

УДК 547.785.51+544.6.018.47-036.5+541.133

НОВЫЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛИРОВАННОГО ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА И ОКСИДА КРЕМНИЯ

© 2019 г. А. А. Лысова^{1, *}, А. Б. Ярославцев^{1, 2}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 31

²Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
Россия, 101000 Москва, ул. Мясницкая, 20

*e-mail: ailyina@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.10.2018 г.

После доработки 27.11.2018 г.

Принята к публикации 05.12.2018 г.

Синтезированы гибридные мембраны на основе N-фосфорилированного полибензимидазола с различным содержанием оксида кремния (2–20 мас. %). Полученные материалы охарактеризованы с помощью методов СЭМ, ПЭМ, ТГА, ИК- и импедансной спектроскопии. Установлено, что в мембране образуются наночастицы оксида кремния с бимодальным распределением по размеру: 3–5 и 20–60 нм. Показано, что гибридные мембраны характеризуются высокой протонной проводимостью (9.7 мСм/см при 130°C), а максимальное ее значение достигается при введении 2–10 мас. % допанта. Показано, что привитые фосфоновые группы обеспечивают дополнительную гидратацию мембран при повышенной влажности. Введение оксида кремния способствует снижению газопроницаемости в ~1.5 раза.

Ключевые слова: фосфорилированный полибензимидазол, протонная проводимость, газопроницаемость, гибридные мембраны, наночастицы оксида кремния

DOI: 10.1134/S0002337X19050129

ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы (ТЭ) считаются одними из перспективных источников тока для применения в стационарных и мобильных устройствах благодаря их высокой теоретической мощности и производительности при преобразовании химической энергии в электрическую. В частности, ТЭ на основе полимерных протонпроводящих мембран (ТЭППМ) представляют интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения как один из наиболее удобных типов электрохимических устройств для производства электрической энергии [1]. Ячейка такого ТЭ имеет в своем составе протонпроводящую мембрану, зажатую между двух пористых электродов. К таким мембранам предъявляется ряд требований, включая высокую протонную проводимость при отсутствии электронной проводимости, низкую проницаемость топлива, высокую механическую и термостабильность, возможность работы при повышенных температурах для повышения толерантности катализатора к примесям CO [2, 3].

Для применения в ТЭ исследуется множество полимерных систем и осуществляется поиск мембран, обладающих высокими транспортными характеристиками. Наиболее часто используемые коммерчески доступные мембраны на основе перфторированных полиэлектролитов (мембраны Nafion, Flemion, Dow) характеризуются высокой стоимостью, сильной зависимостью протонпроводящих свойств от влажности и максимальной температурой эксплуатации не выше 100°C [4]. Две последние проблемы определяются тем, что перенос протона в таких мембранах осуществляется по механизму Гротгуса в порах и каналах, содержащих значительное количество воды [2].

В качестве альтернативных могут быть рассмотрены системы, в которых перенос протона осуществляется не в воде, а в кислотах. Так, материалы, содержащие фосфорную кислоту, способны проводить даже при очень низкой влажности по системе водородных связей, образованных молекулами кислоты [2]. Полибензимидазолы (ПБИ), допированные фосфорной кислотой, успешно применяются в ТЭППМ. Благодаря основной природе

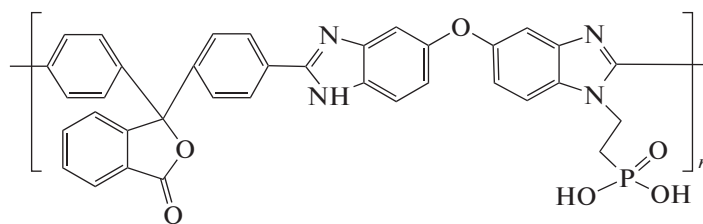


Рис. 1. Строение ФЭПБИ.

полимера удается достичь высоких степеней допирования фосфорной кислотой, что обеспечивает достаточно высокие значения проводимости при температуре эксплуатации до 190°C [5, 6]. Основным недостатком таких материалов является то, что вода, образующаяся при работе ТЭ, может вымывать кислоту из мембраны.

