

ВОДОРОДНАЯ ЭКОНОМИКА

HYDROGEN ECONOMY

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

> FUEL CELLS MEMBRANES FOR FUELL CELLS

Статья поступила в редакцию 20.02.15. Ред. рег. № 2186

The article has entered in publishing office 20.02.15. Ed. reg. No. 2186

УДК 54-328:544.6.018:544.62:621.352.6

ПРОТОННО-ОБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ



Иеждународный издательский дом научной периодики "Спейс'

Ю.А Добровольский, А.И. Чикин, Е.А. Сангинов, А.В. Чуб

Институт проблем химической физики Российской академии наук Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-т. Академика Семёнова, 1 тел./факс: +7(49652)21657; e-mail: dobr@icp.ac.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.04.02

Заключение совета рецензентов: 03.03.15 Заключение совета экспертов: 12.03.15 Принято к публикации: 19.03.15

В обзоре проанализирована научная литература по использованию гетерополисоединений, твердых протонных проводников, полимерных протонно-обменных мембран для низкотемпературных топливных элементов. Кратко рассмотрены функции электролитов, выполняемые при работе в составе топливных элементов, и предъявляемые к ним требования, структура и транспортные свойства перфторированных протоннообменных мембран – основных кандидатов на практическое применение в топливных элементах, – отмечены основные недостатки мембран, ограничивающие их использование. Отдельное внимание в обзоре уделено структуре и свойствам гетерополисоединений. Подробно рассмотрены свойства гетерополикислот (фосфор- и кремневольфрамовых), содержащих анионы со структурой Кеггина. В основной части обзора проанализированы методы получения композитных мембран на основе перфторированных и ароматических сульфосодержащих полимеров и гетерополисоединений и экспериментальные данные по влиянию природы и содержания гетерополисоединений на транспортные свойства полимерного электролита. Показано, что модифицирование гетерополисоединениями полимерных мембран является одним из перспективных методов улучшения их характеристик. Благодаря наличию собственной протонной проводимости и высокой гидрофильности, введение гетерополисоединений в полимерный электролит в ряде случаев позволяет существенно улучшить их протонную проводимость, особенно при повышенных температурах, а также уменьшить проницаемость по метанолу. В заключительной части обзора рассмотрены данные по использованию композитных полимерных электролитов, содержащих гетерополисоединения, в топливных элементах, проанализировано влияние гетерополисоединений на характеристики электрохимических устройств. Показано, что введение гетерополисоединений в мембрану позволяет существенно повысить рабочую температуру эксплуатации и характеристики топливного элемента.

Ключевые слова: полимерные протонно-обменные мембраны (ПОМ), протонная проводимость, гетерополисоединения (ГПС), топливные элементы (ТЭ).



International Publishing House for scientific periodicals "Space"

PROTON-EXCHANGE MEMBRANES BASED ON HETEROPOLY COMPOUNDS FOR LOW TEMPERATURE FUEL CELLS

Y.A. Dobrovolsky, A.I. Chikin, E.A. Sanginov, A.V. Chub

Institute of Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences

1 Academician Semenov Ave., Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russian Federation
ph./fax: +7(49652)21657; e-mail: dobr@icp.ac.ru

Referred 03 March 2015 Received in revised form 12 March 2015 Accepted 19 March 2015

The review has analyzed the papers relative to heteropoly compounds, as solid proton conductors, for modification of polymer proton exchange membranes for their usage as low temperature fuel cells. The electrolyte functions and requirements, the structure and transport properties of perfluorinated proton exchange membranes which are the main candidates for practical applications are briefly considered. The main disadvantages of these membranes limiting their use are also highlighted. A special attention is given to the structure and properties of heteropoly compounds. The properties of heteropoly acids (phospho- and silicotungstic) containing anion with Keggin structure are discussed in details. In the main part of the review the methods of the preparation of the composite membranes based on perfluorinated and aromatic polymers and heteropoly compounds, the influence of the nature and content of the heteropoly compounds on their transport properties are analyzed. It is shown that the modification of polymer membranes by heteropoly compounds is one of the most promising methods to improve membranes performance. Due to its own high proton conductivity introduction of heteropoly compounds into polymer electrolytes in some cases can significantly improve proton conductivity, particularly at elevated temperatures, and reduce the methanol permeability. In the final part of the review the data on the use of composite polymer electrolytes with heteropoly compounds in the fuel cells and the influence of heteropoly compounds on the performance of the electrochemical devices are analyzed. It is shown that introduction of dopants inside of membrane can significantly increase both the operating temperature and performance of the fuel cell.

Keywords: polymer proton exchange membrane (PEM), proton conductivity, heteropoly compounds (GPC), fuel cell (FC).



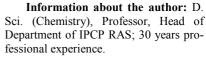
Добровольский Юрий Анатольевич Yury A. Dobrovolsky

Сведения об авторе: доктор химических наук, профессор, заведующий отделом ИПХФ РАН; профессиональный опыт – 30 лет.

Образование: МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Область научных интересов: твердотельные ионные проводники, электрокатализаторы, электрохимические устройства.

Публикации: более 300.



Международный издательский дом научной периодики "Спейс'

Education: M.V. Lomonosov MSUFCT

Area of researches: solid ion conductors, electrocatalysts, electrochemical devices.

Publications: more than 300.



Чикин Александр Игоревич A.I. Chikin

Сведения об авторе: кандидат химических наук, младший научный сотрудник ИПХФ РАН, профессиональный опыт – 6 лет.

Образование: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова.

Область научных интересов: твердотельные ионные проводники, полимерные материалы, топливные элементы.

Публикации: 4.

Information about the author: PhD (Chemistry), Junior Research Scientist of IPCP RAS, 6 years professional experience.

Education: Department of Chemistry, M.V. Lomonosov MSU.

Area of researches: solid ion conductors, polymer materials, fuel cells.

Publications: 4.



Сангинов Евгений Александрович E.A. Sanginov

Сведения об авторе: кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИПХФ РАН, профессиональный опыт – 12 лет.

Образование: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова.

Область научных интересов: протонпроводящие полимеры, топливные элементы.

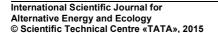
Публикации: 30.

Information about the author: PhD (Chemistry), Senior Researcher of IPCP RAS; 12 years professional experience.

Education: Department of Chemistry, M.V. Lomonosov MSU.

Area of researches: proton conducting polymer, fuel cells.

Publications: 30.







Чуб Антон Владимирович Anton V. Chub

Сведения об авторе: инженер ИПХФ РАН; профессиональный опыт – 3 года.

Образование: Физический факультет ИГУ

Область научных интересов: твердотельные ионные проводники.

Публикации: 1.

Information about the author: engineer of IPCP RAS; 3 years professional experience.

Education: Department of Physics, ISU.

Area of researches: solid ion conductors.

Publications: 1.

1. Роль протонно-обменных мембран в топливных элементах

Полимерные протонно-обменные мембраны (ПОМ) являются основным компонентом средне- и низкотемпературных топливных элементов (ТЭ), которые обеспечивают высокую эффективность в преобразовании энергии химических связей в электрическую за счет разделения происходящих электрохимических реакций в анодной и катодной областях и низкого омического сопротивления.

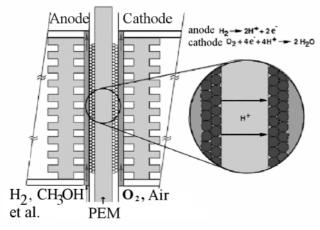
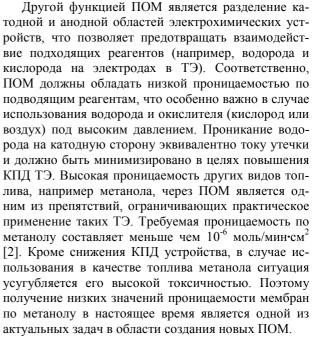


Рис. 1. Схематическое устройство ТЭ **Fig. 1.** Scheme of the fuel cell (FC)

Основной частью любого ТЭ (рис. 1) является мембранно-электродный блок (МЭБ). В полимерных ТЭ он представляет собой ПОМ, с одной стороны которой нанесен катодный, а с другой – анодный катализаторы. Кроме водородно-воздушных ТЭ (ВВТЭ), в последнее время все большее развитие получают ТЭ, в которых в качестве топлива используются спирты (метанол, этанол и др.) [1, 2]. Наибольшее количество публикаций посвящено разработке метанольно-воздушных ТЭ (МТЭ) [2]. В настоящий момент удельные характеристики таких ТЭ на несколько порядков ниже, чем у водородно-воздушных, что связано как с низкой активностью используемых анодных катализаторов, так и с высокой проницаемостью используемых ПОМ по спиртам.

Основной функцией ПОМ в составе ТЭ является перенос протонов, образовавшихся в результате иони-

зации водорода на аноде, в катодную область. Исходя из этого, определяется основное требование к ПОМ – высокая ионная проводимость. Удельная протонная проводимость выше 10^{-2} См/см при рабочей температуре считается достаточной для использования в ТЭ [3]. Для обеспечения работы ТЭ в условиях значительных колебаний температуры и влажности как топлива, так и окислителя желательно, чтобы эффективный протонный перенос происходил именно при таких условиях. Электронная составляющая проводимости, во избежание электрических потерь, должна быть минимальной (как минимум на 2–3 порядка ниже, чем ионная составляющая).



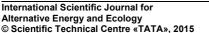
Из других характеристик ПОМ, которые необходимо учитывать при их создании и использовании в составе ТЭ, можно выделить химическую и термическую стабильность, физико-механические свойства, степень набухания мембран в воде и их стоимость.

Приведенные выше требования к ПОМ ограничивают круг исследуемых материалов, заметно усложняют задачу по созданию ПОМ, удовлетворяющих указанным выше характеристикам, и требуют поиска и разработки новых материалов и подходов к модифицированию.



International Publishina House for scientific periodicals "Space"







№ 04 (168)

2. Протонно-обменные мембраны

Свойствам ПОМ посвящено несколько обзоров [4-15]. Здесь мы подробно остановимся на характеристиках только наиболее распространенных мембран, нашедших практическое применение в ТЭ.

В настоящее время наиболее известными и перспективными полимерными ПОМ являются перфторированные сульфокатионитные мембраны Нафион, разработанные компанией *DuPont* в 1960-х г [6, 16–20], и их аналоги, выпускаемые другими фирмами (рис. 2, Табл. 1) [19]. Мембраны типа Нафион представляют собой сополимер тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего мономера (рис. 2).

$$\begin{array}{c}
-(CF_2CF_2)_x \cdot CFCF_2 \\
O(CF_2CF)_y \cdot O(CF_2)_z SO_3H \\
CF_3
\end{array}$$

Рис. 2. Общая формула перфторированных мембран типа Нафион

Fig. 2. General chemical formula for perfluorinated Nafion membranes

Таблица 1

Характеристика перфторированных протонно-обменных мембран

Table 1

Characteristics of perfluorinated proton exchange membranes

Мембрана	Фирма-производитель	X	у	Z
Nafion	«E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc.»	5-13,5	1	2
	США			
Flemion	«Asahi Glass Company» Япония	3-10	0-1	1-5
Aciplex-S	«Asahi Chemical Industry» Япония	1,5-14	0	2-5
Dow	«Dow Chemical Company» США	3,6-10	0	2

Российским аналогом Нафион являются мембраны МФ-4СК производства ОАО Пластполимер, г. Санкт-Петербург [18, 20].

Для описания структуры и морфологии мембран, знание которых важно для понимания природы и регулирования протонного транспорта и необходимо при совершенствовании и создании новых ПОМ с требуемыми эксплуатационными характеристиками, исследователями предложен ряд моделей [21, 22]. Общепризнанным является факт агрегации ионных групп в кластеры в гидрофобной полимерной матрице. Связывание гидрофильных областей каналами обуславливает транспорт воды и протонов, а гидрофобные области обеспечивают стабильность структуры мембраны. Различие предложенных моделей состоит в геометрии и пространственном распределении кластеров. Отсутствие однозначно установленной структуры ПОМ и эволюции структуры с изменением содержания воды в мембранах обусловлены сложностью и неоднозначностью интерпретации данных, получаемых рентгеновскими методами. Электронная микроскопия, несмотря на возможность прямой визуализации структуры мембран, размера, формы и распределения кластеров, не может дать информацию о насыщенных водой и другими растворителями мембранах вследствие улетучивания данных компонентов в условиях глубокого вакуума во время съемки.

Наиболее известная модель для описания структуры Нафион – кластерно-канальная, разработанная Gierke T.D. с соавторами (рис. 3) [23, 24].

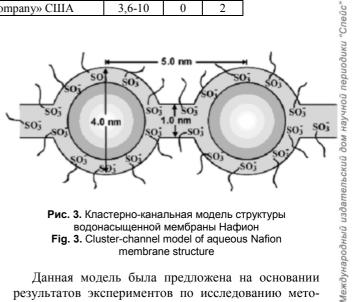


Рис. 3. Кластерно-канальная модель структуры водонасыщенной мембраны Нафион

Fig. 3. Cluster-channel model of aqueous Nafion membrane structure

Данная модель была предложена на основании результатов экспериментов по исследованию методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей структуры мембран Нафион с различным содержанием сульфогрупп и воды в широком диапазоне температур, электронной микроскопии обезвоженных мембран, а также на основе предположений о равномерном распределении кластеров в матрице мембраны и сохранении их сферической формы при набухании мембраны в воде. Авторами была обнаружена зависимость интенсивности и положения рефлекса на дифрактограмме от содержания воды в мембране. Согласно модели, в водонасыщенной мембране сульфогруппы в форме инвертированных мицелл образуют сетку из заполненных водой кластеров с характерным размером 40 Å. Для объяснения высокой протонной проводимости и селективного переноса катионов авторы предположили наличие узких цилиндрических пор (или каналов) в мембране, на

пазоне содержания воды (от водного раствора до сухой мембраны) позволило предложить несколько другую модель эволюции структуры иономера с увеличением содержания воды [25]. В сухих мембранах сульфогруппы агрегированы в изолированные кластеры диаметром 1,5 нм и с расстоянием между ними 2,7 нм. Адсорбция воды приводит к увеличению размера кластеров (при этом ионные группы расположены на межфазной границе) и при достижении объемной доли воды ~0,2 приводит к образованию каналов между кластерами. Увеличение содержания воды выше ~0,5 приводит к инвертированию структуры иономера.

