

PACS: 66.30.Hs, 82.35.Np, 88.30.pd, 88.80.F–, 82.45.Wx, 82.45.Gj

И.Ю. Прохоров

## ПРОТОННЫЕ МЕМБРАНЫ И СУПЕРКИСЛОТЫ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 4 марта 2019 года

*Выполнен функциональный анализ молекулярной структуры мембран типа Nafion, который показал, что главным элементом структуры является фторсульфовая суперкислота. Построены функциональные аналоги пленок типа Nafion из доступных исходных материалов, включая поливиниловый спирт (ПВС), янтарную и серную кислоты и диоксид циркония. Полученные мембраны даже в неоптимизированном состоянии продемонстрировали протонную проводимость до 0.006 S/cm, близкую к коммерческим материалам.*

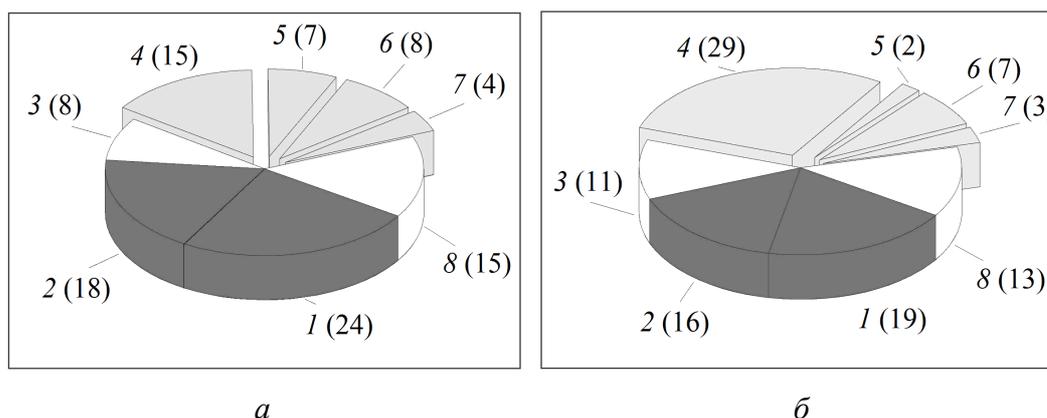
**Ключевые слова:** ионный перенос, полимерные наноккомпозиты, материалы для энергетики, энергетические устройства

### Введение

Актуальность сравнительно новой области физики – неэлектронных явлений переноса в конденсированных средах и, в особенности, ионной проводимости – в последний год резко повысилась. Эти физические дисциплины отвечают за аккумуляцию энергии в электрохимических источниках тока, которое является ключевым элементом, определяющим развитие энергетики и технологии в целом [1].

В 2018 г. альтернативная энергетика добилась значительных результатов. Как показано на рис. 1, в Германии – большой северной стране – доля возобновляемых источников (солнца, ветра, биомассы и ГЭС) в выработке электроэнергии впервые превзошла долю ископаемых (бурого и каменного угля) [2]. Однако этот факт не стал сенсацией, хотя, казалось бы, открыл путь к устойчивой энергетике будущего. Причина в том, что генерация основных возобновляемых источников нестабильна.

На графике генерации (рис. 2) видно, что производимая электроэнергия четко делится на две почти равные части: стабильную – за счет традиционных источников и пиковую – за счет ветра и солнца. Стабильная генерация в 2018 г. почти не изменилась, а на пиковую энергию спрос настолько мал, что временами ее цена становилась отрицательной. Иными словами, предприятия электрических сетей платили потребителям за использование энергии. Фактически возобновляемые источники оказались невостребованными. Более того, будучи подсоединенными к общеевропейской сети, они ухудшают качество электроэнергии, и эта низкокачественная энергия расползается сейчас из Германии по всей Европе.



