

УДК 544.076.34, 621.352.6

ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН МФ-4СК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КИСЛЫМ ФОСФАТОМ ЦИРКОНИЯ

© 2024 г. И. В. Фалина^{1, *}, Е. Е. Мещерякова¹, К. М. Ляпишев¹, К. С. Демиденко¹,
Е. В. Тицкая¹, С. В. Тимофеев², Н. А. Кононенко¹

¹ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040, Россия

²ОАО «Пластполимер», Полюстровский просп., 32, Санкт-Петербург, 195197, Россия

*e-mail: irina_falina@mail.ru

Поступила в редакцию 05.11.24

После доработки 21.11.24

Принята к публикации 04.12.24

Исследованы физико-химические и транспортные характеристики поливных и экструзионных перфторированных мембран МФ-4СК, модифицированных кислым фосфатом циркония в количестве 3–10%. Формирование неорганической фазы происходило непосредственно в объеме мембраны. Изучено влияние содержания кислого фосфата циркония на обменную емкость, влагосодержание, диффузионную проницаемость для раствора электролита, газопроницаемость по водороду и электропроводность при ограниченной влажности мембраны МФ-4СК, а также эффективность ее использования в низкотемпературном водородном топливном элементе. Показано немонотонное изменение транспортных характеристик в зависимости от содержания допанта, при этом наименьшая диффузионная проницаемость и максимальная электропроводность при пониженной влажности наблюдалась у мембраны, содержащей 6% кислого фосфата циркония. Установлено, что перспективность применения модифицированных кислым фосфатом циркония мембран в качестве полимерного электролита в мембранно-электродном блоке водородно-воздушного топливного элемента обусловлена большей максимальной удельной мощностью на 17% за счет снижения омического сопротивления мембранно-электродного блока примерно в 2 раза по сравнению с исходной МФ-4СК и уменьшения вклада кинетических ограничений для модифицированных образцов по сравнению с немодифицированной мембраной, обнаруженного на основании анализа спектров его импеданса.

Ключевые слова: перфторированная мембрана, модифицирование, кислый фосфат циркония, низкотемпературный топливный элемент

DOI: 10.31857/S2218117224060021, **EDN:** MBQTOC

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко ведутся исследования в области разработки гибридных материалов на основе полимеров, допированных неорганическими компонентами. Такие материалы находят применение как разделительные перегородки между катодом и анодом в альтернативных источниках энергии, например, водородные топливные элементы с полимерной мембраной, метанольные топливные элементы, проточные редокс батареи [1–3]. Как правило, для этих целей используют мембраны на основе перфторсульфокислот благодаря их высокой химической и термической стабильности. Рабочая температура

низкотемпературного водородного топливного элемента ограничена 80°C, поскольку при более высокой температуре снижается степень гидратации и протонная проводимость перфторированной мембраны. Поэтому в качестве неорганических допантов выступают оксиды кремния, церия и циркония [1, 4, 5], которые обладают способностью удерживать воду при повышенных температурах, что способствует сохранению высоких значений проводимости мембраны. В качестве допантов могут выступать также малорастворимые кислые соли циркония [6], гетерополикислоты [7, 8] и проводящие кластеры, образованные металло-органическими каркасами различной природы [2, 9], которые, как и перфторсульфокислоты,

обладают собственной протонной проводимостью. Кроме того, соединения церия, циркония и иттрия способны выступать в качестве ловушек радикалов, которые образуются при протекания реакции восстановления кислорода по двухэлектронному механизму, а также в результате реакции прямого взаимодействия между кислородом и водородом в анодной области [10–13].

Отличительной особенностью кислого фосфата циркония (КФЦ) является способность удерживать воду до температуры примерно 270°C [14–16], благодаря чему он сохраняет высокие значения протонной проводимости. Сочетание КФЦ и ионной жидкости, иммобилизованных в пленке пористого ПТФЭ, позволяет обеспечивать величину протонной проводимости 0.06 См см⁻¹ при температуре 200°C в отсутствии воды [17]. По данным работы [18], мембрана Нафлон с высоким содержанием КФЦ (более 23%) показывает высокие значения удельной мощности МЭБ при температуре 130°C благодаря, с одной стороны, высокой гидрофильности КФЦ, с другой — уменьшению объема свободного пространства в мембране из-за присутствия неорганического допанта и капиллярной конденсации, что в совокупности приводит к снижению химического потенциала воды в мембране, увеличению “удерживая воды” и повышению протонной проводимости мембраны. По данным работы [15], при высокой концентрации носителей протонов для их переноса не требуется вода (packed-acid mechanism), и протонный транспорт перестает зависеть от относительной влажности (RH). По этой же причине КФЦ используют как гидрофильную добавку в каталитический слой низкотемпературных топливных элементов, в состав которого входит перфторсульфокислота, которая обеспечивает протонную проводимость и механическую прочность [19, 20]. Как отмечается в работе [20], эффект увеличения протонной проводимости полимерного электролита в присутствии КФЦ значим также в метанольных топливных элементах, несмотря на то, что мембрана находится в контакте с водно-метанольным раствором. Так, использование мембраны Нафлон, модифицированной 2.5 и 5% КФЦ, позволяет повысить рабочую температуру метанольного топливного элемента до 100°C благодаря повышению протонной проводимости мембраны, а также достичь снижения кроссовера метанола.