NAFION

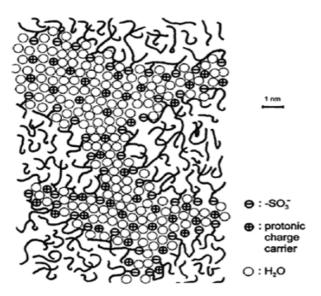


Рис. 4. Модель структуры мембран Нафион, предложенная Kreuer K.D. [24]

Fig. 4. Model of Nafion membrane structure by Kreuer K.D. [24]

На основании этой работы Kreuer K.D. предложил схематическую модель водонасыщенных мембран Нафион (рис. 4), которая представляет собой каркас из малоразмерных объектов (кластеров), образованных гидрофобными перфторированными полимерными цепями, пространство между которыми заполнено водой. Диаметр гидрофильных каналов составляет ~2,5 нм [26]. Несмотря на неоднозначность модели, она хорошо согласуется со структурой, полученной методом атомно-силовой микроскопии для водонасыщенных мембран [27].

Гидрофильные каналы, образованные сульфогруппами и адсорбированной водой, обеспечивают эффективный транспорт протонов и ответственны за наличие протонной проводимости в ПОМ. Протон-

ный перенос в мембранах обычно описывают механизмами Гротгуса (С.J.T. de Grotthius) и экипажным [28]. В механизме Гротгуса движение протона можно описать поворотом ионов гидроксония к соседним молекулам воды и последующим переносом протона на эту молекулу. Для осуществления этого механизма необходима развитая сетка водородных связей. В случае экипажного механизма происходит движение целой структурной группы, с которой ассоциирован протон (например, H_3O^+ или $H_5O_2^+$).

Основными преимуществами мембран типа Нафион являются химическая и термическая стабильность, обусловленные перфторированной структурой, высокая протонная проводимость, достигаемая при высоком влагосодержании, и прочностные характеристики. Однако ряд недостатков, таких как неудовлетворительные характеристики протонного транспорта при низком влагосодержании (проводимость уменьшается на 2-3 порядка при высушивании мембраны), высокие значения проницаемости мембраны по водороду $(10^{-11} - 10^{-10} \text{ моль cm}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1},$ потери тока при работе мембраны в составе ТЭ – 1–10 мА·см⁻²) и метанолу $(10^{-6} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1})$, потери тока 50–100 мА·см⁻²), а также высокая стоимость мембран ограничивают их практическое применение. Кроме того, обезвоживание мембраны при температурах выше 80 °C приводит к значительному снижению проводимости (рис. 5) и, как следствие, невозможности их использования при повышенных температурах.

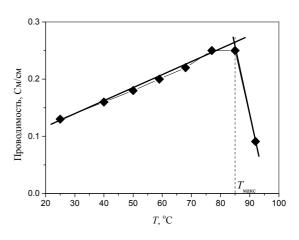


Рис. 5. Зависимость протонной проводимости мембран Нафион-117 от температуры Fig. 5. Temperature dependence of Nafion-117 proton conductivity

Последнее обстоятельство особенно важно, поскольку существует проблема отравления платины, входящей в состав катализаторов, примесями оксида углерода (II) в водороде при работе в составе ТЭ при низких температурах. Переход к более высоким рабочим температурам (выше 130 °C) позволяет решить эту проблему. Более того, повышение рабочей температуры значительно увеличивает эффективность работы платиновых катализаторов.

Из-за высокой стоимости и ряда других указанных выше недостатков перфторированных ПОМ, усугубленные воздействием производства таких мембран на окружающую среду, значительное внимание исследователей уделяется созданию ПОМ на основе других полимеров. В этом плане широкое развитие получили работы по созданию и исследованию ПОМ на основе сульфированных ароматических конденсационных полимеров (полиэфирэфиркетонов (ПЕЕК), полиарилэфирсульфонов (ПАЭС), полиэфирсульфонов и

др.) [4, 5, 7, 8, 29, 30]. Химические структуры полимеров, представляющие наибольший интерес, представлены на рис. 6. Сульфированные полимеры на основе ароматических полиариленов являются перспективным объектом исследования в качестве ПОМ, что определяется их низкой стоимостью и коммерческой доступностью исходных полимеров наряду с их высокой химической и термической стабильностью и возможностью широкого варьирования структуры полимерной цепи и свойств материала.

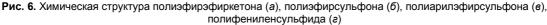


Fig. 6. Chemical structure of polyetheretherketone (a), polyethersulphone (b), polyarylethersulphone (c), polyphenylene sulphide (d)

Отдельное внимание уделяется исследованию ПОМ на основе сульфированных привитых сополимеров (как правило, полистирол, привитый на различные фторопласты) [31], полифосфазенов, фосфорилированных полимеров, а также комплексов гидрофильных полимеров с низкомолекулярными кислотами (в основном полибензимидазол (ПБИ), допированный фосфорной кислотой).

Для улучшения эксплуатационных характеристик существующих протон-проводящих полимеров широко применяются подходы модифицирования материалов различными наполнителями, преимущественно неорганическими. В качестве неорганических добавок чаще всего используют оксидные и солевые системы, прочно удерживающие адсорбированную воду (оксиды кремния, титана, циркония и алюминия, цеолиты и т.п.), и неорганические твердые протон-проводящие электролиты (чаще всего гетерополикислоты (ГПК), фосфаты циркония, гидросульфат цезия) [10–15, 32–33].

В качестве таких модифицирующих добавок значительный интерес представляют ГПК и соли на их основе. Это связано в первую очередь с тем, что в индивидуальном состоянии они проявляют высокую протонную проводимость ($H_3PW_{12}O_{40}*29H_2O$ до сих пор является рекордсменом по протонной проводимости при комнатной температуре), кроме того, они являются прекрасными катализаторами многих химических и электрохимических процессов.

3. Гетерополисоединения

Гетерополисоединия (ГПС) составляют обширную группу многоосновных кислот и их солей с комплексными анионами сложного строения. Обра-

зование ГПС характерно для элементов шестой и пятой побочных групп периодической системы, преимущественно вольфрама, молибдена, реже ванадия, ниобия, тантала, оксоанионы которых образуют изополиоболочку вокруг гетероатома. Общая формула для ГПК — $H_s[\Theta(MO_m)_r]$, где Θ — центральный комплексообразователь, а M — металл шестой и пятой побочных групп периодической системы. Функцию гетероатома в ГПС может выполнять большое число (около 40) элементов-металлов и элементовнеметаллов. Наиболее устойчивые и хорошо изученные ГПС содержат в качестве атомакомплексообразователя фосфор или кремний [34]. Международный издательский дом научной периодики "Спейс'

Структуры гетерополианионов очень разнообразны, однако большинство из них являются производными двух основных типов гетерополианионов: анион Кеггина и анион Доусона, структуры которых приведены на рисунке 7.

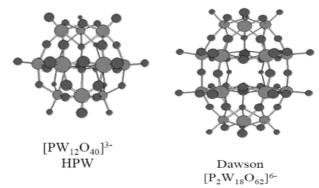


Рис. 7. Структура анионов *a*) Кеггина $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ и *б*) Велл-Доусона $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$

Fig. 7. Structure of anions: a) Keggin $[PW_{12}O_{40}]^3$ and b) Well-Dawson $[P_2W_{18}O_{62}]^6$



Наиболее изучены гетерополисоединения, содержащие анионы со структурой Кеггина; общая формула таких соединений – $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$. Анион состоит из центрального атома (гетероатома-Х, где X=P,Si и др.) с тетраэдрической координацией, вокруг которого расположены четыре группы октаэдров M_3O_{13} (где X=Mo,W и др.), каждая из них состоит из трех октаэдров, соединенных между собой.

В частности, в структуре фосфорновольфрамовой кислоты (ФВК) [35] такими структурными элементами являются центральный тетраэдр РО4 и 12 октаэдров WO₆. В тетраэдре атом фосфора находится в центре, 4 атома кислорода расположены в его вершинах; в каждом октаэдре WO₆ атомы вольфрама размещены в центре деформированной октаэдрической группы из 6 атомов кислорода, расположенных в ее вершинах. 12 октаэдров WO₆ распределены в четырех группах по тетраэдрической симметрии; каждая группа, следовательно, состоит из трех деформированных октаэдров О₆. Таким образом, анион ФВК имеет формулу $[P(W_3O_{10})_4]^{3-}$ (Рис 8).

H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O (n=0, 6, 14, 21, 29)

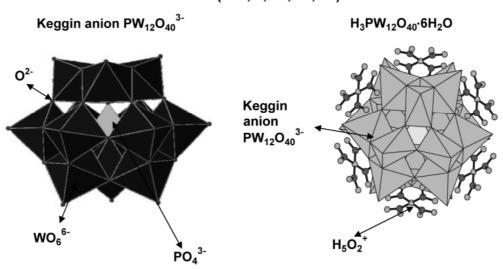


Рис. 8. Строение аниона Кеггина фосфорновольфрамовой кислоты и ее гексагидрата Fig. 8. Structure of Keggin-anion in tungstophosphoric acid (TPA) and it's hexahydrate

В группе из WO₆-октаэдров один атом кислорода принадлежит одновременно трем WO₆-октаэдрам и РО₄-тетраэдру; два атома кислорода – общие для трех октаэдров данной группы, два атома кислорода связаны также с соседней группой из трех октаэдров и, наконец, один атом кислорода удерживается только одним октаэдром. Характерный размер аниона Кеггина составляет 11 Å.

В кристалле ФВК анионы плотно упакованы по объемно-центрированному кубу. Размер элементарной ячейки решетки составляет 12,14±0,005 Å. ФВК способна сохранять большое число молекул кристаллизационной воды, так как анионы этой ГПК относительно велики и, представляя сферические единицы, даже при плотной упаковке оставляют большие незанятые промежутки, в которых располагаются молекулы кристаллизационной воды.

ГПК кристаллизуются из маточного раствора с большим количеством молекул воды: 29 для ФВК и фосформолибденовой кислоты (ФМК) и 30 молекул воды для кремневольфрамовой кислоты (КВК), однако разложение этих соединений с образованием

низших кристаллогидратов происходит уже при комнатной температуре. В работе [36] авторы исследовали устойчивость 29-водных кристаллогидратов ГПК при термической обработке. Так, в случае ФМК потеря воды более или менее непрерывна, без образования стабильных гидратов, тогда как в случае ФВК и КВК, в температурных областях 90–180 и 70– 150 °С соответственно, образующиеся низшие гидраты стабильны и содержат 6 молекул воды. При разложении устойчивого гексагидрата в температурном интервале 140-180 °C авторами работы [37] был выделен неустойчивый тригидрат ФВК.

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Кроме того, были обнаружены переходы, которые соответствуют образованию промежуточных кристаллогидратов, содержащих 21 и 14 молекул воды. Все обнаруженные фазы были выделены и исследованы методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Из совокупности полученных результатов авторами [38] была предложена следующая схема дегидратации ФВК-29:



№ 04 (168)

ГПС принадлежат к малой группе веществ, обладающих высокой протонной проводимостью. Структура ГПС состоит из гетерополианионов, между которыми существуют частицы, образующие водородные связи (H_2O , H_3O^+ , $H_5O_2^+$). Они обеспечивают стабильность структуры и участвуют в процессе переноса заряда. Протонная проводимость, как предполагается, протекает по механизму Гротгуса. Как по-

казано в приведенной выше схеме температурных превращений, структуры кристаллогидратов сильно зависят как от температуры, так и от влажности окружающей среды, поэтому протонная проводимость также является функцией этих параметров [37–40]. Составы кристаллогидратов и параметры протонного переноса в зависимости от влажности окружающей среды для различных ГПС приведены в табл. 2.





Зависимость ионной проводимости σ и энергии активации $E_{\rm a}$ гетерополисоединений от относительной влажности воздуха (0 °C)

Table 2

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

Ion conductivity and energy of activation E_a – air relative humidity dependence (0 °C)

Гетерополисоединение	Влажность,%	n(H ₂ O)	σ ₂₇₃ (кОм*см) ⁻¹	Еа, Эв
	84	21	5,25	0,431
	67	19	3,72	0,432
$H_3PW_{12}O_{40}$	57	12	1,3	0,427
	36	7,5	0,83	0,351
	16	6	0,35	0,278
	36	14-22	12	0,34
$H_4SiW_{12}O_{40}$	16	9	1,8	0,34
n_4 SIW $_{12}$ O $_{40}$	5	4,6	0,214	0,51
	-	3,3	0,0215	0,53
$H_3PMo_{12}O_{40}$	95	30	9,10	-
	94	12	19,5	0,223
	57	10	9	0,224
$Cs_3PW_{12}O_{40}$	36	7,5	4,4	0,223
	16	6	2,1	0,264
	-	5	1,1	0,248
Co HPW O	84	12	42,5	0,224
$Cs_2HPW_{12}O_{40}$	51	11	29,4	0,224

Ионная проводимость ГПК и их солей в виде спрессованного порошка или монокристалла имеет необычно высокое значение как при комнатной температуре [41], так и при температурах близких к 200 °С [42]. Полученные значения проводимости сравнимы с жидкими электролитами и оказались существенно выше, чем у обычно используемых твердых электролитов.

Как показано в таблице 2, высокая протонная проводимость характерна не только для ГПК, но и для их солей, в том числе и средних, не содержащих очевидных носителей заряда – протонов и их гидратированных форм. Проводимость средних солей ГПК [43] объясняется либо наличием примесных протонов в кристаллической структуре синтезированной соли [44], либо образованием протонов в хо-

де взаимодействия с водой согласно двум возможным механизмам [45]: диссоциации кристаллизационной воды на анионе ГПС или восстановления катиона восстанавливающим агентом, таким как водорол.

