# ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ NAFION В ПРИСУТСТВИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ: ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА, УГЛЕРОДНОЙ САЖИ, ПЛАТИНЫ

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

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26 \* E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

> Поступила в Редакцию 17 января 2020 г. После доработки 8 февраля 2020 г. Принята к публикации 9 марта 2020 г.

Методом неизотермического кинетического анализа исследованы особенности термической деструкции на воздухе протонпроводящего полимера Nafion в композитах, содержащих углеродные наноструктурированные материалы различной природы [углеродную сажу типа Vulcan XC-72 и графеноподобный материал (терморасширенный графит)], наночастицы платины. Исследовано влияние контакта Nafion с тем или иным материалом композита на кинетику деструкции. Вычислена энергия активации десульфирования Nafion в зависимости от компонентного состава. Проведена оценка зависимости времени жизни полимера от температуры для материалов различного компонентного состава. Исследованные материалы охарактеризованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, дифференциального термического анализа. Показано, что присутствие углеродных материалов увеличивает термическую стабильность Nafion и сужает температурный интервал его деструкции. Присутствие в композите различных форм углеродного материала (углеродная сажа, терморасширенный графит) и наночастиц платины по-разному влияет на процесс десульфирования Nafion и его кинетические характеристики. Предложен механизм термической стабилизации Nafion в присутствии углеродных материалов.

Ключевые слова: деструкция; термостойкость; энергия активации; протонпроводящий полимер; терморасширенный графит

DOI: 10.31857/S0044461820070105

Протонпроводящий полимер Nafion в сочетании с углеродными наноструктурированными материалами давно и широко используется в различных электрохимических энергоустановках, работающих при сравнительно невысоких температурах, таких как топливные элементы [1], электролизеры [2], суперконденсаторы [3] и др. При этом как Nafion, так и углеродные материалы имеют, как правило, узкую функциональную нагрузку. Для протонпроводящего проводника Nafion она состоит в переносе протонов и обеспечении газовой и электронной изоляции катодного и анодного пространств. Углеродные материалы являются носителями наночастиц электрокатализатора и обеспечивают перенос электронов.

Отдельным и сравнительно новым направлением является использование углеродных материалов в

композитных протонпроводящих мембранах на основе Nafion для улучшения их характеристик, таких как влагосодержание при повышенных температурах, ионное сопротивление (проводимость), термическая стабильность [4–6]. Для этого используют такие добавки, как углеродные нанотрубки [6, 7], графеновые материалы [6, 8].

Термическая стабильность топливных элементов с протонообменной мембраной и долговременность работы являются важными характеристиками, исследованию которых посвящено много работ, например [9–12]. Увеличение термической стабильности топливных элементов с протонообменной мембраной необходимо как для увеличения продолжительности работы, так и для увеличения производительности за счет работы при повышенных температурах. Кроме

того, высокая термическая устойчивость позволяет проводить технологические операции при изготовлении мембранно-электродных блоков и батарей в более широких температурных интервалах.

Работы по исследованию термической стабильности материалов топливных элементов большей частью посвящены собственно протонпроводящей мембране, входящей в состав мембранно-электродного блока, и увеличению ее термостойкости посредством введения в состав различных добавок [10–12]. Так, в [10] используют добавку диоксида титана в состав мембраны Nafion с целью увеличения термической стабильности, в [11, 12] используют многостенные углеродные нанотрубки с той же целью. Авторы работ [10-12] связывают эффект увеличения термической стабильности мембраны с образованием химических связей между сульфогруппой молекулы Nafion и кислородом TiO<sub>2</sub> в первом случае и поверхностным кислородом углеродных нанотрубок в двух остальных. Использование оксида графена в сочетании с оксидом железа (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [9] для увеличения термической стабильности мембраны Nafion позволило увеличить внутреннюю термическую и механическую стабильность композиционных мембран Nafion/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SGO.

Отметим, что исследованию стабильности электродного материала (в отличие от мембраны), несмотря на то что он входит в состав мембранно-электродных блоков, уделено меньше внимания.

