**DOI:** 10.31857/S0023291226060059
УДК 544.774, 544.6.076.242

# Свойства перфторированных сульфокатионитовых мембран с наночастицами кислого фосфата циркония и поливинилиденфторидом

**Е.Е. Мещерякова[1], К.М. Ляпишев[1], И.В. Фалина[1,*], Н.А. Кононенко[1], С.А. Шкирская[1], С.В. Тимофеев[2]**

*[1]Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация*
*[2]АО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Российская Федерация*
**E-mail: falina@chem.kubsu.ru*

*Аннотация.* В работе исследованы структурные и транспортные характеристики перфторированных сульфокатионитовых мембран, содержащих одновременно два допанта: гидрофильный кислый фосфат циркония (КФЦ) и гидрофобный инертный фторполимер поливинилиденфторид (ПВДФ). Исследованы механические свойства, диффузионная проницаемость для раствора соляной кислоты, температурная зависимость удельной электропроводности при фиксированной относительной влажности, а также распределение пор по эффективным радиусам. Обнаружено отсутствие монотонности в изменении транспортных и структурных характеристик при изменении содержания допантов из-за их противоположного действия. На основании испытания мембран в составе единичного мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента оценены его вольтамперные и мощностные характеристики и омическое сопротивление, а также проницаемость мембран по водороду. Показано, что независимо от присутствия ПВДФ, введение наночастиц КФЦ приводит к эффективному перераспределению воды в объеме мембраны при работе топливного элемента при высоких плотностях тока.

*Ключевые слова:* перфторированная сульфокатионитовая мембрана, модифицирование, кислый фосфат циркония, поливинилиденфторид, диффузионная проницаемость, удельная электропроводность, газопроницаемость, низкотемпературный водородно-воздушный топливный элемент

*Финансирование.* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ и КНФ № 22-19-20101, https://rscf.ru/en/project/22-19-20101/.

*Конфликт интересов.* Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

*Вклад авторов в публикацию.* Концепция исследования – ТСВ; получение экспериментальных данных – МЕЕ, ЛКМ; анализ данных литературы и экспериментальных данных – МЕЕ, ФИВ, ЛКМ, ШСА; написание (подготовка оригинального текста) – МЕЕ, ФИВ, КНА; написание (редактирование и рецензирование) – МЕЕ, ФИВ, КНА, ШСА.

*Ссылка для цитирования:* Мещерякова Е.Е., Ляпишев К.М., Фалина И.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Тимофеев С.В. Свойства перфторированных сульфокатионитовых мембран с наночастицами кислого фосфата циркония и поливинилиденфторидом. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 6. С. 818–832. https://doi.org/10.31857/S0023291226060059

© Мещерякова Е.Е., Ляпишев К.М., Фалина И.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Тимофеев С.В., 2026

**DOI:** 10.31857/S0023291226060059

# Properties of Perfluorinated Sulfonic Acid Membranes with Zirconium Hydrogen Phosphate Nanoparticles and Polyvinylidene Fluoride

**E.E. Meshcheryakova[1], K.M. Lyapishev[1], I.V. Falina[1,*], N.A. Kononenko[1], S.A. Shkirskaya[1], S.V. Timofeev[2]**

*[1]Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation*
*[2]Plastpolymer JSC, St. Petersburg, Russian Federation*
**E-mail: falina@chem.kubsu.ru*

*Abstract.* This paper examines the structural and transport characteristics of perfluorinated sulfonic acid membranes containing two dopants: hydrophilic zirconium hydrogen phosphate (ZrHP) and a hydrophobic inert fluoropolymer polyvinylidene fluoride (PVDF). The mechanical properties, diffusion permeability for a hydrochloric acid solution, temperature dependence of specific conductivity at a fixed relative humidity, and pore distribution by effective radii are investigated. A lack of monotonicity in the change in transport and structural characteristics with varying dopant content is found due to their opposing effects. Based on testing the membranes as part of a single membrane-electrode assemble of a proton exchange membrane fuel cell, its current-voltage and power characteristics and ohmic resistance, as well as the hydrogen permeability of the membranes are estimated. It is shown that, regardless of the presence of PVDF, the introduction of ZrHP nanoparticles leads to effective water redistribution within the membrane volume during fuel cell operation at high current densities.

*Keywords:* perfluorinated sulfonic acid membrane, modification, zirconium hydrogen phosphate, polyvinylidene fluoride, diffusion permeability, specific conductivity, gas permeability, proton exchange membrane fuel cell

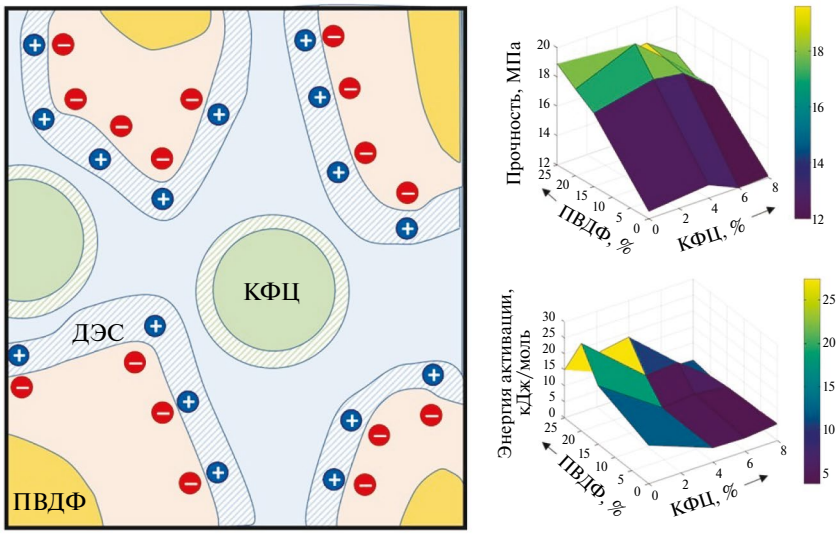
*Funding.* This work was supported by the Russian Science Foundation and the Kuban Science Foundation (grant no. 22-19-20101), https://rscf.ru/en/project/22-19-20101/.

*Conflict of interest.* The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

*Authors' contributions.* Research concept – TSV; obtaining experimental data – MEE, LKM; analysis of literature data and experimental data – MEE, FIV, LKM, SHSA; writing (preparation of the original text) – MEE, FIV, KNA; writing (editing and reviewing) – MEE, FIV, KNA, SHSA.

*For Citation:* Meshcheryakova E.E., Lyapishev K.M., Falina I.V., Kononenko N.A., Shkirskaya S.A., Timofeev S.V. Properties of Perfluorinated Sulfonic Acid Membranes with Zirconium Hydrogen Phosphate Nanoparticles and Polyvinylidene Fluoride. *Kolloidnyj zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(6):818–832. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0023291226060059

© Meshcheryakova E.E., Lyapishev K.M., Falina I.V., Kononenko N.A., Shkirskaya S.A., Timofeev S.V., 2026




## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембраной представляют собой перспективную экологически чистую альтернативу двигателю внутреннего сгорания на углеводородном топливе для производства транспортных средств, летательных аппаратов и других мобильных источников питания благодаря уникальной совокупности преимуществ: высокой плотности тока и удельной мощности, низкой рабочей температуре. Одним из основных компонентов мембранно-электродного блока (МЭБ) такого ТЭ является протонпроводящая мембрана типа Nafion на основе перфторсульфокислоты. Выбор данного полимера обусловлен его выдающейся химической, механической и термической стабильностью и высокой протонной проводимостью в набухшем состоянии [1]. Однако из-за таких недостатков мембраны на основе перфторсульфокислот, как низкая проводимость в условиях ограниченной влажности, высокая стоимость и снижение характеристик при температурах выше 80°C, внимание исследователей направлено на разработку полимерных композитных протонообменных мембран, содержащих органические и неорганические добавки [2].

Для повышения протонной проводимости перфторированных мембран применяется их модификация путем введения различных добавок, например, оксидов кремния, титана, циркония [3, 4], неорганических гетерополисоединений [5], фосфатов циркония [6], ионных жидкостей [7], металлоорганических каркасов [8] и углеродных материалов [9]. Так, в работе [10] показано увеличение влагосодержания и протонной проводимости композитов, содержащих от 2.5 до 5% кислого фосфата циркония (КФЦ) по сравнению с исходной мембраной, а также снижение кроссовера топлива и повышение удельной мощности МЭБ. Кроме того, для поддержания протонной проводимости прибегают к изменению структуры полимера (перфторированные мембраны с короткими боковыми цепями и нефторированные полимеры) [11, 12].

