

УДК 54-128.4:544.6.018.462.42

Фомина Лариса Валерьевна,

к.х.н, доцент кафедры химии,

ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», e-mail:

flvbaan@mail.ru

Малахова Екатерина Александровна,

соискатель кафедры химической технологии топлива,

ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», e-mail:

ekaterina.zy-zy@mail.ru

Лебедева Оксана Викторовна,

к.х.н., доцент кафедры химии и пищевой технологии,

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»,

e-mail: lebedeva@istu.edu

Пожидает Юрий Николаевич,

д.х.н, профессор кафедры химии и пищевой технологии,

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»,

e-mail: pozhid@istu.edu

Безносюк Сергей Александрович,

д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физической и неорганической химии,

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», e-mail: bsa1953@mail.ru

Фомин Александр Сергеевич,

к.х.н., в.н.с. российско-американского противоракового центра,

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», e-mail: fominsan.info@yandex.ru

Раскулова Татьяна Валентиновна,

д.х.н., доцент, заведующая кафедрой химической технологии топлива,

ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», e-mail: raskulova@list.ru

МЕХАНИЗМ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ИОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИСИЛЕСЕСКВИОКСАНОВ

*Fomina L.V., Malakhova E.A., Lebedeva O.V., Pozhidaev Yu.N., Beznosyuk S.A., Fomin A.S.,
Raskulova T.V.*

MECHANISM OF PROTON CONDUCTIVITY OF ION-CONDUCTING MEMBRANES BASED ON POLYSILSESQUOXANES

Аннотация. Методом золь-гель синтеза сформированы протонпроводящие гибридные органо-неорганические композиты на основе тетраэтоксисилана и сульфированных сополимеров стирола (St) и аллилглицидилового эфира (АГЭ), отличающиеся высокими обменной ёмкостью и удельной проводимостью. Результаты квантово-химического расчёта геометрии структуры органо-неорганического композита (для модели из 78 атомов) позволяют связать увеличение протонной проводимости гибридных мембран, по сравнению с исходным сополимером, с генерацией кристаллизационной воды и свободной серной кислоты при формировании композита.

Ключевые слова: гибридные органо-неорганические композиты, удельная проводимость, квантово-химический расчёт.

Abstract. The proton-conducting hybrid organo-inorganic composites based on tetraethoxysilane and sulfonated styrene (St) and allyl glycidyl ether (AGE) copolymers, which are characterized by high exchange capacity and specific conductivity, were formed by sol-gel synthesis. The results of a quantum chemical calculation of the geometry of the structure of an organo-inorganic composite (for a model of 78 atoms) allow us to relate the increase in the proton conductivity of hybrid membranes compared to the initial copolymer with the generation of crystallization water and free sulfuric acid during the formation of the composite.

Keywords: hybrid organic-inorganic composites, specific conductivity, quantum chemical calculation.

Ионообменные материалы и мембраны используются в аналитической и препаративной химии, био- и химической технологиях, в механических и микроэлектронных устройствах, в энергетике, медицине и экологии, в связи с чем являются объектами пристального изучения и совершенствования. Гибридные органо-неорганические материалы приобретают особую значимость в составе мембранно-электродного блока топливных элементов (ТЭ), что связано, в первую очередь, с широчайшей возможностью модификации их проводящих, механических и химических свойств путем изменения типа входящих в их структуру компонентов. Такие мембраны обладают высокой термостойкостью и механической прочностью, а также обеспечивают значительную протонную проводимость. По ряду показателей, например, механической прочности, возможности регулирования гидрофильной составляющей, такие мембраны превосходят традиционные мембраны типа Nafion. Кроме этого, они отличаются меньшей стоимостью [1].

