
РАЗРАБОТКА ИОНОПРОВОДЯЩИХ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАТИНСКОГО КВАДРАТА

© 2021 г. О. С. Лёзова¹, *, О. А. Загребельный¹, О. А. Шилова¹, А. Г. Иванова¹

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: os_zar@mail.ru*

Поступила в редакцию 13.01.2020 г.

После доработки 25.06.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

Жидкофазным методом синтеза получены гибридные ионопроводящие мембраны и исследованы их степень набухания в воде и ионная проводимость. Планирование многофакторного эксперимента по методу латинского квадрата позволило подобрать оптимальное соотношение функциональных компонентов гибридных ионопроводящих мембран. Выявлено, что полученные гибридные мембраны являются анионпроводящими.

Ключевые слова: электролитическая гибридная мембрана, сшитый поливиниловый спирт, фурфурол, аминокислотная кислота, тетраэтоксисилан, ионная проводимость, степень набухания в воде, латинский квадрат, мембранно-электродный блок

DOI: 10.31857/S0132665121010066

ВВЕДЕНИЕ

Гибридные ионопроводящие мембраны (ГИМ) являются альтернативными и дешёвыми аналогами коммерческой протонпроводящей мембраны Нафион, используемой в водородно-воздушных и метанольных твердополимерных топливных элементах (ТПТЭ) в качестве электролитической мембраны-сепаратора [1, 2]. В настоящее время гибридные мембраны привлекают большое внимание, т.к. они представляют собой уникальный класс материалов, сочетающий в себе свойства органических (гибкость, пластичность, технологичность) и неорганических (термическая стабильность) материалов. Известно, что ГИМ имеют следующие преимущества перед мембраной Нафион: высокую ионную проводимость при комнатной температуре [3, 4], термическую стабильность и низкую себестоимость [5, 6]. Так, катионпроводящие гибридные мембраны на основе полимерной матрицы – сополимера 4-винилпиридин-2-гидроксипропилметакрилат и равномерно распределённых в ней гидратированных частиц диоксида кремния, являются термостабильными (температурная устойчивость вплоть до 412°C) и имеют максимум ионной проводимости 1.2×10^{-2} См/см при температуре 40°C [7].

В настоящей работе в качестве органической основы гибридных мембран был выбран поливиниловый спирт (ПВС), в качестве неорганической – тетраэтоксисилан (ТЭОС). Выбор ПВС обусловлен его способностью к пленкообразованию, высокой реакционной способностью и термической устойчивостью. Тем не менее, немодифицированный ПВС имеет низкую ионную проводимость, набухает и растворяется в воде. Модификация ПВС различными кислотами [8], сшивающими агентами (например,

глутаровым альдегидом [9], карбоновыми кислотами [10]), диоксидом кремния [11–14] или ТЭОС [15], позволяет получить нерастворимые в воде ионопроводящие гибридные мембраны. При этом значение степени набухания гибридных мембран в воде изменяется в широком диапазоне от 100 до 500%. Так, в статье [16] были получены в водной среде протонпроводящие гибридные мембраны на основе ПВС, модифицированного 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоновой кислотой и диоксидом кремния, с катионной проводимостью порядка 10^{-1} См/см при температуре 30°C и степенью набухания в воде более 250% (мембраны выдерживали в воде в течение 1 сут). В работе [17] получены анионпроводящие гибридные мембраны на основе ПВС/аминопропилтриэтоксисилана/глицидилтриметиламмония хлорида, степень набухания которых в воде варьируется от 196 до 267%. При этом мембраны выдерживались в воде в течение 1.5 сут.

Анализ научной литературы [8, 18] показал отсутствие информации о разработке гибридных ионопроводящих мембран на основе ПВС, сшитого фуфуролом (ФУР), модифицированного аминсульфоновой кислотой (АСК) и тетраэтоксисилоном (ТЭОС) в органической среде – диметилсульфоксиде (ДМСО).