При эксплуатации МЭБ в составе ТЭ основная и боковые цепи, а также концевые группы перфторсульфокислоты подвергается окислительной деструкции генерируемыми в электродных реакциях пероксидными и гидропероксидными радикалами [13]. Химическая стабильность протонообменных мембран является одним из ключевых факторов для обеспечения долговечности ТЭ. Для улучшения химической стабильности широко используется модифицирование мембран антиоксидантными добавками, используемыми в пищевой и фармацевтической промышленностях в качестве поглотителей свободных радикалов [14, 15], а также бипиридином и бензохиноном [16], гетерополикислотами [17]. Наиболее эффективными ловушками радикалов являются ионы переходных металлов церия, циркония, иттрия или их оксиды [18–24]. В то же время химическая стабильность протонообменной мембраны зависит от ее газопроницаемости, поскольку образование пероксидных и гидропероксидных радикалов происходит при попадании кислорода через мембрану в анодную область [25].

Механическая устойчивость мембраны оказывает значительное влияние на функционирование МЭБ в ТЭ. Для улучшения механических характеристик мембран применяют введение неорганических допантов с высокоорганизованной структурой (металлоорганические каркасы, глины, цеолиты) [26]. Однако более простым, дешевым и эффективным является модифицирование перфторсульфополимера другими инертными полимерами, например, политетрафторэтиленом, гексафторпропиленом, поливинилиденфторидом (ПВДФ) и их сополимерами [27, 28]. Введение инертных полимеров приводит к снижению влагосодержания мембран и, как следствие, их газопроницаемости, поскольку перенос газов в полимерных мембранах происходит главным образом через

транспортные каналы. Установлено, что мембрана, изготовленная на основе полувзаимнопроникающих полимерных цепей Nafion и ПВДФ, демонстрирует увеличение прочности на разрыв более чем в 2 раза по сравнению с исходной Nafion, а также значительную проводимость вплоть до 120°C [29].

Недавние исследования показывают, что комбинированный подход к получению гибридных мембран, модифицированных одновременно инертным полимером и неорганическим допантом, является оптимальным для достижения всей совокупности требуемых характеристик мембраны [30, 31]. По данным работы [32], мембрана, полученная введением в полистиролсульфкислоту наночастиц кремния от 30 до 60% и 10% сополимера ПВДФ с гексафторпропиленом (ПВДФ–ГФП, Ф-26), демонстрирует стабильное влагосодержание и протонную проводимость, высокую механическую прочность и термическую стабильность. МЭБ с мембраной, содержащей 50% допанта, показал плотность мощности свыше 1 Вт/см$^2$ при низком значении газопроницаемости. Таким образом, несмотря на многообразие модификаторов и подходов к модифицированию материалов для ТЭ, наиболее перспективным является подход, сочетающий использование инертного полимерного модификатора для механической прочности и низкой газопроницаемости с неорганическими допантами для улучшения протонной проводимости и подавления окислительной деградации в условиях эксплуатации ТЭ. Однако влияние на транспортные характеристики перфторированной сульфокатионитовой мембраны одновременного присутствия в ней двух модификаторов, действие которых противоположно, в литературе не описано.

Целью данной работы является исследование совместного влияния инертного фторполимера ПВДФ и наночастиц КФЦ в перфторированной сульфокатионитовой мембране на ее механические и структурные характеристики, а также транспортные свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объекты исследования*

В качестве объектов исследования выступала серия лабораторных образцов поливных перфторированных катионообменных мембран, модифицированных только КФЦ, только инертным фторполимером ПВДФ марки Ф-2М (АО «Пластполимер») и одновременно КФЦ и ПВДФ, которая была изготовлена в АО «Пластполимер». На основании предварительного исследования влияния содержания каждого компонента на транспортные свойства перфторированной мембраны [33, 34] был выбран диапазон варьирования содержания добавок таким образом, чтобы охватить окрестности интересующих интервалов содержания по каждому модификатору (15–25% ПВДФ, 4–8% КФЦ), но при этом необоснованно не наращивать количество экспериментальных исследований. Модифицирование поливных мембран осуществлялось путем смешения растворов полимера ЛФ-4СК и ПВДФ в диметилформамиде (ДМФА) и прекурсора КФЦ (цирконилхлорида $ZrOCl_2$) в заданном соотношении, последующей отливки пленки, высушивания образца до полного испарения растворителя и осаждения неорганической фазы путем обработки образца фосфорной кислотой. Содержание КФЦ и ПВДФ приведено в расчете на общую массу сухой мембраны и соответствует номинальному составу исходной формовочной композиции. Образование кристаллической фазы КФЦ в мембранах, полученных по аналогичной методике, ранее подтверждено рентгенофлуоресцентным анализом [34]. Фактическое содержание КФЦ в готовых мембранах после стадии осаждения не определяли; приведенные значения соответствуют номинальному составу формовочной композиции. Поэтому зависимости от содержания КФЦ далее обсуждаются в терминах номинальной загрузки. Перечень образцов и их физико-химические характеристики представлены в табл. 1. В маркировке образца символом Zr указано содержание КФЦ в процентах, а символом P – содержание ПВДФ.

### *Методы исследования*

Обменную емкость ($Q$, ммоль/г$_{наб}$) рассчитывали титрованием остатка щелочи исходной концентрации 0.05 моль/л после ее контакта с образцом мембраны в $H^+$-форме в течение 48 ч. Влагосодержание ($W$, %) образцов определялось методом воздушно-тепловой сушки. Толщину набухшей мембраны ($l$, мкм) измеряли микрометром Inforce с точностью до 1 мкм.

Диффузионную проницаемость ($P$, м$^2$/с) мембран определяли в непроточной двухкамерной ячейке с платинированными платиновыми электродами с вертикально закрепленной мембраной между двумя камерами, заполненными дистиллированной водой и раствором соляной кислоты определенной концентрации. Регистрацию прироста концентрации электролита в камере с водой осуществляли кондуктометрически измерителем иммитанса Е7–21 (МНИПИ, Минск, Беларусь) при постоянном перемешивании растворов со скоростью 600 об/мин. Концентрационные зависимости удельной электропроводности (к, См/м) образцов мембран, приведенных в равновесие с растворами соляной кислоты, рассчитывались из данных об их сопротивлении, измеренном ртутно-контактным методом, которое определялось как активная часть импеданса ячейки с мембраной. Методики определения диффузионной проницаемости и удельной электропроводности мембран в растворах электролитов детально описаны в [35].

Определение удельной электропроводности при различной температуре в диапазоне $T$ = 40–90°C и фиксированной относительной влажности $RH$ = 30% проводили в климатической камере КТВХ–74–70/100 (Смоленское СКТБ СПУ, Россия). Перед измерением образцы в $H^+$-форме, отмытые дистиллированной водой и высушенные на воздухе, подвергались прессованию между листами углеродной бумаги и помещались в ячейку с электродами из перфорированного титана.