Для решения данной проблемы можно использовать модификацию полимера ПБИ неорганическими частицами, которые могут стабилизировать кислоту в полимерной матрице [7–10], и привитие на полимерные цепи кислотных групп [11, 12]. Во втором случае наиболее часто проводят функционализацию полимера сульфогруппами ($-\text{SO}_3\text{H}$), имеющими высокую кислотность. Однако проводимость сульфокислотных полимеров, как отмечено выше, сильно зависит от относительной влажности [12]. Привитием этилфосфоновых групп на матрицу полимера можно придать материалу проводимость при низкой относительной влажности и меньшую влаговязимость. В литературе сравнительно немного работ, посвященных данной теме. В работе [1] были получены мембраны на основе фосфорилированных ПБИ, обладающие высокой протонной проводимостью, которые рассматриваются в качестве перспективных полиэлектролитов для ТЭ.

В данной работе в качестве полимерной матрицы был использован N-фосфонэтилированный кардовый полибензимидазол на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и 3,3-бис(п-карбокисфенил)фталата (ФЭПБИ) (рис. 1). Ранее были изучены его проводящие свойства и проведено сравнение с нефосфорилированным ПБИ [13]. Целью данной работы было получение и исследование свойств гибридных мембран на основе (ФЭПБИ) с внедренными частицами гидратированного оксида кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение композиционных мембран ФЭПБИ. ФЭПБИ был предоставлен д. х. н. И.И. Пономаревым (ИНЭОС РАН), методика синтеза подроб-

но описана в [14]. Степень фосфорилирования составила 92%, фосфоновые группы ФЭПБИ находились в этильной форме.

Композиционные мембраны на основе ФЭПБИ получали путем отливки раствора полимера (4 г/100 мл) в N-метилпирролидоне (N-МП, Aldrich) на стеклянную подложку. В раствор полимера предварительно добавляли расчетное количество прекурсора (тетраметоксисилан (ТМОС), Aldrich) для синтеза оксида кремния и гомогенизировали с помощью ультразвуковой обработки в течение 5 мин. Затем растворы сушили при 50°C в течение 48 ч, а потом в вакууме при 160°C в течение 3 ч для удаления остатков растворителя. Количество прекурсора рассчитывалось на итоговое содержание оксида от 2 до 20 мас. %. Во всех случаях были получены визуально однородные прочные пленки толщиной 60–70 мкм. В дальнейшем мембраны обозначены ФЭПБИ/ SiO_2 - ω , где ω – массовая доля оксида в мембране.

Гидролиз метоксигрупп ТМОС и фосфоновых групп ФЭПБИ осуществляли путем выдерживания мембран в течение 5 сут в 18%-ной HCl с последующей отмывкой в деионизованной воде до исчезновения качественной реакции на Cl^- -ионы. После этого мембраны сушили при 120°C. Для допирования мембран фосфорной кислотой их выдерживали в течение 7 сут в 50%-ном растворе H_3PO_4 (ХимМед, “ос. ч.”). При этом масса мембран увеличивалась в 2.1–2.5 раза и наблюдалось увеличение их эластичности при сохранении достаточной для последующих измерений прочности.

Методы исследования. Степень допирования мембран фосфорной кислотой x (число молекул H_3PO_4 на повторяющуюся единицу полимера) определяли из массы поглощенной кислоты по методике, приведенной в [15].

Водопоглощение измеряли путем выдерживания мембран, недопированных кислотой, в воде при 25 и 80°C в течение 24 ч. Взвешивание образцов проводили до и после эксперимента и количество поглощенной воды определяли по формуле

$$x = \frac{m - m_{исх}}{m_{исх}} \times 100\%, \quad (1)$$

где $m_{исх}$ – массы до эксперимента, m – после эксперимента.

Морфология была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного рентгеноспектральным детектором Oxford X-Max, при ускоряющем напряжении 0.5 или 1 кВ. Микроструктура образцов была изучена с помощью просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM 2100.

Рентгенофазовый анализ осуществляли с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2200, излучение CuK_{α} .

