

ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.23

КОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИИМИДА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, МОРФОЛОГИЯ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

© 2020 г. **М. Гупта**^{1,2}, **С. Чжу**¹, **А. П. Мельников**^{3,4}, **К. Р. Мугтасимова**^{3,5},
А. В. Марясевская^{3,6}, **Д. А. Иванов**^{3,4,6,7,*}

¹ Рейнско-Вестфальский технический университет Ахена, Аахен, Германия

² Индийский технологический институт Дели, Нью Дели, Индия

³ Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵ Институт общей физики РАН, Москва, Россия

⁶ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

⁷ Институт материаловедения города Мюлуз (CNRS UMR 7361), Мюлуз, Франция

*E-mail: dimitri.ivanov.2014@gmail.com

Поступила в редакцию 06.08.2020 г.

После доработки 13.10.2020 г.

Принята к публикации 13.10.2020 г.

Композитные мембраны из сульфированных полиимидов (SPI) и диоксида кремния изготовлены с использованием золь-гель-метода и последующим литьем из раствора. Полиимиды на основе 1,4,5,8-нафталинтетракарбонного диангирида, 4,4'-диаминодифенилового эфира, 2,2'-дисульфоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира выбраны для получения композитных мембран благодаря их относительно высокой гидролитической стабильности. Мембраны с различной степенью сульфирования и различным содержанием диоксида кремния охарактеризованы методами ИК-фурье-спектроскопии, термогравиметрического анализа, просвечивающей электронной микроскопии и импедансной спектроскопии. Установлено, что термическая и гидролитическая стабильность мембран улучшается после введения частиц диоксида кремния. Согласно полученным данным по морфологии и проводимости образование сетки водородных связей из силанольных групп наночастиц кремнезема и сульфокислотных групп полимерной матрицы увеличивает удельную протонную проводимость изготовленных мембран.

DOI: 10.1134/S1992722320050040

ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы на основе протонообменных мембран (ПОМТЭ) являются перспективными устройствами для прямого преобразования энергии топлива в электричество. Благодаря их относительно высокой удельной мощности, эффективности, быстрого запуска и экологичности ПОМТЭ активно применяются в ряде областей, включая транспорт, стационарные и портативные источники электроэнергии и др. [1–3]. Мембраны на основе перфторсульфоновых кислот, такие как Nafion®, используются в ПОМТЭ в качестве электролитических материалов благодаря превосходной химической, механической и термической стабильности в дополнение к высокой протонной проводимости [4]. Однако применение мембран данного типа ограничено в силу значительных технических недостатков, таких как снижение проводимости при низкой относительной

влажности, увеличение проницаемости по водороду при длительной работе и высокая стоимость. В связи с этим разработка новых иономерных материалов с улучшенными свойствами и низкой стоимостью является актуальной задачей. В качестве таковых часто рассматриваются сульфированные полиимиды (SPI), полиэфирокетоны, поли(ариленафирсульфоны), полибензимидазолы и т.д. [5]. Благодаря термической, радиационной и химической стойкости, а также превосходным механическим свойствам ароматические полиимиды на основе нафталиновых ангидридов примечательны с точки зрения их применения в ПОМТЭ-системах [6–9]. Более того, некоторые из SPI были успешно применены в ПОМТЭ [10–15], однако их гидролитическая стабильность и протонная проводимость все еще нуждаются в улучшении.

Целью данной работы является дальнейшее повышение производительности и конечных характеристик мембран на основе SPI. Используемый в работе подход основывается на введении дисперсных неорганических наполнителей в матрицу органического полимера [16].

Гидрофильный диоксид кремния является хорошо известной добавкой для мембран Nafion®, способствующей улучшению термостойкости и влагоудерживающих свойств при высокой рабочей температуре топливного элемента [17–24]. Композитные мембраны, содержащие диоксид кремния, также создавались на основе нефторированных полиэлектролитов [25–28]. Во многих случаях данные образцы показали улучшенные характеристики при высоких рабочих температурах как в прямых метанольных, так и водородных ПОМТЭ.

