	14.8	13.6	$(3.10 \pm 0.09) \times 10^{-7}$	$(2.82 \pm 0.08) \times 10^{-7}$
Nafion + ZrO_2	7.3	6.9	3.0	2.8	$(7.28 \pm 0.04) \times 10^{-8}$	$(7.21 \pm 0.06) \times 10^{-7}$
Nafion + TiO_2	9.5	8.6	7.6	7.7	$(1.98 \pm 0.16) \times 10^{-7}$	$(1.82 \pm 0.08) \times 10^{-7}$

Стоит отметить, что определенную долю потери массы следует отнести к растворению самих оксидов при обработке реагентом Фентона, имеющим кислую реакцию. Однако вклад этого эффекта, видимо, не является определяющим, так как потеря массы для мембраны, допированной оксидом титана, оказывается меньше, чем исходной Nafion (рис. 4). Для образца Nafion + TiO_2 изменение массы сопоставимо с образцом сравнения Nafion (H_2O), обработанным водой. Таким образом, введение наночастиц TiO_2 стабилизирует мембрану Nafion и предотвращает ее химическую деградацию в контакте с реагентом Фентона, генерирующим пероксидные радикалы. Отметим, что подобными свойствами отличается и оксид церия [35]. Однако его внедрение в мембраны приводит к более заметному понижению проводимости. Природа защитного эффекта сводится к захвату наночастицами оксидов титана и церия радикалов [42].

При обработке мембран реагентом Фентона происходит отрыв части функциональных групп, что приводит к уменьшению их ИОЕ на ~10% по-

сле 240 ч обработки. Это приводит к уменьшению влагосодержания и протонной проводимости мембран (табл. 4). При этом для мембран Nafion + TiO_2 проводимость не меняется после обработки, в то время как для исходной мембраны и мембраны, допированной оксидом кремния, свойства существенно ухудшаются. Стоит отметить также, что проницаемость водорода через мембраны Nafion 212 после длительной обработки реагентом Фентона увеличилась на 10% (табл. 4). В то же время деградация гибридных мембран Nafion + SiO_2 снижает их газопроницаемость до значений меньших, чем для исходной Nafion. Для образцов, допированных оксидами титана и циркония, она практически не меняется после такой обработки. Таким образом, среди исследованных гибридных мембран образцы, модифицированные гидратированным оксидом титана, наиболее химически стабильны и их транспортные свойства не ухудшаются после обработки реагентом Фентона.

Тестирование мембран в МЭБ

На основании проведенных экспериментов для тестирования в МЭБ были выбраны мембраны Nafion + SiO_2 , Nafion + TiO_2 и Nafion 212 в качестве образца сравнения. Причиной данного выбора являлось то, что проводимость образца Nafion + TiO_2 сопоставима с Nafion, при этом он отличается наиболее высокой стабильностью, а проводимость образца Nafion + SiO_2 — существенно выше. Результаты тестирования ТЭ представлены на рис. 5. Максимальная мощность МЭБ на основе гибридных мембран (708 и 730 мВт/см² для мембран, допированных оксидами кремния и циркония) оказывается выше, чем МЭБ на основе немодифицированной мембраны Nafion 212 (657 мВт/см²). Мощность МЭБ с мембраной Nafion + TiO_2 не сильно отличается от мощности МЭБ с мембраной Nafion + SiO_2 несмотря на разницу в проводимости. Снижение сопротивления и газопроницаемости электролита способствует увеличению мощности МЭБ, поэтому высокая газопроницаемость мембраны

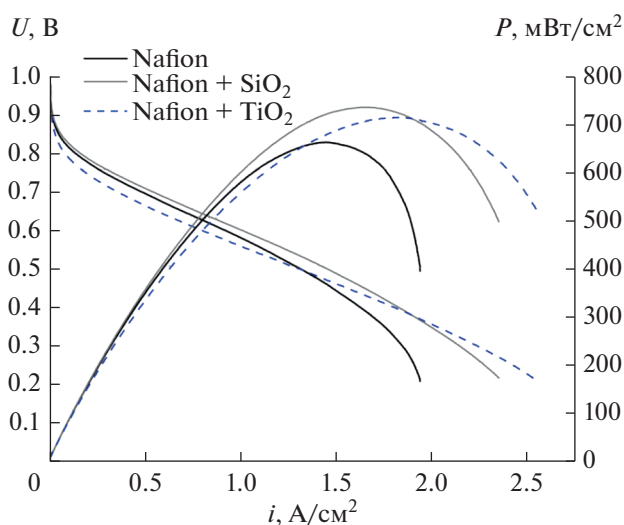


Рис. 5. Вольтамперные характеристики МЭБ на основе исследуемых мембран ($RH = 100\%$, $t = 65^\circ C$).