**Таблица 1.** Основные характеристики мембран, модифицированных КФЦ и ПВДФ
**Table 1.** Main characteristics of membranes modified with ZrHP and PVDF

| № | Мембрана | Содержание КФЦ, масс. % | Содержание ПВДФ, масс. % | $l$, мкм | $\Delta l$, % | $W$, % | $Q$, ммоль/$г_{наб}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Zr0P0 | 0 | 0 | 39 ± 1 | 29 | 35.0 | 0.63 ± 0.01 |
| 2 | Zr4P0 | 4 | 0 | 58 ± 1 | 43 | 35.4 | 0.60 ± 0.03 |
| 3 | Zr0P10 | 0 | 10 | 54 ± 1 | 27 | 28.7 | 0.58 ± 0.02 |
| 4 | Zr0P15 | 0 | 15 | 53 ± 2 | 25 | 26.7 | 0.54 ± 0.01 |
| 5 | Zr0P20 | 0 | 20 | 53 ± 2 | 22 | 25.8 | 0.56 ± 0.03 |
| 6 | Zr0P25 | 0 | 25 | 59 ± 1 | 20 | 25.5 | 0.52 ± 0.01 |
| 7 | Zr0P30 | 0 | 30 | 66 ± 1 | 20 | 24.7 | 0.50 ± 0.01 |
| 8 | Zr4P15 | 4 | 15 | 53 ± 1 | 26 | 31.0 | 0.47 ± 0.02 |
| 9 | Zr4P20 | 4 | 20 | 97 ± 2 | 19 | 33.0 | 0.53 ± 0.01 |
| 10 | Zr6P15 | 6 | 15 | 65 ± 1 | 25 | 28.8 | 0.49 ± 0.02 |
| 11 | Zr6P20 | 6 | 20 | 44 ± 1 | 22 | 31.9 | 0.49 ± 0.01 |
| 12 | Zr6P25 | 6 | 25 | 58 ± 1 | 21 | 27.9 | 0.48 ± 0.01 |
| 13 | Zr8P20 | 8 | 20 | 63 ± 1 | 20 | 32.0 | 0.46 ± 0.02 |
| 14 | Zr8P25 | 8 | 25 | 71 ± 1 | 19 | 27.5 | 0.46 ± 0.01 |

Прессование осуществлялось гидравлическим прессом с нагревом Carver 4120 (США). Регистрация сопротивления осуществлялась при помощи потенциостата-гальваностата P-45X (Electrochemical Instruments, Черноголовка, Россия). Образцы выдерживали в контакте с заданной средой в течение не менее 6 часов, далее значения сопротивления измеряли не менее 3 раз с интервалом 30 мин до получения воспроизводимых значений.

Получение кривых распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор осуществлялось методом контактной эталонной порометрии, который детально описан в работе [36].

Прочность и относительное удлинение единичного образца мембраны в воздушно-сухом состоянии при разрыве определяли в АО «Пластполимер» с помощью лабораторной испытательной машины при скорости растяжения 5 мм/мин при 25°C, размер области образцов, подвергавшейся растяжению, составлял 50×10 мм.

Оптические изображения поверхности образцов мембран были получены с использованием микроскопа Альтами БИО-2 (ООО «Альтами», Санкт-Петербург, Россия).

Испытания единичного МЭБ водородно-воздушного ТЭ проводили при 25°C, 100% влажности газов (газы подавали без избыточного давления), скорость потока воздуха составляла 36 л/ч, водорода – 20 л/ч, азота – 8 л/ч, Pt/C катализатор марки РМ-40 (ООО «Прометей РД», Ростов-на-Дону), 0.4 мг Pt $см^{-2}$, содержание иономера 12.5% от массы катализатора. Методика испытаний детально описана в [37]. Спектры электрохимического импеданса измеряли в потенциостатическом режиме при амплитуде переменного сигнала 30 мВ в диапазоне частот 100 кГц–0.5 Гц при внешней поляризации системы 0.5 В. Проницаемость образцов по водороду в токовом эквиваленте оценивалась на основании измерения плотности тока кроссовера водорода ($i_{сг}$, мА/$см^2$) методом вольтамперометрии со ступенчатой разверткой потенциала в диапазоне 25–400 мВ. Плотность тока кроссовера водорода определялась как отсечка на ось ординат касательной к плато предельного тока.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Физико-химические характеристики мембран*

В табл. 1 представлены физико-химические характеристики мембран: обменная емкость в расчете на набухшую мембрану ($Q$, ммоль/$г_{наб}$), влагосодержание ($W$, %), толщина мембран ($l$, мкм) и ее изменение после набухания ($\Delta l$, %). Как видно из таблицы, добавление ПВДФ в мембрану приводит к закономерному уменьшению ее обменной емкости по сравнению с немодифицированным образцом. При этом толщина мембран после их набухания изменяется меньше даже при введении гидрофильного допанта КФЦ, что является позитивным эффектом для МЭБ, работающего в режиме «старт–стоп». Изменение механических характеристик мембран разного состава: относительного удлинения ($E$, %) и прочности на разрыв ($P$, МПа) показано на рис. 1. При построении данных зависимостей было использовано допущение о монотонном изменении свойств мембран в данном диапазоне содержания КФЦ. Как видно из рисунка, при введении ПВДФ наблюдается закономерное увеличение относительного удлинения и прочности на разрыв. Пленка чистого ПВДФ близкой толщины, полученная методом полива из раствора

в ДМФА, имеет прочность на разрыв 46.3 МПа и относительное удлинение 460%. Введение ПВДФ приводит к закономерному увеличению предела прочности образцов, а добавление неорганической фазы вызывает ее некоторое снижение, что типично для композитов полимер–неорганическая фаза, однако первый эффект преобладает и при одновременном увеличении содержания обоих допантов предел прочности также возрастает по сравнению с образцом Zr0P0. Введение модификаторов оказывает одинаковое влияние на величину относительного удлинения при разрыве, которое существенно снижается при добавлении даже небольших количеств ПВДФ и КФЦ. Авторы [38] объясняют такое снижение механической прочности при увеличении содержания неорганического допанта оксида кремния возрастанием осмотического давления внутри мембраны, которое также деформирует полимер и уменьшает механическую прочность материала.

### *Диффузионная проницаемость мембран*

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран в растворе соляной кислоты, которые для всех исследованных образцов имеют возрастающий характер. Видно, что для образцов, модифицированных только ПВДФ (рис. 2а), диффузионная проницаемость уменьшается примерно в 1.5 раза при введении 10% модификатора и не зависит от его содержания. Одновременное модифицирование двумя компонентами, действие которых противоположно, оказывает сложное влияние на транспортные характеристики мембраны (рис. 2б). Для мембран, содержащих 15 и 20% ПВДФ, введение 4 и 6% КФЦ не оказывает влияния на диффузионную проницаемость. Увеличение содержания КФЦ до 8% для образца, содержащего также 20% ПВДФ, приводит к уменьшению диффузионной проницаемости на 35–50% во всем диапазоне концентраций. Для образца с содержанием 25% ПВДФ введение 6 и 8% КФЦ приводит к снижению диффузионной проницаемости в данном интервале концентраций в среднем на 28 и 50% соответственно, то есть становится значимым эффект препятствия. Если представить перфторированную мембрану как микрогетерогенную структуру, состоящую из фаз геля и внутреннего равновесного раствора, идентичного по свойствам раствору за пределами мембраны, то наиболее вероятно, что гидрофильный допант КФЦ располагается в транспортных каналах мембраны, вытесняя внутренний равновесный раствор. В результате не только уменьшается количество коионов в мембране, перенос которых лимитирует диффузию электролита, но и возрастает извилистость пути переноса электролита по диффузионному механизму.

### *Удельная электропроводность в растворах соляной кислоты*

Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворах соляной кислоты представлены на рис. 3.

Электропроводность мембран, модифицированных ПВДФ, как и диффузионная проницаемость, меньше в 1.5–3 раза по сравнению с немодифицированной мембраной, что обусловлено снижением как обменной емкости, так и влагосодержания образцов. В растворе соляной кислоты помимо переноса в фазе геля появляется транспорт по внутреннему равновесному раствору, вклад которого может быть существенным при высоких концентрациях электролита. По обсужденным выше причинам содержание внутреннего равновесного раствора в модифицированных мембранах ниже, чем в исходной, поэтому проводимость в растворе кислоты для них меньше. При введении КФЦ