Что касается SPI, композитные мембраны на их основе были получены путем добавления наноразмерного коллоидного SiO₂ (Aerosil®) к сшитой полимерной матрице [29]. В другой работе был реализован золь-гель-метод с использованием тетраэтоксисилана и 3-аминопропилтриэтоксисилана в качестве связующего агента [30]. В настоящей работе основное внимание уделено получению композитных мембран на основе сульфированного полиимида/диоксида кремния посредством каталитического гидролиза/конденсации тетраэтоксисилана в растворах SPI с последующим литьем из раствора. В работе обсуждается влияние концентрации диоксида кремния на ключевые свойства полиимидных мембран с различными степенями сульфирования: термическая стабильность, морфология и протонная проводимость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали материалы, предоставленные фирмой Sigma-Aldrich: 4,4'-диаминодифениловый эфир (ODA), водный раствор аммиака (28 об. %), триэтиламин (Et₃N), 1,4,5,8-нафталин тетракарбонный диангидрид (NTDA), м-крезол, бензойная кислота (99.5%), концентрированная серная кислота (95%), олеум (30% SO₃), тетраэтоксисилан (TEOS) (99%), диметилсульфоксид (DMSO) (99.9%), метанол (99.8%) и ацетон (99.5%). Перед использованием NTDA высушивали в вакууме при 160°C в течение 24 ч, другие химические вещества использовали без дополнительной очистки.

Синтез 4,4'-диаминодифенилового эфира-2,2'-дисульфоновой кислоты (ODADS) и гомо- и сополиимидов на его основе был проведен по методике, описанной в [10]. В трехгорлую колбу объемом 250 мл, помещенную в баню со льдом, добавляли 5.00 г (25.0 ммоль) ODA с последую-

щим медленным вливанием 8.75 мл концентрированной серной кислоты (95%). После полного растворения ODA в колбу медленно добавляли 12.5 мл олеума. Реакционную смесь перемешивали при 0°C в течение 2 ч, а затем медленно нагревали и выдерживали 2 ч при 80°C. После этого реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры с добавлением 50 г измельченного льда. Полученный белый осадок отфильтровывали и смешивали с раствором гидроксида натрия (2 М). Основной раствор фильтровали, а фильтрат подкисляли концентрированной соляной кислотой. Белый осадок, полученный при подкислении, отфильтровывали, последовательно промывали водой и метанолом и сушили в вакууме при 80°C в течение 24 ч. Было получено 7.00 г белого порошка (выход: 78%); $T_{пл} = 264.8^\circ\text{C}$. Результаты ИК-спектроскопии (KBr, см⁻¹): 3473, 2626, 1633, 1519, 1474, 1426, 1255, 1147, 1087, 1023, 907, 817, 704, 643. ¹H ЯМР-спектр (DMSO-*d*₆; Et₃N добавляли для растворения): 7.01 (*d*, *J* = 3 Гц, 2H), 6.75 (*d*, *J* = 8.7 Гц, 2H), 6.39 (*dd*, *J* = 3 Гц, 2H). Элементный анализ (расчет): C 40.0, H 3.3, N 7.7, (анализ): C 38.0, H 3.9, N 7.4.

Для синтеза гомополимера NTDA–ODADS в 250 мл трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, впускным отверстием для азота и обратным холодильником, последовательно добавляли 1.080 г (3.0 ммоль) ODADS, 10.0 мл м-крезола и 0.72 г (7.2 ммоль) триэтиламина. После полного растворения ODADS добавляли 0.804 г (3.0 ммоль) NTDA и 0.52 г (4.26 ммоль) бензойной кислоты. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение нескольких минут с дальнейшей выдержкой при 80°C в течение 4 ч и при 180°C в течение 20 ч. После охлаждения до 100°C добавляли дополнительные 20 мл м-крезола для разбавления раствора высоковязкого полимера с последующим осаждением в 200 мл ацетона. Волокнистый осадок отфильтровывали с последующей промывкой ацетоном. Полученный полимер высушивали в вакууме при 80°C в течение 24 ч; данный образец обозначили как SPI10.

Для синтеза сополимера NTDA–ODADS–ODA в 250 мл трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, впускным отверстием для азота и обратным холодильником, последовательно добавляли 0.72 г (2.0 ммоль) ODADS, 12.0 мл м-крезола и 0.48 г (4.8 ммоль) триэтиламина. После полного растворения ODADS добавляли 0.4 г (2.0 ммоль) несulfированного диамина (ODA), 1.072 г (4.0 ммоль) NTDA и 0.68 г (5.6 ммоль) бензойной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение нескольких минут до полного растворения с дальнейшей выдержкой при 80°C в течение 4 ч и при 180°C в течение 20 ч. После охлаждения до 100°C добавляли еще 25 мл м-крезола для разбавления

раствора высоковязкого полимера с последующим осаждением в 200 мл ацетона. Волокнистый осадок отфильтровывали с последующей промывкой ацетоном. Полученный полимер высушивали в вакууме при 80°C в течение 24 ч. Различные образцы сополимеров были получены аналогичным образом с различным молярным соотношением ODADS : ODA, равным 3 : 1 и 1 : 1; соответствующие образцы обозначены как SPI31 и SPI11.

