

УДК 547.569:546.287:547.326

Nafion-модифицированные мембраны и их свойства

© А.П. Белькович

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация*

Аннотация. Большинство современных экологических проблем связано с процессом сжигания углеводородного топлива, которое необходимо для выработки электроэнергии. Растущее энергопотребление может привести к физическому истощению запасов полезных ископаемых планеты. Решением этого вопроса может стать топливный элемент с полимерной электролитной мембраной. Механизм действия данного топливного элемента заключается в преобразовании химической энергии топлива (H_2 , CO_2 , N_2 , CH_3OH , CH_4) в электрическую. Коэффициент полезного действия топливного элемента может достигать 80 %, когда, к примеру, производительность двигателя внутреннего сгорания составляет лишь 40 %. Это объясняется отсутствием малоэффективного процесса горения топлива, единственным побочным продуктом его работы является вода. Поэтому топливный элемент представляет собой перспективный высокоэффективный и экологически чистый источник энергии. Ключевым компонентом его устройства является ионообменная мембрана. Она отвечает за перенос протонов от анода к катоду, поэтому чем выше показатель ее протонной проводимости, тем эффективнее топливный элемент. В работе представлена характеристика и модификации мембраны Nafion, которая является самой производительной на рынке. Модифицирование мембран Nafion неорганическими и органическими соединениями позволяет улучшить их механическую, термическую и химическую стабильность, снизить проницаемость по воде и метанолу и повысить протонную проводимость.

Ключевые слова: топливный элемент, протонпроводящие мембраны, мембрана Нафион, модифицированные мембраны Нафион

Modified Nafion Membranes and Their Properties

© Anastasia P. Belkovich

*Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russian Federation*

Abstract. Most of the current environmental problems are associated with the process of burning hydrocarbon fuel, which is necessary for generating electricity. Increasing energy consumption can lead to physical depletion of the planet's mineral reserves. The solution to this issue may be a fuel cell with a polymer electrolyte membrane. The mechanism of action of this fuel cell is to convert the chemical energy of the fuel (H_2 , CO_2 , N_2 , CH_3OH , CH_4) into electrical energy. The efficiency of a fuel cell can reach 80% when, for example, the performance of an internal combustion engine is only 40%. This is due to the lack of an inefficient fuel combustion process; the only by-product of its work is water. Therefore, the fuel cell is a promising highly efficient and environmentally friendly source of energy. A key component of a fuel cell is an ion-exchange membrane. The membrane is responsible for proton transfer from the anode to the cathode; therefore, the higher its proton conductivity, the more efficient the fuel cell. The article presents the characteristics and modifications of the Nafion membrane, which is the most productive on the market. Modification of Nafion membranes with inorganic and organic compounds can improve their mechanical, thermal and chemical stability, reduce water and methanol permeability, and increase proton conductivity.

Keywords: fuel cell, proton-conductive membrane, Nafion membrane, modified Nafion membranes

Топливный элемент (ТЭ) представляет собой электрохимическое устройство, которое преобразует химическую энергию топлива (водорода в чистом виде или в смеси с CO_2 , N_2 , CH_3OH , CH_4) в электрическую, минуя малоэффективные процессы горения. Его КПД может достигать 80 % при низком уровне выделения вредных веществ в окружающую среду [1].

Протонпроводящая мембрана является ключевым компонентом топливного элемента и напрямую влияет на величину его эффективности и удельной мощности. Мембрана пропускает через себя протон водорода по механизму Гротгуса, а электрон отдается во внешнюю цепь, так как

мембрана не проводит электроны. Протон водорода соединяется с молекулами кислорода, подводимого к системе, образуя воду.

Большинство современных полимерных и композитных мембран сравнивают с мембраной Nafion, изобретенной еще в 60-х годах компанией DuPont, из-за ее уникально высокой протонной проводимости 0,01 См/см (при 100 % влажности и 60 °C). С целью достичь или превзойти мембрану Nafion по физико-химическим и механическим показателям были созданы также и другие коммерческие мембраны (табл.) [2].