**Рис. 1.** Доли основных возобновляемых (□) и ископаемых (■) источников в выработке электроэнергии в 2016 (а) и 2018 (б) годах по данным Федерального министерства экономики и технологий Германии [2]: 1 – бурый уголь (лигнит), 2 – каменный уголь, 3 – газ, 4 – ветер, 5 – солнце, 6 – биомасса, 7 – ГЭС, 8 – АЭС; в скобках указана доля, %

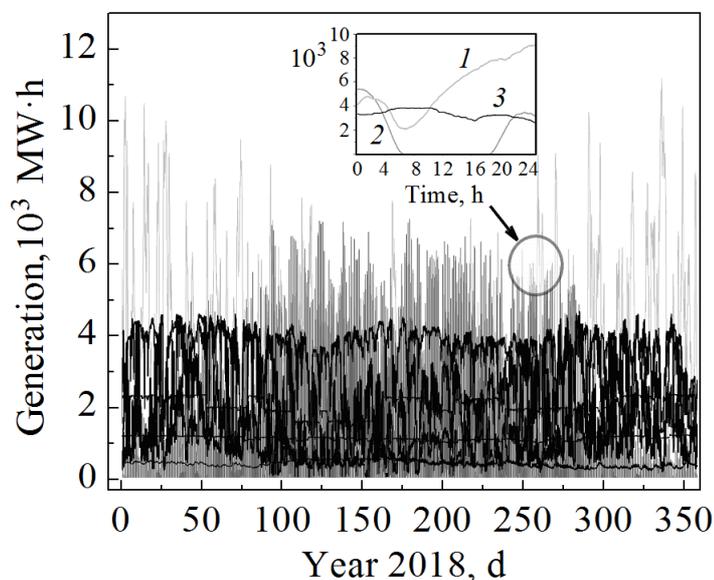
Проблема дефицита компенсационных мощностей, способных работать при пиковых нагрузках, известна давно. Для доведения доли возобновляемых источников в энергетическом балансе до 40% и выше в 2018 г. Германия использовала весь набор освоенных компенсационных механизмов, в первую очередь гидроаккумулирующие станции (ГАЭС) и угольные ТЭС быстрого запуска [3]. Однако такие источники имеют типичное время выхода на мощность порядка двух суток [3], тогда как типичные времена изменения прогнозируемой солнечной генерации и непрогнозируемой ветровой (см. вставку на рис. 2) измеряются часами. Поэтому ГАЭС и ТЭС используются главным образом для компенсации долговременных сезонных перепадов.

Вторым по важности и степени внедрения компенсационным механизмом, способным поглощать даже кратковременные пики генерации, являются электрохимические батареи [4]. Их можно классифицировать по типу реакций (свинцовые, литий-ионные, натрий-серные, проточные ванадиевые редокс-аккумуляторы) и по назначению (промышленные, транспортные, бытовые). В Германии, как и во всем мире, наиболее распространены литий-ионные накопители – в централизованном электроснабжении и электромобилях [5], а также свинцово-кислотные – в быту. Литий-ионные аккумуляторы самые дорогие ввиду ограниченных запасов лития на планете [5], поэтому более перспективными считаются проточные ванадиевые редокс-аккумуляторы [6]. Однако их действие основано на протонных мембранах, которые в Германии не разрабатываются.

Суммарная емкость батарей всех типов стремительно растет, но к концу 2018 г. в Германии она не превышала 0.5 GW [7], в то время как требуемый уровень составляет 8–11 GW (рис. 2).

Третий и, возможно, самый перспективный компенсационный механизм – производство топлива за счет электроэнергии – разрабатывается корпорацией

«Siemens» и находится на стадии промышленных испытаний. Уже более 8 лет научно-исследовательский сектор корпорации под руководством химика Александра Тремеля работает над электролизерами на основе полимерных мембран, способных превращать даровую пиковую электроэнергию в топливо. В январе 2019 г. вышла его книга «Энергия в топливо» [8].



**Рис. 2.** Четвертьчасовой кумулятивный график выработки электроэнергии из основных возобновляемых и ископаемых источников в 2018 г. по данным Федерального министерства экономики и технологий Германии [2]: 1 – ветер, 2 – солнце, 3 – остальные источники. На вставке – произвольно выбранный суточный интервал, иллюстрирующий скорость и размах изменения генерации от возобновляемых источников в сравнении с традиционными (на примере бурого угля)

Однако, поскольку корпорация не занималась разработкой собственных мембран, созданные ею электролизеры были основаны на коммерческих пленках типа Nafion американской корпорации «DuPont» и, следовательно, не имели потенциала к масштабированию. Поэтому в 2018 г. корпорация «Siemens» сосредоточила усилия на получении водорода на стандартных промышленных электролизерах и использовании его для производства метана и аммиака.