В работе [13] показано, что Nafion в электродном материале структурно связан с графеновыми пластинами, на поверхности которых присутствуют кислородсодержащие группы атомов. В наших исследованиях установлено, что добавка терморасширенного графита в электродный материал способствует увеличению температуры деструкции Nafion. Вместе с тем электродный материал, как правило, содержит и другие наноструктурированные формы вещества, такие как углеродная сажа и нанесенная на нее платина. Nafion в той или иной мере контактирует и с ними.

Цель работы — исследование кинетики термической деструкции наиболее термически нестойкого компонента электродного материала топливного элемента — Nafion в присутствии графеновых плоскостей, углеродной сажи и наночастиц платины, оценка времени жизни материала при повышенных температурах.

#### Экспериментальная часть

Образцы для исследования. Электродные материалы готовили посредством механического смешивания и последующего ультразвукового гомогенизирования платинированной углеродной сажи Е-ТЕК (40% Pt),\* углеродной сажи Vulcan XC-72,\*\* терморасширенного графита [14], Nafion (Ion Power Inc. DUPONT DE2020) в среде изопропанол–вода, взятых в объемном соотношении 1:1. Nafion вводили в смесь также в виде водно-изопропанольного раствора, содержащего 2% полимера. Для этого коммерческий 20%-ный раствор Nafion предварительно разбавляли водноизопропанольной (1:1 по объему) смесью до концентрации 2%.

Для приготовления дисперсии электродного материала в водно-изопропанольной смеси точные навески твердых материалов из расчета получения 30-50 мг конечного продукта помещали в полиэтиленовую пробирку, добавляли необходимое количество pacтвора Nafion и водно-изопропанольную смесь. Отношение твердой фазы к жидкой в дисперсии поддерживали в диапазоне 1:40-1:80 в зависимости от содержания углеродной компоненты. Чем больше ее содержание, тем больше добавляли жидкой фазы для обеспечения полного смачивания твердых компонентов. Пробирку закрывали крышкой и помещали в ультразвуковую ванну. Обработку в ультразвуковой ванне проводили при рабочей частоте ультразвука 40 кГц и мощности 130 Вт ~30-50 ч до получения визуально однородной дисперсии. Дисперсию высушивали на воздухе для термогравиметрического анализа.

Исследованы образцы, содержащие:

— только Nafion, только Vulcan XC-72, только терморасширенный графит;

— композиты Vulcan XC-72 + Nafion, терморасширенный графит + Nafion с разным содержанием Nafion;

— в состав двух образцов введена платина: Pt/C + Vulcan XC-72 + 10% Nafion, Pt/C + терморасширенный графит + 10% Nafion.

Такая комбинация составов позволила оценить влияние того или иного компонента на кинетические характеристики термической деструкции материала.

Исследование кинетики термической деструкции проводили на дериватографе типа Mettler Toledo TGA/DSC 1 с программным обеспечением STARe System (Швейцария) с продувкой воздуха через камеру дериватографа с расходом 30 см<sup>3</sup>·мин<sup>-1</sup> в режиме равномерного подъема температуры с разными скоростями — 1, 5, 10, 15, 20 град·мин<sup>-1</sup> в интервале температур 35–1000°С. Навеску материала массой 2–3 мг

<sup>\*</sup> Pt Catalysts. URL: http://www.premetek.com/ pt-catalysts--electrochemical.html

<sup>\*\*</sup> Carbon Black — Vulcan XC 72R. http:// www.fuelcellstore.com/vulcan-xc-72r

помещали в алундовый тигель, в процессе нагревания регистрировали массовую [термогравиметрическую (ТГ)] кривую.

Деструкция Nafion происходит в несколько этапов [15–17], температурные пределы в различных работах несколько различаются, что может быть связано с разной скоростью нагревания и различными марками исследованных образцов Nafion. Выявлено три основных этапа деструкции Nafion в Н<sup>+</sup>-форме: удаление адсорбированной и связанной воды (~100 и 150-200°С соответственно), десульфирование (отщепление сульфогрупп) ~280°С, деструкция фторуглеродного скелета ~370°С. В то время как обезвоживание является обратимым процессом и не разрушает структуру полимера, десульфирование разрушает полимер. В нашей работе более подробно исследована кинетика процесса десульфирования, поскольку именно он интересен с точки зрения необратимого разрушения Nafion.