В качестве неорганических добавок при формировании гибридных мембран используются гетерополикислоты (полисульфамная, поливольфрамные), оксиды и соли переходных металлов [2], наночастицы углерода, соединения циркония и церия и др. [3]. Для гибридных мембран такого типа характерно улучшение механических свойств, структуры пор и каналов, увеличение ионной проводимости, влагоудерживающей способности, а также значительное повышение селективности процессов переноса по сравнению с исходными мембранами. В синтезе гибридных ионообменных материалов успешно используются кремнийорганические соединения. Гибридные мембраны на основе кремнийорганических прекурсоров нерастворимы в воде и органических растворителях, демонстрируют высокую термическую стабильность и подходят для эксплуатации как в низко-, так и в высокотемпературных топливных элементах [4]. Основная масса такого рода прекурсоров, главным образом,

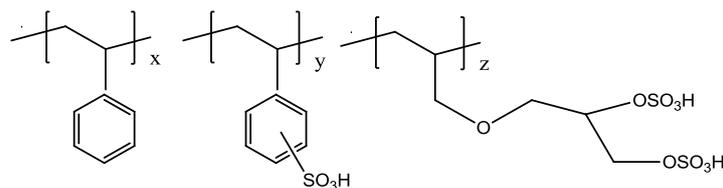
влияет на структурообразование мембран, и не содержит в своем составе химически-активных групп, способных к генерации протонов, либо к интеркаляции кислот-допантов (например, H_3PO_4) в состав мембраны.

Ранее нами были получены и исследованы гибридные мембраны на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и сульфированного сополимера стирола (Ст) и аллилглицидилового эфира (АГЭ). Установлено, что процесс сульфирования сополимера протекает как по ароматическому кольцу Ст, так и по эпоксидным группам АГЭ. В результате этого в сополимере формируются звенья стирол-сульфо кислоты (ССт), 1-(аллилокси)пропан-1,2-дисульфоновой кислоты (АДК), что отражает структура на рисунке 1.

Процесс гидролитической поликонденсации ТЭОС в присутствии сополимера протекает в соответствии со схемой, представленной на рисунке 2, в спиртовых растворах в отсутствие катализатора и приводит к образованию композитов, содержащих в своем составе блоки полисилескквиоксанов состава $SiO_{(2-k)}(OH)_{2k}$.

Предварительная оценка протонпроводящих свойств мембран на основе сополимера, не содержащего диоксида кремния, показала недостаточно высокие значения удельной электропроводности, которые составили $5,1 \cdot 10^{-4} - 9,79 \cdot 10^{-3}$ См/см при 75 % влажности и температуре 298 К. Удельная электропроводность гибридных мембран ССт-АДК- $SiO_{(2-k)}(OH)_{2k}$ оказалась более высокой (табл. 1). Значения удельной электропроводности гибридных мембран сопоставимы с аналогичными показателями для коммерческих мембран типа Nafion и линейно возрастают от $1,35 \cdot 10^{-2}$ до $4,00 \cdot 10^{-2}$ См/см в интервале температур 30-70 °С (при относительной влажности 75 %).

Цель данной работы – теоретическое исследование структуры гибридных композитов на основе сополимеров ССт-АДК и обсуждение механизма их протонной проводимости.



где $x = 2-72$; $y = 3-43$; $z = 1$.

Рисунок 1 – Структура сополимера ССт-АДК

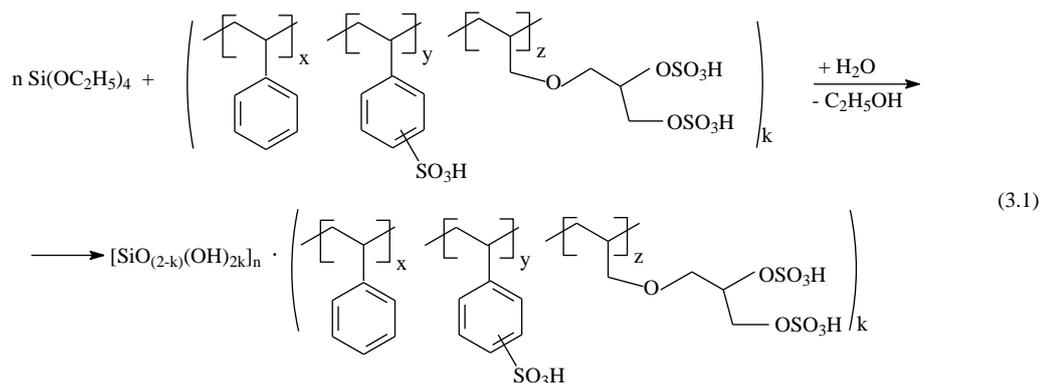


Рисунок 2 – Схема процесса гидролитической поликонденсации ТЭОС в присутствии сополимеров ССт и АДК