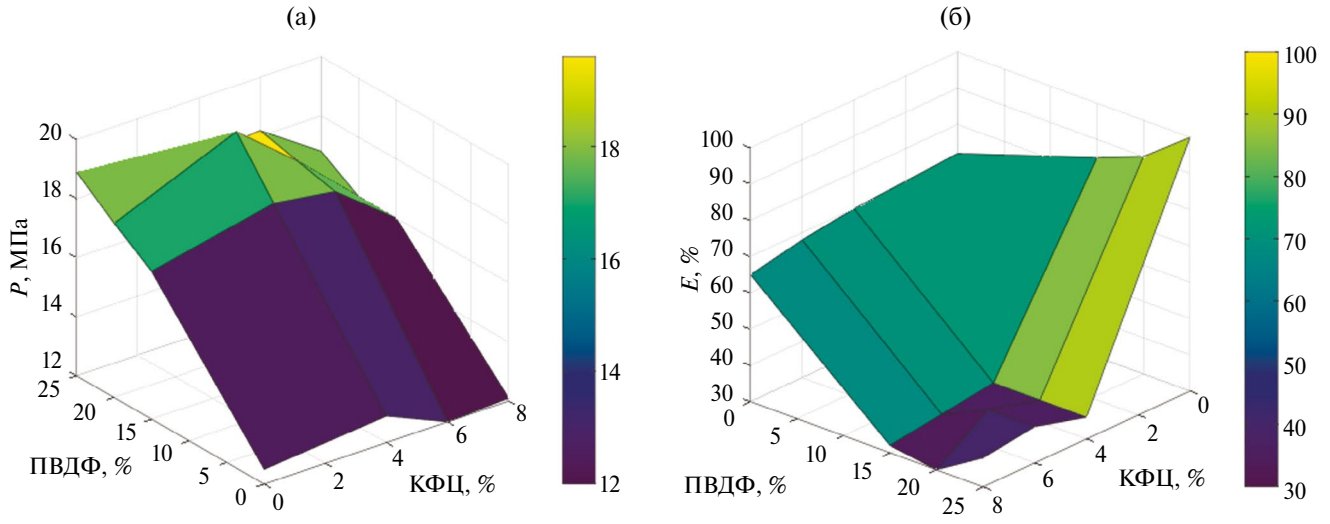



**Рис. 1.** Зависимость прочности (а) и деформации (б) при разрыве от массового содержания допантов в мембране
**Fig. 1.** Dependence of strength (a) and deformation (б) at break on the mass content of dopants in the membranes

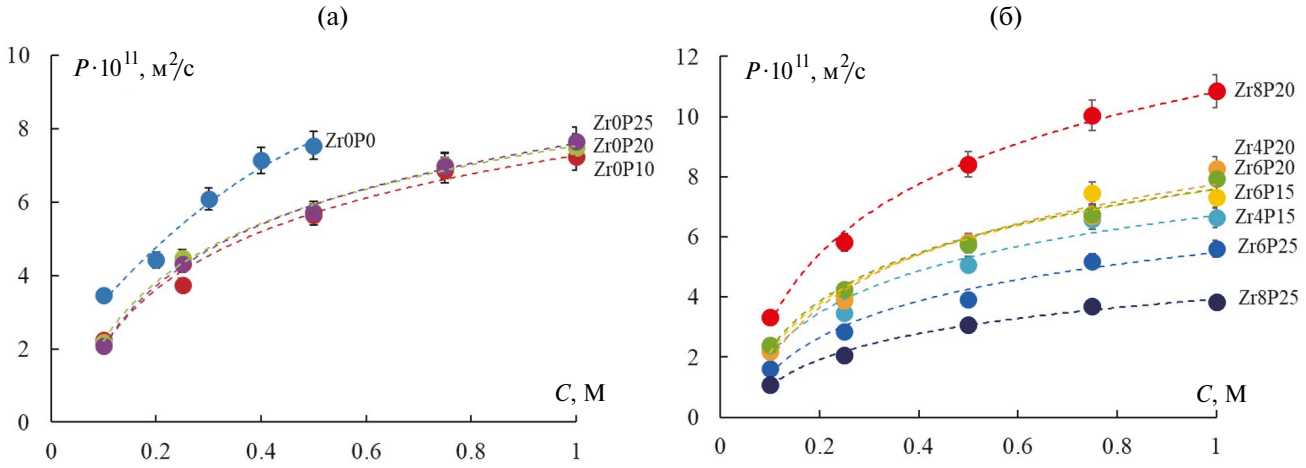



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости диффузионной проницаемости мембран, модифицированных только ПВДФ (а) и одновременно КФЦ и ПВДФ (б) в растворах соляной кислоты

**Fig. 2.** Concentration dependences of the diffusion permeability of membranes modified only with PVDF (a) and simultaneously with ZrHP and PVDF (б) in hydrochloric acid solutions

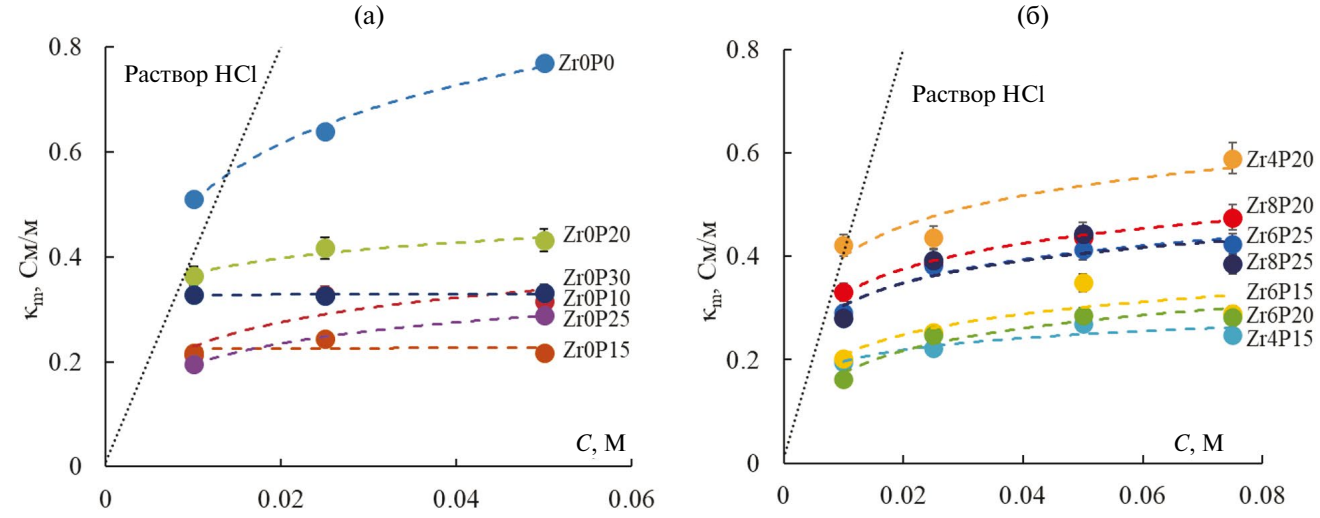



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран, модифицированных ПВДФ (а) и одновременно ПВДФ и КФЦ (б), в растворе соляной кислоты

**Fig. 3.** Concentration dependences of the specific electrical conductivity of membranes modified with PVDF (a) and simultaneously with PVDF and ZrHP (б) in a hydrochloric acid solution

наблюдается некоторое увеличение удельной электропроводности для мембран, модифицированных 25% ПВДФ, однако ее значение не превышает 0.5 См/м.

### *Удельная электропроводность в условиях пониженной влажности и повышенной температуры*

Изучена удельная электропроводность мембран при ограниченной влажности $RH = 30\%$ в диапазоне температур 40–90°C (рис. 4). Она также зависит от содержания допантов сложным образом. Закономерно, электропроводность мембран с добавлением только ПВДФ имеет наименьшее значение. Добавление КФЦ в количестве 6–8% приводит к возрастанию проводимости мембран с содержанием ПВДФ 15–20% в 3–4 раза, а для образца 25% – менее чем в 2 раза. При низкой влажности проводимость мембран обеспечивается переносом протонов в двойном электрическом слое (ДЭС) в поре мембраны и на поверхности наночастиц (для модифицированных КФЦ мембран). Кроме того, КФЦ является гидрофильным допантом и удерживает дополнительные молекулы воды, необходимые для переноса протона.