Чистые полиимидные мембраны были получены в солевой форме из гомополимера NTDA–ODADS путем литья раствора в DMSO (10 мас. %) на стеклянные подложки, предварительно выдержанные в течение 2 ч в щелочной бане и промытые раствором HCl и деионизированной водой. Полученные мембраны высушивали при 80°C в течение 10 ч. Образцы мембран из сополимеров отливали из раствора м-крезола (10 мас. %) с последующей сушкой при 120°C в течение 10 ч. Для получения композитных мембран использовали тот же метод литья раствора, однако гомополимер растворялся в DMSO с тетраэтоксисиланом и водным раствором NH₃ (2 М). Количество тетраэтоксисилана варьировали для получения различных концентраций SiO₂ в мембранах (5–20 мас. %). Для получения композитных сополимерных мембран вместо DMSO в качестве растворителя использовали м-крезол, а сушку проводили при 120°C в течение 10 ч. Все изготовленные мембраны выдерживали в метаноле при 60°C в течение 1 ч для удаления остатков растворителей; процедура протонирования заключалась в выдержке образцов в 1 М растворе соляной кислоты при комнатной температуре в течение 24 ч. Протонированные мембраны тщательно промывали очищенной водой и сушили в вакууме при 150°C в течение 20 ч. Толщина всех полученных образцов мембран составляла 10–20 мкм.

¹H-спектры ЯМР были получены на спектрометре Bruker DPX 300 при 300 МГц с использованием DMSO-*d*₆ в качестве растворителя и тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры были сняты в диапазоне 500–4000 см⁻¹ с использованием спектрофотометра Thermo Nicolet Nexus 470, оборудованного детектором DTGS, с использованием 100 усредненных сигналов при разрешении 8 см⁻¹. Каждый образец имел форму тонкой пленки полимера (25 × 10 мм), помещенной на диск KBr.

Для изучения термостабильности синтезированных полимеров и мембран проводили термогравиметрический анализ (ТГА) на приборе TG-209 (Netzsch) с нагревом образцов в потоке азота от 30 до 700°C со скоростью нагрева 10°C/мин.

Морфологию срезов мембран исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Zeiss Libra 120 TEM, рабо-

Таблица 1. Теоретическая степень сульфирования, ионообменная емкость и степень потери массы при десульфировании полученных образцов сульфированных полиимидов

	SPI10	SPI31	SPI11
NTDA, ммоль	2	2	2
ODADS, ммоль	2	1.5	1.0
ODA, ммоль	0	0.5	1.0
Степень сульфирования, %	100	75	50
Ионообменная емкость, мэкв/г	3.37	2.71	1.95
Потеря массы теор., мас. %	28.5	21.4	14.3
Потеря массы эксп., мас. %	23.1	18.8	11.9

тающем при 120 кВ. Во всех образцах контраст между неорганической фазой и полимером был достаточным для визуализации.

Протонная проводимость мембран была измерена с помощью электрохимической импедансной спектроскопии с использованием четырехэлектродного метода с использованием протокола, в котором проводимость измеряется как функция относительной влажности (RH) при 100°C. Измерения проводили в продольном направлении мембран в диапазоне частот от 500 Гц до 500 кГц при амплитуде 20 мВ с использованием электрохимической рабочей станции IM6 (Zahner-Elektrik GmbH & Co. KG, Германия), подключенной к испытательной системе ВТ-552 (BekTech, США). Измерения проводили при потоке азота 500 стандартных кубических сантиметров в минуту и давлении 230 кПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Степень сульфирования, ионообменная емкость и степень потери веса полученных SPI приведены в табл. 1.

Химическая структура SPI, полученных в работе, была идентифицирована с помощью ИК-спектроскопии. На рис. 1 представлен ИК-спектр протонированного гомополимера SPI10; широкая полоса поглощения при 3400 см⁻¹ соответствует поглощенной воде в образце. Отсутствие ангидридных карбонильных пиков на 1780 и 1740 см⁻¹ подтверждает завершение реакции, а широкие пики на 1250 и 1081 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям групп сульфоновой кислоты.

