

ВІДДІЛЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЇ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН ІНСТИТУТУ ФІЗИКО-
ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І ВУГЛЕХІМІЇ ІМ. Л.М. ЛИТВИНЕНКА
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЖИГАЙЛО МАРІЯ МИХАЙЛІВНА

УДК 678.84 + 544.022.822

ДИСЕРТАЦІЯ

**ПОЛІМЕРНІ І ГІБРИДНІ НЕОРГАНО/ОРГАНІЧНІ МЕМБРАНИ З
ПРОТОНОПРОВІДНИМИ ТА ІОНО-ОБМІННИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

Спеціальність 102. Хімія. 10. Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



М.М. Жигайло

Науковий керівник: Євчук І.Ю., канд. хім. наук, ст. дослідник

Львів - 2022

АНОТАЦІЯ

Жигайло М.М. Полімерні і гібридні неорганічних/органічних мембрани з протонопровідними і іоно-обмінними властивостями – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102. Хімія 10. Природничі науки – Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Львів, 2022.

Дисертаційна робота присвячена розробленню нових типів функціональних полімерних і гібридних неорганічних/органічних матеріалів методом УФ-ініційованої полімеризації, який є перспективним завдяки високій продуктивності та екологічності. Для забезпечення матеріалу функції протонної провідності до складу полімеризаційної суміші вводять мономер, що містить протонодонорні сульфо- і карбоксильні групи. Зшити структуру кополімерів забезпечує зшивальний агент. Морфологічна організація мембран включає канали транспортування протонів, які формуються через фазове розділення між гідрофобним полімерним ланцюгом і гідрофільними сульфогрупами.

Для синтезу гібридних неорганічних/органічних мембран застосовано підхід, пов'язаний із хімічним зв'язуванням неорганічного і органічного компонентів нанокompозита. З цією метою використано золь-гелевий прекурсор 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан, до складу якого входить акрилатний фрагмент, що впроваджується у полімерний ланцюг, кополімеризуючись з іншими мономерами, і метоксисилільні групи, які у процесі золь-гель перетворення формують кремнеземну мережу, яка додатково зшиває нанокompозит. Золь-гель прекурсор тетраетоксисилан, який також використовується у синтезах, співконденсується з МАПТМС. Золь-гель реакції конденсації гідролізованих прекурсорів проходять під час полімеризації мономерів *in situ*. Таким чином, формується неорганічних/органічна просторово

зшита структура гібридного матеріалу з розгалуженою мережею протонопровідних каналів.

З використанням описаної стратегії синтезовано декілька типів мембран на основі акрилових та вінілового мономерів: полі(акрилонітрил-*ко*-2-акриламід-2-метилпропансульфонова кислота-*ко*-акрилова кислота-*ко*-метиленбісакриламід), полі(акрилонітрил-*ко*-стиренсульфонат натрію-*ко*-акрилова кислота-*ко*-етилєнєлїколь диметакрилат), полі(акрилонітрил-*ко*-3-сульфопропілакрилат натрію-*ко*-етилєнєлїкольдиметакрилат-*ко*-акрилова кислота), а також гібридні кремнеземно/полїмерні мембрани з полїмерними матрицями, до складу яких входить ще МАПТМС, та неорганїчною складовою – кремнеземною сїткою, сформованою прекурсорами золь-гель процесу. Успїшнїсть проведених синтезів пїдтверджено ІЧ-спектроскопїчними дослїдженнями, ЕДР-аналїзом, визначенням гель-фракцїї полїмерів. СЕМ-зображення зразків мембран дозволили встановити їхню морфологїю.

Протонна провїднїсть усїх типів синтезованих мембран є високою. Значення протонної провїдностї залежать вїд складу полїмерної матрицї і зростають в ряду полїмерних мембран: полі(АН-*ко*-АМПС-*ко*-АК-*ко*-МБА) > полі(АН-*ко*-СПАК-*ко*-АК-*ко*-ЕГДМА) > полі(АН-*ко*-ССNa-*ко*-АК-*ко*-ЕГДМА). Встановлена залежнїсть протонної провїдностї мембран вїд сїввїдношення АМПС/АК у полїмерній матрицї (зростає із збїльшенням АМПС/АК), вїд сїввїдношення прекурсорів золь-гель процесу. Цїкава закономірнїсть була встановлена при дослїдженнї впливу вмісту неорганїчного компонента на протонні властивостї мембран типу SiO₂/полї(АН-*ко*-СПАК-*ко*-АК-*ко*-ЕГДМА): при вмістї доданого МАПТМС до 5 мас. % було досягнуто збїльшення провїдностї, однак, подальше збїльшення вмісту неорганїчного компонента призвело до її зменшення. Очевидно, введення наночастинок модифїкатора супроводжується розширенням каналів, та при бїльшїй концентрацїї наночастинок простїр у каналах зменшується. Тестування синтезованих мембран у паливному елементї показали, що протонна провїднїсть мембран є функцїєю температури і часу експлуатацїї мембрани. Зї збїльшенням температури значення

протонної провідності зростає, що зумовлено термоактиваційним характером протонного переносу, однак, із збільшенням часу використання поліелектролітної мембрани величина провідності зменшується, що пов'язано із втратою мембраною води. Найкращий показник продемонструвала кремнеземно/полімерна мембрана $\text{SiO}_2/\text{полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-МБА)}$ – $4,6 \times 10^{-2}$ См/см, що співмірно із значенням протонної провідності мембрани Нафіон, яка є на даний час мембраною *the state-of-the-art*.

Між іоно-обмінною ємністю та протонною провідністю мембран встановлена пряма кореляція.

Протонна провідність мембран у значній мірі визначається ступенем водопоглинання, що в свою чергу залежить від природи мономерів (найвищі показники для мембран типу полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-МБА)), від вмісту фракції кремнезему та зшивального агента.

Визначено термічні та механічні показники мембран, які є параметрами, що суттєво визначають продуктивність роботи мембрани у паливному елементі. Механічні та теплофізичні характеристики мембран задовільні. Термічна деградація мембран проходить у кілька етапів, які визначаються наявністю функціональних груп у кополімері, а також вмістом неорганічного компонента: із введенням золь-гель систем кремневмісних прекурсорів, що формують кремнеземну сітку, пропорційно зростає термостабільність досліджуваних зразків. Початок термічної деградації мембран лежить вище температури, при якій функціонує паливний елемент. Температури склування матеріалів є достатньо високими.

Ущільнення структури матеріалів завдяки впровадженню кремнеземної сітки у полімерну матрицю підвищує також окиснювальну стійкість мембран. Більшу окиснювальну стабільність продемонстрували мембрани, до складу яких входить ароматичний мономер стиренсульфонат натрію.

Важливо відзначити, що значення поглинання метанолу для усіх типів досліджуваних мембран є суттєво нижчими, ніж відповідні значення для мембран

типу Нафіон, що визначає можливість їх використання у прямих метанольних паливних елементах.

Досліджено адсорбційну здатність синтезованих полімерних і гібридних неорганічних мембран типу полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-МБА) і SiO_2 /полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-МБА) з видалення іонів важких металів Co(II) і Ni(II) , яка складає 87 % для іонів Co(II) і 90 % для іонів Ni(II) . Нанопориста структура у кремнеземно/полімерних мембранах сприяє підвищенню ефективності адсорбції. З'ясовано вплив рН розчинів солей металів на величину адсорбції досліджуваними адсорбентами: при підвищенні рН від 2 до 6 здатність адсорбції запропонованими адсорбентами збільшується. Кінетика адсорбції проаналізована в рамках кінетичних моделей Лагергрена псевдо-першого і псевдо-другого порядків. Встановлено, що адсорбція металів краще описується рівнянням Лагергрена псевдо-другого порядку, що свідчить про іоно-обмінний механізм процесу.

Таким чином, полімерні і гібридні кремнеземно/полімерні мембрани запропонованого складу перспективні як протонопровідні мембрани паливних елементів, а також як адсорбенти іонів важких металів з водних розчинів.

Ключові слова: полімерні мембрани, гібридні кремнеземно/полімерні мембрани, протонна провідність, адсорбційна здатність, паливний елемент, золь-гель процес, прекурсор, УФ-ініційована полімеризація

ABSTRACT

Zhyhailo M.M. Polymer and hybrid inorganic/organic membranes with proton conductive and ion-exchange properties – Qualification scientific work as the manuscript.

Thesis for the Doctor of Philosophy Degree in specialty 102. Chemistry. 10. Natural Sciences – Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of L.M. Lytvynenko Institute of Physico-organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2022.

The dissertation is devoted to the development of the new types of functional polymer and hybrid inorganic/organic materials by UV-initiated polymerization method, which is promising due to high productivity and environmental friendliness. To ensure the proton conductivity function of the material, monomers containing proton-donor sulfo and carboxyl groups are introduced into the polymerization mixture. The cross-linked structure of the copolymers is provided by a cross-linking agent. The morphological organization of the membranes includes proton transport channels, formed through phase separation between hydrophobic polymer chain and hydrophilic sulfo groups.

For the synthesis of hybrid inorganic/organic membranes an approach involving the chemical bonding of inorganic and organic components in nanocomposite has been realized. For this purpose, a sol-gel precursor 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane was used. This precursor includes an acrylate fragment embedded into the polymer chain at copolymerization with other monomers, and methoxysilyl groups, which form a silica network in the process of sol-gel transformation, additionally “sewing” nanocomposite. A sol-gel precursor tetraethoxysilane, which is also used in the synthesis, co-condenses with MAPTMS. Sol-gel condensation reactions of hydrolyzed precursors take place during *in situ* polymerization of monomers. Thus, an

inorganic/organic spatially cross-linked structure of the hybrid material with an extensive network of proton-conducting channels is formed.

Using the described strategy, several types of membranes based on acrylic and vinyl monomers were synthesized: poly(acrylonitrile-*co*-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid-*co*-acrylic acid-*co*-methylenebisacrylamide), poly(acrylonitrile-*co*-sodium styrene sulfonate-*co*-acrylic acid-*co*-ethylene glycol dimethacrylate), poly(acrylonitrile-*co*-3-sulfopropyl acrylate potassium salt-*co*-ethylene glycol dimethacrylate-*co*-acrylic acid), as well as hybrid silica/polymer membranes with polymer matrices with additional component – MAPTMS, and inorganic component – silica network formed by precursors of the sol-gel process. The success of the performed syntheses was confirmed by IR spectroscopic studies, EDR analysis, determination of the gel fraction of polymers. SEM images of membrane samples allowed to establish their morphology.

The proton conductivities of all types of synthesized membranes are high. The values of proton conductivity depend on the composition of the polymer matrix and increase in a row: poly(AN-*co*-AMPS-*co*-AA-*co*-MBA) > poly(AN-*co*-SPAK-*co*-AA-*co*-EGDMA) > poly(AN-*co*-SSS-*co*-AK-*co*-EGDMA). The dependence of the membrane proton conductivity on the ratio of AMPS/AA in the polymer matrix (increases with increasing AMPS/AA), on the ratio of sol-gel precursors was established.

An interesting pattern was found in the study of the effect of the inorganic component on the proton properties of the hybrid membranes poly(AN-*co*-SPAK-*co*-AA-*co*-EGDMA): when the content of added MAPTMS was up to 5 wt. % an increase in conductivity was achieved, however, a further increase in the inorganic component content led to a decrease of conductivity. Obviously, the introduction of nanoparticles of modifier is accompanied by the expansion of the channels, and with a higher concentration of nanoparticles, the space in the channels decreases. Tests of the synthesized membranes in fuel cell have shown that the membrane proton conductivity is a function of the temperature and the operating time. With increasing the temperature the value of proton conductivity enhances evidencing the thermoactive nature of proton

transfer. However, with increasing time of the use of the polyelectrolyte membrane, the value of conductivity decreases due to the loss of water by membrane. The best characteristic was demonstrated by silica/polymer membrane $\text{SiO}_2/\text{poly}(\text{AN-co-AMPS-co-AA-co-MBA}) - 4.6 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, which is commensurate with the value of the proton conductivity of Nafion, which is considered currently as *the state-of-the-art* membrane.

There is a direct correlation between the ion-exchange capacity and the proton conductivity of the membranes.

The proton conductivity of membranes is largely determined by the degree of water absorption, which, in turn, depends on the nature of the monomers (the highest for the membranes $\text{poly}(\text{AN-co-AMPS-co-AA-co-MBA})$), the content of silica fraction and cross-linking agent.

Thermal and mechanical parameters of the obtained membranes were investigated. These parameters are essential ones as they determine the performance of the membrane in fuel cells. Mechanical and thermophysical characteristics of the membranes are satisfactory. Thermal degradation of membranes takes place in several stages, determined by the presence of functional groups in the copolymer, as well as the inorganic component content: the introduction of sol-gel systems of silicon-containing precursors forming silica network causes proportional increasing of thermal stability of the material. The beginning of thermal degradation of membranes takes place above the operating temperature of the fuel cell. The glass transition temperatures of the materials are quite high.

Compaction of the material structure due to the introduction of silica network into polymer matrix also increases the oxidative resistance of the membranes. The membranes containing the aromatic monomer – sodium styrene sulfonate – demonstrated greater oxidative stability.

It is important to note that the methanol adsorption values for all types of membranes under study are significantly lower than the corresponding values for Nafion type membranes, which determines the possibility of their use in direct methanol fuel cells (DMFC).

The adsorption capacity of synthesized polymeric and hybrid inorganic/organic membranes such as poly(AN-co-AMPS-co-AA-co-MBA) and SiO₂/poly(AN-co-AMPS-co-AA-co-MBA) for removal of ions of heavy metals Co(II) and Ni(II) was studied. The adsorption achieved 87% for Co(II) ions and 90% for Ni(II) ions. Nanoporous structure in silica/polymer membranes increases the efficiency of adsorption. The effect of pH of metal salt solutions on the adsorption value by the studied adsorbents was found out: when the pH increases from 2 to 6, the adsorption capacity of the proposed adsorbents increases. Adsorption kinetics was analyzed in the framework of the Lagergren kinetic models of pseudo-first and pseudo-second orders. It was found that the adsorption of metals is better described by the Lagergren pseudo-second order equation, which indicates the ion-exchange mechanism of the process.

Thus, polymer and hybrid silica/polymer membranes of the proposed composition are promising as the proton-conducting membranes of fuel cells, as well as the adsorbents of heavy metal ions from aqueous solutions.

Keywords: polymer membranes, hybrid silica/polymer membranes, proton conductivity, adsorption capacity, fuel cell, sol-gel process, precursor, UV-initiated polymerization

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових періодичних виданнях України та іноземних держав, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та/або Web of Science)

1. **Zhyhailo M.M.** Proton conductive organic-inorganic nanocomposite membranes derived by sol-gel method / **Zhyhailo M.M.**, Demchyna O.I., Rymsha Kh.V., Yevchuk I.Yu., Rachiy B.I. // Chemistry & Chemical Technology. – 2019. – V. 13, № 4. – P. 436-443. DOI: 10.23939/chcht13.04.436. **Квартиль – Q3.** *(Особистий внесок: аналіз статей за темою дослідження, участь у формулюванні мети та завдань роботи, проведення основної частини експериментів, оброблення результатів, підготовка матеріалів до публікації).*
2. Demchyna O.I. UV-curable hybrid organic-inorganic membranes for the use as PEM in fuel cell / Demchyna O.I., Rymsha Kh.V., **Zhyhailo M.M.**, Yevchuk I.Yu., Kochubei V.V. // French-Ukrainian Journal of Chemistry. – 2019. – V. 7, № 1. – P. 81-89. DOI: 10.17721/fujcV7I1P81-89. *(Особистий внесок: проведення синтезу мембран, дослідження їхніх характеристик, участь у дискусії за результатами роботи та у написанні статті).*
3. **Zhyhailo M.M.** Preparation and characterization of UV-curable cross-linked organic-inorganic membranes / **Zhyhailo M.M.**, Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu., Rachiy B.I., Kochubey V.V. // Питання хімії та хімічної технології. – 2019. – Т. 5. – С. 34-41. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-34-41. **Квартиль – Q3.** *(Особистий внесок: опрацювання публікацій за темою досліджень, постановка завдання роботи, проведення експериментальних робіт, участь в обговоренні результатів та у написанні статті).*
4. **Zhyhailo M.** Preparation of polyacrylate/silica membranes for fuel cell application by in situ UV polymerization / **Zhyhailo M.**, Yevchuk I., Yatsyshyn M., Korniy S., Demchyna O., Musiy R., Raudonis R., Zarkov A., Kareiva A. // Chemija. – 2020. – V. 31, № 4. – P. 247-254. DOI: 10.6001/chemija.v31i4.4321. **Квартиль – Q4.** *(Особистий внесок: написання літературного огляду, приготування зразків та*

виконання частини досліджень, аналіз та порівняння результатів, участь у написанні статті).

5. **Zhyhailo M.** Proton conductive membranes from covalently cross-linked poly(acrylate)/silica interpenetrating networks / **Zhyhailo M.**, Horechyy A., Meier-Haack J., Formanek P., Malanin M., Arnhold K., Schneider K., Scheibner H., Yevchuk I., Fery A. // Macromolecular Materials and Engineering. – 2021. – V. 306, № 4. – P. 1-11. DOI: 10.1002/mame.202000776. **Квартиль – Q1.** (Особистий внесок: підбір літератури для постановки завдання роботи, проведення частини експериментальних досліджень, обробка і оформлення результатів, участь в обговоренні і написанні статті).

6. **Zhyhailo M.** UV-curable proton conductive organic-inorganic membranes based on acrylic monomers and sol-gel derived silica / **Zhyhailo M.**, Yevchuk I. // Journal of Chemistry and Technologies. – 2021. – V. 29, № 1. – P. 117-127. DOI: 10.15421/08212901. **Квартиль – Q4.** (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, участь в обговоренні одержаних результатів і у формулюванні висновків, підготовка матеріалів до публікації).

7. **Zhyhailo M.M.** Cross-linked composite proton conductive membranes / **Zhyhailo M.M.**, Yevchuk I.Y., Demchyna O.I., Kochubei V.V., Makota O.I. // Physics and Chemistry of Solid State. – 2021. – V. 22, № 4. – P. 775-780. DOI: 10.15330/pcss.22.4.775-780. **Квартиль – Q4.** (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, аналіз та оброблення даних, участь у написанні та оформленні статті).

8. Grigoraviciute-Puroniene I. Proton-Conducting Organic-Inorganic Sulfo-Containing Membranes for Fuel Cells / Grigoraviciute-Puroniene I., Yevchuk I., Demchyna O., **Zhyhailo M.**, Rymsha Kh., Babkina N., Shantaliy T., Rachiy B., Kareiva A., Stankeviciute Z., Skaudzius R., Zarkov A., Musiy R. // Materials Science (Medžiagotyra). – 2022. – V. 28, №1. P. 1392-1320. DOI: 10.5755/j02.ms.28440. **Квартиль – Q4.** (Особистий внесок: синтез мембран, підготовка зразків для

дослідження, участь у дискусії за результатами проведеної роботи та у написанні статті).

Статті у наукових фахових виданнях України

9. **Zhyhailo M.M.** Investigation of viscosity of sol-gel systems based on 3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane and tetraethoxysilane / **Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., Demydova Kh.V., Yevchuk I.Yu.** // Вісник НУ “Львівська політехніка”, Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2018. – № 886. – С. 58-66. *(Особистий внесок: приготування золь-гель систем, вимірювання в'язкості, участь в обговоренні результатів, приготування статті до друку).*

10. Римша Х. Органо-неорганічні сульфовмісні мембрани для паливних елементів / Римша Х., **Жигайло М.**, Демчина О., Євчук І // Праці наукового товариства ім. Шевченка, Сер. Хімічні науки. – 2018. – Т. LIII. – С. 71-83. *(Особистий внесок: пошук та аналіз літературних даних, участь у постановці завдання дослідження, виконання частини експериментів, обговорення результатів).*

11. Rymsha Kh.V. Proton conductive polymer and hybrid polymer-inorganic membranes / Rymsha Kh.V., **Zhyhailo M.M.**, Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2019. – Т. 10, №1. – С. 38-47. *(Особистий внесок: проведення частини досліджень, аналіз одержаних результатів, участь у написанні статті).*

Патенти на корисну модель:

12. **Жигайло М.М.**, Євчук І.Ю., Демчина О.І., Іващишин Ф.О. Спосіб синтезу сульфовмісного полімерного матеріалу з іонною провідністю. Патент України на корисну модель № 150344, заявл. 6. 09. 2021, опубл. 02. 02. 2022, Бюл. № 5. *(Особистий внесок: проведення частини експериментальних досліджень, участь в інтерпретації результатів та написанні патенту).*

Публікації у збірниках матеріалів та тез доповідей міжнародних і вітчизняних наукових конференцій:

13. Demydova Kh.V., **Zhyhailo M.M.**, Yevchuk I.Yu., Demchyna O.I., Koval Z.M. Investigation of proton conductivity of the hybrid organaninorganic membranes synthesized via photoinitiated polymerization and *in situ* sol-gel process // Abstract

Book. International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017). Chernivtsi, 23-26. 08. 2017, P. 171.

14. **Zhyhailo M.**, Demchyna O., Demydova Kh., Yevchuk I. Rheological investigation of sol-gel systems based on 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane // 7th International Youth Science Forum “Litteris et Artibus”. Lviv, 23-25. 11. 2017, P. 79-80.

15. Rymsha Kh.V., **Zhyhailo M.M.**, Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu. Sol-gel synthesis and characterization of proton conductive membranes // Збірник тез доповідей. I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”. Вінниця, 27-29. 03. 2018, С. 331.

16. **Zhyhailo M.**, Demchyna O., Rymsha Kh., Yevchuk I. The development of proton conductive hybrid organic-inorganic membranes // Proceedings of IX International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-9). Lviv, 14-18. 05. 2018, P. 382-385.

17. **Zhyhailo M.M.**, Rymsha Kh.V., Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu. Organic-inorganic nanocomposites based on acrylates and 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane // Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”. Kyiv, 23-24. 05. 2018, P. 180.

18. **Zhyhailo M.M.**, Rymsha Kh.V., Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu., Rachiy B.I. Organic-inorganic proton conductive nanocomposites // Abstract Book. International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2018). Kyiv, 27-30. 08. 2018, P. 248.

19. Yevchuk I.Yu., Rymsha Kh.V., **Zhyhailo M.M.**, Demchyna O.I. Proton Conductive Polymer and Organic-inorganic Membranes // Abstract Book. East-West Chemistry Conference. Lviv, 10-12. 10. 2018, P. 70, S-039.

20. **Zhyhailo M.**, Demchyna O., Rymsha Kh., Yevchuk I., Kochubey V. Preparation and characterization of UV-curable crosslinked organic-inorganic membranes // 8th International Joint Youth Science Forum “Litteris et Artibus” & 13th International Conference “Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology”. Lviv, 22-24. 11. 2018, P. 166-169.

21. **Zhyhailo M.M.**, Demchyna O.I., Kochubey V.V., Yevchuk I.Yu., Rymsha Kh.V. Preparation and characterization of UV-curable organic-inorganic membranes for fuel

cells // II International (XII Ukrainian) Scientific Conference for Students and Young Scientists “Current Chemical Problems”. Vinnytsia, 25-27. 03. 2019, P. 192.

22. **Жигайло М.М.**, Демчина О.І., Євчук І.Ю. Хімічна стійкість поліакрилат-кремнеземних протонопровідних мембран // III Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. Житомир, 17.04. 2019, С. 128-129.

23. **Жигайло М.М.** Синтез і властивості поліакрилат-кремнеземних протонопровідних мембран // Школа-конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології” (СМФХТ – 2019). Ужгород, 27-31. 05. 2019, С. 154.

24. **Zhyhailo M.M.**, Rymsha Kh.V., Yevchuk I.Yu., Demchyna O.I., Kochubei V.V. UVcurable cross-linked polymer and polymer-inorganic materials for fuel cell application // Збірник тез доповідей. 2-га Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія – 2”. Львів, 24-28. 06. 2019, С. 74-75.

25. **Zhyhailo M.M.**, Kochubei V.V., Yevchuk I.Yu., Demchyna O.I., Rymsha Kh.V. Synthesis of polyacrylate-silica membranes for fuel cells // Збірник тез доповідей. II Міжнародна науково-технічна конференція “Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”. Львів, 06-08. 11. 2019, С. 53.

26. **Zhyhailo M.M.**, Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu., Rymsha Kh.V., Zhuravetska I.M. Poly(acrylate)/silica membranes for fuel cells // Збірник тез доповідей. III Міжнародна (XIII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (ХПС-2020). Вінниця, 25-27. 03. 2020, С. 166.

27. **Жигайло М.М.** Polymer membrane with different of cross-linker for fuel cells // IV Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. Житомир, 29. 04. 2020, С. 71-72.

28. **Zhyhailo M.M.**, Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu., Kochubei V.V. Proton conductive organic-inorganic cross-linked membranes for fuel cell application // X Міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-10). Львів, 18-23. 05. 2020, С. 296-298.

29. Demchyna O.I., Babkina N.V., Shantaliy T.A., Yevchuk I.Yu., **Zhyhailo M.M.**, Rymsha Kh.V. Viscoelastic properties of proton conductive organic-inorganic membranes for fuel cells / Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”. Kyiv, 21-22. 10. 2020, P. 51.
30. **Жигайло М.М.**, Демчина О.І., Євчук І.Ю. Вплив компонентів полімерної матриці на характеристики гібридних протон провідних мембран // Збірник тез доповідей. IV Міжнародна (XIV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”. Вінниця, 23-25. 03. 2021, С. 175.
31. **Zhyhailo M.M.**, Yevchuk I.Yu. Investigation of proton conductivity of the organic-inorganic membranes for fuel cells // XXII Міжнародна науково-практична онлайн-конференція “Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті”. Київ, 20-21. 05. 2021, С. 600-602.
32. **Жигайло М.М.**, Демчина О.І., Євчук І.Ю. Поліакрилатні мембрани для електрохімічного використання // XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених “Сучасні проблеми хімії”. Київ, 19-21. 05. 2021, С. 204.
33. **Zhyhailo M.M.**, Yevchuk I.Yu., Rymsha Kh.V., Demchyna O.I. Novel proton conductive polymer/inorganic membranes for fuel cell application // XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем. Івано-Франківськ, 11-16. 10. 2021, С. 186.
34. **Zhyhailo M.M.**, Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu., Malynych Ya.S. Sulfocontaining polymer membranes for Co(II) and Ni(II) removal // International Scientific Online Conference “Modern Advances in Organic Synthesis, Polymer Chemistry and Food Additives” in honor of Prof. Stanislav Voronov, dedicated to the 80th anniversary of birth. Lviv, 07. 12. 2021, P. 76.
35. **Zhyhailo M.M.**, Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu. Removal of Ni(II) and Co(II) from aqueous solutions using crosslinked membranes // V Міжнародна (XV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (ХПС-2022). Вінниця, 22-24. 03. 2022, С. 151.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	20
ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	28
1.1 Мембранні технології, їхнє значення для промисловості. Класифікація мембранних процесів.....	28
1.1.2. Види мембран.....	30
1.2. Протонопровідні мембрани.....	32
1.2.1. Мембрани як ключовий елемент паливних комірок. Водень і паливні елементи.....	32
1.2.2. Полімерні та композитні протонопровідні мембрани: матеріали, способи синтезу, характеристики.....	37
1.2.3. Модифікування протонопровідних мембран. Золь-гель технологія.....	50
1.3. Іоно-адсорбційні та іоно-обмінні мембрани.....	68
1.3.1. Полімерні та кополімерні матеріали для синтезу іоно-обмінних та іоно-адсорбційних мембран.....	69
1.3.2. Модифікація матеріалів для іоно-обмінних та іоно-адсорбційних мембран.....	62
1.4. Висновки з літературного огляду. Обґрунтування вибору теми дослідження.....	64
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИХІДНИХ РЕЧОВИН ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....	66
2.1. Фізико-хімічні характеристики вихідних речовин.....	66
2.2. Методики синтезу досліджуваних об'єктів.....	69

2.2.1. Методика одержання золь-гель систем.....	69
2.2.2. Методика вимірювання в'язкості золь-гель систем.....	70
2.2.3. Методики синтезу полімерних та неорганічних матеріалів.....	70
2.2.4. Визначення гель-фракції полімера.....	71
2.3. Методи дослідження складу і структури полімерних та гібридних неорганічних матеріалів.....	71
2.4. Методи дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих матеріалів.....	72
2.4.1. Термічні та механічні властивості	72
2.4.2. Сорбційні характеристики.....	74
2.4.3. Окиснювальна стабільність.....	74
2.4.4. Визначення іоно-обмінної ємності.....	75
2.4.5. Методи дослідження іонної провідності.....	75
2.4.6. Методика дослідження сорбційної здатності.....	76
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ПОЛІМЕРНИХ ТА КРЕМНЕЗЕМНО/ПОЛІМЕРНИХ ПРОТОНОПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ, ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНЬОГО СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ.....	77
3.1. Синтез полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-МБА). Вплив співвідношення АМПС : АК та вмісту зшивального агента на структуру полімерів.....	77
3.2. Синтез кремнеземно/полімерних мембран із використанням золь-гель прекурсорів МАПТМС і ТЕОС.....	83
3.2.1. Дослідження впливу різних чинників на реологічну поведінку золь-гель систем на основі прекурсорів ТЕОС і МАПТМС.....	84
3.2.2. Вплив співвідношення прекурсорів ТЕОС і МАПТМС на	

морфологію гібридних мембран.....	90
3.2.3. Вплив вмісту золь-гелевої фракції на морфологію гібридних кремнеземно/полімерних мембран.....	97
3.2.4. Гібридні кремнеземно/полімерні мембрани з різним складом полімерної матриці.....	99
3.3. Синтез та структурні властивості протонопровідних полімерних та неорганічних матеріалів на основі стиренсульфонату натрію.....	103
3.4. Синтез протонопровідних полімерних та нанокомпозитних мембран на основі сульфопропілакрилату калію та прекурсора МАПТМС.....	108
3.5. Висновки до розділу 3.....	112
РОЗДІЛ 4. ВЛАСТИВОСТІ ПРОТОНОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ ТА КРЕМНЕЗЕМНО/ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН.....	114
4.1. Дослідження фізико-хімічних характеристик протонопровідних мембран полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-ЕГДМА).....	114
4.1.1. Дослідження протонної провідності та іоно-обмінної ємності...	114
4.1.2. Сорбційні властивості полімерних мембран.....	119
4.1.3. Дослідження термостійкості та механічних властивостей.....	121
4.2. Вивчення фізико-хімічних властивостей гібридних кремнеземно/полімерних мембран з різним вмістом неорганічної складової.....	123
4.2.1. Визначення протонної провідності та ІОЄ.....	123
4.2.2. Сорбційні характеристики	126
4.2.3. Дослідження термічних характеристик, механічних властивостей та окиснювальної стабільності.....	127
4.3. Визначення фізико-хімічних характеристик гібридних мембран з варіюванням мономерного складу та постійним вмістом ЗГС.....	136

4.3.1. Дослідження протонної провідності.....	136
4.3.2. Сорбційні властивості та окиснювальна стабільність.....	139
4.4. Вивчення впливу сульфовмісного ароматичного мономера на фізико-хімічні властивості протонопровідних мембран.....	141
4.4.1. Протонна провідність.....	141
4.4.2. Сорбційні властивості.....	142
4.4.3. Термогравіметричні характеристики в'язко-пружна поведінка та окиснювальна стійкість.....	143
4.5. Дослідження фізико-хімічних властивостей мембран полі(АН-ко-СПАК-ко-АК-ко-ЕГДМА) та гібридних мембран SiO ₂ /полі(АН-ко-СПАК-ко-АК-ко-ЕГДМА).....	148
4.5.1. Оцінка вільної поверхневої енергії.....	148
4.5.2. Протонна провідність	150
4.5.3. Сорбційні властивості	153
4.5.4. Термічні властивості та окиснювальна стабільність.....	154
4.6. Висновки до розділу 4.....	157
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ ТА КРЕМНЕЗЕМНО/ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	159
5.1. Дослідження ступеня набрякання мембран.....	159
5.2. Дослідження адсорбційної здатності полімерних та неорганічних мембран з видалення іонів важких металів.....	161
5.2.1. Адсорбційна здатність видалення іонів Со (ІІ).....	162
5.2.2. Адсорбційна здатність видалення іонів Ні (ІІ).....	165
5.3. Кінетика процесу адсорбції.....	169
5.4. Висновки до розділу 5.....	172
ВИСНОВКИ.....	173
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	175

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПЕ – паливний елемент

ПМПЕ – прямий метанольний паливний елемент

ПЕМ – поліелектролітна мембрана

АМПС – 2-акриламід-2-метилпропансульфонова кислота

АН – акрилонітрил

АК – акрилова кислота

СПАК – калієва сіль 3-сульфопропілакрилату

ССNa – натрієва сіль стиренсульфонової кислоти

ЗГС – золь-гель система

ТЕОС – тетраетоксисилан

МАПТМС – 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан

МБА – *N,N'*-метиленбісакриламід

ЕГДМА – етиленглікольдиметилакрилат

ДМФА – 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он

E_a – енергія активації

σ – питома протонна провідність

ВВ – відносна вологість

R – електричний опір зразка

Z' – дійсна частина комплексного імпедансу

Z'' – уявна частина комплексного імпедансу

η – динамічна в'язкість системи

t_n – час досягнення перколяційної точки

T_g – температура склування

$\tan \delta$ – коефіцієнт механічних втрат

E' – модуль пружності

E'' – модуль втрат

θ – кут змочування

λ – поверхневий натяг

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Синтетичні полімерні і композитні мембрани є об'єктами інтенсивних досліджень та найновіших розробок науковців усього світу протягом останніх років. Застосування мембранних процесів у різних секторах промисловості, медицині, біотехнології стрімко зростає, а це стимулює розроблення нових типів мембран з різноманітними властивостями і експлуатаційними характеристиками. Світові запаси викопної сировини поступово вичерпуються, а екологічні вимоги весь час зростають. У зв'язку з цим тривають пошуки альтернативних способів одержання енергії, серед яких перспективним вважають генерування енергії у паливних елементах. Технологія паливних комірок потребує розроблення нових ефективних протонопровідних мембран. У міру зменшення запасів питної води виникає необхідність у створенні мембранних систем очистки води від забруднень промисловості та у створенні технологій мембранного опріснення води. Разом з тим, розроблювані матеріали повинні бути конкурентноспроможними за вартістю і виготовлятися з доступної сировини.

Значним потенціалом для синтезу полімерних мембран володіє технологія УФ-полімеризації, яка має ряд суттєвих переваг перед іншими методами синтезу: велика швидкість процесу, низькі затрати енергії та відсутність розчинників, що відповідає принципам *зеленої хімії*. Нові перспективи в одержанні мембран з удосконаленими функціональними можливостями відкривають нанотехнології, зокрема, синтез гібридних неорганічних/органічних нанокомпозитів із використанням золь-гель методу. Структура гібридних матеріалів включає в себе органічні і неорганічні блоки, які взаємодіють на нанорівні. Вибір відповідних прекурсорів золь-гель процесу і проведення золь-гель перетворення одночасно з УФ-полімеризацією мономерів *in situ* забезпечує формування гібридних матеріалів “другого покоління”, які характеризуються хімічним зв'язком між неорганічним та органічним компонентами. Золь-гель метод дозволяє одержувати найбільш

гомогенну наноструктуру композитів; крім цього, цей метод викликає значне зацікавлення дослідників, оскільки є простим, екологічним та економічним.