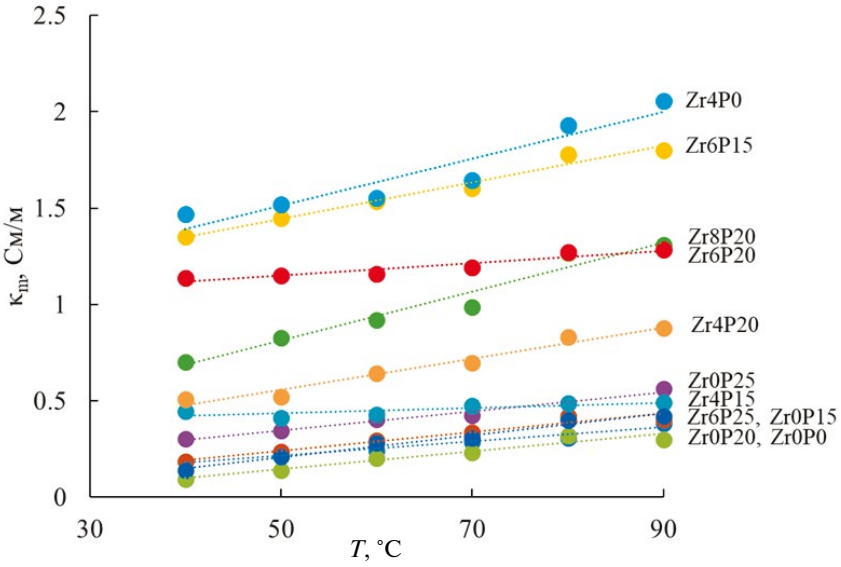



**Рис. 4.** Значения удельной электропроводности мембран при различной температуре и относительной влажности $RH = 30\%$

**Fig. 4.** Values of specific electrical conductivity of membranes at different temperatures and relative humidity $RH = 30\%$

На основе температурных зависимостей удельной электропроводности при $RH = 30\%$, представленных в аррениусовских координатах, рассчитаны значения энергии активации электропроводности мембран, значения которых приведены на рис. 5. При увеличении содержания ПВДФ в образцах, не содержащих КФЦ, наблюдается закономерное увеличение энергии активации. При введении КФЦ в количестве 4–8% наблюдается снижение энергии активации в 2–4 раза как из-за появления дополнительных переносчиков тока, так и возможного увеличения подвижности протона из-за возрастания степени набухания мембран благодаря присутствию гидрофильного допанта. Следует отметить, что при содержании КФЦ 4–6% закономерность возрастания энергии активации с увеличением содержания фторопласта сохраняется, в то время как количества 8% КФЦ достаточно для компенсации влияния фторопласта на величину энергии активации электропроводности в исследованном диапазоне составов. Транспорт протона осуществляется по трем различным механизмам: экипажный (миграционный), эстафетный (механизм Гротгуса) и поверхностный, соответствующий перескоку протона между соседними сульфогруппами [39]. Вклад каждого механизма зависит от влагосодержания мембраны, подвижности боковых цепей и концентрации переносчиков тока. Так, при высоких значениях влагосодержания преобладает эстафетный механизм [39, 40], однако при уменьшении влагосодержания отмечается преобладание миграционного механизма над эстафетным [39], а также существенное увеличение энергии активации электропроводности [41]. В условиях эксперимента при относительной влажности $RH = 30\%$, вероятно, наиболее значимым механизмом будет поверхностный перенос протона. Наблюдаемое увеличение энергии активации при увеличении содержания ПВДФ связано с увеличением длины перескока между фиксированными группами. В то же время при введении КФЦ увеличивается концентрация протона.

*Характеристики пористой структуры мембран*

Состояние воды в образцах исследовали методом эталонной контактной порометрии (рис. 6). Из порометрических кривых были рассчитаны структурные характеристики перфторированных мембран (табл. 2): максимальная пористость ($V_0$, см$^3$/г) как суммарный объем воды в образце, удельная площадь внутренней поверхности ($S$, м$^2$/г), а также доля так называемых гелевых микро- и мезопор в общем объеме пор мембраны (параметр $V_{гель}/V_0$), качественно характеризующая селективность мембраны. Условная граница между макро- и мезопорами проводилась при $r = 25$ нм. Показано, что введение ПВДФ в перфторированную мембрану приводит к немонотонному изменению максимальной пористости, однако площадь внутренней удельной поверхности монотонно уменьшается примерно на 15% при увеличении содержания ПВДФ до 30%. Совместное присутствие ПВДФ и КФЦ приводит к снижению максимального влагосодержания, и наименьший общий объем воды в мембране среди трехкомпонентных образцов наблюдается для образца Zr8P25. Этот эффект связан с ограничением набухания мембран из-за присутствия жесткого инертного фторполимера и вытеснения свободной воды из кластерных участков мембраны наночастицами КФЦ. В результате уменьшения максимального влагосодержания из-за увеличения содержания обоих модификаторов наблюдается рост параметра $V_{гель}/V_0$, и для

всех образцов с содержанием КФЦ более 4% значение параметра $V_{гель}/V_0$ составляет более 0.81. Это свидетельствует о большей доле гелевой фазы и уменьшении межгелевого раствора, а следовательно, возрастании их селективности, что согласуется с наименьшим значением диффузионной проницаемости, наблюдаемым для этих образцов (рис. 2б). По мере увеличения содержания обоих модификаторов уменьшается доля внутренней удельной поверхности.

Обобщая полученные результаты, можно заключить об отсутствии монотонности в изменении как электротранспортных свойств, так и структурных характеристик мембран, содержащих только ПВДФ или ПВДФ вместе с наночастицами КФЦ. В то же время

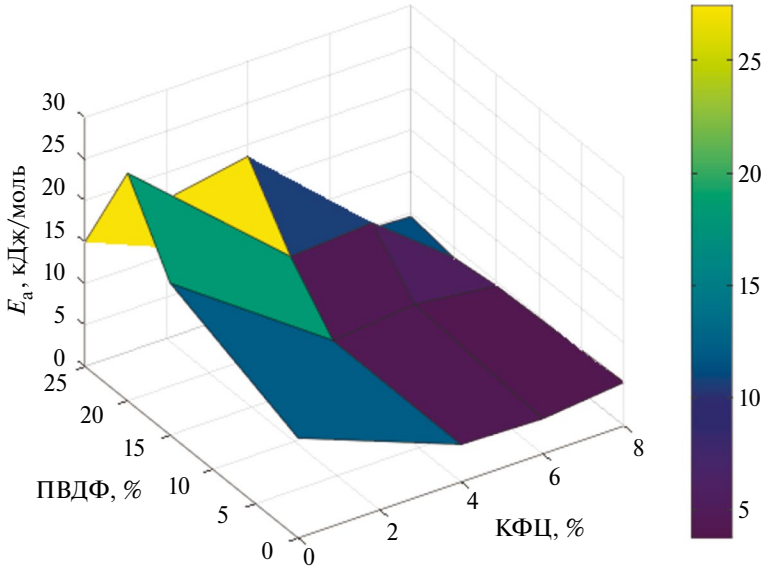



**Рис. 5.** Энергия активации электропроводности мембран различного состава при относительной влажности $RH = 30\%$
**Fig. 5.** Activation energy of electrical conductivity of membranes of different compositions at relative humidity $RH = 30\%$

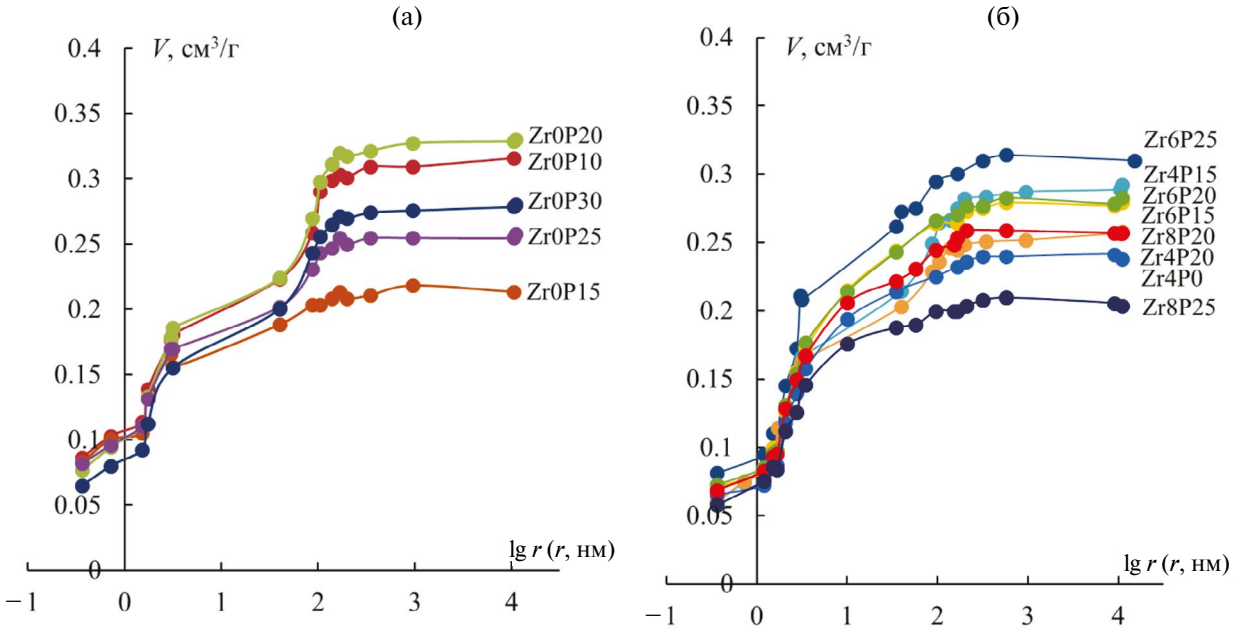



**Рис. 6.** Интегральные кривые распределения воды по эффективным радиусам пор в мембране МФ-4СК с разным содержанием ПВДФ (а) и ПВДФ с КФЦ (б)
**Fig. 6**. Integral curves of water distribution by effective pore radii in the MF-4SK membrane with different PVDF contents (a) and PVDF with ZrHP (б)