К сожалению, ввиду известных недостатков водородной энергетики стоимость полученного метана оказалась в 3–4 раза выше цены природного газа, что дает основание считать проблему пиковой энергии и альтернативной энергетики в целом нерешенной.

В настоящей работе раскрыты принципы построения протонных мембран типа Nafion как суперкислот и на основе полученных представлений синтезированы аналогичные материалы с близкими свойствами, изучена их долговечность и обсуждены перспективы использования в большой энергетике.

## 1. Теория: принцип построения протонных мембран

### 1.1. Суперкислоты и протонная проводимость

Для достижения высокой проводимости мембран с фиксированным зарядом +1 необходимо создать как можно большую концентрацию ионов водорода с как можно большей подвижностью. Водорода много в любой органике и в той же воде, однако нужен не вообще водород, а водород в виде максимально слабосвязанных ионов, т.е. максимально сильных кислот.

Самой сильной из обычных кислот, как известно, является серная кислота  $H_2SO_4$ . Ее pH достигает  $-1$ , что обеспечивает ионную проводимость электролита на ее основе около  $1.0 \text{ S/cm}$  при н.у. (30%-ный стандартный раствор), а функция кислотности Гаммета, применяемая для сравнения очень сильных кислот, составляет  $-12$  в концентрированном виде и  $-13$  – в растворах. Действительно, сернокислым электролитом обычно пропитывают мембрану при измерениях проводимости, а иногда серная кислота вводится и в состав полимерного электролита (см., напр., [9]).

Однако серная кислота в плане применения в мембранах обладает двумя серьезными недостатками. Во-первых, она жидкая и может вытекать или испаряться в открытой электрохимической системе, если химически не связана с материалом мембраны (в последнем случае она перестанет быть кислотой). Так, в современных гелевых аккумуляторах серная кислота связывается силикагелем, но ввиду его растрескивания со временем эксплуатационные свойства батареи становятся труднопрогнозируемыми. По этой причине в гель добавляют ПВС, но предварительно его химически связывают с тетраэтилортосиликатом [10]. Во-вторых, серная кислота является сильнейшим окислителем за счет легкого отщепления одного атома кислорода с образованием сернистой кислоты  $H_2SO_3$ . Находясь в органической мембране, серная кислота со временем окисляет ее с почернением и охрупчиванием. Поэтому использование ее в мембранах ограничено кратковременными демонстративными измерениями.

Таким образом, для применения в мембранах нужна кислота, во-первых, как можно более сильная, во-вторых, твердая и, в-третьих, неокислительная. Само возникновение и дальнейшее развитие протонных мембран стали возможными благодаря эффективному способу ликвидации окислительной способности  $H_2SO_4$  путем замены «лишнего» атома кислорода на кислотный остаток другой кислоты. При этом достигаются: 1) прекращение окисления органики; 2) еще большее увеличение силы кислоты за счет ослабления связи протонов с общим кислотным остатком; 3) возможность образования твердого протонного донора в случае, если эта вторая кислота находится в твердом состоянии при н.у. В противном случае такую составную кислоту можно «сцепить» с подходящим полимером.

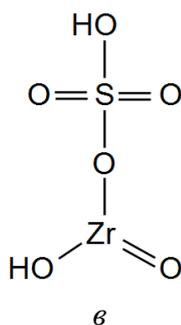
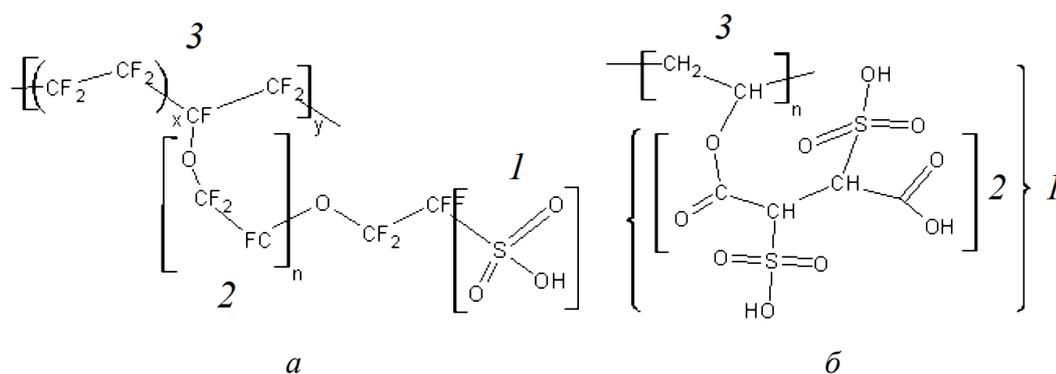
Простейшим примером сульфокислоты является хлорсульфоновая кислота  $HSO_3Cl$ . Эта кислота – жидкость, а ее сила чуть больше серной ( $-13.8$  по