Результаты ТГА полиимидных мембран в различных температурных интервалах приведены в табл. 2. Все мембраны демонстрируют трехступенчатый профиль деградации. Как описано в [10, 15], начальная потеря массы ниже 200°C соответствует удалению поглощенной воды и растворителя; от 200 до 450°C наблюдается десульфирование; дальнейшая потеря массы может быть связана с деградацией основной цепи поли-

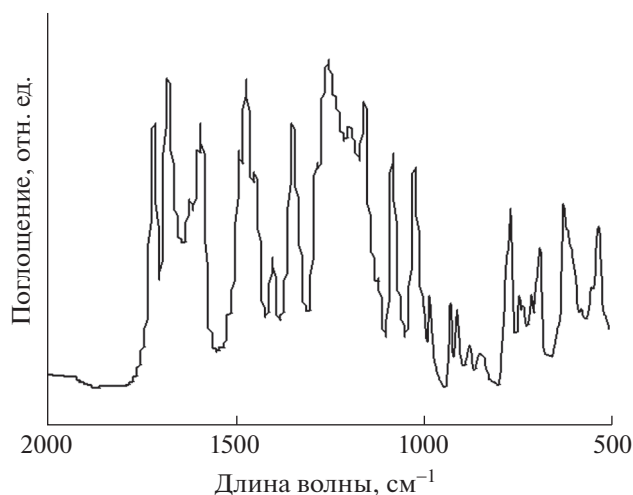


Рис. 1. ИК-фурье-спектр сульфированного гомополимера (SPI10).

мера. Отметим, что степень потери массы в температурном интервале 250–450°C увеличивается с возрастанием степени сульфирования, а увеличение загрузки диоксида кремния с 5 до 20 мас. % приводит к росту начальной температуры разрушения основной полимерной цепи, т.е. повышается термостабильность мембран.

ПЭМ-изображения композитных мембран SPI11/диоксид кремния и SPI31/диоксид кремния приведены на рис. 2, 3 соответственно. В мембранах SPI11, содержащих 5 мас. % SiO₂, наблюдалось равномерное распределение частиц диоксида кремния размером от 10 до 25 нм. С повышением концентрации SiO₂ размер частиц увеличивается, а при относительно высоком содержании кремнезема (более 15 мас. %) наблюдается агрегация крупных частиц. В свою очередь, в мембранах SPI31 при 10 мас. % диоксида кремния размер частиц составляет от 15 до 70 нм, а при 15 мас. % – от 20 до 60 нм. Частицы диоксида кремния, полученные в результате гидролиза/конденсации TEOS, являются гидрофильными; следовательно, их совместимость с матрицами SPI уменьшается с уменьшением степени сульфирования, что объясняет образование больших агрегатов частиц при увеличении концентрации SiO₂.

На рис. 4 приведены результаты измерений удельной протонной проводимости σ полученных мембран. Установлено, что протонная проводимость всех мембран сильно зависит от значений ионообменной емкости и относительной влажности. Мембрана SPI10 демонстрирует са-

Таблица 2. Результаты ТГА, полученные при исследовании мембран в атмосфере азота и скорости нагрева 10°C/мин

	Потеря массы, %			Остаток при 700°C, %
	Ниже 200°C	200–450°C	450–700°C	
SPI10	6.8	21.5	23.4	48.3
SPI10 + 5 мас. %	4.6	24.8	24.7	45.9
SPI10 + 10 мас. %	5.9	21.5	29.2	43.4
SPI10 + 15 мас. %	6.3	17.6	24.2	51.9
SPI10 + 20 мас. %	5.6	18.1	21.5	54.8
SPI31	4.5	18.0	22.6	54.9
SPI31 + 5 мас. %	3.2	16.7	30.5	49.6
SPI31 + 10 мас. %	7.2	21.6	29.8	41.4
SPI31 + 15 мас. %	5.3	14.1	22.6	58.0
SPI31 + 20 мас. %	6.3	15.3	22.9	55.5
SPI11	3.3	11.5	27.1	58.1
SPI11 + 5 мас. %	3.2	15.8	30.7	50.3
SPI11 + 10 мас. %	5.5	18.0	33.7	42.8
SPI11 + 15 мас. %	3.1	11.8	28.5	56.6
SPI11 + 20 мас. %	5.2	12.3	26.4	56.1