Для вычисления кинетических параметров термической деструкции Nafion, таких как энергия активации ( $E_a$ ) и статистический множитель (A), использовали экспериментальные данные термогравиметрического анализа, которые обрабатывали методом, основанным на предположении, что разложение описывается кинетикой первого порядка, с использованием метода Озава-Флинна-Уолла [18, 19]. Вычисление кинетических параметров проводили в соответствии с ГОСТ Р 57951-2017 «Композиты полимерные. Определение кинетических параметров разложения материалов с использованием термогравиметрии и метода Озавы-Флинна-Уолла». Для этого для каждого образца регистрировали термогравиметрические кривые при скоростях нагрева 5, 10, 15 и 20 град мин<sup>-1</sup> и определяли температуру, соответствующую степени деструкции Nafion alpha = 0.05(начало деструкции). Эту температуру использовали для построения зависимости логарифма скорости нагрева (lgß) от обратной температуры. Полученные точки аппроксимировали прямой. Кажущуюся энергию активации вычисляли в соответствии с соотношением

$$E_{\rm a} = -\left(\frac{R}{b}\right) \left(\frac{\mathrm{d}(\mathrm{lg}\beta)}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)}\right),\tag{1}$$

где R — универсальная газовая постоянная; b — постоянная интегрирования — коэффициент, значение которого приблизительно равно 0.457; значение второго сомножителя соответствует наклону прямой;  $\beta$  — скорость нагрева. Предэкспоненциальный множитель (*A*) вычисляли по соотношению

$$A = \left(\frac{\beta R}{E_{\rm a}}\right) [\ln(1 - alpha)] \cdot 10^a, \tag{2}$$

где *а* — постоянная интегрирования (коэффициент Doyle), значения которого табулированы и выбираются для каждой величины  $E_a/RT$  при температуре, соответствующей степени деструкции *alpha* 0.05 для средней скорости нагрева в серии экспериментов (т. е. для  $\beta = 10$  град·мин<sup>-1</sup>).

С использованием модифицированного метода Киссинджера [20] проведена оценка времени жизни Nafion для различных температур:

$$t_{\rm f} = \left(\frac{1}{A}\right) \exp 10^{\frac{E_{\rm a}}{RT}},\tag{3}$$

где  $t_{\rm f}$  — время жизни; T — температура, при которой вычисляли время жизни Nafion.

#### Обсуждение результатов

Наночастицы платины размером несколько нанометров (темные мелкие частицы) статистически распределены на агломератах углеродной сажи (Vulcan XC-72) по форме, близкой к шарообразной, с характерным размером 60–80 нм (более светлые области) (рис. 1, a,  $\delta$ ). В случае присутствия в материале графеновых пластин (рис. 1, e, c) платинированная сажа располагается на них. Такие результаты относительно структурирования согласуются с результатами наших более ранних исследований [13, 21].

Выбранная скорость нагрева позволила практически исключить диффузионные ограничения деструкции материалов и реализовать процессы в области реакционного контроля. Об этом свидетельствует отсутствие площадок на дифференциально-термогравиметрических (ДТГ) кривых в области максимальной скорости, т. е. имеют место острые пики. Кроме того, хорошо разрешаются пики, ответственные за различные стадии деструкции.

Углеродная сажа имеет одну ступень убыли массы, в то время как терморасширенный графит имеет две ступени, что, вероятно, связано с наличием нескольких дисперсных фракций (рис. 2). Температуры начала окисления, измеренные в точке отклонения ДТГ-кривой от нулевого значения, для Vulcan XC-72 и терморасширенного графита составляют 448 и 398°C соответственно, максимальная скорость окисления (пик на ДТГ-кривой) наблюдается при 596 (Vulcan XC-72) и 551, 594°C (два пика терморасширенного графита) (табл. 1).



Рис. 1. Микрофотографии материалов различного компонентного состава. *a*, *б* — Pt/C + Nafion; *в*, *г* — Pt/C + терморасширенный графит + Nafion. *a*, *в* — изображения получены методом просвечивающей электронной микроскопии; *б*, *г* — методом сканирующей электронной микроскопии.