Физико-химические, электрофизические свойства гибридных ионопроводящих мембран зависят от соотношения органо-неорганических компонентов в ее составе: ПВС, ТЭОС, ионного модификатора (кислоты) и сшивающего агента. Для оптимизации состава гибридной мембраны могут быть использованы различные методы планирования эксперимента, представляющие один из этапов исследовательского процесса, предшествующий непосредственному проведению опытов. Наиболее распространенным и менее затратным является метод латинского квадрата [19]. Суть его заключается в составлении набора экспериментальных ситуаций с определенными комбинациями независимых и зависимых переменных.

Исходя из выше сказанного, целью настоящей работы является – жидкофазный синтез в ДМСО ионопроводящих гибридных мембран на основе сшитого поливинилового спирта, модифицированного аминсульфоновой кислотой и тетраэтоксисилоном – ПВС/ФУР/АСК/ТЭОС, исследование их степени набухания в воде, электропроводности и определение их типа ионной проводимости.

В стратегии исследования предусматривалось применение метода многофакторного планирования экспериментов для выбора оптимального соотношения основных компонентов гибридных мембран. Был разработан план проведения экспериментов по методу латинского квадрата [20]. Выбор латинского квадрата как класса экспериментально-статистического метода является предпочтительным, так как позволяет исследовать влияние качественных факторов, эффекты качественных факторов могут быть оценены количественно; статистический анализ экспериментальных данных достаточно прост. Форма латинского квадрата удобна и проста, в ней каждый элемент таблицы (буква с числом) встречается только один раз в каждой строке и каждом столбце (табл. 1). Мы выбрали латинский квадрат 3^3 , где 3 фактора варьируются на 3-х уровнях. Такой подход соответствует одной из цели нашей работы – исследованию технологических факторов, определяющих состав гибридных мембран и влияющих на их физические и электрофизические свойства. Факторы А, В, С представляют собой: концентрацию АСК, г; В – содержание ТЭОС, мл; С – количество 2М водный раствор HCl, мл (табл. 2).

В ходе эксперимента было получено и исследовано девять ионопроводящих гибридных мембран, состава: $A_1C_1B_1$, $A_1C_2B_2$, $A_1C_3B_3$, $A_2C_2B_1$, $A_2C_3B_2$, $A_2C_1B_3$, $A_3C_3B_1$, $A_3C_1B_2$ и $A_3C_2B_3$ (табл. 2, 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В результате химического синтеза в ДМСО были получены мембраны на основе ПВС методом отлива на чашки Петри. Формование мембран происходило при комнатной температуре при постепенном улетучивании растворителя, до достижения их

Таблица 1. Латинский квадрат

	B ₁	B ₂	B ₃
A ₁	№ 1 C ₁	№ 2 C ₂	№ 3 C ₃
A ₂	№ 4 C ₂	№ 5 C ₃	№ 6 C ₁
A ₃	№ 7 C ₃	№ 8 C ₁	№ 2 C ₂

№ – номер ячейки латинского квадрата.

Таблица 2. Программа комбинаторных экспериментов

Фактор A _i Концентрация АСК, г	Фактор B _j : Концентрация ТЭОС, мл		
	B ₁ : ТЭОС 0.23 мл	B ₂ : ТЭОС 0.07 мл	B ₃ : ТЭОС 0.15 мл
A ₁ : АСК 0.3 г	C ₁ : 2М НСl 0.05 мл	C ₂ : 2М НСl 0.15 мл	C ₃ : 2М НСl 0.25 мл
A ₂ : АСК 0.6 г	C ₂ : 2М НСl 0.15 мл	C ₃ : 2М НСl 0.25 мл	C ₁ : 2М НСl 0.05 мл
A ₃ : АСК 0.8 г	C ₃ : 2М НСl 0.25 мл	C ₁ : 2М НСl 0.05 мл	C ₂ : 2М НСl 0.15 мл

постоянной массы. В результате химического синтеза в ДМСО, содержащем 1 г ПВС, 0.9 мл ФУР и различное количество АСК, ТЭОС и НСl были получены гибридные ионопроводящие мембраны. Факторами варьирования были количество АСК, содержание ТЭОС и НСl. При этом, массу навески АСК изменяли на 3-х уровнях: $m_{АСК1} = 0.3$ г, $m_{АСК2} = 0.6$ г, $m_{АСК3} = 0.8$ г, также на 3-х уровнях варьировали содержание ТЭОС: $V_{ТЭОС1} = 0.07$ мл, $V_{ТЭОС2} = 0.15$ мл, $V_{ТЭОС3} = 0.23$ мл и количество 2М водного раствора НСl: $V_{НСl1} = 0.05$ мл, $V_{НСl2} = 0.15$ мл, $V_{НСl3} = 0.25$ мл.