при модифицировании мембраны таким же способом более пластичным фторполимером Ф-26 (сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена) удельная электропроводность, диффузионная проницаемость и структурные характеристики полученных образцов изменялись монотонно [33]. Подобный эффект отмечался в изменении электроосмотической проницаемости модифицированных мембран [42]. В связи с этим были получены оптические изображения немодифицированной и модифицированных разными фторполимерами Ф-26 (25%) и ПВДФ (30%) поливных мембраны (рис. 7). Для немодифицированной и модифицированной относительно «мягким» фторполимером мембраны изображения достаточно однородные, в то время как на изображении образца, содержащего ПВДФ, отчетливо видны крупные неоднородности, которые отсутствуют на рис. 7а и 7б. Можно предположить, что из-за высокой гидрофобности и жесткости ПВДФ происходит фазовое разделение перфторсульфокислоты и ПВДФ с образованием гетерогенной микроструктуры.

*Характеристики МЭБ с исследованными мембранами*

Исследованы характеристики МЭБ с наиболее перспективными образцами мембран, модифицированных одновременно ПВДФ и КФЦ (рис. 8), выбор которых был осуществлен на основании совокупности транспортных и структурных свойств (высокие влагосодержание и электропроводность и низкая

**Таблица 2.** Характеристики пористой структуры мембран МФ-4СК с различным содержанием ПВДФ и КФЦ
**Table 2.** Characteristics of the porous structure of MF-4SK membranes with different contents of PVDF and ZrHP

| Мембрана | $V_0 \pm 0.01$, см$^3$/г | $S$, м$^2$/г | $V_{гель}/V_0$ |
|---|---|---|---|
| Zr4P0 | 0.31 | 324 | 0.77 |
| Zr0P0 | 0.31 | 295 | 0.69 |
| Zr0P20 | 0.33 | 288 | 0.65 |
| Zr0P25 | 0.25 | 280 | 0.74 |
| Zr0P30 | 0.30 | 246 | 0.61 |
| Zr4P15 | 0.30 | 270 | 0.69 |
| Zr4P20 | 0.26 | 334 | 0.74 |
| Zr6P15 | 0.28 | 308 | 0.82 |
| Zr6P20 | 0.28 | 276 | 0.83 |
| Zr6P25 | 0.24 | 279 | 0.84 |
| Zr8P20 | 0.26 | 265 | 0.81 |
| Zr8P25 | 0.21 | 264 | 0.91 |

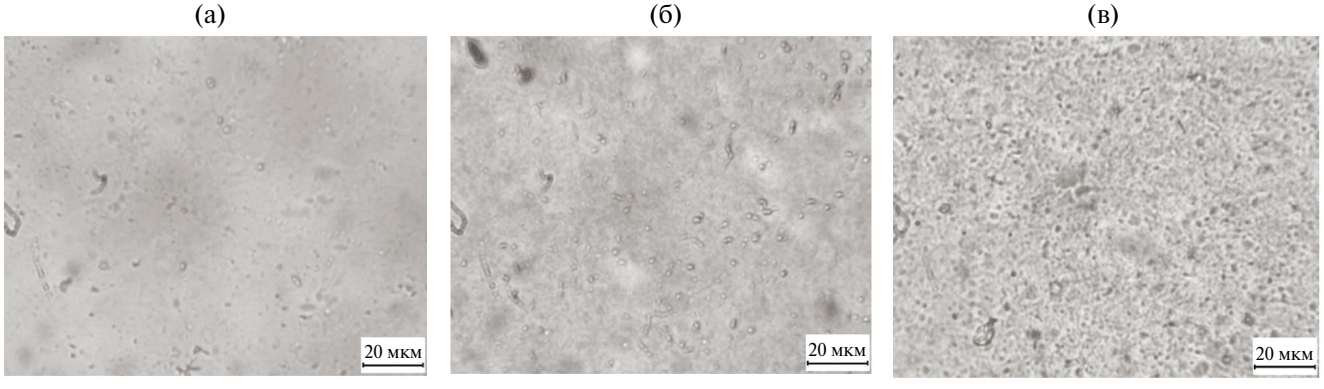



**Рис. 7.** Изображение поверхности мембраны Zr0P0 (а), мембраны, содержащей инертный фторполимер Ф-26, (б) и Zr0P30 (в), полученные с помощью оптического микроскопа при увеличении X100

**Fig. 7.** Image of the membrane surface Zr0P0 (а), membrane containing the inert fluoropolymer F-26, (б) and Zr0P30 (в) obtained using an optical microscope at magnification X100

диффузионная проницаемость). Данный набор образцов позволяет оценить влияние каждого допанта при фиксированном содержании второго. Сопротивление МЭБ, определенное из спектров электрохимического импеданса МЭБ, изменяется в диапазоне 0.1–0.2 Ом. Среди исследованных образцов мембран для Zr8P20 наблюдалось наиболее низкое измеренное значение максимальной мощности; статистическая значимость различий не оценивалась. Наиболее значимым является увеличение рабочей плотности тока для МЭБ с модифицированными мембранами при низких потенциалах, в то время как для исходной мембраны при потенциалах менее 400 мВ наблюдается предельное состояние, характерное для «затопления» катода. Для модифицированных КФЦ образцов такой эффект отсутствует, что может быть связано с эффективным перераспределением воды в объеме мембраны благодаря гидрофильности допанта.

Выполнена оценка газопроницаемости мембран в составе МЭБ электрохимическим методом. Закономерности в изменении газопроницаемости (плотности тока кроссовера водорода) и диффузионного потока качественно согласуются: газопроницаемость образцов с одинаковым содержанием ПВДФ 20% существенно возрастает при добавлении КФЦ более 4% (табл. 3). Следует отметить, что при анализе влияния одновременного изменения содержания и ПВДФ, и КФЦ согласие в результатах диффузионных экспериментов отсутствует, что обусловлено его качественным, а не количественным характером. Качественное согласие в закономерностях изменения диффузионной проницаемости по отношению к электролитам и проницаемости к водороду ранее отмечалось в [43] и связано с тем, что перенос газов через мембрану осуществляется преимущественно по гидрофильным каналам.