Модифицирование готовых полимерных пленок кислым фосфатом циркония, как правило, осуществляется методами насыщения-осаждения (pore-filling) [1, 11, 21–23]. Данный метод заключается в выдерживании готовой полимерной пленки в растворе прекурсора с последующим осаждением фосфатов циркония внутри полимера в результате обработки раствором фосфорной кислоты. В качестве прекурсоров КФЦ выступают ацетилацетонат

циркония [15], фторидный комплекс циркония, полученный смешиванием растворов цирконилхлорида и плавиковой кислоты [24], оксохлорид, пропоксид либо бутоксид циркония [25] и другие. При таком методе модифицирования количество допанта определяется концентрацией раствора прекурсора и количеством операций насыщения — осаждения.

Получение модифицированных мембран возможно непосредственно из смешанного раствора полимера и допанта методом полива (solution-casting). В таком случае количество допанта определяется составом раствора. Также известен метод приготовления мембран из смешанного раствора полимера и прекурсора допанта с последующим его осаждением после отливки и сушки пленки. В случае осаждения неорганической фазы непосредственно внутри полимера размеры наночастиц ограничены поровым пространством мембраны, которое в случае гомогенных мембран определяется способом их получения. В работе [26] показано, что введение КФЦ в экструзионную и поливную мембраны приводит к увеличению максимального влагосодержания и площади внутренней удельной поверхности мембран. Однако систематического исследования влияния метода получения и состава мембран МФ-4СК, модифицированных КФЦ, на их транспортные характеристики ранее не проводилось.

Целью данной работы является исследование физико-химических и транспортных характеристик поливных и экструзионных перфторированных мембран МФ-4СК, модифицированных кислым фосфатом циркония. В задачу работы входило изучение влияния содержания КФЦ на обменную емкость мембраны МФ-4СК, ее влагосодержание, диффузионную проницаемость для раствора электролита и газопроницаемость по водороду, электропроводность при ограниченной влажности, а также эффективность использования в низкотемпературном водородном топливном элементе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В работе изучены две серии перфторированных мембран, модифицированных КФЦ: поливные и экструзионные. Модифицирование поливных мембран осуществлялось путем смешения растворов полимера МФ-4СК в диметилформамиде (ОАО “Пластполимер”, Санкт-Петербург) и прекурсора КФЦ (ZrOCl₂) в заданном соотношении, отливки пленки, ее сушки в интервале температур 60°–140°C и последующем осаждении неорганической фазы путем обработки образца фосфорной кислотой. Модифицирование экструзионных образцов выполняли методом

насыщения-осаждения. Варьирование содержания КФЦ (масс. %) осуществляли многократным повторением операций насыщения-осаждения. В обоих случаях содержание модификатора определяли взвешиванием мембраны до и после модифицирования после воздушно-тепловой сушки. Перечень образцов и их основные физико-химические характеристики представлены в табл. 1.

Методы исследования

Влагосодержание (W , масс. %) как массовую долю воды в набухшей мембране определяли методом воздушно-тепловой сушки для образцов в H^+ -форме. **Обменную емкость** (Q , ммоль/г_{сух}) определяли по убыли концентрации гидроксида натрия после контакта с мембраной в H^+ -форме. **Толщину** (l , мкм) измеряли микрометром Inforg с точностью до 3 мкм.

Анализ физико-химических характеристик обеих серий мембран, представленных в табл. 1, показывает, что при увеличении содержания в образцах КФЦ наблюдается закономерное увеличение их обменной емкости.

Диффузионную проницаемость (P , м²/с) определяли для мембран в свободно стоящем состоянии, окруженных раствором соляной кислоты заданной концентрации и деионизованной водой, при интенсивном перемешивании растворов в обеих камерах. За нарастанием концентрации в камере с водой следили кондуктометрически.

Измерение **удельной электропроводности** (κ , См/м), обусловленной ионной проводимостью, при ограниченной влажности и повышенной температуре проводили в климатической камере КТВХ-74-70/100 (Смоленское СКТБ СПУ) при фиксированной относительной влажности $RH = 30\%$ в диапазоне температур 40°–90°С. Для исследований была использована оригинальная ячейка из монолитного поликарбоната с электродами из углеродной бумаги площадью 2 см²,

которые контактировали с титановой перфорирующей фольгой. Для установления равновесия исследуемого образца с окружающей атмосферой в конструкции рамок ячейки предусмотрены цилиндрические сквозные каналы. Такая конструкция ячейки предполагает возможность непрерывного проведения измерений при различной температуре без ее разбора. Перед измерением образец выдерживали при заданной влажности и температуре не менее 3 часов до наступления равновесия с атмосферой в камере, которое определяли по совпадению измеренных с интервалом в 1 час значений активного сопротивления ячейки с мембраной с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х, оснащенного модулем для измерения электрохимического импеданса (Electrochemical Instruments, Черногловка).

Мембранно-электродный блок (МЭБ) водородного топливного элемента площадью 5 см² состоял из исследуемой мембраны и газодиффузионных слоев с нанесенным каталитическим слоем. Каталитический слой, состоящий из катализатора Е-ТЕС (40%) на саже Vulcan XC-72 (загрузка электродов 0.35 мг(Pt)/см²) и иономера ЛФ-4СК (12.5% от массы катализатора), наносили на углеродную бумагу Toray-090 (5wt% wet proofed), далее прессовали МЭБ при температуре 120°С и давлении 80 кг/см². Испытание МЭБ проводили при температуре 25°С, скорость подачи водорода и воздуха составляла 20 л/ч и 36 л/ч соответственно без избыточного давления. Вольтамперные характеристики (ВАХ) МЭБ измеряли в потенциостатическом режиме с выдерживанием при каждом значении потенциалов в течение 120 с с использованием потенциостата-гальваностата Autolab 302N с блоком для измерения электрохимического импеданса FRA-32. Перед измерением ВАХ МЭБ подвергался выдерживанию при постоянном потенциале 0.5 В в течение 2 часов с последующим наложением 2 000 треугольных импульсов в диапазоне потенциалов 0.60–1.20 В со скоростью развертки 0.1 В/с.