Термогравиметрический анализ образцов был проведен с помощью термовесов Netzsch TG 209 F1 в платиновых тиглях в аргоне. Скорость нагрева составляла 10°C/мин, диапазон температур 25–130°C, навески 15–20 мг. Для определения влагосодержания дополнительно проводилось термостатирование образцов при 130°C в течение 2 ч. Содержание оксидов в мембранах определяли путем длительного отжига образца при 800°C до полного сгорания полимера и взвешивания продукта отжига.

ИК-Фурье-спектры были получены с помощью ИК-спектрометра Nicolet iS5 с приставкой Spex Quest в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне длин волн 520–4000 cm^{-1} .

Измерения ионной проводимости проводили с помощью импедансметра Z500-PRO (Элинс, Россия) в диапазоне частот $10-2 \times 10^6$ Гц в потенциостатическом режиме с амплитудой синусоидального сигнала 100 мВ с графитовыми электродами. Величину проводимости рассчитывали экстраполяцией полуокружностей объемной составляющей проводимости на ось активных сопротивлений.

Ионную проводимость при различной относительной влажности (RH) воздуха измеряли в климатической камере Binder MKF115 при постоянной температуре 90°C. Перед измерением мембраны предварительно выдерживались в течение 1 ч при каждом значении RH. Ионную проводимость в зависимости от температуры измеряли в трубчатой печи в воздушной атмосфере в диапазоне температур 20–130°C с шагом 10–15°C. Для всех мембран доля электронной проводимости, измеренной на постоянном токе, не превышает 0.01% от общего значения проводимости.

Таблица 1. Доля продукта отжига (мас. %) гибридных мембран ФЭПБИ/SiO₂

Образец	Содержание остатка после отжига
ФЭПБИ/SiO ₂ -2	4.0
ФЭПБИ/SiO ₂ -5	7.9
ФЭПБИ/SiO ₂ -10	13.8
ФЭПБИ/SiO ₂ -15	19.8
ФЭПБИ/SiO ₂ -20	27.6

Газопроницаемость полученных мембран изучали методом газовой хроматографии аналогично описанному в [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии и состава гибридных мембран. На микрофотографии среза мембраны (рис. 2а) видно, что в структуре полимера присутствуют изолированные поры. Их образование, вероятно, связано с присутствием неорганических частиц и взаимодействием полимерной матрицы с частицами оксида кремния, усиленным наличием привитых фосфоновых групп. Подобная картина наблюдалась в гибридных мембранах ПБИ, содержащих мезопористый оксид кремния [16]. По данным микронзондового анализа, в полученных мембранах наблюдается равномерное распределение допанта по толщине (рис. 2б). Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подтверждают образование частиц оксида кремния в матрице полимера. На микрофотографиях наблюдаются частицы размером 3–5 нм (рис. 2в), равномерно распределенные в мембране. Реже встречаются более крупные частицы размером 20–60 нм, формирование которых, возможно, происходит в приповерхностных слоях мембран [17]. Энергодисперсионный анализ подтверждает наличие кремния в составе гибридных мембран ФЭПБИ/SiO₂.

Оценочное содержание допанта, полученное путем отжига гибридных мембран, оказалось завышенным по сравнению с расчетным (табл. 1). Анализ продукта отжига методом РФА выявил наличие в его составе аморфного оксида кремния и кристаллического SiP₂O₅ (карта № 390189 базы данных PDF-2). Последний образуется при высо-