Важливими і актуальними завданнями при розробленні полімерних та гібридних неорганічних мембран є розуміння природи взаємодії компонентів, механізмів формування неорганічних доменів у полімерній матриці, особливостей розподілу гідрофільних та гідрофобних груп, дослідження впливу умов проведення процесів на властивості матеріалів, а також встановлення взаємозв'язку *будова – властивість*, що забезпечить можливість регулювання і контролю фізико-хімічних параметрів одержаних матеріалів для їх цільового практичного використання. На вирішення цих завдань спрямовані дослідження дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертаційної роботи відповідає одному з основних наукових напрямів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України: “Дослідження радикальної полімеризації в гетерогенних системах, реакційної здатності та будови полімерних міжфазних шарів і створення нових композиційних матеріалів”. Робота виконувалась в рамках науково-дослідних держбюджетних тем: “Фізико-хімічні закономірності золь-гель синтезу гібридних полімер-кремнеземних наноструктурованих матеріалів з протонопровідними і каталітичними властивостями” (2013 - 2017 р.р., державна реєстрація № 0113U001393); “Розроблення фізико-хімічних основ синтезу та модифікації нанокомпозитних мембран з іонообмінними, каталітичними та протонопровідними властивостями” (2018 - 2022 р.р., державна реєстрація № 0118U003622). Авторка дисертації була одним з виконавців вказаних тем. Частину експериментальних досліджень аспірантка виконала під час стажування в Інституті дослідження полімерів в м. Дрезден (грант Німецької служби академічних обмінів для докторантів і молодих вчених 2019/2020 ID 57440918).

Мета та завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей отримання полімерних та гібридних

неорганічних мембран з протонопровідними та іоно-адсорбційними властивостями із застосуванням золь-гель методу.

Для реалізації поставленої мети роботи необхідно було вирішити такі завдання:

розробити методи синтезу полімерних і гібридних неорганічних матеріалів на основі акрилових та ароматичних мономерів, інкорпоруєчи сульфовмісні та золь-гель системи тетраетоксисилану і 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану;

встановити вплив температури і співвідношення золь-гель прекурсорів на кінетику процесу гелеутворення у золь-гель системах ТЕОС і МАПТМС, визначити час досягнення порогу перколяції у даних золь-гель системах; дослідити фізико-хімічні характеристики (протонну провідність, іоно-адсорбційну здатність, термічну та хімічну стійкість і ін.) та морфологію синтезованих матеріалів;

встановити взаємозв'язок між дослідженими властивостями синтезованих полімерних та кремнеземно/полімерних матеріалів і складом полімерної матриці, вмістом неорганічного компонента, співвідношенням прекурсорів золь-гель процесу;

оптимізувати умови синтезу та склад систем полімерних та кремнеземно/полімерних матеріалів;

запропонувати напрямки практичного застосування синтезованих матеріалів.

Об'єкт дослідження: створення полімерних мембран на основі функціональних акрилових та ароматичних мономерів, зокрема сульфовмісних, та гібридних неорганічних мембран на основі вказаних мономерів і золь-гель систем ТЕОС і МАПТМС.

Предмет дослідження. Закономірності формування, хімічний склад, морфологія та фізико-хімічні властивості полімерних та гібридних неорганічних мембран різного складу.

Методи дослідження: імпедансна спектроскопія, термогравіметрія, диференційна сканувальна калориметрія, динамічний механічний аналіз, сканувальна електронна мікроскопія, електронно-дисперсійний аналіз, ІЧ-спектроскопія, визначення окиснювальної стійкості в реактиві Фентона та ін.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше реалізовано новий підхід до створення протонопровідних мембран, який полягає у використанні двох алкоксиланових прекурсорів у синтезі полімерних та гібридних наноструктурованих неорганічних мембран, що забезпечує високу протонну провідність завдяки формуванню взаємопроникних сіток із неорганічної та полімерної фаз, ковалентно пов'язаних між собою.
2. Методом УФ-ініційованої полімеризації вперше синтезовано зшиті полімерні мембрани з сульфокислотними і карбонільними групами такого складу: полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-МБА), полі(АН-ко-ССNa-ко-АК-ко-ЕГДМА), полі(АН-ко-СПАК-ко-ЕГДМА-ко-АК) та гібридні кремнеземно/полімерні мембрани з переліченими полімерними матрицями та доменами кремнезему, сформованими в результаті золь-гель процесу прекурсорів *in situ*.
3. Встановлено взаємозв'язок між складом та структурою синтезованих мембран та їхніми фізико-хімічними характеристиками: протонною провідністю, термічною і хімічною стійкістю, механічною міцністю, сорбційною здатністю.
4. Вперше показана можливість регулювання властивостей мембран шляхом зміни співвідношення прекурсорів золь-гель процесу та оптимізовано використання кремнійвмісного прекурсора МАПТМС як зшивального агента між полімерною та неорганічною фазами.
5. Вперше встановлена суттєва адсорбційна здатність синтезованих полімерних мембран полі(АН-ко-АМПС-ко-АК) та кремнеземно/полімерних мембран SiO_2 /полі(АН-ко-АМПС-ко-АК) у процесах видалення іонів Co(II) і Ni(II) з водних розчинів.

Практичне значення одержаних результатів. Дослідження, здійснені в рамках дисертаційної роботи, збагатили знання в області синтезу протонопровідних та іоно-обмінних полімерних і неорганічних матеріалів, які можуть бути підґрунтям при розробленні нових видів матеріалів для паливних елементів та мембранних технологій очистки стічних вод, а також можуть бути використані при проведенні лекційних курсів та лабораторних робіт. На основі отриманих результатів запропоновано спосіб синтезу полімерних сульфовмісних мембран з іонною провідністю, які призначені для застосування як протонопровідні мембрани у твердотільних паливних елементах (Патент України на корисну модель № 150344, заявл. 06. 09. 2021, опубл. 02. 02. 2022, Бюл. № 5 “Спосіб синтезу сульфовмісного полімерного матеріалу з іонною провідністю”).

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи отримані авторкою особисто. Постановка мети та завдань дослідження, вибір об’єктів і методів дослідження, планування роботи здійснювались разом з науковим керівником к.х.н. Євчук І.Ю. за безпосередньої участі дисертанта. Пошук та опрацювання джерел літератури з досліджуваних наукових проблем, планування та проведення експериментів, обробка та систематизація отриманих даних виконувались дисертанткою самостійно. Вимірювання протонної провідності мембран проводилось спільно з д.ф.-м.н. Рачієм Б.І. на кафедрі матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника. Термогравіметричні характеристики синтезованих матеріалів отримано спільно з к.х.н. Кочубей В.В. на кафедрі фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету “Львівська політехніка”. Результати динамічного механічного аналізу мембран досліджувались разом з к.х.н. Бабкіною Н.В. в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України. СЕМ-знімки та ЕДР-спектри записано у “Центрі електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу” при Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка НАН України спільно з д.т.н. Корнієм С.А. Суттєву частину досліджень було виконано в Інституті досліджень полімерів ім. Ляйбніца (м. Дрезден, Німеччина) в рамках стипендіальної

програми Німецької служби академічних обмінів (грант для аспірантів і молодих вчених, ID 91735754, 2019/20). Обговорення та інтерпретація одержаних результатів при підготовці публікацій та доповідей здійснювались спільно із співавторами. Формулювання основних положень та висновків роботи проведені спільно з науковим керівником к.х.н. Євчук І.Ю.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені на конференціях: International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017) (Chernivtsi. 23-26. 08. 2017); 7th International Youth Science Forum “Litteris et Artibus” (Lviv. 23-25. 11. 2017); I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (Вінниця. 27-29. 03. 2018); IX International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-9) (Lviv. 14-18. 05. 2018); Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” (Kyiv. 23-24. 05. 2018); International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2018) (Kyiv. 27-30. 08. 2018); East-West Chemistry Conference (Lviv. 10-12. 10. 2018); 8th International Joint Youth Science Forum “Litteris et Artibus” & 13th International Conference “Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology” (Lviv. 22-24. 11. 2018); II International (XII Ukrainian) Scientific Conference for Students and Young Scientists “Current Chemical Problems” (Vinnytsia. 25-27. 03.2019); III Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи” (Житомир. 17.04. 2019); Школа-конференція молодих вчених. Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2019) (Ужгород. 27-31. 05. 2019); XVII Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2019” (Львів. 2-5. 06. 2019); 2-га Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія – 2” (Львів. 24-28. 06. 2019); II Міжнародна науково-технічна конференція “Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів” (Львів. 6-8. 11. 2019); III Міжнародна (XIII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (ХПС-2020) (Вінниця. 25-27. 03.

2020); IV Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи” (Житомир. 29. 04. 2020); X Міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-10) (Львів. 18-23. 05. 2020); Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” (Kyiv. 21-22. 10. 2020); IV Міжнародна (XIV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (Вінниця. 23-25. 03. 2021); XXII Міжнародна науково-практична онлайн-конференція “Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті” (Київ. 20-21. 05. 2021); XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених “Сучасні проблеми хімії” (Київ. 19-21. 05. 2021); XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ. 11-16. 10. 2021); International Scientific Online Conference “Modern Advances in Organic Synthesis, Polymer Chemistry and Food Additives” (Lviv. 07. 12. 2021); V Міжнародна (XV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (ХПС-2022) (22-24. 03. 2022).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені у 35 наукових публікаціях, серед яких 11 статей: 8 статей у наукових періодичних виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз (у т.ч. 3 – у закордонних виданнях, 5 – у виданнях України); 3 статті у фахових виданнях України; 1 патент України на корисну модель, а також 23 тези доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із анотації, вступу, п’яти розділів, висновків та списку використаних у роботі літературних джерел (247 найменувань), містить 32 таблиці, 91 рисунок. Основний зміст роботи викладено на 199 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Мембранні технології, їхнє значення для промисловості.

Класифікація мембранних процесів

Мембранні технології у наш час є одними з найбільш розповсюджених і затребуваних у сучасних технологічних процесах. Про це свідчить різноманітність використовуваних мембран та широкий спектр їхнього застосування у народному господарстві та актуальних напрямках життєдіяльності людини [1-6]. Без мембранних технологій неможливий розвиток високотехнологічних секторів економіки, прогрес науки, а також ефективне розв'язання важливих завдань соціальної сфери і проблем екології. Тому мембранна наука і технологія завжди були предметом зацікавлення численних дослідників та науковців і постійно входять до числа пріоритетних наукових напрямів.

Мембрани широко застосовуються у різних галузях промисловості. Так, наприклад, стаціонарні і пересувні мембранні установки використовуються на нафтових і газових родовищах, вугільній, хімічній і нафтохімічній промисловості, в енергетиці та сенсориці, а також знаходять застосування як засіб пожежогасіння [7]. Налагоджено виробництво трекових, іоно-обмінних, мікро-, ультра-, нанофільтраційних мембран, мембран для зворотного осмосу, газороздільних та ін. [7-8].

Широко застосовується мембранна очистка природних і стічних вод від солей металів, органічних речовин і колоїдів, створено технології мембранного опріснення води [9-10]. В умовах зростаючого вичерпання природних запасів питної води ці технології розглядаються як потенційна потужна альтернатива та мають першорядне значення для забезпечення водної безпеки, де опріснення є одним з основних засобів підтримки життя в багатьох посушливих регіонах.

Перспективними є високотехнологічні мембрани для застосування у нанотехнологіях [11-12]. Важливим напрямом розвитку нанотехнологій є

розроблення каталітичних мембранних реакторів, які дозволили б вдосконалити промислово важливі процеси, такі як: неповне окиснення метану, окиснення метанолу до формальдегіду, відновлення кисню у водних середовищах, окиснення кисню вуглецю до двоокису вуглецю [13]. Нано- і ультрафільтрація успішно застосовується для мембранного розділення колоїдних розчинів, які є наносистемами.

Мембранні технології незамінні у сучасній медицині та біотехнології (концентрування біологічно активних речовин, гемофільтрація та генна інженерія), харчовій промисловості (отримання води для виробництва харчових продуктів, молочна промисловість).

Мембранні процеси класифікують за рушійною силою, під дією якої здійснюється розділення:

- баромембранні (градієнт тиску);
- електромембранні (різниця електричних потенціалів);
- дифузійні мембранні (градієнт концентрації);
- термомембранні (різниця температур);
- комбінація декількох факторів одночасно.

Найчастіше в останні роки у промисловості та побуті застосовують баромембранні процеси (осмос, зворотній осмос, фільтрація).

Серед електромембранних технологій широкого вжитку набули електродіалізне очищення води від колоїдів та мікроорганізмів, розчинів електролітів; опріснення солоних вод. Біполярний електродіаліз застосовують як ефективний метод синтезу хімічних реагентів, лікарських препаратів та виділення і очищення продуктів харчування. Протонопровідні мембрани є важливою частиною паливних елементів.

До дифузійних мембранних технологій відносять мембранне газорозділення (виділення техногенних газів, отримання у промислових масштабах водню, азоту, збагачення повітря киснем тощо); процеси первапораційного очищення води від летких органічних сполук та дегідратація органічних розчинників (зокрема, азеотропних сумішей) та ін.

Розвиваються мембранні технології, де важливим чинником є різниця температур по обидва боки мембрани: мембранна дистиляція, концентрування нелетких мінеральних та органічних речовин тощо.



Рис. 1.1. Сфери застосування мембранних технологій

Основним підходом при виборі мембранного матеріалу є його цільове застосування. Тому слід враховувати різні фактори, включаючи проникність, роздільну здатність, селективність, хімічну стійкість, механічну міцність, стійкість до забруднення, характеристику пор тощо. Також варто розглянути інші чинники, такі як технологічність та вартість [9].

1.1.2. Види мембран

Мембрани, що застосовуються у мембранних технологіях, класифікують за різними ознаками (Рис. 1.2).

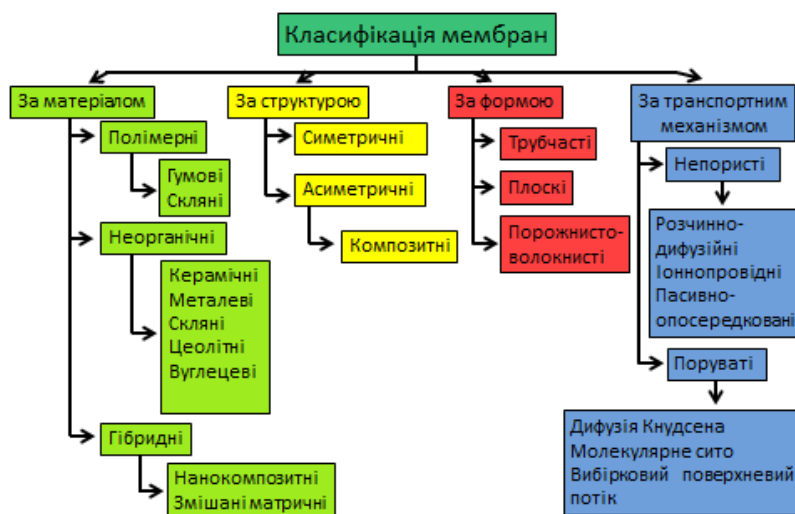


Рис. 1.2. Класифікація мембран

За походженням матеріалу виділяють мембрани:

- природні (біологічні);
- синтетичні.

У свою чергу синтетичні мембрани поділяють на:

- органічні (рідкі й полімерні);
- неорганічні (скляні, вуглецеві, металічні, керамічні, металокерамічні);
- композитні.

За морфологією (будовою структури):

- поруваті та непористі,
- симетричні та асиметричні,
- композитні та гібридні,
- ізотропні та анізотропні.

Симетричні мембрани — мембрани з однорідними порами по всій їх структурі. Асиметричні мембрани — це мембрани без однорідних пор, тобто розмір пор змінюється по всій їх структурі.

За формою: плоскі, трубчаті, порожнисто-волоконні тощо.

До фільтраційних мембран часто застосовують класифікацію за розміром пор [14]:

- мембрани зворотного осмосу (ЗО) – розмір пор 0,3 - 1 нм;
- нанофільтраційні (НФ) – розмір пор 1 - 10 нм;
- ультрафільтраційні (УФ) – розмір пор 10 - 100 нм;
- мікрофільтраційні (МФ) – розмір пор 100 нм – 10 мкм.

Іноді вживається класифікація не за діаметром пор мембрани, а за функційними характеристиками мембранного процесу, тобто, за розміром або молекулярною масою утримуваного компонента суміші, що розділяється.

Залежно від технологічного процесу, у якому використовуються мембрани, до них висувають низку принципово важливих вимог: мембрани повинні мати високу питому продуктивність та хімічну стійкість в агресивних багатокомпонентних середовищах, механічну міцність, зберігати незмінними характеристики упродовж тривалого часу експлуатації, при цьому мати низьку

собівартість. Мембрани також повинні мати специфічні характеристики, необхідні для успішного функціонування у різних процесах та вирішення різноманітних технологічних завдань.

Розвиток мембранних технологій у світі та в Україні спрямований, насамперед, на отримання нових типів мембран із заданими функційними властивостями (сенсорними, рН- та магніточутливими, каталітичними, біокаталітичними, біоцидними, зарядженими тощо) і створення на їхній основі високопродуктивних технологій [15-18].

Сучасна конкурентоздатна мембрана може складатись з кількох шарів різних матеріалів, кожен з яких має свою структурну організацію, що забезпечує цілий комплекс технологічних характеристик мембрани в цілому.

Значення мембранних технологій зростає, оскільки нині вони є однією з небагатьох областей науки і техніки, де одночасно можна вирішити питання розвитку сучасної промисловості та екологічної безпеки.

1.2. Протонопровідні мембрани

1.2.1. Мембрани як ключовий елемент паливних комірок

Окремий клас мембран – це мембрани, на основі яких розробляються паливні елементи. Створення нових типів мембран для паливних елементів є одним з інноваційних напрямів альтернативної енергетики. На сьогодні паливні комірки розглядаються як одне із найбільш перспективних джерел електроенергії, для яких характерний високоефективний та надзвичайно екологічно чистий механізм перетворення енергії хімічних реакцій в електричну енергію [19-22].

Паливний елемент можна визначити як систему, що складається з двох провідників першого роду (електронних провідників) та провідника другого роду (іонного), у якій відбуваються електрохімічні реакції окиснення (на аноді) та відновлення (на катоді). Іонопровідним середовищем служить електроліт, який може бути як рідким, так і твердофазним. Речовина, яка бере участь в окисно-відновних реакціях на електродах, називається електроактивною [23].

Як правило, електроактивною речовиною в паливних елементах є водень. Воднева енергетика стрімко розвивається останніми роками, оскільки у зв'язку з поступовим вичерпанням запасів традиційних видів енергетичної сировини енергетична галузь потребує трансформації. Багато країн включають розробку водню до своїх національних стратегій та впроваджують заходи для розвитку технології паливних елементів. Наприклад, в Японії уряд підняв водневу енергетику до рівня національної стратегії. Японія лідирує у розробці водневих технологій та їх комерціалізації, створивши промисловий ланцюжок з виробничою потужністю понад 10000 одиниць автомобілів Toyota Mirai та понад 300000 комплектів побутових когенераційних систем за програмою Ene-farm [24].

Виробництво “зеленого” водню методом електролізу води з використанням відновлювальних джерел енергії може стати одним із способів розв’язання проблеми виробництва водню, оскільки в даний час електроліз води вважається ідеальною технологією для отримання стійкого водню [25].

Згідно дослідження промислової групи “Воднева Європа” (Hydrogen Europe) у 2030 р. Європа очікує 80 ГВт потужності в енергоодиницях. Річна потужність виробництва водню в Україні у 2030 р. має становити 9,8 ГВт, або більше 12 % від загальної в регіоні [26].

Водень також може бути “помаранчевим” – це водень, отриманий шляхом електролізу води, як і у випадку “зеленого”, але з використанням атомної електроенергії. “Сірий” водень виробляється з метану, “чорний” – з вугілля, а “коричневий” – з бурого вугілля.

У даний час технології з виробництва водню є доволі енергоємними і дорогими, тому основною концепцією водневої енергетики є використання водню для згладжування пікових споживань електроенергії. Однак, науковий прогрес постійно вдосконалює процес виробництва водню. Так, групі науковців з Токійського університету вдалося безпечно отримати водень високої чистоти з води з допомогою фотокаталізатора [27].

Японська префектура Фукусіма і компанія Toyota планують облаштувати ціле місто, де основним джерелом енергії буде водень. Мета такого проекту –

досягти вуглецевої нейтральності та впровадити дану технологію в інших регіонах країни [28]. Японська компанія Kawasaki Heavy побудувала спеціалізований танкер для зрідженого водню, який може вміщати обсяг зрідженого водню для заправки приблизно 15000 автомобілів на паливних елементах [29].

На сьогодні експлуатується понад 30 водневих АЗС у США та понад 60 у Німеччині. У США експериментальні моделі автобусів на паливних елементах проходять етап повномасштабної перевірки їхньої технічної готовності в реалістичних середовищах і наближаються до досягнення поставленого Міністерством енергетики США завдання – 25000 год. роботи [30].

Отже, можемо констатувати, що воднева енергетика впевнено завойовує світові енергетичні ринки.

Як електроактивну речовину у паливних елементах можна застосовувати також спирти [31-32]. У Табл. 1 представлено термодинамічні характеристики водню, етанолу та метанолу.

Таблиця 1

Термодинамічні характеристики водню, метанолу і етанолу [31]

Паливо	E_o , В	ЕРС _{ПЕ} , В	$-\Delta G_o$, кДж/ моль	$-\Delta H_o$, кДж/ моль	ε , %	q_m , А·год/г	q_v , А·год/л	W_m , кВт·год/г
H ₂	0,00	1,23	237	286	83,0	26,80	178,6*	32,96
CH ₃ OH	+0,02	1,21	702	726	96,7	5,02	4000	6,05
C ₂ H ₅ OH	+0,09	1,14	1325	1367	96,9	7,00	5523	7,96

E_o – стандартний рівноважний потенціал реакції окиснення палива; ЕРС_{ПЕ} – ЕРС паливного елемента, що використовує кисень як окиснювач; $-\Delta G_o$ – зміна енергії Гіббса і $-\Delta H_o$ – зміна ентальпії струмоутворюючої реакції ПЕ; $\varepsilon_{обр.}$ – термодинамічна ефективність перетворення енергії; q_m і q_v – питомі значення кількості електрики на одиницю маси і на одиницю об'єму палива; W_m – питома енергія на одиницю маси палива; * – для стандартних умов зберігання газу.

Перевагою їхнього застосування є рідкий природний стан цих сполук, що полегшує транспортування, не вимагає розбудови інфраструктури, як у випадку стисненого газу. Спирти мають більшу об'ємну енергетичну щільність, низьку летючість і майже екологічно нейтральні при деградації [33]. Етанол зазвичай виробляють з біологічного матеріалу через процес бродіння. Більшість метанолу виробляється з природного газу, але його можна отримати і з біомаси, що дозволяє в першу чергу використовувати відновлювану сировину у вигляді біомаси або твердих речовин відходів. Зберігання та подача такого палива не створює великих труднощів, що відкриває значні перспективи для використання ПЕ на основі спиртів. Відомі розробки [34-35] паливних мікроелементів, здатних генерувати електрику, використовуючи окиснення глюкози.

Принципова схема функціонування водневого паливного елемента наведена на Рис. 1.3.

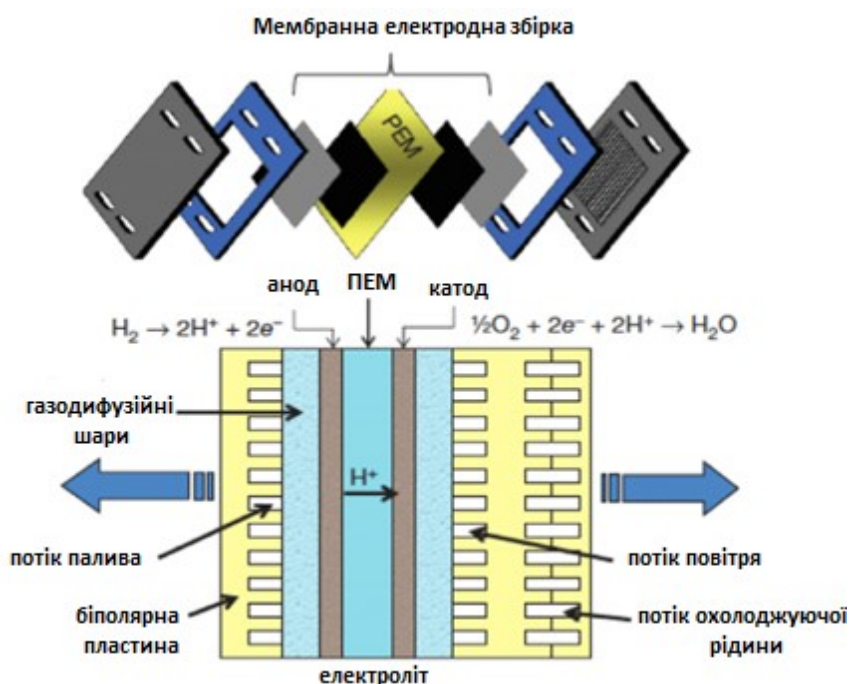
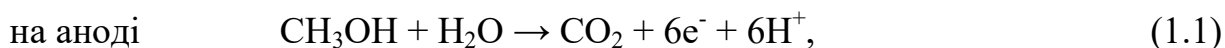


Рис. 1.3. Схема роботи водневого ПЕ

Принцип роботи прямого метанольного паливного елемента (ПМПЕ) базується на реакціях:



Паливні елементи мають великий коефіцієнт корисної дії (50-80 %) і дають екологічно чистий викид – воду. Вони надійні при застосуванні у портативних та стаціонарних пристроях, включаючи транспорт, де з часом зможуть успішно конкурувати з двигунами, які працюють на бензині чи на дизельному пальному [36-38].

Паливні елементи можна використовувати окремо, а також можна поєднати їх із системами збереження енергії відновлюваних джерел [39]. Для різних цілей можна використати одинарний елемент невеликої потужності або з'єднання багатьох елементів, яке досягає вищої потужності [36-37, 40-42].

Паливні елементи з прямим постачанням рідкого метанолу (ПМПЕ), що працюють за низьких температур і використовують тверді протонні електроліти, серед “сімейства” паливних елементів знаходяться у стадії швидкого розвитку та є перспективними кандидатами для портативних енергетичних застосувань. ПМПЕ не вимагають переробки палива, що дозволяє створювати прості та компактні конструкції. Крім того, використання метанолу як палива для портативних пристроїв має ряд переваг у порівнянні з воднем. Для того, щоб бути конкурентоспроможним на ринку портативних енергетичних додатків, ПМПЕ має бути економічним і здатним забезпечувати високу щільність потужності.

Найважливішим компонентом паливного елемента вважають мембрану. Тому паливні елементи часто класифікують саме за типом використовуваної мембрани [43]. Мембрана у паливному елементі виконує три основні функції:

- транспортує протони,
- забезпечує ефективне розділення палива і окиснювача,
- діє як бар'єр для електронів.

Оскільки у мембранах відбувається направлений перенос протонів під дією градієнта хімічного потенціалу, то для успішної роботи мембрани у паливному елементі повинні задовольнятися такі вимоги [44]:

- іонна провідність повинна бути високою;
- мембрана повинна бути хімічно стійкою;
- повинна мати добрі механічні властивості;

- має володіти високою термічною стабільністю;
- має бути недорогою і легко виготовляється;
- хороші бар'єрні властивості (низька проникність).

Найбільшого поширення набули паливні елементи, у яких електролітом служить твердофазна мембрана. Такі мембрани забезпечують високу щільність струму, що дозволяє зменшити масу, вартість і покращити ефективність роботи паливної комірки. Такі мембрани можуть працювати при температурах до 100°C. Основним недоліком твердофазових полімерних мембран є необхідність подачі зволжених газів для запобігання пересиханню при вищих температурах.

1.2.2. Полімерні та композитні протонопровідні мембрани: матеріали, способи синтезу, характеристики

Мембрани для паливних елементів виготовляють з матеріалів різної природи, які можна поділити на три групи: неорганічні, органічні, композитні. Найпоширенішими є полімерні електроліти – це полімери, до складу яких входять функціональні групи, здатні до дисоціації з утворенням іонів, спрямований рух яких у структурі полімера зумовлює їхню іонну провідність. Полімерні мембрани просто й відносно дешево виготовити, також мають переваги при транспортуванні та експлуатації: вони легкі, міцні, еластичні.

За типом функціональних іонних груп, з'єднаних із основним ланцюгом полімерної матриці, мембрани можна класифікувати на катіонні і аніонні. У катіонних мембранах такими групами є $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$. Через ці мембрани проходять катіони, а аніони блокуються. Мембрани аніонного типу містять функційні групи $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$. Такі мембрани, навпаки, дозволяють переміщення аніонів, не пропускаючи катіонів [45].

У катіонних мембранах сульфогрупи мають сильнішу здатність до дисоціації порівняно з фосфатними та карбоксильними. Органічний радикал також має вплив на протонну провідність зв'язаних з ним функціональних груп. Так, сульфогрупа, зв'язана з ароматикою, більш ефективна, ніж зв'язана з аліфатичним фрагментом.

Найбільш розповсюдженими серед полімерних протонопровідних мембран

на даний час є лінійні перфторсульфоновані мембрани типу Nafion, розроблені фірмою DuPont. Мембрана Nafion являє собою розгалужений ланцюг з фторкарбонівих і ефірних фрагментів, що має гідрофобні властивості, з боковими сульфогрупами, які мають гідрофільні властивості. Склад мембран такого типу може бути різним залежно від вмісту сульфогруп і ступеня полімеризації фторкарбонівих фрагментів.

Для опису іонної провідності мембрани Nafion запропоновано кілька моделей. Згідно з найпоширенішою кластерно-канальною моделлю Гірке Т.Д. [46], побудованою на основі досліджень мембран методом малокутового розсіювання рентгенівських променів, вже у процесі полімеризації завдяки фазовому розділенню гідрофобного полімерного ланцюга і гідрофільних сульфогруп відбуваються процеси самоорганізації у матеріалі: всередині полімерної матриці утворюються сферичні кластери діаметром 2-4 нм, внутрішня поверхня яких складається з фіксованих груп $\text{SO}_3^- \text{H}^+$. Такі кластери з'єднуються каналами діаметром ≈ 1 нм. Формування каналів зумовлено зміною конфігурації полімерних ланцюгів. Канали є термодинамічно стійкими, однак зміна вільної енергії системи при їх утворенні невелика. Це приводить до того, що канали безперервно утворюються і зникають, є “мерехтливими” [47].

При контактуванні мембрани з водою молекули води розташовуються біля гідрофільних сульфогруп всередині кластера. Кластер є ніби зворотною міцелюю, утвореною молекулами води, що містить протони, які утворились при дисоціації іоногенних груп (Рис. 1.4).

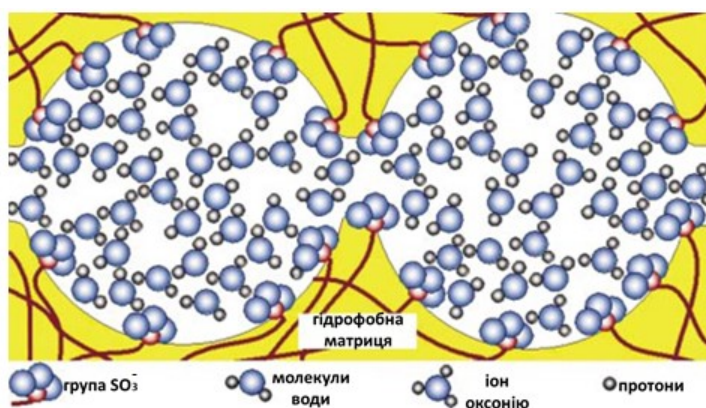


Рис. 1.4. Схема будови кластерів полімерної протонопровідної мембрани [48]

Така будова забезпечує мінімізацію поверхневої енергії і запобігає контакту води з гідрофобною матрицею [48]. Утворення розгалужених водневих зв'язків у кластерах, що містять функціональні групи і молекули води, веде до укрупнення кластерів [49]. Той факт, що розмір кластерів складає кілька нанометрів, визначає приналежність мембран до наноструктурованих об'єктів. Нанорозмірна структура мембран зумовлює основні властивості мембран, у першу чергу, транспортні [49-50]. Протон у мембранах переноситься за механізмом дифузії. Рушійною силою фізичної дифузії є градієнт концентрації протонів у напрямку, перпендикулярному до поверхні електрода. Протони мігрують по каналах у вигляді іона гідроксонію H_3O^+ . Градієнт концентрації виникає внаслідок зменшення концентрації протонів біля поверхні електрода у зв'язку з електрохімічним відновленням електроактивної речовини.

Деякі автори [51] вводять поняття “структурної дифузії”, яка допускає утворення проміжних структурних комплексів – іонів Zundel - H_5O_2^+ і Eigen - $\text{H}_9\text{O}_4^{++}$, які представлені на Рис. 1.5.

У багатьох роботах, зокрема, у статті [52] був зроблений висновок, що структури Eigen і Zundel виникають одночасно, коли протони транспортуються водою, і є оборотними.

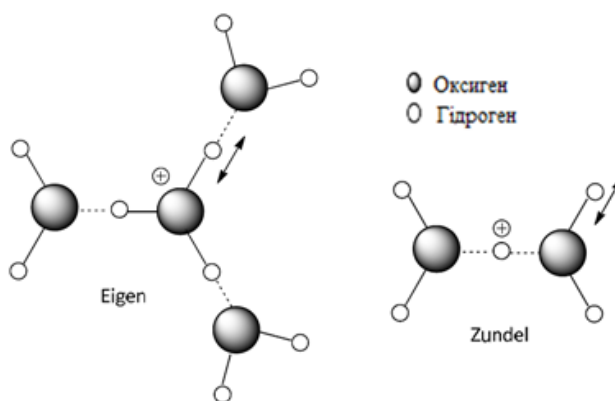


Рис. 1.5. Структури Eigen та Zundel при транспортуванні протонів H^+ [51]

Другим механізмом, що дозволяє протону досягнути поверхні електрода, є обмін іоном між сусідніми іонними групами речовини: $\text{A}^+ + \text{A} \rightarrow \text{A} + \text{A}^+$ [53]. Такий механізм ще називають *естафетним*. Коефіцієнт дифузії протонів у полімері невеликий, тому вклад естафетного переносу у провідність мембрани є значний.

Альтернативною структурною моделлю є стержнева модель, згідно з якою бокові ланцюги з сульфогрупами на кінцях утворюють своєрідний кристал із стержнів, поверхня якого адсорбує молекули води [54].

Озерін А.Н. і співавтори запропонували модель будови протонопровідних мембран, яка допускає гребенеподібну форму системи каналів і пор [55] (Рис 1.6).