Гаммету). По данному признаку ее можно отнести к суперкислотам [11]. Еще сильнее ( $-15.1$  по Гаммету) другая простейшая суперкислота – фторсульфоновая  $\text{HSO}_3\text{F}$ . Обе кислоты жидкие, интенсивно реагируют с водой и органикой. Именно  $\text{HSO}_3\text{F}$  и стала основой современных полимерных ионных электролитов.

### 1.2. Протонные мембраны типа Nafion

Принципы создания первого и непревзойденного до сих пор протонного полимерного электролита Nafion были изложены еще при его создании в 1966 г. [12], а затем подтверждены многочисленными дальнейшими исследованиями [13]. Блочная структура Nafion представлена на рис. 3,а. Прежде всего, жидкую фторсульфоновую суперкислоту 1 нужно сделать твердой, т.е. превратить ее в иономер – твердый электролит. Для этого кислоту присоединяют к полимеризующемуся спирту 2 с образованием эфира. Спирт берут простейший, виниловый, но с учетом наличия фтора в кислоте заменяют водород фтором. Полученный эфир соединяют с обычным фторопластом 3 путем сополимеризации. Это нужно для защиты суперкислоты от влаги и достигается, в том числе, благодаря водоотталкивающему характеру фторопласта.

Слабосвязанные ионы водорода остаются в сульфогруппах суперкислоты и придают материалу в целом свойства сильной кислоты. Известно, что пленки Nafion сами по себе могут использоваться как катализаторы, поскольку имеют функцию Гаммета порядка  $-12$ , близкую к таковой у серной кислоты.



**Рис. 3.** Принцип построения полимерных мембран на основе суперкислот с высокой протонной проводимостью: *a* – Nafion, *б* – ПВХ + СЯК, *в* – протонный донор – СЦК: 1 – суперкислота, 2 – несущий полимер, 3 – сополимер (матрица)

### *1.3. Поливиниловый спирт и сульфоянтарная кислота*

Альтернативный электролит на иной химической основе нужно строить, начиная с выбора суперкислоты. Из распространенных сульфокислот первоочередное внимание привлекает сульфоянтарная кислота (СЯК). Янтарная кислота твердая и безводная, что избавляет от необходимости связывать ее с несущим полимером, а синтез сульфокислоты сводится просто к нагреву смеси янтарной и серной кислот с выпариванием образующейся воды. В отличие от хлор- и фторсульфоновой кислот СЯК не обнаруживает интенсивной реакции с водой; напротив, в продаже она имеется в форме 70%-ного водного раствора. Важным обстоятельством является также двухосновность СЯК, позволяющая использовать ее одновременно для протонирования и поперечного сшивания полимеров.

Как показано на рис. 3.б, янтарная кислота 2, присоединением сульфогрупп к которой образуется суперкислота 1, сама служит несущим полимером. Остается только вставить его в защитную полимер-матрицу 3. В качестве матрицы чаще всего используется ПВС ввиду его доступности, легкости работы и низкой проницаемости [14].

### *1.4. Твердые протонные доноры*

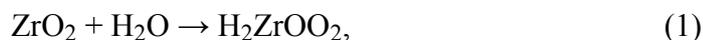
Помимо совместно полимеризованных сульфокислот, в протонный электролит можно вводить и другие жидкие и/или твердые суперкислоты в качестве доноров. Как правило, такие доноры представляют собой соединение двух кислотных остатков, один из которых должен представлять собой оксидное соединение металла с переменной валентностью. Подобные суперкислоты называются гетерокислотами [15]. Фосфорно-вольфрамовая и фосфорно-молибденовая кислоты были одними из первых протонных доноров в мембранах на основе ПВС [15]. Однако эти кислоты жидкие и обладают теми же недостатками (за исключением окислительной способности), что и серная кислота, хотя и сильнее последней.