Таблица 1. Свойства модифицированных КФЦ мембран МФ-4СК

№	Содержание КФЦ, масс. %	Метод изготовления мембран	l , мкм	Q , ммоль/г _{сух}	W , масс. %
1	0	экструзия	45–55	0.77 ± 0.5	25 ± 1
2	6.8 ± 0.5		35–55	1.29 ± 0.5	22 ± 1
4	9.3 ± 0.5		35–55	1.28 ± 0.5	24 ± 1
5	0	полив	30–45	0.98 ± 0.5	32 ± 1
6	3.0 ± 0.5		30–45	1.01 ± 0.5	36 ± 1
7	4.0 ± 0.5		30–50	0.86 ± 0.5	31 ± 1
8	6.0 ± 0.5		25–35	1.34 ± 0.5	26 ± 1
9	8.0 ± 0.5		25–35	1.45 ± 0.5	29 ± 1

Спектры импеданса МЭБ измеряли в диапазоне частот 200 кГц — 0.1 Гц при амплитуде переменного сигнала 10 мВ и внешней нагрузке 0.5 В. Газопроницаемость мембраны по водороду в токовом эквиваленте оценивалась на основании измерения плотности тока кроссовера водорода (i_{cr} , мА/см²) методом ступенчатого изменения потенциала [27]. Из ступенчатых вольтамперных характеристик, измеренных в диапазоне потенциалов 25–400 мВ, ток кроссовера водорода определялся как отсечка на ось ординат касательной к плато предельного тока.

Рентгеновские съемки образцов производили по методу Брегга-Брентано на дифрактометре ARL X'tra (серийный номер 135, Thermo Fisher Scientific, Швейцария): рентгеновская трубка с медным анодом, угловой интервал от 10 до 50 град., скорость 2 град./мин., шаг регистрации 0.04 град., напряжение трубки 35 кВ, сила тока 30 мА. Отнесение пиков проводили с использованием базы ICDD PDF-2 (2001 г).

Исследование морфологии поверхностей мембран выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM — 7500 с приставкой для энергодисперсионного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные характеристики мембран

По данным рентгенофазового анализа образцов, представленным на рис. 1а, б, видно, что на

дифрактограммах всех мембран присутствует гало, соответствующее аморфной части перфторированной мембраны (область значений 2θ около 18 град.), а также максимум при 39 град [28]. Для поливного образца наблюдается только аморфное гало, в то время как для экструзионных мембран наблюдается наложение на гало пика Брегга (*, рис. 1б), соответствующего кристаллитным областям тетрафторэтилена [29]. Дифрактограммы для образцов поливных мембран не отличаются от таковой для немодифицированной МФ-4СК (рис. 1). По данным рентгенофлуоресцентного анализа, в образцах идентифицируются цирконий, фосфор и хлор, что указывает на наличие допанта в аморфном состоянии. Для образцов, полученных на основе экструзионных образцов методом насыщения-осаждения присутствуют небольшие пики (**, рис. 1б), которые относятся к кристаллической фазе $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (ICDD PDF-2 (2001 г), 22–1022) [24]. Это согласуется с результатами работы [22], где на основании совместного анализа данных ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{31}P и рентгенофазового анализа показано, что при использовании метода насыщения-осаждения образуется частично кристаллический КФЦ. Однако по данным [30] образцы мембран Нафийон/КФЦ, полученные методом насыщения-осаждения, содержат КФЦ в рентгеноаморфной форме. Причиной наблюдаемых противоречий может быть обнаруженный в [31] гидролиз α - $Zr(HPO_4)_2$ при отмывке дистиллированной водой с переходом в аморфное состояние из кристаллического. Кроме