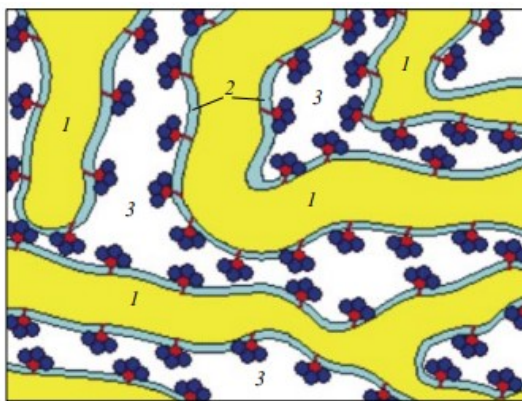


Рис. 1.6. Модель будови протонопровідної мембрани з гребенеподібною системою каналів: 1 – полімерні ланцюги; 2 – “телеві” ділянки; 3 – транспортні канали, які містять фіксовані іони, протиіони та молекули води [48]

Автори цієї моделі вважають, що не відбувається повного розділення полімерних ланцюгів і води. Згідно моделі, матриця гребенеподібних шарів утворена гідрофобними ланцюгами, а функціональні групи орієнтовані у міжшаровий простір. Дана модель є близькою до моделі Гірке з тією різницею, що у гребенеподібній моделі нема умови сферичної форми пор і однакового їх розміру [53]. Обидві моделі використовуються для опису властивостей і будови іонообмінних мембран, подібних до Nafion.

У даний час Nafion є комерційною мембраною і стандартом для паливних елементів завдяки високій іонній провідності (порядку 10^{-2} См/см), зумовленій структурою матеріалу [56-58]. Звичайно Nafion випускається у протонованій або натрієвій формі.

Важливим показником іонопровідних мембран є еквівалентна маса – молекулярна маса фрагмента полімерного ланцюга, що припадає на одну сульфокислотну групу. Величина еквівалентної маси полімера повинна знаходитись в інтервалі між граничними значеннями, верхнє з яких пов’язане з

перколяційним порогом, тобто, мінімальним вмістом іоногенних груп, при якому в мембрані виникає іонна провідність в результаті формування іонних кластерів, а нижнє зумовлене погіршенням фізико-механічних властивостей полімера через збільшення водопоглинання при більшому вмісті іоногенних груп [20]. Згідно з [59], значення ЕМ повинно знаходитись в межах 800-1500. Для мембран Nafion ЕМ складає 900-1200 [57], а за даними [53, 60] оптимальні властивості цих мембран реалізуються при ЕМ 1000-1100.

Корпорації Dow Chemical Company і Asahi Kasei Corporation синтезували полімери з високою протонною провідністю на основі перфторсульфокислоти з короткими ланцюгами, але з великим співвідношенням $-\text{SO}_3\text{H}$ до $-\text{CF}_2$: Aciplex, Flemion, 3M [61-62]. Так, у випадку мембрани Flemion число молекул води на групу $-\text{SO}_3\text{H}$ зростає в межах 18-23 [63], що забезпечує високі значення протонної провідності.

Завдяки інертності фторкарбонової основи такі мембрани надзвичайно стійкі до хімічних впливів, механічно міцні і термічно стабільні.

До недоліків мембран Nafion та їм подібних належать висока вартість та низька протонна провідність при високих температурах, оскільки за таких умов мембрана втрачає воду [64]. Загальна хімічна формула перфторсульфокислотних (ПФСК) іономерів наведена на Рис. 1.7.

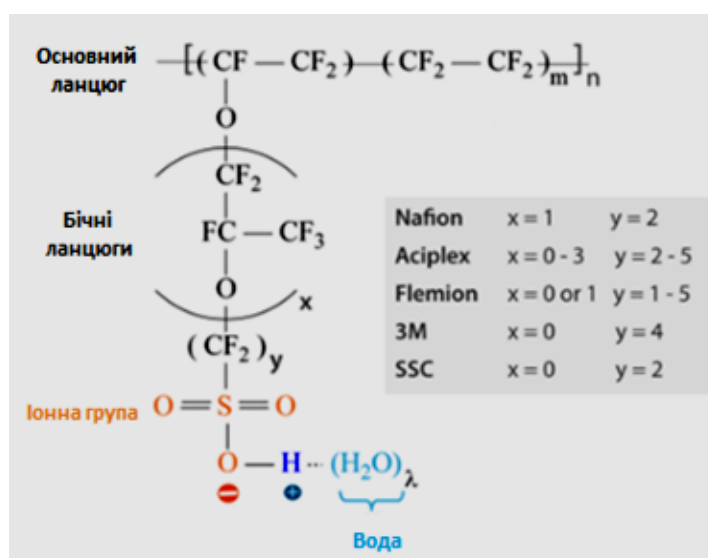


Рис. 1.7. Загальна формула перфторсульфокислотних іономерів [65]

Межею експлуатації мембран Nafion у паливних елементах є 80-90°C. За температур 130-200°C суттєво збільшується економічність паливних комірок, тому що в цій області температур відбувається прискорення електродних реакцій і зменшується ризик отруєння Pt каталізаторів домішками CO, що може міститися у водневому паливі. Недоліком є також відносно висока проникність мембран щодо водню ($10^{-10} - 10^{-11}$ моль $\text{см}^{-1}\text{с}^{-1}\text{атм}^{-1}$) і метанолу (10^{-6} моль $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$), що веде до втрат струму.

Для зниження вартості мембран виготовляють мембрани частково фторовані. Як і перфторовані, вони успішно демонструють високу протонну провідність і також є недешеві. Найпопулярніший частково фторований полімер для протонопровідних мембран – сульфований кополімер, до складу якого входить мономер α,β,β' -трифторстирену (Basic Advanced Materials 3rd Generation, BAM3G), що виробляється компанією Ballard Advanced Materials [66-67]. Він дешевший, ніж Nafion, однак, характеристики мембран на його основі поки що не дозволяють комерціалізувати виробництво цього матеріалу.

Розроблено також протонопровідні частково фторовані аліфатичні та ароматичні мембрани [68].

Іншою великою групою протонопровідних мембран є нефторовані мембрани (Рис 1.8).

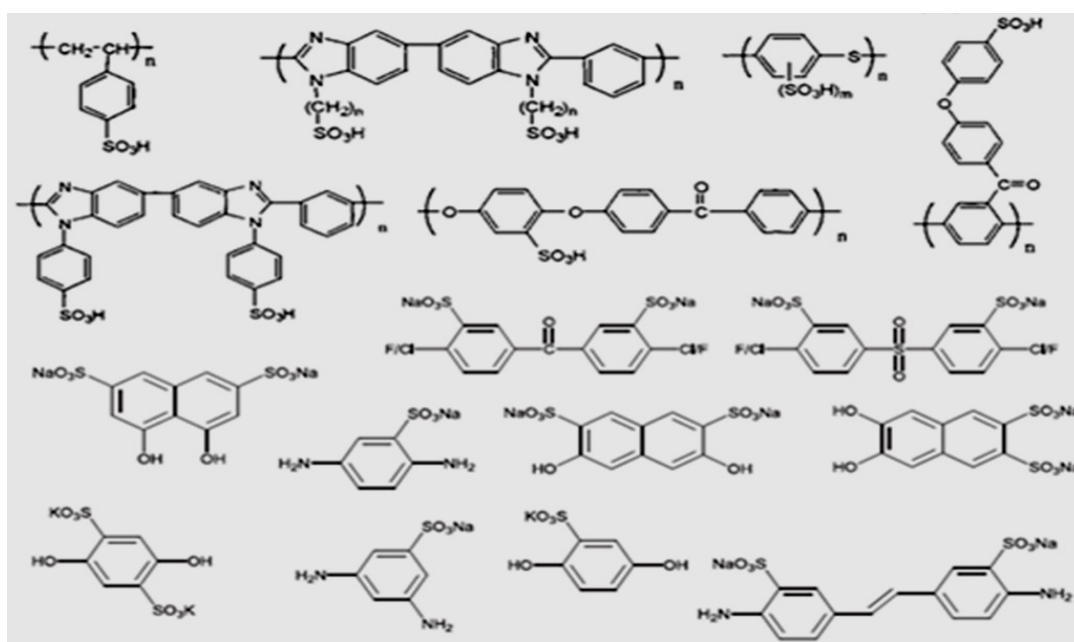


Рис. 1.8. Нефторовані вуглеводні для синтезу протонопровідних мембран [45, 69]

Виготовляють їх на основі різноманітних функціональних полімерів, таких як: полі(стирен); полі(ариленетерсульфон); полі(ариленетеркетон); полі(бензімідазол); полі(вініловий спирт); полі(вінілхлорид) та ін. Як правило, ці матеріали є відносно дешеві, сировина для їх виготовлення комерційно доступна, проте на сьогоднішній день вони не досягли рівня мембран Nafion за провідністю та хімічною стійкістю [70].

Основні методи одержання нефторованих матеріалів з протонною провідністю наступні:

- пряме сульфування полімерів [71-73];
- полімеризація попередньо сульфонованих мономерів [74-75];
- співконденсація сульфоокислотних похідних з мономерами [76-78].

При одержанні протонопровідних полімерів за першим способом при гетерогенному сульфуванні сульфогрупи розташовуються переважно на поверхні, тому важко досягнути однорідної структури матеріалу. При сульфуванні розчинів полімерів можна досягнути контролю над кількістю сульфогруп, введених у полімер, та їхнім розподілом вздовж головного полімерного ланцюга [72]. Недоліком такого процесу може бути деструктивна дія сульфуючих агентів. Як сульфуючі агенти використовують концентровану сірчану кислоту, хлорсульфонову кислоту, ацетилсульфат або суміш метансульфоокислоти і концентрованої сірчаної кислоти.

Найчастіше вдаються до сульфування полімерів з арильним скелетом, які випускаються промислово, – полістирени, полісульфони, полі(ефір-ефір-кетони), полі(ефір-ефір-кетон-кетони) [79-85]. Наприклад, у [86] описано сульфування полі(ефір-ефір-кетонів) сірчаною кислотою. Протонна провідність таких матеріалів невисока – за ступеня сульфування 65 % складає $\approx 10^{-5}$ См/см. Автори [87-88], здійснивши етерифікацію полівінілового спирту фенолсульфоокислотою, одержали протонопровідні мембрани з показниками провідності $\approx 0,05-0,2$ См/см, при відносній вологості (ВВ) 85-95 %. Провідність зразків зберігається і у вакуумі, оскільки деяка частина води ($\approx 1-1,5$ молекули на одну групу $\text{SO}_3\text{H}-$) міцно зв'язана і не видаляється ні при вакуумуванні, ні при нагріванні до 100°C .

Другим способом – полімеризацією сульфованих мономерів – часто отримують сульфовмісні полімери, які характеризуються високим ступенем водопоглинання, при цьому їхня механічна міцність погіршується [89].

Сульфовані полі(арилетерсульфони) за ступеня сульфування $\approx 90\%$ мають протонну провідність такого ж порядку, як Nafion, але вони відзначаються високим набряканням, при якому сильно погіршуються механічні властивості. З метою зменшення набрякання сульфовані полі(арилетерсульфони) зшивали діамінами, однак це призводило до значного зменшення протонної провідності [87].

Поширеними є зшиті сульфовані кополімери стирену і дивінілбензену [90-91]. У мембранах такого типу є гідрофільна фаза, що містить нанорозмірні комплекси гідратованих протонів і протионів, які і визначають протонну провідність матеріалу.

Перспективним вважають спосіб одержання полімерів, що включають сульфогрупи, сумісною конденсацією полімерів та сульфовмісних сполук. Такі синтези описані у роботах [77, 78, 92]. Так, автори [77] синтезували плівкові матеріали з вмістом сульфокислотних груп шляхом співконденсації в органічному розчиннику *n*-фенолсульфокислоти, аліфатичних поліамідів та формальдегіду. У роботі [78] показана можливість синтезу плівкового матеріалу на основі продуктів одночасної конденсації формальдегіду та *n*-фенолсульфокислоти з розчину полі(вініліденфториду). Автори статті [92] формували протонопровідні мембрани хімічним зшиванням полі(вінілового спирту) і полі(стиренсульфонової кислоти) з допомогою глутарового альдегіду. Слід, зауважити, що матеріали, одержані методом співконденсації полімерів та сульфосполук, не володіють достатньо високим рівнем протонної провідності.

Отже, в загальному можемо констатувати, що поліконденсаційні мембрани характеризуються високою термостабільністю, низькою проникністю різних видів палива, зокрема, метанолу, а також високою механічною міцністю, однак поступаються мембранам Nafion рівнем протонної провідності.

Цілий ряд цікавих робіт присвячено розробленню протонопровідних мембран для паливних елементів на основі блок-кополімерів [93-96].

Останнім часом зростає інтерес дослідників до протонопровідних мембран на основі комплексів кислота – основний полімер [97-98]. Найпоширенішим підходом до виготовлення кислотно-основних мембран є обробка (допування) полімерів, що містять основні групи, мінеральними кислотами: сірчаною або фосфорною. Обробка кислотами зумовлює протонну провідність, яка у свою чергу залежить від ступеня допування. Такі мембрани можна експлуатувати в широкому інтервалі температур як у вологій, так і в сухій атмосфері, вони термостабільні і володіють малою проникністю по відношенню до метанолу, що важливо при експлуатації у прямих метанольних паливних елементах.

Авторами [98] було синтезовано кислотно-основні мембрани шляхом змішування полімеру 1-вініл-1,2,4-триазолу (ПВТ) з фенол-2,4-дисульфоною кислотою (ФДСК). Провідність мембран збільшується з 6,23 мСм см⁻¹ до 59,8 мСм см⁻¹ залежно від вмісту ФДСК, при підвищенні температури до 80°C та ВВ 75 %. Енергія активації (E_a) мембран коливається від 19,5 до 38,2 кДж/моль, відповідно. Поглинання води мембранами, що визначає, в тому числі, електропровідність, залежить від вмісту ПВТ: водопоглинання зменшується від 200 до 50 % зі збільшенням кількості полімеру в мембрані з 9,1 до 81,3 мол. %, що призводить до зниження провідності разом із зменшенням вмісту ФДСК.

Значний інтерес тут представляють мембрани на основі полі(бензімідазолу) і фосфорної кислоти. Прикладом може бути розроблена мембрана на основі полі[2,2'-(*m*-фенілен)-5,5'-добензімідазолу], допованого Н₃РО₄ [99]. Вона зберігає стабільність до температури 500°C. Протонна провідність мембрани залежить від температури і вмісту фосфорної кислоти і є співмірною з провідністю мембрани Nafion®, при цьому дана мембрана є міцнішою і на порядок менш проникною по відношенню до метанолу.

Подібні мембрани випускаються фірмами PEMEAS (Німеччина) і Celanese (США). Недолік цих мембран – вимивання фосфорної кислоти при контакті з водою.

Використання гетероциклів (імідазолу, піразолу) розширило асортимент протонопровідних матеріалів. У роботі [100] повідомляють про синтез

полімерного електроліта на основі полістиренсульфонової кислоти і полі-2,5-бензімідазолу. Протонна провідність безводного і зволоженого матеріалу становила $\sim 10^{-3}$ См/см та 0,02 См/см (кімнатна температура, ВВ 50 %).

Дослідники пропонують також інші оригінальні підходи для одержання мембран паливних елементів. Так, автори патенту [101] пропонують як поліелектролітну мембрану використати суміш *host*-полімера (полівініловий спирт, полівінілфторид, поліетиленоксид, поліетиленімін, поліетиленгліколь, ацетат целюлози, полівінілметилетиловий етер) і протоновмісного *guest*-полімера (полістиренсульфо кислота, поліакрилова кислота, сульфофенол та ін.).

Для одержання протонопровідних мембран використовують також полімерні суміші [102-104]. Так в огляді [102] наведено приклади використання суміші полімерів, зокрема, сульфованих полі(арилен-етер-кетонів) з інертними полімерами для одержання протонопровідних матеріалів.

Цікавим напрямком досліджень у даній області є використання взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) [105-107].

ВПС можна одержати двома способами синтезу [105]:

- *in situ*, при якому всі реагенти змішуються перед будь-якою реакцією полімеризацією чи зшивкою. Синтез двох сіток може або не може бути ініційованим одночасно, що призведе або до одночасного, або до послідовного формування сіток.

- послідовний синтез, при якому перша полімерна сітка синтезується і згодом набухає з усіма прекурсорами, необхідними для формування другої сітки, яка потім утворюється у першій сітці. У цьому процесі перша сітка зазвичай визначає морфологію кінцевого матеріалу.

В науковій праці [106] дослідниками була розроблена полімерна мембрана, яка має низьку проникність метанолу при збереженні високої протонної провідності. Двополімерний композит утворив зшити взаємопроникну полімерну сітку, що складається з полі(2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонової кислоти) (ПАМПС) та другого полімера – полівінілового спирту (ПВС), що слугує метанольним бар'єром. Провідність іонів і проникність метанолу контролювали

шляхом регулювання співвідношення полімерів і ступенем зшивання.

Композити на основі взаємопроникних полімерних сіток, як правило, термічно стабільніші порівняно з окремо взятими полімерами. Зшиті взаємопроникаючі композитні мембрани із сульфованого полівінілового спирту та полі(2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонової кислоти) (СПВС/ПАМПС) підготували дослідники [107] для застосування в прямих метанольних паливних елементах (ПМПЕ). Сульфоянтарну кислоту (СЯК) та *N,N'*-метиленбісакриламід (МБА) використовували як зшиваючі агенти для утворення зшитої взаємопроникної сітчастої структури шляхом реакції термічного зшивання та вільнорадикальної полімеризації, відповідно. Протонна провідність мембрани СПВС/ПАМПС-40 % була високою – 0,146 См/см за температури 100°C. Крім цього, структура взаємопроникних полімерних сіток знижує метанольний кросовер: коефіцієнт проникності метанолу для згаданої мембрани становив $11,3 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при 60°C.

У низці робіт Канг М.С. і співавтори повідомляють про приготування зшитих мембран ПВС/полі(стиренсульфо кислота-ко-малеїновий ангідрид) [108-109]. Як зшивальний агент було використано глутаровий альдегід. Протонна провідність і метанольна проникність таких мембран знаходились в межах 10^{-2} См/см і 10^{-6} - 10^{-8} см²/с залежно від умов змішування.

Відомими є приклади використання іонних рідин для синтезу протонопровідних мембран [110-112]. Автори [110] використали іонну рідину (деканоат тетрадецилтригексилфосфонію) як пластифікатор при виготовленні катіонообмінної мембрани на основі полівінілхлориду (ПВХ), що забезпечило покращення транспортних властивостей мембрани.

У роботі [111] вченими досліджувалися катіонообмінні іонно-рідині полімерні мембрани на основі протонного фосфонію (трибутил-, триоктил- і трициклогексил-) та полістиренсульфонової кислоти (ПССК) або полі(2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонової кислоти) (ПАМПС). Іонна провідність “сухих” мембран становить 2×10^{-4} См/см при 150°C, а “вологих” – 10^{-8} - 10^{-3} См/см при температурах 30-90°C.

Слід відзначити, що серед речовин, які застосовуються для синтезу протонопровідних мембран, окрему групу складають водорозчинні мономери. Інтенсивні дослідження у цьому напрямку проводяться у зв'язку з інтересом до цього класу матеріалів, зумовленим необхідністю розроблення відносно недорогих та разом з тим ефективних мембран [113].

До числа водорозчинних мономерів для синтезу ПЕМ відносяться такі мономери, що виробляються у промислових масштабах: поліетиленгліколь (ПЕГ), полівініловий спирт (ПВС), полівінілпіролідон (ПВП), метакрилова кислота (МАК), акрилова кислота (АК), *N*-(2-гідроксипропілметакриламід) (ГПМА), метакрилова кислота (МАК), 2-акриламід-2-метилпропансульфонова кислота (АМПС), 3-акриламід-3-метилбутанова кислота (АМБК), метилметакрилат (ММА), *p*-стиренкарбонова кислота (СКК), *p*-стиренсульфонова кислота (ССК), вінілсульфонова кислота (ВСК) та ін.

Водорозчинні мономери містять гідрофільні групи, завдяки яким вони можуть легко розчинятися у воді, покращуючи фізичні властивості розчину, у тому числі стабільність та міцність. Ця властивість водорозчинних мономерів робить їх привабливими для синтезу протонопровідних мембран. Як правило, водорозчинні мономери кополімеризують з іншими мономерами для досягнення необхідних характеристик мембран або використовують у складі взаємопроникних полімерних сіток чи полімерних сумішей.

Особливу увагу дослідників привертає водорозчинний мономер АМПС завдяки гідролітичній стабільності, нетоксичності і низькій ціні [114-118]. Він містить у своїй структурі функціональну гідрофільну сульфогрупу ($-\text{SO}_3\text{H}$) і неіонну амідну групу ($-\text{NH}$). Встановлено, що його гомополімер полі(2-акриламід-2-метилпропансульфонова кислота) (ПАМПС) має вищу протонну провідність, ніж частково гідратований Nafion® [119].

Автори [120] стверджують, що ПАМПС гідратується, коли асоціюється з ≈ 6 молекулами води на еквівалентну групу, що набагато нижче, ніж частково гідратований Nafion® або полістиренсульфонова кислота (ПССК), де необхідно 15 молекул води на сульфогрупу. Така перевага дозволяє розглядати ПАМПС як

новий потенційний компонент протонопровідних електролітних мембран для застосування у ПМПЕ. Однак гомополімер ПАМПС сильно набрякає у воді до точки розчинності. Інтенсивне зшивання або кополімеризація з відповідним мономером є ефективним методом контролю рівня набрякання мембран через встановлення певного співвідношення між гідрофільними та гідрофобними групами [121].

Мономер АМПС не змішується з більшістю мономерних олій, тому для вирішення цієї проблеми застосовуються різні підходи. Автори роботи [122] синтезували кополімер полі(АМПС-*ко*-ММА) шляхом вільнорадикальної полімеризації ММА та АМПС у воді. Протонна провідність мембрани (ПАМПС-*ко*-ММА) становить $1,14 \times 10^{-2}$ См/см, при температурі вимірювання 25°C, а коефіцієнт проникності метанолу $5,46 \times 10^{-7}$ см²/с.

Іншим запропонованим підходом є фіксування структури полімера методом зшивання, що є простим і ефективним способом підвищити якість мембрани. ПАМПС часто поєднують з полівініловим спиртом (ПВС) з утворенням напівпроникних сіток для досягнення потрібних для застосування у паливних елементах властивостей. Проте такі мембрани виявились жорсткими та крихкими, через що їх незручно експлуатувати. Тому низка досліджень [123-124] була присвячена модифікації напівпроникних полімерних сіток на основі ПАМПС різними полімерними добавками для подолання цих недоліків і забезпечення кращих механічних властивостей мембран, зокрема, міцності і еластичності без істотного зниження протонної провідності.

Оригінальне дослідження провели автори [125]: способом лиття синтезували протонопровідні метанольно-бар'єрні мембрани на основі сульфованого полі(вінілхлориду) (СПВХ) і полі(2-акриламід-2-метил-1-пропансульфо кислоти) (ПАМПС). Взаємодія СПВХ із ПАМПС покращує іонообмінну ємність мембран, яка для СПВХ/ПАМПС становила 1,25 мекв/г (для Nafion 117® – 0,91 мекв/г). Значення проникності метанолу для синтезованих мембран складало $7,7 \times 10^{-7}$ см²/с, що було нижчим від відповідного значення для Nafion 117® ($3,39 \times 10^{-6}$ см²/с). Виготовлені мембрани на основі суміші

СПВХ/ПАМПС демонстрували високу термостабільність: витримували температури 200 - 300°C до початку термічного розкладання.

Серед водорозчинних сульфовмісних сполук, які часто використовують для синтезу протонопровідних мембран паливних елементів, слід виділити стиренсульфонову кислоту і її солі. Застосовують ту ж стратегію, що й для ПАМПС: використання водневих зв'язків для формування щільної структурної сітки композиту, що забезпечує добру плівкоутворюючу здатність, хімічну стійкість і низьку проникність спиртів [126].

Високоєфективні полімерні мембрани були виготовлені з використанням полімерних сумішей водорозчинного полі(вінілового спирту) та полі(стиренсульфонової кислоти-ко-малеїнової кислоти) (тобто ПВС/ПССА-МА) продемонстрували протонну провідність ($\sim 0,1 \text{ См}^{-1}$) при кімнатній температурі та низьку проникність метанолу ($2,53 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$) [127]. Крім того, було показано, що зшиті мембрани мають більш вузький розмір іонного каналу, ніж комерційний Nafion-117®, як впливає з результатів аналізу малокутового рентгенівського розсіювання. Вважається, що ця структурна особливість сприяє зниженню проникності метанолу крізь мембрани.

1.2.3. Модифікування протонопровідних мембран. Золь-гель технологія

Полімерні протонопровідні мембрани, не дивлячись на велике різноманіття, не можуть повністю задовольнити потреб техніки. Широкі можливості одержання мембран із заданими характеристиками відкриває модифікація мембран [128-130]. Останніми роками інтенсивно проводяться роботи з модифікування відносно невеликого числа мембран, що випускаються серійно; розробляються також нові оригінальні підходи [131-132].

Серед різних способів модифікації мембран відзначимо *обробку поверхні* мембран. Так, повідомляється про модифікацію поверхні мембрани Nafion® радіаційним прищепленням стиролу в надкритичному оксиду карбону (IV) [133] чи прищепленням полістиролу з подальшим сульфуванням в концентрованій сірчаній кислоті. Така обробка привела до підвищення іонної провідності ($\sim 0,02 \text{ См/см}$) матеріалу та зменшення проникності метанолу. Для поверхневої

модифікації мембран типу Nafion® запропоновано також метод імпрегнування поліпіролом [134] або його електрохімічне введення [135]. Описано приклади модифікування поверхні Nafion® нанесеними на неї катіонними мономерами, полімерами та ін. [136-138].

Найбільш розповсюджений спосіб модифікації протонопровідних мембран – одержання об'ємно модифікованих композитних матеріалів типу неорганіка/органіка [130, 139]. Число досліджень в області розроблення неорганіко/полімерних мембран стрімко зростає [140-142]. Науковці ставлять завдання шляхом модифікації вдосконалити самозволожування мембран, досягти високих робочих температур, знизити електроосмотичний опір і кросовер палива, покращити механічні і термічні показники без втрати протонної провідності, підвищити провідність через введення неорганічних протонних провідників, знизити швидкість пересихання мембран [143].

Найпростішим методом приготування композитних протонопровідних мембран є *додавання неорганічного компонента* безпосередньо до полімерної матриці. Вибір полімерної матриці та неорганічного наповнювача залежить від властивостей, необхідних для цільового застосування матеріалу.

Змішувати полімер і неорганічний наповнювач можна в розчині і у розплаві. Використовують металічні наповнювачі [144-145], неорганічні оксиди (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 та ін.) [146-148], цеоліти [149], глини [150], алюмосилікати тощо. Недоліком даного способу одержання композитних мембран є агломерація і седиментація частинок неорганічної фази.

Перспективним вважають підхід, пов'язаний із введенням у матеріал мембрани нанодисперсних неорганічних наповнювачів. Впровадження неорганічних блоків в органічну полімерну матрицю на молекулярному рівні веде до утворення неорганіко/органічних композитних мембран, які поєднують властивості механічно і термічно стійкого неорганічного скелету та хімічну стійкість, гнучкість, провідність, пластичність органічного полімера [151].

У порівнянні з традиційними композитами міжфазова площа при використанні нанорозмірних наповнювачів різко збільшується навіть при

невеликому ступені наповнення. У нанокompозитах зменшується агломерація і седиментація наповнювача. Використання нанорозмірних наповнювачів замість мікророзмірних забезпечує формування ефективних іонопровідних каналів [152-153]. Для покращення фізико-хімічних властивостей полімерного нанокompозита треба добитись контрольованої дисперсності і доброї компатибільності між полімером та неорганічним наповнювачем [154-155]. Наприклад, при додаванні нанодисперсного оксиду титану (IV) до складу мембран, що містять тріазол, протонна провідність мембран посилювалась [156]. Приклад покращення характеристик протонопровідного матеріалу на основі сульфованого полі(арилефеткетону) наведено у [157]: у полімер запропоновано вводити наночастинки кислого фосфату цирконію. В інших подібних роботах [158, 159] збільшення протонної провідності досягалось введенням фосфосилікатів і наночастинок оксиду кремнію, функціоналізованих сульфогрупами. Ці неорганічні компоненти нанокompозитів є гігроскопічними, тому краще утримують воду, що і сприяє збільшенню провідності протонів.

Все більш популярними стають розробки, у яких як наповнювачі використовують вуглецеві наночастинки [160-161], одно- і муьтистинні вуглецеві нанотрубки [162-163], оксид графену та функціоналізований графен [164-165].

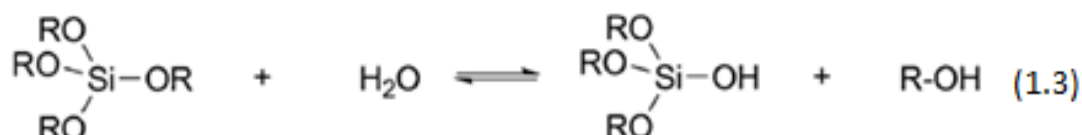
Відомий також спосіб модифікації мембран через *допування*. При цьому попередньо сформована мембрана занурюється в розчин для набрякання, після чого допується чи інфільтрується неорганічними частинками чи прекурсором. Для одержання ковалентних зв'язків у полімерній матриці композити піддають нагріванню, радіації або проводять хімічне прищеплення неорганічного прекурсора після інфільтрації [143, 166]. Недоліком даного методу є вимивання неорганічного наповнювача з матриці полімера.

Одним з найактуальніших способів модифікування протонопровідних мембран є *золь-гель технологія*, яка володіє значним потенціалом для створення нанокompозитних мембран і дозволяє одержувати гібридні неорганічно/органічні дво- і багатокompонентні матеріали – нову генерацію наноматеріалів [23,

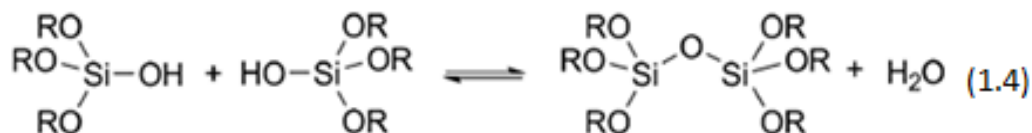
167-168]. За цією технологією прекурсори золь-гель процесу (алкоксисполуки) гідролізують при низькій температурі та у присутності каталізатора, подальша конденсація продуктів гідролізу веде до утворення золю, який поступово переходить у гель.

Проходження золь-гель процесу можна формально описати трьома рівняннями [169].

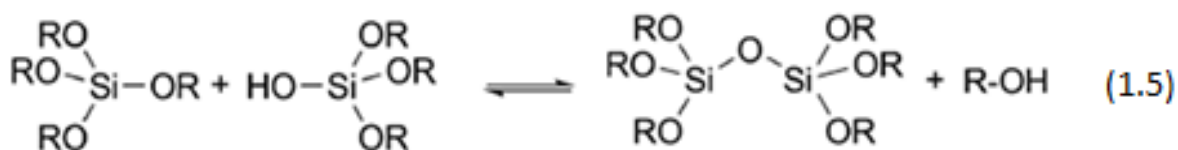
- гідроліз алкоксисполук з утворенням силанольних груп і спирту



- конденсація силанолів із утворенням латентної води



- спиртова конденсація при взаємодії силанолів з алкоксисполуками



де R – алкільні групи $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$.

Золь-гель технологія дозволяє поєднувати органічні та неорганічні компоненти на нанорівні при проведенні золь-гель процесу в середовищі органічного полімера або в мономері у процесі одночасної полімеризації *in situ*. Оскільки матеріали для синтезу нанокомпозитів золь-гель методом є у рідкому стані, то досягається відмінна гомогенізація системи і отримані гібридні неорганічно-органічні матеріали мають високий ступінь однорідності структури. Таким чином золь-гель метод допомагає запобігти агломерації частинок, зменшуючи розмір неорганічних доменів та органічно-неорганічний фазовий поділ.

Більш зручним вважають метод проведення золь-гель процесу з одночасною полімеризацією мономерів, який має такі переваги: полімерна матриця

забезпечує збереження структури гелю; дозволяє вводити потрібні добавки; регулювати швидкість утворення компонентів композиту, що забезпечує задані властивості отриманих матеріалів.

Важливою умовою успішного синтезу неорганно-органічних гібридів є вибір прекурсора, оскільки його природа, топологія (стеричні ефекти) та концентрація визначають швидкість реакцій гідролізу і конденсації, а отже, структуру і властивості матеріалів.

Таким чином, існують дві загальні вимоги до золь-гелевих прекурсорів:

- вони повинні бути швидкими, щоб брати участь у формуванні гелю;
- вони мають бути розчинними у реакційному середовищі [170].

Найчастіше використовуваним прекурсором золь-гель процесу є тетраетоксисилан (ТЕОС), для різних цілей використовують також тетраметил ортосилікат (ТМОС), 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан (МАПТМС), 3-меркаптопропілтриметоксисилан (МРПТМС), 3-амінопропілтриметоксисилан (АПТМС), метилтриетоксисилан (МТЕС), метилтриметоксисилан (МТМС), вінілтриметоксисилан (ВТМС), октилтриетоксисилан (ОТЕС) та ін.

Для успішного дизайну неорганно-органічних матеріалів необхідно враховувати взаємодію між полімерною матрицею і неорганічним модифікатором.

Так, автори Гомес-Ромеро та Санчес [171] класифікували неорганно-органічні матеріали на два основні види залежно від природи зв'язків і взаємодій, що існують на міжфазовій границі (Рис. 1.9).

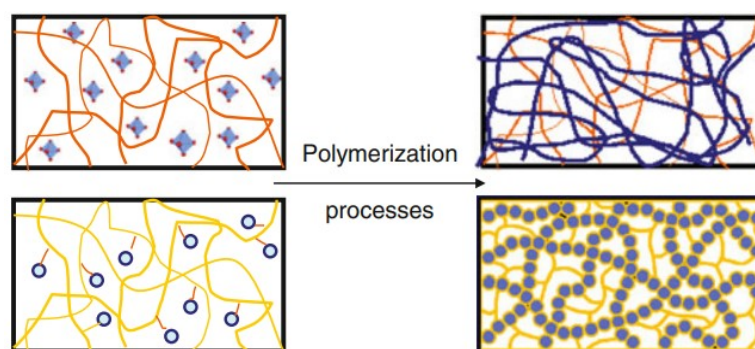


Рис. 1.9. Класи гібридних матеріалів
(клас I – слабкі зв'язки, клас II – сильні зв'язки) [171]

До гібридів I класу належать усі системи, де немає ковалентних або іонно-ковалентних зв'язків між органічними та неорганічними компонентами. Таким чином, присутні лише слабкі сили Ван-дер-Ваальса, водневий зв'язок або електростатичні сили. У гібридах II класу частини неорганічних та органічних компонентів пов'язані між собою міцними ковалентними або іонними зв'язками. Основною перевагою синтезованих гібридних мембран класу II є те, що зростання неорганічних та органічних фаз дозволяє покращити інтерфейс у порівнянні з гібридами класу I та збільшити дисперсію мереж [171].