Таблица 1 – Физико-химические и электрические свойства мембран

Мембрана	T, °C	Водопоглощение, %	Ионообменная емкость*, мг-экв/г	Удельная электропроводность, См/см	Энергия активации, кДж/моль
ССт-АДК	30	9,6	8,92	$0,51 \cdot 10^{-3}$	62,8
	50	43,3		$5,80 \cdot 10^{-3}$	
	70	67,3		$9,78 \cdot 10^{-3}$	
ССт-АДК- $\text{SiO}_{(2-k)}(\text{OH})_{2k}$	30	6,2	3,50	$1,35 \cdot 10^{-2}$	24,5
	50	35,5		$2,93 \cdot 10^{-2}$	
	70	51,4		$4,00 \cdot 10^{-2}$	
Nafion 115	30	–	0,95	$1,57 \cdot 10^{-2}$	21,6
	50	–		$3,00 \cdot 10^{-2}$	
	70	–		$4,50 \cdot 10^{-2}$	

* при влажности 75 %

Для получения гибридных мембран смесь из раствора сополимера в ДМСО и раствора ТЭОС в спирте гомогенизировали при 50°C в течение 1 перемешиванием с использованием магнитной мешалки (300 об/мин) ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры и наносили в виде тонкого слоя на лавсановую поверхность методом полива. Удаление растворителя и структурирование мембран осуществляли сушкой на воздухе и последующей термической обработкой в сушильном шкафу при температурах 60, 80 и 120°C в течение 30 минут. В ходе термической обработки происходила дополнительная сшивка полиорганосилоксанов по концевым силанольным группам, приводящая к формированию блоков диоксида кремния.

Состав полученных мембран (табл. 2, рис. 3) устанавливали с помощью ИК спектроскопии и элементного анализа (расчет соотношения сополимера и диоксида кремния). В ИК спектре сополимера отсутствуют полосы поглощения винильной группы стирола и

АГЭ при 1652 и 1631 cm^{-1} , соответственно, что указывает на образование полимерной структуры. Наличие оксианового цикла подтверждается присутствием в спектре полос поглощения в следующих областях: 850 cm^{-1} , относящейся к ассимметричным валентным колебаниям эпоксидного кольца; 1260 cm^{-1} , относящейся к симметричным валентным колебаниям эпоксидного кольца; 3030 cm^{-1} , отвечающей колебаниям метиленовой группы в эпоксидном кольце. В спектре сульфированного сополимера ССт-АДК появляются полосы поглощения валентных колебаний связей S–O при 1186 cm^{-1} и 1037 cm^{-1} . Широкий пик при 3300-3600 cm^{-1} относится к O–H колебаниям молекул воды, которая способна образовывать водородные связи с сернокислотными остатками. Полосы поглощения эпоксидной группы в спектре отсутствуют, что подтверждает их раскрытие в процессе сульфирования сополимера. В ИК спектре гибридных мембран присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1165 cm^{-1} , характеризующие валентные колебания

силоксановой связи (Si–O–Si), что подтверждает формирование трехмерной структуры

кремниевого каркаса в процессе гелеобразования.

Таблица 2 – Данные элементного анализа и ИК спектроскопии мембран ССт–АДК–SiO_(2-k)(OH)_{2k}

Характеристические полосы поглощения в ИК спектрах, см ⁻¹	Содержание, %				n:m*
	N	Si	S	Cl	
1420-1300 (SO ₃ H), 710-500 (C=S), ~1065, 800-740, 430 (Si–O), 1170-1000 (Si–O–C)	–	13,27	3,25	–	1:2,14