Высокая ионная проводимость ГПС в широком интервале температур вызвала интерес к этому классу твердых неорганических электролитов и породила ряд работ, посвященных их применению в низкотемпературных сенсорах [46, 47] и ТЭ [48, 49]. Однако, как оказалось, применение ГПК в ТЭ ограничивается сильной зависимостью их проводимости от относительной влажности окружающей среды. Кроме того, вода, образующаяся в ходе работы ТЭ, способна вымывать растворимые ГПС, использующиеся в качестве электролита, в связи с чем происходит ухудше



ние механической прочности слоя электролита (таблетки), снижение производительности топливного элемента и в конечном итоге полное разрушение слоя электролита [43].

Для устранения вышеперечисленных недостатков рядом авторов было предложено внедрять ГПС в неорганические матрицы: стеклянные микропористые фильтры [50], кремнийорганические полимеры [51], силикагели [52], – однако это не позволило предотвратить вымывание ГПС из композитного электролита. Другим подходом для предотвращения вымывания ГПК является переведение их в нерастворимую форму путем частичного замещения протонов кислоты ионами металлов, например Cs⁺, Rb⁺, K⁺ или ионами аммония.

Стабилизация количества кристаллогидратной воды в структуре ГПС и улучшение механических свойств электролита на их основе также могут быть достигнуты путем введения ГПС в полимерную матрицу.

4. Влияние добавок на физико-химические свойства ПОМ

Значительное внимание уделяется модифицированию ГПС перфторированных сульфосодержащих мембран Нафион, направленному, как уже было сказано выше, в основном на увеличение водопоглощения мембран, протонной проводимости (особенно в условиях повышенной температуры, более 100 °С, и низкой влажности) и снижению проницаемости метанола. Увеличение протонной проводимости при допировании ГПС обычно объясняют увеличением числа подвижных протонов и лучшего удержания воды, а также связыванием частицами ГПС гидрофильных кластеров в условиях низкого влагосодержания. Наиболее сильное повышение проводимости должно наблюдаться при повышенных температурах за счет более прочного удержания воды ГПС.

Внедрение частиц допанта в гидрофильные каналы также должно приводить к блокированию транспорта метанола и уменьшению газопроницаемости, что особенно важно для работы мембраны в метанольных ТЭ или в водородно-воздушных при повышенном давлении. Поскольку протонный транспорт в условиях высокого влагосодержания реализуется преимущественно по механизму Гротгуса за счет миграции протонов по сетке водородных связей, блокирование гидрофильных каналов частицами допанта не должно приводить к значительному ухудшению протонной проводимости материала. Таким образом, можно предположить, что влияние на морфологию и характеристики полимерной матрицы должно определяться размером частиц допанта.

4.1. Модифицирование мембран типа Нафион

Допирование полимерной матрицы неорганическими добавками может быть осуществлено несколькими способами: 1) смешивание раствора ио-

номера с раствором или дисперсией допанта с последующей отливкой мембраны; 2) формирование неорганических частиц в матрице мембраны; 3) пропитка полимерной матрицы раствором допанта.

Для композитных мембран на основе полимерных ПОМ и ГПС основным методом их получения является предварительное смешивание растворов иономера и допанта с последующим разливом мембраны на подложке. Прямое модифицирование мембран выдерживанием образца в растворе ФВК использовано в работе [53]. В этом случае мембрана выдерживалась в растворе ФВК в уксусной кислоте при 80 °С в течение 24 ч. Но экспериментального подтверждения внедрения ГПС в мембрану не приведено.

Также утверждается, что прямое введение ФВК осуществимо в мембрану, предварительно модифицированную гидратированным оксидом кремния, при этом степень допирования зависит от содержания SiO_2 и достигает 50 мкг ФВК на 1 г полимерной матрицы при выдерживании мембраны в насыщенном водном растворе ГПС в течение 60 мин [54].

Поскольку сами Нафион-подобные матрицы являются гидролитически стабильными и на их деструкцию вводимые добавки практически не влияют, гидролитическая стабильность модифицированных мембран в этом случае определяется в основном вымыванием модифицирующей компоненты из мембраны в ходе ее работы.

Хотя ГПК хорошо растворимы в воде, ряд работ указывает на высокую гидролитическую стабильность таких композитных материалов [55, 56]. Напротив, в более поздних работах детальное исследование мембран с высоким содержанием ФВК (25-30 масс. %) показало, что ГПС практически полностью вымываются из мембраны при их выдерживании в воде [57]. Увеличение гидролитической стабильности мембран было достигнуто за счет введения ГПС в виде комплексов с гидратированным диоксидом кремния [54, 58-63] и цезиевых солей [57, 64-68]. Если в случае цезиевых солей гидролитическая стабильность обусловлена их низкой растворимостью, то для комплексов с SiO₂ на основании ИКспектроскопии показано, что стабилизация композитной мембраны достигается за счет взаимодействия ГПК с носителем [61].

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

Введение ГПС сопровождается уменьшением термической стабильности перфторированной полимерной матрицы, обусловленное снижением температуры начала деградации сульфосодержащих групп, что может быть связано с высокой окислительной активностью гетерополианиона. Для ФВК, ФМК и КМК снижение температуры деградации матрицы составляет около 50 градусов [69, 70] и для КФК 20—30 градусов [69] при содержании допантов 15—25 масс. % (размер частиц 1—10 мкм). В случае допирования мембран наночастицами ФВК (30—50 нм) [70], а также при введении совместно с гидратированным SiO₂ [54, 60] термическая стабильность мембран практически не изменяется.



International Publishing House for scientific

Важной характеристикой ПОМ является водопоглощение — количество удерживаемой ими воды, оказывающей заметное влияние на транспортные характеристики материалов. Влияние ГПС на водопоглощение мембран и протонную проводимость неоднозначно и определятся условиями синтеза материалов, природой допирующего компонента и его размерами. Значительное увеличение влагосодержания мембран было достигнуто в присутствии ФВК и ФВК-тиофен (рост влагосодержания с 27 до 60 и 40 масс. % соответственно) [55]. Допирование частицами микронного размера ФМК не приводит к изменению водопоглощения мембран [56]. В условиях низкой отн. влажности (ниже 70 %) введение ГПС приводит даже к уменьшению содержания воды [69].

Введение ФВК и ФВК с тиофеном приводит также к значительному увеличению протонной проводимости водонасыщенных мембран при комнатной температуре (более чем в 7 раз) [55]. Меньшие успехи достигнуты при модифицировании Нафион ФМК [56], что, возможно, связано с меньшим (в 2-3 раза) влагосодержанием. Проводимость Нафион/ФМК увеличивается с содержанием допанта, и при 9,3 масс. % ФМК проводимость водонасыщенных мембран почти в два раза превышает проводимость исходной мембраны. Энергия активации при допировании увеличивается с 0,1 эВ до 0,2 эВ. Существенно, что допирование ФМК позволяет сдвинуть максимум зависимости проводимости от температуры с 60 °C до 90 °C. При этой температуре проводимость модифицированной мембраны превышает проводимость исходной более чем в три раза.

Размерный эффект при допировании мембран ГПК неоднозначно влияет на транспортные свойства. Так, согласно [69], допирование мембран частицами ФВК микронного размера в условиях высокой температуры и низкой относительной влажности (80-120 °C, 35-75 % отн. влажности) не сказывается на протонном транспорте, в то время как в другой работе при модифицировании ФВК схожего размера проводимость уменьшается на 15 % [70] при 120 °C. Введение ФВК в виде наноразмерных частиц (30-50нм) приводит к увеличению протонной проводимости примерно на 35 % при 120 °C и 35 % отн. влажности [70]. При допировании ПОМ частицами КФК и КМК микронного размера (25 масс. %) характеристики протонного транспорта увеличиваются на 30-40 % и 10-20 % при 80 °C (75 % отн. влажности) и 120 °C (35 % отн. влажности) соответственно [69].

В случае комплексов ФВК-SiO $_2$ наиболее удачные образцы были получены при *in situ* формировании допантов в матрице мембраны при их содержании около 40–300 мкг/г SiO $_2$ и 4–40 мкг/г ФВК [54]. В этом случае наиболее резкий рост наблюдается при введении до 40 мкг/г SiO $_2$, когда проводимость водонасыщенных мембран при комнатной температуре увеличивается с 0,015 См/см до 0,020 См/см. Важно,

что в отсутствие ГПС проводимость мембран при допировании SiO_2 значительно ухудшается (рис. 9).

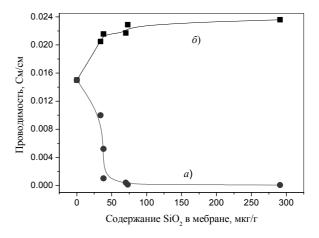


Рис. 9. Зависимость протонной проводимости от содержания SiO_2 для композитных мембран Нафион/ SiO_2 (a) и Нафион/ SiO_2 /ФВК (б) [54] **Fig. 9.** Proton conductivity - SiO_2 concentration relationship for composite membranes Nafion/ SiO_2 (a) and Nafion/ SiO_2 /TPA (b) [54]

Использование в качестве носителя для ФВК гидратированного диоксида циркония приводит к улучшению проводимости при 25 % отн. влажности и $120\,^{\circ}\mathrm{C}$ по сравнению с композитом Нафион- ZrO_2 вследствие увеличения обменной емкости, но остается тем не менее ниже исходной мембраны Нафион (6,8 мСм/см против 8,2 мСм/см) [71].

Увеличение проводимости, наряду с улучшением гидролитической стабильности материала, вызывает также введение ФВК в виде нерастворимой кислой соли $\mathrm{Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}}$. Проводимость такой композитной мембраны с содержанием допанта 15 масс. % в 3–5 раз больше исходной и достигает 5,8–14,2 мСм/см при температуре 80 °C и в диапазоне отн. влажности 30–100 % [66].

Допирование ФМК приводит к небольшому увеличению проницаемости метанола, но за счет заметного роста проводимости отношение коэффициента проницаемости по метанолу к проводимости (коэффициент селективности) при 65°C уменьшается с ростом содержания ФМК и при 9,2 % становится меньше коэффициента селективности для исходной мембраны в 2,2 раза [56]. Максимальное снижение проницаемости метанола получено при допировании ФВК- SiO_2 [54]. При содержании около 40 мкг/г SiO_2 и 4 мкг/г ФВК проницаемость по метанолу достигает минимума и составляет $2,2\cdot10^{-7}$ см²/с (рис. 10). Дальнейший рост содержания допанта приводит к росту проницаемости, который авторы объясняют образованием микропор во время модифицирования мембраны частичным растворением полимерной матрицы.



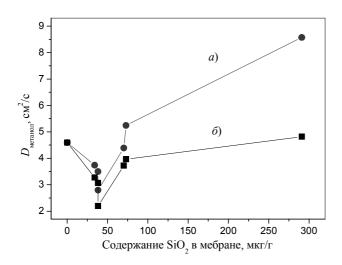


Рис. 10. Зависимость коэффициентов диффузии метанола от содержания SiO₂ для композитных мембран Нафион/ SiO₂ (a) и Нафион/ SiO₂/ФВК (б) [54] Fig. 10. Methanol diffusion coefficient - SiO₂ concentration relationship for composite membranes Nafion/ SiO₂ (a) and Nafion/SiO₂/TPA (b) [54]

4.2. Модифицирование мембран на основе сульфированных ароматических полимеров

Перспективными объектами для модифицирования ГПС являются также мембраны на основе сульфированных ароматических полимеров, в частности, ПЕЕК [72-83], ПЭС [84, 85], ПАЭС [86]. Основной проблемой при создании таких полимеров является оптимизация содержания сульфосодержащих групп, поскольку, с одной стороны, увеличение их количества приводит к увеличению протонной проводимости мембраны, но, с другой стороны, ведёт к увеличению степени набухания мембраны в воде вплоть до ее растворения и, как следствие, ухудшению ее механических характеристик. Именно в этом плане, а также для уменьшения проницаемости по газам и метанолу, создание композитов сульфированных ароматических полимеров с ГПС является перспективным направлением.

Как и в случае с Нафион-подобными мембранами, собственная гидролитическая стабильность таких мембран при умеренном содержании сульфогрупп высока; в случае модифицированных мембран она определяется в основном вымыванием модифицирующей компоненты из мембраны в ходе ее работы.

В ряде статей отмечена высокая гидролитическая стабильность композитных мембран (выдерживание в воде в течение 9 месяцев [72]), что, возможно, связано со специфическим взаимодействием ГПК с сульфогруппами полиариленов [84, 86-89]. С другой стороны, в ряде работ отмечена низкая гидролитическая стабильность мембран, зависящая от степени сульфирования полимерной матрицы [86]. Введение ГПС в виде комплексов с гидратированными оксидами кремния [74, 77, 80, 90] и циркония [73, 75], с

цеолитами [77], а также введение в основную полимерную цепь бензимидазольных заместителей [81, 85], образование полимерных смесей с гидрофобными полимерами [84, 91] и введение ГПК в виде кислой цезиевой соли [83] позволяет заметно улучшить гидролитическую стабильность композитных мембран.

Благодаря специфическому взаимодействию ГПС с сульфогруппой полиариленов отмечается улучшение термической стабильности мембран при высоких степенях сульфирования [86, 89]. Вероятно, этим также объясняются повышенные, по сравнению с исходными образцами, значения модуля упругости и прочности на разрыв композитных мембран [86], хотя при содержаниях ГПС больше 30 масс. % материалы становятся хрупкими [86].