Слабкі зв'язки можуть утворюватися між полімерами, що наповнюють синтезовані *in situ* неорганічні частинки, і неорганічною матрицею; між полімерною матрицею і синтезованими в ній неорганічними наночастинками; між взаємопроникними органічною та неорганічною сітками. З метою посилення компатибельності між двома фазами іноді застосовують функціоналізацію вихідних органічних чи неорганічних речовин.

Прикладом мембран на основі орґано-неорґанічних взаємопроникних полімерних сіток можуть послужити роботи Цебрієнко Т.В. і співавторів [172-173], де повідомляють про розроблення методу синтезу таких матеріалів, який полягає у формуванні гелю політитаноксиду в середовищі поліоксипропіленґліколю (ПОПГ) та 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) золь-гель методом. У результаті реакції між ПОПГ, який містив гель $(-\text{TiO}_2-)_n$, і 2,4-2,6-толуїдендіізоціанату, утворювалась уретанова складова, до якої додавали ГЕМА, і проводили полімеризацію. Альтернативний метод синтезу, запропонований авторами: полімеризували суміш уретанового преполімера і ГЕМА, який містив одержаний золь-гель методом гель $(-\text{TiO}_2-)_n$. При різних способах впровадження політитаноксиду у досліджувані взаємопроникні сітки утворювались різні слабкі зв'язки, що помітно вплинуло на теплофізичні та в'язкопружні властивості кінцевих продуктів синтезу.

Сильні іонні чи ковалентні зв'язки виникають при взаємодії функціональних груп органічної та неорганічної фаз [143]. При цьому покращується морфологія та властивості гібридних матеріалів II класу.

У публікації [174] описано синтез гібридної неоргано/органічної мембрани з тетраетоксисилану (ТЕОС), 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану (ГПТМС) та 2-алілфенолу (АФ). У результаті розкриття епоксидного кільця і радикальної полімеризації АФ, а також поліконденсації алкоксидних груп прекурсорів золь-гель процесу з гідроксильними групами АФ полімерний компонент був прямо з'єднаний з неорганічним. Продукт сульфували протягом 2 год. м'яким сульфувальним агентом – триметилсилілхлорсульфонатом (ТМСХС) для надання мембрані протонопровідних властивостей. Водотримувальні властивості –ОН груп і сульфогруп забезпечили високу протонну провідність мембрани ($1,3 \times 10^{-3}$ См/см при 140°C і ВВ 100 %).

Автори [175] синтезували неоргано/органічний гібридний композит – зшитий поліімід/кремнезем з використанням золь-гель системи на основі ТЕОС. Компатибілізацію органічного і неорганічного компонентів розчину здійснили, додаючи зшивальні агенти – триетоксисилан і меркаптопропілтриметоксисилан. Це сприяло одержанню гомогенної фазової морфології.

Кілька гібридних систем було синтезовано з використанням полісилоксанів, які демонструють низьку температуру склування та високу термічну та окиснювальну стабільність, але є високопроникними для кисню, розчиняються у воді та чутливі до кислотних та лужних впливів [176]. Основними недоліками цих типів мембран є їх погані механічні властивості, але вони мають високу протонну провідність завдяки особливій структурі.

Останнім часом зростаючий інтерес дослідників привертає 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан (МАПТМС) як прекурсор золь-гель процесу у синтезі неоргано-органічних сполук, про що свідчить значна кількість публікацій [177-180]. Перевагою цього прекурсора є те, що він включає органічний фрагмент, який у процесі синтезу гібридних матеріалів кополімеризується з іншим мономером чи мономерами, і у той же час містить метоксисилільні групи, які можуть бути гідролізовані до силанольних $[-Si(OH)_3]$ у водному середовищі і конденсовані у зшити кремнеземну сітку. Таким чином у

матеріалі формується структура гідрофобних та гідрофільних областей, що утворюють протонопровідні канали.

У роботі [179] наведено результати досліджень радикальної полімеризації МАПТМС із подальшою гідролітичною поліконденсацією в умовах кислотного каталізу, що привело до утворення прозорих гнучких гелевих плівок гібридного неорганічного/органічного матеріалу, у структуру якого входили вуглецеві та силосанові ланцюги. Встановлено залежність між структурою гелевих плівок і механічними властивостями: із збільшенням довжини вуглецевого ланцюга зростає еластичність, проте, модуль Юнга та міцність на розтяг зменшуються. Ступінь поперечного зшивання силосанових ланцюгів залежить від ступеня полімеризації МАПТМС: при вищих ступенях полімеризації матеріал гумоподібний, а при нижчих – твердий, жорсткий. Гідролізованість полі(МАПТМС) із збільшенням довжини вуглецевого ланцюга стає меншою у зв'язку із стеричними перепонами.

Протонопровідну нанокompозитну мембрану для застосування у паливних елементах синтезовано авторами [180]. Як мономер для синтезу полімерної матриці взяли АМПС, а як прекурсори золь-гель процесу були використані тетраетоксисилан (ТЕОС) та 3-метакрилооксипропілтриметоксисилан (МАПТМС). Для формування зшитої структури додатково ввели зшивальні агенти – поліетиленглікольдіакрилат (ПЕГДА) і етиленглікольдиметакрилат (ЕГДМА). Золь-гель процес і УФ-ініційована полімеризація відбувалися одночасно. Морфологія матеріалу, досліджена методом сканувальної електронної мікроскопії, характеризується пористою структурою з доменами силікагелю, рівномірно розподіленими в полімерній матриці. Завдяки ковалентним зв'язкам синтезовані мембрани володіють високими показниками механічної міцності і термічної стійкості. Протонна провідність мембрани АМПС20/ЗГ30 складала 0,138 См/см при 50°C, що є того ж порядку, що й для мембран типу Nafion®.

Авторами [181] було проведено синтез протонопровідних композиційних мембран із зшитого полі(вінілового спирту) (ПВС) та наночастинок кремнезему, функціоналізованих полі(стиренсульфоною кислотою) (ПССК-Si).

Двоступеневий процес зшивання із залученням сульфоянтарної кислоти (СЯК) та глутаральдегіду як зшивальних агентів проводився для забезпечення додаткового джерела протонів та підвищення гідролітичної та механічної стійкості. ПССК-Si синтезували з вінілтриметоксисилану методом Штобера з подальшою радикальною полімеризацією 4-вінілбензенсульфонату натрію. Встановлено, що протонна провідність цих композитних мембран зростає із збільшенням вмісту ПССК і ступенем наповнення наночастинками ПССК-Si. Протонна провідність для мембран ПВС-8 % ПССК-Si-10 та ПВС-12 % ПССК-Si-10, які мали наповнення ПССК-Si 10 % та вміст ПССК 8% і 12%, відповідно, становила $\sim 0,072$ См/см. Крім цього, дані мембрани характеризувались помітною гідролітичною та окиснювальною стабільністю і довговічністю.

Отже, синтезовані різними методами неорганічних/органічних мембран є потенційними кандидатами для застосування як полімерні електроліти в паливних елементах. Простота і доступність синтезу гібридних мембран привертає значну увагу дослідників. Подальший розвиток цього напрямку пов'язаний із пошуком методів синтезу неорганічних/органічних мембран з метою вдосконалення їхніх експлуатаційних характеристик.

1.3. Іоно-адсорбційні та іоно-обмінні мембрани

Мембранні технології успішно конкурують з іншими способами очистки стічних вод. Забруднювачами, які скидаються у воду без попередньої очистки, є неорганічні та органічні субстрати, пестициди, радіоактивні елементи, поверхнево-активні речовини, детергенти та ін. Найбільша частина забруднень, особливо у стічних водах гідрометалургії, – це солі важких металів [208]. У даний час проводяться численні дослідження з метою розвинути та вдосконалити методи видалення іонів важких металів для можливості повторного використання стічних вод. Серед різних технік очистки вод важливе місце займають адсорбція та іонний обмін [183].

Іоно-обмінні мембрани найчастіше класифікують за зарядом обмінюваних іонів при контакті з розчинами: катіонообмінні та аніонообмінні.

Використовують неорганічні, полімерні та гібридні мембрани.

1.3.1. Полімерні та кополімерні матеріали для синтезу іоно-обмінних та іоно-адсорбційних мембран

Для видалення іонів металів методом адсорбції та іонного обміну на сьогодні найширше застосовують полімерні матеріали, зокрема, різні гуми, полімери з хелатними групами тощо. Використання полімерних та композиційних матеріалів має ряд переваг перед іншими методами очистки води:

- стабільність характеристик у широкому інтервалі значень рН і при різних робочих температурах;
- висока продуктивність та селективність;
- можливість багаторазового використання;
- відносно невисока ціна;
- легка керованість процесом.

Для забезпечення ефективності мембран у процесі очистки водних розчинів необхідними є:

- швидка взаємодія між іоном металу і активним центром мембрани;
- селективне і сильне зв'язування іонів металу;
- наступне відновлення мембрани.

У науковій літературі останніх років наведено численні приклади синтезу іоно-адсорбційних та іоно-обмінних полімерів [184-186]. Вони є нерозчинними і включають різноманітні функціональні групи, такі як аміногрупи, амідні, амонієві, карбоксильні та ін. Функціональні групи зв'язують іони металів у вигляді катіонів чи аніонів через координаційні чи іонні взаємодії або заміщають протони чи –ОН групи на катіони чи аніони, які містяться в розчині.

З точки зору одержання і будови, полімерні іоно-обмінні мембрани доцільно розділити на два основних типи: гомогенні та гетерогенні. Гомогенні мембрани одержують кополімеризацією або кополіконденсацією відповідних мономерів, що забезпечує однорідність полімерного матеріалу в об'ємі. До складу гетерогенних мембран входять макрочастинки (розміром 1-50 мкм) різних полімерних матеріалів; наприклад, катіонообмінні мембрани МК-40 являють собою композити з іонообмінної смоли КУ-2 і поліетилену.

Велика кількість дослідних робіт присвячена розробленню іоно-обмінних полімерів, що містять сульфогрупи. Кавус С. і співавтори [213] вивчали видалення іонів важких металів Cu(II), Cd(II) і Pb(II) з водних розчинів кополімером полі(2-акриламід-2-метил-1-пропан-сульфонова кислота-ко-ітаконова кислота).

Значний обсяг досліджень у цій області здійснили Рівас Б.Л. і співавтори. У роботі [188] досліджено утримання іонів Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Hg(II), Zn(II), Cr(III) і Ag (I) полімерами: полі(2-акриламід-2-метил-1-пропан-сульфоною кислотою), полі(метакриловою кислотою) та кополімером полі(2-акриламід-2-метил-1-пропан-сульфонова кислота-ко-метакрилова кислота). У [189] наведено результати розроблення іоно-адсорбційного зшитого кополімера полі(4-стиренсульфонат натрію-ко-акрилова кислота) (ПССNa-ко-АК) методом радикальної полімеризації в розчині з ініціатором персульфатом амонію і зшивачем *N,N'*-метиленбісакриламідом (2-8 моль %). Співвідношення мономерів складало 1 : 1. Дослідження показали, що мембрани мали здатність видаляти іони металів Pb(II), Cd(II), Zn(II) і Hg(II) ~ 97-98 %.

Автори [190] досліджували адсорбційну здатність зшитого кополімера ПАМПС для екстракції іонів металів Pb(II), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Al(III) і Cr(III); встановлено, що адсорбційна здатність синтезованого кополімера збільшується з ростом рН. Рівас Б.Л. і співавтори вивчали синтез кополімерів полі(*N*-гідроксиметилакриламід-ко-акрилова кислота) та полі((*N*-гідроксиметил-акриламід-ко-акриламідогліколева кислота) та їхні властивості утримування іонів Cd(II), Cr(III), Zn(II), Pb(II) і Hg(II). Найкращий результат був одержаний для іонів Pb(II) (79 %) при рН 5 [191]. Також досліджували синтез і властивість утримувати іони металів функціональної гуми полі(4-стиренсульфонат-ко-4-вінілпіридин) (П(СС-ко-ВП)). Встановлено, що дані гуми мають спорідненість до Cd(II), Cr(III), Pb(II), Al(III) і Hg(II) ~ 90 % при рН 5, у той час як найбільше утримання мало місце при рН 2 [192].

Останні дослідження цієї групи пов'язані із синтезом катіонних іоно-обмінних гум на основі водорозчинних кополімерів: полі(акриламід-ко-

стиренсульфонат натрію) (П(ААм-ко-CCNa)), полі(2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонова кислота-ко-акрилова кислота) (П(ААМПС-ко-АК)), полі(2-акриламідогліколева кислота-ко-2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонова кислота) (П(ААМГК-ко-АМПС)) [193]. Кополімери були синтезовані методом радикальної полімеризації, *N,N'*-метиленбісакриламід (4 моль %) був використаний як зшивальний агент, персульфат амонію (1 моль %) – як ініціатор. За ступенем набрякання одержані кополімери відносять до гідрогелів. Розроблені іоно-обмінні кополімери продемонстрували властивість виділяти іони Cr(III) з водних розчинів. Більша швидкість цього процесу для мембран П(ААМГК-ко-АМПС) дозволяє допустити наявність хемосорбції.

Синтетичний полімерний матеріал для іоно-обмінної мембрани, що складається з 4-стиренсульфонату натрію (CCNa), метакрилової кислоти (МАК) і метилметакрилату (ММА) у різних співвідношеннях, одержали автори [194] методом полімеризації в розчині. Мембрани були приготовані зшиванням при нагріванні та реакціях естерифікації. Іоно-обмінна ємність матеріалу складає 0,51 - 0,99 мекв/г.

Матеріал для виготовлення іоно-обмінної мембрани описаний в [195]: терполімер акрилонітрилу (АН), стиренсульфонату натрію (CCNa) і *N*-бутилакрилату (БА). Необхідні властивості матеріалу були досягнуті підбором складу вихідної композиції: АН : CCNa : БА = 75 : 15 : 10 мас. %. Процес вільно радикальної полімеризації проходив за температури 85°C протягом 4 год., конверсія складала 80 %. Одержана мембрана володіє іоно-обмінною ємністю 1,5 мекв/г і іонною провідністю 1,37 мСм/см.

У роботі [196] описано синтез катіонообмінних мембран, стратегія якого ґрунтується на послідовній реакції гідразингідрату та нітрильних груп кополімерів полі(акрилонітрилу) та полі(2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонової кислоти) (ПАН-ко-ПАМПС). Кополімеризація двох мономерів покращує змішуваність між відносно гідрофобними доменами ПАН та гідрофільними іонними ПАМПС, що запобігає поділу в матриці мембрани. Катіонообмінні мембрани були використані для опріснення води та показали

високий ступінь (91 %) видалення NaCl (концентрація 2000 мг/л). Мембрани також демонстрували стабільність при різних рН (2-10), температурі до 80°C і високу окиснювальну стабільність при обробці реагентом Фентона.

1.3.2. Модифікація матеріалів для іоно-обмінних та іоно-адсорбційних мембран

Полімерні мембрани, які застосовуються для очистки води, мають ряд обмежень, наприклад, компроміс між водопроникністю та селективністю до розчиненої речовини, низьку стійкість до обростання та ін. [197]. Для покращення експлуатаційних характеристик іоно-обмінних та іоно-адсорбційних полімерних мембран їх модифікують неорганічними наповнювачами.

Розвиток нанотехнологій останнім часом створює виняткові можливості для вдосконалення характеристик мембран. Використання наноматеріалів дозволяє впливати на селективність, проникність, механічну міцність, термостабільність, поверхневий заряд, гідрофільність, антибактеріальні характеристики, транспортні властивості мембрани тощо [198]. Розгалужена поверхня нанонаповнювача сприяє високим сорбційним властивостям наноструктурованих мембран [199]. Тип, розмір і концентрація наночастинок впливають на морфологію і проникність мембрани. Можливе як включення наноматеріалів під час формування мембрани, так і створення покриття з наночастинок на поверхні мембрани. Перелік наноматеріалів, які використовуються в мембранному синтезі, включає оксид графену (ГО), вуглецеві нанотрубки (ВНТ), діоксид титану, срібло, мідь, цеоліти, кремнезем, оксид алюмінію, діоксид цирконію та ін.

Родрігес Д.Ф. та співавтори [200] запатентували полімер/вуглецевий нанокompозит для істотного підвищення продуктивності фільтрації та очищення води від великої кількості хімічних реагентів, іонів металів, органічних речовин. Полімерні матеріали, такі як полі-*N*-вінілкарбазол, поєднували: а) з наноматеріалами на основі графену та/або графеноподібних матеріалів; б) з хімічно модифікованим оксидом графену з хелатним агентом (етилендіамінтетраоцтовою кислотою).

Урбано Б.Ф. і Рівас Б.Л. [201] дослідили адсорбційні властивості композитів на основі 2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонової кислоти по відношенню до іонів Pb(II), Cu(II), Cd(II). Додавання до полімера монтморілоніту підвищувало механічні властивості іоно-обмінної мембрани.

Алкадами та ін. [202] запатентували магнітний полімерний нанокompозит для видалення іонів двовалентних металів з води. Нанокompозит має ядро з магнетиту (Fe_3O_4) в оболонці з розгалуженого полігідроксистирену ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПГС}$). Нанокompозит був отриманий шляхом спільного осадження в лужному розчині. Результати показують, що нанокompозит досяг 93 % адсорбції Pb(II) і 80 % адсорбції Cd(II) за 30 хв., рівновага досягалась за 120 хв. Оптимальні адсорбційні ємності Pb(II) і Cd(II) при 298 К становили 186,2 і 125 мг/г, відповідно. Нанокompозит з адсорбованими важкими металами легко видалявся з водного розчину за допомогою магнітного поля.

Автори [203] розробили наноструктуровані мембрани на основі поліаніліну (ПАНІ), модифікованого оксидом графену (ГО) шляхом полімеризаційного наповнення. Щоб мінімізувати агрегацію наночастинок ГО, провели полімеризацію *in situ*, приєднавши ланцюги ПАНІ до країв пластин ГО. Було одержано нанокompозит роботі [204] описано синтез мембран поєднанням золь-гель методу та методу лиття з полівінілового спирту, тетраетоксисилану та амінопропілтриетоксисилану (ПВС/ТЕОС/АПТЕС) для адсорбції урану з водних розчинів. Встановлено, що максимальна сорбційна здатність іонів урану на гібридній мембрані ПВС/ТЕОС/АПТЕС становить 33,6 мг/г при оптимальному рН 4,5. Можливість повторного використання гібридних мембран була визначена після п'яти циклів адсорбції-десорбції, і результати показали, що ці мембрани можуть широко використовуватися у промисловій діяльності.

Серію нових гібридних кополімерів було отримано шляхом вільно радикальної полімеризації та золь-гель процесу з використанням 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану (МАПТМС) та мономера акрилової кислоти (АК) [205]. Отримані кополімери можуть зберігати термічну стабільність до 420°C. Крім того, більш стабільну молекулярну структуру та бажані

властивості можна отримати шляхом регулювання вмісту кремнезему та вмісту АК, відповідно. Кополімер продемонстрував високу адсорбційну здатність у водних розчинах, що містили іони металів Cu(II) та Pb(II).

Цікаве дослідження провели автори [206]: вони виготовили тонкоплівкову композитну мембрану із суміші полівінілового спирту (ПВС), хітозану та тетраетоксисилану (ТЕОС). Ефективність тонкоплівкового композиту оцінювали шляхом фільтрації розчину чистих іонів Cu(II) та промислових стічних вод, що містять Cu(II), відповідно. Було встановлено, що найвищою міцністю на розрив і термічною стабільністю володіють мембрани з 3 мас. % ТЕОС. Дана мембрана демонструвала високий ступінь вилучення іонів Cu(II) (> 90%) з чистого розчину солей міді та із промислових стічних вод.

1.4. Висновки з огляду літератури. Обґрунтування вибору теми дослідження

Мембранна наука і технології постійно входять до пріоритетних наукових і технічних напрямків. Різноманітність областей практичного застосування мембран, розвиток сучасних технологій стимулюють розроблення широкого кола мембранних матеріалів для цільового використання і визначають вимоги до їхніх властивостей.

Проведений огляд літератури показав важливість і актуальність даної проблематики: про це свідчить велика та стрімко зростаюча кількість публікацій у цій сфері досліджень.

Значних успіхів досягнуто, зокрема, у створенні матеріалів для виготовлення протонопровідних мембран паливних елементів – перспективних альтернативних джерел енергії. У численних публікаціях повідомляють про різноманітні способи одержання мембран з високою протонною провідністю, а також іншими необхідними властивостями, які забезпечують ефективність роботи мембран у паливних елементах.

Значна кількість публікацій в області мембранних технологій присвячена розробленню різних типів полімерних і композитних мембран для тонкої очистки стічних вод.

Потужний імпульс у створенні мембран нового покоління надало застосування нанотехнологій. Перехід на нанорівень вимагає залучення нових ідей, розвитку теоретичної та експериментальної баз досліджень. Характеристики мембран суттєво залежать від функціональних добавок, що модифікують їхні властивості та впливають на можливість технологічного застосування. Найперспективнішим способом модифікування мембран вважають застосування золь-гель методу, який має низку переваг і дозволяє одержувати гібридні нанокompозити із заданими властивостями та однорідною структурою. Разом з тим, модифікація протонопровідних та іоно-обмінних мембран за допомогою золь-гель методу є менш дослідженою порівняно з методом впровадження у матрицю полімера наночастинок неорганічного наповнювача.

Аналіз літературних джерел дозволив виявити і ряд невирішених проблем у згаданій області як теоретичного, так і прикладного характеру. Потребують подальших досліджень закономірності формування структури матеріалу в ході золь-гель процесу, вплив різних чинників на перебіг золь-гель процесу, взаємозв'язок між складом, внутрішньою структурою матеріалу та його властивостями. Підвищення екологічних вимог ставить завдання зменшення витрат на виробництво продуктів, відповідності виробничих процесів принципам “м'якої хімії”.

Виходячи з аналізу опублікованого наукового матеріалу, ми поставили завдання розробити методи синтезу протонопровідних та іоно-обмінних полімерних та гібридних неорганічних мембран із заданими властивостями з використанням золь-гель технології на основі промислово доступних недорогих матеріалів, що забезпечить економічність та екологічну привабливість процесу.

РОЗДІЛ 2

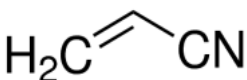
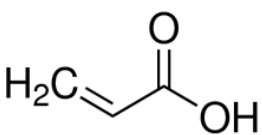
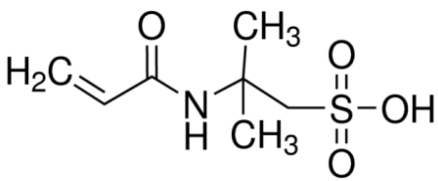
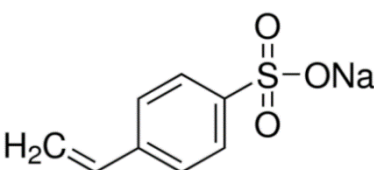
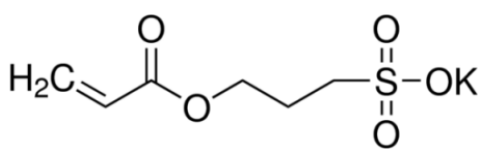
ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИХІДНИХ РЕЧОВИН ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1. Фізико-хімічні характеристики вихідних речовин

Для синтезу полімерних та неорганічних/органічних матеріалів використано такі мономерні (виробник “Sigma-Aldrich”) (табл.2.1):

Таблиця 2.1

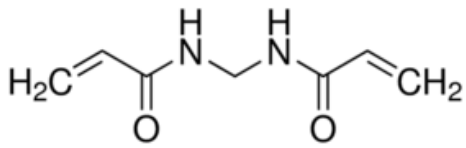
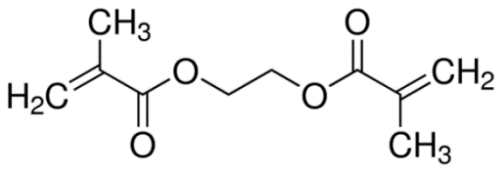
Мономерні для синтезу мембран

Формула	Назва і характеристики
	Акрилонітрил (АН), вміст осн. речовини $\geq 98\%$; М.м. 53,06; ρ 0,806 г/см ³ ; n^{20} 1,391; $t_{пл}$ -83°C; $t_{кип}$ 77°C; №110213
	Акрилова кислота (АК), вміст осн. речовини $\geq 99\%$; М.м. 72,06; ρ 1,050 г/см ³ ; $t_{пл}$ 13°C; $t_{кип}$ 141°C; №147230
	2-акриламід-2-метилпропансульфонова кислота (АМПС), вміст осн. речовини $\geq 99\%$; М.м. 207,25; $t_{пл}$ 195°C; №282731
	Натрієва сіль стиренсульфонової кислоти (CCNa), вміст осн. речовини $\geq 90\%$; М.м. 206,19; $t_{пл}$ 300°C; №94904
	Калієва сіль 3-сульфопропілакрилату (СПАК), вміст осн. речовини $\geq 98\%$; М.м. 232,30; $t_{пл}$ 302°C; №251631

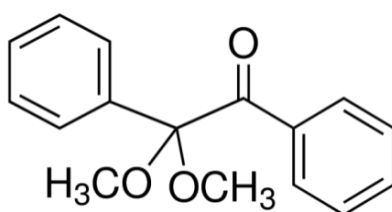
Для формування тривимірної структури синтезованих матеріалів використовували зшивальні агенти (виробник “Sigma-Aldrich”) (табл.2.2):

Таблиця 2.2

Зшивальні агенти

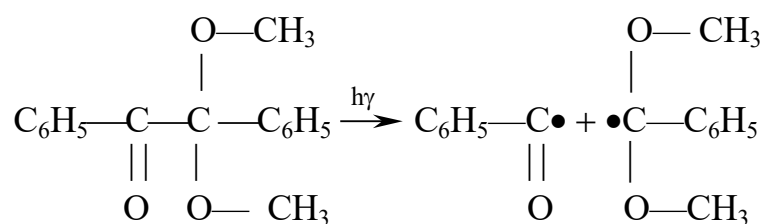
Формула	Назва і характеристики
	<p><i>N,N'</i>-метилєнбісакриламід (МБА), вміст осн. речовини $\geq 99\%$; М.м. 154,17; ρ 1,235 г/см³; n^{20} 1,488; $t_{пл}$ -300 С; $t_{кип}$ -277,52°С; №146072</p>
	<p>Етиленглікольдиметилакрилат (ЕГДМА), вміст осн. речовини $\geq 99\%$; М.м. 198,22; ρ 1,051 г/см³; $t_{пл}$ -40°С; $t_{кип}$ 98-100°С; №335681</p>

При синтезі полімерних та композитних зразків методом стаціонарної фотоініційованої полімеризації для ініціювання процесу використано фотоініціатор 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (ДМПА), (IRGACURE 651), (виробник “Sigma-Aldrich”), вміст осн. речовини $\geq 98\%$; М.м. 156,3; ρ 1,210 г/см³; $t_{пл}$ 67-71 С; $t_{кип}$ 169°С; № 196118:



(2.1)

За допомогою методу ЯМР (¹H та ¹³C) встановили, що даний фотоініціатор піддається фотолізу за α -механізмом, при цьому утворюються бензоїл- та бензоїлкетальний радикали (2.1) [235]:

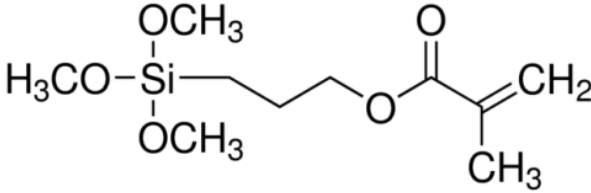
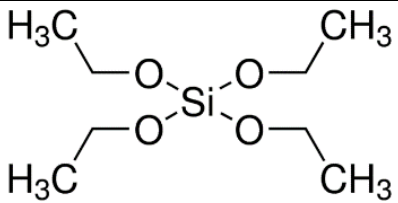


(2.2)

Для одержання золь-гель систем застосовували прекурсори (“Sigma-Aldrich”) (табл. 2.3):

Таблиця 2.3

Золь-гель прекурсори

Формула	Назва і характеристики
	<p>3-метакрилоксипропілтриметоксисилан (МАПТМС), вміст осн. речовини ≥ 98 %; М.м. 248,35; ρ 1,045 г/см³; n^{20} 1,430-1,432; $t_{пл}$ -50°C; $t_{кип}$ 190°C; №440159</p>
	<p>Тетраетоксисилан (ТЕОС), вміст осн. речовини ≥ 98 %; М.м. 208,33; ρ 0,9335 г/см³; n^{20} 1,3830; $t_{пл}$ -82°C; $t_{кип}$ 169°C; №131903</p>

Крім того, були використані допоміжні речовини, які застосовувалися при виконанні експериментальних досліджень:

– *розчинники*: етиловий спирт (C₂H₅OH), (Sigma-Aldrich), вміст осн. речовини $\geq 99,8$ %, М.м. 46,07, ρ 0,789 г/см³, $t_{пл}$ 114,6°C, $t_{кип}$ 78,4°C, №493546; метиловий спирт (CH₃OH), (Sigma-Aldrich), вміст осн. речовини $\geq 99,8$ %, М.м. 32,04, ρ 0,792 г/см³, $t_{пл}$ -98°C, $t_{кип}$ 64,5°C, №67-56-1; ацетон ((CH₃)₂CO), (Sigma-Aldrich), вміст осн. речовини $\geq 99,5$ %, М.м. 98,00, $t_{пл}$ -94°C, $t_{кип}$ 56°C, №67-64-1; дистильована вода.

– *кислоти*: ортофосфорна кислота (H₃PO₄), (Sigma-Aldrich), вміст осн. речовини ≥ 85 %, М.м. 98,00, ρ 1,685 г/см³, $t_{пл}$ 42,35°C, $t_{кип}$ 158°C, №695017; хлоридна кислота (HCl), (Sigma-Aldrich), вміст осн. речовини ≥ 35 %, М.м. 84,46, ρ 1,06 г/см³, $t_{кип}$ 100°C, №7790-93-4;

– *солі*: гептагідрат сульфату феруму (III) (FeSO₄ × 7H₂O), (ТОВ “Chemical Elements Ukraine”), вміст осн. речовини ≥ 98 %, М.м. 278,01, ρ 1,898 г/см³, $t_{пл}$ 64°C, №7782-63-0; гексагідрат нітрату нікелю (II) (Ni(NO₃)₂ × 6H₂O), (ТЗОВ

“Сфера Сім”), “ч”, М.м. 290,79, ρ 2,05 г/см³, №13478-00-7; гексагідрат нітрату кобальту (II) ((Co(NO₃)₂ × 6H₂O), (ТзОВ “Сфера Сім”), “ч”, М.м. 291,03, ρ 1,88 г/см³, №10026-22-9; натрій хлорид (NaCl), (Sigma-Aldrich), вміст осн. речовини \geq 99 %, М.м. 58,44, №7647-14-5.

– *інші*: натрій гідроксид (NaOH), (Sigma-Aldrich), М.м. 40,99, ρ 2,13 г/см³, $t_{\text{пл}}$ 323°C, $t_{\text{кип}}$ 1388°C, №1310-73-2; пероксид водню (H₂O₂), вміст осн. речовини \geq 35 %, М.м. 34,01, ρ 1,13 г/см³, $t_{\text{пл}}$ -40°C, $t_{\text{кип}}$ 126°C, №7722-84-1; гліцерин (HOCH₂CH(OH)CH₂OH), (Sigma-Aldrich), вміст осн. речовини \geq 99,5%, М.м. 92.09, ρ 1,25 г/см³, $t_{\text{пл}}$ 20°C, $t_{\text{кип}}$ 182°C, №56-81-5; диіодометан (CH₂I₂), М.м. 267,84, ρ 3,320 г/см³, №75-11-6.

2.2. Методики синтезу досліджуваних об’єктів

2.2.1. Методика одержання золь-гель систем

Розчини золь-гель систем (ЗГС) готували змішуванням прекурсорів діоксиду кремнію (тобто суміші ТЕОС, МАПТМС або ТЕОС / МАПТМС) із етиловим спиртом, дистильованою водою та ортофосфорною кислотою з відповідним молярним співвідношенням 1,0:4,0:4,0:1,2 (1,8). Дистильовану воду і етиловий спирт використовували як розчинники, а ортофосфорну кислоту (85 %) як каталізатор золь-гель реакції. Розчини ЗГС безперервно перемішували на водяній бані зі швидкістю 500 об/хв. за різних температур.

Розчини золь-гель систем також готували із різним співвідношенням прекурсорів кремнезему, змінюючи молярне співвідношення між ТЕОС / МАПТМС та при різних температурах (Табл. 2.4).

Таблиця 2.4

Золь-гель системи з різним співвідношенням ТЕОС / МАПТМС

Прекурсори	ТЕОС/ МАПТМС	ТЕОС/ МАПТМС	ТЕОС/ МАПТМС	ТЕОС/ МАПТМС	ТЕОС/ МАПТМС
Молярне спів., ч.	1/0	2/1	1/1	1/3	0/1
Температура, °C	25, 45, 55, 65	25, 45	45	45	45

2.2.2. Методика вимірювання в'язкості золь-гель систем

Визначення *динамічної в'язкості* золь-гель систем проводилось за допомогою ротаційного віскозиметра RHEOTEST 2.1 (VEB MLW, Німеччина). Для термостатування досліджуваних розчинів служить водяна баня, підключена до рідинного циркуляційного термостату. За допомогою індикатора вимірюють покази, які відповідають певній напрузі зсуву.

Для того, щоб можна було охарактеризувати реологічні властивості неньютонівських матеріалів, а такими є золь-гелеві системи, отримують залежність між швидкістю зсуву D_r та напругою зсуву τ . Швидкість обертання вимірювального циліндра поступово нарощують шляхом переключення редуктора, а це веде до збільшення швидкості зсуву.

Визначення динамічної в'язкості проводять за формулою:

$$\eta = \tau / D_r, \quad (2.3)$$

де η – динамічна в'язкість (Па•с), D_r – швидкість зсуву (с^{-1}), τ – напруга зсуву (Па). Похибка вимірювання не перевищує 5% [207].

2.2.3. Методики синтезу полімерних та неорганічних матеріалів

Полімерні матеріали на основі акрилових мономерів готували за методикою, описаною в [208-209]: проводили фотоіндуковану полімеризацію сумішей мономерів у присутності фотоініціатора та зшивального агента. Розчини водорозчинних сполук різних складів готували в деіонізованій воді (ВРС/вода = 80/20 мас. %). Після цього розчин змішували з відповідною кількістю АН, що містить ДМПА, при постійному перемішуванні (500 об/хв) протягом 30 хв.

Синтез *неорганічних/органічних нанокмполімерів* з такою ж полімерною матрицею та неорганічним компонентом, сформованим із золь-гель прекурсорів, здійснювали вільно радикальною полімеризацією *in situ*: золь-гель систему на основі ТЕОС і МАПТМС до початку гелеутворення вносили у суміш мономерів з фотоініціатором і вся полімеризаційна система перемішувалась.

