

ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ
И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54.126, 544.6.0185, 44.623, 541.64

НОВЫЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН
ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2020 г. Ю. А. Добровольский^{1,2,*}, Е. А. Сангинов¹, Н. Г. Букун¹,
А. Н. Пономарев³, Д. А. Крицкая³, Э. Ф. Абдрашитов³

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

² Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

³ Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: dobr62@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 10.08.2020 г.

Обобщены экспериментальные результаты по развитию двух оригинальных подходов для получения новых нанокompозитных протонпроводящих мембран для низкотемпературных топливных элементов. Первый подход состоит в *in situ*-модификации транспортных каналов коммерческих протонпроводящих мембран Нафион взаимопроницаемыми полимерными сетками внедряемого полиэлектролита на основе сульфированного сшитого полистирола. Второй подход заключается в создании в коммерческих гидрофобных полимерных пленках протонпроводящей наноразмерной фазы на основе сульфированного полистирола, образующегося при термической полимеризации сорбированного в пленках стирола без использования ионизирующего излучения с последующим сульфированием. Рассмотрено влияние условий получения мембран на состав, морфологию, транспортные свойства и результаты испытания получаемых мембран в низкотемпературных топливных элементах.

DOI: 10.1134/S1992722320030036

ВВЕДЕНИЕ

Ограниченность запасов ископаемого топлива и возрастающие требования экологических норм определяют повышенное внимание к разработкам в области альтернативных источников энергии. Благодаря высокому КПД, экологичности и бесшумности топливные элементы (ТЭ) являются одним из перспективных источников тока для стационарных и мобильных систем [1–5]. Развитие этого направления, в частности низкотемпературных ТЭ, в значительной мере определяется проблемой создания полимерных мембран с требуемыми характеристиками. К настоящему времени достигнут значительный прогресс в этой области, разработаны и исследованы различные типы протонпроводящих мембран [2, 6–14], разработаны новые способы их модификации с целью улучшения транспортных свойств [12–18]. Однако проблема разработки новых мембран с высокими эксплуатационными характеристиками и методов их получения все еще остается актуальной.

Целью данной работы являлось обобщение результатов по развитию двух оригинальных подхо-

дов получения новых нанокompозитных протонпроводящих мембран для низкотемпературных ТЭ: *in situ*-модификация мембран Нафион полиэлектролитами и получение нанокompозитных мембран на основе сульфированного полистирола термической полимеризацией стирола без использования ионизирующего излучения.

МОДИФИКАЦИЯ МЕМБРАН НАФИОН
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Благодаря высокой химической стабильности и протонной проводимости перфторированные сульфокатионитные мембраны типа Нафион являются наиболее перспективными полимерными электролитами для использования в составе различных электрохимических устройств [12]. Для улучшения физико-химических свойств разработаны различные методы их модификации наноразмерными допантами [2, 12, 17–20]. В качестве допантов, как правило, используют наночастицы гидрофильных оксидов и солей, увеличивающие концентрацию носителей заряда и/или равновесное содержание воды. Введение таких добавок

обеспечивает также увеличение сечения транспортных каналов и формирование новых путей переноса протонов. Наиболее перспективным подходом, позволяющим целенаправленно управлять структурой транспортных каналов и, соответственно, проводимостью мембран в условиях низкой влажности, по мнению авторов, является подход, обеспечивающий сохранение в условиях высушивания разветвленной сети транспортных каналов, присутствующей в водонасыщенных мембранах и ответственной за эффективный перенос протонов. Наличие такой сети каналов было впервые показано в [21], исходя из анализа данных крио-электронной томографии.

Такой подход, по крайней мере, в плане улучшения проводимости в условиях низкой влажности был реализован модификацией мембран Нафион протяженными 1D- и 2D-наноструктурами на примере функционализированных углеродных нанотрубок [22–26], графена [27, 28] и волокон сульфированного полистирола (ПС) [29]. На основании данных электронной микроскопии на поверхности волокон обнаружена агрегация сульфогрупп Нафиона, способствующая формированию развитой сетки транспортных каналов в условиях низкой влажности [29].