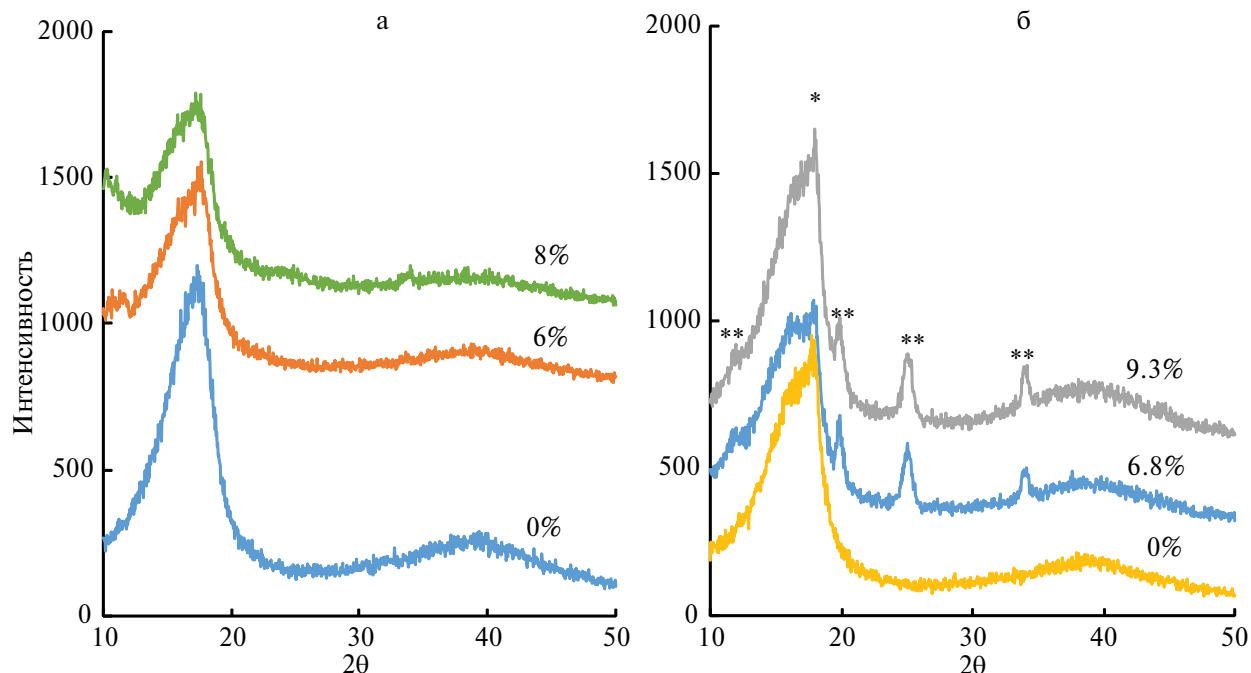


Рис. 1. Дифрактограммы образцов мембран МФ-4СК и МФ-4СК/КФЦ, полученных методом полива (а) и экструзии (б). Содержание КФЦ указано у кривых. Отнесение пиков: * — кристаллитные области тетрафторэтилена, ** — кристаллическая фаза $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$.

того, образование кристаллической неорганической фазы в экструзионных мембранах происходит непосредственно в кластерах уже сформированной перфторированной мембраны. В случае поливных образцов в результате сушки пленки из смешанного раствора происходит более равномерное распределение цирконил хлорида в полимерной матрице, что способствует формированию аморфной структуры КФЦ при обработке фосфорной кислотой. Анализ зависимости интенсивности пиков кристаллического $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ в образцах с разным содержанием КФЦ (рис. 1б), полученных методом насыщения-осаждения, показывает отсутствие монотонности по сравнению с результатами гравиметрических измерений, что также указывает на возможность нахождения КФЦ как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Поскольку все пики, соответствующие КФЦ, сдвоены (рис. 1б), то нет возможности оценить размер областей когерентного рассеяния и рассчитать средний размер кристаллитов.

Изучены СЭМ изображения поверхностей образцов экструзионной и поливной мембран с максимальным содержанием КФЦ 9.3 и 10% соответственно (рис. 2). Видно, что поверхность обеих модифицированных мембран существенно не отличается от таковой для исходной мембраны. Выполнен энергодисперсионный анализ нескольких участков поверхности мембраны, который показал наличие циркония на поверхности поливной мембраны, в то время как для экструзионной мембраны на поверхности цирконий не идентифицируется. Это объясняется тем, что формирование неорганической фазы в экструзионных мембранах происходит непосредственно в кластерах, расположенных в объеме мембраны, которые представляют собой обратные мицеллы [28]. В случае образцов, полученных методом полива, поверхности, обращенные к воздуху и стеклу при сушке мембраны, могут отличаться [32]. При этом на межфазной границе возможно образование как прямых, так и обратных мицелл в зависимости от гидрофобности фазы, с которой контактирует перфторсульфокислота [33].

Диффузионная проницаемость мембран

Интерес к исследованию диффузионной проницаемости мембран для топливных элементов обусловлен тем, что кроссовер водорода главным образом осуществляется по гидрофильным каналам перфторированной мембраны, хотя в литературе [27] отмечают также возможность его транспорта через кристаллитные области перфторполимера. Таким образом, информация о диффузионной проницаемости мембран может быть использована для качественной оценки изменения их газопроницаемости в результате модифицирования. На рис. 3 представлены концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (P) исследованных образцов поливных (рис. 3а) и экструзионных (рис. 3б) мембран в растворах HCl. Диффузионная проницаемость поливных образцов в целом выше, чем экструзионных, что согласуется с их большим влагосодержанием, в том числе содержанием макропор, через которые преимущественно осуществляется диффузионный перенос [26]. Однако диффузионная проницаемость существенно зависит от содержания модификатора в мембране как для поливных, так и для экструзионных образцов. Как видно из рис. 3 и 4а, зависимость P для поливных мембран имеет немонотонный характер. При введении 3% модификатора P возрастает, затем с увеличением содержания модификатора проницаемость снижается. Это может быть связано с тем, что частицы КФЦ располагаются в порах мембраны, вытесняя внутренний равновесный раствор, по которому осуществляется диффузионный перенос, и таким образом ограничивая транспорт электролита (рис. 4а, **) [34]. Эта тенденция сохраняется до тех пор, пока доля КФЦ не достигнет 6%. Дальнейшее увеличение содержания допанта приводит к некоторому увеличению диффузионной проницаемости. Вероятно, это связано с расширением мембранных каналов, размеры которых ограничивали перенос электролита (рис. 4а, ***).