Сравнительная таблица коммерческих протонпроводящих мембран

Мембрана	Ионообменная емкость	Толщина	Вязкость (%)	Проводимость, См/см
Asahi Chemical Industry Company Ltd., Chiyoda, Токио, Япония				
K 101	1,4	0,24	24	0,0114
Asahi Glass Company Ltd., Chiyoda, Токио, Япония				
CMV	2,4	0,15	25	0,0051
DMV	–	0,15	–	0,0071
Flemion	–	0,15	–	–
Ionac Chemical Company, Sybron Corporation, США				
MC 3470	1,5	0,6	35	0,0075
MC 3142	1,1	0,8	–	0,0114
Ionics Inc., Watertown, MA 02172, США				
61AZL386	2,3	0,5	46	0,0081
61AZL389	2,6	1,2	48	–
61AZL386	2,7	0,6	40	0,0067
Du Pont Company, Wilmington, DE 19898, США				
N 117	0,9	0,2	16	0,0133
N 901	1,1	0,4	5	0,01053

Наиболее перспективными оказались протонпроводящие мембраны K 101 (Япония), MC 3142 (США) (табл.).

Стандартная немодифицированная мембрана Nafion хотя и обладает высокими показателями проводимости, является дорогим продуктом производства (в среднем 700 \$ за кв. м), она подвержена проницаемости газов (водородно-воздушные ТЭ) и метанола (метанольный ТЭ), механически нестабильна при температуре >100 °С и способна к осуществлению переноса протонов только после предварительного замачивания в воде (для достижения показателя 100%-й влажности) [3]. Данные недостатки мембраны сильно ограничивают условия действия топливного элемента, его рабочая температура не должна превышать 80 °С, так как высокие температурные показатели приводят к испарению воды в мембране, понижающей процент влажности, к потере механической прочности, повышению электронной проницаемости, общей деградации мембраны и, как следствие, к снижению ионной проводимости [4]. Совокупность данных факторов приводит к падению и общей производительности ТЭ, что является несопоставимым с затраченными на него средствами. Поэтому создание производительных, химически и механически стабильных мембран, работающих при повышенных температурах (>100 °С), является востребованным для производства экономически выгодных и высокоэффективных ТЭ.

Главным недостатком Nafion является прямая зависимость показателя протонной проводимости от температуры. При

высоких температурных показателях наблюдается ускоренное испарение воды с поверхности мембраны, что приводит к понижению процента влажности и снижению эффективности полимера. Такое условие ограничивает область действия топливного элемента. Решение этого вопроса возможно несколькими путями, одним из которых является введение в состав веществ, ограничивающих или полностью предотвращающих испарение воды при температуре >80 °С.

Было предложено модифицирование мембраны путем введения в состав таких неорганических веществ, как SiO₂, TiO₂, ZrO₂, и некоторых других соединений, главным образом характеризующихся способностью к влагоудерживанию и переносу протонов [5–8].

При температуре 90 °С и 120 °С модифицированная оксидами мембрана Nafion демонстрирует более высокую способность к сорбции воды, чем немодифицированный образец. Однако только у мембраны Nafion-ZrO₂ наблюдается 10%-й (при 40%-й влажности) прирост протонной проводимости при данных температурных показателях. Такое явление может быть объяснено повышенной кислотностью мембраны на основе диоксида циркония в сравнении с мембранами на основе оксидов титана и кремния. Высокая протонная проводимость модифицированной мембраны Nafion диоксидом кремния (соотношение SiO₂: Nafion – 80 : 20 % масс., при 80 °С, влажность – 90 %) составила 0,018 См/см. Повышение протонной проводимости связано с гигроскопичностью добавленного диоксида кремния [5]. Ис-

следование образцов на изменение массы по времени при повышении температуры и на изменение свойств в различных средах показало увеличение температурного порога деградации и перехода в хрупкое (стеклообразное) состояние [9].