Десульфирование Nafion без добавок (рис. 3, кривая *I*) начинается при температуре около 248°С и имеет максимальную скорость при 311°С (табл. 2). При дальнейшем увеличении температуры начинается процесс деструкции углеродного скелета. Точную температуру начала процесса вследствие взаимного наложения десульфирования и деструкции углеродного скелета определить затруднительно (~346°С). Эти результаты согласуются с литературными данными. Деструкция углеродного скелета имеет сложный ДТГ-профиль, что выражается в наличии нескольких пиков. В данных условиях эксперимента удается разрешить два пика скорости: при 386 и 406°С. Окончание деструкции наблюдается при ~433°С.

Добавка Vulcan XC-72 и терморасширенного графита существенным образом изменяет картину деструкции Nafion (рис. 3, кривые 2 и 3). В присутствии углеродной сажи температуры процессов десульфирования и деструкции углеродного скелета Nafion сближаются настолько, что разрешаются в виде одного пика на ДТГ-кривой (330°С), который находится между пиками десульфирования и деструкции углеродного скелета для чистого Nafion. Температурный интервал полной деструкции Nafion в случае добавки Vulcan XC-72 составляет 277-380°С. В присутствии терморасширенного графита наблюдаются три пика деструкции Nafion (373, 386 и 392°С), находящиеся в температурной области разрушения углеродного скелета чистого Nafion (табл. 1). Температурный интервал полной деструкции Nafion в образце с терморасширенным графитом составляет 330-449°С. Таким образом, как в случае присутствия углеродной сажи Vulcan XC-72, так и в случае терморасширенного графита деструкция Nafion сдвинута в высокотемпературную область, но стабилизирующее действие терморасширенного графита более сильное. Температура деструкции углеродного материала в композитах с Nafion сдвинута в более низкотемпературную область по отношению к чистым материалам (рис. 2 и 3).

Присутствие наночастиц платины в композите (рис. 4) в силу ее каталитического действия сдвигает температуры деструкции в область более низких зна-



Рис. 2. Термогравиметрические (*a*) и дифференциально-термогравиметрические (*б*) кривые образцов углеродных материалов. Скорость нагрева 1 град.мин<sup>-1</sup>.

*I* — Vulcan XC-72, *2* — терморасширенный графит.



Рис. 3. Термогравиметрические (*a*) и дифференциально-термогравиметрические (*б*) кривые образцов электродного материала различного компонентного состава без платины.



Рис. 4. Термогравиметрические (*a*) и дифференциально-термогравиметрические (*б*) кривые образцов электродного материала различного компонентного состава с платиной.

Скорость нагрева 1 град·мин<sup>-1</sup>. *I* — Pt/C + Vulcan XC-72 + Nafion, *2* — Pt/C + терморасширенный графит + Nafion.

чений. Но в случае присутствия в образце терморасширенного графита температура деструкции Nafion несколько выше.

Отметим, что ступеньки убыли массы на ТГ-кривых соответствуют содержанию компонентов материала. Это подтверждает вышеприведенные данные, связывающие ту или иную температурную область с деструкцией определенного компонента. Тем не менее в случае композитов терморасширенный графит– Nafion все же происходит некоторое наложение процессов деструкции Nafion и углеродного материала. Об этом свидетельствует завышенная по сравнению с заданным компонентным составом убыль массы. Убыль массы на ТГ-кривой для композита с терморасширенным графитом составляет 32% (рис. 3, *a*, кривая 3). Учитывая, что композит содержит 20% Nafion, можно сделать вывод об ускоренном окислении терморасширенного графита.

На основе полученных данных можно подтвердить наличие взаимодействия сульфогрупп Nafion с углеродной сажей, так как не только происходит стабилизация сульфогрупп, но и увеличивается реакционная способность углеродной сажи. Можно предположить, что десульфирование в композите происходит с одновременной окислительной деструкцией поверхности

05	T <sub>max</sub> , °C		
Образец	Nafion (первый пик)	углерод	
Nafion	311	—	
Vulcan XC-72		596	
Терморасширенный графит	—	551 (первый пик) 594 (второй пик)	
Vulcan + Nafion	330	502	
Терморасширенный графит + Nafion	373	535 (первый пик) 592 (второй пик)	
Pt/C + Vulcan XC-72 + Nafion	295	424	
Pt/C + терморасширенный графит + Nafion	320	446 (первый пик) 535 (второй пик) 620 (третий пик)	
Pt/C + Nafion	285	391	

#### Таблица 1

Температуры, соответствующие максимальной скорости деструкции Nafion и углеродного материала на воздухе для материалов различного состава Скорость нагрева 1 град.мин<sup>-1</sup>

сажи. Аналогичная картина наблюдается для композита, содержащего терморасширенный графит.