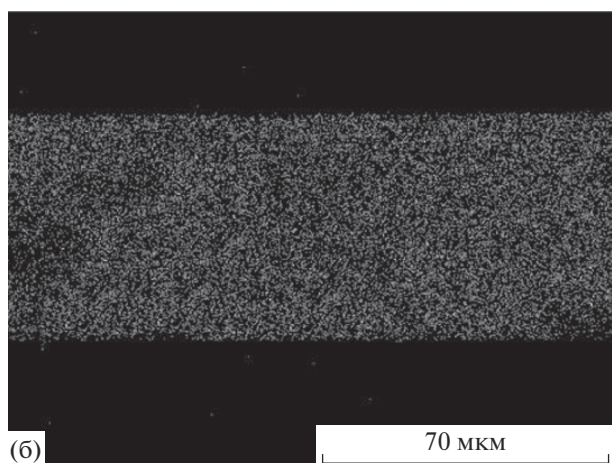
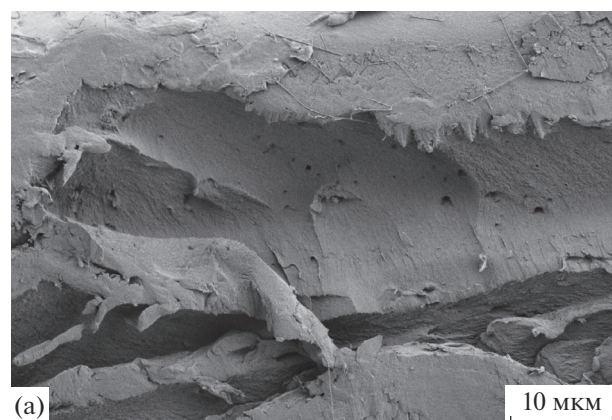
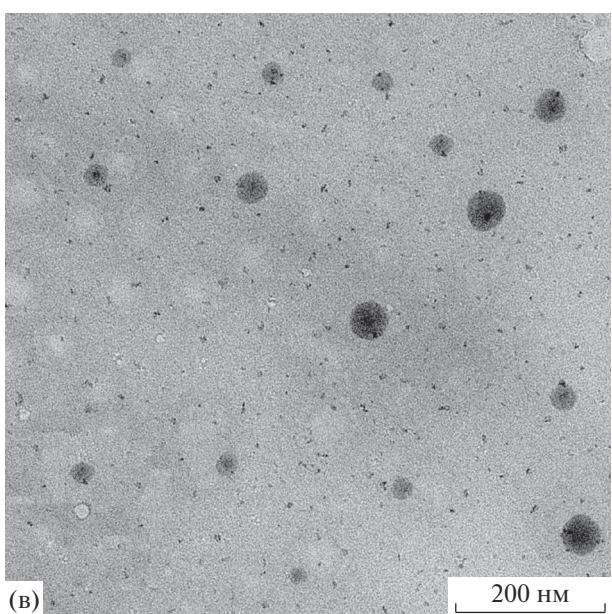
Si $K_{\alpha 1}$ 

Рис. 2. СЭМ-изображение среза гибридной мембраны ФЭПБИ/SiO₂-10 (а), карта распределения Si на срезе (б), ПЭМ-микрофотография гибридной мембраны ФЭПБИ/SiO₂-5 (в).

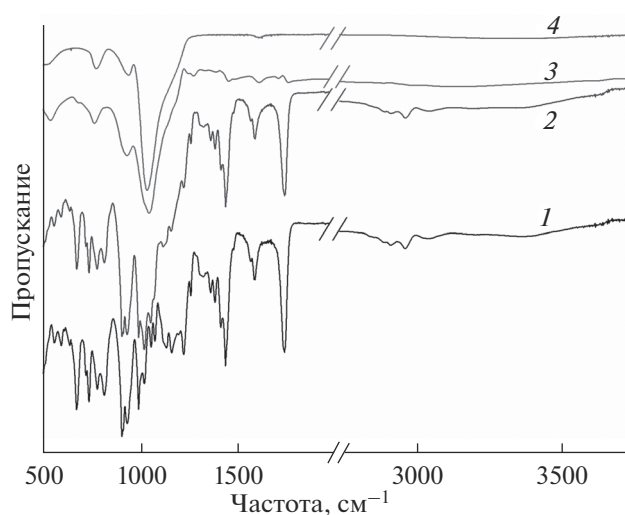


Рис. 3. ИК-спектры ФЭПБИ (1), гибридной мембраны ФЭПБИ/SiO₂-15 (2), порошка оксида кремния SiO₂ (4); разница спектров 2 и 1 (3).

котемпературном отжиге за счет взаимодействия допанта с фосфоновыми группами мембраны. Его формирование приводит к существенному увеличению массы остатка.