* – соотношение кремнийорганического мономера и сополимера в составе композита

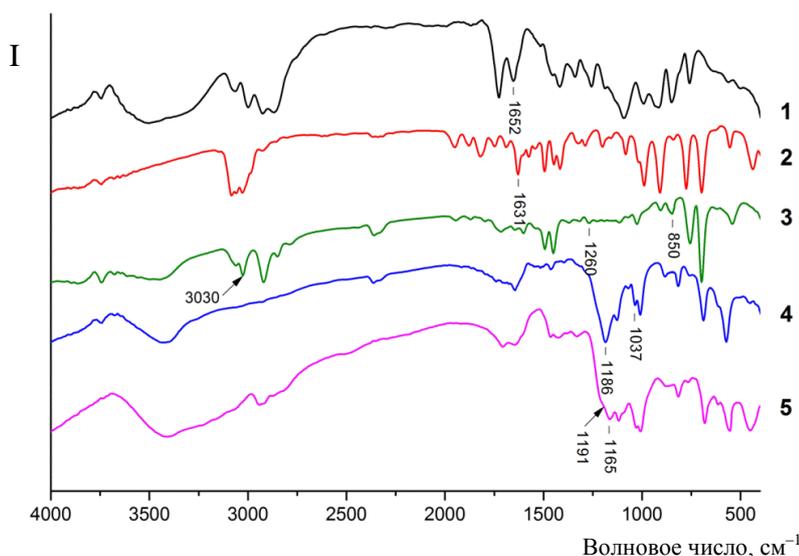


Рисунок 3 – ИК спектр стирола (1), аллилглицидилового эфира (2), исходного сополимера Ст–АГЭ (3), сополимера ССт–АДК (4) и мембраны ССт–АДК–SiO_(2-k)(OH)_{2k} (5)

Методом ДСК совместно с контролем качественного и количественного состава газовых продуктов термолитиза исследована устойчивость к термоокислительной деструкции сополимера ССт–АДК (50:50 масс. %) при нагревании на воздухе (рис. 4). На кривых термограмм сополимера имеются характерные отрезки, соответствующие различным стадиям разложения образца. От 50 до 100 °С происходит выделение физически сорбированной воды из объема образца без его деструкции (потеря массы 17 %), о чем свидетельствует сигнал квадрупольного масс-спектрометра по массовому числу ($m/z = 18$). При температуре 100-260 °С потеря массы образца составляет 20 %, при этом наблюдается выделение низкомолекулярных соединений с $m/z = 2, 12, 13, 14, 15, 16$, которые соответствуют отрыву от молекул поли-

мера молекулы водорода, метильного и других радикалов, метана. Интенсивная термодеструкция происходит в диапазоне 260-380 °С с потерей массы на 70 %, сопровождающаяся экзотермическим эффектом. На этой стадии происходит отрыв бензольного фрагмента от полимерной цепи ($m/z = 77$) с последующим окислением продуктов расщепления до CH₄, H₂O, CO₂, NO₂ и SO₂ ($m/z = 16, 17, 18, 30, 44, 46, 64$). В интервале 380-575 °С наблюдается интенсивный экзотермический эффект, сопровождающийся потерей образцом массы до 100 % и полным выгоранием углеродного скелета с выделением преимущественно CO₂, H₂O, CH₄, о чем свидетельствуют сигналы по массовым числам. Температура начала разложения сополимера 260 °С, термическая устойчивость мембран выше и составляет 300 °С.

Величина водопоглощения полимерных мембран ССт–АДК составила 9,56–67,3 %, гибридных мембран ССт–АДК– $\text{SiO}_{(2-k)}(\text{OH})_{2k}$ – 6,2–51,4 %. С ростом температуры, этот пока-

затель существенно возрастает (табл. 1). Водопоглощение мембраны Nafion 115 при 100 °С составляет 38 %.

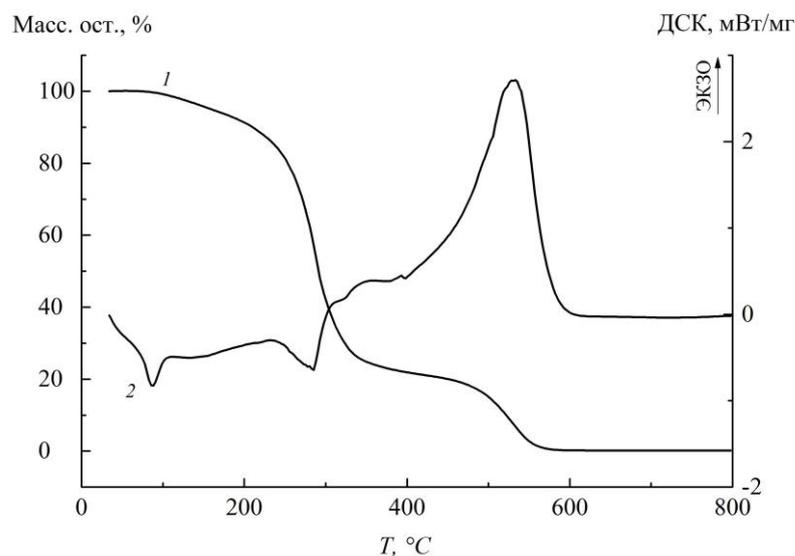


Рисунок 4 – Кривые ДСК сополимера ССт–АДК (50:50 масс. %)