Другой способ модификации, обеспечивающий фиксацию транспортных каналов, заключается в *in situ*-формировании трехмерной сетки сшитого протонпроводящего полимера в матрице предварительно набухшей мембраны. В литературе описано несколько подобных способов модификации мембран полиэлектролитами путем радикальной полимеризации внедряемых мономеров. Однако они либо используют для иницирования полимеризации ионизирующее излучение [30–32], приводящее к деградации мембран Нафион и уменьшению концентрации носителей заряда [33, 34], либо проводят модификацию в среде сверхкритического CO_2 [35].

Авторами настоящей работы предложено развитие этого способа получения новых нанокompозитных протонпроводящих мембран Нафион путем *in situ*-модификации транспортных каналов иономера полимерной сеткой полиэлектролита на основе сульфированного ПС. Выбор ПС обусловлен доступностью исходного мономера (стирола) и его высокой эффективностью образовывать сшитый полимер в мягких условиях. Модификация мембраны включает две стадии: формирование сшитого ПС в гидрофильных каналах набухшей мембраны Нафион путем химически иницируемой радикальной сополимеризации стирола с дивинилбензолом (ДВБ); сульфирование сшитого ПС для получения фазы полиэлектролита.

Для обеспечения совместимости и внедрения неполярного мономера в гидрофильные транспортные каналы мембраны Нафион модификацию мембраны осуществляли в растворе мономеров в неводных растворителях и их смесях, в которых хорошо набухает мембрана (важно для формирования развитой сетки транспортных каналов и диффузии реагентов) и эффективно протекает радикальная полимеризация. Эффективное модифицирование обеспечивает использование этанола в качестве растворителя, что позволяет получать образцы с содержанием ПС до 10 мас. %, сульфированием которых получены мембраны с проводимостью до 0.18 См/см, что примерно в 2 раза выше проводимости исходной мембраны [36]. Внедрение ПС в матрицу Нафион подтверждено появлением в ИК-спектрах характерных полос поглощения 698, 1452, 1493 и 2800–3200 см^{-1} , а образование сульфированного ПС – 1035 см^{-1} . Однако данные рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX) показали значительное обогащение поверхностных слоев мембран ПС. Причиной этого, вероятно, является осаждение ПС вследствие нерастворимости в этаноле и высокой скорости полимеризации.

С целью обеспечения однородного формирования полимерного электролита по всему объему мембраны Нафион в качестве среды для проведения полимеризации стирола и пластификаторов были использованы смешанные растворители на основе диметилсульфоксида (ДМСО) [37], обеспечивающего хорошую совместимость с ПС, высокие значения набухания Нафиона и скорости полимеризации стирола. Показано, что использование чистого ДМСО и даже его раствора с неполярным растворителем, с толуолом, (1:1 (об.)) не пригодно, так как при 50–60°C (условия проведения полимеризации) наблюдались частичное растворение мембраны Нафион и вымывание из нее сульфосодержащих групп. Снижение концентрации полярного растворителя до 5–20 об. % позволило избежать растворения мембраны при сохранении достаточно высоких значений набухания при 60°C (25–35 мас. %). Однако внедрения ПС в матрицу мембраны достичь не удалось, что, вероятно, связано с высокой полярностью ДМСО ($\epsilon^{20} = 48.9$) и, соответственно, высокой ионной силой электролита в мембране, препятствующей диффузии неполярного мономера в поры мембраны (эффект “высаливания”). Для уменьшения вклада этого эффекта в систему был добавлен менее полярный изопропанол ($\epsilon_{iPrOH}^{25} = 18.3$), что обеспечило получение сшитого ПС в матрице мембраны (до 30 мас. % по отношению к исходной мембране Нафион). При этом даже в избытке *iPrOH* (*iPrOH*:ДМСО = 2:1 (об.)) не наблюдалось осаждения в реакционной смеси ПС, образующегося в ходе реакции. Таким образом,