Из твердых гетерокислот, ввиду стойкости и доступности, интерес представляют сульфокремниевая, сульфотитановая и сульфоциркониевая кислоты; последняя относится к классическим суперкислотам [11]. Удобны они тем, что синтез гетерокислоты происходит в водной среде без нагрева. Поэтому достаточно ввести в состав материала частицы соответствующего оксида (покрытые соответствующей мета-кислотой или гидроксидом на поверхности) и потом пропитать его серной кислотой. Поскольку частицы твердые и стойкие, их внутренний объем фактически не участвует в реакциях, и нужна только максимально развитая поверхность.

В 2000-х гг. основная масса мембран изготавливалась из полимеров на основе ПВС и содержала протонированные наполнители на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и тому подобных оксидов и минералов. В числе последних следует особо выделить монтмориллонит (ММТ). Это глинистый слоистый минерал, который отличается от каолина очень низким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и

$\text{FeO}_x$  и фактически представляет собой смесь слоистого оксида кремния и силиката натрия [14].

Сумма реакций (на примере сульфациркониевой кислоты (СЦК), см. рис. 3,б) на поверхности частиц оксидного наполнителя в разбавленной серной кислоте следующая:



На поверхности частиц возникает сульфокислота с рН ниже, чем у серной.

### 1.5. Дегградация суперкислот

Обычно сульфокислоты синтезируются в безводной среде путем, например, продувки нагретой концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  газообразным хлороводородом:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{HSO}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$ . Альтернативный вариант заключается в нагреве смеси концентрированных кислот выше  $100^\circ\text{C}$ , чтобы молекулы воды уходили из зоны реакции, например:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCF} \rightarrow \text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$ . В реакции (2) серная кислота вытесняет воду из гидрата. Но из этого автоматически вытекает, что любая сульфокислота будет при хранении поглощать воду из воздуха и превращаться в исходную смесь кислот с тем же окислительным действием, которого пытались избежать, а также с потерей сверхактивности водородных ионов. Такой же процесс дегградации будет, естественно, происходить и в готовых мембранах.

Скорость реакции, обратной (2), будет определяться в основном скоростью термически активированного разрыва молекул воды, а также скоростью ее проникновения к точкам контакта с суперкислотой. Но если первая является по существу константой, зависящей только от температуры, то вторая определяется таким свойством материала, как проницаемость, которая в пленках Nafion высока по сравнению с ПВС [14,15].

Вопрос о дегградации со временем мембран типа Nafion крайне слабо исследован. Известно, что продуктами и признаками дегградации являются  $\text{HF}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  [16]. Известно также, что промывка водой в течение нескольких суток не дает отрицательного эффекта, но срок службы обычно ограничен временем 1000–2000 h (т.е. 1–2 месяца) [17]. Следовательно, при непрерывной работе мембраны нужно через месяц менять. Это требует соответствующей конструкции топливного элемента, а также поднимает вопросы о стоимости газопроницаемых электродов, самой пленки и, главное, платинового катализатора.

Указанные особенности привели к тому, что в 2000-х гг. большинство работ по протонным мембранам было выполнено на аморфном ПВС, проницаемость которого на порядок выше, чем у Nafion, – в среднем  $10^{-7}$  против  $10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Многие авторы для сшивания ПВС использовали СЯК [18–20]. Стойкость последней в воде, особенно при нагреве вплоть до кипячения [20],

позволила впервые экспериментально измерять долговечность мембран, которая в случае ПВС + СЯК превысила 2000 h [17].

### **1.6. Постановка задачи**

На сегодняшний день мировым рекордом, по-видимому, является индийская работа Солански с сотр. [17], в которой протонная проводимость мембран с матрицей из ПВС, сополимеризованной суперкислотой в форме формилбензолсульфоната натрия и твердым протонным донором в форме сульфатированных частиц  $TiO_2$ , превзошла измеренную в тех же условиях проводимость Nafion 117. Срок службы новых мембран оказался больше, а проницаемость – выше.