Полученные результаты по влиянию КФЦ на диффузионную проницаемость мембран МФ-4СК

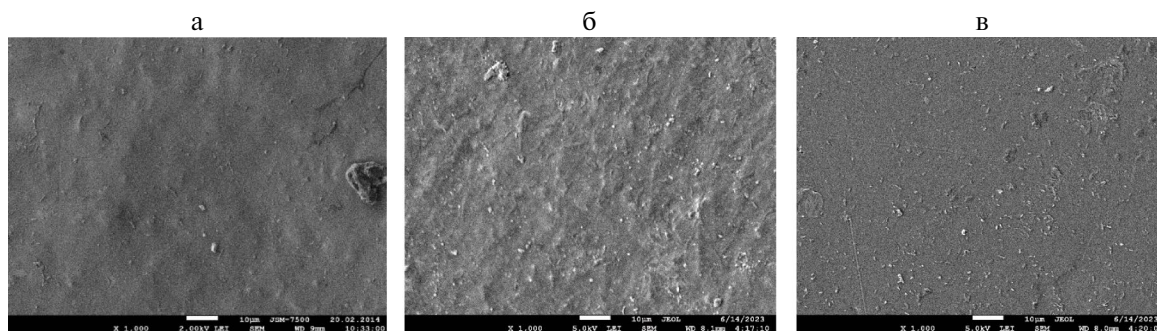


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхностей исходной (а) и модифицированных КФЦ экструзионной (б) и поливной (в) мембран, с содержанием допанта 9.3 и 10% соответственно.

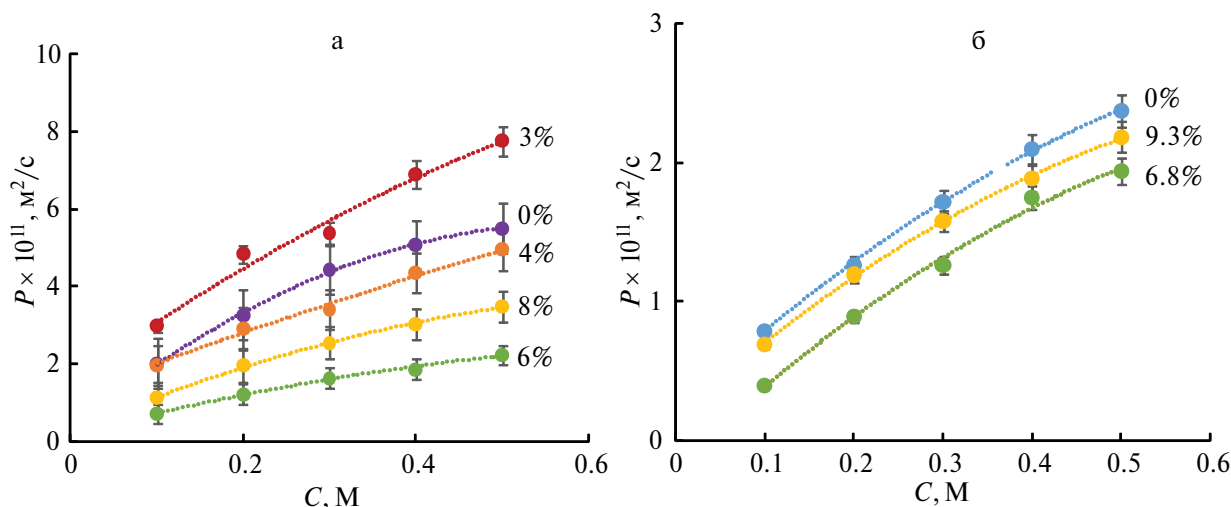


Рис. 3. Концентрационная зависимость диффузионной проницаемости модифицированных КФЦ поливных (а) и экструзионных (б) мембран МФ-4СК в растворах HCl. Числа у кривых указывают на содержание модификатора в образце.

для раствора электролита качественно согласуются с изменением их газопроницаемости по водороду (рис. 4). Как видно из рисунка, плотность тока кроссовера водорода, которая фактически является токовым эквивалентом газопроницаемости, тоже изменяется немонотонно в зависимости от содержания КФЦ в поливной мембране, достигая минимального значения для мембраны, в составе которой 6% КФЦ. Подобный эффект описан также в работе [24], авторы которой обнаружили экстремальную зависимость проницаемости по метанолу мембран Нафийон с различным содержанием КФЦ в интервале 1–7% с минимальным значением при 4%.

Электропроводность мембран при различной температуре

Изучена удельная электропроводность мембран при различной температуре и фиксированной

относительной влажности ($RH = 30\%$) (рис. 5). Электропроводность поливных мембран, как и диффузионная проницаемость, выше, чем экструзионных, и немонотонно зависит от содержания допанта. Так, при введении 3% КФЦ она практически не изменяется из-за малого его содержания, что не позволяет сформировать непрерывный путь переноса протона в условиях ограниченной влажности. Максимальной электропроводностью обладает образец с содержанием модификатора 6%. Дальнейшее увеличение содержания КФЦ приводит к уменьшению электропроводности. Электропроводность экструзионных мембран по сравнению с поливными менее существенно зависит от содержания допанта в исследованном диапазоне составов. Анализ значений энергии активации электропроводности мембран, рассчитанных на основе температурных зависимостей удельной электропроводности при $RH = 30\%$, показывает,