Энергия активации протонной проводимости гибридных мембран составляет 24,5 кДж/моль, что сравнимо с энергией активации мембраны Nafion 115 (21,6 кДж/моль). Ионообменная емкость, равная 3,5 мг-экв/г, превышает соответствующий параметр для мембраны Nafion 115 (0,95 мг-экв/г). Таким образом, формирование в структуре мембраны блоков полисилесквioxанов приводит к повышению ее протонной проводимости более чем в 25 раз: от $5,1 \cdot 10^{-4}$ См/см до $1,35 \cdot 10^{-2}$ См/см. При этом в составе полисилесквioxанов нет ионпроводящих групп. Подобные эффекты повышения удельной электропроводности уже были отмечены для сульфосодержащих ионпроводящих мембран, допированных оксидом кремния [5].

Механические свойства синтезированных мембран определяются температурным режимом сшивки: с увеличением температуры сшивки от 60 до 120 °С модуль упругости мембран при растяжении возрастает в 19 раз. Эластичность материалов уменьшается, о чем свидетельствует изменение значения относительного удлинения образцов при разрыве [6].

Для объяснения механизма увеличения проводимости гибридных мембран проведено теоретическое исследование структуры композитов ССт–АДК– $\text{SiO}_{(2-k)}(\text{OH})_{2k}$ с привлечением квантово-химических расчетов.

По результатам расчёта можно предложить три варианта возможного формирования композита:

1) молекулы органического и неорганического полимеров образуют комплекс за счёт сил Ван-дер-Ваальса (Ван-дер-Ваальсов комплекс);

2) молекулы органического и неорганического полимеров образуют супрамолекулярную структуру за счёт межмолекулярных нелокальных взаимодействий Ван-дер-Ваальса и внешних водородных связей между блоками силесквioxанов и сополимером ССт–АДК;

3) молекулы органического сополимера и блоки силесквioxанов образуют локальную ковалентную связь С–О–Si с дополнительными внутримолекулярными водородными связями и межмолекулярными взаимодействиями Ван-дер-Ваальса.

На первом этапе проведена полная оптимизация энергии структур для двух различных стартовых ориентаций и различных относительных расположений полимерной органической молекулы и фрагмента диоксида кремния, которые контактировали между собой за счёт Ван-дер-Ваальсовых межмолекулярных взаимодействий. Данные межмолекулярные комплексы не обеспечивали устойчивости сопряжения органической и неорганической компонент композитов.

Принимая во внимание экспериментальный факт обнаружения в композите ковалентной связи C–O–Si, выполнено моделирование структуры ковалентно связанного сульфированного органического сополимера с фрагментом диоксида кремния, а также структуры композита, образованной только межмолекулярными специфическими и не-

специфическими связями.

При моделировании использована локальная структура композита (рис. 5), включающая органическую часть из фрагментов ССт и АДК (51 атом), и неорганическую часть из 27 атомов, повторяющую структуру блока полисилсесквиоксана.

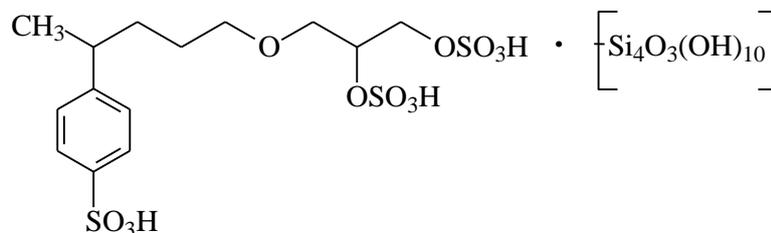


Рисунок 5 – Схема модельной структуры органо-неорганического композита ССт–АДК–SiO_(2-k)(OH)_{2k}

Общее количество атомов в моделируемом композите равно 78. С помощью пакета программ Orca [7] методом функционала плотности Becke/Perdew (BP) в базисном наборе def2-SVP и с учетом энергии нулевых колебаний выполнен расчёт оптимизированных локальных структур сопряжения неорганического блока с блоком ССт–АДК.