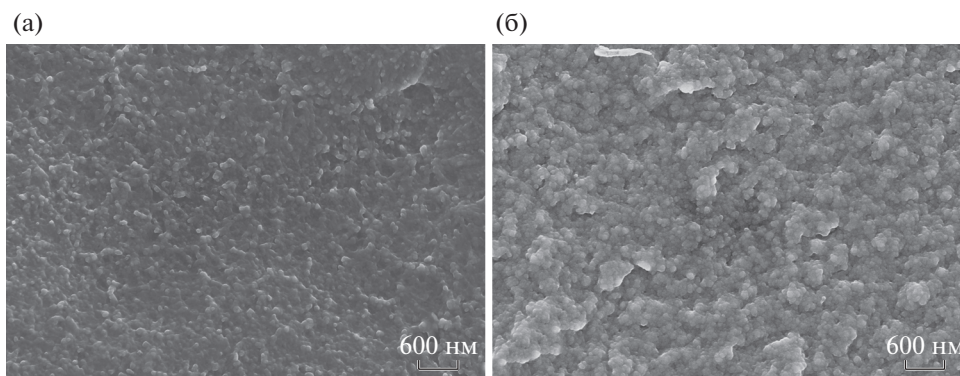


Рис. 1. Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, поперечных сколов исходной мембраны Нафион 115 (а) в Cs⁺-форме и модифицированной сульфированным ПС (б) в Cs⁺-форме (23 мас. % ПС, ОЕ = 1.8 ммоль/г).

подобранный смешанный растворитель на основе ДМСО и *i*PrOH обеспечивает эффективную диффузию неполярного мономера в транспортные каналы мембраны Нафион и совместимость растворителя с ПС, что исключает его преждевременное осаждение в приповерхностных слоях мембраны Нафион. По данным EDX использование смешанного растворителя на основе ДМСО и *i*PrOH позволило достичь и равномерного распределения ПС по толщине мембраны в отличие от этанола.

Морфология сколов мембран, полученных после сульфирования ПС, по данным СЭМ характеризуется однородной структурой (рис. 1). В модифицированных мембранах наблюдаются два типа структур: глобулы с характерным размером около 50 нм, присутствующие также в исходной мембране, и надмолекулярные структуры размером несколько сотен нанометров. Появление структур второго типа является, вероятно, следствием увеличения хрупкости образцов, наблюдаемой при подготовке сколов для анализа [37].

Модификация мембран сульфированным ПС приводит к увеличению ионообменной емкости (ОЕ) и влагосодержания, в том числе в области низкой относительной влажности, что, в свою очередь, приводит к значительному росту протонной проводимости [37]. Практически полная гидролитическая диссоциация сульфогрупп внедренного полиэлектролита в модифицированной мембране даже при низкой относительной влажности, как следует из отсутствия в ИК-спектрах полосы поглощения 907 см⁻¹ ($\nu_{\text{SO}_3\text{H}}$), свидетельствует о вкладе подвижных протонов допанта в протонный транспорт мембраны. Проводимость мембран в воде линейно растет с увеличением ОЕ и достигает 0.25 См/см (для мембраны с ОЕ = 1.8 ммоль/г) по сравнению с 0.07 См/см для исходной мембраны (рис. 2).

Таким образом, разработанный метод позволяет получать образцы модифицированных мембран с содержанием сшитого ПС до 30 мас. % и ОЕ 1.8 ммоль/г, которая практически в 2 раза выше емкости исходной мембраны. Благодаря увеличенной концентрации носителей заряда модифицированные образцы характеризуются повышенным влагосодержанием в широком диапазоне влажности и повышенной протонной проводимостью.

МОДИФИКАЦИЯ КОММЕРЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИРОВАННЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ

Протонпроводящие мембраны на основе полимерных пленок с привитым сульфированным ПС являются более дешевыми и доступными электролитами по сравнению с мембранами типа

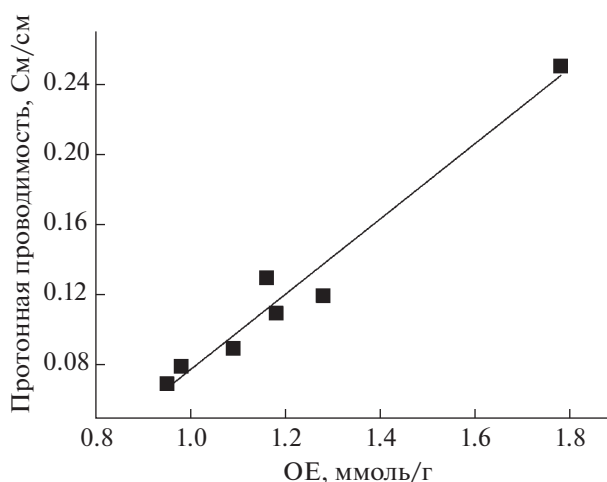


Рис. 2. Зависимость проводимости модифицированных мембран Нафион 115 в воде при 25°C от ионообменной емкости (ОЕ).