Таким образом, можно предположить следующий механизм, описывающий деструкцию исследованных материалов. Существует взаимодействие Nafion с поверхностью углеродного материала, на которой он находится. Образование поверхностных соединений приводит к стабилизации сульфогрупп Nafion, что выражается в положительном сдвиге температуры его десульфирования. В то же время в процессе десульфирования в результате разрыва химических связей нарушается поверхность углеродного материала, что приводит к увеличению его реакционной способности и, следовательно, к сдвигу температуры окисления в низкотемпературную область.

Зависимости пика десульфирования Nafion от его доли в композитах аппроксимируются прямыми с наклоном 0.045 и 0.33 град·%<sup>-1</sup> для материала, содержащего и не содержащего терморасширенный графит соответственно (рис. 5). Кроме того, прямая, соответствующая композиту с терморасширенным графитом, лежит в более высокотемпературной области. Это подтверждает вывод о более сильном стабилизирующем влиянии терморасширенного графита на термическую стабильность сульфогрупп в Nafion в присутствии наночастиц платины.

Для ряда образцов различного состава были рассчитаны кинетические характеристики десульфирования Nafion в присутствии углеродной сажи, терморасширенного графита и платины (рис. 6, табл. 2). При сравнении характеристик образцов (табл. 2) с одинаковым содержанием Nafion и различной углеродной компонентой (Vulcan XC-72 + 20% Nafion, терморасширенный графит + 20% Nafion) видно, что у образца с терморасширенным графитом выше энергия активации десульфирования (173 против 166 кДж·моль<sup>-1</sup>) и меньше в ~3 раза предэкспоненциальный фактор. Учитывая данные по структурообразованию таких систем, полученных в наших предыдущих работах [13, 21], можно сделать вывод о



Рис. 5. Температура максимальной скорости десульфирования Nafion в композитах систем Pt/C + Vulcan XC-72 + Nafion (1); Pt/C + терморасширенный графит + + Nafion с различной долей Nafion (2).

Отношение Pt/C:терморасширенный графит = 1, температура нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>, воздух.

r r r r r r r r r r r r r r r r r r r						
Образец	<i>T<sub>max</sub>,</i> К, при 5 град∙мин <sup>-1</sup>	$E_{\rm a}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	lgA [мин <sup>-1</sup> ]	lgt при 80°С [мин]	Коэффициент корреляции <i>R</i>	
Nafion	609	176	15.64	10.4	0.983	
Vulcan XC-72 + Nafion	645	166	12.34	12.2	0.993	
Терморасширенный графит + + Nafion	685	173	11.86	13.7	0.996	
Pt/C + Vulcan XC-72 + Nafion	586	143	11.95	9.2	0.928	
Pt/C + терморасширенный гра- фит + Nafion	617	151	11.92	10.4	0/983	

Таблица 2 Кинетические характеристики термической деструкции Nafion материалов различного состава Степень превращения *alpha* = 5%



Рис. 6. Кинетические кривые термического десульфирования Nafion на воздухе в материалах различного состава.

*1* — терморасширенный графит (80%) + Nafion (20%),
*2* — Vulcan XC-72 (80%) + Nafion (20%),
*3* — Nafion,
*4* — терморасширенный графит (45%) + Vulcan XC-72 (27%) + + Pt (18%) + Nafion (10%),
*5* — Vulcan XC-72 (72%) + + Pt (18%) + Nafion (10%).