Наступний етап синтезу полягав у тому, що композиції мономерів з фотоініціатором поміщали у скляні форми і піддавали УФ-опроміненню ($\lambda = 365$ нм, інтенсивність опромінення $15 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$), використовуючи

мультиламповий прилад BIO-LINK® (BLX-365, Witec AG, Швейцарія), що містить у своєму складі 5 УФ-ламп 8 Вт.

Після ультрафіолетового впливу одержані полімерні та/або неорганічні матеріали відшаровували від предметного скла, багаторазово промивали надлишком дистильованої води для видалення реагентів, що не прореагували, і сушили у вакуумній печі при 50°C до постійної маси.

Були отримані нанокompозитні матеріали із різними співвідношеннями прекурсорів кремнезему: змінювали молярне співвідношення між ТЕОС і МАПТМС (Табл. 2.4), а також синтезували матеріали з різним вмістом золь-гель системи (0-50 мас. %), при цьому молярне співвідношення ТЕОС/МАПТМС підтримували постійним на рівні 3:1.

2.2.4. Визначення гель-фракції полімера

Гель-фракцію синтезованих полімерів визначали так: в апарат Сокслета поміщали зважені плівки полімера і протягом 12 год. розчинником екстрагували фракцію низькомолекулярних речовин. Після цього плівки повторно зважували. За різницею маси плівки до і після екстракції визначали гель-фракцію:

$$\Gamma\Phi = \frac{m_{ппе}}{m_{пп}} \times 100\%, \quad (2.4)$$

де $m_{ппе}$ – маса плівки після екстракції; $m_{пп}$ – маса плівки до екстракції [209].

2.3. Методи дослідження складу і структури полімерних та гібридних неорганічних матеріалів

Хімічний склад синтезованих полімерних та гібридних неорганічних матеріалів підтверджували **методом ІЧ-спектроскопії** порушеного повного внутрішнього відбиття з перетворенням Фур'є. ІЧ-спектри були записані в діапазоні 4000-600 см^{-1} з роздільною здатністю 4 см^{-1} за допомогою FTIR мікроскопа Hyperion 2000 (Bruker, Німеччина), оснащеного детектором MCT і ATR об'єктивом, підключеним до FTIR-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Німеччина). Для деяких типів зразків проводили ІЧ-спектральний аналіз із Фур'є-перетворенням (ІЧ-ФП) за допомогою спектрофотометра Nicolet IS 5FTIR Spectrometer (Thermo Fischer Scientific, США) у межах 4000-400 см^{-1} у

режимі відбивання, який пізніше трансформували у режим пропускання, міжточковий інтервал становив 10 см^{-1} .

Для аналізу та порівняння даних було проведено корекцію базових ліній та нормування спектрів щодо смуг компонента, вміст якого був постійний у всіх зразках (див. інформацію в розділі 3).

Дослідження морфології полімерних та неорганічних плівок здійснювали **методом сканувальної електронної мікроскопії** (SEM) застосовуючи прилад NEON 40 FIB-SEM (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Німеччина) з використанням вторинного детектора електронів. Для візуалізації поперечного перерізу зразки були фракціоновані, а потім були занурені у рідкий азот. Перед візуалізацією всі зразки були покриті шаром вуглецю товщиною $\sim 20 \text{ нм}$ для уникнення накопичення заряду в електронному пучку.

Елементний мікроаналіз (картографування) синтезованих матеріалів проводили енергодисперсійною X-ray спектроскопією (EDX) за допомогою Zeiss Ultra55 SEM (мікроскопія Carl Zeiss GmbH, Німеччина), оснащений Bruker XFlash 5060 спектрометр (Bruker Nano GmbH, Німеччина) за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM, Zeiss EVO), а також електронного мікроскопу 40XVP з кріпленням EDX для енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (Oxford INCA Енергія 350).

Для визначення **складових вільної поверхневої енергії** методом лежачої краплі за методикою [210] проводили виміри крайового кута змочуванням поверхні двома рідинами – гліцерином та дийодометаном. Усереднений кут змочування визначали, заміряючи розміри п'яти крапель, після термостування зразків протягом 15 хв за кімнатної температури [211].

2.4. Методи дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих матеріалів

2.4.1. Термічні та механічні властивості

Термостабільність синтезованих матеріалів оцінювали **термогравіметричним методом** за допомогою термічного аналізатора Q5000 (TA Instruments, США) та диференційно-термічним на Derivatograph Q-1500D

(Paulik-Paulik-Erdey). Зразки аналізували в атмосфері азоту/повітря (вказано в розділі 4) в інтервалі температур від 30°C до 800°C зі швидкістю нагріву 10°C/хв. Як стандарт використовували оксид алюмінію.

Методом диференційно-сканувальної калориметрії (ДСК) за допомогою теплового аналізатора DSC Q2500 (TA Instruments, США) визначали **температури склування** (T_g) отриманих матеріалів. Сканування ДСК виконувалося у динамічному режимі в атмосфері азоту у температурному інтервалі від -80 до 200°C при швидкостях нагрівання та охолодження 10°C/хв. Значення температури склування (T_g) були визначені з другого циклу охолодження. Оскільки під час першого циклу нагрівання відбувається виділення залишків розчинників, то значення T_g розраховано як середня точка зміни ΔC_p . Похибки вимірювань не перевищують $\pm 2 \%$.

В'язкопружну поведінку синтезованих зразків досліджували **динамічним механічним аналізом** з допомогою DMA Q800 (TA Instruments, США) в режимі розтягування. Швидкість нагрівання становила 3°C/хв. За положенням максимуму на температурній залежності тангенса кута механічних втрат визначали температуру склування і температури переходів композицій

$$\operatorname{tg} \delta = E''/E', \quad (2.5)$$

де δ - фазовий кут між результуючою напругою та прикладеним напруженням, E' - модуль пружності, E'' - модуль втрат [212].

Похибка визначення пружних модулів не перевищує 1 %.

Механічні властивості одержаних плівок були проаналізовані за допомогою методу стандартного тестування *напруження розтягу – деформація* із використанням Zwick Tensile Tester (Zwick Roell, Німеччина) з оптичним вимірюванням деформації за допомогою екстензометра Messphysik. Модуль Юнга (E_t), максимальна міцність на розрив (δ_M), а також напруження (δ_B) і видовження до початку механічного руйнування (ϵ_B) визначали при швидкості руху хрестовини 1 мм/хв. Перед вимірюванням зразки замочували у дистильованій воді, протягом 24 год., а потім у спеціальній формі штампували зразки у формі собачої кістки для механічних випробувань. Після сушки зразки

мембран мали поперечний перетин $0,13 \pm 0,02$ мм \times $1,67 \pm 0,12$ мм і довжину 0,12 мм. Перед випробуванням мембрани витримували при кімнатній температурі та відносній вологості повітря (ВВ) 50 % протягом доби [213].

2.4.2. Сорбційні характеристики

Поглинання води (ПВ) та **поглинання метанолу (ПМ)** підготовлених матеріалів визначали гравіметрично шляхом п'яти незалежних вимірювань різниці маси зразків до і після занурення у дистильовану воду або в розчин метанолу. Перед вимірюванням зразки висушували при 50°C у вакуумі до отримання постійної маси. Висушені та зважені мембрани поміщали в деіонізовану воду при різних температурах або метанол на 24 год. Згодом зразки виймали з води або метанолу, протирали фільтрувальним папером для видалення крапель крапель води та зважували із точністю $\pm 0,05$ мг. Ступінь поглинання води (ПВ) розраховували за формулою:

$$\text{ПВ} = \left(\frac{m_{\text{вол.}} - m_{\text{сух.}}}{m_{\text{сух.}}} \right) \times 100 \% , \quad (2.6)$$

де $m_{\text{вол.}}$ і $m_{\text{сух.}}$ – маси вологого і сухого зразків, відповідно.

Аналогічно вимірювали ступінь поглинання мембранами метанолу.

2.4.3. Окиснювальна стабільність

Окиснювальну стабільність плівок оцінювали шляхом вимірювання втрати маси зразків після їх замочування в реагенті Фентона (водний розчин H_2O_2 (3%), що містить $2 \text{ млн}^{-1} \text{ FeSO}_4$) і визначення їхньої деградації візуальним спостереженням. Метод Фентона – це складний процес, який використовує іони заліза та перекис водню для генерації другого за потужністю окиснювача – гідроксильних радикалів у водному розчині. Зразки неодноразово промивали дистильованою водою, сушили у вакуумі при 50°C і знову зважували.

Окиснювальну стабільність мембран визначали за рівнянням:

$$\text{ОС} = \left(\frac{m_{\text{до}} - m_{\text{після}}}{m_{\text{до}}} \right) \times 100 \% , \quad (2.7)$$

де $m_{\text{до}}$ і $m_{\text{після}}$ – маси сухих мембран до і після їх замочування в реагент Фентона, відповідно.

2.4.4. Визначення іоно-обмінної ємності

Іоно-обмінну ємність (ІОЄ, ммоль/г сухої речовини зразка) одержаних матеріалів вимірювали за допомогою стандартного методу титрування [208]. Висушені зразки занурювали в 0,1Н НСІ на 24 год. з наступним замочуванням у дистильованій воді для видалення надлишку кислоти ще протягом 24 год. Нарешті, зразки замочували у 2М розчині хлориду натрію для обміну іонів H^+ на іони Na^+ всередині зразків. Для визначення концентрації обмінюваних протонів, отриманий розчин титрували 0,02Н гідроксидом натрію.

2.4.5. Методи дослідження іонної провідності

Вимірювання протонної провідності створених полімерних та неорганічних матеріалів проводили двома методами.

1. Методом *імпедансної спектроскопії* на спектрометрі AUTOLAB (EcoChem, Нідерланди) з програмним забезпеченням FRA, оснащеному термостатом. Аналізовані зразки товщиною 120-150 мм поміщали між двома Pt електродами діаметром 1 см із наступним прикладенням напруги в частотному діапазоні $10\text{--}10^5$ Гц. Величиною протонної провідності вважали значення $1/R_F$; R_F визначали із графіку Найквіста, як відсічку на осі дійсного (Z' проти Z'') [209]. Питому ПП розраховували за рівнянням:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S}, \quad (2.8)$$

де l – товщина зразка, мм; R – опір зразка, Ом; S – площа електродів, см^2 .

2. *У камері з контрольованою температурою та вологістю* за допомогою чотириточкового зонда (FuMaTech GmbH, Німеччина). Для вимірювання провідності використовували потенціостат Gamry Reference 600, в частотному діапазоні від 1 Гц до 100 кГц. Визначали опір мембран при частоті одержання мінімального уявного відгуку (фазовий кут, близький до нуля). Відносну вологість (ВВ) у відсіку для зразків розраховували за тиском насиченої водяної пари у резервуарі для води та у резервуарі для зразків при температурах та тиску навколишнього середовища (1013 гПа) за рівнянням:

$$BV = \frac{ТНВПР_{зразок}}{ТНВПР_{вода}} \times 100 \%, \quad (2.9)$$

де $ТНВПР_{зразок}$ і $ТНВПР_{вода}$ – тиск насиченої водяної пари у резервуарі для зразків при температурі зразка і у резервуарі для води при температурі води, відповідно [208]. Тривалість вимірювання при кожній температурі становить 2 години, після встановлення рівномаси при температурах дослідження $\approx 30-40$ хв.

2.4.6. Методика дослідження сорбційної здатності

Дослідження сорбційної здатності синтезованих матеріалів у процесі видалення важких металів проводили використовуючи водні розчини солей Со (II) та Ні (II) з вихідною концентрацією $2,5 \times 10^{-3}$ г/л. У плоскодонну колбу до вихідного розчину важкого металу кількістю 50 мл додавали синтезовану мембрану масою 150 мг. Усі експерименти проводили в умовах навколишнього середовища не використовуючи перемішування, рН вихідних розчинів (2, 5 і 6) коригували за допомогою 0,1Н НСІ і NaOH в незначних об'ємах. Проби розчину відбирали за визначені проміжки часу. Аналіз розчинів на вміст важких металів проводили за величиною оптичної густини розчину на довжині хвилі 516 нм для Кобальту та 395 нм для Нікелю із використанням спектрофотометра Spekol 11 (Carl Zeiss Jena, Німеччина). Вимір оптичної густини досліджуваного забарвленого розчину проводили стосовно розчину порівняння (нульового контрольного розчину).

Для зменшення впливу випадкових похибок та промахів на кінцеві результати кількість вимірювань становила 3 - 5. Статистичний аналіз масиву даних, одержаних експериментально різними методами дослідження, був проведений за допомогою пакетів програмного забезпечення для статистичного оброблення, а саме Origin, Excel та ін.

РОЗДІЛ 3

СИНТЕЗ ПОЛІМЕРНИХ ТА КРЕМНЕЗЕМНО/ПОЛІМЕРНИХ ПРОТОНОПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ, ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНЬОГО СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ

3.1. Синтез полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-МБА). Вплив співвідношення АМПС : АК та вмісту зшивального агента на структуру полімерів

Для забезпечення високого рівня протонної провідності у матеріал мембрани необхідно ввести іонні функціональні групи і сформувати канали для транспорту протонів. З цією метою ми пропонуємо синтез амфіфільних полімерів, які включають гідрофобні фрагменти, утворені вуглеводневими ланцюгами, і гідрофільні фрагменти, сформовані функціональними сульфогрупами, які є джерелом протонів.

Як мономер з протонодонорною групою вибрано 2-акриламід-2-метилпропансульфонову кислоту (АМПС), яка відома як гідрофільний мономер, що містить функціональну групу гідрофільної сульфонові кислоти та амідну групу. Частина АМПС замінено акриловою кислотою (АК) для покращення міжмолекулярної взаємодії.

Поліакрилонітрил володіє добрими механічними, термічними та плівкоутворюючими властивостями, оскільки завдяки сильній диполь-дипольній взаємодії між нітрильними групами полімерних ланцюгів у поліакрилонітрилі створюється додаткова сітка. Тому було вирішено АМПС кополімеризувати з функціональним мономером – акрилонітрилом (АН). Однак, експеримент показав, що при введенні поліакрилонітрилу у гідрогелевий кополімер не спостерігається підвищення міцності синтезованого матеріалу. Для вирішення цієї проблеми, акрилонітрил на стадії синтезу впроваджують у структуру.

Отже, роль акрилонітрилу – підтримати структурну і механічну стабільність і лімітувати здатність мембран до набрякання, у той час як акрилову кислоту (АК) та 2-акриламід-2-метилпропансульфонову кислоту (АМПС) – впроваджують, щоб забезпечити протонну провідність і утримання води. Система

ущільнюється зшивальним агентом *N,N'*-метилен(біс)акриламідом (МБА), який забезпечує тривимірну структуру матеріалу.

Усі вибрані нами мономері є комерційно доступними і порівняно недорогими, що є важливим для комерціалізації технології паливних елементів.

Вибір акрилових мономерів для синтезу протонопровідних полімерних мембран зумовлений їхньою здатністю утворювати гомогенізовані матеріали. УФ техніка є швидкісним і зручним способом полімеризації, а застосування УФ-затвердження дозволяє спростити процедуру синтезу і скоротити час отримання продукту. При цьому це не тільки простий та дешевий спосіб синтезу, а й екологічно безпечний, оскільки є дуже низький рівень забруднення навколишнього природного середовища (внаслідок низького споживання енергії та відсутності випарів органічних розчинників) не використовує агресивних речовин.

Під час УФ-ініційованої радикальної полімеризації систем утворюються зшиті кополімери статистичної структури (Рис. 3.1).

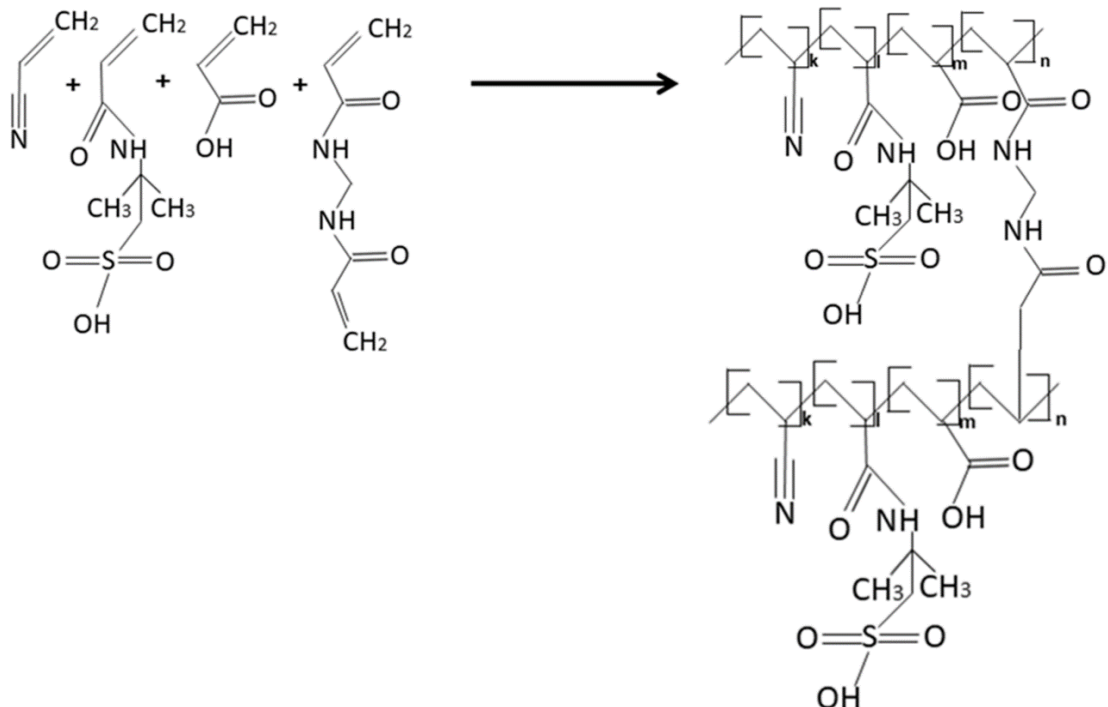


Рис. 3.1. Схема синтезу полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-МБА)

З метою отримання мембран з якомога вищим вмістом сульфогруп і у той же час забезпечення їх структурної однорідності та механічної стабільності необхідно було підібрати оптимальний склад суміші мономерів.

Склад вихідних композицій для синтезу полімерних протонопровідних матеріалів наведено у Табл. 3.1. Вміст мономера АН у полімері підтримували постійною (60 мас. %), тоді як співвідношення між мономерними ланками АК/АМПС варіювали. Мембрани типу НСА-612 синтезовано з різним вмістом агента структурування *N,N'*-метилен(біс)акриламідом (МБА) (1-3 мас. %). Всі мономерні композиції додатково містили 2,0 мас. % ДМПА від маси мономерів.

Таблиця 3.1

Склад вихідних композицій для синтезу протонопровідних матеріалів

Тип мембран	АН	АМПС	АК	МБА*
	Масова частка, %			
НСА-613	60	30	10	3
НСА-612		25	15	3
НСА-612А				2
НСА-612Б				1
НСА-622		20	20	3
НСА-621		15	25	

* від маси мономерів

Розрахована еквівалентна маса синтезованих зразків знаходиться в межах 724 – 1500 залежно від вмісту АМПС.

Для одержаних мембран визначили вміст гель-фракції (Табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Вміст гель-фракції у полімерних мембранах

Тип мембрани	НСА-613	НСА-612	НСА-612А	НСА-612Б	НСА-622	НСА-621
ГФ, (мас. %)	97,1±0,1	97,8±0,2	97,3±0,1	97,5±0,3	98,2±0,1	98,6±0,2

Високі значення вмісту гел-фракції для усіх зразків свідчать про проходження полімеризації до високих конверсій.

Для підтвердження хімічного складу полімерних матеріалів було застосовано метод ІЧ-спектроскопії. Отримані спектри (Рис. 3.2) демонструють характеристичні смуги поглинання, що походять від кополімеризованих мономерних ланок. В області $3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ є смуги валентних коливань груп $\nu(\text{OH})$ і валентних коливань груп $\nu(\text{NH})$, що утворюють сильні водневі зв'язки. Спостерігаються характеристичні смуги поглинання при 2936 та 1452 см^{-1} , що відповідають валентним та деформаційним коливанням груп $-\text{CH}_2$. Смуга при 2242 см^{-1} характеризує валентне коливання (розтягування) групи $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. Саме цю смугу було вибрано як внутрішній стандарт спектрів для аналізу даного типу мембран, оскільки вміст мономера АН у зразках становить 60 мас. %. У зразках спостерігається характеристична смуга при 1724 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням карбоксильних груп $\nu(\text{C}=\text{O})$. Смуги груп Амід І та Амід ІІ спостерігаються при 1646 та 1548 см^{-1} , відповідно [214].

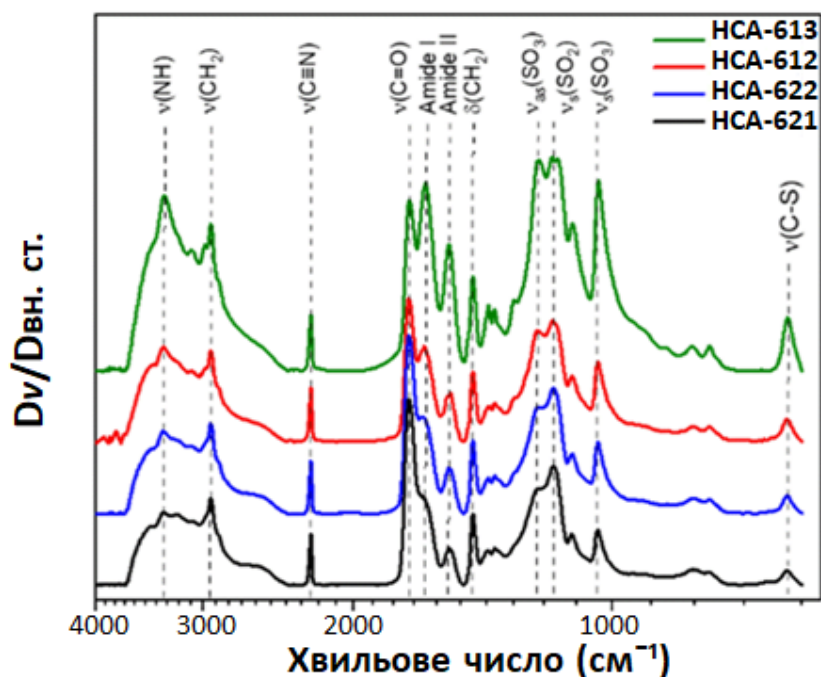


Рис. 3.2. ІЧ-спектри полімерних мембран з різним співвідношенням мономерних ланок АМПС : АК
(ІЧ-спектри зміщені вздовж осі Y для кращої видимості)

Нарешті, смуги, що спостерігаються при 1035 см^{-1} та 1214 см^{-1} , можна віднести до симетричної та асиметричної коливальної вібрації груп $-\text{SO}_3$. Смуги поглинання при 622 см^{-1} та 1174 см^{-1} приписують до валентних коливань $\nu(\text{CS})$ та симетричних валентних коливань $\nu(\text{SO}_2)$ [215]. Слід зазначити, що смуга близько 1174 см^{-1} сильно перекривається з інтенсивним діапазоном вібрації розтягування $\nu(\text{C-O-C})$ акрилової кислоти.

При підвищенні вмісту сульфокислоти від 15 до 30 мас. % (HCA-621 – HCA-613) збільшувалася інтенсивність піків валентних коливань груп $\nu(\text{NH})$, симетричних і асиметричних $\nu(\text{SO}_3)$, $\nu(\text{SO}_2)$ та $\nu(\text{CS})$. Варто також зазначити, що зменшувалася інтенсивність характеристичної смуги карбоксильних груп, що також, очевидно, пов'язано із зменшенням вмісту акрилової кислоти від 25 до 10 мас. % у мономерних ланках полімерних мембран. А смуги групи Амід І стали чіткішими, тоді як у зразку HCA-621 вони представлені лише як плече.

Морфологія матеріалів має вплив на теплові, механічні та протонопровідні властивості. Результати морфологічних досліджень отриманих полімерних мембран наведені на Рис. 3.3.

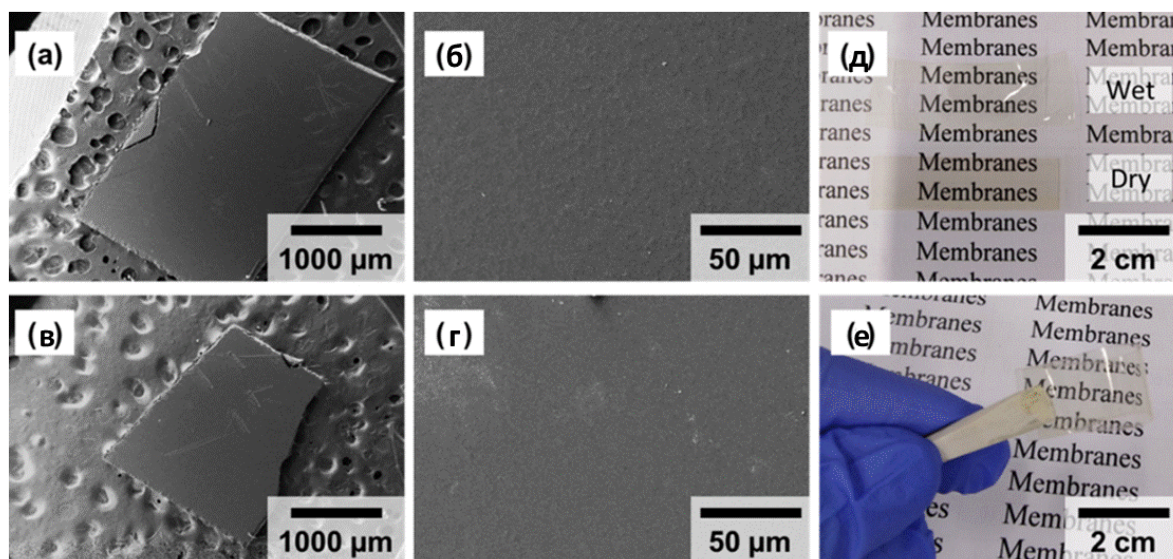


Рис. 3.3. СЕМ-зображення: (а-г) верхньої та нижньої поверхонь мембрани HCA-613 при двох різних збільшеннях; д) HCA-612 в сухому та мокрому стані (після замочування у дистильованій воді протягом 24 год.); е) HCA-613

Усі синтезовані матеріали даної серії були тонкими ($\approx 120\text{-}160$ мкм), оптично прозорими по всій площині зразка, гнучкими та могли бути легко розрізані на будь-які необхідні розміри і форми або зігнуті пінцетом (Рис. 3.3 е)).

СЕМ-зображення поперечних перерізів синтезованих полімерних мембран різного складу демонструють, що мембрани структурно однорідні по всій товщині, без будь-яких макроскопічних включень або ознак можливої неоднорідності поділу фаз (Рис. 3.4 (а-г)).

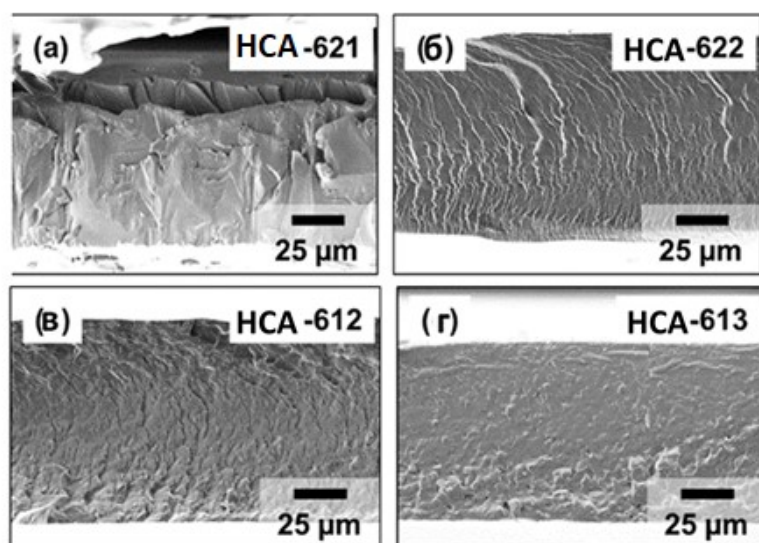


Рис. 3.4. СЕМ-зображення поперечного перерізу полімерних мембран із різними фракціями АМПС та АК

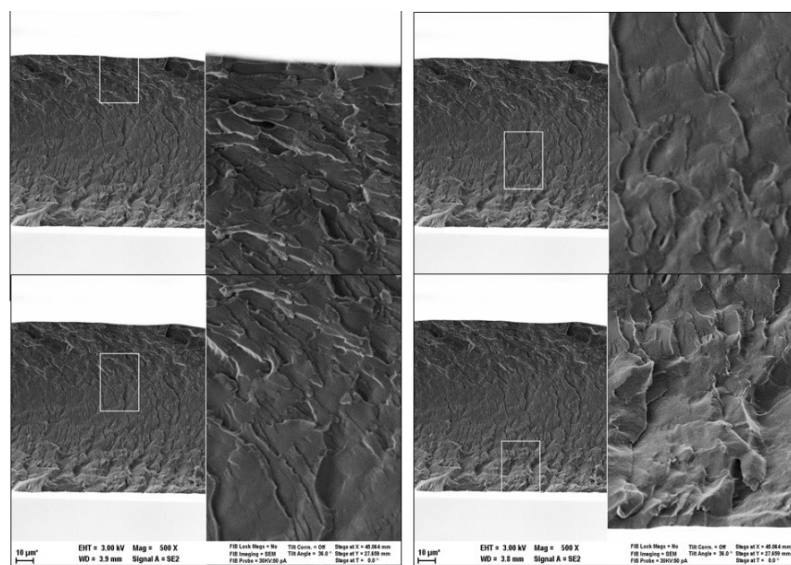


Рис. 3.5. СЕМ-зображення поперечного перерізу зразка HCA-612

СЕМ-знімки різних частин перерізу мембрани НСА-612 (Рис. 3.5) також вказують на однорідну та компактну морфологію без поділу фаз або порожнин.

Елементний мікроаналіз (картографування) поперечного перерізу мембрани НСА-622 виявив однорідний розподіл Карбону, Нітрогену, Сульфуру та Оксигену, що вказує, таким чином, на рівномірний розподіл полімеризованих мономерних ланок акрилонітрилу, 2-акриламід-2-пропансульфонової та акрилової кислот по всій товщині синтезованої полімерної мембрани (Рис. 3.6).

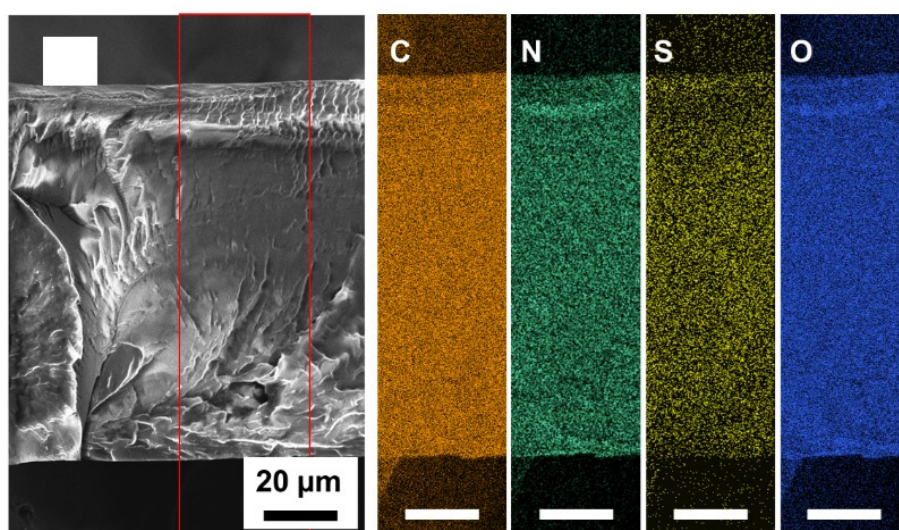


Рис. 3.6. Елементні карти розподілу C, N, S, та O по товщині мембрани НСА-622.

Смужка шкали на елементних картах ЕДС – 20 мкм

Отже, результати ІЧ-спектроскопії, СЕМ і ЕДС свідчать про успішний синтез полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-МБА). Полімерні мембрани з різним співвідношенням АМПС : АК виявились подібними за структурою.

3.2. Синтез кремнеземно/полімерних мембран із використанням золь-гель прекурсорів МАПТМС і ТЕОС

Для отримання неорганічних/полімерних мембран ми застосовували золь-гель процес, оскільки це найзручніша процедура включення неорганічної фази в органічну матрицю у “м’яких” умовах реакції. Як прекурсори золь-гель процесу були вибрані алкоксилани – тетраетоксисилан (ТЕОС) і 3-метакрилкосипропілтриметоксисилан (МАПТМС). Впровадження ТЕОС

забезпечує формування мережі Si–O–Si у структурі композитного матеріалу. Акриловий силосан (МАПТМС), крім груп –SiOCH₃, містить подвійний зв’язок, здатний реагувати з подвійними зв’язками акрилових мономерів, вбудовуючись в полімерний ланцюг.

Золь-гель процес згаданих прекурсорів відбувався *in situ* паралельно з процесом УФ-ініційованої полімеризації суміші акрилових мономерів, у результаті чого формувалася спільна кремнеземно/полімерна сітка, яка додатково зшивалась агентом структурування [168].

За класифікацією Санчеса К. та ін. [131] синтезовані нами гібриди відносяться до II класу неорганічних матеріалів, оскільки між неорганічною та органічною компонентами існують ковалентні і водневі зв’язки, а також є ефективне упакування функціоналізованих груп, що дозволяє отримати однорідний матеріал.

3.2.1. Дослідження впливу різних чинників на реологічну поведінку золь-гель систем на основі прекурсорів ТЕОС і МАПТМС

Для успішного синтезу гібридних неорганічних протонопровідних мембран необхідно було дослідити вплив різних чинників на реологічну поведінку золь-гель систем на основі ТЕОС і МАПТМС. Адже відомо, що перебіг хімічних реакцій і умови експерименту (концентрація, температура, природа прекурсора) суттєвим чином впливають на структурні, морфологічні та інші характеристики кінцевого продукту.

Золь-гель перетворення включає низку реакцій гідролізу та конденсації алкоксисиланів як прекурсорів утворення неорганічного домену. У результаті золь-гель процесу алкоксисилани ТЕОС і МАПТМС гідролізуються, надалі проходить поліконденсація утворених продуктів, які вступають у реакції з вихідними речовинами, а також між собою. При цьому утворюються силосанові зв’язки (–Si–O–Si–) і з наночастинок золю – продуктів поліконденсації алкоксисиланів – формується кремнекисневий каркас. Всі ці процеси, які проходять паралельно, спричиняють зростання в’язкості золь-гель системи [216].

При золь-гелевому процесі відбувається процес структурних змін систем в результаті утворення і росту фрактальних агрегатів. У точці гелеутворення сусідні кластери утворюють єдину 3D сітку. Точка гелеутворення відповідає порогу перколяції. У цей момент золь застигає, втрачаючи рухливість, і у всьому об'ємі золю формується один кластер, внаслідок чого золь перетворюється в гель.