ИК-спектроскопия. На ИК-спектре ФЭПБИ (рис. 3) в районе 3500 см⁻¹ появляются полосы, относящиеся к валентным колебаниям групп N–H, слабо задействованных в образовании водородных связей, а более широкая полоса с максимумом при 3300 см⁻¹ принадлежит валентным колебаниям групп –OH и –NH, задействованных в формировании более прочных Н-связей [18]. Полосы валентных колебаний C=N-групп имидазольного кольца находятся в области 1620 см⁻¹, бензольного кольца – вблизи 1450 и 1600 см⁻¹, а фосфонатных групп – в диапазоне 1150–1280 см⁻¹ [19, 20]. Вовлечение оксида кремния в образование Н-связей приводит к уширению и увеличению интенсивности полос валентных колебаний –OH и –NH в спектре гибридной мембраны (рис. 3, спектр 2). В остальных диапазонах частот разность спектров гибридной мембраны и немодифицированного полимера ФЭПБИ (рис. 3, спектр 3) представляет собой спектр оксида кремния: сильные полосы поглощения при 1000–1080 см⁻¹ относятся к связи Si–O–Si, при 780 см⁻¹ – к колебаниям Si–O.

Влагосодержание и степень допирования фосфорной кислотой. Введение оксида кремния приводит к незначительному снижению влагосодержания образцов и величины степени допирования гибридных мембран фосфорной кислотой (x – число молекул H₃PO₄ на звено ПБИ) (табл. 2), что, вероятно, связано с уменьшением свободного объема

внутри полимера при внедрении SiO₂. В то же время поверхность оксида кремния, обладающая хорошими сорбционными свойствами, сама может участвовать в сорбции воды и фосфорной кислоты. Поэтому изменения этих параметров малы. Кроме того, взаимодействие поверхности оксида кремния с NH- и фосфогруппами полимера приводит к дополнительной “сшивке” полимера за счет образования водородных связей, что может проявляться в сужении порового пространства и оказывать влияние на поглощение кислоты и влагосодержание мембран.

Водопоглощение мембран, недопированных фосфорной кислотой, уменьшается с увеличением содержания оксида и повышением температуры выдержки: массовая доля поглощенной мембраной воды при 70°C для ФЭПБИ составляет 32.6%, а при введении 2 и 10% SiO₂ уменьшается до 29.0 и 23.0% соответственно.

Протонная проводимость гибридных мембран. С ростом относительной влажности происходит увеличение проводимости мембран (рис. 4). Это определяется повышением подвижности протонов во “внутрипоровом” растворе за счет понижения его концентрации при разбавлении сорбированной водой и повышением размера пор и каналов в мембране [21]. При температуре ниже 100°C наблюдается тенденция к понижению протонной проводимости гибридных мембран ФЭПБИ/SiO₂ с увеличением концентрации допанта, что связано с уменьшением влагосодержания.

В то же время при температурах выше 100°C введение оксида кремния приводит к росту проводимости по сравнению с исходной мембраной ФЭПБИ во всем диапазоне составов (рис. 5а). Максимальное увеличение проводимости достигается при содержании оксида кремния 2–10%. Выше 80°C проводящие свойства мембраны ФЭПБИ, не содержащей допантов, начинают ухудшаться (рис. 5б) вследствие дегидратации. В то же время у гибридных мембран такой эффект выражен гораздо слабее. Вероятно, это обусловлено повышением размера пор и каналов, содержащих фосфорную кислоту, в результате допирования. Кроме того, в процессах переноса может принимать участие и поверхность оксида.

Способность мембраны удерживать фосфорную кислоту оценивалась посредством выдержки в токе воздуха с повышенной влажностью (2 × 10⁴ Па) при 150°C. Такая выдержка моделирует условия, близкие к работе ТЭ. После этого мембрана извлекалась из реактора и промакивалась в горячем состоянии для удаления с поверхности жидкой фазы. Проводимость мембран после обработки в увлажненной атмосфере возрастает (рис. 6), что связано с погло-

Таблица 2. Влагосодержание (мас. %) и степень допирования фосфорной кислотой (x) гибридных мембран

Содержание допанта	Влагосодержание	x
0	17.7	9.2
2	17.5	9.0
5	17.5	8.6
10	17.0	8.8
15	14.0	9.0
20	13.1	9.0

щением дополнительного количества воды, сопровождающимся увеличением эластичности полимера. Эти результаты принципиально отличаются от таковых для ПБИ без привитых фосфоновых групп. Обработка мембраны ПБИ, допированной H₃PO₄, приводила к снижению проводимости на 2 порядка, а в случае композиционных мембран ПБИ с внедренными частицами оксидов кремния и циркония проводимость изменялась в пределах погрешности измерения [7]. При t > 100°C проводимости исходной и обработанной в увлажненной атмосфере мембран ФЭПБИ с внедренными частицами оксида кремния становятся близкими, что связано с протеканием в тестируемых образцах процессов дегидратации.