Учеными сообщается также о создании высокоэффективной и долговечной мембраны на основе Nafion, работающей при низкой влажности (18 %). Процесс создания включал введение в состав нанотрубок (НТ) мезопористого оксида циркония ($ZrO_{1,95}$) (ZrHT). Обладающий способностью удерживать воду ZrHT в совокупности с его трубчатой морфологией привел к росту протонной проводимости в условиях высокой (100 %) и низкой (18 %) влажности. В сравнении с оригинальным образцом Nafion при 100 % влажности мембрана Nafion-ZrHT продемонстрировала в 1,2 раза большую протонную проводимость, а при 18 % – в 3,1 раза [9]. Данное значение обусловлено включением мезопористого гигроскопичного ZrHT, снижающего общее сопротивление мембраны.

Проникновение метанола в кристаллическую решетку Nafion нарушает ее целостность, что, следовательно, приводит к понижению протонной проводимости мембраны. Для решения данного вопроса была создана полианилиновая модификация Nafion. В технологии топливных элементов полианилин известен как полимер, которому свойственно явление электропроводности. Электропроводность в полианилине может быть ионной (носителями зарядов являются ионы), электронной (носителем заряда являются электроны) или смешанной [10].

Полианилином модифицировали мембраны типа Nafion 117 и Nafion/SiO₂ методом окислительно-восстановительной полимеризации, данные мембраны в дальнейшем обозначаются как Nafion/PAni-X и Nafion/SiO₂/PAni-X, где PAni – полианилин, X – процесс погружения мембраны в раствор анилина [11]. В результате проницаемость мембран метанолом снизилась более чем в два раза. Введение анилина в состав мембран также повлияло на улучшение структурной устойчивости. Обе модифицированные мембраны показывают значение проводимости ниже в 3,5 раза в сравнении с оригинальным образцом Nafion. Это связано с тем, что слой анилина на поверхности

мембраны препятствует проникновению не только метанола, но и воды, что резко ограничивает механизм переноса протонов. В целом, несмотря на снижение свойства ионообмена, исследователям удалось достичь селективности мембраны (ограничение проникновения различных веществ, в частности метанола).

Цеолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты, которые образуют тетраэдрическую структуру, содержащую взаимозаменяемые катионы, которые располагаются на дополнительной структуре для поддержания электрической нейтральности. Процесс ионообмена способен изменить такие физические и химические свойства цеолитов, как термостойкость, абсорбционная способность, величина и сила кислотного центра, что используется не только для улучшения свойств мембран типа Nafion, но и для создания отдельных протонпроводящих мембран для ТЭ на основе цеолитов [12–14]. Тем не менее мембраны на основе «чистых» цеолитов обладают низкой механической прочностью: они хрупки, подвержены образованию трещин и разрывов [15].

Ионная проводимость в цеолитах возрастает с повышением температуры за счет большей подвижности ионов и увеличенного количества абсорбированной воды. В сравнении с Nafion мембраны с добавлением цеолитов способны к росту проводимости при температуре до 150 °С [14]. Мембраны типа Umbite и Mordenite показали низкие результаты проводимости, но Mordenite является одной из самых химически стабильных цеолитных мембран: при 50%-м содержании морденита по объему данная мембрана демонстрирует 200-кратное снижение проницаемости метанола в сравнении с Nafion [16].

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) является полукристаллическим линейным полимером, обладающим термостойкостью, химической и механической устойчивостью, пониженной способностью к пропусканию воды или метанола в сравнении с оригинальным Nafion. Главным недостатком мембран, основанных на ПЭЭК, является высокая гидрофильность в температурном промежутке от 60 °С до 80 °С, что нарушает ее механическую стабильность, поэтому ПЭЭК не может стать полноценным модификатором мембраны. Благодаря исследованиям было найдено, что мо-

дификация Nafion/ПЭЭК с добавлением полиакрилонитрила (ПАН) способна улучшить механические свойства мембран, снизить проницаемость метанолом [17].