Навеску 2 г ПВС растворяли в 20 мл ДМСО и перемешивали полученный раствор в течение 3-х ч при 80°C. При этой же температуре и постоянном перемешивании добавляли 0.3 г (0.6, 0.8 г) АСК и продолжали перемешивать в течение 12 ч при 80°C. За-

Таблица 3. Ионная проводимость и степень набухания ионопроводящих гибридных мембран на основе шитого ПВС

Номер ячейки латинского квадрата	Исходные компонентны гибридных мембран согласно плану латинского квадрата 3 ³	Максимум ионной проводимости мембран, σ , См/см (при T°C)	Степень набухания ΔS мембран, после 10-ти дневной выдержки в дистиллированной воде, δ , %
1	АСК 0.3 г, ТЭОС 0.23 мл, НСl 0.05 мл	1.1987×10^{-2} (95)	277
2	АСК 0.3 г, ТЭОС 0.07 мл, НСl 0.15 мл	1.0082×10^{-2} (95)	178
3	АСК 0.3 г, ТЭОС 0.15 мл, НСl 0.25 мл	1.1412×10^{-2} (95)	216
4	АСК 0.6 г, ТЭОС 0.23 мл, НСl 0.15 мл	1.0003×10^{-2} (90)	285
5	АСК 0.6 г, ТЭОС 0.07 мл, НСl 0.25 мл	1.5886×10^{-2} (95)	296
6	АСК 0.6 г, ТЭОС 0.15 мл, НСl 0.05 мл	1.8884×10^{-2} (105)	260
7	АСК 0.8 г, ТЭОС 0.23 мл, НСl 0.25 мл	1.388×10^{-2} (100)	380
8	АСК 0.8 г, ТЭОС 0.07 мл, НСl 0.05 мл	1.4481×10^{-2} (90)	387
9	АСК 0.8г, ТЭОС 0.15 мл, НСl 0.15 мл	1.7523×10^{-2} (95)	456

тем к этому раствору добавляли 9 мл фурфурола и 1 мас. % (от массы всего раствора) катализатора — толуолсульфоновой кислоты и перемешивали реакционную смесь в течение еще 6 ч при 80°C. Остудив реакционную смесь до 20°C, добавляли в соответствии с планом латинского квадрата 3³: 0.07 мл (0.15, 0.23 мл) ТЭОС и 0.05 мл (0.15, 0.25 мл) 2М водного раствора HCl. Полученный результирующий раствор перемешивали в течение 8 ч при 20°C.

В химическом синтезе использовали поливиниловый спирт марки 16/1 высшего сорта, аминсульфоновую кислоту 99% “х. ч.” (Sigma Aldrich), фурфурол 99% “х. ч.” (Acros Organics), тетраэтоксисилан “ос. ч.” (ЭКОС), диметилсульфоксид 99% “х. ч.” (НеваРеактив). Массовая доля ацетатных групп в ПВС марки 16/1 составляла 0.8–2%.

Статистическую обработку данных проводили с помощью программы “Статистика”. Ионную проводимость предварительно увлажненных мембран: мембраны Нафион-115 и гибридных мембран измеряли в двухэлектродной ячейке при температуре 20–160°C, подключенной к импедансметру “Elns Electrochemical Instruments Z-1500 J” в интервале частот от 1 до 1.5 МГц. Степень набухания мембран в дистиллированной воде измеряли согласно методике [21]. Мембраны выдерживали в воде в течение 10 дней. Все варианты полученных мембран и эталонную мембрану Нафион-115 использовали для изготовления и апробации мембранно-электродных блоков и для осуществления электролиза дистиллированной воды при напряжении до 10 В. Исследуемые электролитические мембраны запрессовывали между электродами, в качестве которых использовали стальную сетку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее были получены первичные экспериментальные данные по синтезу электролитических мембран на основе ПВС [22]. В продолжение этих исследований была проведена серия экспериментальных работ по синтезу и исследованию степени набухания и ионной проводимости гибридных мембран на основе сшитого фурфуролом ПВС, модифицированного АСК и ТЭОС, цикл изготовления которых был описан выше. Результаты исследования приведены в табл. 3.