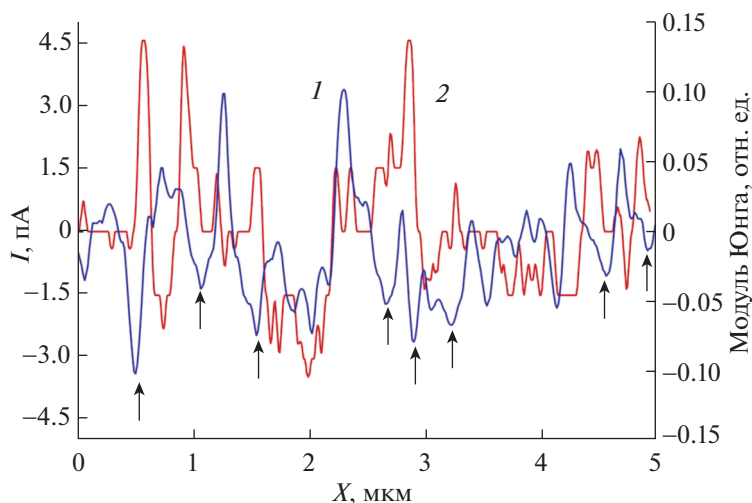


Рис. 3. Профили сечений твердости (1) и проводимости (2) в одном сечении мембраны на основе ПВДФ. Стрелками обозначены области корреляции между участками с наименьшей твердостью и наибольшей проводимостью.

Нафион, обладая приемлемыми эксплуатационными характеристиками [9]. Широкое распространение для их изготовления получили методы радиационно-химической прививки стирола на коммерческие пленки фторированных и углеводородных полимеров (поливинилиденфторид (ПВДФ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), полипропилен (ПП) и др.) [9, 38, 39], обладающие достаточной химической и термической стойкостью, механической прочностью. Полимеризация мономера инициируется активными частицами (свободные радикалы, перекисные соединения), образованными при обработке пленки ионизирующим излучением. Последующее сульфирование внедренного ПС обеспечивает образование ионогенных групп, определяющих ионообменные свойства материала. Свойства таких нанокомпозитных мембран в значительной мере зависят от природы и характеристик исходной полимерной пленки и содержания сульфогрупп. В этом отношении наиболее перспективными являются мембраны на основе пленок фторированных полимеров благодаря высокой химической и термической стойкости матрицы и ее физико-механическим характеристикам. Несмотря на относительно невысокую стабильность ПС к окислителям, радиационная прививка сшитого ПС на перфторполимерные пленки позволяет получать химически стабильные мембраны, выдерживающие до нескольких тысяч часов работы в ТЭ [40, 41]. Однако использование радиационно-химического подхода требует достаточно сложной и не всегда доступной радиационной техники (гамма-установок и электронных ускорителей). Целью настоящей работы являлось развитие метода модификации коммерческих поли-

мерных пленок ПС без использования ионизирующего излучения.

Относительная высокая степень набухания пленок ПВДФ в стироле и высокая эффективность термической полимеризации стирола обеспечили получение нанокомпозитов ПВДФ-ПС – прекурсора протонпроводящих мембран – простым выдерживанием коммерческих пленок в растворе стирола при повышенной температуре [42]. При этом накопление ПС (до 30 мас. %) протекает с высокими скоростями, близкими для радиационно-облученных пленок ПВДФ. По полученным данным распределения локальной микротвердости и проводимости поверхности сульфированных мембран [43] установлено, что ПС внедряется в матрицу в виде отдельной фазы размером от 10 до 500 нм (рис. 3).