При певних концентраціях та конформаційному розмірі макромолекул їхні конформаційні об'єми перекриваються – настає точка перколяції. Оскільки при цьому має місце різке збільшення в'язкості золь-гель системи, то точку перколяції можна визначити за кривою зміни в'язкості системи в часі [207].

Динаміка в'язкості золь-гель систем досліджувалась при великих кутових швидкостях обертання робочого циліндра ($\omega = 4,05$ об/с). Одержано залежності в'язкості золь-гель систем п'яти різних складів (Табл. 3.3) від температури, від вмісту прекурсорів та від вмісту каталізатора золь-гель перетворення – ортофосфатної кислоти. Виміряні залежності представлено на Рис. 3.7-3.8.

Таблиця 3.3

Склад золь-гель систем (моль)

Система	ТЕОС/ МАПТМС	ТЕОС	МАПТМС	C ₂ H ₅ ОН	H ₂ O	H ₃ PO ₄
ЗГС1	1/0	1,00	-	4,00	4,00	1,20
ЗГС2	3/1	0,75	0,25	4,00	4,00	1,20
ЗГС3	2/1	0,67	0,33	4,00	4,00	1,20
ЗГС4	1/1	0,50	0,50	4,00	4,00	1,20
ЗГС5	1/3	0,25	0,75	4,00	4,00	1,20
ЗГС6	0/1	-	1,00	4,00	4,00	1,20
ЗГС7	1/0	1,00	-	4,00	4,00	1,80
ЗГС8	3/1	0,75	0,25	4,00	4,00	1,80

Усі одержані залежності зміни в'язкості золь-гелевої системи в часі складаються з двох ділянок: перша ділянка фіксує поступове збільшення

в'язкості, а друга – дуже різке зростання. У час, що відповідає першим ділянкам, у золь-гель системі відбуваються процеси гідролізу прекурсорів і поліконденсації продуктів гідролізу. У час, що відповідає другій ділянці, макромолекули агрегують, утворюючи гель.

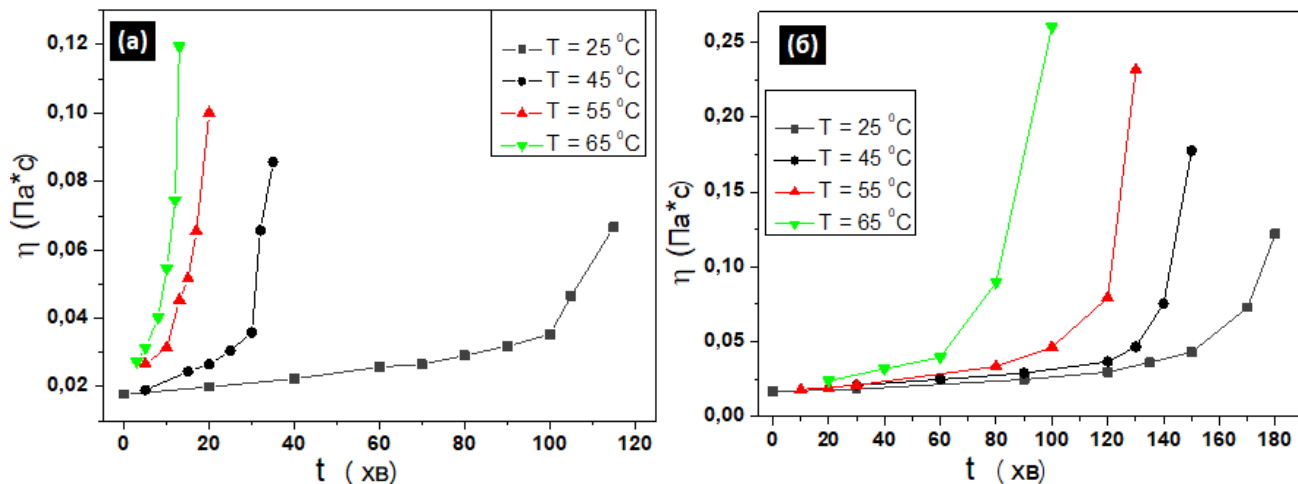


Рис. 3.7. Зміна в'язкості систем в часі за різних температур: а) ЗГС1; б) ЗГС2

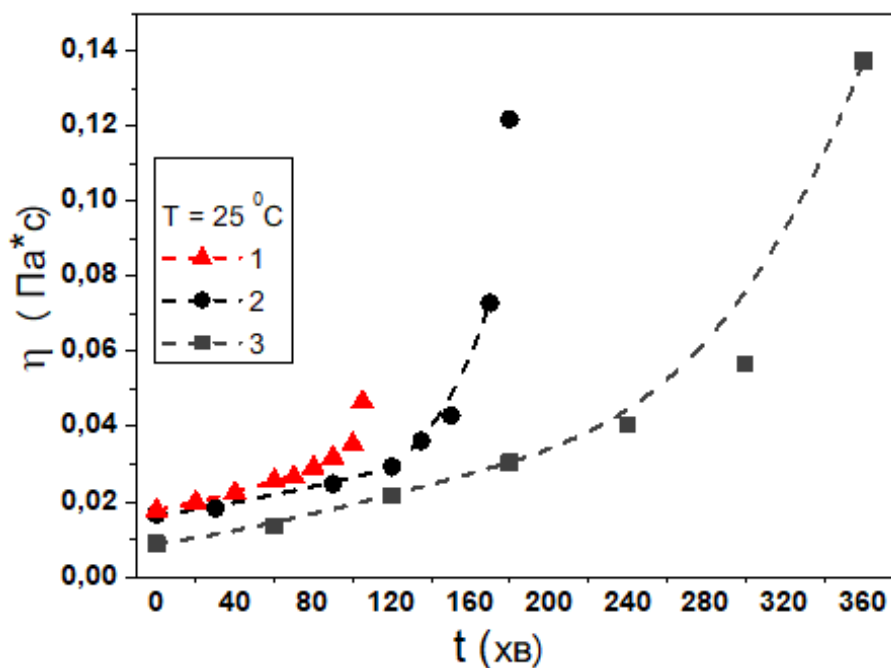


Рис. 3.8. Зміна в'язкості в часі систем з різним вмістом ТЕОС та МАПТМС:

1 – ЗГС1; 2 – ЗГС2; 3 – ЗГС3

При досягненні порогу перколяції починають перекриватися конформаційні об'єми макромолекул [217]. Час досягнення точки перколяції (Табл. 3.4) t_n визначили, лінеаризуючи графіки залежності в'язкості від часу.

Час досягнення порогу перколяції золь-гель систем

Система	Темп., °C	Час, хв	Система	Темп., °C	Час, хв
ЗГС1	25	100	ЗГС2	25	150
	45	30		45	130
	55	17		55	100
	65	12		65	80
ЗГС4	25	10	ЗГС8	25	120
	45	7		45	80

Аналізуючи одержані дані, можна зробити висновок про значний вплив складу золь-гель системи на швидкість гелеутворення. Варіюючи концентрацію МАПТМС, можна регулювати кількість силанольних груп, які беруть участь у золь-гель процесі. Додавання МАПТМС до ТЕОС у співвідношенні 1 : 3 приводить до збільшення часу досягнення порогу перколяції із 100 хв. до 150 хв. (в 1,5 раза), а при співвідношенні 1 : 2 – до 360 хв. (в 3,3 раза). Це можна пояснити з одного боку меншою функційністю МАПТМС порівняно з ТЕОС (три метоксигрупи у молекулі МАПТМС, чотири етоксигрупи у молекулі ТЕОС), а з другого боку стеричними ефектами, оскільки велика метакрилоксипропільна група перешкоджає взаємодії молекул в розчині і тим самим сповільнює реакції.

У роботі [216] дослідили, що золь-гель перетворення МАПТМС відбувалося паралельно з радикальною полімеризацією цього прекурсора. Було встановлено, що ступінь полімеризації впливає на гідроліз МАПТМС – збільшення довжини вуглецевого ланцюга утворюваних макромолекул зменшує гідроліз, що також підтверджує присутність стеричного фактора у випадку використання даного прекурсора.

Каталізатор золь-гель процесу – ортофосфорна кислота – проявляє помітний вплив на характеристичний час t_n досягнення перколяційної точки у даних системах. Так, при збільшенні вмісту каталізатора (X) у системі МАПТМС:ТЕОС:C₂H₅ОН:H₃PO₄:H₂O = 0,25 : 0,75 : 4 : X : 4 моль із 1,2 моль до

1,8 моль за температури 45°C час t_n зменшується із 150 хв. до 120 хв. Це свідчить про каталітичний характер реакцій гідролізу та поліконденсації. Швидкість цих процесів визначає розмір і концентрацію макромолекул, що впливає на швидкість гелеутворення в цілому.

Фото золь-гель систем при різних співвідношеннях алкоксиланових прекурсорів МАПТМС та ТЕОС представлено на Рис. 3.9, а СЕМ-зображення – на Рис. 3.10. Як можна спостерігати візуально, то найкращим є зразок із мольним співвідношенням ТЕОС : МАПТМС = 0,75 : 0,25 (3 : 1). Бо, введення більшої кількості МАПТМС у золь-гель систему викликає помутніння розчину і утворення менш рівномірної структури гелю.

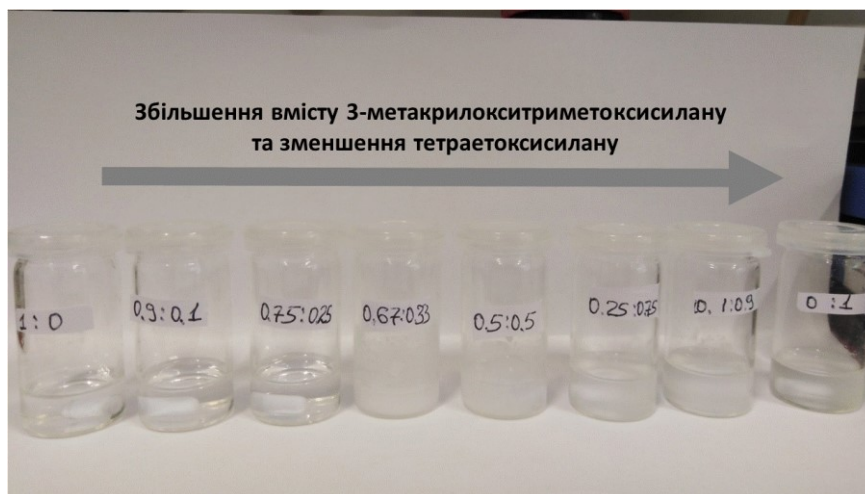


Рис. 3.9. Фото ЗГС із різним вмістом прекурсорів

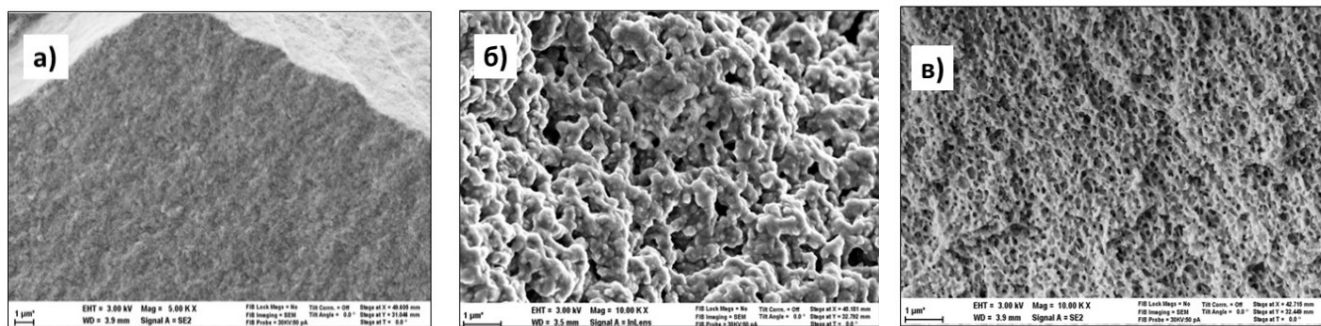


Рис. 3.10. СЕМ-зображення золь-гель зразків: а) ЗГС1; б) ЗГС6; в) ЗГС2

Динаміка зміни в'язкості досліджуваних золь-гель систем у значній мірі залежить від температури. Для порівняння візьмемо температурні залежності часу

гелеутворення в інтервалі температур 25 – 65°C для двох систем: ЗГС2 і ЗГС1. Як бачимо, у першому випадку час t_n змінився від 150 хв. до 80 хв. (в 1,9 раза), а в другому випадку – із 100 хв. до 12 хв. (у 7,7 раза).

Отже, суттєва зміна швидкості реакцій гідролізу прекурсорів і поліконденсації продуктів гідролізу від температури зумовлює відповідну температурну залежність часу досягнення порогу перколяції в системі. Той факт, що гелеутворення представляє тривалість поліконденсації, дозволяє використати час гелеутворення як зворотню швидкість реакції. Таким чином, рівняння Арреніуса для часу гелеутворення може бути записане наступним чином:

$$\ln(1/t_n) = A \exp(-E_a / RT), \quad (3.1)$$

де E_a – енергія активації процесу гелеутворення.

Ця методика була використана багатьма дослідниками для визначення енергії активації гелеутворення у системах ТЕОС. Енергія активації процесу гелеутворення змінюється в межах від 40 до 70 кДж/моль (9,5-16,7 ккал/моль) залежно від різних чинників [23]. Температурну залежність часу гелеутворення в золь-гель системах у координатах рівняння Арреніуса наведено на Рис. 3.11.

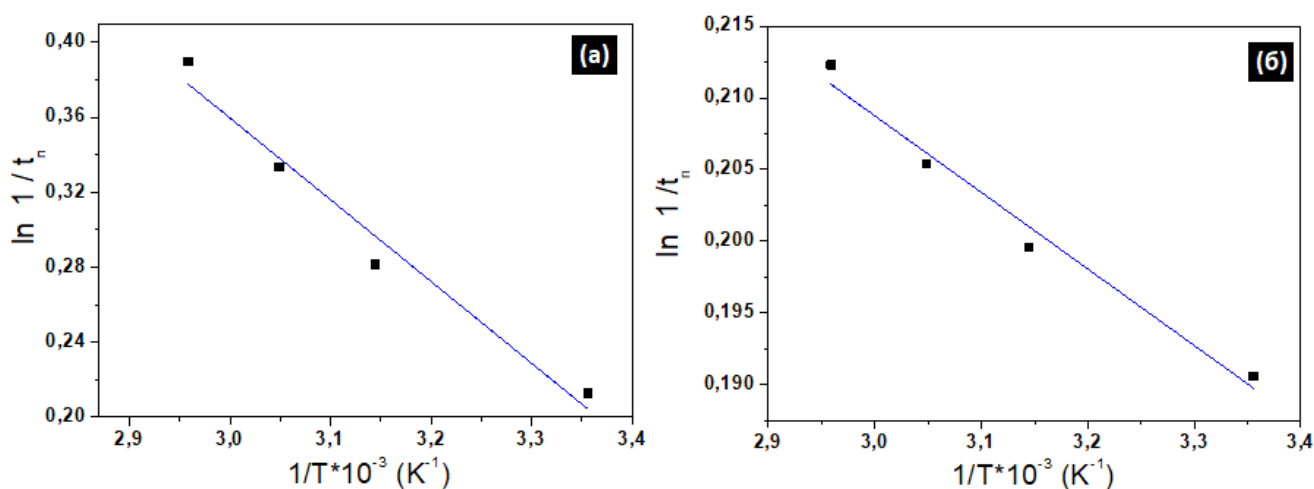


Рис. 3.11. Температурна залежність часу гелеутворення в золь-гель системах:

а) ЗГС1; б) ЗГС2 у координатах рівняння Арреніуса

Визначена експериментально енергія активації процесу гелеутворення складає 56,9 кДж/моль для системи ЗГС2 і 25,5 кДж/моль для системи ЗГС1. Ця енергія активації не може бути віднесена до конкретної реакції, оскільки

гелеутворення залежить складним чином від швидкості гідролізу, конденсації алкоксисилану та дифузії кластерів. Тим не менше, вона характеризує процес в цілому.

Отож, дослідження в'язкості золь-гель систем різного складу на основі прекурсорів ТЕОС і МАПТМС дозволило встановити вплив температури, складу системи, концентрації каталізатора на час досягнення перколяційної точки, коли відбувається гелеутворення. Встановлено, що заміна частини ТЕОС на МАПТМС сповільнює процес гелеутворення. Ці результати дали можливість підібрати відповідне співвідношення прекурсорів і умови проведення золь-гель перетворення для синтезу неорганічних/органічних композитів.

Золь-гель систему необхідно ввести у суміш мономерів до початку гелеутворення для досягнення гомогенізації всієї полімеризаційної композиції, тому визначення часу досягнення перколяційної точки у ЗГС дозволило встановити час введення золь-гелевої реакційної суміші.

З практичних міркувань для синтезу неорганічних/органічних мембран було вибрано золь-гель системи - ЗГС2 з часом гелеутворення 150 хв.

3.2.2. Вплив співвідношення прекурсорів ТЕОС і МАПТМС на морфологію гібридних мембран

Щоб визначити, яке співвідношення золь-гель прекурсорів є оптимальним для синтезу гібридних кременеземно/полімерних мембран, було синтезовано мембрани при фіксованому мономерному складі та масовій частці золь-гелевого компонента 50 мас. %, тоді як молярне співвідношення кремневмісних прекурсорів ТЕОС : МАПТМС у золь-гелевій системі систематично змінювалось (Табл. 3.5). Так, для підтримання найбільшого вмісту сульфогруп синтез гібридних мембран проведено із застосуванням співвідношення мономерів, як у випадку полімерного зразка НСА-613 (див. Табл. 3.1). Вміст фотоініціатора ДМПА у кремневмісних гібридних мембранах складав 2 мас. % від маси мономерів. Схему одержання кременеземно/органічних гібридних мембран зображено на Рис. 3.12.

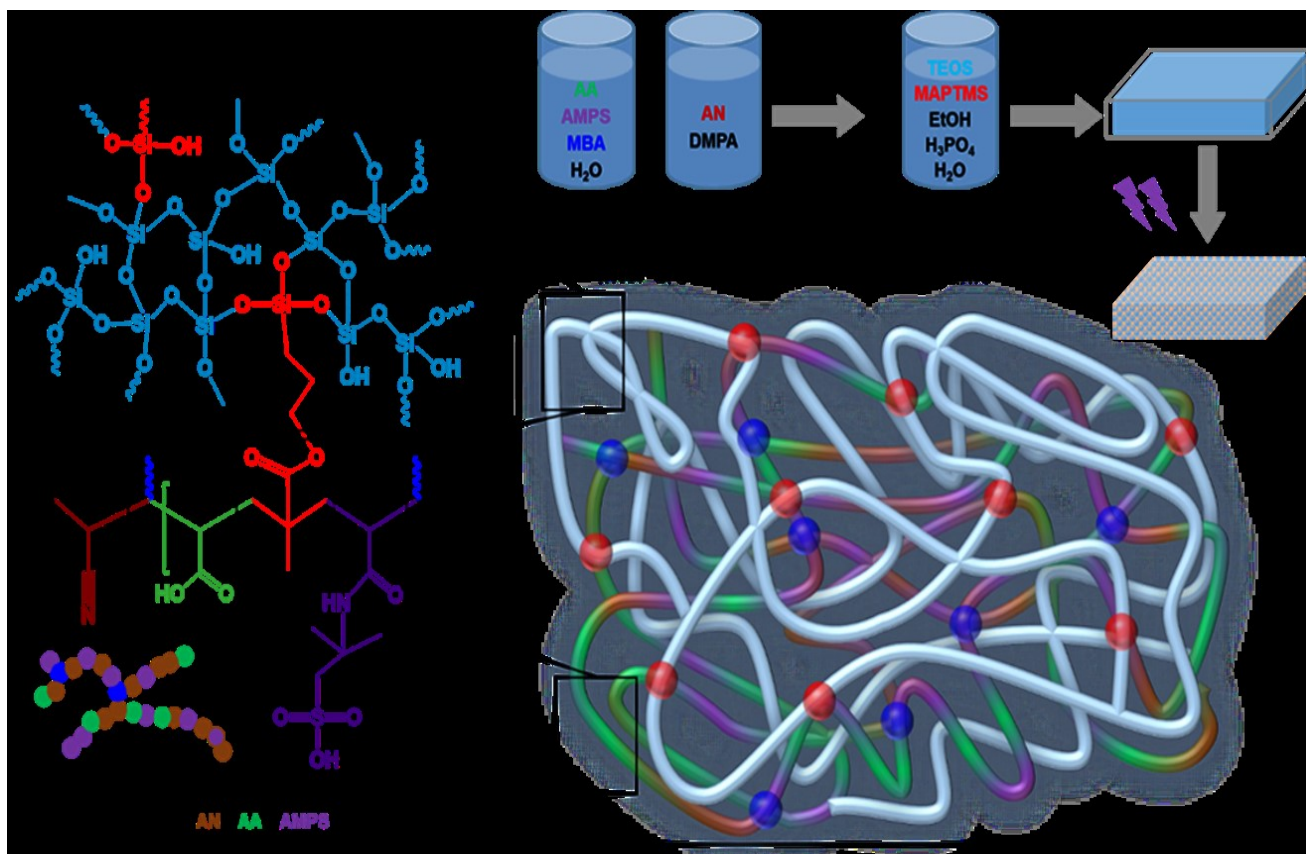


Рис. 3.12. Схема одержання кремнеземно/органічних гібридних мембран з ковалентно зшитими неорганічною і полімерною фазами

Таблиця 3.5

Композиції мономерних сумішей та ЗГС при різних співвідношеннях
ТЕОС : МАПТМС для синтезу гібридних мембран

Зразки	АН	АК	АМПС	МБА*	ЗГС*	ТЕОС	МАПТМС
	Масова частка, %					Мольне співвідношення	
НСА-613-ЗГС1	60	10	30	3	50	1	0
НСА-613-ЗГС2						3	1
НСА-613-ЗГС3						2	1
НСА-613-ЗГС4						1	1
НСА-613-ЗГС5						1	3
НСА-613-ЗГС6						0	1

*від маси мономерів

Визначений вміст гелі-фракції гібридних кремневмісних матеріалів наведений у Табл. 3.6 та підтверджує успішний процес синтезу. Незначно менший вміст гелі-фракції у мембрані НСА-613-ЗГС1 може свідчити про часткове вимивання кремнезему.

Таблиця 3.6

Вміст гелі-фракції у кополімерах

Тип мембрани	НСА-613-ЗГС1	НСА-613-ЗГС2	НСА-613-ЗГС3	НСА-613-ЗГС4	НСА-613-ЗГС5	НСА-613-ЗГС6
ГФ, (мас.%)	93,7±0,3	96,4±0,1	97,4±0,2	97,6±0,1	97,8±0,1	98,4±0,2

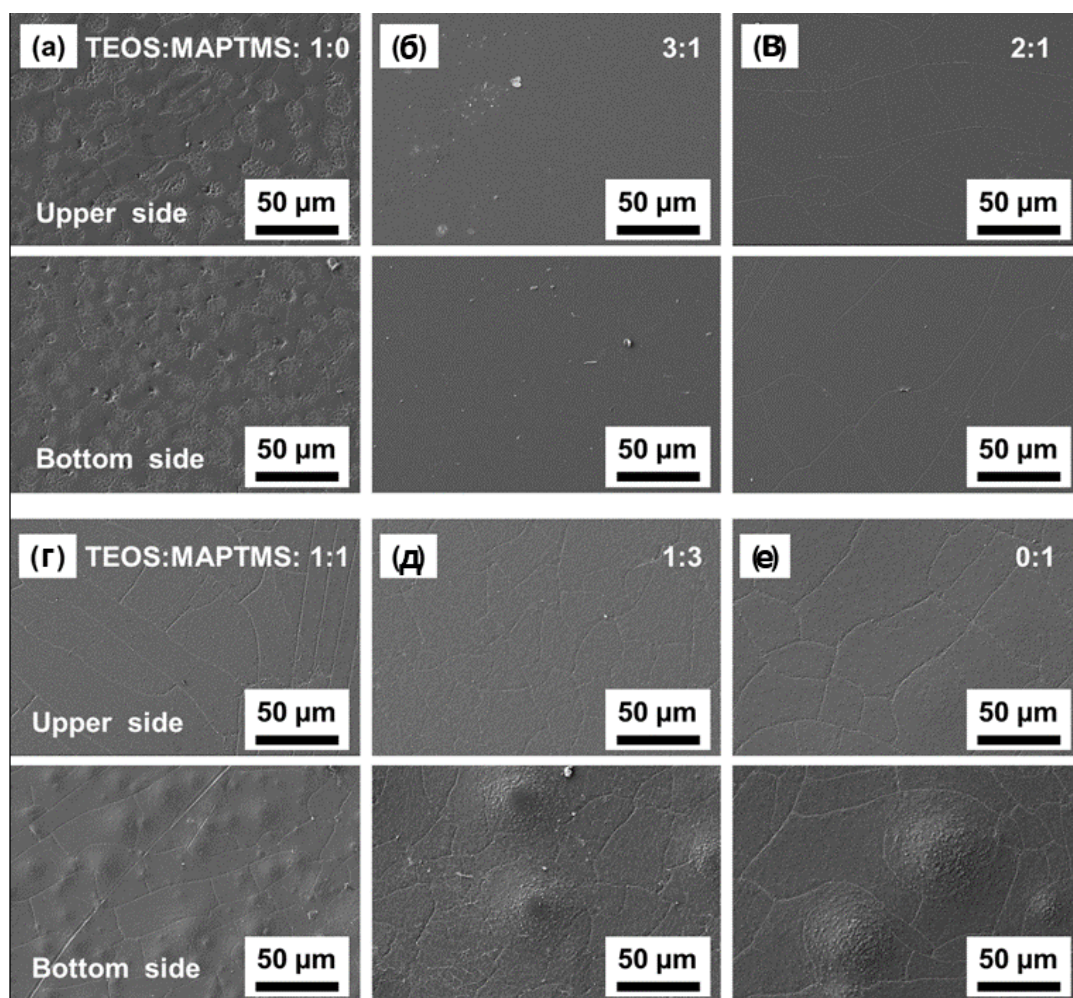
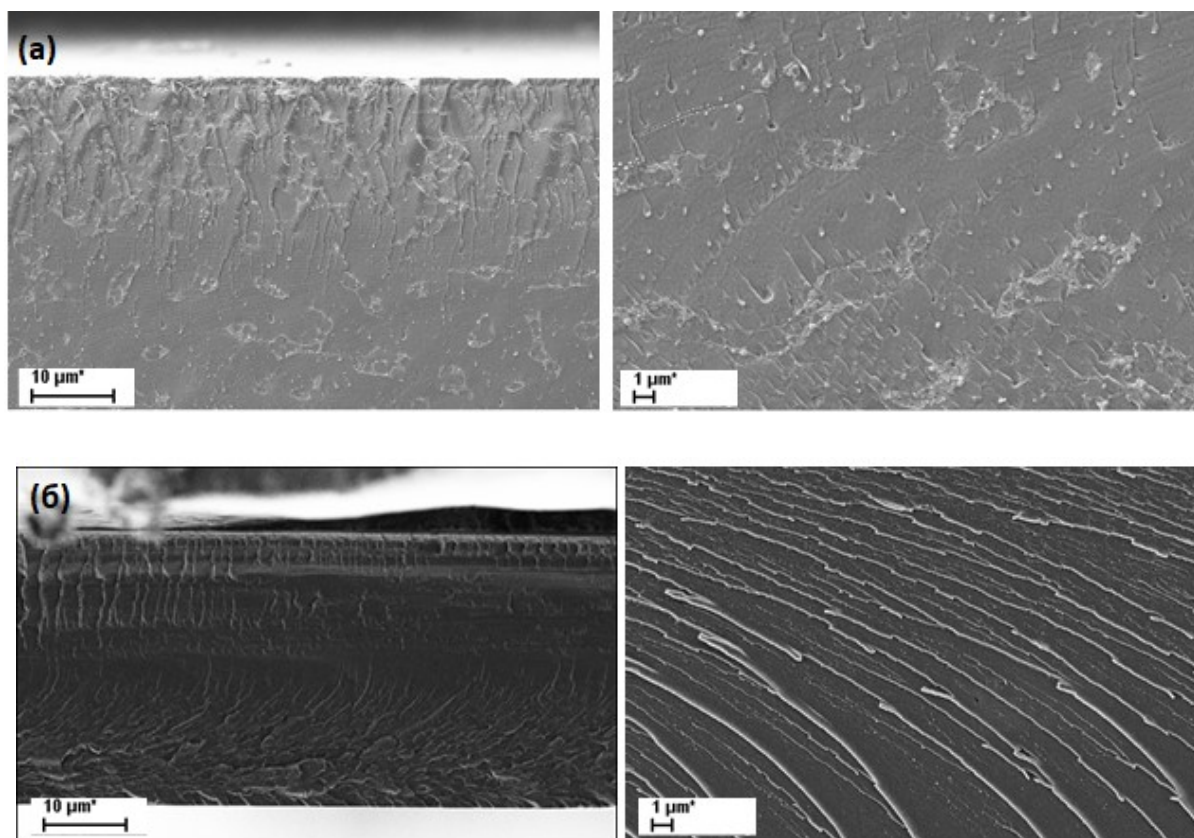


Рис. 3.13. СЕМ-зображення верхньої та нижньої поверхонь гібридних мембран з різними співвідношеннями ТЕОС : МАПТМС у ЗГС
(Відповідні мольні співвідношення вказані для кожної пари зразків)

На Рис. 3.13 представлено СЕМ-зображення верхньої та нижньої поверхонь неорганічних/органічних гібридних мембран, синтезованих при різних співвідношеннях кремнемісних прекурсорів ТЕОС : МАПТМС у золь-гель системі. Як бачимо, хімічний склад прекурсора ЗГС суттєво впливає на морфологію поверхні гібридних мембран. Мембрани, синтезовані з використанням лише ТЕОС, є морфологічно неоднорідними і мають острівцеподібні включення з обох боків (Рис. 3.13 а)). На відміну від цього, мембрани, синтезовані із застосуванням суміші ТЕОС та МАПТМС з молярними співвідношеннями 3:1 та 2:1, не мають таких включень і є однорідними з обох сторін (Рис. 3.13 б), в)). Ці спостереження чітко вказують на те, що присутність МАПТМС в золь-гелевій реакційній суміші сприяє однорідності мембранної структури, що забезпечується ковалентними зв'язками між полімерною та кремнеземною мережами.

Однак, подальше збільшення фракції МАПТМС в реакційній суміші призвело до утворення сферичних включень, які переважно видно на одній стороні мембрани (Рис. 3.13 г)-е)).



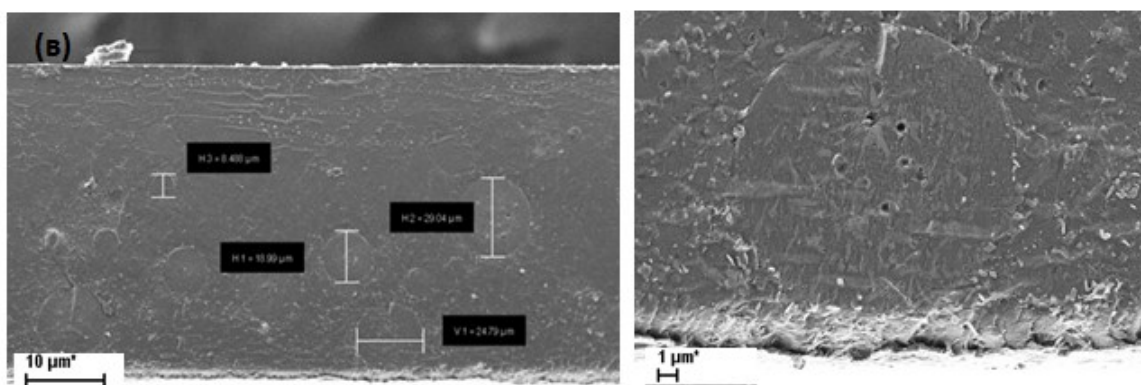


Рис. 3.14. СЕМ-зображення поперечного перерізу мембран типу:
а) HSA-613-3GC1, б) HSA-613-3GC2, в) HSA-613-3GC6

СЕМ-мікрофотографії гібридних мембран у поперечному перерізі з різним мольним співвідношенням ТЕОС : МАПТМС та відповідні елементні карти ЕДР Карбону, Нітрогену, Сульфуру, Оксигену, Силіцію представлено на Рис. 3.14 і 3.15.

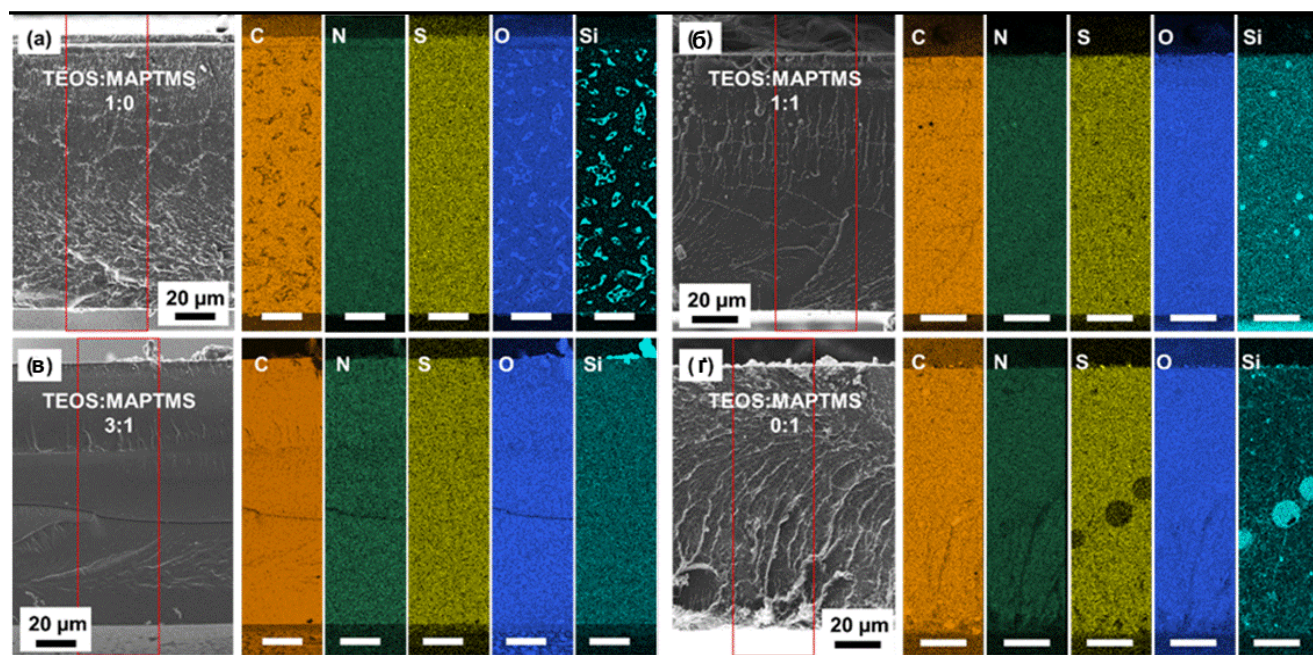


Рис. 3.15. Зображення СЕМ поперечного перерізу та елементні карти ЕДР С, N, S, O та Si, отримані для мембран з різним мольним співвідношенням ТЕОС:МАПТМС (смуги шкал на картах ЕДР відповідають 20 мкм)

СЕМ-зображення поперечного перерізу мембран виявило ті самі морфологічні особливості, що і на поверхнях мембрани. Отже, отримані дані

дозволяють зробити висновок про те, що у випадку мембран на основі ТЕОС розподіл елементів у мембрані був неоднорідним і виявив наявність багатих Силіцієм включень – самосконденсованих частинок кремнезему та/або агрегатів частинок неправильної форми (Рис. 3.14 а), 3.15 а)). Ці частинки не були ковалентно пов'язані з полімерною частиною, їх можна вимивати з поверхні, наприклад, обробкою мембрани ацетоном (Рис. 3.16).