Газопроницаемость. Следует отметить, что внедрение в полимер оксида кремния приводит к снижению проницаемости водорода, при этом с

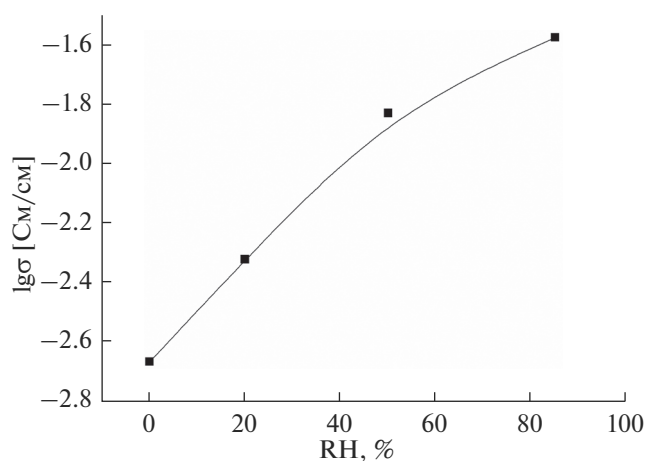


Рис. 4. Зависимость проводимости от относительной влажности при 90°C для мембраны ФЭПБИ/SiO₂-5.

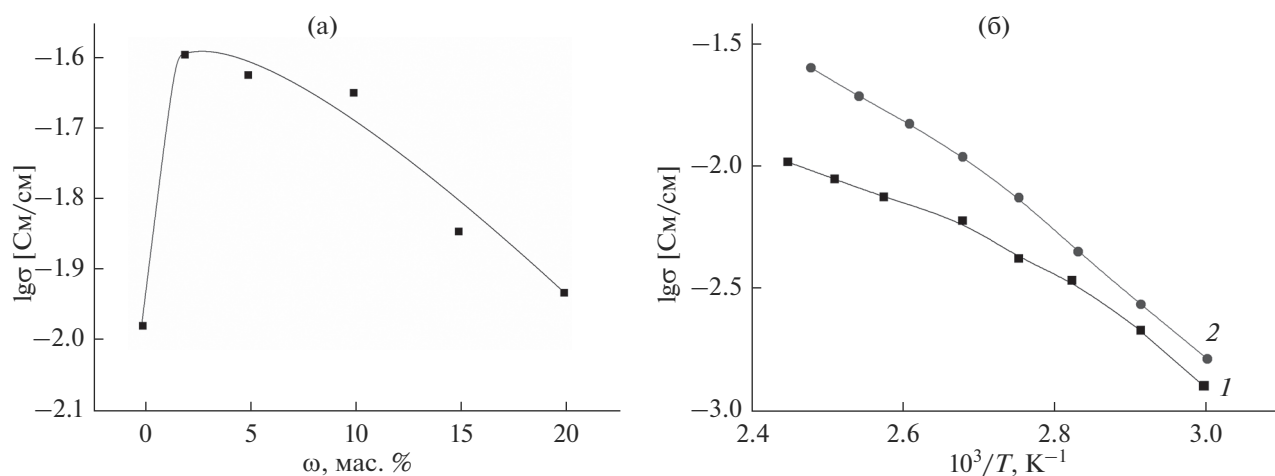


Рис. 5. Зависимости проводимости гибридных мембран ФЭПБИ/SiO₂ от состава при 130°C (а) и температуры (б): 1 – ФЭПБИ, 2 – ФЭПБИ/SiO₂-2.