Разработанный метод получения мембран позволяет эффективно внедрять в полимерную матрицу и сшитый ПС [44], обладающий более высокой химической стабильностью. Помимо ПВДФ получены нанокомпозиты на основе пленок ПП и СВМПЭ [45]. Анализ кинетики внедрения ПС в пленки позволил сделать вывод о том, что реакционную систему можно рассматривать как комплекс расширяющихся нанореакторов в матрице, представляющих собой включения образующегося ПС, насыщенного раствором мономера, с эффективным инициированием на границе раздела фаз [45]. Сульфированием композитов получены мембраны с ОЕ до 2 ммоль/г и высокой протонной проводимостью, сравнимой с проводимостью мембраны Нафион. При этом максимальная мощность ТЭ на основе разработанных мембран существенно превосходит максимальную мощность ТЭ с мембраной Нафион 115 (рис. 4). Бо-

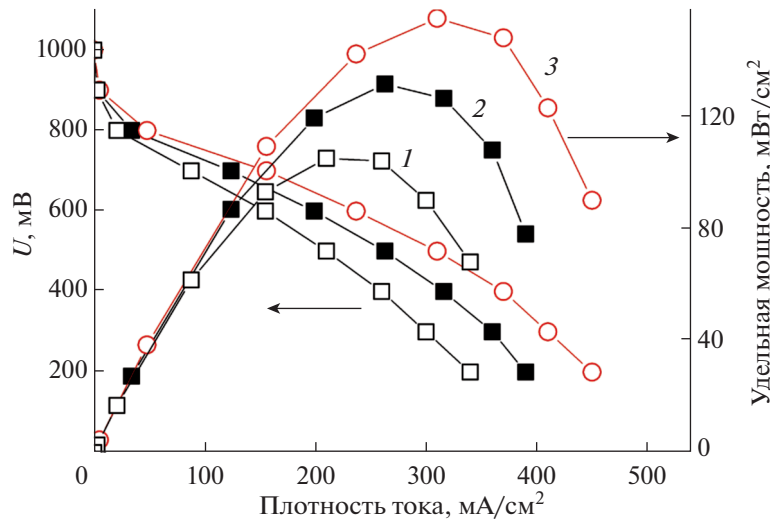


Рис. 4. Вольт-амперные и мощностные характеристики ТЭ на основе мембраны Нафион 115 (1) и композитных мембран на основе ПВДФ с ОЕ = 1.2 (2) и 1.7 ммоль/г (3); $T = 22^\circ\text{C}$, $RH_{\text{H}_2} = 100\%$, $RH_{\text{воздуха}} = 50\%$, $p(\text{H}_2) = p(\text{воздух}) = 1 \text{ атм}$.

лее высокая эффективность ТЭ на основе мембран ПВДФ может быть объяснена меньшим сопротивлением переноса протонов через межфазную границу мембрана/электрод благодаря образованию на поверхности мембран сульфированного ПС.

Благодаря высокой термостабильности, химической стойкости и механическим характеристикам ПТФЭ является наиболее перспективным полимером для использования в качестве матрицы. Однако из-за крайне низкой степени набухания ПТФЭ в большинстве растворителей прямая реализация метода термической полимеризации стирола для получения мембран на их основе оказалась неосуществимой. Решить эту проблему удалось путем предварительного растяжения пленок, приводящего к образованию фибриллярно-пористой структуры и, соответственно, к эффективной сорбции растворителей [46, 47]. Скорость имплантации ПС растет по мере его накопления в матрице и она тем больше, чем больше степень растяжения пленки. Таким методом получены мембраны с содержанием ПС до 80 мас. % и ОЕ до 2.3 ммоль/г. Протонная проводимость мембран, насыщенных водой, достигает 0.25 См/см при 25°C (рис. 5), что в 2.5–3 раза выше проводимости мембран типа Нафион. Сравнительные испытания разработанных мембран в составе модельного ТЭ показали, что их характеристики (рис. 6) также в заметной мере превосходят характеристики ТЭ с мембраной Нафион 115 (155 и 110 мВт/см² соответственно). Вероятно, этот эффект связан с уменьшением негативной роли затопления водой транспортных газовых каналов благодаря более гидрофобной поверхности мембран на основе ПТФЭ.