том, что в случае терморасширенного графита Nafion сильнее структурно связан с углеродной поверхностью. Это приводит к более сильному взаимодействию сульфогрупп с терморасширенным графитом и их стабилизации. В результате время жизни Nafion (lgt) в образце с терморасширенным графитом при 80°С (обычная температура функционирования электродов) на полтора порядка больше, чем в образце с углеродной сажей. Сравнивая эти образцы с чистым Nafion, можно видеть, что десульфирование чистого Nafion характеризуется близким и несколько более высоким по сравнению с образцом с терморасширенным графитом значением энергии активации (176 и 173 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно), но существенно более высоким значением предэкспоненциального фактора. Это в результате существенно сокращает время жизни чистого Nafion.

Добавление платины приводит к уменьшению энергии активации десульфирования при сохранении предэкспоненциального множителя на уровне, близком к значениям, полученным для образцов без платины. Уменьшение энергии активации свидетельствует о каталитическом действии платины. Следует отметить стабилизирующее действие терморасширенного графита: энергия активации в случае образца, содержащего терморасширенный графит, выше, чем для образца с Vulcan XC-72 (151 и 143 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно). Соответственно и время жизни, характеризующее образец с добавкой терморасширенного графита, больше, чем время жизни, характеризующее образец с Vulcan XC-72.

#### Выводы

В ходе исследования установлено, что термическое десульфирование Nafion в материалах различного состава происходит по-разному: присутствие углеродных материалов (углеродной сажи и терморасширенного графита) увеличивает его термическую стабильность, присутствие платины уменьшает. Термическая стабильность углеродных материалов (углеродной сажи и терморасширенного графита) в композитах с Nafion уменьшается по сравнению с чистыми материалами. Присутствие наночастиц платины в композите оказывает каталитическое влияние на десульфирование Nafion, это выражается в уменьшении энергии активации процесса. При этом в присутствии терморасширенного графита деструкция Nafion происходит медленнее, чем в присутствии углеродной сажи.

Оценка времени жизни композитов различного состава показала, что наиболее термически устойчивым является композит, содержащий терморасширенный графит, не содержащий платину. Наименьшую термическую устойчивость показал композит на основе углеродной сажи и платины. Время жизни композита, содержащего терморасширенный графит, углеродную сажу и платину, практически равно таковому для чистого Nafion.

Возможный механизм термической деструкции Nafion-углеродных композитов: образование поверхностных соединений Nafion—углерод — приводит к стабилизации сульфогрупп Nafion, что выражается в положительном сдвиге температуры его десульфирования. В процессе десульфирования в результате разрыва химических связей нарушается поверхность углеродного материала, что приводит к увеличению его реакционной способности и, следовательно, к сдвигу температуры окисления в низкотемпературную область.

Практическая значимость полученных результатов состоит в получении возможности управления характеристиками электродного материала посредством введения в его состав функциональной добавки терморасширенного графита, в увеличении термической устойчивости и возможности получения материала с заданными свойствами.

### Финансирование работы

Н. В. Глебова выполняла экспериментальные исследования при финансовой поддержке стипендии Президента РФ № СП-2407.2018.1.

#### Конфликт интересов

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

## Информация об авторах

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

Краснова Анна Олеговна,

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

# Список литературы

 Sebastián D., Calderón J. C., González-Expósito J. A., Pastor E., Martínez-Huerta M. V., Suelves I., Moliner R., Lázaro M. J. Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. N 18. P. 9934–9942. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.004

- [2] Priya Santhi E. L., Himabindu V. Hydrogen production by using composite membrane (Nafion/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in PEM water electrolysis // Int. J. Sci. Res. 2015. V. 4. N 5. P. 1124–1129.
- [3] Hosseini M. G., Rasouli H., Shahryari E., Naji L. Electrochemical behavior of a Nafion-membranebased solid-state supercapacitor with a graphene oxide-multiwalled carbon nanotube-polypyrrole nanocomposite // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. N 24. P. 44926–44933. https://doi.org/10.1002/app.44926
- [4] Sun X., Simonsen S. C., Norby T., Chatzitakis A. Composite membranes for high temperature PEM fuel cells and electrolysers: A critical review // Membranes. 2019. V. 9. P. 83.