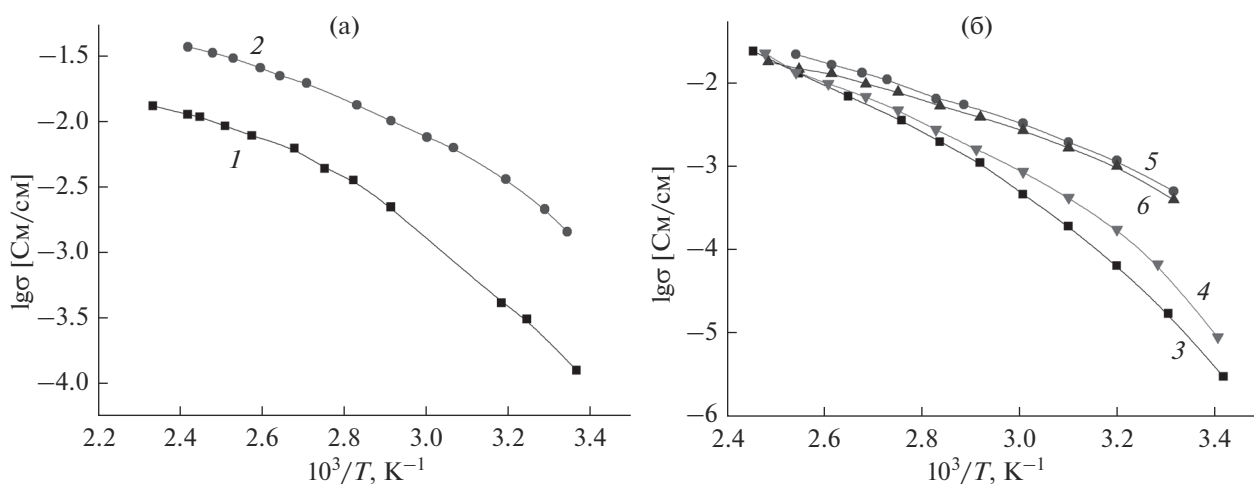


Рис. 6. Зависимости проводимости от температуры образцов мембран ФЭПБИ: 1, 2 – образцы сравнения; 3, 5 – ФЭПБИ/SiO₂-5; 4, 6 – ФЭПБИ/SiO₂-10; мембраны 2, 5, 6 были предварительно обработаны в увлажненной атмосфере.

увеличением содержания оксида проницаемость уменьшается (табл. 3). В ионообменных мембранах это связано с вытеснением электронейтраль-

ного раствора, определяющего проницаемость по отношению к коионам и газам, из центра пор частицами допанта [2]. Эта ситуация весьма благо-

Таблица 3. Коэффициент проницаемости водорода для некоторых образцов композиционных мембран на основе ФЭПБИ, не допированных H₃PO₄

Образец	P, см ² /с	
	30°C	50°C
ФЭПБИ	$(1.58 \pm 0.08) \times 10^{-8}$	$(3.1 \pm 0.2) \times 10^{-8}$
ФЭПБИ/SiO ₂ -2	$(1.26 \pm 0.06) \times 10^{-8}$	$(2.5 \pm 0.1) \times 10^{-8}$
ФЭПБИ/SiO ₂ -10	$(8.6 \pm 0.4) \times 10^{-9}$	$(1.69 \pm 0.08) \times 10^{-8}$