Из табл. 3 полученные данные переносятся в программу “Статистика”, где автоматически просчитывается среднее значение сумм по каждому из критериев и строятся графики (рис. 1).

Применение метода планирования и статистической обработки результатов эксперимента позволило найти оптимальные соотношения основных функциональных компонентов (АСК, ТЭОС и HCl), определяющих ионную проводимость и степень набухания в воде гибридных мембран ПВС/ФУР/АСК/ТЭОС, по всем 3-м факторам варьирования: $m_{\text{АСК}}$, $V_{\text{ТЭОС}}$ и V_{HCl} .

Исходя из табл. 3 видно, что оптимальное содержание компонентов гибридной мембраны, обеспечивших наибольшее значение ионной проводимости — 1.9×10^{-2} См/см (для увлажненной мембраны при температурном максимуме 105°C) должно быть следующее: $m_{\text{АСК}} = 0.6$ г, $V_{\text{ТЭОС}} = 0.15$ мл, $V_{\text{HCl}} = 0.05$ мл. Тогда как для остальных гибридных мембран с иным соотношением функциональных компонентов значения ионной проводимости варьируется в пределах 1.01×10^{-3} – 1.39×10^{-2} См/см при температуре 90–100°C. Тем не менее, исходя из статистического метода анализа экспериментальных данных, рис. 1а видно, что наибольшее среднее значение ионной проводимости должно быть при следующем соотношении функциональных компонентов: $m_{\text{АСК}} = 0.8$ г, $V_{\text{ТЭОС}} = 0.15$ мл, $V_{\text{HCl}} = 0.05$ мл.

Необходимо отметить, что для коммерческой мембраны Нафион-115 максимум ионной проводимости составляет 1.40×10^{-2} См/см при более низкой температуре — 55°C. Термическая устойчивость разработанных гибридных мембран достигает 150°C. Из этого следует, что нам удалось расширить температурный диапазон эксплуатации