Коли для приготування золь-гелевого компонента використовували суміш ТЕОС і МАПТМС у мольному співвідношенні 3:1, то виявляли однорідний розподіл усіх елементів по всій товщині мембрани (Рис. 3.14 б), 3.15 в)). Подібні результати також були отримані для гібридних мембран, приготованих із молярним співвідношенням ТЕОС : МАПТМС = 2 : 1. Однак, збільшення частки МАПТМС до 50 мас. % і вище призвело до утворень круглої форми з високим вмістом Силіцію (Рис. 3.15 б)).

Нарешті, мембрани, приготовані з додаванням ЗГС на основі МАПТМС, також були представлені багатими Силіцієвими включеннями більшого розміру (Рис. 3.14 в), 3.15 г)). Примітно, що діаметр цих сферичних включень збільшувався із збільшенням частки МАПТМС у золь-гель системі. Кругла форма цих включень та їх переважне розташування на одній стороні мембрани свідчать про те, що у реакційних сумішах з великим вмістом МАПТМС відбувається фазовий поділ на етапі полімеризації. Хоча нерозчинний у воді МАПТМС може бути солюбілізований у водно-спиртових золь-гелевих композиціях, реакції його гідролізу та конденсації повільні [218]. Це може призвести до часткового відокремлення МАПТМС та утворення сферичних включень всередині мембрани. Такі включення осідають на нижній стороні мембрани, що пояснює різний вигляд СЕМ-зображень верхньої та нижньої поверхні мембрани.

На Рис. 3.16 подано СЕМ-зображення поперечного перерізу одержаних мембран з різним мольним співвідношенням ТЕОС : МАПТМС після обробки ацетоном. Мембрани замочували на 48 год. в ацетоні, ретельно промивали, а потім сушили при 50°C у вакуумній печі протягом ночі. Перед візуалізацією СЕМ зразки покривали вуглецевим шаром (≈ 20 нм). Білі стрілки на СЕМ-зображеннях

вказують на порожнини, що утворилися у мембрані НСА-613-ЗГС1, очевидно, внаслідок вимивання слабозв'язаних частинок кремнезему.

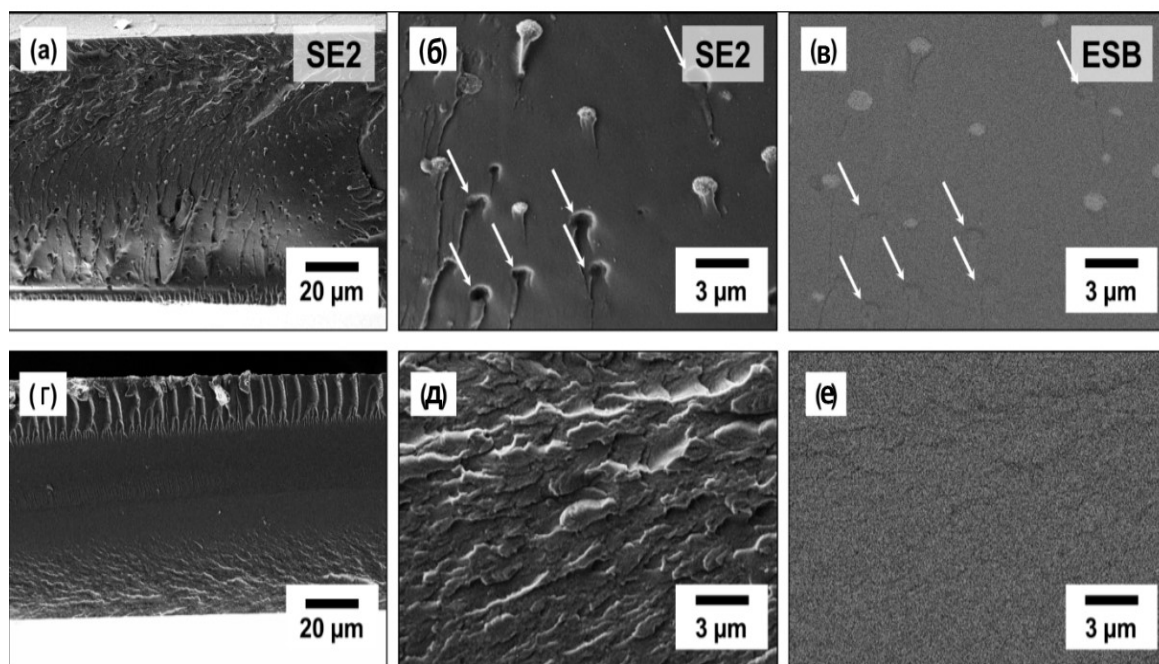


Рис. 3.16. СЕМ-зображення поперечного перерізу гібридних мембран (а-в) НСА-613-ЗГС1 та (г-е) НСА-613-ЗГС2 після обробки ацетоном (SE2 – режим вторинних електронів, ESB – режим відбитих електронів).

На наведених СЕМ зображеннях спостерігається суттєва відмінність між мембранами. У випадку НСА-613-ЗГС1 (ЗГС із використанням лише ТЕОС) утворюються домени кремнезему розміром до 1 мкм рівномірно розподілені по зразку та спостерігається значна полідисперсність гетерофази. Для мембрани НСА-613-ЗГС2 полідисперсність суттєво менша. Утворені домени кремнезему мають основний розмір 0,1 - 0,25 мкм. Такий результат можна пояснити наявністю у зразку НСА-613-ЗГС2 ЗГС із використанням двох прекурсорів ТЕОС та МАПТМС, оскільки МАПТМС є прекурсором-компатибілізатором. Завдяки присутності в МАПТМС кратного зв'язку і 3-метоксианових груп відбувається компатибілізація у процесі формування гібридного матеріалу, а між неорганічною та органічною сітками відбувається ковалентне зшивання. В результаті утворення компатибілізуючого шару суттєво збільшується спроможність системи стабілізувати дисперсну фазу.

3.2.3. Вплив вмісту золь-гелевої фракції на морфологію гібридних кремнеземно/полімерних мембран

З метою дослідження впливу кремневмісних прекурсорів: тетраетоксисилану (ТЕОС) і 3-метакрилкоксипропілтриметоксисилану (МАПТМС) на властивості досліджуваного протонопровідного матеріалу було синтезовано серію кремнеземно/полімерних гібридних мембран (Табл. 3.7), варіюючи частки золь-гелевого компонента (0-10-20-30-40-50 мас. %) та підтримуючи склад мономерної суміші таким, як у випадку мембрани НСА-613, та молярне співвідношення ТЕОС : МАПТМС = 3:1 (ЗГС2) у всіх зразках (див. Табл. 3.3). Цей мономерний склад та співвідношення ТЕОС : МАПТМС були обрані відповідно до найвищих значень сульфовмісного мономера та найкращої однорідності мембран по товщині.

Вміст фотоініціатора 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-ону становив 2 мас. % від маси мономерів. *N,N'*-метилєнбісакриламід використано як агент структурування, разом з тим він входить в основний ланцюг полімера.

Таблиця 3.7

Склад вихідних композицій для синтезу гібридних мембран

Тип мембран	АН	АМПС	АК	МБА*	ЗГС*
	Масова частка, %				
НСА-613	60	30	10	3	-
НСА-613-ЗГС2-10					10
НСА-613-ЗГС2-20					20
НСА-613-ЗГС2-30					30
НСА-613-ЗГС2-40					40
НСА-613-ЗГС2-50					50

*від маси мономерів

Хімічний склад одержаних кремнеземно/полімерних мембран підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Для аналізу та порівняння даних було проведено

корекцію базових ліній та нормування спектрів щодо смуги валентних коливань нітрильної групи (2243 см^{-1} , метод внутрішнього стандарту).

Аналіз даних ІЧ-спектроскопії гібридних мембран дозволив виявити характеристичні смуги, що походять від кополімеризованих мономерів та деякі додаткові піки, які виникли внаслідок введення у зразки золь-гель системи (Рис. 3.17). Спектри демонструють смугу поглинання коливань $\nu(\text{SiO})$, яка виглядає як плече при 1000 см^{-1} [218, 219]. Із збільшенням вмісту ЗГС2 у реакційній суміші (10 - 50 мас. %) інтенсивність смуги $\nu(\text{SiO})$ поступово зростає, що логічно, адже збільшується частка вбудованого у структуру мембран кремнезему.

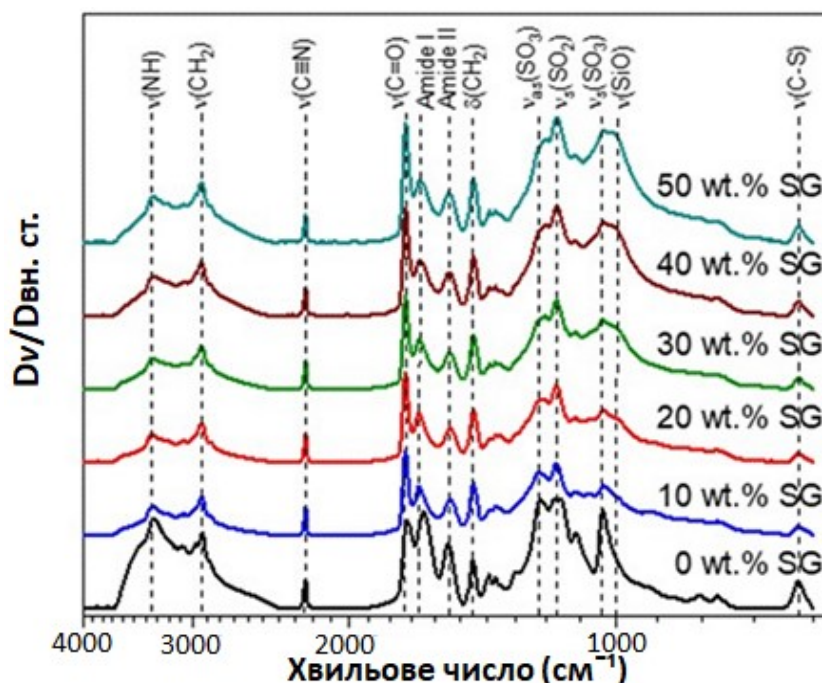


Рис. 3.17. ІЧ-спектри гібридних кремнеземно/полімерних мембран з різною часткою золь-гелевого компонента

Отже, аналіз ІЧ-спектрів підтверджує успішний синтез зшитих кремнеземно/полімерних мембран в результаті фотоініційованої полімеризації мономерів і одночасного золь-гель процесу прекурсорів.

Внутрішню структуру поперечного перерізу гібридних мембран оцінювали за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (Рис. 3.18). Відповідні зображення демонструють утворення доменів та каналів діоксиду кремнію в

полімерній матриці, як на поверхні мембрани, так і в поперечному перерізі матеріалу, щільність Si-O-Si зростає із збільшенням вмісту доданої ЗГС2.

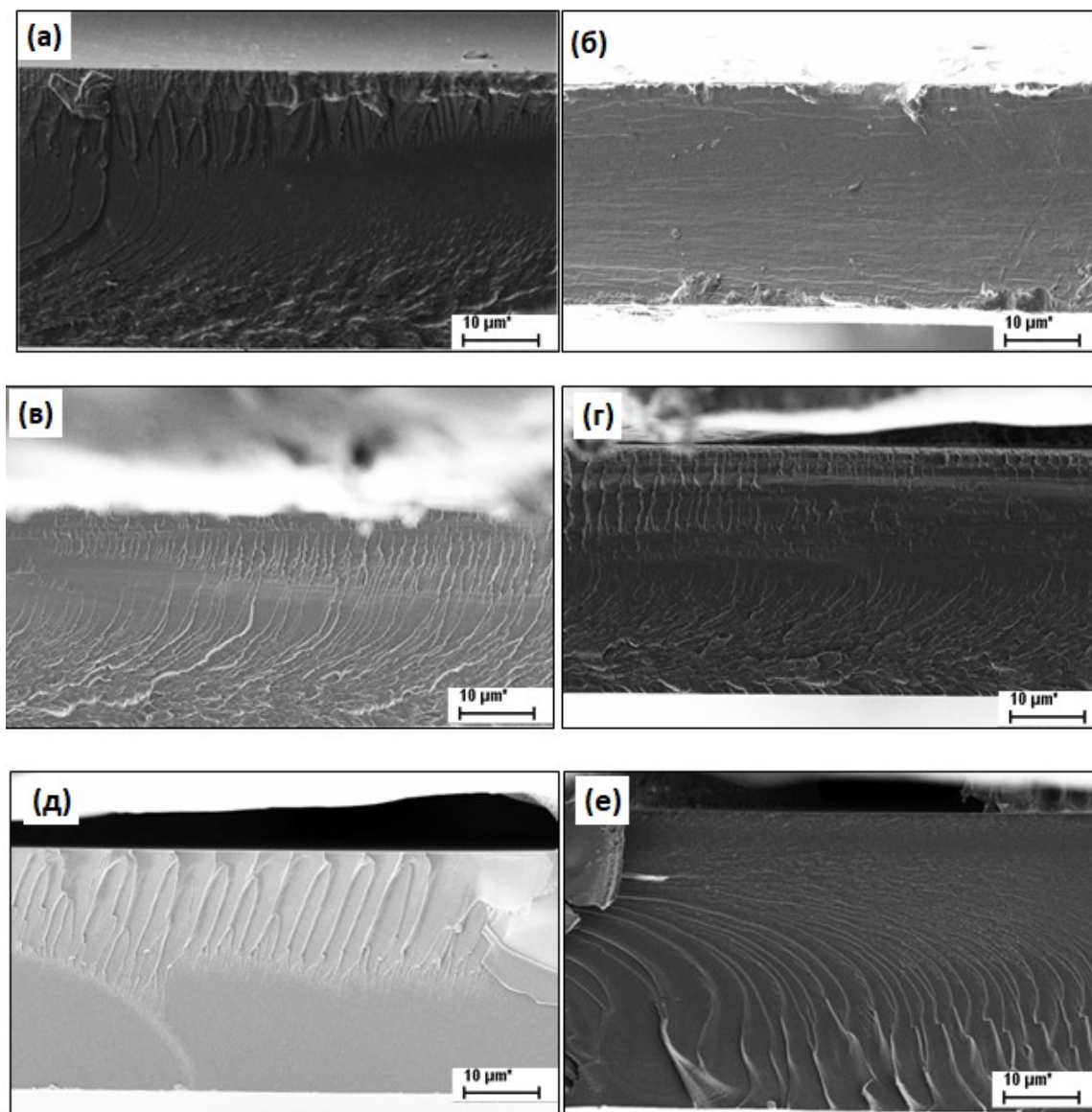


Рис. 3.18. СЕМ-зображення поперечного перерізу гібридних мембран з різним вмістом доданої ЗГС2, мас. %: а) 0; б) 10; в) 20; г) 30; д) 40; е) 50

3.2.4. Гібридні кремнеземно/полімерні мембрани з різним складом полімерної матриці

З метою дослідження впливу ЗГС на полімерну складову. Було синтезовано гібридні кремнеземно/полімерні мембрани з чотирма різними співвідношеннями мономерних ланок АМПС : АК, отож, зразки містили різну кількість сульфовмісного мономера (Табл. 3.8). Було додано золь-гель систему - ЗГС2, яка

містить у своєму складі ТЕОС : МАПТМС : C_2H_5OH : H_2O : H_3PO_4 : 0,75 : 0,25 : 4,00 : 4,00 : 1,20 в мольних одиницях. Вміст доданої ЗГС2 був однаковий і складав 20 мас. %. Кількість фотоініціатора ДМПА для отримуваних зразків становила 2 мас. % від маси мономерів. Всі синтезовані даного типу мембрани були візуально однорідними та прозорими.

Таблиця 3.8

Склад композицій для синтезу кремнеземовмісних мембран з різним співвідношенням АМПС : АК

Тип мембран	АН	АМПС	АК	МБА*	ЗГС2*
	Мас. частка, %				
НСА-613-ЗГС2-20	60	30	10	3	20
НСА-612-ЗГС2-20		25	15		
НСА-622-ЗГС2-20		20	20		
НСА-621-ЗГС2-20		15	25		

*від маси мономерів

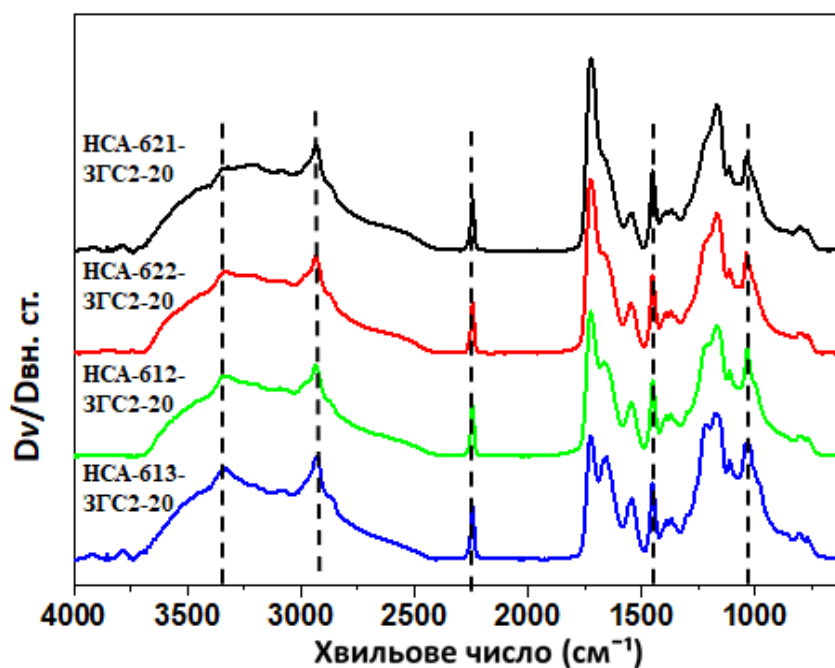


Рис. 3.19. ІЧ-спектри кремнеземісних мембран

Одержані спектрограми поглинання синтезованих кремневмісних мембран з різним складом полімерної матриці в діапазоні $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ було оброблено за методом внутрішнього стандарту та наведено на Рис. 3.19. За внутрішній стандарт обрано смугу при частоті 2243 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням --CN .

Набір характеристичних смуг та їхня форма відповідають функціональним групам полімерної матриці, що складає переважачу частину усіх зразків. Слід зазначити, що широкий пік поглинання на рівні близько 3420 см^{-1} в досліджуваних мембранах вказує на наявність ряду груп --OH за рахунок можливих несконденсованих груп =SiOH та/або непрореагованих --OH груп сульфокислоти і агента структурування.

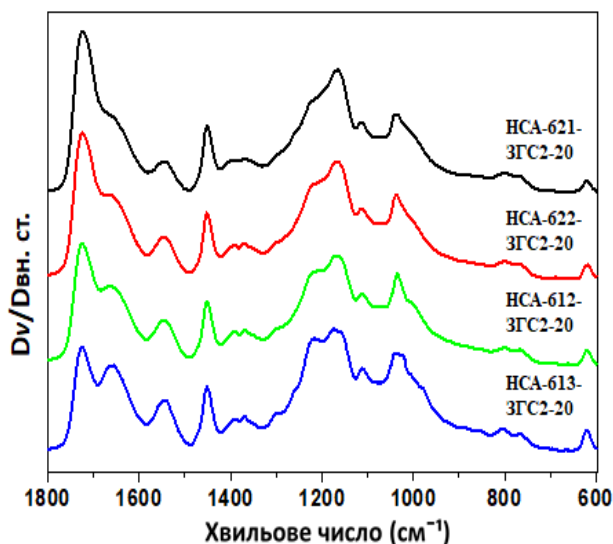


Рис 3.20. ІЧ-спектри мембран

На Рис. 3.20 представлено частину ІЧ-спектра мембран в області від 1800 до 600 см^{-1} . Смуга при 1724 см^{-1} відповідає розтягувальним валентним коливанням карбоксильних груп C=O . Інтенсивність цих смуг зростає для мембран у наступному порядку: $\text{HSA-613-3ГС2-20} < \text{HSA-612-3ГС2-20} < \text{HSA-622-3ГС2-20} < \text{HSA-621-3ГС2-20}$, що відповідає збільшенню вмісту акрилової кислоти в композиціях кремневмісних мембран.

У даній області добре відображається характерне поглинання АМПС: смуга поглинання при 1217 см^{-1} відповідає асиметричному розтягувальному коливанню групи S=O , а смуга при 1037 см^{-1} – симетричному [220]. При цьому інтенсивність піка S=O значно посилюється із збільшенням вмісту сульфогруп у мономерних ланках мембран. Смуга поглинання коливань $\nu(\text{SiO})$ спостерігається \approx при 1000 см^{-1} .

Отримані СЕМ-зображення поперечного перерізу гібридних матеріалів (Рис. 3.21) свідчать про щільну структуру мембран.

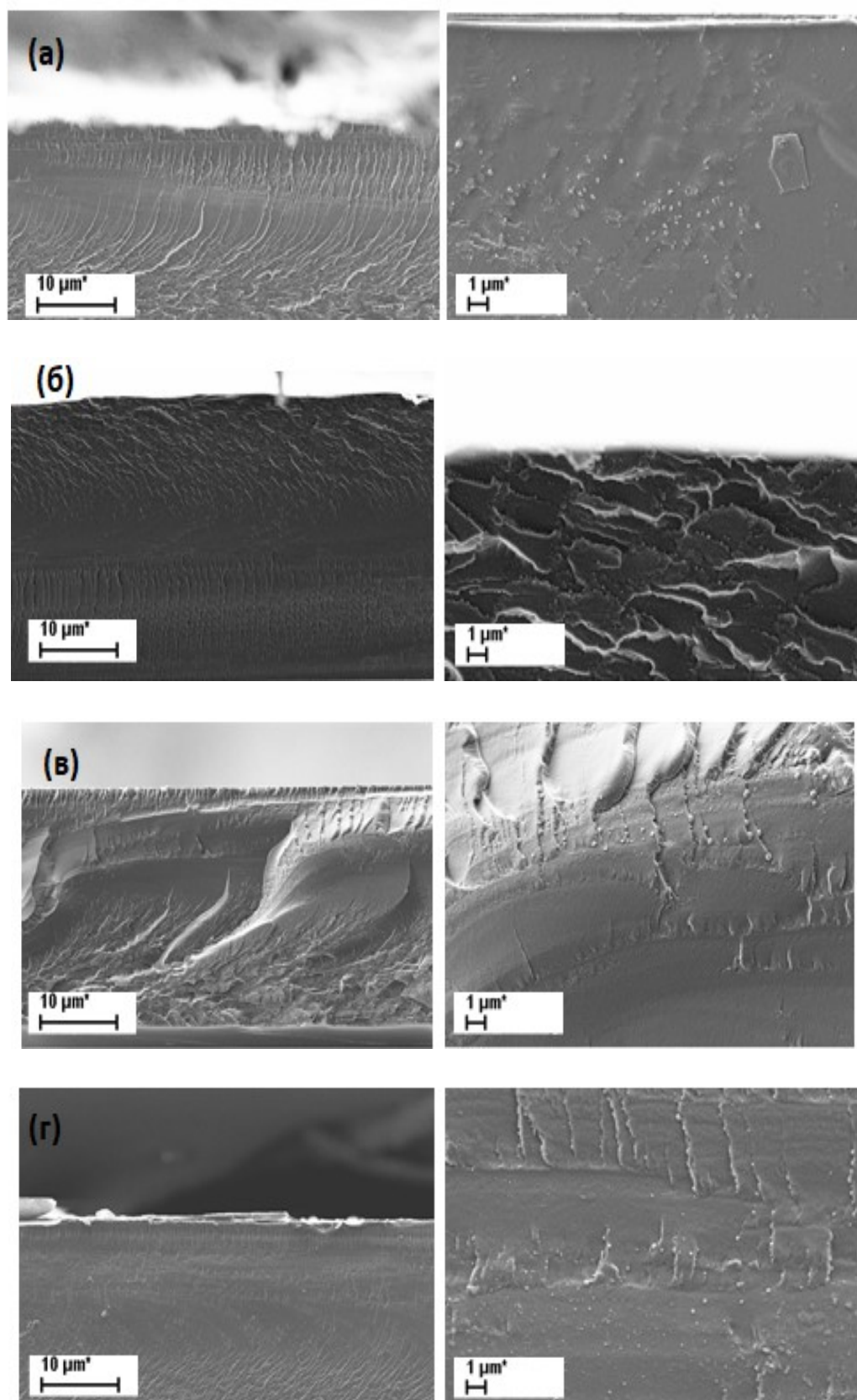


Рис. 3.21. СЕМ-зображення мембран із різним мономерним складом при малому (ліворуч) і великому (права сторона) збільшенні: а) HSA-613-3ГC 20; б) HSA-612-3ГC 20; в) HSA-622-3ГC 20; г) HSA-621-3ГC 20

Введення неорганічного компонента незначно змінює морфологію мембрани: у структурі гібридних мембран спостерігається утворення доменів та каналів.

3.3. Синтез та структурні властивості протонопровідних полімерних та неорганічних матеріалів на основі стиренсульфонату натрію

З метою створення альтернативних протонопровідних мембран успішно досліджуються ароматичні полімери та кополімери. При впровадженні у головний ланцюг полімера ароматичні вуглеводневі групи посилюють стабільність матеріалу при високих температурах. Ароматичні вуглеводні володіють також значною хімічною стійкістю, оскільки міцність зв'язку С–Н бензенового кільця співставна з міцністю аліфатичного С–Н зв'язку.

Серед різних типів ароматичних вуглеводнів нами вибрано стиренсульфонат натрію. Цей мономер є вдалим вибором як матеріал для синтезу протонопровідних матеріалів, оскільки є дешевим і має відносно велику іонну провідність.

Головним недоліком полістиренсульфонової кислоти є її низька гідролітична стабільність, а для протонного переносу за транспортним механізмом необхідна присутність у мембрані води. Щоб вирішити проблему гідролітичної нестабільності, необхідно синтезувати кополімери, поєднуючи мономер, які забезпечують механічну міцність і необхідний рівень водопоглинання мембрани. Таким мономером часто служить акрилонітрил, який утворює полімер з доброю хімічною та механічною міцністю; використовують і ряд інших мономерів.

Отже, для синтезу ще одного виду протонопровідних полімерних та неорганічних мембран, крім акрилових мономерів – акрилонітрилу і акрилової кислоти, було використано ароматичний сульфовмісний мономер – стиренсульфонат натрію.

Синтез зшитих полімерних мембран полі(АН-ко-АК-ко-ССNa-ко-ЕГДМА) відбувався шляхом фотоініційованої вільнорадикальної кополімеризації мономерної суміші під дією ультрафіолетового опромінення, а

неорганічних – з одночасним золь-гель процесом доданої золь-гелевої реакційної суміші на основі прекурсорів МАПТМС та ТЕОС, що відбувається *in situ* (Рис. 3.22).

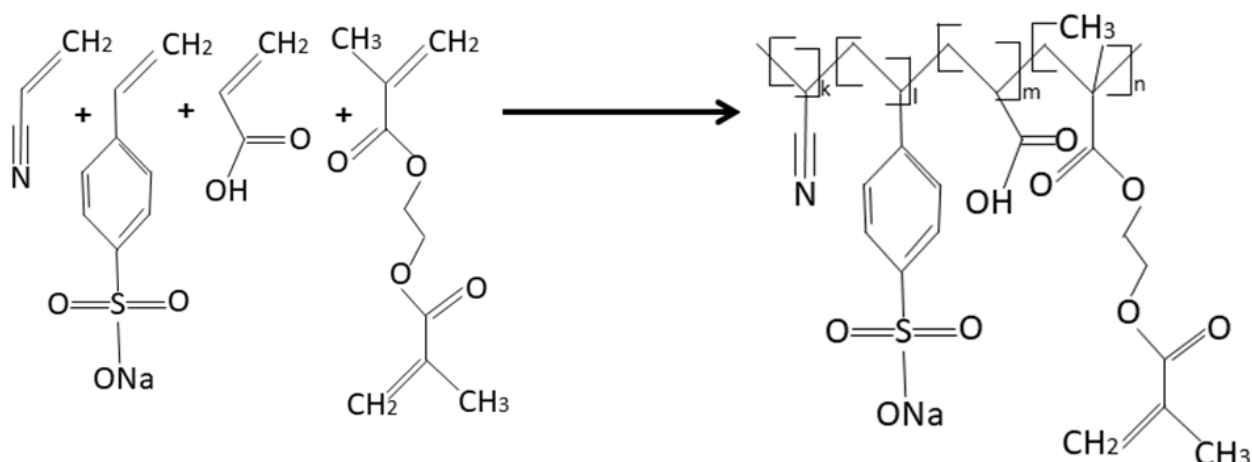


Рис. 3.22. Схема синтезу полімерної мембрани із вмістом CCNa

У Табл. 3.9 представлено вихідний композиційний склад для синтезу зшитих полімерної та неорганічної мембран. Вміст фотоініціатора ДМПА складав 2 мас. % від маси мономерів. Як агент структурування для даного типу матеріалів був використаний етиленглікольдиметакрилат (ЕГДМА). До складу мембран типу НССА-ЗГС2-3 – НССА-ЗГС2-10 було додано золь-гель систему ЗГС2 (ТЕОС : МАПТМС = 3 : 1), вміст якої варіювався.

Таблиця 3.9

Склад композицій для синтезу зшитих мембран

Тип мембран	АН	CCNa	АК	ЕГДМА	ЗГС2*
	Масова частка, %				
НССА	45	15	20	20	-
НССА-ЗГС2-3	45	15	20	20	3
НССА-ЗГС2-5	45	15	20	20	5
НССА-ЗГС2-7	45	15	20	20	7
НССА-ЗГС2-10	45	15	20	20	10

*від маси мономерів

Для оцінки повноти синтезу було використано результати екстракції в ацетоні. Отримані дані вмісту гель-фракції мембран свідчать про високий вихід синтезованого кополімера (Табл. 3.10).

Таблиця 3.10

Вміст гель-фракції у кополімерах

Тип мембран	НССА	НССА-ЗГС2-3	НССА-ЗГС2-5	НССА-ЗГС2-7	НССА-ЗГС2-10
ГФ, (мас.%)	96,3±0,2	96,8±0,2	97,3±0,1	97,6±0,2	97,8±0,1

Для підтвердження складу синтезованих зшитих полімерного та неорганічного/органічних зразків було застосовано ІЧ-спектроскопію у діапазоні 4000-600 см^{-1} , результати дослідження представлено на Рис. 3.23. Спектри усіх досліджуваних зразків нормалізовані щодо стиренсульфонату натрію методом внутрішнього стандарту.

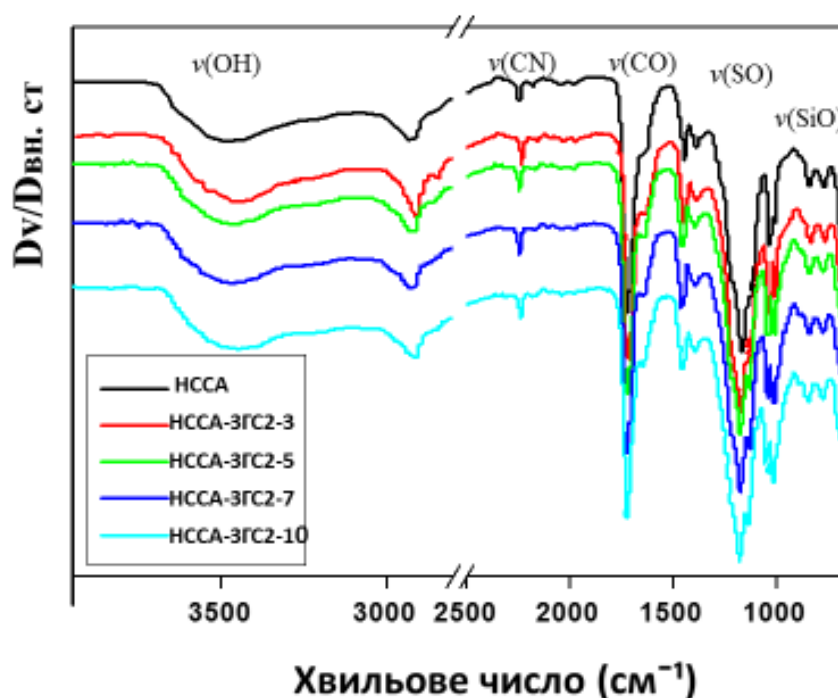


Рис. 3.23. ІЧ-спектри мембран НССА і НССА-ЗГС2-3 – НССА-ЗГС2-10

Виявлено, що широкі смуги при 3900-3500 см^{-1} , характерні для валентних коливань $\nu(\text{OH})$, спостерігаються завдяки утворенню мережі водневих зв'язків. Інтенсивна характеристична смуга поглинання при 2243 см^{-1} зумовлена

коливанням $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. Сильний пік вібрації розтягування $\text{C}=\text{O}$ та “плеча” спостерігаються при 1720 см^{-1} та 1618 см^{-1} , відповідно. Пік смуги при 1037 см^{-1} можна віднести до ди-заміщеного бензольного кільця. Смуга коливання $\text{C}-\text{H}$ у 1,4-заміщеному бензольному кільці спостерігається при 838 см^{-1} [221]. Інтенсивні піки, що спострігаються при 1169 см^{-1} відповідають вібрації асиметричного валентного коливання $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, а при 1009 см^{-1} симетричному валентному коливанню $\text{S}=\text{O}$ [181].

Загалом, ІЧ-спектри виявляють смуги поглинання, які доводять присутність неорганічного компонента у зразках НССА-ЗГС2-3 – НССА-ЗГС2-10: симетричні коливання розтягування силоксанової групи ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) з’являються при 766 см^{-1} , тоді як асиметричні розтягувальні коливання силоксанових груп можна спостерігати як незначне “плече” при 1010 см^{-1} [222]. У мембранах з’являються смуги поглинання при 957 см^{-1} , характерні для валентних коливань $\text{Si}-\text{OH}$, які виникають із продуктів золь-гелевої реакції.

Проаналізована морфологія поверхні та поперечного перерізу одержаних протонопровідних матеріалів (Рис. 3.24 та Рис. 3.25). Особливістю на СЕМ-зображеннях поверхні зразків є те, що спостерігаються деякі пори, що утворюються в результаті випаровування розчинника.