Введение ПАН в мембрану способствовало понижению поглощения воды в вышеописанном температурном режиме, что позволило ей быть термически, химически и механически устойчивой. К сожалению, полиакрилонитрил препятствует проведению ионов, что снижает общую проводимость мембраны [18].

Как говорилось выше, Nafion является высокоэффективной мембраной, обладающей химической и физической стойкостью только при определенных условиях использования. Однако при повышении температуры она становится нестабильной, для получения высоких показателей проводимости необходимо поддержание оптимального значения влажности (100 %), то есть постоянное увлажнение мембраны. Данные требования превращают всю систему в объемный механизм, увеличивая к тому же его предварительно высокую стоимость. Эти аспекты способствуют активному исследованию мембран, обладающих свойством самоувлажнения.

Гетерополиокислоты (ГПА) приобрели известность благодаря простоте их подготовки к работе и благодаря тому, что они имеют высокую кислотность. Основным ограничением проводимости мембран Nafion с добавлением гетерополиокислот является высокая растворимость ГПА в водной среде. Модифицирование Nafion частицами $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}/SiO_2$ – нерастворимого в воде вещества – дало прирост производительности топливной ячейки, а также катализовало рекомбинацию H_2 и O_2 [19–23]. Это объясняется равномерным распределением элементов кремния и цезия по поверхности [24]. Полученные результаты позволяют уменьшить требования к условиям работы топливной ячейки, в которой располагается модифицированная мембрана Nafion.

Для повышения самого показателя протонной проводимости было предложено введение тетранатриевой соли фталоцианина меди, которая в сочетании с тетрасульфоновой кислотой проявляет хорошие гидрофильные свойства [25]. Разработано 4 вида модифицированной мембраны Nafion/CuTSP-x ($x = 1.5 \%, 3 \%, 4.5 \%, 6 \%$), где x – содержание CuTSPc по массе. Образцы показали повышенную

способность к водопоглощению за счет увеличения содержания гидрофильных групп в их структуре. Данный фактор также повлиял на рост протонной проводимости мембраны. В частности, образец CuTSPc-6 % при 80 °C продемонстрировал значение протонной проводимости равное 0,0131 См/см. В общем случае все образцы показали отличную термостойкость с сохранением показателей протонной проводимости при температуре до 100 °C. В интервале от 100 °C до 300 °C наблюдается небольшая деградация мембраны. Разложение основной цепи полимера достигается только при температурных показателях >400 °C, что связано с уменьшенным влагоиспарением модифицированного образца.

Немодифицированная мембрана Nafion при повышении температуры подвергается механическому повреждению. В настоящее время ведутся исследования в области модификаций Nafion, позволяющие мембране самовосстанавливаться, то есть быть более долговечной и надежной. В работе [26] представлено изготовление самовосстанавливающихся протонпроводящих мембран на базе Nafion, главное свойство которых обусловлено образованием водородных связей между Нафионом и поливиниловым спиртом с последующим введением молекул 4-карбоксобензальдегида. Мембрана КБА/Nafion-ПВС обладает механической стойкостью (предел прочности при растяжении равен 20,3 МПа) и способностью к деформации до 380 %. При 80 °C демонстрирует проводимость в 0,011 См/см, что в 1,2 раза выше, чем у оригинала.

Таким образом, процесс создания протонпроводящих мембран и модификация Нафиона для производства высокоэффективных топливных элементов не стоят на месте. В статье рассмотрены лишь некоторые способы улучшения немодифицированной мембраны Nafion, однако исследования в данной области продолжают. Получение высокоэффективных протонпроводящих мембран ускорит разработку портативных и легких топливных элементов, которые смогут в скором будущем уменьшить роль производства электроэнергии путем сжигания углеводородных топлив, что, несомненно, положительно повлияет на экологическое состояние окружающего нас пространства.