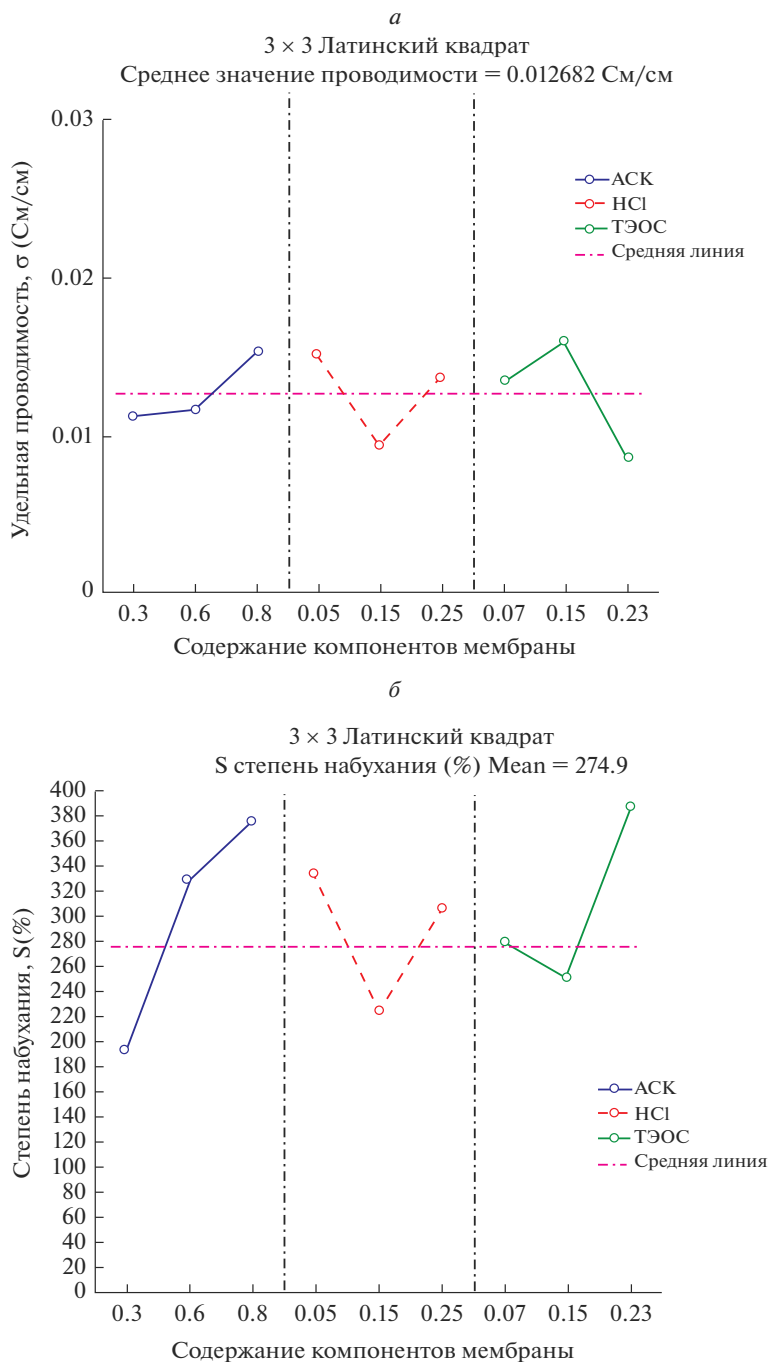


Рис. 1. Средние значения для всех параметров гибридных мембран: зависимость значения удельной ионной проводимости гибридных мембран от концентрационного соотношения функциональных компонентов (*a*); зависимость значения степени набухания гибридных мембран от концентрационного соотношения функциональных компонентов (*б*).

ионопроводящей гибридной мембраны, что важно для увеличения срока службы платиносодержащего катализатора мембранно-электродного блока ТПТЭ.

Тем не менее, найденное оптимальное соотношение функциональных компонентов (АСК, ТЭОС и HCl), определяющее высокое значение ионной проводимости гибридной мембраны ПВС/ФУР/АСК/ТЭОС, не соответствует оптимальному соотношению этих компонентов в отношении степени набухания гибридных мембран в воде (табл. 3). Степень набухания мембраны в воде определяет ее механические свойства в воде: чем меньше это значение, тем лучше сшивка полимера и, соответственно, прочностные характеристики мембраны. Исходя из табл. 3 видно, что наименьшее значение степени набухания (178%) определяется при $m_{\text{АСК}} = 0.3$ г, $V_{\text{ТЭОС}} = 0.07$ мл, $V_{\text{HCl}} = 0.15$ мл. Тогда как, для гибридных мембран с иным соотношением функциональных компонентов значение степени набухания выше и варьируется в пределах 200–456%. Особенно высокие значения степени набухания (456%) были получены у гибридной мембраны, содержащей 0.8 г АСК, 0.15 мл ТЭОС и 0.15 мл HCl, при этом максимум ионной проводимости этой мембраны составляла 1.75×10^{-2} См/см при температуре 95°C. Тем не менее, исходя из статистического метода анализа экспериментальных данных, рис. 1б видно, что наименьшее среднее значение степени набухания должно быть при следующем соотношении функциональных компонентов: $m_{\text{АСК}} = 0.3$ г, $V_{\text{ТЭОС}} = 0.15$ мл, $V_{\text{HCl}} = 0.15$ мл.

Необходимо отметить, что степень набухания в воде мембраны Нафион-115 не превышает 20%. Полученные значения степени набухания гибридных мембран (при их выдержке в воде в течение 10-ти дней) являются приемлемыми, т. к. анализ литературных данных показал, что степень набухания аналогичных мембран изменяется в пределах 100–500% при их выдержке в воде не более 2-х суток [16, 17].