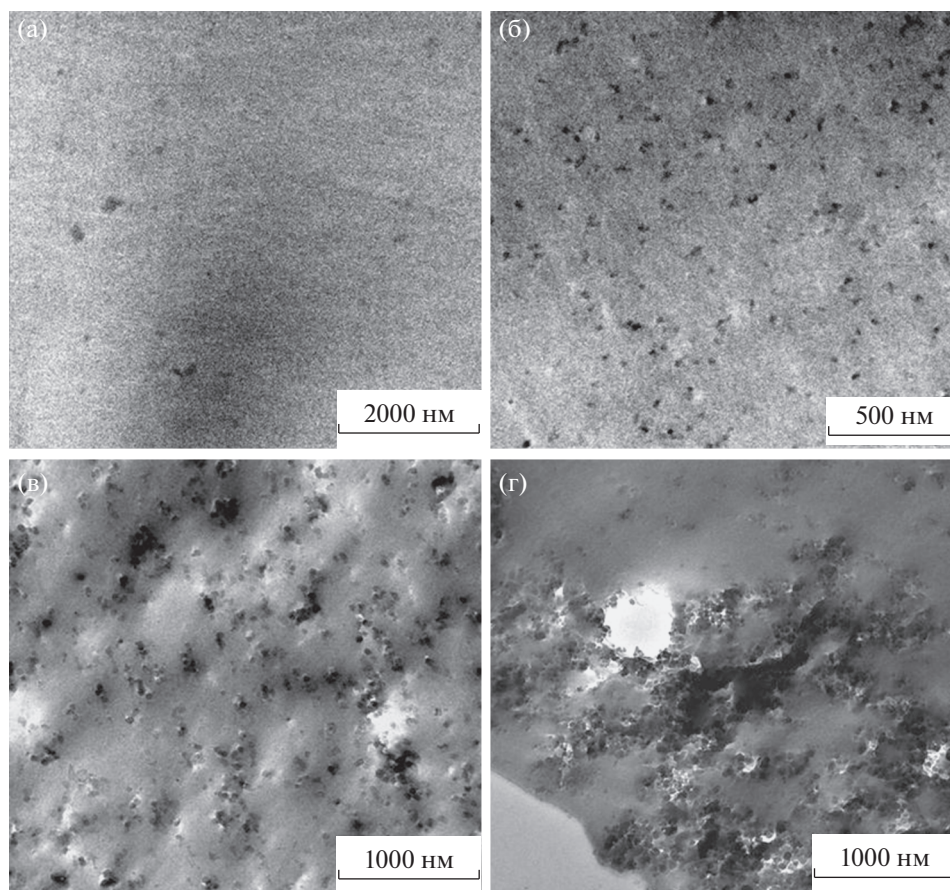


Рис. 2. ПЭМ-изображения композитных мембран SPI11 с содержанием SiO_2 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 мас. % (г).

мое высокое значение ионообменной емкости. Интересно отметить, что проводимость мембраны SPI10 по сравнению с Nafion выше при высокой относительной влажности и ниже при низкой относительной влажности. Хотя все сополимерные мембраны имеют гораздо более высокие значения ионообменной емкости, чем Nafion 112 (0.91 мэкв/г), было установлено, что их протонная проводимость существенно ниже. Вероятнее всего это связано с тем, что Nafion имеет уникальную структуру протонпроводящих каналов, а полученные мембраны SPI имеют довольно однородную структуру [5, 10]. Данные структурные различия могут также объяснить различную зависимость проводимости мембран от степени увлажнения.

Как видно из рис. 4, во всем интервале относительной влажности композитные мембраны демонстрируют пониженную проводимость по сравнению с мембранами без добавления диоксида кремния. Отметим, что для всех композитных мембран вне зависимости от степени сульфирования самое низкое значение протонной проводимости наблюдалось при загрузке SiO_2 , равной 5 мас. %. Можно предположить, что при низкой

загрузке частицы гидрофильного диоксида кремния действуют как инертный наполнитель и таким образом уменьшают эффективные значения ионообменной емкости мембран, что приводит к снижению протонной проводимости. При повышении концентрации SiO_2 гидроксильные силанольные группы наночастиц диоксида кремния вместе с группами сульфоновой кислоты полимерной матрицы начинают образовывать сеть водородных связей, что облегчает прыжковый механизм протонной проводимости. Однако в экспериментах наблюдалась некоторая нерегулярность в зависимости протонной проводимости от концентрации SiO_2 . Например, протонная проводимость композитных мембран на основе SPI10 уменьшается при переходе от 15 до 20 мас. % SiO_2 , а для композитных мембран на основе SPI11 наблюдается снижение протонной проводимости при переходе от 10 до 15 мас. % SiO_2 и ее последующее увеличение при 20 мас. % SiO_2 . Возможно, данные аномалии связаны с морфологией мембран.