Nafion + SiO₂ нивелирует эффект увеличения ее проводимости.

Проведенные исследования демонстрируют перспективность использования гибридных мембран, допированных оксидом титана, в водородно-воздушных ТЭ. Допирование приводит к некоторому повышению мощности МЭБ на основе таких мембран. Кроме того, образец Nafion + TiO₂ как по сравнению с исходным Nafion® 212, так и с другими изученными в работе гибридными мембранами, демонстрирует повышенную стабильность по отношению к обработке реагентом Фентона, который моделирует условия деградации мембран при работе в составе ТЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье изучено влияние модификации перфторированных сульфосодержащих мембран Nafion® 212 методом *in situ* наночастицами гидратированных оксидов кремния, циркония и титана на их влагосодержание, механические и термомеханические свойства, протонную проводимость, газопроницаемость водорода и химическую стабильность.

Модификация наночастицами SiO₂ позволяет достичь максимального влагосодержания и протонной проводимости и сопровождается увеличением газопроницаемости водорода по сравнению с исходной мембраной. Введение гидратированного оксида циркония приводит к снижению влагосодержания и, как следствие, протонной проводимости по сравнению с исходной Nafion 212 из-за связывания сульфогрупп и исключения их из ионообменного процесса. При этом также понижается неселективный перенос (газопроницаемость) мембран. Влагосодержание и транспортные свойства мембран, модифицированных оксидом титана, близки к исходной Nafion.

Степень деградации полученных материалов после обработки реагентом Фентона уменьшается в ряду: Nafion + SiO₂ > Nafion + ZrO₂ > Nafion > Nafion + TiO₂. Для мембран, содержащих гидратированный оксид титана, в результате такой обработки не наблюдается ухудшения протонной проводимости, а изменение массы оказывается значительно ниже, чем исходной мембраны Nafion. Это указывает на способность наночастиц TiO₂ к связыванию свободных радикалов. Таким образом, модификация мембран Nafion наночастицами TiO₂ позволяет повысить их химическую стабильность и улучшить характеристики ТЭ на их основе.

Максимальная мощность МЭБ на основе гибридных мембран, содержащих гидратированные оксиды титана и кремния, примерно на 10% выше, чем МЭБ на основе исходной Nafion 212.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20229). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проведены с помощью оборудования Центра коллективного пользования Института органической химии РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Agyekum E.B., Nutakor C., Agwa A.M., Kamel S.* // Membranes. 2022. V. 12. № 2. P. 173.
2. *Филиппов С.П., Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627–643.
3. *Yue M., Lambert H., Pahon E., Roche R., Jemei S., Hissel D.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 146. P. 111180.
4. *Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 10. С. 1132–1155.
5. *Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и Мембранные Технологии. 2016. Т. 6. № 1. С. 3–16.
6. *Ahmad S., Nawaz T., Ali A., Orhan M.F., Samreen A., Kannan A.M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2022.
7. *Rodgers M.P., Bonville L.J., Kunz H.R., Slattery D.K., Fenton J.M.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 11. P. 6075–6103.
8. *Xing Y., Li H., Avgouropoulos G.* // Materials. 2021. V. 14. № 10. P. 2591.
9. *Chandesris M., Vincent R., Guetaz L., Roch J.S., Thoby D., Quinaud M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 12. P. 8139–8149.
10. *Yang Y., Zhang X., Guo L., Liu H.* // J. Power Sources. 2020. V. 477. P. 229021.
11. *Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81–106.
12. *Wang J.* // Appl. Energy. 2017. V. 189. P. 460–479.
13. *Samms S.R., Wasmus S., Savinell R.F.* // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 5. P. 1498.
14. *Feng M., Qu R., Wei Z., Wang L., Sun P., Wang Z.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 9859.
15. *Safronova E., Safronov D., Lysova A., Parshina A., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.* // Sensors Actuators B Chem. 2017. V. 240. P. 1016–1023.
16. *Alberti G., Narducci R., Sganappa M.* // J. Power Sources. 2008. V. 178. № 2. P. 575–583.
17. *Sadeghi Alavijeh A., Bhattacharya S., Thomas O., Chuy C., Yang Y., Zhang H., Kjeang E.* // J. Power Sources. 2019. V. 427. P. 207–214.
18. *Satterfield M.B., Benziger J.B.* // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 2009. V. 47. № 1. P. 11–24.
19. *Кудашова Д.С., Кононенко Н.А., Бровкина М.А., Фалина И.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. V. 12. № 1. P. 29–38.
20. *Mu S., Xu C., Yuan Q., Gao Y., Xu F., Zhao P.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 129. № 3. P. 1586–1592.
21. *Danilczuk M., Coms F.D., Schlick S.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 23. P. 8031–8042.