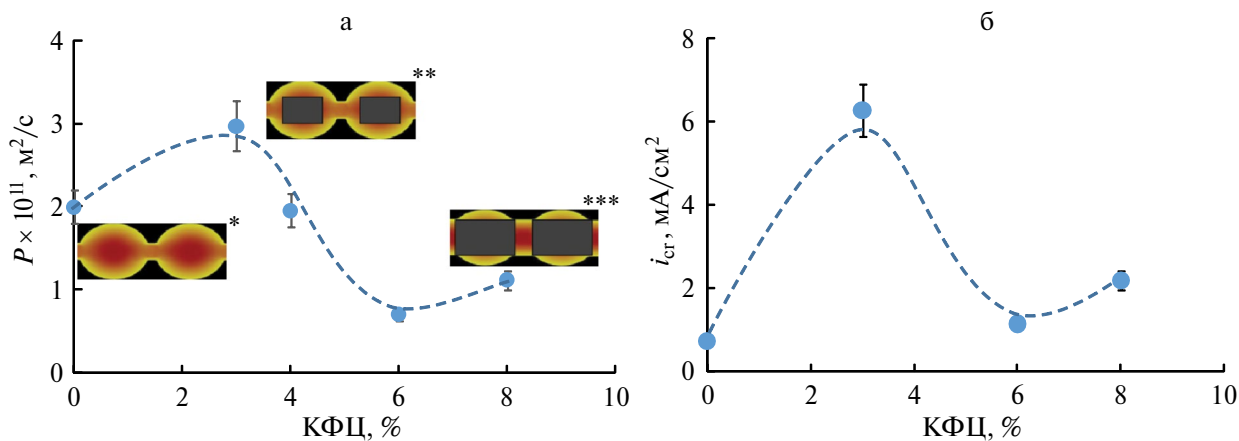


Рис. 4. Зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости для 0.1 М раствора HCl (а) и плотности тока кроссовера водорода (б) от содержания КФЦ в поливных мембранах МФ-4СК.

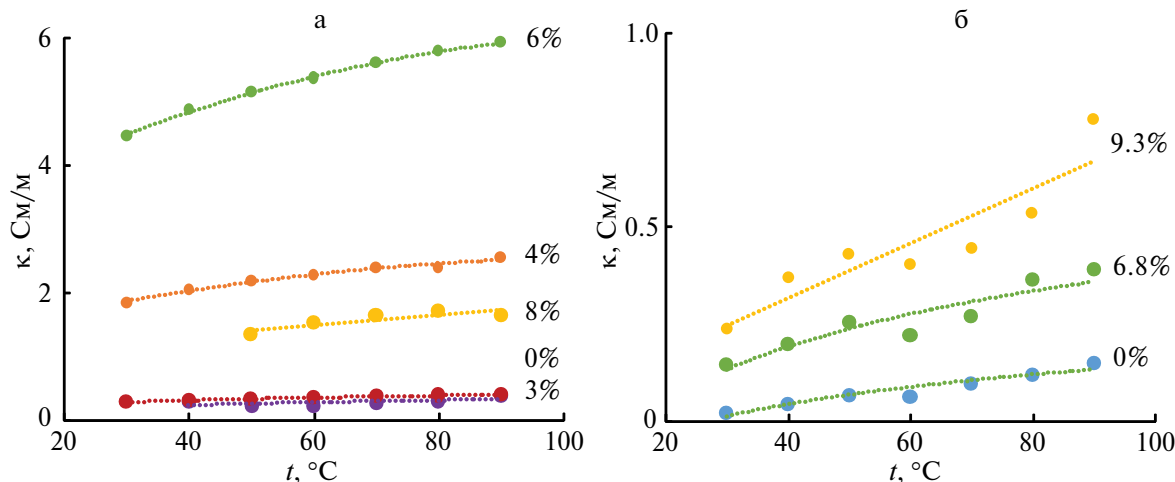


Рис. 5. Удельная электропроводность модифицированных КФЦ поливных (а) и экструзионных (б) мембран при различной температуре и RH = 30%. Числа у кривых соответствуют содержанию допанта в образцах.

что для поливных образцов при введении допанта энергия активации снижается от 12 до 4–5 кДж/моль и практически не зависит от содержания КФЦ в мембранах. Для экструзионных образцов, обладающих меньшей проводимостью, значения энергии активации выше и изменяется при введении допанта от 26 до 12 и 4.5 кДж/моль. Подобное уменьшение энергии активации в 3 раза при введении небольших количеств допанта наблюдалось ранее в работе [35] при модифицировании мембран Nafion оксидом церия.

Электрохимические характеристики МЭБ водородно-воздушного топливного элемента

Для испытания в составе мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента в качестве полимерного электролита были выбраны поливные мембраны, модифицированные КФЦ, ввиду их более высокой электропроводности. На рис. 6 представлены вольтамперные

и мощностные характеристики, а также спектры электрохимического импеданса МЭБ. Удельная мощность МЭБ с модифицированными мембранами с содержанием КФЦ 3–8% имеют близкие характеристики, и максимальная удельная мощность примерно на 17% выше, чем с немодифицированной мембраной. При этом максимальная достигаемая плотность тока для модифицированных образцов имеет примерно в 1.5 раза более высокие значения. Анализ спектров импеданса МЭБ (рис. 6б) показал, что независимо от количества введенного допанта наблюдаются близкие значения омического сопротивления МЭБ. Более раннее наступление предельного состояния для МЭБ с немодифицированным образцом может быть обусловлено затапливанием катода, из-за образования воды при высоких плотностях тока. Следует отметить, что такой эффект не наблюдается для модифицированных образцов, вероятно, из-за гидрофильности КФЦ, способствующего перераспределению воды в объеме мембраны. Следует отметить настолько