Исходя из вышесказанного следует, что для получения высоких значений ионной проводимости необходимо увеличить количество ионного допанта в их составе, тогда, как для уменьшения степени набухания этой мембраны в воде, необходимо, наоборот, уменьшить его содержание. Вероятно, на значение степени набухания мембран влияет содержание сшивающего агента – фурфузола. Помимо этого, тетраэтоксисилан может также являться сшивающим агентом, т.к. взаимодействует с ПВС с образованием сополимера – “ПВС–полисилоксан” [23]. Дальнейшее усовершенствование технологии жидкофазного синтеза, варьирование соотношения сшивающих агентов ионопроводящей гибридной мембраны позволит получить электролитическую мембрану с заданными физическими и электрофизическими свойствами.

Для определения типа ионной проводимости гибридных мембран (катионная или анионная проводимость) был проведен следующий эксперимент: изготовлены мембранно-электродные блоки (МЭБ) с использованием гибридных мембран (МЭБ 2) и эталонной мембраной Нафион-115 (МЭБ 1) для осуществления электролиза дистиллированной воды в силиконовой трубке, разделенной на катодное (–) и анодное (+) пространство МЭБ (рис. 2). Выявлено, что по окончании электролиза в электролизере с МЭБ 1 уровень воды в анодной части был ниже, чем в катодной, что закономерно указывает на движение протонов (H^+), окруженных молекулами воды, от анода (+) к катоду (–) через катионпроводящую мембрану Нафион. Тогда как для МЭБ 2 наблюдалось обратное явление: уровень воды в анодной части был выше, чем в катодной. Значит, гибридные мембраны пропускали OH^- -группы, окруженные молекулами воды, которые двигались от катода (–) к аноду (+), в результате этого уровень воды в анодном пространстве стал выше. Следовательно, разработанные гибридные мембраны на основе ПВС являются анионпроводящими.

Анионная проводимость гибридной мембраны, вероятно, возникает за счет присоединения к OH^- -группам ПВС сульфогрупп ($-\text{SO}_3^-$) аминсульфоновой кислоты (NH_2SO_3), имеющих структуру цвиттер-иона ($\text{NH}_3^+\text{SO}_3^-$) [23], и образования, тем са-