22. *Ghassemzadeh L., Peckham T.J., Weissbach T., Luo X., Holdcroft S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 42. P. 15923–15932.
23. *Zatoň M., Rozière J., Jones D.J.* // *Sustain. Energy Fuels*. 2017. V. 1. № 3. P. 409–438.
24. *Curtin D.E., Lousenberg R.D., Henry T.J., Tangeman P.C., Tisack M.E.* // *J. Power Sources*. 2004. V. 131. № 1–2. P. 41–48.
25. *Kurniawan D., Arai H., Morita S., Kitagawa K.* // *Micromol. Chem. J.* 2013. V. 106. P. 384–388.
26. *Coms F.D.* // *ECS Transactions*. 2008. V. 16. № 2. P. 235–255.
27. *Ghassemzadeh L., Kreuer K.D., Maier J., Müller K.* // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. № 5. P. 2490–2497.
28. *Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. № 15. P. 5517.
29. *Prykhodko Y., Fatyeyeva K., Hespel L., Marais S.* // *Chem. Eng. J.* 2020. P. 127329.
30. *Trogadas P., Parrondo J., Ramani V.* // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. № 41. P. 11549–11551.
31. *Xiao S., Zhang H., Bi C., Zhang Y., Ma Y., Li X., Zhong H., Zhang Y.* // *J. Power Sources*. 2010. V. 195. № 24. P. 8000–8005.
32. *Robert M., El Kaddouri A., Perrin J.C., Mozet K., Dillet J., Morel J.Y., Lottin O.* // *Membranes* 2021. V. 11. № 5. P. 366.
33. *Donnadio A., D'Amato R., Marmottini F., Panzetta G., Pica M., Battocchio C., Capitani D., Ziarelli F., Casciola M.* // *J. Memb. Sci.* 2019. V. 574. P. 17–23.
34. *Bogdanovskaya V., Vernigor I., Radina M., Andreev V., Korchagin O.* // *Catalysts*, 2021. V. 11. № 3. P. 335.
35. *Yurova P.A., Malakhova V.R., Gerasimova E. V., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* // *Polymer*. 2021. V. 13. P. 2513.
36. *Golubenko D.V., Shaydullin R.R., Yaroslavtsev A.B.* // *Colloid Polym. Sci.* 2019. V. 297. № 5. P. 741–748.
37. *Backfolk K., Holmes R., Ihalainen P., Sirviö P., Triantafillopoulos N., Peltonen J.* // *Polym. Test.* 2007. V. 26. № 8. P. 1031–1040.
38. *Kusoglu A., Weber A.Z.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 3. P. 987–1104.
39. *Kirt A. Page, Kevin M., Cable A., Moore R.B.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 15. P. 6472–6484.
40. *Прихно И.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Юрова П.А., Ярославцев А.Б.* // *Мембраны и мембранные Технологии*. 2020. Т. 10. № 4. С. 273–280.
41. *Ban S., Huang C., Yuan X.-Z., Wang H.* // *J. Phys. Chem. B*. 2011. V. 115. № 39. P. 11352–11358.
42. *Yorov K.E., Kolesnik I.V., Romanova I.P., Mamaeva Y.B., Sipyagina N.A., Lermontov S.A., Kopitsa G.P., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* // *J. Supercrit. Fluids*. 2021. V. 169. P. 105099.

Chemica Stability of Hybrid Materials Based on Nafion® Membrane and Hydrated Oxides

E. Yu. Safronova^{1, *}, O. V. Korchagin², V. A. Bogdanovskaya², and A. B. Yaroslavtsev¹

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*

²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia*

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

Improvement of the chemical stability of hybrid membranes based on perfluorosulfonic acid polymers is necessary to increase the lifetime of fuel cells. This article presents the results of the study of the transport properties and chemical stability of the hybrid Nafion®212 membrane modified with nanoparticles of hydrated oxides: SiO₂, ZrO₂ and TiO₂. The chemical degradation of the initial and hybrid membranes was studied ex situ by treatment with Fenton's reagent for 240 hours. The stability of materials increases in the series: Nafion + SiO₂ < Nafion + ZrO₂ < Nafion < Nafion + TiO₂. For the Nafion + TiO₂ membranes the change in mass as a result of treatment with Fenton's reagent is two times lower than for the initial Nafion 212 membrane. This reveals an increase in the chemical stability of materials upon the incorporation of TiO₂ nanoparticles due to their ability to bind free radicals. The maximum power of membrane-electrode assembly based on hybrid membranes containing TiO₂ and SiO₂ is higher than that based on Nafion 212 by 7–10% at RH ~ 100% and *t* = 65°C.

Keywords: Nafion, hybrid membrane, degradation, stability, fuel cell