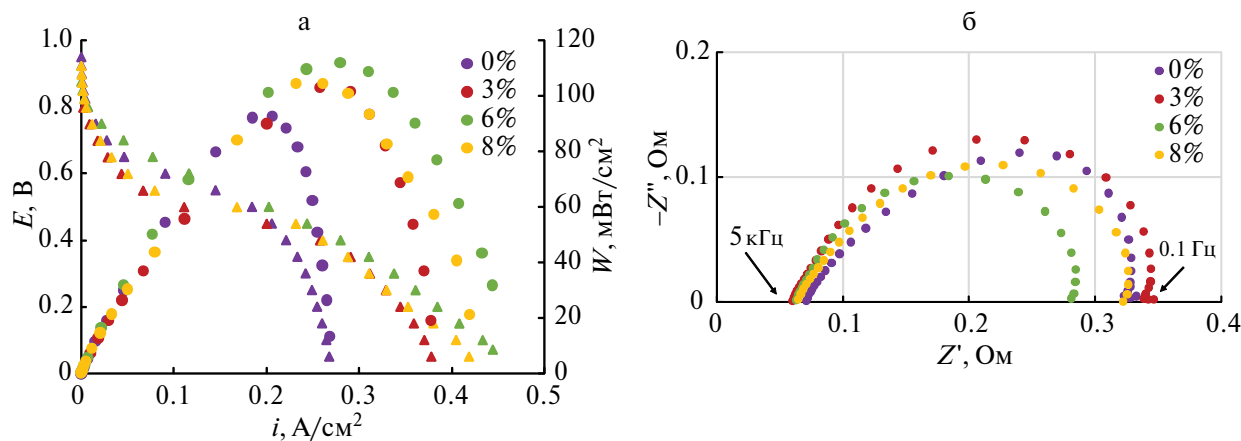


Рис. 6. Вольтамперные и мощностные кривые (а) и спектры электрохимического импеданса (б) для МЭБ с поливными мембранами, модифицированными КФЦ. Числа у кривых соответствуют содержанию допанта в образцах.

меньшую величину диффузионных ограничений для образца с содержанием КФЦ 6 мас. %, что согласуется с более высокой плотностью генерируемого тока при низких потенциалах.

ВЫВОДЫ

В работе исследованы характеристики модифицированных кислым фосфатом циркония перфторированных мембран, полученных методом полива и экструзии. Показано, что кристаллическая неорганическая фаза образуется в случае модифицирования мембраны путем ее насыщения цирконилхлоридом с последующим осаждением обработкой фосфорной кислотой. При изготовлении мембран поливом из смешанного раствора полимера и прекурсора с последующей обработкой фосфорной кислотой образуется аморфная неорганическая фаза. Модифицированные КФЦ образцы мембран, полученные методом полива, обладают более высокой диффузионной проницаемостью в растворах соляной кислоты и удельной электропроводностью в условиях ограниченной влажности. Транспортные характеристики модифицированных мембран немонотонно зависят от содержания в них КФЦ, и при содержании КФЦ 6% наблюдается минимальное значение диффузионной проницаемости для раствора электролита и газопроницаемости по водороду и максимальное — удельной электропроводности. Это обусловлено стерическим эффектом вытеснения внутреннего равновесного раствора при содержании КФЦ менее 6% и последующим расклинивающим эффектом от его присутствия при возрастании содержания допанта. Показано, что при введении допанта в перфторированную мембрану энергия активации электропроводности снижается от 12 до 4–5 кДж/моль и практически не зависит от содержания КФЦ в мембранах. Удельная мощность МЭБ с модифицированными поливными мембранами выше по сравнению с немодифицированным образцом благодаря гидрофильности КФЦ и эффективному перераспределению воды в мембране.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность м.н.с. ЮНЦ РАН Никулину А.Ю., за измерение дифрактограмм и помощь в их расшифровке.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20101, <https://rscf.ru/project/22-19-20101/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Safronova E.Yu., Lysova A.A., Voropaeva D.Yu., Yaroslavl'tsev A.B.* // *Membranes*. 2023. V. 13. № 8. P. 721.
2. *Zhu L., Li Yu., Liu J., He J., Wang L., Lei J.* // *Petroleum Science*. 2022. V. 19. P. 1371.
3. *Lehmann M.L., Tyler L., Self E.C., Yang G., Nanda J., Saito T.* // *Chem*. 2022. V. 8. № 6. P. 1611.
4. *Стенина И.А., Ярославцев А.Б.* // *Мембраны и мембранные технологии*. 2024. Т. 14. № 1. С. 19.
5. *Zaton M., Roziere J., Jones D.J.* // *Sustainable Energy Fuels*. 2017. V. 1. P. 409.
6. *Сафронова Е.Ю., Шалимов А.С., Волков В.И., Ярославцев А.Б.* // *Высокомолекулярные соединения (серия А)*. 2013. Т. 55. № 11. С. 1359.
7. *Brooker P.R., Bonville L.J., Slattey D.K.* // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. № 1. P. F75.
8. *Rajeswari J., Ziegler Z., Haugen G.M., Hamrock S.J., Herring A.M.* // *ECS Trans.* 2011. V. 41. P. 1561.
9. *Tellez-Cruz M.M., Escorihuela J., Solorza-Feria O., Compañ V.* // *Polymers*. 2021. V. 13. № 18. P. 3064.
10. *Xu Ya., Liang X., Shen X., Yu W., Yang X., Li Q., Ge X., Wu L., Xu T.* // *J. Membr. Sci.* 2024. V. 689. P. 122167.
11. *Guodong X., Anqi K., Feng J., Yuxin L., Zhiyuan Zh., Rongguan L., Bing H., Jing L., Chengwei D., Yuzhen S., Weiwei C.* // *Fuel*. 2024. V. 361. P. 130706.
12. *Saccà A., Gatto I., Carbone A., Pedicini R., Maisano S., Stassi A., Passalacqua E.* // *International J Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 59. P. 31445.
13. *Xiao Sh., Zhang H., Bi Ch., Zhang Yi., Ma Yu., Li X., Zhong H., Zhang Yu.* // *J. Power Sources*. 2010. V. 195. № 24. P. 8000.
14. *Alberti G.* // *Acc. Chem. Res.* 1978. V. 11. № 4. P. 163.
15. *Taniuchi T., Ogawa T., Yoshida M., Nakazono T., Ishihara K.N.* // *International J Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. № 80. P. 31337.
16. *Pica M., Donnadio A., Casciola M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 374. P. 218.
17. *Al-Othman A., Nancarrow P., Tawalbeh M., Ka'ki A., El-Ahwal K., El Taher B., Alkasrawi M.* // *International J Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 8. P. 6100.
18. *Costamagna P., Yang C., Bocarsly A.B., Srinivasan S.* // *Electrochimica Acta*. 2002. V. 47. P. 1023.
19. *Zlotorowicz A., Sunde S., Seland F.* // *International J Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. № 32. P. 9982.