Целью настоящей работы является достижение аналогичных результатов, но на более простых материалах, которые могут быть синтезированы из распространенных прекурсоров в любой лаборатории.

## **2. Экспериментальное построение протонных мембран**

### **2.1. Синтез дисульфоянтарной кислоты**

Сульфоянтарная кислота была получена прямым синтезом из концентрированной серной и янтарной кислот химической чистоты согласно следующему уравнению реакции (см. рис. 3,б):

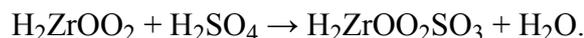


Смесь жидкой серной и твердой янтарной кислот нагревали в термошкафу со скоростью  $200^\circ C/h$ , периодически помешивая. При  $190^\circ C$  масса стала однородной, появилась белая пена, началось интенсивное испарение воды. При этой температуре выполнена изотермическая выдержка в течение 1 h с последующим охлаждением в термошкафу. Получено однородное прозрачное темное воскоподобное вещество – дисульфоянтарная кислота.

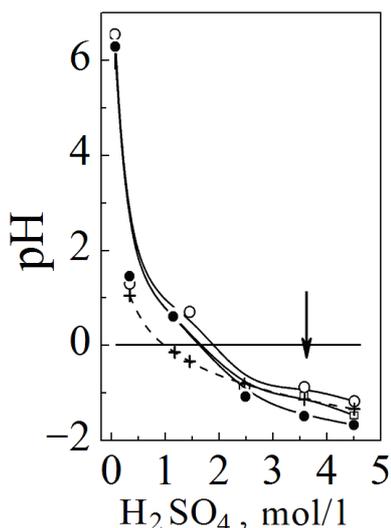
Общая потеря массы составила 4.5% в соответствии с ожидаемой, исходя из вышеприведенного уравнения реакции. Раствор полученной кислоты в воде при концентрации 2М имел pH 0.1–0.2.

### **2.2. Синтез сульфоциркониевой кислоты**

Предполагаемое уравнение реакции:



Синтез производили в водной среде с измерением pH. Порошок  $ZrO_2$  ч.д.а. помещали в стакан и заливали дистиллированной водой с TDS 48 ppm и исходным pH 6.3. Для контроля такое же количество воды было залито в другой стакан без  $ZrO_2$ . В оба стакана по каплям добавляли  $H_2SO_4$  и измеряли pH растворов (рис. 4).



**Рис. 4.** Изменение pH в процессе синтеза СЦК. Стрелкой отмечена концентрация раствора, при которой он становится суперкислотой: ○ – контрольный раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, □ – раствор над ZrO<sub>2</sub>, ● – pH в массе порошка ZrO<sub>2</sub>, + – расчет

Видно, что в системе ZrO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при концентрации около 3.5 mol/l образуется суперкислота, которая в массе порошка уверенно превосходит по силе как экспериментальные, так и теоретические значения pH для растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 2.3. Приготовление протонных мембран

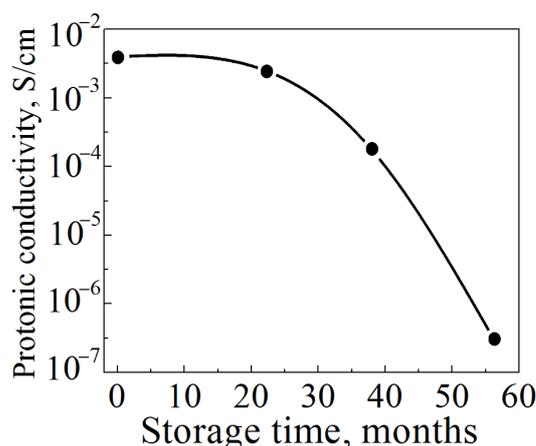
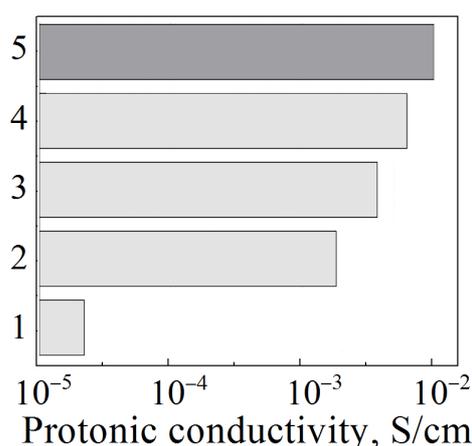
Для приготовления протонных мембран ПВС, СЯК и дистиллированную воду отмеряли в весовой пропорции 1.7:0.3:20. В воде, нагретой до 60°C при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке, растворяли СЯК и вводили ПВС, после чего температуру доводили до 90°C. Перемешивание продолжали на такой скорости, чтобы примерно через 15 min получить однородный вязкий раствор без комочков и пузырьков воздуха. Затем дополнительно вводили СЦК (влажную) в количестве 0.5 весовых частей, так что конечный расчетный весовой состав материала был следующий: ПВС + 12% СЯК + 20% СЦК. Для сравнения были приготовлены также мембраны без протонного донора и с 20% гранулированного протонированного монтмориллонита (H<sup>+</sup>–ММТ) согласно [14].