Учитывающий неоднородность распределения электронной плотности метод BP, или BP86, относится к методам обобщенных градиентов (GGA). Он применяется для расчета электронной структуры и оптимизации геометрии многоатомных систем, существенно отличающихся от систем однородного электронного газа [8]. Метод BP86 в сочетании с базисным набором def2-SVP и применением опции ускорения вычислений за счет аппроксимации кулоновских интегралов остовных электронов (RIJ) позволяет повысить производительность (в сравнении с V3LYP), сохраняя при этом точность вычислений [9].

Дальнейшая оптимизация геометрии рассматриваемых наноструктур проведена с применением метода аппроксимации вычисления интегралов кулоновских и обменных взаимодействий RIJK. В результате чего рассчитаны электронная энергия (E), внутренняя энергия, энтальпия и свободная энергия Гиббса (G) выбранного фрагмента композита при стандартных термодинамических условиях (295 К, 1 атм). Выборочные результаты расчёта приведены в таблице 3. Энергии структур четырёх моделей отсчитываются от

энергии модели 4.

Первая и вторая модели (табл. 3, рис. 6, 7) представляют собой супрамолекулярные структуры, в которых взаимодействие между фрагментами сульфированного сополимера ССт–АДК и блоками силсесквиоксана SiO_(2-k)(OH)_{2k} осуществляется за счет водородных связей. В первой модели 10 водородных связей образованы гидроксильными группами, атомами кислорода неорганического фрагмента, сульфогруппой ССт и двумя сульфатными группами АДК. Вторая модель содержит шесть водородных связей между гидроксильными группами силсесквиоксана, эфирным атомом кислорода и одной (крайней) сульфатной группой АДК. Электронная энергия второй модели (супрамолекула 1) соответствует возбуждённому (на 80 кДж/моль) состоянию по сравнению с первой (супрамолекула 0). В составе структур моделей 1 и 2 имеется одна молекула кристаллизационной воды, которая образовалась за счёт оптимизации структуры блока силсесквиоксана.

В третьей и четвёртой моделях структуры композита учтена возможность образования ковалентной связи (C–O–Si) за счёт одной сульфатной группы АДК и гидроксильной группы силсесквиоксана (рис. 8, 9). При этом образование ковалентной связи может происходить с участием первого (модель 3) либо второго (модель 4) атомов углерода АДК. В ходе формирования структур моделей 3, 4 происходит отщепление одной молекулы серной кислоты и, аналогично

формированию супрамолекулярных структур, за счёт самоорганизации силсесквиоксанового блока, генерируется кристаллизационная вода, дающая две и три межмолекулярные водородные связи, соответственно.

На рисунках 6-11 тёмно-серый цвет сфер соответствует атомам углерода, светло-серый – атомам водорода, красный – атомам кислорода, жёлтый – атомам серы, тёмно-зелёный – атомам кремния.

Таблица 3 – Сравнение параметров энергии метастабильных состояний органо-неорганического композита ССТ–АДК– $\text{SiO}_{(2-k)}(\text{OH})_{2k}$ в различных моделях сопряжения

Номер модели	Электронное состояние	Энергия электронного возбуждения, эВ/(кДж/моль)	Изменение свободной энергии Гиббса ΔG , эВ/(кДж/моль)	Число водородных связей (n)
1	Супрамолекула 0	0,49/(47,7)	0,35/(33,5)	10
2	Супрамолекула 1	1,32/(127,4)	1,06/(102,2)	6
3	Молекула 1	1,06/(102,5)	0,89/(85,7)	9
4	Молекула 0	0	0	10