Микроструктура мембран, полученных на основе SPI, характеризуется наличием гидрофобно-

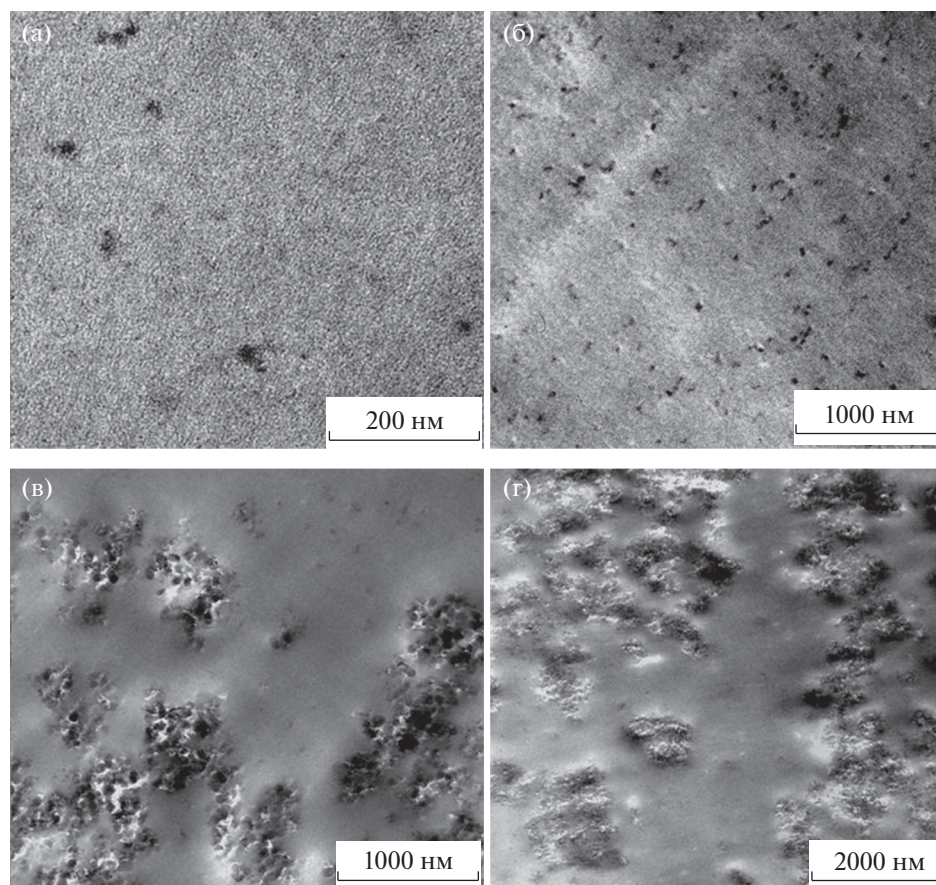


Рис. 3. ПЭМ-изображения композитных мембран SPI31 с содержанием SiO_2 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 мас. % (г).

го/гидрофильного разделения фаз. Гидрофобные домены генерируются основной полимерной цепью, тогда как гидрофильные домены образуются в результате агрегации групп сульфоновой кислоты. По сравнению с Nafion® гидрофобное/гидрофильное фазовое разделение SPI проявляется в меньшей степени, что приводит к более узким, менее разделенным, сильно разветвленным и менее взаимосвязанным гидрофильным каналам, проходящим через гидрофобные домены. Благодаря своей микроструктуре SPI демонстрируют более низкую протонную проводимость при низких уровнях гидратации и более сильную зависимость протонной проводимости от содержания воды по сравнению с Nafion® [9]. Возможно, присутствие наночастиц гидрофильного диоксида кремния влияет на размер, взаимосвязь и степень разветвления гидрофильных каналов SPI и тем самым способствует формированию новых путей для транспорта протонов.