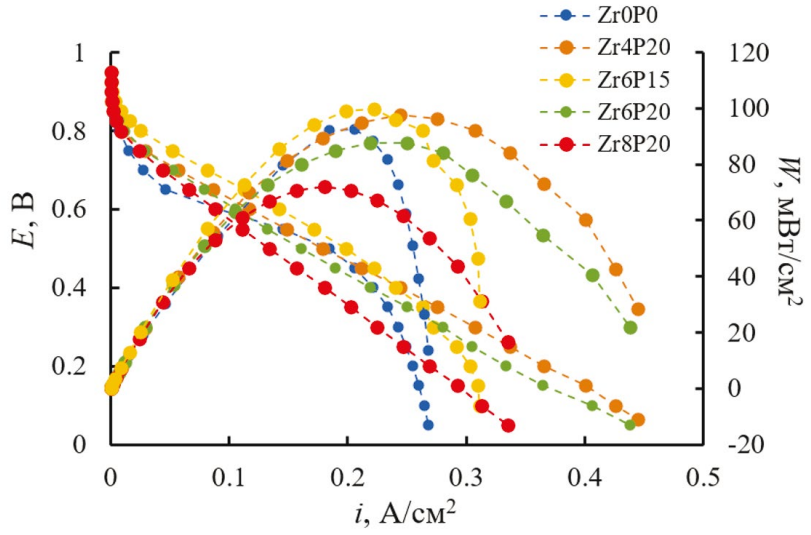



**Рис. 8.** Вольтамперные и мощностные кривые для МЭБ с мембранами, модифицированными одновременно ПВДФ и КФЦ

**Fig. 8.** Current-voltage and power curves for MEA with membranes modified simultaneously with PVDF and ZrHP

**Таблица 3.** Значения плотности тока кроссовера водорода и диффузионного потока соляной кислоты для мембран, модифицированных одновременно ПВДФ и КФЦ

**Table 3.** Density of hydrogen crossover current and HCl diffusion flux values for membranes modified simultaneously with PVDF and ZrHP

| Образец | $i_{cr}$, мА/см$^2$ | $j\times10^5$, моль м$^{-2}$с$^{-1}$ 0.1 М |
|---|---|---|
| Zr0P0 | 0.31±0.02 | 3.20 |
| Zr6P15 | 0.06±0.01 | 3.50 |
| Zr4P20 | 0.10±0.02 | 2.25 |
| Zr6P20 | 5.30±0.12 | 5.55 |
| Zr8P20 | 4.44 ±0.35 | 5.33 |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы структурные и транспортные характеристики перфторированных сульфокатионитовых мембран, содержащих одновременно два допанта с противоположно направленным действием по отношению к транспортным свойствам: КФЦ и инертный фторполимер (ПВДФ). Введение ПВДФ приводит к увеличению предела прочности образцов, которое доминирует над снижением прочности при добавлении КФЦ, однако введение обоих допантов оказывает одинаковое влияние на величину относительного удлинения при разрыве, которое существенно снижается при добавлении даже небольших количеств ПВДФ и КФЦ. Удельная электропроводность и диффузионная проницаемость мембран, модифицированных ПВДФ, в растворе соляной кислоты, меньше в 1.5–3 раза по сравнению с немодифицированной мембраной, что обусловлено снижением как обменной емкости, так и влагосодержания образцов. Обнаружено возрастание проводимости мембран с различным содержанием ПВДФ в условиях ограниченной влажности и повышенной температуры при введении КФЦ благодаря его гидрофильности и появлению дополнительных переносчиков тока. В результате наблюдается существенное снижение энергии активации электропроводности, независимо от присутствия ПВДФ.

На основании данных о распределении воды по эффективным радиусам пор мембран, содержащих только ПВДФ или ПВДФ вместе с наночастицами КФЦ, обнаружено отсутствие монотонности в изменении таких характеристик пористой структуры как общая пористость, площадь внутренней удельной поверхности, доля гелевых пор. Оптические изображения поверхности позволяют предположить формирование гетерогенной структуры ПВДФ-содержащих мембран, связанной с возможным фазовым разделением ПВДФ и перфторсульфополимера. На основании транспортных характеристик можно предположить преимущественную локализацию КФЦ в гидрофильных областях мембраны. По результатам испытания мембран в единичном МЭБ водородно-воздушного ТЭ обнаружено, что введение КФЦ приводит к эффективному перераспределению воды в объеме мембраны при работе ТЭ при высоких плотностях тока благодаря гидрофильности допанта, независимо от присутствия ПВДФ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES


1. Maiti T.K., Singh J., Dixit P. et al. Advances in perfluorosulfonic acid-based proton exchange membranes for fuel cell applications: A review. *Chem. Eng. J. Adv.* 2022. Vol. 12. P. 100372. https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100372
2. Karimi M.A., Mohammadi F., Hooshyari K. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2019. Vol 44. no. 54. Pp. 28919–28938. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.096
3. Safronova E.Y., Shalimov A.S., Volkov V.I. et al. Mechanism of ion transport in hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated sulfonation-exchange membranes and acid zirconium phosphate nanoparticles. *Polym. Sci. Ser. A*. 2013. Vol. 55. no. 11. Pp. 666–673. https://doi.org/10.1134/S0965545X13110059
4. Ahmed T.M., Othmanb A.A., Shamayleh A. et al. Water management and conductivity studies in novel polymer zirconium-based membranes for PEM fuel cells. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2025. Vol. 11. P. 101081. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.101081
5. Safronova E.Y., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Synthesis and characterization of MF-4SK+$SiO_2$ hybrid membranes modified with tungstophosphoric heteropolyacid. *Russ. J. Inorg. Chem*. 2010. Vol. 55. no. 1. Pp. 13–17. https://doi.org/10.1134/S0036023610010031
6. Bauer F., Willert-Porada M. Characterisation of zirconium and titanium phosphates and direct methanol fuel cell (DMFC) performance of functionally graded Nafion® composite membranes prepared out of them. *J. Power Sources*. 2005. Vol. 145. no. 2. Pp. 101–107. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.063
7. Al-Othman A., Nancarrow P., Tawalbeh M. et al. Novel composite membrane based on zirconium phosphate-ionic liquids for high temperature PEM fuel cells *Int. J. Hydrog. Energy.* 2021. Vol. 46. no. 8. Pp. 6100–6109. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.112
8. Shubo Wang, Guohan Yan, Xiaowen Kang et al. Bio-metal organic framework functionalized nanofibers as efficient proton-conducting for proton exchange membrane. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2024. Vol. 87. Pp. 1347–1355. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.09.103
9. Vinothkannan M., Ae Rhan Kim, Dong Jin Yoo. Potential carbon nanomaterials as additives for state-of-the-art Nafion electrolyte in proton-exchange membrane fuel cells: a concise review. *RSC Adv*. 2021. Vol.11. no. 30. Pp. 18351–18370. https://doi.org/10.1039/d1ra00685a
10. Sigwadi R., Dhlamini M.S., Mokrani T. et al. The proton conductivity and mechanical properties of Nafion®/ZrP nanocomposite membrane. *Heliyon*. 2019. Vol. 5. no. 8. P. e02240. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02240
11. Primachenko O.N., Marinenko E.A., Odinokov A.S. et al. State of the art and prospects in the development of proton-conducting perfluorinated membranes with short side chains: A review. *Polym. Adv. Technol.* 2021. Vol. 32. no. 4. Pp. 1386–1408. https://doi.org/10.1002/pat.5191