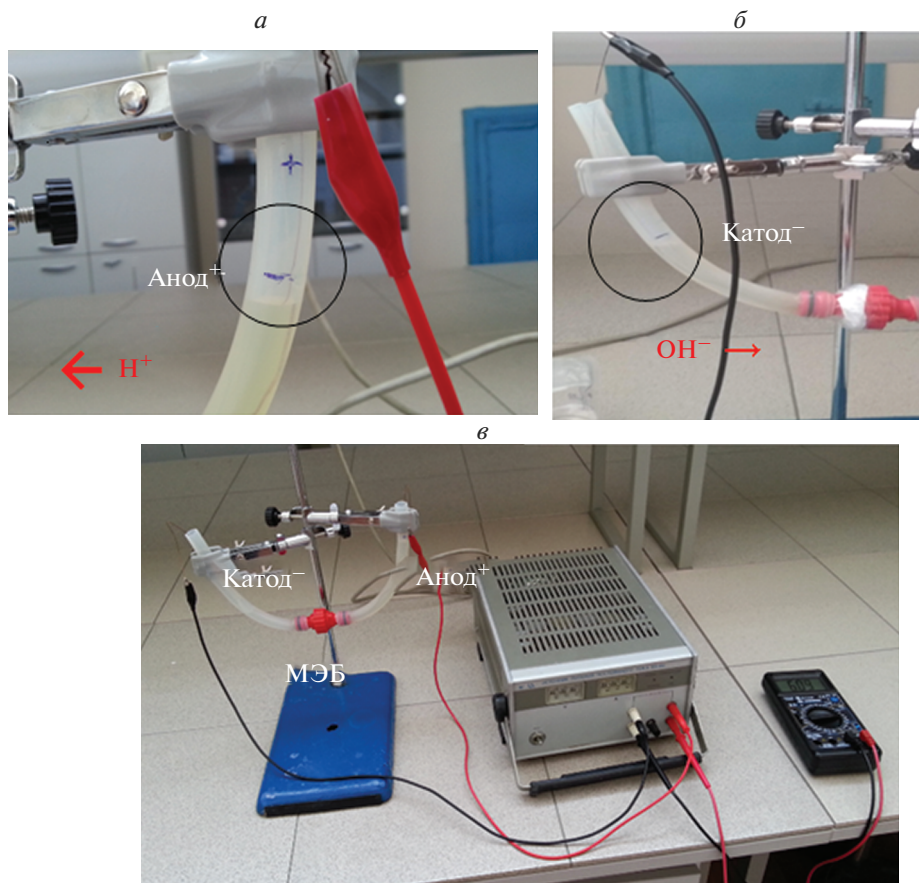


Рис. 2. Твердополимерные электролизеры дистиллированной воды: с МЭБ1 (а), с МЭБ 2 (б), общий вид электролизера (в).

мым, по цепи полимера свободных $-\text{NH}_3^+$ групп [24]. В дальнейшем применение ^1H , ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопий позволит более точно определить механизм ионной проводимости разработанных мембран.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта “Стипендия Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, на 2019–2021 годы” № СП-2094.2019.1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны анионпроводящие электролитические гибридные мембраны на основе сшитого фурфуролом поливинилового спирта, содержащие аминосульфоновую кислоту и тетраэтоксисилан, которые являются более проводящими (значение ионной проводимости σ варьирует от 2.66×10^{-3} до 1.89×10^{-2} См/см при температурном максимуме $90\text{--}105^\circ\text{C}$) и термически стабильными (до 150°C), чем коммерческая мем-

брана Нафион-115. При этом значение степени набухания в воде δ разработанных мембран составляет 178–456%, а мембраны Нафион-115 – не более 20% после их выдержки в воде в течение 10-ти дней. Использование 3-х уровневое планирование эксперимента (метод 3^3 латинского квадрата), с последующей статической обработкой данных, позволило определить оптимальное соотношение функциональных компонентов гибридных мембран для получения высоких значений ионной проводимости и низких значений степени набухания в воде: $\sigma > 1 \times 10^{-2}$ См/см ($m_{\text{АСК}} = 0.8$ г, $V_{\text{ТЭОС}} = 0.15$ мл, $V_{\text{НСл}} = 0.05$ мл) и $\delta < 200\%$ ($m_{\text{АСК}} = 0.3$ г, $V_{\text{ТЭОС}} = 0.15$ мл, $V_{\text{НСл}} = 0.15$ мл). Разработанные гибридные мембраны, при их дальнейшем усовершенствовании, перспективны для применения в водородно-воздушных и металлических твердополимерных топливных элементах, а также в твердополимерном электролизере дистиллированной воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедева О.В. Протонпроводящие мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 16. № 1. С. 7–19.
2. Paidar M., Fateev V., Bouzek K. Membrane electrolysis – History, current status and perspective // Electrochimica Acta. 2016. V. 209. P. 737–756.
3. Bochkareva S.S., Shashkina S.S. Hybrid membranes for fuel cells // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. VI. 289. P. 012005-1–012005-6.
4. Ivanchev S.S., Mjakin S.V. Polymer membranes for fuel cells: manufacture, structure, modification, properties // Russian Chem. Reviews. 2010. V. 79. P. 101–117.
5. Bolto B., Hoang M., Xie Z. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2011. V. 50. № 3. P. 227–235.
6. Duraibabu Dhanapal, Min Xiao, Shuanjin Wang, Yuezhong Meng A Review on Sulfonated Polymer Composite/Organic-Inorganic Hybrid Membranes to Address Methanol Barrier Issue for Methanol Fuel Cells // Nanomaterials. 2019. V. 9. P. 668.
7. Lebedeva O.V., Sipkina E.I., Pozhidaev Yu. Hybrid membranes based on silicon dioxide and 2-hydroxyethylmethacrylate copolymers with 4-vinylpyridine // Membranes and membrane technology. 2016. V. 6. P. 138–143.
8. Moulay S. Review: Poly(vinyl alcohol). Functionalizations and applications // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2015. V. 54. P. 1289–1319.
9. Dodda J.M., Belsky P., Chmelar J., Remis T., Smolna K., Tomas M., Kullova L., Kadlec J. Comparative study of PVA/SiO₂ and PVA/SiO₂/glutaraldehyde (GA) nanocomposite membranes prepared by single-step solution casting method // J. Materials Science. 2015. V. 50. P. 6477–6490.
10. Chanthad C., Wootthikanokkhan J. Effects of crosslinking time and amount of sulphohthalic Acid on properties of the sulfonated poly(vinyl alcohol) membrane // J. Applied Polymer Science. 2006. V. 101. P. 1931–1936.
11. Pundir S.S., Kuldeep M., Rai D.K. Ion transport studies in nanocomposite polymer electrolyte membrane of PVA-[C₄C11m][HSO₄]-SiO₂ // J. Solid State Electrochemistry. 2018. V. 22. P. 1801–1815;
12. Мякин С.В., Сычев М.М., Васина Е.С., Иванова А.Г., Загребельный О.А., Цветкова И.Н., Шилова О.А. Взаимосвязь между составом функциональных групп на поверхности гибридных силикофосфатных мембран и протонной проводимостью // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 1. С. 124–126.
13. Myakin S.V., Sychov M.M., Vasina E.S., Ivanova A.G., Zagrebel'nyi O.A., Tsvetkova I.N., Shilova O.A. Relationship between the composition of functional groups on the surface of hybrid silicophosphate membranes and their proton conductivity // Glass Physics and Chemistry. 2014. V. 40. № 1. P. 97–98.
14. Пат. 2505481 Российская Федерация, МПК C01B33/20, H01M4/94. Способ получения силикофосфатнопротонпроводящего материала, преимущественно для мембран топливных элементов (варианты) /Шилова О.А., Цветкова И.Н./ – № 2011118350/05; заявл. 28.04.2011; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3. 11 с
15. Haryadi, Sugianto D., Ristopan E. Development of composite membranes of PVA-TEOS doped KOH for alkaline membrane fuel cell // AIP Conference Proceedings. 2015. V. 1699. Iss.1. P. 040016-1–040016-7.
16. Shabanpanah S., Omrani A., Lakouraj M.M. Fabrication and characterization of PVA/NNSA/GLA/nano-silica proton conducting composite membranes for DMFC applications // Designed Monomers and Polymers. V. 22(1). P. 130–139.
17. Cheng C., Yang Z., Pan J., Tong B., Xu T. Facile and cost effective PVA based hybrid membrane fabrication for acid recovery // Separation and Purification Technology. 2014. V. 136. P. 250–257.
18. Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Леонова Л.С., Карелин А.И. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // Альтернативная энергетика и экология. 2004. Т. 20. № 12. С. 36–41.