Исследования методами ПЭМ показали, что при более высокой загрузке диоксида кремния наблюдается агломерация частиц, что приводит к

увеличению их эффективного размера и, соответственно, снижению величины протонной проводимости. Действительно, если протонный транспорт происходит по механизму Гроттуса, т.е. через прыжковое движение протонов вдоль гидратированной сети, площадь межфазного контакта между иономером и наполнителем из диоксида кремния должна быть максимально возможной для увеличения проводимости. Следовательно, размер неорганических частиц должен быть минимально возможным. Таким образом, падение проводимости при более высоких загрузках диоксида кремния для некоторых композитных образцов может быть связано с изменением морфологии из-за агломерации частиц.

Стабильность полученных SPI-мембран в условиях работы топливных элементов оценивали путем мониторинга их поведения во время измерения проводимости при 100%-ной относительной влажности и 100°C. Установлено, что термическая и гидролитическая стабильность композитных мембран увеличивается с увеличением содержания диоксида кремния до 10 мас. %.

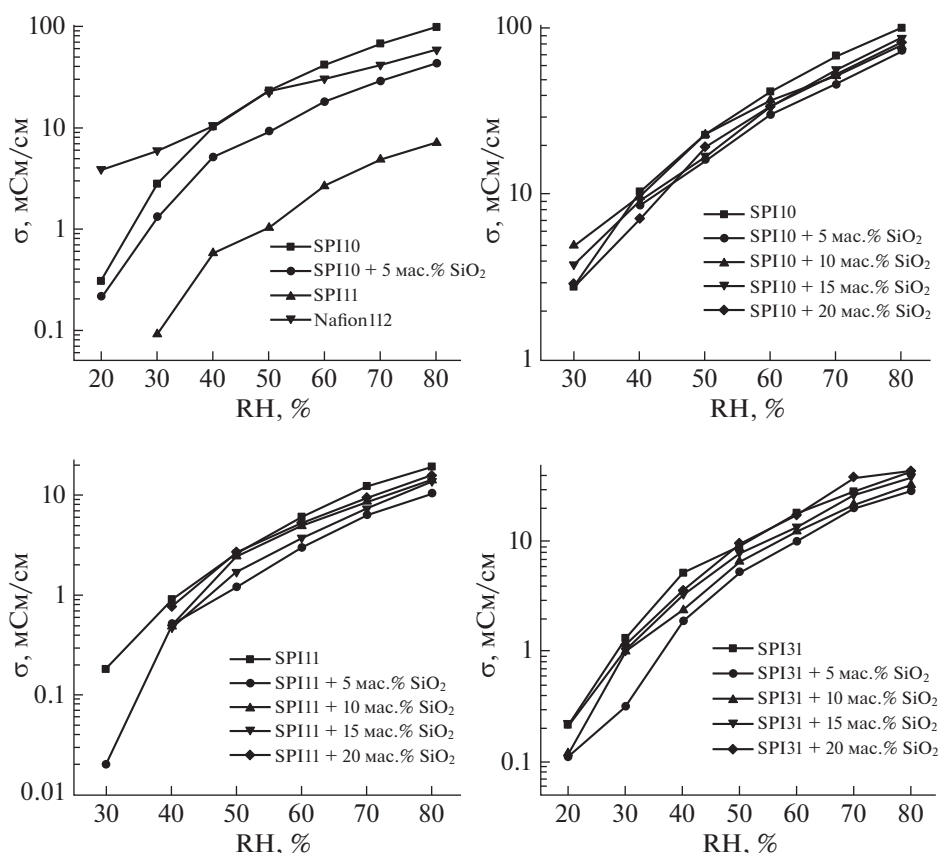


Рис. 4. Удельная протонная проводимость полученных мембран с различной степенью сульфирования и содержанием SiO₂ в зависимости от относительной влажности при 100°C.