12. Hien Nguyen, Lombeck F., Schwarz C. et al. Hydrocarbon-based Pemion™ proton exchange membrane fuel cells with state-of-the-art performance. *Sustainable Energy Fuels*. 2021. Vol. 5. no. 14. Pp. 3687–3699. https://doi.org/10.1039/d1se00556a
13. Zatoń M., Rozière J., Jones D.J. et al. Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review. *Sustainable Energy Fuels*. 2017. Vol. 1 no. 3. Pp. 409–438. https://doi.org/10.1039/c7se00038c
14. Xianghui Yu, Shuxing Bai, Qinzhu Li et al. Performance optimization by antioxidant strategies for proton exchange membrane fuel cells: Recent progress and future. *EnergyChem*. 2025. Vol. 7. no. 1. P. 100142. https://doi.org/10.1016/j.enchem.2024.100142
15. Hongxiu Zhang, Qitu Hu, Xiuwen Zheng et al. Incorporating phosphoric acid-functionalized polydopamine into Nafion polymer by *in situ* sol-gel method for enhanced proton conductivity. *J. Membr. Sci*. 2019. Vol. 570–571. Pp. 236–244. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.021
16. Sung-Hee Shin, Kodir A., Dongwon Shin et al. Perfluorinated composite membranes with organic antioxidants for chemically durable fuel cells. *Electrochim. Acta*. 2019. Vol. 298. Pp. 901–909. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.150
17. Nimir W., Al-Othman A., Tawalbeh M. et al. Approaches towards the development of heteropolyacid-based high temperature membranes for PEM fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2023. Vol. 48. no. 17. Pp. 6638–6656. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.174
18. Guangwei Li, Weibo Zheng, Xiao Li et al. Application of the Ce-based radical scavengers in proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2024. Vol. 74. Pp. 17–30. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.393
19. Lin Huang, Qiang Deng, Xiaozhen Yang et al. Highly durable perfluorosulfonic acid proton exchange membrane by combining inorganic free radical scavengers and organic antioxidants. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2024. Vol. 69. Pp. 855–862. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.031
20. Gashoul F., Parnian M.J., Rowshanzamir S. A new study on improving the physicochemical and electrochemical properties of SPEEK nanocomposite membranes for medium temperature proton exchange membrane fuel cells using different loading of zirconium oxide nanoparticles. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2017. Vol. 42. no. 1. Pp. 590–602. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.132
21. Yurova P.A., Malakhova V.R., Gerasimova E.V. et al. Nafion/surface modified ceria hybrid membranes for fuel cell application. *Polymers*. 2021. Vol. 13. no. 15. P. 2513. https://doi.org/10.3390/polym13152513
22. Liang Wang, Hongfei Jia. Yttrium doped cerium oxide as free radical scavenger for proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2024. Vol. 82. Pp. 265–271. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.443
23. Weissbach T., Peckham T.J., Holdcroft S. $CeO_2$, $ZrO_2$ and YSZ as mitigating additives against degradation of proton exchange membranes by free radicals. *J. Membr. Sci*. 2016. Vol. 498. Pp. 94–104. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.004
24. Baker A.M., Dumont J.H., Mukundan R. et al. The effects of cerium migration on PEM fuel cell performance. *ECS Transactions*. 2017. Vol. 80. no. 8. P. 643. https://doi.org/10.1149/08008.0643ecst
25. Belmesov A.A., Shmygleva L.V., Baranov A.A. et al. Proton exchange membrane fuel cells:processes–materials–design in current trends. *Russ. Chem. Rev*. 2024. Vol. 93. no. 6. P. RCR5121. https://doi.org/10.59761/RCR5121
26. Nigiz F.U., Akel M. Fabrication of Zr MOF-doped polyvinylidene fluoride membranes and testing in H-type microbial fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2024. Vol. 54. Pp. 1264–1272. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.094
27. Subianto S., Pica M., Casciola M. et al. Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells. *J. Power Sources*. 2013. Vol. 233. Pp. 216–230. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.121
28. Qianwen Tang, Bing Li, Daijun Yang et al. Review of hydrogen crossover through the polymer electrolyte membrane. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021. Vol. 46. no. 42. Pp. 22040–22061. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.050
29. Bingxin Zhou, Hongting Pu, Haiyan Pan et al. Proton exchange membranes based on semi-interpenetrating polymer networks of Nafion® and poly(vinylidene fluoride) via radiation crosslinking. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2011. Vol. 36. no. 11. Pp. 6809–6816. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.115
30. Ponomareva V.G., Sidorov I.E., Belousov I.S. et al. Proton medium-temperature polymer electrolyte based on $CsH_2PO_4$-SKF-32: conductivity and structural properties. *Solid State Ionics*. 2025. Vol. 429. P. 116988. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2025.116988
31. Vázquez-Fernández I., Raghibi M., Bouzina A. et al. Protic ionic liquids/poly(vinylidene fluoride) composite membranes for fuel cell application. *J. Energy Chem*. 2021. Vol. 53. Pp. 197–207. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.022

32. Niepceron F., Lafitte B., Galiano H. et al. Composite fuel cell membranes based on an inert polymer matrix and proton-conducting hybrid silica particles. *J. Membr. Sci.* 2009. Vol. 338. nos. 1–2. Pp. 100–110. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.04.022
33. Falina I., Kononenko N., Timofeev S. et al. Nanocomposite membranes based on fluoropolymers for electrochemical energy sources. *Membranes.* 2022. Vol. 12. no. 10. P. 935. https://doi.org/10.3390/membranes12100935
34. Falina I.V., Meshcheryakova E.E., Lyapishev K.M. et al. Transport properties of MF-4SK perfluorinated membranes modified with zirconium hydrogen phosphate. *Membr. Membr. Technol.* 2024. Vol. 6. no. 6. Pp. 383–390. https://doi.org/10.1134/S2517751624600948
35. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A. et al. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 139. nos. 1–2. Pp. 3–28. https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002
36. Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E. Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics. *Russ. Chem. Rev.* 2012. Vol. 81. no. 10. Pp. 936–959. https://doi.org/10.1070/RC2012v081n10ABEH004281
37. Pavlets A., Titskaya E., Alekseenko A. et al. Operation features of PEMFCs with De-alloyed PtCu/C catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2024. Vol. 50. Part A. Pp. 458–470. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.028
38. Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B., Bobreshova O.V. et al. Relationships between water uptake, conductivity and mechanical properties of hybrid MF-4SC membranes doped by silica nanoparticles. *Mendeleev Commun.* 2015. Vol. 25. no. 1. Pp. 54–55. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2015.01.020
39. Tsang E.M.W., Holdcroft S. Alternative proton exchange membranes by chain-growth polymerization. *Polym. Sci. A: Compr. Ref.* 2012. Vol. 10. Pp. 651–689. https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53349-4.00285-5
40. Berezina N.P., Shkirskaya S.A., Sycheva A.A.R. et al. The electric transport of proton-bound water in MF-4SK/PAni nanocomposite membranes. *Colloid J.* 2008. Vol. 70. no. 4. Pp. 397–406. https://doi.org/10.1134/S1061933X08040017
41. Eikerling M., Kornyshev A.A. Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane. *J. Electroanal. Chem.* 2001. Vol. 502. nos. 1–2. Pp. 1–14. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00368-5
42. Kononenko N.A., Shkirskaya S.A., Rybalko M.V. et al. The influence of inert fluoropolymer on equilibrium and dynamic hydration characteristics of MF-4SC membrane. *Colloid J.* 2023. Vol. 85. no. 6. Pp. 908–916. https://doi.org/10.1134/S1061933X23600732
43. Lyapishev K.M., Falina I.V., Timofeev S.V. et al. Gas permeability of modified perfluorinated proton-exchange sulfonic-acid membranes operating in a hydrogen–air fuel cell. *Russ. J. Electrochem.* 2025. Vol. 61. no. 4. Pp. 139–149. https://doi.org/10.1134/S1023193524601438

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Мещерякова Екатерина Евгеньевна – соискатель каф. физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
E-mail: katerina6327095@gmail.com

Ляпишев Кирилл Михайлович – асп., Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
E-mail: lyapishev@thematrixclub.ru

Фалина Ирина Владимировна – д-р хим. наук; доц., зав. каф. физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
E-mail: irina_falina@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-8246-150X

Кононенко Наталья Анатольевна – д-р хим. наук; проф., проф. каф. физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
E-mail: kononenk@chem.kubsu.ru
https://orcid.org/0000-0002-8065-077X

Шкирская Светлана Алексеевна – д-р хим. наук; доц., проф. каф. физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
E-mail: shkirskaya@mail.ru
https://orcid.org/ 0000-0003-2676-9638

Тимофеев Сергей Васильевич – канд. хим. наук; зав. отд. политетрафторэтилена и перфторированных ионообменных мембран, АО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Российская Федерация
E-mail: svt@plastpol.ru

Поступила в редакцию 28.07.2026 г.
После доработки 24.09.2026 г.
Принята к публикации 25.09.2026 г.

## ABOUT THE AUTHORS

Meshcheryakova, Ekaterina E. – Applicant at the Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation
E-mail: katerina6327095@gmail.com

Lyapishev, Kirill M. – Postgraduate, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation
E-mail: lyapishev@thematrixclub.ru

Falina, Irina V. – Dr. Sci. (Chemistry); Associate Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation
E-mail: irina_falina@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-8246-150X

Kononenko, Natalia A. – Dr. Sci. (Chemistry); Full Professor, Professor at the Department of physical chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation
E-mail: kononenk@chem.kubsu.ru
https://orcid.org/0000-0002-8065-077X

Shkirskaya, Svetlana A. – Dr. Sci. (Chemistry); Associate Professor, Professor at the Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation
E-mail: shkirskaya@mail.ru
https://orcid.org/ 0000-0003-2676-9638

Timofeev, Sergey V. – Cand. Sc. (Chemistry); Head of the Division of Polytetrafluoroethylene and Perfluorinated Ion Exchange Membranes, Plastpolymer JSC, St. Petersburg, Russian Federation
E-mail: svt@plastpol.ru

Received July 28, 2026
Revised September 24, 2026
Accepted September 25, 2026