Влияние добавок ГПС на водопоглощение, видимо, в первую очередь определяется структурой полимерной матрицы. Например, в работе [72] отмечается значительное, в 1,5-5 раз, увеличение водопоглощения для композитных мембран на основе сульфированного ПЕЕК (степень сульфирования полимера составляет 70-80 %), содержащих по 30 масс. % ФВК и МВК, в то время как для сульфированных полиэфирэфиркетонсульфонов (СПЕЕКС) наблюдается уменьшение этих значений (~ на 30-50 %) при увеличении содержания ГПС для мембран со степенью сульфирования 20-80 % [89]. Композитные мембраны на основе других сульфированных полимеров, содержащих -SO₂- мостиковые группы, ПАЭС и ПЭС, также характеризуются пониженным водопоглощением [84, 86]. Тем не менее, несмотря на уменьшение количества адсорбированной воды, происходит увеличение протонной проводимости, но оно наименее выраженно в случае композитных мембран на основе ПЕЕК, имеющих большее водопоглощение.

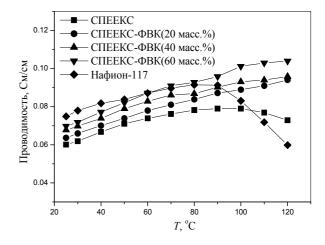


Рис. 11. Зависимость протонной проводимости мембран СПЕЕКС/ФВК и Нафион от температуры при 100 % отн. влажности [89] Fig. 11. Proton conductivity – temperature relationship for SPEEKS/TPA and Nafion membranes at 100% relative humidity [89]





№ 04 (168)

Композитные мембраны на основе СПЕЕКС и ФВК характеризуются ростом проводимости до $120\,^{\circ}$ С, в то время как немодифицированный полимер имеет максимум около $100\,^{\circ}$ С [89] (рис. 11).

Введение в полимерную цепь бензимидазольных [80, 85] и нитрильных [87] групп также способствует уменьшению водопоглощения при введении ГПС, что определяется сильными кислотно-основными взаимодействиями функциональных групп с ГПС.

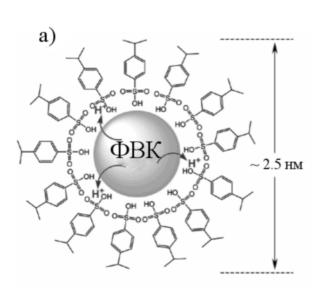
Введение ГПК вместе с неорганическими носителями в состав мембраны, кроме стабилизации структуры композитных мембран, позволяет также улучшить протонную проводимость по сравнению с исходной мембраной и уменьшить их проницаемость по метанолу [74, 77–79, 81]. В этом случае водопоглощение мембран незначительно улучшается с ростом содержания ГПС. При неоднородном распределении неорганической фазы в матрице мембраны увеличивается и проницаемость метанола [79]. А с

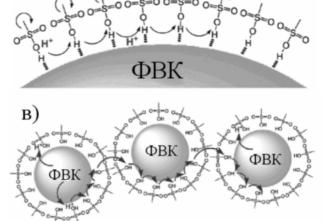
введением гидратированного диоксида циркония значение протонной проводимости мембран незначительно снижается за счет уменьшения обменной емкости (как и в случае с композитными мембранами на основе Нафион [70]) по сравнению с композитной мембраной на основе сульфированного ПЕЕК и ГПС, но, с другой стороны, растёт ее гидролитическая стабильность и более чем на порядок уменьшается проницаемость по метанолу [73].

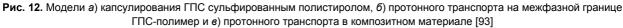
Введение ФВК было осуществлено также в матрицу сульфированных нафталевых полиимидов с целью улучшения гидролитической стабильности мембран на их основе [92]. Показано, что с увеличением содержания ФВК до 30 масс. % водопоглощение мембран уменьшается с 40 до 22 масс. %, вероятно, вследствие уменьшения обменной емкости, а гидролитическая стабильность в воде при 80 °С растёт. Протонная проводимость при этом в интервале температур 30–90 °С увеличивается на 30 %.



Международный издательский дом научной периодики "Спейс







ნ)

Fig. 12. Models of a) TPA capsulated with sulphonated polystyrene, b) proton transport on the TPA-polymer phase interface and c) proton transport in the composite material [93]

Новые эффективные среднетемпературные протонные проводники, способные эффективно работать без воды, были предложены на основе сульфированного полистирола и ФВК [93]. За счет капсулирования частиц ГПС сульфогруппами полимерной матрицы, как предполагается, обеспечивается быстрый протонный перенос на границе ГПС-полимер (рис. 12). При 10 масс. % ГПС и 180 °С проводимость достигает (значе-

ний) 0,01 См/см. Введение ФВК в блочный сополимер на основе сульфированного полистирола (ПССК), поливинилового спирта (ПВС) и сульфированного полистирола позволило заметно уменьшить водопоглощение мембран (со 130 до 50 масс. % при содержании ФВК=40 масс. %) и увеличить проводимость с 0,048 до 0,065 См/см при комнатной температуре (содержание ФВК-20 масс. %) [94].

4.3. Мембраны на основе комплексов гидрофильных полимеров с низкомолекулярными кислотами

Перспективным методом создания ПОМ является введение ГПС в непроводящую полимерную матрицу. Наиболее известными являются высокотемпературные ПОМ на основе комплексов неорганических кислот (в основном Н₃РО₄) с ПБИ, который обладает хорошей окислительной и термической стабильностью. Структура допированного Н₃РО₄ коммерчески доступного поли[2,2'-(м-фенилен)-5,5'-дибензимидазола] приведена на рис. 13. Допирование мембран ПБИ кислотами приводит к появлению протонной проводимости, сильно зависящей от степени допирования. Такие мембраны обладают хорошей термостабильностью (до 400 °C) и малой проницаемостью по метанолу.

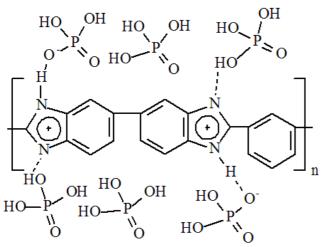


Рис. 13. Структура допированного поли[2,2'-(m-фенилен)-5,5'-дибензимидазола] Н₃РО₄

Fig. 13. Structure of H₃PO₄ doped poly[2,2'-(m-phenylene)-5,5'dibenzimidazole1

С целью улучшения эксплуатационных характеристик было проведено допирование таких мембран ФМК [95], комплексами гидратированного SiO₂ с ФВК [96, 97] и КФК [97-99]. Введение гидратированного SiO₂ улучшает протонную проводимость и гидролитическую стабильность материалов в воде. По сравнению с мембранами ПБИ/Н₃РО₄, допирование ФВК и КФК ведет к увеличению проводимости в интервале температур 30-120 °C, но к ее подавлению при более высоких [97]. Проводимость синтезированных мембран ПБИ/Н₃РО₄, ПБИ/Н₃РО₄/ФВК и ПБИ/ H_3PO_4 /КФК (уровень допирования $H_3PO_4 - 4,4$; содержание ГПС-30 масс. %, 200 °C, 5 % отн. влажности) составляет 0,065, 0,058 и 0,048 См/см.

В качестве объектов для модифицирования ГПС были также исследованы полиэтиленоксид [100–105] и политетраметиленоксид [101, 103], стабилизированные полисилоксановыми структурами, поливиниловый спирт [106-112], различные полисилоксаны [110, 113, 114], хитозан [115] и полиметилметакрилат [116]. В случае полиалкеноксидов наилучшие результаты были получены для композита ПЭO/SiO₂, допированного КФК. При 80 °C и увлажнении проводимость достигает 0,01 См/см [104]. Для композитных мембран на основе ПВС/ФВК характерен максимум водопоглощения (56 масс. %) при 20 масс. % ГПС [107]. Увеличение содержания ГПС с 40 до 90 масс. % приводит к снижению водопоглощения с 27 до 9 масс. %. Протонная проводимость увеличивается с содержанием ФВК и достигает 5·10⁻⁴ См/см. При этом, что существенно, проницаемость по метанолу заметно уменьшается с содержанием ФВК и достигает $4.0 \cdot 10^{-10}$ см²/с, что примерно на четыре порядка ниже проницаемости Нафиона по метанолу. Коэффициент селективности полученных композитных мембран примерно на три порядка превышает таковой для мембран типа Нафион. Более высокие значения проводимости (0,02 См/см, 90 °C, 100 % отн. влажности) были получены для гибридных мембран на основе ПВС, фосфата циркония и КФК [108, 109, 111]. Эти мембраны характеризуются высокими значениями водопоглощения (до 500 масс. %) и относительно низкой проницаемостью по метанолу (до $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{c}$).

5. Применение композитных мембран на основе гетерополисоединений

в качестве электролитов в водородо-воздушных и спиртовых топливных элементах

Анализ литературы, посвященной применению в составе МЭБ ВВТЭ и МТЭ композитных ПОМ, содержащих в качестве допанта различные ГПС, показал, что допирование ГПС полимерных матриц, таких как Нафион, не приводит к улучшению характеристик ТЭ на их основе при низких (ниже 100 °C) температурах. Однако наиболее важная задача, решаемая авторами большинства работ, заключалась в увеличении рабочей температуры ТЭ, что позволило бы предотвратить отравление дорогостоящих катализаторов на основе платины и продлить срок его службы.

Таблица 3

Сравнение характеристик топливных элементов на основе различных композитных мембран

Table 3

Иеждународный издательский дом научной периодики "Спейс"

Comparison of fuel cells characteristics, based on different composite membranes

Полимер	Допант	ЕТ пиТ	Проводимость мембраны	Характеристики ТЭ	Литература
Нафион	ФВК/ АсОН	ВВТЭ		660 мА/см ² при 600 мВ, 110 ⁰ С	53
Нафион	ФВК/ ТБАХ	ВВТЭ		700 мА/см ² при 600 мВ, 120 ⁰ С	53
Нафион	КВК	ВВТЭ	10,1*10 ⁻² См/см	690 мА/см ² при 600 мВ, 80 ⁰ С	55
	КВК/ тиофен	ВВТЭ	9,5*10 ⁻² См/см	810 мА/см ² при 600 мВ, 80 ⁰ С	55
Нафион	ΦΒΚ/ SiO ₂	МТЭ		1,4 A/см ² (O ₂) при 300 мВ, 145 ⁰ С 750 мА/см ² (воздух) при 350 мВ, 145 ⁰ С	58
	KBK/ SiO ₂	МТЭ		$1 \text{ A/cm}^2 (O_2)$	58
Нафион	ΦΒΚ/ SiO ₂	ВВТЭ		при 300 мВ, 145 °C 82 мА/см ² при 600 мВ, 90 °C	62
Нафион/ ПТФЭ	ФВК	ВВТЭ	0,2 См/см	400 мА/см ² при 600 мВ, 120 ⁰ С	117
ПССК	ФВК	ВВТЭ	10 ⁻² См/см при 180 ⁰ С	7 мА/см ² при 450 мВ, 160 ⁰ С	95
Нафион	ФВК / SiO ₂	ЕТМ		1 A/cм ² при 270 мВ, 80 ⁰ C	54
Нафион	ΦBK / SiO ₂ +SO ₃ H	МТЭ		100 мА/см ² при 300 мВ, 80 °C 100 мА/см ² при 390 мВ, 160 °C 100 мА/см ² при 410 мВ, 200 °C	60
ПФО	ФМК	ЕТМ		160 мА/см ² при 350 мВ	118
ПВС/ сульфо-	CsH ₃ SiW ₁₂ O ₄₀	МТЭ		500 мА/см ² при 310 мВ, 70 ⁰ С	112
янтарная кислота	CsH ₂ PW ₁₂ O ₄₀	ЕТМ		450 мА/см ² при 270 мВ, 70 ⁰ С	112
	CsH ₂ PMo ₁₂ O ₄₀	ЕТМ		300 мА/см ² При 350 мВ, 70 ⁰ С	112

Известно, что при температуре выше 100 °C проводимость коммерческих мембран типа Нафион существенно падает в связи с их дегидратацией, что приводит к значительному ухудшению характеристик ТЭ на их основе. Как показано авторами ряда работ (табл. 3), модифицирование ПОМ ГПС приводит к увеличению температурного интервала применения таких композитных мембран в составе МЭБ ТЭ. Так, удельная мощность ТЭ, согласно некоторым работам [53], при температурах 110-120 °C составляла 650-700 мВт при 600 мВ, что сравнимо с характеристиками МЭБ на основе мембран Нафион при температуре 80 °C.

Авторы большинства работ связывают сохранение высоких характеристик ТЭ при температуре вы-

ше 80 °C с гидрофильными свойствами ГПС, а именно с их способностью удерживать большое количество воды в полимерной матрице при высоких температурах, что в свою очередь обеспечивает высокую протонную проводимость композитной мембраны. В некоторых работах [60] авторам удалось повысить рабочую температуру метанольного ТЭ до 200 °C. Было показано, что при повышении рабочей температуры такого ТЭ с 80 до 200 °C его характеристики заметно улучшаются, однако, даже при температуре 200 0 С, мощность ТЭ остается невысокой – 44 мВт*см⁻². По мнению авторов, увеличение мощности ТЭ связано не столько с проводимостью мембраны, сколько с предотвращением отравления катализатора





с катодной стороны ТЭ, в частности в связи с уменьшением проницаемости мембраны по метанолу.

Анализ литературы, посвященной созданию композитных мембран на основе ГПС и ПВС, показал возможность применения таких мембран в составе спиртовых ТЭ. В работе [107] авторам удалось получить характеристики МТЭ на основе композитной мембраны, сравнимые с характеристиками ТЭ на основе мембраны Нафион, несмотря на более низкие значения протонной проводимости композитной мембраны. Преимуществом таких мембран является значительно более низкая проницаемость по метанолу по сравнению с мембраной Нафион.

Основным недостатком композитных мембран на основе ГПС является вымывание растворимых ГПС из полимерной матрицы при долговременной работе ТЭ. В работе [112] авторам удалось избежать этого путем замещения одного протона в ГПК (ФВК, КВК, ФМК) ионом цезия, тем самым обеспечив нерастворимость ГПС. Такие мембраны не только обладали низкой проницаемостью по метанолу, о чем авторы судили по значениям потенциала открытой цепи, но и достаточно высокими значениями протонной проводимости, что позволило получить характеристики МТЭ, превосходящие характеристики ТЭ на основе Нафион.