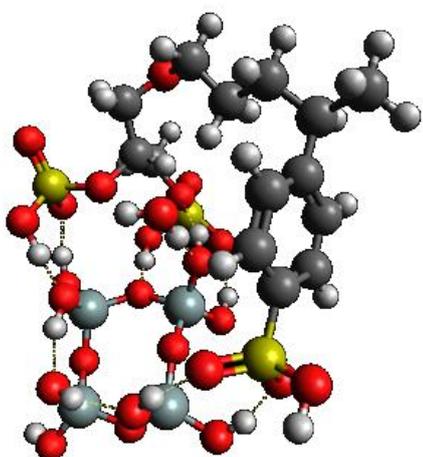


Рисунок 6 – Пространственное строение композита, модель 1

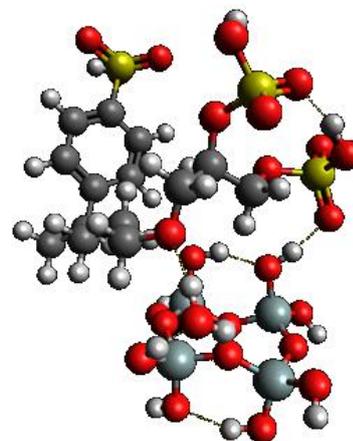


Рисунок 7 – Пространственное строение композита, модель 2

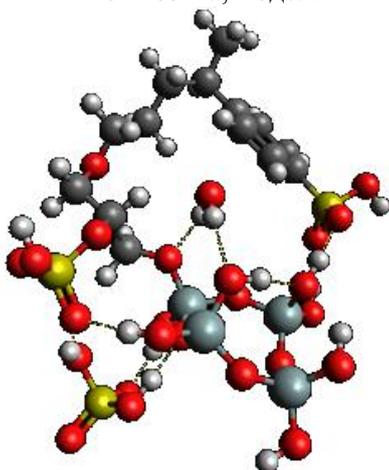


Рисунок 8 – Пространственное строение композита, модель 3

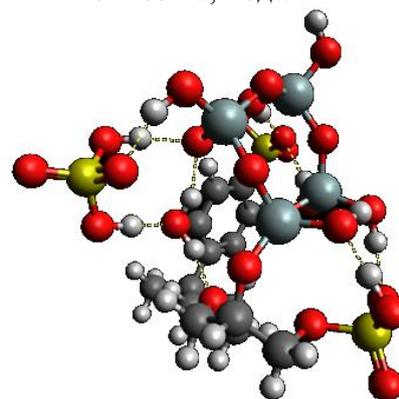


Рисунок 9 – Пространственное строение композита, модель 4

Таблица 4 – Сравнение параметров энергии состояний дендритной и ринговой моделей диоксида кремния

Структура	$\Delta E/\Delta G$, кДж/моль	n
$\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OH})_{10}$ line	34,3/26,5	3
$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cycle	0/0	4

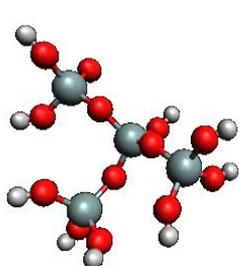


Рисунок 10 – Изменение силсесквиоксанового фрагмента в структуре модели

Образование кристаллизационной воды в структуре композита связано с переходом дендритной конформации силсесквиоксанового блока в ринговую (кольцевую) конформацию. Ринговая конформация термодинамически и механически устойчива в противоположность дендритной конформации, которая, являясь термодинамически метастабильной, проявляет механическую неустойчивость в центральном узле дендрита из-за отрицательных колебательных частот атомов (рис. 10, 11). Дендритную конфигурацию можно считать промежуточным интермедиадом при образовании ринговой. Переход дендритной конфигурации в ринговую сопровождается «выбросом» одной молекулы воды на модельную группу атомов силсесквиоксана. Эта «кристаллизационная» молекула воды остаётся связанной с ринговой конфигурацией неорганического полимера парой межмолекулярных водородных связей. Ринговая конфигурация силсесквиоксанового блока обеспечивает динамическую стабильность образованной при её участии структуры композита. При «удалении» молекулы воды структура становится менее стабильной. Брутто-формула модели при замене дендритной структуры силсесквиоксана на ринговую не меняется, поэтому структуры моделей можно сравнивать по электронной энергии и свободной энергии Гиббса (табл. 4).