При радиационной и термической полимеризации стирола в полимерной матрице, погруженной в раствор, происходит образование гомополимера одновременно и в растворе, и на поверхности пленки. Это требует тщательной отмывки получаемого композита, больших расходов реактивов. В связи с этим перспективным представляется осуществление синтеза композита, прекурсора ионообменных мембран, полимеризацией стирола в матрице, сорбирующей насыщенные пары мономера из газовой фазы. Успешность такого синтеза зависит от выполнения следующих условий: обеспечить сорбцию молекул стирола в полимерную матрицу как в отношении его количества, так и в отношении скорости его диффузии

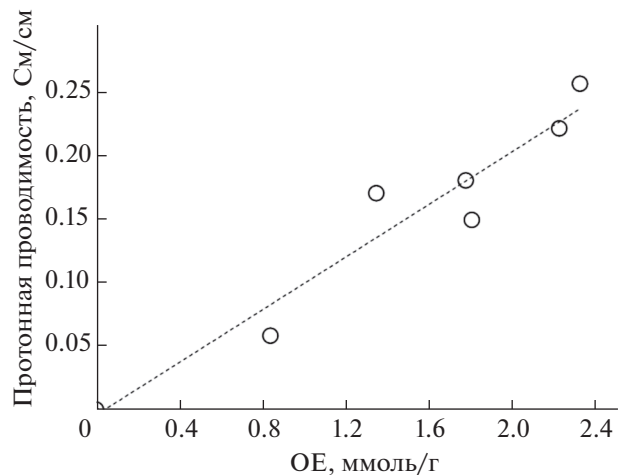


Рис. 5. Зависимость удельной проводимости мембран на основе ПТФЭ в воде при 25°C от ионообменной емкости (ОЕ).

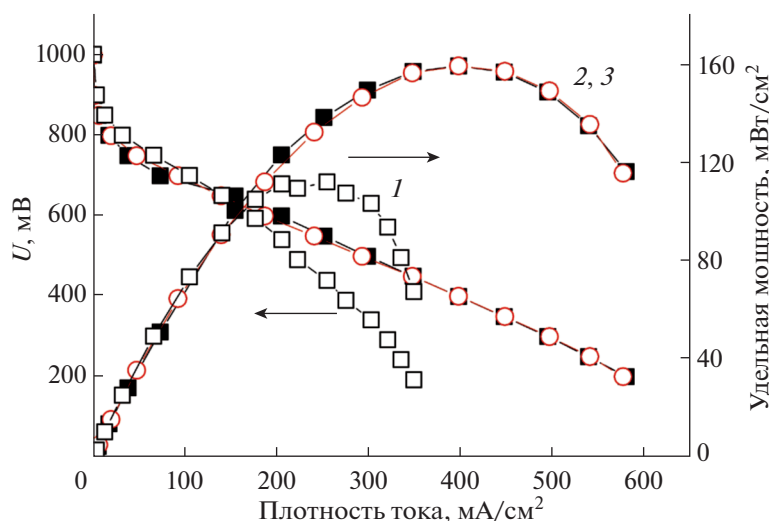


Рис. 6. Вольт-амперные и мощностные характеристики ТЭ на основе мембраны Нафион 115 (1) и композитных мембран на основе ПТФЭ с ОЕ = 1.7 (2) и 2.2 ммоль/г (3); $T = 24^\circ\text{C}$, $RH_{\text{H}_2} = RH_{\text{воздуха}} = 100\%$; $p(\text{H}_2) = p(\text{воздух}) = 1 \text{ атм}$.

в матрице; обеспечить условия для равномерного распределения образующегося ПС по толщине пленки. Критерием второго условия в общем виде является соотношение характеристических времен реакции полимеризации τ_p и диффузии τ_d , которое должно быть $\tau_p > \tau_d$.