Библиографический список

- Asensio F.J., San Martin J.I., Zamora I., Saldana G., Onederra O. Analysis of electrochemical and thermal models and modeling techniques for polymer electrolyte membrane fuel cells // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. Vol. 113. № 109283. P. 51–62. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109283>
- Ahmad Zakil F., Kamarudin S.K. Modified Nafion membranes for direct alcohol fuel cells: An overview // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 65. P. 841–852. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.040>
- Costamagna P., Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part II. Engineering, Technology Development and Application Aspects // *Journal of Power Sources*. 2001. Vol. 102. № 1–2. P. 253–269. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00808-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00808-4)
- Tetsuo Sakai, Hiroyasu Takenaka, Noboru Wakabayashi, Yoji Kawami, Eiichi Torikai. Gas permeation properties of SPE membranes // *Journal of the Electrochemical Society*. 1985. Vol. 132. № 6. P. 1328–1332. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1149/1.2114111>
- Nikhil H., Jalani K.D., Ravindra D. Synthesis and characterization of Nafion®-MO₂ (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells Fuel Cell // *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 51. № 3. P. 553–560. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.016>
- Matos B.R., Arico E., Lindardi M., Ferlauro A.S., Santiago E.I., Fonseca F.C. Thermal properties of Nafion – TiO₂ composite electrolytes for PEM fuel cell // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009. Vol. 97. № 2. P. 591–594. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0365-0>
- Bobreshova O.V., Parshina A.V., Safronova E.Y., Titiova T.S., Yaroslavtsev A.B. Potentiometric Determination of Glycine, Alanine, and Leucine Anions and Potassium Cations in Alkaline Solutions Using Zirconia-Modified Nafion and MF-4SC Membranes // *Petroleum Chemistry*. 2015. Vol. 55. № 5. P. 367–372. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1134/S0965544115050047>
- Kriangsak Ketpang, Byungrak Son, Dongha Lee, Sangaraju Shanmugam. Porous zirconium oxide nanotube modified Nafion composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells operated under dry conditions // *Journal of Membrane Science & Technology*. 2015. Vol. 488. P. 154–165. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.096>
- Pyshkina O.A., Novoskoltseva O.A., Zakharova J.A. Modification of Nafion membrane by polyaniline providing uniform polymer distribution throughout the membrane // *Colloid and Polymer Science*. 2019. Vol. 297. № 3. P. 423–432. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4431-7>
- Escuciero-Cid R., Montiel M., Sotomayor L., Loureiro B., Fatas E., Ocon P. Evaluation of polyaniline-Nafion (R) composite membranes for direct methanol fuel cells durability tests // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40. № 25. P. 8182–8192. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.130>
- Zhigang Di., Qiang X., Halbin L., Dali M., Ming L., Daowu Z., et al. Novel composite proton-exchange membrane based on proton-conductive glass powders and sulfonated poly (ether ketone) // *Journal of Power Sources*. 2015. Vol. 273. P. 688–696. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.122>
- Nishihara M., Terayama Y., Haji T., Lyth S.M., Satokawa S., Matsumoto H. Proton-conductive nano zeolite-PVA composite film as a new water-absorbing electrolyte for water electrolysis // *Express Polymer Letters*. 2018. Vol. 12. № 3. P. 256–264. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.23>
- Devrim Y., Albostan A. Enhancement of PEM fuel cell performance at higher temperatures and lower humidities by high performance membrane electrode assembly based on Nafion/zeolite membrane // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40. № 44. P. 15328–15335. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.078>
- Sancho T., Soler J., Pina M.P. Conductivity in zeolite – polymer composite membranes for PEMFCs // *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 169. № 1. P. 92–97. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.079>
- Yanhui Cui, Yan Chen Liu, Junwei Wu, Fei Zhang, Andrew P. Baker, Marino Lavorgna, et al. Porous silicon-aluminium oxide particles functionalized with acid moieties: An innovative filler for enhanced Nafion-based membranes of direct methanol fuel cell // *Journal of Power Sources*. 2018. Vol. 403. P. 118–126. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.090>
- Paweena Prapainainar, Noppawan Pattanapisutkun, Chaiwat Prapainainar, Paisan Kongkachuchai. Incorporating graphene oxide to improve the performance of Nafion-mordenite composite membranes for a direct methanol fuel cell // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. № 1. P. 362–378. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.008>
- Carter R., Wycisk R., Yoo H., Pintauro P.N. Blended polyphosphazene/polyacrylonitrile membranes for direct methanol fuel cells // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2002. Vol. 5. № 9. P. 195–197. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1149/1.1495916>
- Jinwen Wang, Zhongren Yue, James Economy. Preparation of proton-conducting composite membranes from sulfonated poly (ether ketone) and polyacrylonitrile // *Journal of Membrane Science & Technology*. 2007. Vol. 291. № 1–2. P. 210–219. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.021>
- An-Ya Lo, Chien-Yao Huang, Lung-Yu Sung, Rong-Fuh Louh. Electrophoretic Deposited Pt/C/SiO₂ Anode for Self-Humidifying and Improved Catalytic Activity in PEMFC // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 180. P. 610–615. [Электронный ресурс.