20. Ozden A., Ercelik M., Ozdemir Ya., Devrim Yi., Ozgur Colpan C. // *Internation J Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 33. P. 21501.
21. Bauer F., Willert-Porada M. // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 223. № 1–2. P. 141.
22. Chabé J., Bardet M., Gébel G. // *Solid State Ionics*. 2012. V. 229. P. 20.
23. Shkirskaya S.A., Kononenko N.A., Timofeev S.V. // *Membranes*. 2022. V. 12. № 10. P. 979.
24. Kuan H.-C., Wu C.-S., Chen C.-Y., Yu Z.-Z., Dasari A., Mai Y.-W. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2006. V. 9. № 2. P. A76.
25. Шалимов А.С. и др. *Ж. Неорганической химии*. 2009. Т. 54. № 3. С. 403.
26. Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volkovich Yu.M. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 222. P. 425.
27. Tang Q., Li B., Yang D., Ming P., Zhang C., Wang Y. // *Internation J Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 22040.
28. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1981. V. 19. № 11. P. 1687.
29. Gebel G., Aldebert P., Pineri M. // *Macromolecules*. 1987. V. 20. P. 1425.
30. Sigwadi R., Dhlamini M.S., Mokrani T., emavhola F., Nonjola P.F., Msomi P.F. // *Heliyon*. 2019. V. 5. № 8. P. e02240.
31. Trobajo C., Khainakov S.A., Espina A., García J.R. // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. № 6. P. 1787.
32. Filippov A., Petrova D., Falina I., Kononenko N., Ivanov E., Lvov Yu., Vinokurov V. // *Polymers*. 2018. V. 10. № 4. P. 366.
33. Volkovich Yu.M., Sosnenkin V.E. // *Russ. Chem. Rev.* 2012. V. 81. P. 936.
34. Novikova S. A., Safronova E. Yu., Lysova A. A., Yaroslavl'tsev A. B. // *Mendeleev Commun.* 2010. V. 20. P. 156.
35. Сафронова Е.Ю. Материалы на основе модифицированных перфторированных сульфосодержащих мембран с новым комплексом функциональных свойств: дисс. док. хим. наук. — М., 2023. — 286 с.

Transport Properties of MF-4SK Perfluorinated Membranes Modified with Zirconium Hydrogen Phosphate

I. V. Falina^{1, *}, E. E. Meshcheryakova¹, K. M. Lyapishev¹, K. S. Demidenko¹, E. V. Titskaya¹,
S. V. Timofeev², N. A. Kononenko¹

¹Kuban State University, 149 Stavropol Street, Krasnodar, 350040, Russia

²ОАО "Plastpolymer", 32 Polyustrovsky ave., St. Petersburg, 195197, Russia

*e-mail: irina_falina@mail.ru

Physicochemical and transport characteristics of cast and extruded MF-4SK perfluorinated membranes modified with zirconium hydrogen phosphate in an amount of 3–10% are studied. The inorganic phase is formed in the membrane volume by pore-filling method. The effect of zirconium hydrogen phosphate content on the exchange capacity, water content, diffusion permeability for electrolyte solution, hydrogen gas permeability and conductivity at limited humidity of the MF-4SK membrane, as well as the efficiency of its use in a proton exchange membrane fuel cell are studied. A non-monotonic change in transport characteristics from the dopant content is shown. The lowest diffusion permeability and maximum electrical conductivity at low humidity possesses the membrane containing 6% zirconium hydrogen phosphate. The maximum specific power of the proton-exchange membrane fuel cell with modified membranes as a polymer electrolyte is 17% higher compared to the original MF-4SK. This result is caused by lower ohmic resistance and kinetic limitations of membrane-electrode assembly with modified samples compared to the non-modified membrane, revealed on the basis of an analysis of its impedance spectra.

Keywords: perfluorinated membrane, modification, zirconium hydrogen phosphate, proton exchange membrane fuel cell