Горячий шликер разливали на стеклянные пластины, высушивали в течение суток, после чего мембраны отделяли от стекла и хранили в герметически закрывающейся емкости.

### 2.4. Протонная проводимость

Значения ионной проводимости при комнатной температуре, измеренные методом импедансной спектроскопии [14], приведены на рис. 5. Для сравнения показана также средняя проводимость коммерческих пленок типа Nafion (согласно обзору [21]) и ранее полученных мембран ПВС + ММТ. Видно, что мембраны с сополимеризованной и диспергированной суперкислотами имеют комнатную проводимость, превышающую все полученные в [14] результаты и вплотную приближающуюся к проводимости пленок Nafion. При этом нужно подчеркнуть, что полученные в настоящей работе материалы не оптими-

зированы ни по составу, ни по рабочей температуре, что оставляет значительный резерв для возможного дальнейшего улучшения.



**Рис. 5.** Протонная проводимость мембран: 1 – ПВХ + деагломерированный H<sup>+</sup>-ММТ [14], 2 – ПВХ + СЯК, 3 – ПВХ + гранулированный H<sup>+</sup>-ММТ [14], 4 – ПВХ + СЯК + СЦК, 5 – Nafion [21]

**Рис. 6.** Дегградация мембран ПВХ + 20% H<sup>+</sup>-ММТ в процессе хранения

### 2.5. Дегградация протонных мембран

Для получения данных о дегградации (см. п. 1.5) была составлена сводка характеристик мембран типа ПВХ + 20% ММТ с разными сроками хранения на воздухе, графически представленная на рис. 6. Как следует из графика, допустимый срок хранения мембран на открытом воздухе достигает 10–20 месяцев, что существенно превышает известные литературные данные.

### Выводы

Таким образом, подход к полимерным протонным электролитам как к суперкислотам, закрепленным на несущем полимере и помещенным в защитную матрицу стойкого сополимера, позволил построить функциональные аналоги коммерческих пленок типа Nafion из доступных исходных материалов, включая поливиниловый спирт, янтарную и серную кислоты и диоксид циркония. Полученные мембраны даже в неоптимизированном состоянии продемонстрировали протонную проводимость до 0.006 S/cm, близкую к коммерческим продуктам.

1. С. Филиппов, Форсайт **12**, № 4, 20 (2018).
2. German electricity market (2019) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.smard.de/en/downloadcenter/download\\_market\\_data](https://www.smard.de/en/downloadcenter/download_market_data).
3. H.-W. Sinn, European Economic Review **99**, 130 (2017).
4. C. Mostert, B. Ostrander, S. Bringezu, T.M. Kneiske, Energies **11**, 3386 (2018).
5. E.M. Sarkar, T. Sarkar, M.D. Bharadwaj, Current Science **114**, 2453 (2018).