В работе [119] по созданию композитной мембраны на основе непроводящего сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом, допированным фосфорновольфрамовой кислотой, низкие значения потенциала открытой цепи ВВТЭ на основе такой мембраны авторы связывают с ее высокой газопроницаемостью. Однако в данной работе непосредственно газопроницаемость мембраны не исследовалась.

Авторами работы [93] были получены композитные мембраны на основе полистиролсульфокислоты, допированной ФВК с содержанием неорганического компонента 10 масс. %. Испытание полученных мембран в составе МЭБ ВВТЭ в полностью обезвоженных условиях в температурном интервале 100-160 °C показали высокие значения потенциала открытой цепи (0,9-1,0 В), исходя из чего авторы сделали вывод о низкой газопроницаемости композитной мембраны. Несмотря на высокие значения протонной проводимости полученных мембран (1*10⁻² См/см) при 160 °С, максимальная мощность топливного элемента на их основе составила лишь 3 мВт/см² в аналогичных условиях. Низкие характеристики ТЭ авторы связывают с высоким сопротивлением границы «мембрана – электрод».

Среди литературных данных, посвященных созданию органо-неорганических композитных мембран, большое количество работ посвящено модифицированию ГПС различных сульфированных полимеров. Несмотря на впечатляющие характеристики полученных композитных мембран, а именно протонной проводимости и проницаемости по газам и

метанолу, лишь в некоторых работах авторы приводят результаты испытаний таких мембран в составе МЭБ ТЭ. В работе, где были получены характеристики ТЭ на основе композитной мембраны, уступающие характеристикам МЭБ на основе мембраны Нафион, авторы объясняют такие результаты недостаточно высоким качеством сборки МЭБ.

К сожалению, несмотря на значительные успехи в улучшении характеристик ПОМ, достигнутые для мембран на основе сульфированных ароматических полимеров, в литературе отсутствуют экспериментальные результаты по их тестированию в составе МЭБ.

Заключение

Модифицирование полимерных ПОМ неорганическими компонентами, в частности ГПС, является одним из перспективных методов улучшения эксплуатационных характеристик ПОМ для использования их в составе ТЭ. Введение ГПС в виде комплексов с гидратированными оксидами кремния и циркония или нерастворимых кислых солей позволяет получить мембраны с высокой гидролитической стабильностью. Благодаря наличию собственной протонной проводимости и высокой гидрофильности, допирование полимерной матрицы ГПС в ряде случаев позволяет существенно улучшить протонную проводимость мембран, особенно при повышенных температурах, а также уменьшить проницаемость по метанолу за счет блокирования транспортных каналов. Улучшение транспортных свойств мембран Нафион позволяет существенно повысить рабочую температуру эксплуатации ТЭ и их характеристики.

Международный издательский дом научной периодики "Спейс'

Тем не менее ряд открытых вопросов, в частности, влияние морфологии допантов на свойства ПОМ и механизм такого влияния, требуют дальнейших исследований в этой области. Также необходимы исследования по влиянию добавок ГПС в мембранах на характеристики анодного и катодного катализаторов и долгосрочные испытания композитных материалов в составе ТЭ.

Обзор подготовлен в ИПХФ РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00218).

Список литературы

- 1. Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. Fuel cells - fundamentals and applications // Fuel Cells. 2001. Vol. 1, No. 1. P. 5-39.
- 2. Aricò A.S., Srinivasan S., Antonucci V. DMFCs: from fundamental aspects to technology development // Fuel Cells. 2001. Vol. 1, No. 1. P. 133–161.
- 3. Jannasch P. Recent developments in hightemperature proton conducting polymer electrolyte



International Publishing House for scientific

- membranes // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 8, No. 1. P. 96-102.
- 4. Rikukawa M., Sanui K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers // Prog. Polym. Sci. 2000. Vol. 25, No. 10. P. 1463-1502.
- 5. Rozi'ere J., Jones D.J. Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. Vol. 33. P. 503-555.
- 6. Li Q.F, He R.H., Jensen J.O., Bjerrum N.J. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C // Chem. Mater. 2003. Vol. 15, No. 26. P. 4896-4915.
- 7. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., et al. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs) // Chem. Rev. 2004. Vol. 104, No. 10. P. 4587-4612.
- 8. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В. и др. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // Рос. Хим. Ж. 2006. T. L, № 6. C. 95-104.
- 9. Neburchilov V., Martin J., Wang H., Zhang J. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells // J. Power Sources. 2007. Vol. 169. P. 221–238.
- 10. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лаффит Б. и др. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран // Электрохимия. 2007. T. 43, № 5. C. 515–527.
- 11. Добровольский Ю.А., Сангинов Е.А., Русанов А.Л. Протонообменные мембраны для низкотемпературных электрохимических устройств // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2009. Т. 76, № 8. С. 112-132.
- 12. Dobrovolsky Yu.A., Sanginov E.A., Rusanov A.L. Proton-exchange membranes for low temperature electrochemical devices // Fast proton-ion transport compounds, Ed.: Ubavka B. Mioč and Milorad Davidović. Kerala, India: Transworld Research Network, 2010. P. 81-126.
- 13. Peighambardoust S.J., Rowshanzamir S., Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35, No. 17. P. 9349-9384.
- 14. Thiam H.S., Daud W.R.W., Kamarudin S.K., et al. Overview on nanostructured membrane in fuel cell applications // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, No. 4. P. 3187–3205.
- 15. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С. и др. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 3. С. 191–220.
- 16. Патент 3041317 США МКИЗ С08F28/00, C07C309/81. Fluorocarbon sulfonyl fluorides/Harper G.H., Norman G.R. // Chem. Abstracts. 1963. Vol. 58. P.
- 17. Патент 3282875 США МКИЗ C08F28/00, C07C309/82. Fluorocarbon vinyl ether polymers/ Con-

- nolly D.J., Gresham W.F. // Chem. Abstracts. 1966. Vol. 66. P. 11326.
- 18. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л: Химия, 1978.
- 19. Souzy R., Ameduri B. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes // Prog. Polym. Sci. 2005. Vol. 30, No. 6. P. 644–687.
- 20. Иванчев С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи Химии. 2010. T. 79, № 2. C. 117-134.
- 21. Mauritz K.A., Moore R.B. State of understanding of Nafion // Chem. Rev. 2004. Vol. 104, No. 10. P. 4535-4585.
- 22. Yang Y., Siu A., Peckham T.J., Holdcrof S. Structural and morphological features of acid-bearing polymers for pem fuel cells // Adv. Polym. Sci. 2008. Vol. 215. P. 55-126.
- 23. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small- angle X-ray studies // J. of Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1981. Vol. 19. P. 1687-1704.
- 24. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion-transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes // J. Membrane Sci. 1983. Vol. 13, No. 3. P. 307-326.
- 25. Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution // Polymer. 2000. Vol. 41, No. 15. P. 5829-5838.
- 26. Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells // J. Membrane Sci. 2001. Vol. 185, No. 1. P. 29 - 39.

Иеждународный издательский дом научной периодики "Спейс"

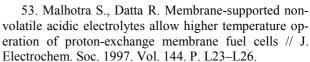
- 27. McLean R.S., Doyle M., Sauer B.B. Highresolution imaging of ionic domains and crystal morphology in ionomers using AFM techniques // Macromolecules. 2000. Vol. 33, No. 17. P. 6541-6550.
- 28. Zawodzinski T.A., Neeman Jr.M., Sillerud L.O., Cottesfeld S. Determination of water dlffusion coeff icients in perfluorosulfonate ionomeric membranes // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95, No. 15. P. 6040-6044.
- 29. Meier-Haack J., Taeger A., Vogel C., et al. Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells // Sep. Purif. Technol. 2005. Vol. 41, No. 3. P. 207 - 220.
- 30. Higashihara T., Matsumoto K., Ueda M. Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells // Polymer. 2009. Vol. 50, No. 23. P. 5341-5357.
- 31. Gürsel S.A., Gubler L., Gupta B., Scherer G.G. Radiation grafted membranes // Adv. Polym. Sci. 2008. Vol. 215. P. 157–217.
- 32. Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью — от неорганических композитов до гибридных мембран // Успехи Химии. 2009. T. 78, № 11. C. 1094–1112.



periodicals "Space International Publishing House for scientific

- 33. Ahmad H., Kamarudin S.K., Hasran U.A., Daud W.R.W. Overview of hybrid membranes for directmethanol fuel-cell applications // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35, No. 5. P. 2160-2175.
- 34. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. М.: Госхимиздат, 1962. 422 с.
- 35. Keggin J.P. The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid // Proc. Roy. Soc. 1934. Vol. A144. P. 75-100.
- 36. Himeno S., Takamoto M., Ueda T. Synthesis, characterisation and voltammetric study of β-Keggintype $[PW_{12}O_{40}]^{3}$ - complex // J. Electroanal. Chem. 1999. Vol. 465, No. 2. P. 129-135.
- 37. Коростелева Е.А., Леонова Л.С., Укше Е.А. Зависимость протонной проводимости гетерополисоединений от степени гидратации // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1349-1353.
- 38. Mioc U.B., Todorovic M.R., Davidovic M. et al. Differential impedance analysis of solid oxide materials // Solid State Ionics. 2005. Vol. 176, No. 25-28. P. 2005-2009.
- 39. Vakulenko A., Dobrovolsky Yu., Leonova L. et al. Protonic conductivity of neutral and acidic silicotungstates // Solid State Ionics. 2000. V. 136-137. P. 285-290
- 40. Chikin A.I., Chernyak A.V., Jin Zh. et al. Mobility of protons in 12-phosphotungstic acid and its acid and neutral salts // J. Solid State Electrochem. 2012. V. 16, No. 8. P. 2767–2775.
- 41. Mioc U., Davidovic M., Tjapkin N. et al. Equilibrium of the protonic species in hydrates of some heteropolyacids at elevated temperatures // Solid State Ionics. 1991. Vol. 46, No. 1-2. P. 103-109.
- 42. Патент 4024036 США МКИЗ Н01М8/10, C25B13/04, H01M10/36. Proton permselective solidstate member and apparatus utilizing said permselective member / Nakamura O., Kodama T., Ogino I., Miyake Y. 1977.
- 43. Mikhailenko S.D., Kaliaguine S., Moffat J.B. Electrical impedance studies of the ammonium salt of 12-tungstophosphoric acid in the presence of liquid water // Solid State Ionics. 1997. Vol. 99, No. 3-4. P. 281-
- 44. Highfield J.G., Moffat J.B. Characterization of 12-tungstophosphoric acid and related salts using photoacoustic spectroscopy in the infrared region: I. Thermal stability and interactions with ammonia // J. Catal. 1984. Vol. 88, No. 1. P. 177–187.
- 45. Moffat J.B. Implicit and explicit microporosity in heteropoly oxometalates // J. Catal. 1989. Vol. 52, No. 1. P. 169-191.
- 46. Dobrovolsky Yu., Leonova L., Vakulenko A. Thermodynamic equilibria and kinetic reversibility of the solid electrolyte/electron conductor/gas boundary at low temperature // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 1017-1021.
- 47. Treglazov I., Leonova L., Dobrovolsky Yu. et al. Electrocatalytic effects in gas sensors based on low-

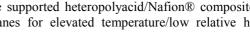
- temperature superprotonics // Sensors & Actuators B. 2005. V. 106, No. 1. P. 164-169.
- 48. Nakamura O., Adachi M., Kawai M. et al. Copper (I) oxide as oxygen electrode catalyst in a solid electrolyte, H₃Mo₁₂PO₄₀·29H₂O, fuel cell // Materials Research Bulletin. 1985. Vol. 20, No. 3. P. 293-297.
- 49. Патент 4554224 США МКИЗ Н01М8/10, H01M4/90. Copper oxide as cathode catalyst/Nakamura O., Ogino I., Adachi M. 1985.
- 50. Giordano N., Staiti P., Hocevar S., Arico A.S. High performance fuel cell based on phosphotungstic acid as proton conducting electrolyte // Electrochim. Acta. 1996. Vol. 41, No. 3. P. 397-403.
- 51. Staiti P., Hocevar S., Giordano N. Fuel cells with H₃PW₁₂O₄₀ 29H₂O as solid electrolyte // Int. J. Hydrogen Energy. 1997. Vol. 22, No. 8. P. 809–814.
- 52. Staiti P., Freni S., Hocevar S. Synthesis and characterization of proton-conducting materials containing dodecatungstophosphoric and dodecatungstosilic acid supported on silica // J. Power Sources. 1999. Vol. 79, No. 2. P. 250-255.



- 54. Xu W., Lu T., Liu C., Xing W. Low methanol permeable composite Nafion/silica/PWA membranes for low temperature direct methanol fuel cells // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 50, No. 16-17. P. 3280-3285.
- 55. Tazi B., Savadogo O. Parameters of PEM fuelcells based on new membranes fabricated from Nafion®, silicotungstic acid and thiophene // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45, No. 25-26. P. 4329-4339.