https://doi.org/10.3390/membranes9070083

- [5] Ibrahim A., Hossain O., Chaggar J., Steinberger-Wilckens R., El-Kharouf A. GO-Nafion composite membrane development for enabling intermediate temperature operation of polymer electrolyte fuel cell // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 5526–5534. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.210
- [6] Rambabu G., Bhat S. D., Figueiredo F. M. L. Carbon nanocomposite membrane electrolytes for direct methanol fuel cells — A concise review// Nanomaterials. 2019. V. 9. P. 1292. https://doi.org/10.3390/nano9091292
- [7] Yin C., Xiong B., Liu Q., Li J., Qian L., Zhou Y., He C. Lateral-aligned sulfonated carbon-nanotubes/Nafion composite membranes with high proton conductivity and improved mechanical properties // J. Membr. Sci. 2019. V. 591. P. 117356. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117356

[8] Chen R. M., Xu F. Z., Fu K., Zhou J. J., Shi Q., Yua C. Livu Y. C. Guo B. K. Li G. Enhanced proton

- *Xue C., Lyu Y. C., Guo B. K., Li G.* Enhanced proton conductivity and dimensional stability of proton exchange membrane based on sulfonated poly(arylene ether sulfone) and graphene oxide // Mater. Res. Bull. 2018. V. 103. P. 142–149. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.036
- [9] Vinothkannan M., Kim A. R., Kumar G. G., Yoo D. J. Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high temperature and low humidity proton exchange membrane fuel cells // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 7494–7508. https://doi.org/10.1039/C7RA12768E
- [10] Matos B., Aricó E., Linardi M., Ferlauto A., Santiago E., Fonseca F. Thermal properties of Nafion– TiO<sub>2</sub> composite electrolytes for PEM fuel cell // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. V. 97. N 2. P. 591–594. https://doi.org/10.1007/s10973-009-0365-0
- [11] Cele N. P., Ray S. Effect of multiwalled carbon nanotube loading on the properties of Nafion®

membranes // J. Mater. Res. 2015. V. 30. N 1. P. 66-78. https://doi.org/10.1557/jmr.2014.304

- [12] Cele N. P., Ray S. S., Pillai S. K., Ndwandwe M., Nonjola S., Sikhwivhilu L., Mathe M. K. Carbon nanotubes based nafion composite membranes for fuel cell applications // Fuel Cells. 2010. V. 10. N 1. P. 64–71. https://doi.org/10.1002/fuce.200900056
- [13] Краснова А. О., Глебова Н. В., Жилина Д. В., Нечитайлов А. А. Структурообразование в технологии электродного материала, содержащего наночастицы платины на углеродной саже, протонпроводящий полимер Nafion и терморасширенный графит // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 3. С. 299– 306 [Krasnova A. O., Glebova N. V., Zhilina D. V., Nechitailov A. A. Structuring in the formation technology of electrode material based on nafion proton-conducting polymer and thermally expanded graphite containing platinum nanoparticles on carbon black // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 3. P. 361– 368. https://doi.org/10.1134/S1070427217030065].
- [14] Пат. РФ. 2581382 (опубл. 2016). Способ получения пористого углеродного материала на основе высокорасщепленного графита.
- [15] 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. 5961-5967. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00055-X

- [16] Fernandez-Carretero F. J., Compan V., Riande E. Hybrid ion-exchange membranes for fuel cells and separation processes // J. Power Sources. 2007. V. 173. P. 68– 76. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.011
- [17] 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. P. 2289– 2295. https://doi.org/10.1021/ma047650y
- [18] Flynn J. H., Wall L. A. A quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett. 1966. V. 4. P. 323–328. https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504
- [19] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965. V. 38. N 11. P. 1881–1886. https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881
- [20] Dobkowski Z., Rudnick E. Lifetime prediction for polymers via the temperature of initial decomposition // J. Therm. Anal. 1997. V. 48. N 6. P. 1393–1400. https://doi.org/10.1007/BF01983450
- [21] Нечитайлов А. А., Глебова Н. В., Краснова А. О. Модель структурообразования в системе Pt/С-УНМ-Nafion // ЖСХ. 2019. Т. 60. № 9. С. 1567–1579 [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. N 9. P. 1507– 1519. https://doi.org/10.1134/S0022476619090166].