Дата обращения: 04.12.2019].
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.101>

20. Ibrahim Saana Amiinu, Wei Li, Guangjin Wang, Zhengkai Tu, Haolin Tang, Mu Pan, et al. Toward Anhydrous Proton Conductivity Based on Imidazole Functionalized Mesoporous Silica/Nafion Composite Membranes // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 160. P. 185–194. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.070>

21. Ramani V., Kunz H.R., Fenton J.M. Stabilized heteropolyacid/Nafion composite membranes for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation // *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50. № 5. P. 1181–1187. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.08.015>

22. Yang H.N., Lee W.H., Choi B.S., Ko Y.D., Yi S.C., Kim W.J., et al. Self-humidifying Pt-C/Pt-TiO₂ dual-catalyst electrode membrane assembly for proton-exchange membrane fuel cells // *Energy*. 2017. Vol. 120. P. 12–19. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.12.054>

23. Payam Molla-Abbasi, Kamran Janghorban, Mahsa S. Asgari. A novel heteropolyacid-doped carbon nanotubes/Nafion nanocomposite membrane for high performance proton-exchange methanol fuel cell appli-

cations // *Iranian Polymer Journal*. 2018. Vol. 27. № 2. P. 77–86. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1007/s13726-017-0587-0>

24. Lu Han, Xudong Luo, Xu Luan, Chunyan Wang, Yao Zhao, Jinlin Lu. An inorganic mesoporous membrane in situ-doped with Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ for high temperature proton exchange membrane fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41. № 35. P. 183–189. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.151>

25. Yanan Wei, Tianhua Qian, Jiawen Liu, Xiaojing Guo, Qiaojuan Gong, Zhaorong Liu, et al. Novel composite Nafion membranes modified with copper phthalocyanine tetrasulfonic acid tetrasodium salt for fuel cell application // *Journal of Materiomics*. 2019. Vol. 5. № 2. P. 252–257. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.01.006>

26. Yixuan Li, Liang Liang, Changpeng Liu, Yang Li, Wei Xing, Junqi Sun. Self-Healing Proton-Exchange Membranes Composed of Nafion-Poly (vinyl alcohol) Complexes for Durable Direct Methanol Fuel Cells // *Journal of Advanced Materials*. 2018. Vol. 30. № 25. P. 115–117. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1002/adma.201707146>

Сведения об авторе / Information about the Author

Белькович Анастасия Павловна,
 студентка,
 Иркутский национальный исследовательский технический университет,
 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская Федерация,
 e-mail: Belkovich-a@mail.ru

Anastasia P. Belkovich,
 Student,
 Irkutsk National Research Technical University,
 83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian Federation,
 e-mail: Belkovich-a@mail.ru