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

- 56. Dimitrova P., Friedrich K.A., Stimming U., Vogt B. Modified Nafion®-based membranes for use in direct methanol fuel cells // Solid State Ionics. 2002. Vol. 150, No. 1-2. P. 115-122.
- 57. Ramani V., Kunz H., Fenton J. Stabilized heteropolyacid/Nafion composite membranes for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 50, No. 5. P. 1181-1187.
- 58. Staiti P., Arico A.S., Baglio V. et al. Hybrid Nafion-silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells // Solid State Ionics. 2001. Vol. 145, No. 1-4. P. 101-107.
- 59. Arico A., Baglio V., Di Blasi A., et al. Influence of the acid-base characteristics of inorganic fillers on the high temperature performance of composite membranes in direct methanol fuel cells // Solid State Ionics. 2003. Vol. 161, No. 3-4. P. 251-265.
- 60. Kim H.-J., Shul Y.-G., Han H. Sulfonicfunctionalized heteropolyacid-silica nanoparticles for high temperature operation of a direct methanol fuel cell // J. Power Sources. 2006. Vol. 158, No. 1. P. 137–142.
- 61. Ramani V., Kunz H.R., Fenton J.M. Metal dioxide supported heteropolyacid/Nafion® composite membranes for elevated temperature/low relative humidity



№ 04 (168)



scientific

International Publishing House for

- PEFC operation // J. Membrane Sci. 2006. Vol. 279, No. 1-2. P. 506-512.
- 62. Mahreni A., Mohamad A.B., Kadhum A.A.H., et al. Nafion/silicon oxide/phosphotungstic acid nanocomposite membrane with enhanced proton conductivity // J. Membrane Sci. 2009. Vol. 327, No. 1-2. P. 32-40.
- 63. Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Синтез и исследование гибридных мембран MΦ-4CK-SiO₂. модифицированных фосфорновольфрамовой гетерополикислотой // Ж. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 1. С. 16-20.
- 64. Wang, L. Yi B.L., Zhang H.M., Xing D.M. Cs_{2.5}H_{0.5}PWO₄₀/SiO₂ as addition self-humidifying composite membrane for proton exchange membrane fuel cells // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52, No. 17. P. 5479-5483.
- 65. Ramani V., Kunz H.R., Fenton J.M. Stabilized composite membranes and membrane electrode assemblies for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation // J. Power Sources. 2005. Vol. 152. P. 182-188.
- 66. Amirinejad M., Madaeni S.S., Navarra M.A., et al. Preparation and characterization of phosphotungstic acid-derived salt/Nafion nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells // J. Power Sources. 2011. Vol. 196, No. 3. P. 988–998.
- 67. Xiang Y., Yang M., Zhang J., et al. Phosphotungstic acid (HPW) molecules anchored in the bulk of Nafion as methanol-blocking membrane for direct methanol fuel cells // J. Membrane Sci. 2011. Vol. 368, No. 1-2. P. 241-245.
- 68. Gerasimova E.V., Safronova E.Yu., Volodin A.A. et al. Electrocatalytic properties of the nanostructured electrodes and membranes in hydrogen-air fuel cells // Catalysis Today. 2012. V. 193. P. 81–86.
- 69. Ramani V., Kunz H., Fenton J. Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation // J. Membrane Sci. 2004. Vol. 232, No. 1-2. P. 31-44.
- 70. Ramani V., Kunz H., Fenton J. Effect of particle size reduction on the conductivity Nafion/phosphotungstic acid composite membranes // J. Membrane Sci. 2005. Vol. 266, No. 1-2. P. 110-114.
- 71. Sacca A., Carbone A., Pedicini R., et al. Phosphotungstic Acid Supported on a Nanopowdered ZrO₂ as a Filler in Nafion-Based Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells // Fuel Cells. 2008. Vol. 8, No. 3–4. P. 225-235.
- 72. Zaidi S.M., Mikhailenko S.D., Robertson G.P., et al. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications // J. Membrane Sci. 2000. Vol. 173, No. 1. P. 17 - 34.
- 73. Ponce M., Prado L.A.S.A., Ruffmann B. et al. Reduction of methanol permeability in polyetherketone heteropolyacid membranes // J. Membrane Sci. 2003. Vol. 217, No. 1–2. P. 5–15.
- 74. Ponce M., Prado L.A.S.A., Silva V., Nunes S.P. Membranes for direct methanol fuel cell based on modi-

- fied heteropolyacids // Desalination. 2004. Vol. 162. P. 383-391.
- 75. Prado L.A.S.A., Goerigk G., Ponce M. L., et al. Characterization of proton-conducting organic-inorganic polymeric materials by ASAXS // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2005. Vol. 43, No. 21. P. 2981–2992.
- 76. Prado L.A.S.A., Ponce M.L., Funari S.S., et al. SAXS/WAXS characterization of proton-conducting polymer membranes containing phosphomolybdic acid // J. Non-Crystalline Solids. 2005. Vol. 351, No. 27–29. P. 2194-2199.
- 77. Ahmad M.I., Zaidi S.M.J., Rahman S.U. Proton conductivity and characterization of novel composite membranes for medium-temperature fuel cells // Desalination. 2006. Vol. 193, No. 1-3. P. 387-397.
- 78. Prado L.A.S.A., Ponce M.L., Goerigk G., et al. Analysis of proton-conducting organic-inorganic hybrid materials based on sulphonated poly(ether ether ketone) and phosphotungstic acid via ASAXS and WAXS // J. Non-Crystalline Solids. 2009. Vol. 355, No. 1. P. 6–11.
- 79. Ismail A.F., Othman N.H., Mustafa A. Sulfonated polyether ether ketone composite membrane using tungstosilicic acid supported on silica-aluminium oxide for direct methanol fuel cell (DMFC) // J. Membrane Sci. 2009. Vol. 329, No. 1-2. P. 18-29.
- 80. Celso F., Mikhailenko S.D., Kaliaguine S., et al. SPEEK based composite PEMs containing tungstophosphoric acid and modified with benzimidazole derivatives // J. Membrane Sci. 2009. Vol. 336, No. 1–2. P. 118– 127.
- 81. Colicchio I., Wen F., Keul H., et al. Sulfonated poly(ether ether ketone)-silica membranes doped with phosphotungstic acid. Morphology and proton conductivity // J. Membrane Sci. 2009. Vol. 326, No. 1. P. 45-57.

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

- 82. Fontananova E., Trotta F., Jansen J.C., Drioli E. Preparation and characterization of new non-fluorinated polymeric and composite membranes for PEMFCs // J. Membrane Sci. 2010. Vol. 348, No. 1–2. P. 326–336.
- 83. Dogan H., Inan T.Y., Unveren E., Kaya M. Effect of cesium salt of tungstophosphoric acid (Cs-TPA) on the properties of sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) composite membranes for fuel cell applications // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35, No. 15. P. 7784-7795.
- 84. Smitha B., Sridhar S., Khan A.A. Proton conducting composite membranes from polysulfone and heteropolyacid for fuel cell applications // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2005. Vol. 43, No. 12. P. 1538–1547.
- 85. Tan A.R., Magno de Carvalho L., de Souza Gomes A. Nanostructured Proton-Conducting Membranes for Fuel Cell Applications // Macromol. Symp. 2005. Vol. 229, No. 1. P. 168-178.
- 86. Kim Y.S., Wang F., Hickner M., et al. Fabricaand characterization of heteropolyacid tion (H₃PW₁₂O₄₀)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications // J. Membrane Sci. 2003. Vol. 212, No. 1–2. P. 263–282.



International Publishing House for scientific

- 87. Zhang H., Pang J., Wang D., et al. Sulfonated poly(arylene ether nitrile ketone) and its composite with phosphotungstic acid as materials for proton exchange membranes // J. Membrane Sci. 2005. Vol. 264, No. 1–2. P. 56-64.
- 88. Zhang H., Zhu B., Xu Y. Composite membranes of sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) doped with 12-phosphotungstic acid (H₃PW₁₂O₄₀) for proton exchange membranes // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177, No. 13-14. P. 1123-1128.
- 89. Wang Z., Ni H., Zhao C., et al. Investigation of sulfonated poly(ether ether ketone fone)/heteropolyacid composite membranes for high temperature fuel cell applications // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2006. Vol. 44, No. 14. P. 1967–1978.
- 90. Tan A.R., de Carvalho L.M., de Ramos Filho F. G., de Souza Gomes A. Nanocomposite Membranes based on sulfonated poly(etheretherketone) structured with modified silica for direct ethanol fuel cell // Macromol. Symp. 2006. Vol. 245–246, No. 1. P. 470–475.
- 91. Xue S., Yin G., Cai K., Shao Y. Permeabilities of methanol, ethanol and dimethyl ether in new composite membranes: A comparison with Nafion membranes // J. Membrane Sci. 2007. Vol. 289, No. 1–2. P. 51–57.
- 92. Jang W., Choi S., Lee S., et al. Characterizations and stability of polyimide-phosphotungstic acid composite electrolyte membranes for fuel cell // Polym. Degrad. Stab. 2007. Vol. 92, No. 7. P. 1289-1296.
- 93. Yamada M., Honma I. Heteropolyacidencapsulated self-assembled materials for anhydrous proton-conducting electrolytes. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, No. 41. P. 20486-20490.
- 94. Choi J.K., Lee D.K., Kim Y.W., et al. Composite polymer electrolyte membranes comprising triblock copolymer and heteropolyacid for fuel cell applications // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2008. Vol. 46, No. 7. P. 691-701.
- 95. Gomez-Romero P., Asensio J., Borros S. Hybrid proton-conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells phosphomolybdic acid doped poly(2,5benzimidazole)—(ABPBI-H₃PMo₁₂O₄₀) // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 50, No. 24. P. 4715–4720.
- 96. Staiti P., Minutoli M. Influence of composition and acid treatment on proton conduction of composite polybenzimidazole membranes // J. Power Sources. 2001. Vol. 94, No. 1. P. 9-13.
- 97. He R., Li Q., Xiao G., Bjerrum N.J. Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors // J. Membrane Sci. 2003. Vol. 226, No. 1–2. P. 169–184.
- 98. Staiti P. Proton conductive membranes based on silicotungstic acid/silica and polybenzimidazole // Mater. Lett. 2001. Vol. 47, No. 4-5. P. 241-246.
- 99. Staiti P., Minutoli M. Influence of composition and acid treatment on proton conduction of composite polybenzimidazole membranes // J. Power Sources. 2001. Vol. 94, No. 1. P. 9-13.

- 100. Honma I., Takeda Y., Bae J.M. Protonic conducting properties of sol-gel derived organic/inorganic nanocomposite membranes doped with acidic functional molecules // Solid State Ionics. 1999. Vol. 120, No. 1–4. P. 255-264.
- 101. Honma I., Nomura S., Nakajima H. Protonic conducting organic/inorganic nanocomposites for polymer electrolyte membrane // J. Membrane Sci. 2001. Vol. 185, No. 1. P. 83–94.
- 102. Lavrencic Stangar U., Groselj N., Orel B., et al. Proton-conducting sol-gel hybrids containing heteropoly acids // Solid State Ionics. 2001. Vol. 145, No. 1-4. P. 109-118.
- 103. Nakajima H., Nomura S., Sugimoto T., et al. High temperature proton conducting organic/inorganic nanohybrids for polymer electrolyte membrane // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol. 149, No. 8. P. A953-A959.
- 104. Vernon D.R., Menga F., Dec S.F., et al. Synthesis, characterization, and conductivity measurements of hybrid membranes containing a mono-lacunary heteropolyacid for PEM fuel cell applications // J. Power Sources. 2005. Vol. 139, No. 1–2. P. 141–151.
- 105. Mustarelli P., Carollo A., Grandi S., et al. Composite Proton-Conducting Membranes for PEMFCs // Fuel Cells. 2007. Vol. 7, No. 6. P. 441–446.
- 106. Gong J., Li X.-D., Shao C.-L., et al. Photochromic and thermal properties of poly(vinyl alcohol)/H₆P₂W₁₈O₆₂ hybrid membranes // Mater. Chem. Phys. 2003. Vol. 79, No. 1. P. 87-93.
- 107. Lin C.W., Thangamuthu R., Yang C.J. Protonconducting membranes with high selectivity from phosphotungstic acid-doped poly(vinyl alcohol) for DMFC applications // J. Membrane Sci. 2005. Vol. 253, No. 1-2. P. 23-31.

Международный издательский дом научной периодики

- 108. Helen M., Viswanathan B., Murthy S.S. Fabrication and properties of hybrid membranes based on salts of heteropolyacid, zirconium phosphate and polyvinyl alcohol // J. Power Sources. 2006. Vol. 163, No. 1. P. 433-439.
- 109. Helen M., Viswanathan B., Murthy S. Synthesis and characterization of composite membranes based on α-zirconium phosphate and silicotungstic acid // J. Membrane Sci. 2007. Vol. 292, No. 1–2. P. 98–105.
- 110. Lakshminarayana G., Nogami M. Synthesis and characterization of proton conducting inorganic-organic hybrid nanocomposite membranes based on mixed PWA-PMA-TEOS-GPTMS-H₃PO₄-APTES for H₂/O₂ fuel cells // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, No. 32. P. 14540-14550.
- 111. Helen M., Viswanathan B., Murthy S.S. Poly(vinyl alcohol)-polyacrylamide blends with cesium salts of heteropolyacid as a polymer electrolyte for direct methanol fuel cell applications // J. Appl. Polym. Sci. 2010. Vol. 116, No. 6. P. 3437-3447.
- 112. Bhat S.D., Sahu A.K., Jalajakshi A., et al. PVA-SSA-HPA mixed-matrix-membrane electrolytes for



scientific

- - H01M4/88, H01M8/10, H01M4/92, B01D69/14, H01M8/02. Perfluorinated sulfonic acid polymers such as nafion.rtm. and other ion exchange materials incorporated into films to form composite membranes; optionally a noble metal is dispersed within the matrix/ Fenton J.M., Kunz H.R., Cutlip M.B., Lin J.C. // 2002.

2164.

P. B1403-B1412.

149, No. 10. P. A1389-A1392.

Ionics. 2003. Vol. 162-163. P. 237-245.

H01M4/86,

C08J5/22,

- 118. Sauk J., Byun J., Kim H. Composite Nafion/polyphenylene oxide (PPO) membranes with phosphomolybdic acid (PMA) for direct methanol fuel
- cells // J. Power Sources. 2005. Vol. 143. P.136-141. 119. Malers J.L., Sweikart M.A., Horan J.L., et al. Studies of heteropoly acid/polyvinylidenedifluoridehexafluoroproylene composite membranes and implication for the use of heteropoly acids as the proton con-
- International Publishing House for ducting component in a fuel cell membrane // J. Power Sources. 2007. Vol. 172. P. 83-88.



1. Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. Fuel cells - fundamentals and applications. Fuel Cells, 2001, vol. 1, no. 1, pp. 5-39.

DMFCs // J. Electrochem. Soc. 2010. Vol. 157, No. 10.

Amphiphilic organic/inorganic nanohybrid macromolecules for intermediate-temperature proton conducting

electrolyte membranes // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol.

Organic/inorganic nano-composites for high temperature

proton conducting polymer electrolytes // Solid State

complexes of chitosan and phosphotungstic acid as pro-

ton-conducting membranes for direct methanol fuel cells // J. Power Sources. 2007. Vol. 167, No. 1. P. 94–99.

Electrochim. Acta. 2003. Vol. 48, No. 14-16. P. 2157-

113. Honma I., Nakajima H., Nishikawa O., et al.

114. Honma I., Nakajimaa H., Nishikawa O., et al.

115. Cui Z., Liu Ch, Lu T., Xing W. Polyelectrolyte

116. Zukowska G., Stevens J.R., Jeffrey K.R. Anhydrous gel electrolytes doped with silicotungstic acid //

117. Патент 6465136 США МКИЗ С25В13/08,

B05D5/12,

B01D69/12,

H01M4/96,

H01M6/18,

- 2. Aricò A.S., Srinivasan S., Antonucci V. DMFCs: from fundamental aspects to technology development. Fuel Cells, 2001, vol. 1, no. 1, pp. 133–161.
- 3. Jannasch P. Recent developments in hightemperature proton conducting polymer electrolyte membranes. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2003, vol. 8, no. 1, pp. 96-102.
- 4. Rikukawa M., Sanui K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. Prog. Polym. Sci, 2000, vol. 25, no. 10, pp. 1463-1502.
- 5. Rozi'ere J., Jones D.J. Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells. Annu. Rev. Mater. Res, 2003, vol. 33, pp. 503-55.

- 6. Li Q.F, He R.H., Jensen J.O., Bjerrum N.J. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C. Chem. Mater., 2003, vol. 15, no. 26, pp. 4896-4915.
- 7. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., et al. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). Chem. Rev., 2004, vol. 104, no. 10, pp. 4587-4612.
- 8. Dobrovolsky Yu.A., Volkov E.V., Pisareva A.V., et al. Protonoobmennye membrany dlâ vodorodnovozdušnyh toplivnyh èlementov. Ros. Him. Ž., 2006, vol. L, no. 6, pp. 95–104 [in Russ.].
- 9. Neburchilov V., Martin J., Wang H., Zhang J. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. J. Power Sources, 2007, vol. 169, pp. 221-238.
- 10. Dobrovolsky Yu.A., Jannasch P., Lafitte B., et al. Achievements in the Field of Proton-Conductive Portion Electrolyte Membranes. Russ. J. Electrochem., 2007, vol. 43, no. 5, pp. 489–501.
- 11. Dobrovolsky Yu.A., Sanginov E.A., Rusanov Protonoobmennye membrany dlâ nizkotemperaturnyh èlektrohimičeskih ustrojstv. International Scientific Journal "Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ" (ISJAEE), 2009, vol. 76, no. 8, pp. 112–132 [in Russ.].
- 12. Dobrovolsky Yu.A., Sanginov E.A., Rusanov A.L. Proton-exchange membranes for low temperature electrochemical devices. Fast proton-ion transport compounds, Ed.: Ubavka B. Mioč and Milorad Davidović. Kerala, India: Transworld Research Network, 2010, pp. 81 - 126.
- 13. Peighambardoust S.J., Rowshanzamir S., Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. Int. J. Hydrogen Energy, 2010, vol. 35, no. 17, pp. 9349–9384.

Международный издательский дом научной периодики "Спейс'

- 14. Thiam H.S., Daud W.R.W., Kamarudin S.K., et al. Overview on nanostructured membrane in fuel cell applications. Int. J. Hydrogen Energy, 2011, vol. 36, no. 4, pp. 3187–3205.
- Yaroslavtsev A.B., Dobrovolsky Yu.A., Shaglaeva N.S., et al. Nanostructured materials for lowtemperature fuel cells. Russ. Chem. Rev., 2012, vol. 81, no. 3, pp. 191-220.
- 16. Harper G.H., Norman G.R. Fluorocarbon sulfonyl fluorides. Patent 3041317 USA MKIZ C08F28/00, C07C309/81. Chem. Abstracts, 1963, vol. 58, p. 451a.
- 17. Connolly D.J., Gresham W.F. Fluorocarbon vinvl polymers. Patent 3282875 USA ether C08F28/00, C07C309/82 Chem. Abstracts, 1966, vol. 66, p. 11326.
- 18. Panshin Yu.A., Malkevich S.G., Dunaevskaya C.S. Ftoroplasty. Leningrad: Himiâ, 1978 [in Russ.].
- 19. Souzy R., Ameduri B. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes. Prog. Polym. Sci., 2005, vol. 30, no. 6, pp. 644–687.
- 20. Ivanchev S.S., Myakin S.V. Polymer membranes for fuel cells: manufacture, structure, modification,



- 101–117.
- 21. Mauritz K.A., Moore R.B. State of understanding of Nafion. Chem. Rev., 2004, vol. 104, no. 10, pp. 4535-4585.

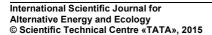
properties. Russ. Chem. Rev., 2010, vol. 79, no. 2, pp.

- 22. Yang Y., Siu A., Peckham T.J., Holdcrof S. Structural and morphological features of acid-bearing polymers for pem fuel cells. Adv. Polym. Sci., 2008, vol. 215, pp. 55–126.
- 23. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small- angle X-ray studies. J. of Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1981, vol. 19, pp. 1687-1704.
- 24. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion-transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. J. Membrane Sci., 1983, vol. 13, no. 3, pp. 307–326.
- 25. Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. Polymer, 2000, vol. 41, No. 15. P. 5829-5838.
- 26. Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. J. Membrane Sci., 2001, vol. 185, no. 1, pp. 29 - 39.
- 27. McLean R.S., Doyle M., Sauer B.B. Highresolution imaging of ionic domains and crystal morphology in ionomers using AFM techniques. Macromolecules, 2000, vol. 33, no. 17, pp. 6541–6550.
- 28. Zawodzinski T.A., Neeman Jr.M., Sillerud L.O., Cottesfeld S. Determination of water dlffusion coeff icients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. J. Phys. Chem., 1991, vol. 95, no. 15, pp. 6040-6044.
- 29. Meier-Haack J., Taeger A., Vogel C., et al. Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells. Sep. Purif. Technol., 2005. vol. 41, no. 3, pp.
- 30. Higashihara T., Matsumoto K., Ueda M. Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells. *Polymer*, 2009, vol. 50, no. 23, pp. 5341–5357.
- 31. Gürsel S.A., Gubler L., Gupta B., Scherer G.G. Radiation grafted membranes. Adv. Polym. Sci., 2008, vol. 215, pp. 157–217.
- 32. Yaroslavtsev A.B. Composite materials with ionic conductivity: from inorganic composites to hybrid membranes. Russ. Chem. Rev., 2009, vol. 78, no. 11, pp. 1013-1029.
- 33. Ahmad H., Kamarudin S.K., Hasran U.A., Daud W.R.W. Overview of hybrid membranes for directmethanol fuel-cell applications. Int. J. Hydrogen Energy, 2010, vol. 35, no. 5, pp. 2160–2175.
- 34. Nikitina E.A. Geteropolisoedineniâ. Moscow: Goshimizdat Publ., 1962, 422 p. [in Russ.]
- 35. Keggin J.P. The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid. Proc. Roy. Soc., 1934, vol. A144, pp. 75-100.
- 36. Himeno S., Takamoto M., Ueda T. Synthesis, characterisation and voltammetric study of \(\beta \)-Keggin-

- type $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ complex. J. Electroanal. Chem., 1999, vol. 465, no. 2, pp. 129–135.
- 37. Korosteleva E.A., Leonova L.S., Ukshe E.A. Protonic conductivities of heteropoly compounds as functions of their degree of hydration. Soviet Electrochem., 1987, vol. 23, pp. 1266–1270.
- 38. Mioc U.B., Todorovic M.R., Davidovic M. et al. Differential impedance analysis of solid oxide materials. Solid State Ionics, 2005, vol. 176, no. 25–28, pp. 2005– 2009.
- 39. Vakulenko A., Dobrovolsky Yu., Leonova L. et al. Protonic conductivity of neutral and acidic silicotungstates. Solid State Ionics, 2000, vol. 136-137, pp. 285-
- 40. Chikin A.I., Chernyak A.V., Jin Zh. et al. Mobility of protons in 12-phosphotungstic acid and its acid and neutral salts. J. Solid State Electrochem., 2012, vol. 16, no. 8, pp. 2767–2775.
- 41. Mioc U., Davidovic M., Tjapkin N. et al. Equilibrium of the protonic species in hydrates of some heteropolyacids at elevated temperatures. Solid State Ionics, 1991, vol. 46, no. 1-2, pp. 103-109.
- 42. Nakamura O., Kodama T., Ogino I., Miyake Y. Proton permselective solid-state member and apparatus utilizing said permselective member. Patent 4024036 USA MKIZ H01M8/10, C25B13/04, H01M10/36. 1977.
- 43. Mikhailenko S.D., Kaliaguine S., Moffat J.B. Electrical impedance studies of the ammonium salt of 12-tungstophosphoric acid in the presence of liquid water. Solid State Ionics, 1997, vol. 99, no. 3-4, pp. 281-286.
- 44. Highfield J.G., Moffat J.B. Characterization of 12-tungstophosphoric acid and related salts using photoacoustic spectroscopy in the infrared region: I. Thermal stability and interactions with ammonia. J. Catal., 1984, vol. 88, no. 1, pp. 177–187.
- 45. Moffat J.B. Implicit and explicit microporosity in heteropoly oxometalates. J. Catal., 1989, vol. 52, no. 1, pp. 169-191.
- 46. Dobrovolsky Yu., Leonova L., Vakulenko A. Thermodynamic equilibria and kinetic reversibility of the solid electrolyte/electron conductor/gas boundary at low temperature. Solid State Ionics, 1996, vol. 86-88, pp. 1017–1021.
- 47. Treglazov I., Leonova L., Dobrovolsky Yu. et al. Electrocatalytic effects in gas sensors based on lowtemperature superprotonics. Sensors & Actuators B, 2005, vol. 106, no. 1, pp. 164-169.
- 48. Nakamura O., Adachi M., Kawai M. et al. Copper (I) oxide as oxygen electrode catalyst in a solid electrolyte, H₃Mo₁₂PO₄₀•29H₂O, fuel cell. *Materials Re*search Bulletin, 1985, vol. 20, no. 3, pp. 293-297.
- 49. Nakamura O., Ogino I., Adachi M. Copper oxide as cathode catalyst. Patent 4554224 USA MKIZ H01M8/10, H01M4/90. / 1985.
- 50. Giordano N., Staiti P., Hocevar S., Arico A.S. High performance fuel cell based on phosphotungstic



Международный издательский дом научной периодики "Спейс





scientific

International Publishing House for

- acid as proton conducting electrolyte. *Electrochim. Acta*, 1996, vol. 41, no. 3, pp. 397–403.
- 51. Staiti P., Hocevar S., Giordano N. Fuel cells with H₃PW₁₂O₄₀ 29H₂O as solid electrolyte. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1997, vol. 22, no. 8, pp. 809–814.
- 52. Staiti P., Freni S., Hocevar S. Synthesis and characterization of proton-conducting materials containing dodecatungstophosphoric and dodecatungstosilic acid supported on silica. *J. Power Sources*, 1999, vol. 79, no. 2, pp. 250–255.
- 53. Malhotra S., Datta R. Membrane-supported non-volatile acidic electrolytes allow higher temperature operation of proton-exchange membrane fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. L23–L26.
- 54. Xu W., Lu T., Liu C., Xing W. Low methanol permeable composite Nafion/silica/PWA membranes for low temperature direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, no. 16–17, pp. 3280–3285.
- 55. Tazi B., Savadogo O. Parameters of PEM fuelcells based on new membranes fabricated from Nafion®, silicotungstic acid and thiophene. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, no. 25–26, pp. 4329–4339.
- 56. Dimitrova P., Friedrich K.A., Stimming U., Vogt B. Modified Nafion®-based membranes for use in direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 150, no. 1–2, pp. 115–122.
- 57. Ramani V., Kunz H., Fenton J. Stabilized heteropolyacid/Nafion composite membranes for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, no. 5, pp. 1181–1187.
- 58. Staiti P., Arico A.S., Baglio V., et al. Hybrid Nafion–silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics*, 2001, vol. 145, no. 1–4, pp. 101–107.
- 59. Arico A., Baglio V., Di Blasi A., et al. Influence of the acid–base characteristics of inorganic fillers on the high temperature performance of composite membranes in direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics*, 2003, vol. 161, no. 3–4, pp. 251–265.
- 60. Kim H.-J., Shul Y.-G., Han H. Sulfonic-functionalized heteropolyacid–silica nanoparticles for high temperature operation of a direct methanol fuel cell. *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, no. 1, pp. 137–142.
- 61. Ramani V., Kunz H.R., Fenton J.M. Metal dioxide supported heteropolyacid/Nafion® composite membranes for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation. *J. Membrane Sci.*, 2006, vol. 279, no. 1–2, pp. 506–512.
- 62. Mahreni A., Mohamad A.B., Kadhum A.A.H. et al. Nafion/silicon oxide/phosphotungstic acid nanocomposite membrane with enhanced proton conductivity. *J. Membrane Sci.*, 2009, vol. 327, no. 1–2, pp. 32–40.
- 63. Safronova E.Yu., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Synthesis and characterization of MF-4SK+SiO₂ hybrid membranes modified with tungstophosphoric heteropolyacid. Russ. *J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 1, pp. 13–17.