19. Семенов С.А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Учебно-методическое пособие. М.: ИПЦ МИТХТ, 2001. 93 с.
20. Макарова Е.В., Лисенков А.Н. Планирование экспериментов в условиях неоднородностей. Академия наук СССР, изд-во "Наука". Москва. 1973. 219 с.
21. Солнышкова В.К., Карузина И.А. Химия полимеров и полимерных композиций: учебное пособие для студентов химических и химико-технологических специальностей / сост. Павлодар: Кереку, 2011. 71 с.
22. Лёзова О.С., Загребельный О.А., Иванова А.Г., Шилова О.А. Разработка и исследование протонпроводящих мембран на основе поливинилового спирта, допированного $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ и SiO_2 // VII научно-практическая конференция с международным участием "Наука настоящего и будущего" для студентов, аспирантов и молодых ученых. Том 3. Сборник материалов конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2019. Стр. 95–97.
23. Vijay P., Tripathi, Vinod K., Shahi. 3-[[3-(Triethoxysilyl)propyl]amino]propane-1- sulfonic acid-poly(vinyl alcohol) cross-linked zwitterionic polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell applications // Applied Materials and Interfaces. 2009. V. 1. № 5. P. 1002–1012.
24. Gopi K.H., Dhavale V.M., Bhat S.D. Development of polyvinyl alcohol/chitosan blend anion exchange membrane with mono and di quaternizing agents for application in alkaline polymer electrolyte fuel cells // Materials Science for Energy Technologies. 2019. V. 2. P. 194–202.