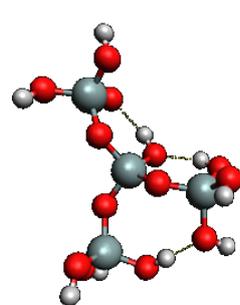
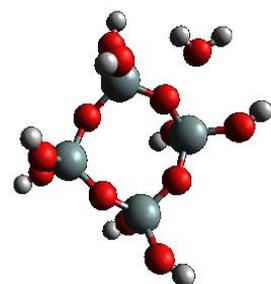


Рисунок 11 – Структуры силсесквиоксанового фрагмента после оптимизации

Кристаллизационная вода, образовавшаяся на стадии формирования ринга, присутствует по всем структурах органо-неорганического композита и стабилизирует их по разным каналам. Молекула воды через один атом водорода связывает водородными связями кислород ринговой части силсесквиоксана, а через другой (блуждающий) атом водорода – эфирный кислород или сульфатный кислород органической части композита. В четвёртой модели молекула воды образует три связи. При этом третья связь образуется с молекулой свободной серной кислоты. Появление в композите кристаллизационных воды и серной кислоты позволяет объяснить увеличение протонной проводимости органо-неорганических мембран в сравнении с мембранами на основе сополимеров ССт–АДК более чем на порядок. Принимая во внимание найденную величину энергии активации протонного переноса (табл. 1), можно предположить, что перенос протона в полученных композитных материалах осуществляется по эстафетному механизму [10].

Таким образом, по результатам квантово-химических расчётов модельных структур композита, образованных из сульфированного сополимера ССт–АДК и полисилсесквиоксана, можно заключить, что из двух направлений формирования структуры композита энергетически выгодно возникновение ковалентной связи С–О–Si посредством

взаимодействия сульфатной группы АДК и гидроксильной группы силсесквиоксиана, находящегося в ринговой конфигурации, что дополнительно сопровождается образованием свободной молекулы серной кислоты.

Роль кремниевого фрагмента в обеспечении более высоких значений протонной проводимости органо-неорганического композита заключается в генерации при самоорганизации структуры композита кристалли-

зационных молекул воды и серной кислоты, что облегчает перенос протонов по толщине мембраны, способствует ее самоувлажнению и закономерно увеличивает удельную электропроводимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-58-45011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Honma J., Nakayama H., Nishikawa O., Sugimoto T., Nomura S. Organic/inorganic nano-composites for high temperature proton conducting polymer electrolytes // *Solid. State Ionics*. – 2003. – V. 162-163. – P. 237-243.
2. Brijesh K., Bindu K., Dhanush Shanbhag, Nagaraja H.S. Chemically prepared Polypyrrole / ZnWO₄ nanocomposite electrodes for electrocatalytic water splitting // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – Issue 2. – P. 757-767.
3. Сафронова Е.Ю., Паршина А.В., Янкина К.Ю., Рьжкова Е.А., Лысова А.А., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. Гибридные материалы на основе мембран МФ-4СК и гидратированных оксидов кремния и циркония с функционализированной поверхностью, содержащей сульфогруппы: транспортные свойства и характеристика ПД-сенсоров в растворах аминокислот при различных рН // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2017. – Т. 7. – № 11. – С. 110-116.
4. Ivanov V.S., Yegorov A.S., Allakhverdiv G.R., Men'shikov V.V. Synthesis and investigation of polyimide-based proton-exchange membranes containing polysiloxane and crown ether moiety // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2018. – V. 34. – № 1. – P. 255-264.
5. Осипов А.К., Прихно И.А., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в гибридных мембранах на основе перфторсульфополимеров // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2018. – Т. 8. – № 6. – С. 406-410.
6. Малахова Е.А., Фомина Л.В., Раскулова Т.В. Новые протонпроводящие мембраны для электромембранных процессов // *Вестник АНГТУ*. – 2018. – № 12. – С. 83-88.
7. Neese F. The ORCA program system. *Wiley interdisciplinary Reviews // Comput. Mol. Sci.* – 2012. – V. 2. – Issue 1. – P. 73-78.
8. Sérgio Filipe Sousa, Pedro Alexandrino Fernandes, and Maria João Ramos General Performance of Density Functionals // *J. Phys. Chem. A*. – 2007. – V. 111. – P. 10439-10452.
9. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – V. 8. – P. 1057-1065.
10. Зюбина Т.С., Писарева А.В., Добровольский Ю.А., Зюбин А.С., Покатович Г.А., Иргибаяева И.С., Лин С.Х., Мебель А.М. Моделирование гидратации и протонного переноса в твёрдых электролитах на основе фенолсульфокислот // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43. – № 5. – С. 528-539.