Такой подход был успешно реализован для пленок СВМПЭ и ПВДФ путем их выдерживания в парах мономера при 110°C [48, 49]. Получены композиты, содержащие до 70 мас. % ПС. Сульфированием композитов получены мембраны с обменной емкостью до 2.7 ммоль/г и протонной проводимостью в водонасыщенном состоянии при 25°C до 0.2 См/см для ПВДФ и 0.06 См/см для СВМПЭ. Более низкая проводимость для мембран на основе СВМПЭ при сравнимых значениях ОЕ связана с меньшей плотностью матрицы и, соответственно, с меньшей объемной долей сульфированного ПС, ответственного за протонный перенос. Отсутствие выраженной фазовой текстуры на микрофотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, и однородное распределение элементов по данным EDX указывают на достаточно равномерное распределение фазы ПС в мембранах, получаемых из газовой фазы. Реализация газофазной модификации пленок ПС позволила заметно упростить условия синтеза, исключить образование гомополимера в системе, сократить время синтеза и расход реактивов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе обобщены экспериментальные данные по развитию двух оригинальных подходов для получения новых нанокompозитных протон-

проводящих мембран для низкотемпературных ТЭ.

Первый подход заключается в *in situ*-модификации коммерческих мембран Нафион полимерным электролитом. На примере использования в качестве полиэлектролита сшитого сульфированного ПС показано, что разработанный метод обеспечивает получение модифицированных нанокompозитных мембран Нафион с содержанием допанта до 30 мас. % и обменной емкостью 1.8 ммоль/г. Благодаря увеличенной концентрации носителей заряда модифицированные образцы характеризуются увеличенным влагосодержанием в широком диапазоне влажности и повышенной протонной проводимостью. Разработанный метод может быть использован также для модификации мембран другими полиэлектролитами, например поливинилсульфоновой кислотой.

Разработан оригинальный эффективный метод получения протонпроводящих нанокompозитных мембран модификацией коммерческих гидрофобных полимерных пленок сшитым ПС без использования ионизирующего излучения с последующим сульфированием. Получены мембраны на основе пленок ПВДФ, СВМПЭ, ПП и растянутого ПТФЭ, обладающие хорошими транспортными свойствами, термостойкостью и механическими свойствами. Наилучшими свойствами обладают мембраны на основе растянутого ПТФЭ, протонная проводимость которых при 25°C в воде достигает 0.25 См/см, а мощностные характеристики ТЭ на их основе в 1.5 раза превосходят характеристики ТЭ на основе коммерческой мембраны Нафион. Дальнейшее развитие этого метода с использованием газофазной модификации ПС пленок ПВДФ и СВМПЭ позволило