- 64. Wang, L. Yi B.L., Zhang H.M., Xing D.M. Cs_{2.5}H_{0.5}PWO₄₀/SiO₂ as addition self-humidifying composite membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, no. 17, pp. 5479–5483
- 65. Ramani V., Kunz H.R., Fenton J.M. Stabilized composite membranes and membrane electrode assemblies for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation. *J. Power Sources*, 2005, vol. 152, pp. 182–188.
- 66. Amirinejad M., Madaeni S.S., Navarra M.A., et al. Preparation and characterization of phosphotungstic acid-derived salt/Nafion nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 3, pp. 988–998.
- 67. Xiang Y., Yang M., Zhang J., et al. Phosphotungstic acid (HPW) molecules anchored in the bulk of Nafion as methanol-blocking membrane for direct methanol fuel cells. *J. Membrane Sci.*, 2011, vol. 368, no. 1–2, pp. 241–245.
- 68. Gerasimova E.V., Safronova E.Yu., Volodin A.A. et al. Electrocatalytic properties of the nanostructured electrodes and membranes in hydrogen-air fuel cells. *Catalysis Today*, 2012, vol. 193, pp. 81-86.
- 69. Ramani V., Kunz H., Fenton J. Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation. *J. Membrane Sci.*, 2004, vol. 232, no. 1–2, pp. 31–44.
- 70. Ramani V., Kunz H., Fenton J. Effect of particle size reduction on the conductivity of Nafion/phosphotungstic acid composite membranes // *J. Membrane Sci.* 2005. Vol. 266, No. 1–2. P. 110–114.
- 71. Sacca A., Carbone A., Pedicini R., et al. Phosphotungstic Acid Supported on a Nanopowdered ZrO_2 as a Filler in Nafion-Based Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. Fuel Cells, 2008, vol. 8, no. 3–4, pp. 225–235.
- 72. Zaidi S.M., Mikhailenko S.D., Robertson G.P., et al. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. J. Membrane Sci., 2000, vol. 173, no. 1, pp. 17–34.
- 73. Ponce M., Prado L.A.S.A., Ruffmann B., et al. Reduction of methanol permeability in polyetherketone–heteropolyacid membranes. *J. Membrane Sci.*, 2003, vol. 217, no. 1–2, pp. 5–15.
- 74. Ponce M., Prado L.A.S.A., Silva V., Nunes S.P. Membranes for direct methanol fuel cell based on modified heteropolyacids. *Desalination*, 2004, vol. 162, pp. 383–391.
- 75. Prado L.A.S.A., Goerigk G., Ponce M. L. et al. Characterization of proton-conducting organic-inorganic polymeric materials by ASAXS. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2005, vol. 43, no. 21, pp. 2981–2992.
- 76. Prado L.A.S.A., Ponce M.L., Funari S.S. et al. SAXS/WAXS characterization of proton-conducting polymer membranes containing phosphomolybdic acid.



scientific

International Publishing House for

- *J. Non-Crystalline Solids*, 2005, vol. 351, no. 27–29, pp. 2194–2199.
- 77. Ahmad M.I., Zaidi S.M.J., Rahman S.U. Proton conductivity and characterization of novel composite membranes for medium-temperature fuel cells. *Desalination*, 2006, vol. 193, no. 1–3, pp. 387–397.
- 78. Prado L.A.S.A., Ponce M.L., Goerigk G., et al. Analysis of proton-conducting organic–inorganic hybrid materials based on sulphonated poly(ether ether ketone) and phosphotungstic acid via ASAXS and WAXS. *J. Non-Crystalline Solids*, 2009, vol. 355, no. 1, pp. 6–11.
- 79. Ismail A.F., Othman N.H., Mustafa A. Sulfonated polyether ether ketone composite membrane using tungstosilicic acid supported on silica—aluminium oxide for direct methanol fuel cell (DMFC). *J. Membrane Sci.*, 2009, vol. 329, no. 1–2, pp. 18–29.
- 80. Celso F., Mikhailenko S.D., Kaliaguine S., et al. SPEEK based composite PEMs containing tungstophosphoric acid and modified with benzimidazole derivatives. *J. Membrane Sci.*, 2009, vol. 336, no. 1–2, pp. 118–127.
- 81. Colicchio I., Wen F., Keul H. et al. Sulfonated poly(ether ether ketone)–silica membranes doped with phosphotungstic acid. Morphology and proton conductivity. *J. Membrane Sci.*, 2009, vol. 326, no. 1, pp. 45–57.
- 82. Fontananova E., Trotta F., Jansen J.C., Drioli E. Preparation and characterization of new non-fluorinated polymeric and composite membranes for PEMFCs. *J. Membrane Sci.*, 2010, vol. 348, no. 1–2. P. 326–336.
- 83. Dogan H., Inan T.Y., Unveren E., Kaya M. Effect of cesium salt of tungstophosphoric acid (Cs-TPA) on the properties of sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) composite membranes for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no. 15, pp. 7784–7795.
- 84. Smitha B., Sridhar S., Khan A.A. Proton conducting composite membranes from polysulfone and heteropolyacid for fuel cell applications. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2005, vol. 43, no. 12, pp. 1538–1547.
- 85. Tan A.R., Magno de Carvalho L., de Souza Gomes A. Nanostructured Proton-Conducting Membranes for Fuel Cell Applications. *Macromol. Symp.*, 2005, vol. 229, no. 1, pp. 168–178.
- 86. Kim Y.S., Wang F., Hickner M., et al. Fabrication and characterization of heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications. *J. Membrane Sci.*, 2003, vol. 212, no. 1–2, pp. 263–282.
- 87. Zhang H., Pang J., Wang D. et al. Sulfonated poly(arylene ether nitrile ketone) and its composite with phosphotungstic acid as materials for proton exchange membranes. *J. Membrane Sci.*, 2005, vol. 264, no. 1–2, pp. 56–64.
- 88. Zhang H., Zhu B., Xu Y. Composite membranes of sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) doped with 12-phosphotungstic acid ($H_3PW_{12}O_{40}$) for proton exchange membranes. *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, no. 13–14, pp. 1123–1128.

- 89. Wang Z., Ni H., Zhao C. et al. Investigation of sulfonated poly(ether ether ketone sulfone)/heteropolyacid composite membranes for high temperature fuel cell applications. *J. Polym. Sci.*, Part B: Polym. Phys., 2006, vol. 44, no. 14, pp. 1967–1978.
- 90. Tan A.R., de Carvalho L.M., de Ramos Filho F. G., de Souza Gomes A. Nanocomposite Membranes based on sulfonated poly(etheretherketone) structured with modified silica for direct ethanol fuel cell. *Macromol. Symp.*, 2006, vol. 245–246, no. 1, pp. 470–475.
- 91. Xue S., Yin G., Cai K., Shao Y. Permeabilities of methanol, ethanol and dimethyl ether in new composite membranes: A comparison with Nafion membranes. *J. Membrane Sci.*, 2007, vol. 289, no. 1–2, pp. 51–57.
- 92. Jang W., Choi S., Lee S. et al. Characterizations and stability of polyimide–phosphotungstic acid composite electrolyte membranes for fuel cell. *Polym. Degrad. Stab.*, 2007, vol. 92, no. 7, pp. 1289–1296.
- 93. Yamada M., Honma I. Heteropolyacid-encapsulated self-assembled materials for anhydrous proton-conducting electrolytes. *J. Phys. Chem.* B., 2006, vol. 110, no. 41, pp. 20486–20490.
- 94. Choi J.K., Lee D.K., Kim Y.W. et al. Composite polymer electrolyte membranes comprising triblock copolymer and heteropolyacid for fuel cell applications. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2008, vol. 46, no. 7, pp. 691–701.
- 95. Gomez-Romero P., Asensio J., Borros S. Hybrid proton-conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells phosphomolybdic acid doped poly(2,5-benzimidazole)—(ABPBI-H₃PMo₁₂O₄₀). *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, no. 24, pp. 4715–4720.
- 96. Staiti P., Minutoli M. Influence of composition and acid treatment on proton conduction of composite polybenzimidazole membranes. *J. Power Sources*, 2001, vol. 94, no. 1, pp. 9–13.

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

- 97. He R., Li Q., Xiao G., Bjerrum N.J. Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors. *J. Membrane Sci.*, 2003, vol. 226, no. 1–2, pp. 169–184.
- 98. Staiti P. Proton conductive membranes based on silicotungstic acid/silica and polybenzimidazole. *Mater. Lett.*, 2001, vol. 47, no. 4–5, pp. 241–246.
- 99. Staiti P., Minutoli M. Influence of composition and acid treatment on proton conduction of composite polybenzimidazole membranes. *J. Power Sources*, 2001, vol. 94, no. 1, pp. 9–13.
- 100. Honma I., Takeda Y., Bae J.M. Protonic conducting properties of sol-gel derived organic/inorganic nanocomposite membranes doped with acidic functional molecules. *Solid State Ionics*, 1999, vol. 120, no. 1–4, pp. 255–264.
- 101. Honma I., Nomura S., Nakajima H. Protonic conducting organic/inorganic nanocomposites for polymer electrolyte membrane. *J. Membrane Sci.*, 2001, vol. 185, no. 1, pp. 83–94.
- 102. Lavrencic Stangar U., Groselj N., Orel B., et al. Proton-conducting sol-gel hybrids containing heteropoly



- acids. Solid State Ionics, 2001, vol. 145, no. 1–4, pp. 109–118.
- 103. Nakajima H., Nomura S., Sugimoto T., et al. High temperature proton conducting organic/inorganic nanohybrids for polymer electrolyte membrane. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, no. 8, pp. A953–A959.
- 104. Vernon D.R., Menga F., Dec S.F. et al. Synthesis, characterization, and conductivity measurements of hybrid membranes containing a mono-lacunary heteropolyacid for PEM fuel cell applications. *J. Power Sources*, 2005, vol. 139, no. 1–2, pp. 141–151.
- 105. Mustarelli P., Carollo A., Grandi S., et al. Composite Proton-Conducting Membranes for PEMFCs. *Fuel Cells*, 2007, vol. 7, no. 6, pp. 441–446.
- 106. Gong J., Li X.-D., Shao C.-L., et al. Photochromic and thermal properties of poly(vinyl alcohol)/ $H_6P_2W_{18}O_{62}$ hybrid membranes. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, vol. 79, no. 1, pp. 87–93.
- 107. Lin C.W., Thangamuthu R., Yang C.J. Proton-conducting membranes with high selectivity from phosphotungstic acid-doped poly(vinyl alcohol) for DMFC applications. *J. Membrane Sci.*, 2005, vol. 253, no. 1–2, pp. 23–31.
- 108. Helen M., Viswanathan B., Murthy S.S. Fabrication and properties of hybrid membranes based on salts of heteropolyacid, zirconium phosphate and polyvinyl alcohol. *J. Power Sources*, 2006, vol. 163, no. 1, pp. 433–439.
- 109. Helen M., Viswanathan B., Murthy S. Synthesis and characterization of composite membranes based on α-zirconium phosphate and silicotungstic acid. *J. Membrane Sci.*, 2007, vol. 292, no. 1–2, pp. 98–105.
- 110. Lakshminarayana G., Nogami M. Synthesis and characterization of proton conducting inorganic-organic hybrid nanocomposite membranes based on mixed PWA-PMA-TEOS-GPTMS-H₃PO₄-APTES for H₂/O₂ fuel cells. *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, no. 32, pp. 14540–14550.
- 111. Helen M., Viswanathan B., Murthy S.S. Poly(vinyl alcohol)–polyacrylamide blends with cesium salts of heteropolyacid as a polymer electrolyte for direct

- methanol fuel cell applications. J. Appl. Polym. Sci., 2010, vol. 116, no. 6, pp. 3437–3447.
- 112. Bhat S.D., Sahu A.K., Jalajakshi A., et al. PVA–SSA–HPA mixed-matrix-membrane electrolytes for DMFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, no. 10, pp. B1403–B1412.
- 113. Honma I., Nakajima H., Nishikawa O., et al. Amphiphilic organic/inorganic nanohybrid macromolecules for intermediate-temperature proton conducting electrolyte membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, no. 10, pp. A1389–A1392.
- 114. Honma I., Nakajimaa H., Nishikawa O., et al. Organic/inorganic nano-composites for high temperature proton conducting polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 2003, vol. 162–163, pp. 237–245.
- 115. Cui Z., Liu Ch, Lu T., Xing W. Polyelectrolyte complexes of chitosan and phosphotungstic acid as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources*, 2007, vol. 167, no. 1, pp. 94–99.
- 116. Zukowska G., Stevens J.R., Jeffrey K.R. Anhydrous gel electrolytes doped with silicotungstic acid. *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, no. 14–16, pp. 2157–2164.
- 117. Fenton J.M., Kunz H.R., Cutlip M.B., Lin J.C. Perfluorinated sulfonic acid polymers such as nafion.rtm. and other ion exchange materials incorporated into films to form composite membranes; optionally a noble metal is dispersed within the matrix. Patent 6465136 USA MKIZ C25B13/08, H01M4/88, H01M4/86, B05D5/12, H01M4/96, H01M8/10, C08J5/22, B01D69/12, H01M6/18, H01M4/92, B01D69/14, H01M8/02, 2002.
- 118. Sauk J., Byun J., Kim H. Composite Nafion/polyphenylene oxide (PPO) membranes with phosphomolybdic acid (PMA) for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources*, 2005, vol. 143, pp. 136–141.
- 119. Malers J.L., Sweikart M.A., Horan J.L., et al. Studies of heteropoly acid/polyvinylidenedifluoride-hexafluoroproylene composite membranes and implication for the use of heteropoly acids as the proton conducting component in a fuel cell membrane. *J. Power Sources*, 2007, vol. 172, pp. 83-88.

Транслитерация по ISO 9:1995



Международный издательский дом научной периодики "Спейс



TATA