приятна для использования мембран в ТЭ, поскольку это снижает кроссовер топлива и уменьшает понижение их мощности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и охарактеризованы гибридные мембраны на основе N-фосфорилированного полибензимидазола и оксида кремния. Высокие значения протонной проводимости делают такие мембраны перспективными для использования в качестве полимерного электролита в ТЭ при температурах до 140°C без дополнительного увлажнения. Одновременно введение оксида кремния способствует снижению проницаемости мембран по водороду.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10447).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sukumar P.R., Wu W., Markova D., Unsal O., Klapper M., Mullen K. Functionalized Poly(benzimidazole)s as Membrane Materials For Fuel Cells // *Chem. Phys.* 2007. V. 208. P. 2258–2267.
2. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Low- and Intermediate-Temperature Proton-Conducting Electrolytes // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 3. P. 253–262.
3. Hickner M., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs) // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 4587–4612.
4. Moore R.B., Mauritz K.A. State of Understanding of Nafion // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 4535–4586.
5. Melchior J.-P., Majer G., Kreuer K.-D. Why Do Proton Conducting Polybenzimidazole Phosphoric Acid Membranes Perform Well in High-Temperature PEM Fuel Cells? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 601–612.
6. Wainright J.S., Wang J.T., Weng D., Savinell R.F., Litt M.H. Acid-doped Polybenzimidazoles: a New Polymer Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. L121–L123.
7. Lysova A.A., Ponomarev I.I., Yaroslavtsev A.B. Composite Materials Based on Polybenzimidazole and Inorganic Oxides // *Solid State Ionics.* 2011. V. 188. P. 132–134.
8. Лысова А.А., Пономарев И.И., Ярославцев А.Б. Композиционные материалы на основе карбонового полибензимидазола и гидратированного оксида кремния для фосфорнокислотных топливных элементов // *Журн. неорган. химии.* 2012. Т. 57. № 1. С. 3–8.
9. Лысова А.А., Пономарев И.И., Ярославцев А.Б. Гибридные мембранные материалы на основе полибензимидазола и гидратированного оксида циркония // *Мембраны и мембранные технологии.* 2012. Т. 2. № 2. С. 85–91.
10. Quartarone E., Angioni S., Mustarelli P. Polymer and Composite Membranes for Proton-Conducting, High-Temperature Fuel Cells: a Critical Review // *Materials.* 2017. V. 10. 687. doi 10.3390/ma10070687
11. Hou H., Di Vona M. L., Knauth P. Building Bridges: Crosslinking of Sulfonated Aromatic Polymers—A Review // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 423–424. P. 113–127.
12. Bock T., Mohwald H., Mulhaupt R. Arylphosphonic Acid-Functionalized Polyelectrolytes as Fuel Cell Membrane Material // *Macromol. Chem. Phys.* 2007. V. 208. P. 1324–1340.
13. Лысова А.А., Пономарев И.И., Волкова Ю.А., Пономарев И.И., Ярославцев А.Б. Влияние фосфорилирования полибензимидазола на его проводящие свойства // *Мембраны и мембранные технологии.* 2018. Т. 8. № 5. С. 353–359.
14. Пономарев И.И., Пономарев И.И., Петровский П.В., Волкова Ю.А., Разоренов Д.Ю., Горюнова И.Б., Старикова З.А., Фоменков А.И., Хохлов А.Р. Синтез N-фосфонэтилированного карбонового полибензимидазола и испытания протонпроводящих мембран на его основе // *Докл. АН.* 2010. Т. 432. № 5. С. 632–638.
15. Özdemir Y., Üregen N., Devrim Y. Polybenzimidazole Based Nanocomposite Membranes with Enhanced Proton Conductivity for High Temperature PEM Fuel Cells // *Int. J. Hydr. Eng.* 2017. V. 42. P. 2648–2657.
16. Zhang J., Aili D., Bradley J., Kuang H., Pan C., De Marco R., Li Q., Jiang S.P. In situ Formed Phosphoric Acid/Phosphosilicate Nanoclusters in the Exceptional Enhancement of Durability of Polybenzimidazole Membrane Fuel Cells at Elevated High Temperatures // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164. P. F1615–F1625.
17. Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B., Yurkov G.Yu. Synthesis and Transport Properties of Membrane Materials with Incorporated Metal Nanoparticles // *Mendelevov Commun.* 2010. V. 20. № 2. P. 89–91.
18. Карелин А.И., Писарева А.В., Писарев Р.В., Добровольский Ю.А. Исследование полимерного протонпроводящего электролита на основе поливинилового спирта и фенол-2,4-дисульфокислоты методом колебательной спектроскопии // *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б.* 2018. Т. 60. № 1. С. 41–55.
19. Jiang F., Pua H., Meyer W.H., Guana Y., Wan D. A New Anhydrous Proton Conductor Based on Polybenzimidazole and Tridecyl Phosphate // *Electrochim. Acta.* 2008. V. 53. P. 4495–4499.
20. Bouchet R., Siebert E. Proton Conduction in Acid Doped Polybenzimidazole. // *Solid State Ionics.* 1999. V. 118. P. 287–299.
21. Yaroslavtsev A.B., Karavanova Yu.A., Safronova E.Yu. Ionic Conductivity of Hybrid Membranes // *Petroleum Chem.* 2011. V. 51. № 7. P. 473–479.