6. *M. Resch, J. Bühler, B. Schachler, R. Kunert, A. Meier, A. Sumper*, Int. J. Energy Res. **43**, 337 (2019).
7. *P. Stenzel, J. Linssen, M. Robinius, D. Stolten*, Strommarkttreffen «Batterien: Kostenentwicklung, Technologien, Anwendungen» IEK-3, Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik, Berlin (2018).
8. *A. Tremel*, Electricity-based Fuels, Springer International Publishing (2018).
9. *P.B. Palani, R. Kannan, S. Rajashabala, S. Rajendran, G. Velraj*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **73**, 012128 (2015).
10. *A.M. Sajjan, N.R. Banapurmath, R.P. Tapaskar, S.M. Patil, P.B. Kalahal, A.S. Shettar*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **376**, 012078 (2018).
11. *В.Д. Штейнгарц*, Соросовский образовательный журнал № 3, 82 (1999).
12. *D.J. Connolly, W.F. Gresham*, U.S. Patent 3,282,875 (1966).
13. *K.A. Mauritz, R.B. Moore*, Chem. Rev. **104**, 4535 (2004).
14. *И.Ю. Прохоров*, Протонные мембраны на основе поливинилового спирта, LAP LAMBERT Academic Publishing (2018).
15. *J. Maiti, N. Kakati, S.H. Lee, S.H. Jee, B. Viswanathan, Y.S. Yoon*, J. Power Sources **216**, 48 (2012).
16. *C. Chen, T.F. Fuller*, Polymer Degradation and Stability **94**, 1436 (2009).
17. *J.N. Solanki, P.S. Mishra, Z.V.P. Murthy*, Quim. Nova **39**, 704 (2016).
18. *J. Zhang, G. Jiang, J. Shi, P. Xu, J. Qiao*, Proc. 223rd ECS Meeting Abstracts, May 12–16, 2013, Toronto, Ontario, Canada, 128 (2013).
19. *N. Endo, M. Sugita, M. Higa, Y.M. Lee*, Trans. Mater. Res. Soc. Japan **34**, 375 (2009).
20. *J.-W. Rhim, H.B. Park, C.-S. Lee, J.-H. Jun, D.S. Kim, Y.M. Lee*, J. Membr. Sci. **238**, 143 (2004).
21. *A.K. Sahu, S. Pitchumani, P. Sridhar, A.K. Shukla*, Bull. Mater. Sci. **32**, 285 (2009).

*I.Yu. Prokhorov*

## PROTONIC MEMBRANES AND SUPERACIDS

Functional analysis of molecular structure of Nafion-type membranes has shown that fluorosulfonic superacid is a key element of the molecular structure. Functional analogues of Nafion-type films have been constructed with using commonly available source materials including polyvinyl alcohol (PVA), succinic and sulfuric acids, and zirconium dioxide. The resulting membranes demonstrated proton conductivity up to 0.006 S/cm even in a non-optimized state, which is close to commercial materials.

**Keywords:** ionic transport, polymer nanocomposites, energy applications, energy devices

**Fig. 1.** Shares of principal renewable (□) and fossil (■) energy sources in gross German electric power production in 2016 (*a*) vs. 2018 (*b*) as reported by Federal Ministry for Economic Affairs and Energy of Germany [2]: 1 – brown coal (lignite), 2 – bituminous coal, 3 – gas, 4 – wind, 5 – sun, 6 – biomass, 7 – hydropower, 8 – nuclear power

**Fig. 2.** Quarter-hourly stacked-area plot of electricity generation in 2018 as reported by Federal Ministry for Economic Affairs and Energy of Germany [2]: 1 – wind, 2 – sun, 3 – rest sources. The inset shows an arbitrarily chosen daily section illustrating generation change rate and magnitude for renewable sources as compared with fossil ones (exemplified by the brown coal)

**Fig. 3.** The building-block concept of high-protonic-conduction of superacid-based polymeric membranes: *a* – Nafion, *b* – PVA + sulfosuccinic acid (SSA), *c* – sulfosuccinic acid (SZA) as the protonic donor

**Fig. 4.** pH as a function of sulfuric acid concentration in course of sulfozirconic acid synthesis. The arrow indicates the concentration value where the solution may be considered as a superacid. ○ – reference H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, □ – solution above ZrO<sub>2</sub>, ● – pH inside the bulk of ZrO<sub>2</sub>, + – calculated pH values

**Fig. 5.** Protonic conductivity of membranes: 1 – PVA + degranulated H<sup>+</sup>–MMT (montmorillonite) [14], 2 – PVA + SSA, 3 – PVA + granulated H<sup>+</sup>–MMT [14], 4 – PVA + SSA + SZA, 5 – Nafion [21]

**Fig. 6.** Degradation of PVA + 20 wt% H<sup>+</sup>–MMT membranes in course of storage