упростить процедуру получения мембран и повысить безопасность и экологичность процесса их синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-30054). Исследование морфологии образцов выполнено на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН в рамках Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. // Fuel Cells. 2001. V. 1. № 1. P. 5.
[https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200105\)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G)
2. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С. и др. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 3. С. 191.
3. Kraysberg A., Ein-Eli Y. // Energ. Fuel. 2014. V. 28. P. 7303.
<https://doi.org/10.1021/ef501977k>
4. Стенина И.А., Сафронова Е.Ю., Левченко А.В. и др. // Теплоэнергетика. 2016. № 6. С. 4.
5. Wang Y., Diaz D.F.R., Chen K.S. et al. // Materials Today. 2020. V. 32. P. 178.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.005>
6. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В. и др. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 6. С. 95.
7. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лафит Б.И. и др. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 515.
8. Zhang H., Shen P.K. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 2780.
<https://doi.org/10.1021/cr200035s>
9. Nasef M.M., Gürsel S.A., Karabelli D., Güven O. // Prog. Polym. Sci. 2016. V. 63. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.05.002>
10. Ran J., Wu L., He Y. et al. // J. Membr. Sci. 2017. V. 522. P. 267.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.033>
11. Shin D.W., Guiver M.D., Lee Y.M. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 4759.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00586>
12. Kusoglu A., Weber A.Z. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 987.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>
13. Esmaili N., Gray E.M., Webb C.J. // Chem. Phys. Chem. 2019. V. 20. P. 2016.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201900191>
14. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. P. 1147.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-1208>
15. Dhanapal D., Xiao M., Wang S., Meng Y.A. // Nanomaterials. 2019. V. 9. P. 668.
<https://doi.org/10.3390/nano9050668>
16. Wong C.Y., Wong W.Y., Ramya K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 6116.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.084>
17. Karimi M.B., Mohammadi F., Hooshyari K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 28919.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.096>
18. Zakil F.A., Kamarudin S.K., Basri S. // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2016. V. 65. P. 841.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.040>
19. Юрова П.А., Караванова Ю.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 75.
20. Golubenko D.V., Shaydullin R.R., Yaroslavtsev A.B. // Colloid Polymer Sci. 2019. V. 297. P. 741.
<https://doi.org/10.1007/s00396-019-04499-1>
21. Allen F.I., Comolli L.R., Kusoglu A. et al. // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 1.
<https://doi.org/10.1021/mz500606h>
22. Molla-Abbasi P., Asgari M.S., Sadrabadi M.M.H. // J. Macromol. Sci. B. 2017. V. 56. P. 234.
<https://doi.org/10.1080/00222348.2017.1293360>
23. Прихно И.А., Сафронова Е.Ю., Ильин А.Б., Ярославцев А.Б. // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 5–6. С. 12.
24. Tohidian M., Ghaffarian S.R. // Polym. Adv. Technol. 2018. V. 29. P. 1219.
<https://doi.org/10.1002/pat.4232>
25. Yin C., Li J., Zhou Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 14026.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b01513>
26. Yin C., Xiong B., Liu Q. et al // J. Membr. Sci. 2019. V. 591. AN. 117356.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117356>
27. Zhang B., Cao Y., Jiang S. et al. // J. Membr. Sci. 2016. V. 518. P. 243.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.032>
28. He X., He G., Zhao A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 27676.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b06424>
29. Yao Y., Ji L., Lin Z. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. P. 3732.
<https://doi.org/10.1021/am2009184>
30. Florjanczyk Z., Wielgus-Barry E., Poltarzewski Z. // Solid State Ionics. 2001. V. 145. P. 119.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00921-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00921-3)
31. Bae B., Ha H.Y., Kim D. // J. Membr. Sci. 2006. V. 276. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.09.030>
32. Yang M.C., Lin C.H., Kuo J.T., Wei H.J. // J. Electroanal. Chem. 2017. V. 807. P. 88.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.034>
33. Balko E.N., Chaklos J.T. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 5. P. 1519.
<https://doi.org/10.1002/app.1981.070260509>
34. Iwai Y., Hiroki A., Tamada M., Yamanishi T. // J. Membr. Sci. 2008. V. 322. P. 249.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.045>
35. Sauk J., Byun J., Kim H. // J. Power Sources. 2004. V. 132. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.01.041>
36. Арсланова А.А., Сангинов Е.А., Добровольский Ю.А. // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 3. С. 368.

37. Сангинов Е.А., Новикова К.С., Дремова Н.Н., Добровольский Ю.А. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2019. Т. 61. № 1. С. 71.
38. Gubler L., Gürsel S.A., Scherer G.G. // Fuel Cells. 2005. V. 5. P. 317.
<https://doi.org/10.1002/fuce.200400078>
39. Nasef M.M. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 12278.
<https://doi.org/10.1021/cr4005499>
40. Huslage J., Rager T., Schnyder B., Tsukada A. // Electrochim. Acta. 2002. V. 48. P. 247.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00621-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00621-7)
41. Schmidt T.J., Simbeck K., Scherer G.G.J. // Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. A93.
<https://doi.org/10.1149/1.1829412>
42. Абдрашитов Э.Ф., Бокун В.Ч., Крицкая Д.А. и др. // Электрохимия. 2011. Т. 47. №4. С. 411.
43. Абдрашитов Э.Ф., Крицкая Д.А., Войлов Д.Н. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 4. С. 282.
44. Abdrashitov E.F., Bokun V.Ch., Kritskaya D.A. et al. // Solid State Ionics. 2013. V. 251. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.06.006>
45. Пономарев А.Н., Абдрашитов Э.Ф., Крицкая Д.А. и др. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 6. С. 666.
46. Абдрашитов Э.Ф., Крицкая Д.А., Бокун В.Ч., Пономарев А.Н. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 59.
47. Abdrashitov E.F., Kritskaya D.A., Bokun V.C. et al. // Solid State Ionics. 2016. V. 286. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.025>
48. Пономарев А.Н., Крицкая Д.А., Абдрашитов Э.Ф. и др. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 8. С. 940.
49. Ponomarev A.N., Kritskaya D.A., Abdrashitov E.F. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. AN. 49563.
<https://doi.org/10.1002/app.49563>