Однако при более высоких концентрациях диоксида кремния композитные мембраны становятся менее стабильными из-за ухудшения механических характеристик, что может быть связано с увеличением вклада неорганических доменов и агломерацией частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композитные мембраны из сульфированных полиимидов с различной степенью сульфирования и с разной загрузкой диоксида кремния на основе 1,4,5,8-нафталинтетракарбонowego диангидрида, 4,4'-диаминодифенилового эфира, 2,2'-дисульфоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира были успешно синтезированы при помощи золь-гель-метода с использованием тетраэтоксилана в качестве прекурсора. Размеры частиц диоксида кремния составляли менее 100 нм. При низкой концентрации данных частиц они гомогенно распределяются в полимерной матрице, в то время как при их высокой концентрации наблюдается агломерация. Установлено, что термическая и гидролитическая стабильность мембран на основе сульфированных полиимидов по-

вышается при добавлении 10 мас. % частиц диоксида кремния, однако более высокая загрузка приводит к ухудшению механических свойств мембран, что может быть связано с изменением площади межфазной границы. Такой эффект может быть объяснен образованием сети водородных связей из силанольных групп наночастиц диоксида кремния вместе с группами сульфоновой кислоты. Было показано, что протонная проводимость композитных мембран зависит от распределения частиц в мембране. Мембраны с более мелкими частицами диоксида кремния показали лучшую протонную проводимость, чем мембраны, содержащие агломерации крупных частиц. Следовательно, добавка 10 мас. % диоксида кремния приводит к оптимальным значениям протонной проводимости и стабильности мембраны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 05.605.21.0188 от 3 декабря 2019 г. (RFMEFI60519X0188)). Работа выполнена по теме государственного задания № 0074-2019-0014 (регистрационный № АААА-А19-119101590029-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Steele B.C.H., Heinzl A.* // Nature. 2001. V. 414. P. 345.
2. *Barbir F., Yazici S.* // Int. J. Energy Res. 2008. V. 32. P. 369.
3. *Smitha B., Sridhar S., Khan A.A.* // J. Membrane Sci. 2005. V. 259. № 1–2. P. 10.
4. *Mauritz K.A., Moore R.B.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4535.
5. *Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S. et al.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4587.
6. *Genies C., Mercier R., Sillion B. et al.* // Polymer. 2001. V. 42. P. 5097.
7. *Jang W., Lee C., Sundar S. et al.* // Polymer Degradation and Stability. 2005. V. 90. P. 431.
8. *Asano N., Aoki M., Suzuki S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 1762.
9. *Yan Y., Yamada O., Tanaka K., Okamoto K.* // Polymer J. 2006. V. 38. № 3. P. 197.
10. *Fang J., Guo X., Harada S. et al.* // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 9022.
11. *Hongyan Y., Shi K., Song N. et al.* // Polymer. 2016. V. 103. P. 171.
12. *Lee C., Sundar S., Kwon J., Han H.* // J. Polym. Sci. A. 2004. V. 42. P. 3621.
13. *Long J., Yang H., Wang Y. et al.* // ChemElectroChem. 2020. V. 7. № 4. P. 937.
14. *Ali N., Ali F., Saeed S. et al.* // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 19164.
15. *Genies C., Mercier R., Sillion B. et al.* // Polymer. 2001. V. 42. P. 359.
16. *Filipoi C.I., Zhu X., Türp D. et al.* // Int. J. Hydrogen. Energ. 2012. V. 37. P. 14454.
17. *Muntha S.T., Ajmal M., Naeem H. et al.* // Polym. Compos. 2019. V. 40. № 5. P. 1897.
18. *Adjemian K.T., Dominey R., Krishnan L. et al.* // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 2238.
19. *Shao Z.G., Joghee P., Hsing I.M.* // J. Membrane Sci. 2004. V. 229. P. 43.
20. *Muntha S.T., Ambreen J., Siddiq M. et al.* // JTCM. 2019.
21. *Zoppi R.A., Nunes S.P.* // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 445. P. 39.
22. *Sahu A.K., Selvarani G., Pitchumani S. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. P. B123.
23. *Adjemian K.T., Srinivasan S., Benziger J., Bocarsly A.B.* // J. Power Sources. 2002. V. 109. P. 356.
24. *Jiang R., Kunz H.R., Fenton M.J.* // J. Membrane Sci. 2006. V. 272. P. 116.
25. *Colicchio I., Demco D.E., Baias M. et al.* // J. Membrane Sci. 2009. V. 337. P. 125.
26. *Gaowen Z., Zhentao Z.* // J. Membrane Sci. 2005. V. 261. P. 107.
27. *Musto P., Ragosta G., Scarinzi G., Mascia L.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 1697.
28. *Panero S., Fiorenza P., Navarra M.A. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. A2400.
29. *Lee C.H., Hwang S.Y., Sohna J.Y. et al.* // J. Power Sources. 2006. V. 163. P. 339.
30. *Zou L., Roddecha S., Anthamatten M.* // Polymer. 2009. V. 50. P. 3136.