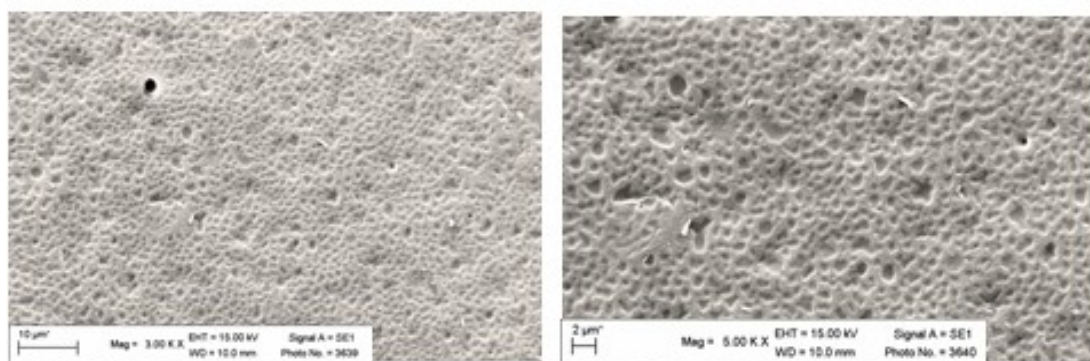


Рис. 3.24. СЕМ-зображення поверхні зразка НССА при різних збільшеннях

Зразки у поперечному перерізі є рівномірні і щільні, без тріщин, тому робимо висновок, що силіка розміщена по всьому перерізу мембрани. Темніші області на Рис. 3.25, можуть представляти локалізовані гідрофільні іонні

кластери, що містять протони, тоді як більш світлі частини представляють гідрофобні області мембрани.

Крім того, в літературі [223] повідомляється про взаємодії між гідрофільними групами (карбоксильними та сульфоновими), що впливає на мікроструктуру мембран.

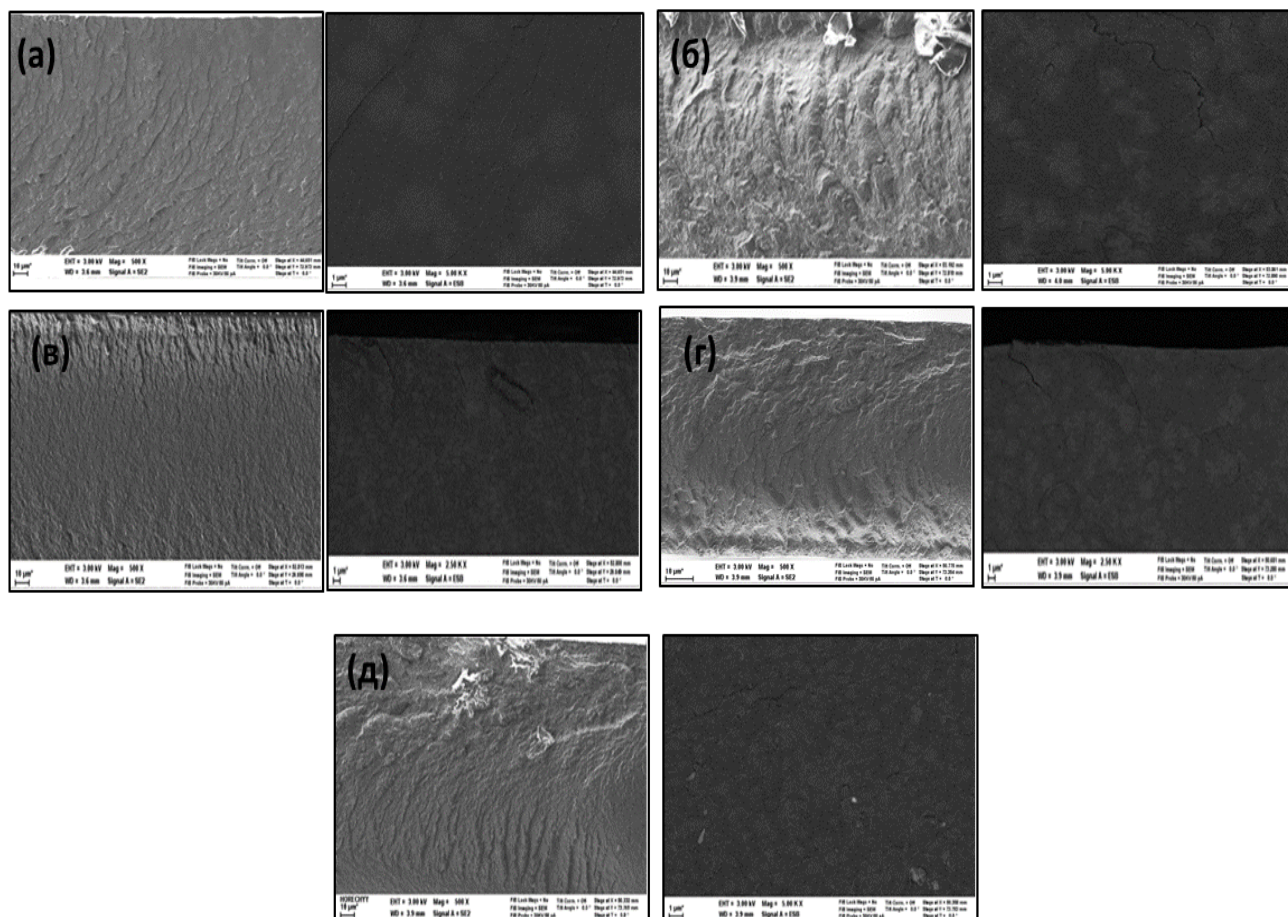


Рис. 3.25. Морфологія поперечного перерізу зразків: а) НССА; б) НССА-ЗГС2-3; в) НССА-ЗГС2-5; г) НССА-ЗГС2-7; д) НССА-ЗГС2-10

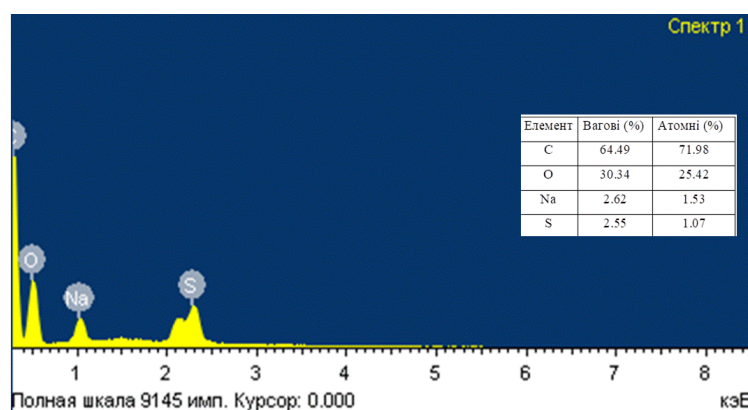


Рис. 3.26. Профіль розподілу елементів полімерної мембрани НССА

Дослідження зразка полімерної мембрани НССА, проведені за допомогою ЕДР-спектроскопії, підтвердили утворення матеріалів очікуваного складу (Рис. 3.26). Інтенсивний пік при 0,3 кеВ відповідає атомам Карбону (С), піки середньої інтенсивності при 0,55 і 1,05 відповідають атомам Оксигену (О) та Натрію (Na), а пік при 2,3 кеВ атомам Сульфуру (S), який міститься в складі сульфовмісного мономера $-\text{SO}_3\text{Na}$, відповідно [212].

3.4. Синтез протонопровідних полімерних та нанокомпозитних мембран на основі сульфопропілакрилату калію та прекурсора МАПТМС

Поліакрилатні та кремнеземно/поліакрилатні мембрани були також синтезовані з використанням 3-сульфопропілакрилату калію. Вибір функціонального мономера СПАК обумовлений тим, що цей мономер володіє високим рівнем протонної провідності. Водорозчинний СПАК кополімеризували з акрилонітрилом та акриловою кислотою для контролю набрякання, а також для покращення механічних характеристик мембрани. Як агент структурування застосували ЕГДМА. Синтезували поліакрилатний матеріал методом УФ-ініційованої кополімеризації у присутності фотоініціатора (ДМПА) із вмістом у мембранах 2 мас. %.

Неорганічний протонопровідний матеріал синтезовано, використовуючи золь-гель прекурсор 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан (МАПТМС). Даний прекурсор є цікавим з точки зору його застосування для синтезу протонопровідних матеріалів, оскільки включення $-\text{Si}(\text{OR})_3$ груп МАПТМС у полімерну матрицю має дві функції. По-перше, кремнеземні полімери мають високу термо- та хімічну стабільність. По-друге, реакції гідролізу та конденсації груп $-\text{Si}(\text{OR})_3$ приводять до самозшитого діоксиду кремнію у мембранах [224]. Схематичне зображення синтезу полімерного матеріалу наведено на Рис. 3.27.

У такий спосіб, завдяки полімеризації *in situ* утворюються взаємопроникні неорганічні сітки зі специфічною структурою, що забезпечує канали для транспорту протонів.

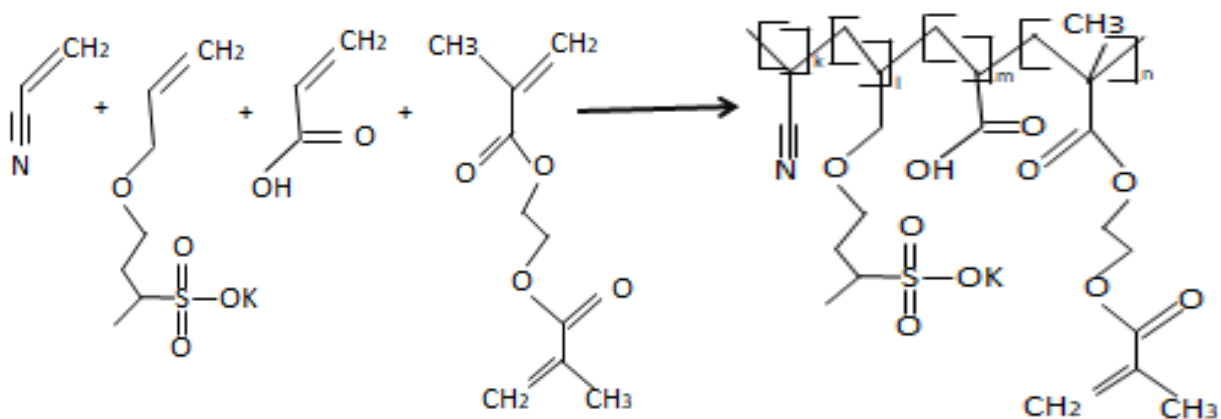


Рис. 3.27. Схема синтезу полі(АН-ко-АК-ко-СПАК-ко-ЕГДМА)

У Табл. 3.11 наведено вихідний склад композицій для синтезу мембран, а Табл. 3.12 містить результати визначення гель-фракції зразків. Отримані мембрани були нерозчинні у воді, ацетоні та етанолі. Крім того, вони були однорідної текстури, прозорі і без тріщин.

Таблиця 3.11

Склад вихідних композицій для синтезу мембран

Зразок	АН	АК	СПАК	ЕГДМА	МАПТМС
	Масова частка мас. %				
НАСП-1	40,0	20,0	25,0	15,0	-
НАСП-2	38,8	19,4	24,3	14,6	2,9
НАСП-3	38,1	19,0	23,9	14,3	4,7
НАСП-4	37,4	18,7	23,4	14,0	6,5
НАСП-5	36,4	18,2	22,7	13,6	9,1

Таблиця 3.12

Вміст ГФ у SiO₂/полі(АН-ко-АК-ко-СПАК-ко-ЕГДМА)

Тип мембрани	НАСП-1	НАСП-2	НАСП-3	НАСП-4	НАСП-5
ГФ, мас. %	98,67±0,20	99,55±0,10	99,68±0,30	98,61±0,10	97,85±0,20

Використання ІЧ-спектроскопії для дослідження синтезованих матеріалів дало змогу підтвердити хімічний склад полімерної матриці, а також виявити зміни при впровадженні кремневісного прекурсора (МАПТМС). Аналогічні піки на тих самих хвильових числах спостерігаються для спектрів усіх зразків, окрім піків (SiO), що свідчить про рівномірний розподіл компонентів у мембранах і відсутність фазової сегрегації (Рис. 3.28). Слабка смуга в межах $3720\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ включає пологий пік при 3690 см^{-1} , який зумовлений валентними коливаннями поверхневих –ОН груп (наприклад, Si–ОН), і пік при 3620 см^{-1} , який належить молекулам асоційованої води. У діапазоні $2900\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ смуга поглинання пов'язана з валентними коливаннями –СН та –СН₂ груп. Валентні коливання нітрильної групи в акрилонітрильному фрагменті зумовлюють появу адсорбційного піка при 2243 см^{-1} [220].

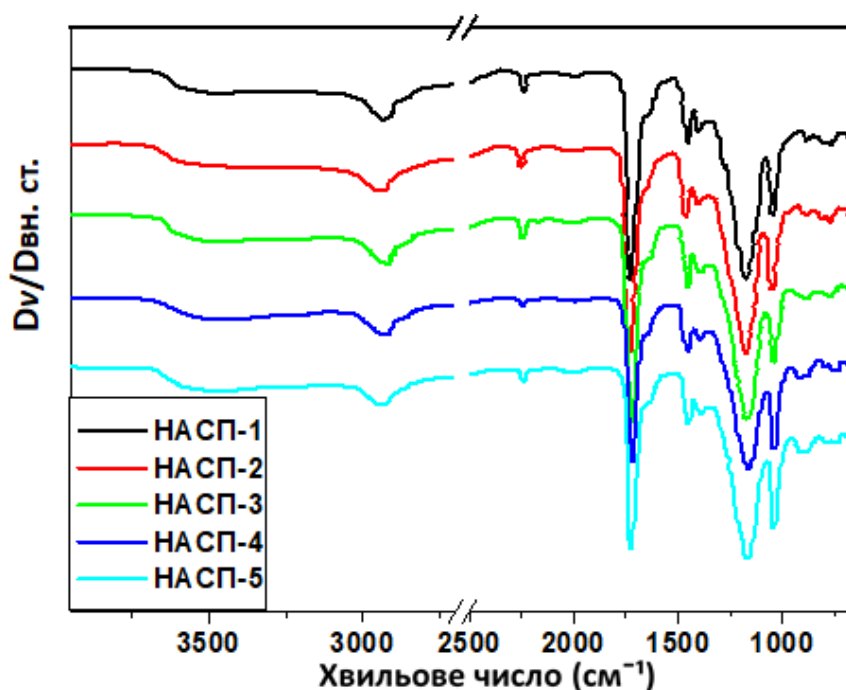


Рис. 3.28. ІЧ-спектри мембран складу НАСП-1–НАСП-5

Коливання карбонільних груп, наявних у всіх мономерних ланках, крім АН, дають смуги поглинання з адсорбційними піками при 1634 та 1731 см^{-1} . Валентні коливання водневих зв'язків дають пік при 1634 см^{-1} між карбонільними групами, а пік при вищій частоті можна віднести до вільних валентних коливань цієї ж групи. Інтенсивний пік, який відповідає деформаційним коливанням –СН₂, спостерігається при 1454 см^{-1} . Піки при 1040 і 1168 см^{-1} є характерними для смуг

асиметричного валентного коливання S=O із СПАК [225]. Спектри були нормалізовані відносно СПАК методом внутрішнього стандарту.

Приблизно при 1000 см^{-1} помітна смуга, спричинена валентним коливанням груп Si–O–Si, що підтверджує утворення зшитої кремнеземної сітчастої структури мембран внаслідок проходження реакцій гідролізу золь-гель прекурсорів і конденсації сполук складу $\text{Si(OR)}_x(\text{OH})_y$ [216].

Проведений аналіз ІЧ-спектрів свідчить про успішне проходження фотоініційованої полімеризації мономерів з утворенням полімерної матриці і одночасних реакцій золь-гель процесу, отже, синтезовано гібридні зшиті неорганічно/органічні мембрани.

Результати сканувальної електронної мікроскопії, отримані для досліджуваних протонопровідних матеріалів (Рис. 3.29), демонструють формування щільної рівномірної структури у поперечному перерізі, без тріщин.

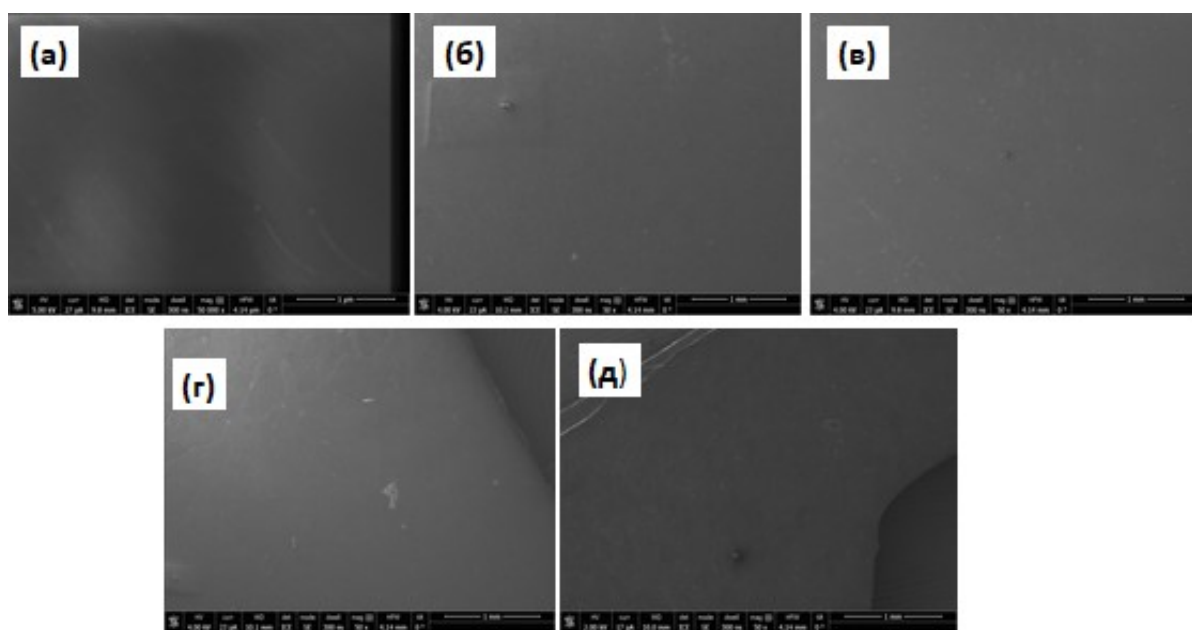


Рис. 3.29. СЕМ-знімки протонопровідних мембран:

а) НАСП-1; б) НАСП-2; в) НАСП-3; г) НАСП-4; д) НАСП-5

На ЕДР-спектрах протонопровідних полімерного та неорганічно/органічного матеріалів (Рис. 3.30) видно інтенсивний пік при 0,3 кеВ, зумовлений наявністю атомів Карбону (С). При 0,55 та 2,2 кеВ спостерігаються піки середньої інтенсивності, що відповідають атомам Оксигену (О) та Сульфуру (S), а при

3,3 кеВ наявний пік, що відповідає атомам калію (K), який входить до складу сульфопропілакрилату калію.

Крім того, на ЕДР-спектрах зразків неорганічних мембран (Рис. 3.30 б)-д)) спостерігається пік при 1,83 кеВ, що відповідає атому Силіцію (Si), інтенсивність якого підвищується із збільшенням вмісту кремневісного прекурсора МАПТМС.

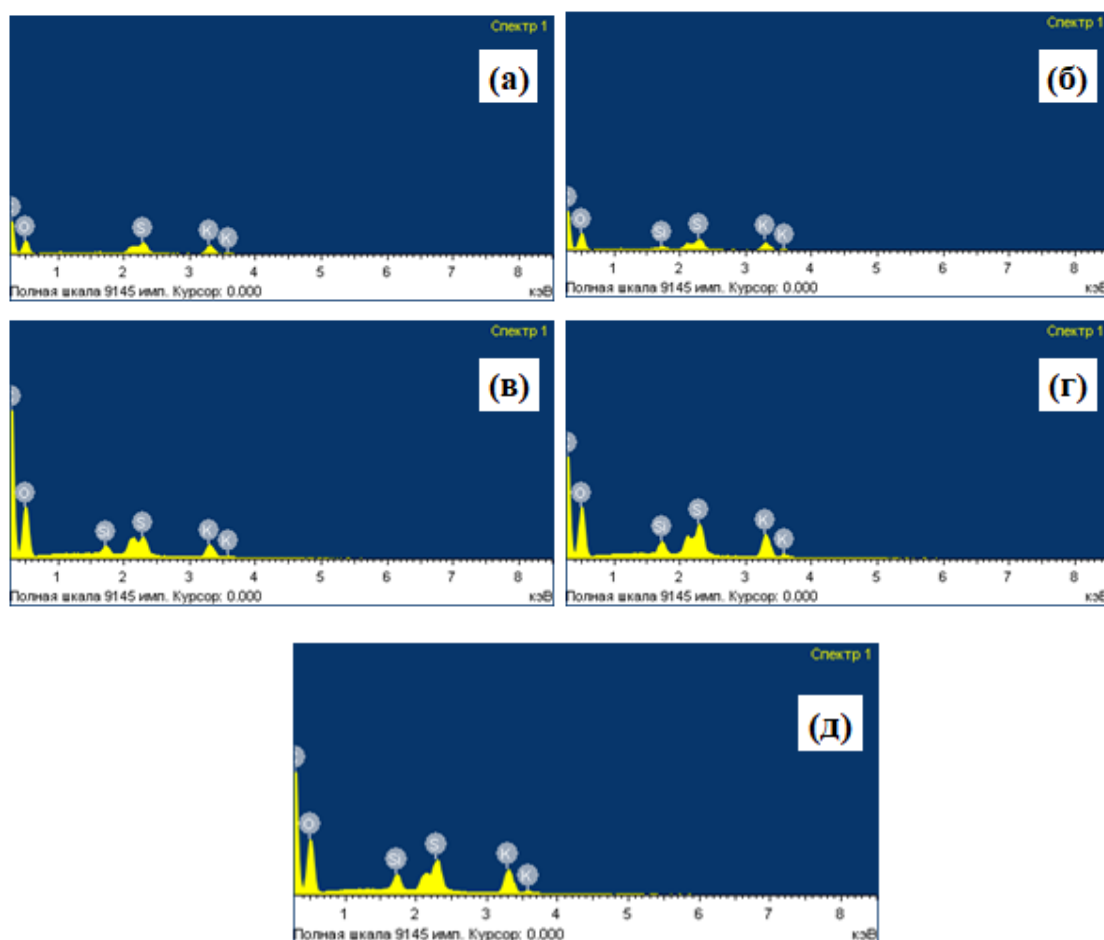


Рис. 3.30. ЕДР-спектри протонопровідних матеріалів:
а) НАСП1; б) НАСП2; в) НАСП3; г) НАСП4; д) НАСП5

3.5. Висновки до розділу 3

1. На основі дослідження реологічних властивостей золь-гель систем прекурсорів ТЕОС і МАПТМС підібрано співвідношення компонентів і визначено час досягнення перколяційної точки у процесі гелеутворення.

2. Розроблено та апробовано спосіб синтезу сульфовмісних кополімерів: полі(АН-ко-АМПС-ко-АК), полі(АН-ко-ССNa-ко-АК-ко-ЕГДМА), полі(АН-ко-

СПАК-ко-АК-ко-ЕГДМА) методом УФ-ініційованої кополімеризації, а при проведенні *in situ* одночасного золь-гель процесу алкоксиланових прекурсорів МАПТМС і ТЕОС одержано кремнеземно/полімерні нанокомпозити.

3. Високий вміст гель-фракції у синтезованих полімерних і неорганічних матеріалів свідчить про те, що полімеризація пройшла до високих ступенів конверсій.

4. Результати ІЧ-спектроскопії та ЕДР-аналізу підтвердили успішність проведених синтезів.

5. Методом СЕМ встановлено, що отримані матеріали мають щільну однорідну структуру. Виявлено, що хімічний склад прекурсора золь-гелевої реакційної суміші суттєво впливає на морфологію гібридних мембран: мембрани, підготовлені з використанням лише ТЕОС, є морфологічно неоднорідними і мають острівцеподібні включення самосконденсованих частинок кремнезему, у той час, як мембрани, синтезовані із застосуванням суміші алкоксиланів ТЕОС та МАПТМС з молярними співвідношеннями 3:1 та 2:1, є однорідними.

6. Виявлено компатибілізуючий вплив прекурсора МАПТМС на морфологію гібридних неорганічних матеріалів.

РОЗДІЛ 4

ВЛАСТИВОСТІ ПРОТОНОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ ТА КРЕМНЕЗЕМНО/ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН

4.1. Дослідження фізико-хімічних характеристик протонопровідних полі(АН-ко-АМПС-ко-АК) мембран

4.1.1. Дослідження протонної провідності та іоно-обмінної ємності

Оскільки протонна провідність (ПП) полімер електrolітичних мембран паливних елементів безпосередньо впливає на робочу напругу паливних елементів, то з точки зору застосування цих матеріалів це є основний параметр, що саме використовується для оцінки ефективності мембран.

Протонна провідність синтезованих полі(АН-ко-АМПС-ко-АК) мембран з різним співвідношенням мономерних ланок в полімерній матриці АМПС : АК (див. Табл. 3.1) була виміряна у паливній комірці з контрольованою температурою та вологістю при різних температурах (30°C, 50°C, 70°C, 90°C) та відносній вологості 95 %.

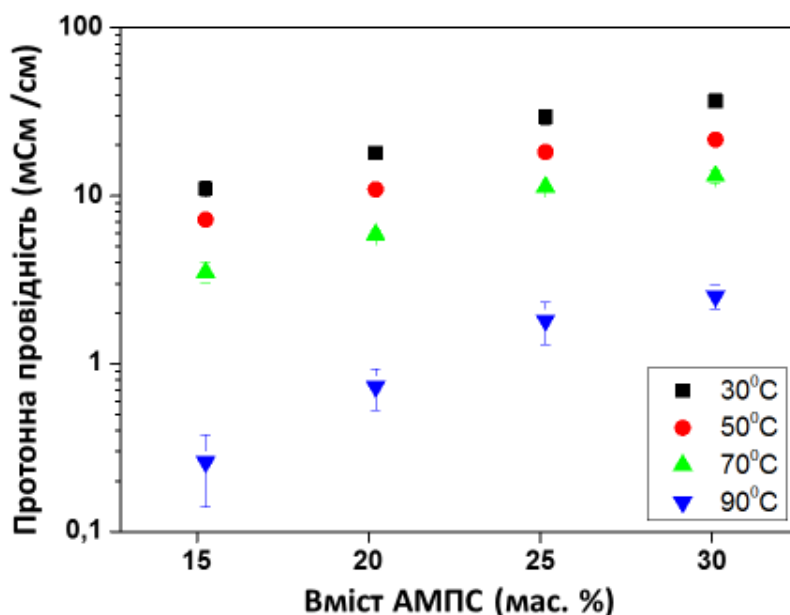


Рис. 4.1. Характеристики ПП полімерних мембран з різними частками АМПС та АК (час встановлення рівномаси при кожній температурі – 2 год.)

Із отриманих результатів вимірювань, встановлено, що протонна провідність мембран в основному залежить від вмісту сульфовмісного мономера

(Рис. 4.1). Так, найвищі значення провідності зафіксовані для мембрани НСА-613, яка є отримана із найвищим вмістом АМПС (30 мас. %). Порівняно з мембраною НСА-621 (вміст АМПС 15 мас. %) ПП більша у ~ 3 рази при 30°C.

Відомо, що протонна провідність мембран залежить від протонопровідних груп, у нашому випадку це функціональні групи $-\text{COOH}$ та $-\text{SO}_3\text{H}$. Як бачимо із Рис. 4.1, ПП полімерних мембран значно більше пов'язана із сульфогрупами (2-акриламід-2-метилпропансульфонової кислоти), ніж з карбоксильними групами (акрилової кислоти), оскільки сульфогрупи мають сильнішу здатність до дисоціації.

Із отриманих досліджень також було, виявлено, що більш суттєвий вплив на протонну провідність мембран даного складу має температура. Для усіх синтезованих матеріалів даного типу збільшення температури приводить до зменшення ПП. Отож, при зміні температури від 30°C до 50°C і від 50°C до 70°C питома провідність зменшується в середньому у $\sim 2,5$ рази. При 90°C спостерігаємо різке зменшення провідності: ПП зразків типу НСА-621 становить $(1,09 \pm 0,10) \times 10^{-3}$ См/см, НСА-622 – $(2,06 \pm 0,30) \times 10^{-3}$ См/см, НСА-612 – $(3,04 \pm 0,30) \times 10^{-3}$ См/см, НСА-613 – $(4,50 \pm 0,40) \times 10^{-3}$ См/см. Як бачимо, існує чітка залежність між ступенем зниження протонної провідності і вмістом АМПС у зразку: чим більший вміст сульфогруп, тим вищі значення ПП та тим менше знижується провідність матеріалу.

Як відомо [226], процес переносу протонів у полімерній мембрані має термоактиваційний характер. Ріст температури веде до посилення структурної дезорієнтації, інтенсивності сегментального руху макромолекул, зростання водопоглинання і підвищення мобільності води і протонів. Це сприяє транспортуванню протонів, а отже, зростає протонна провідність. Дифузію протонів через мембрану описують двома механізмами: механізмом Гротгуса та механізмом “транспортного засобу” (*vehicle mechanism*). Із зростанням температури дифузія протонів інтенсифікується за обома механізмами.

Однак, із збільшенням температури відбувається також процес втрати мембраною води, десольволіз матеріалу, що веде до зменшення протонної

провідності. Наявність двох конкуруючих тенденцій – термічної активації та дегідратації мембрани – визначає поведінку мембран при зміні температури. Тому при підвищенні температури у перший момент може бути зафіксовано зростання ПП та при вимірюванні провідності після встановлення рівноваги в системі спостерігаємо зменшення величин ПП (також Рис. 4.23).

Втрата води збільшується при температурі 90°C, відповідно, ПП досліджуваних мембран при цій температурі змінюється найбільш суттєво. Виявлена при цьому закономірність – зменшення ступеня зниження протонної провідності із підвищенням вмісту мономеру АМПС у полімері – пояснюється тим, що сульфогрупи мають властивість добре утримувати воду.

Для того, щоб переконатися у впливі відносної вологості на провідність, ми провели вимірювання ПП попередньо висушеної мембрани типу НСА-612, помістивши її в паливну комірку при температурі 30°C і ВВ 95 %. Тривалість вимірювання становила 12 год., (Рис. 4.2). Як бачимо, ПП сухої мембрани за час вимірювання зростає з $11,5 \times 10^{-3}$ См/см до $17,2 \times 10^{-3}$ См/см внаслідок поступового насичення її водою.

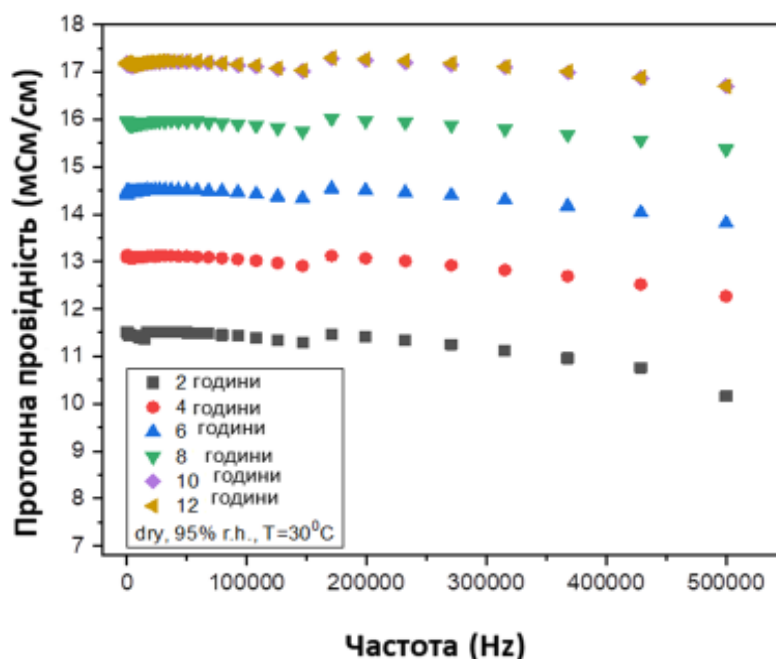


Рис. 4.2. Зміна ПП мембрани НСА-612 у сухому стані і при ВВ 95% в часі

До того ж, було досліджено, вплив агента структурування (1 мас. %, 2 мас. %, 3 мас. %) на значення провідності полімерних електролітних мембран. Результати вимірювань представлені на Рис. 4.3. Спостерігаємо незначне зменшення значення протонної провідності мембран із підвищенням вмісту МБА у їх складі матеріалу. Так, для НСА-612А ПП складає $21,3 \pm 1,5$ мСм/см, а для НСА-612 – $17,2 \pm 1,3$ мСм/см при температурі 50°C.

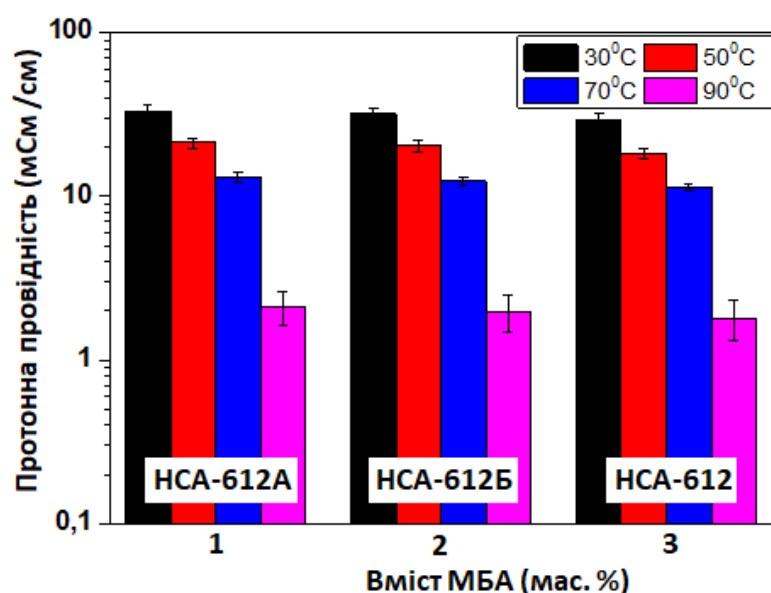


Рис. 4.3. ПП мембран залежно від вмісту зшивального агента

Отже, збільшення вмісту зшивального агента приводить до формування щільнішої структури мембрани і зменшення значення протонної провідності досліджуваних мембран. Це можна пояснити тим, що збільшення щільності зшивання може зменшити водоутримання мембрани завдяки утвореній щільній мережі, а також знижувати рухливість іонів, підвищуючи тим самим опір та знижуючи провідність [227].

Визначено значення **іоно-обмінної ємності** для синтезованих полімерних матеріалів залежно від частки мономерних ланок АМПС у кополімері (Рис 4.4).

Кількісне визначення ІОЄ полімерного матеріалу підтверджує наявність іоногенних груп у ланцюзі кополімера. Збільшення кількості іоногенних груп забезпечує кращий протонний обмін та відповідно, більше значення ІОЄ отриманих мембран.

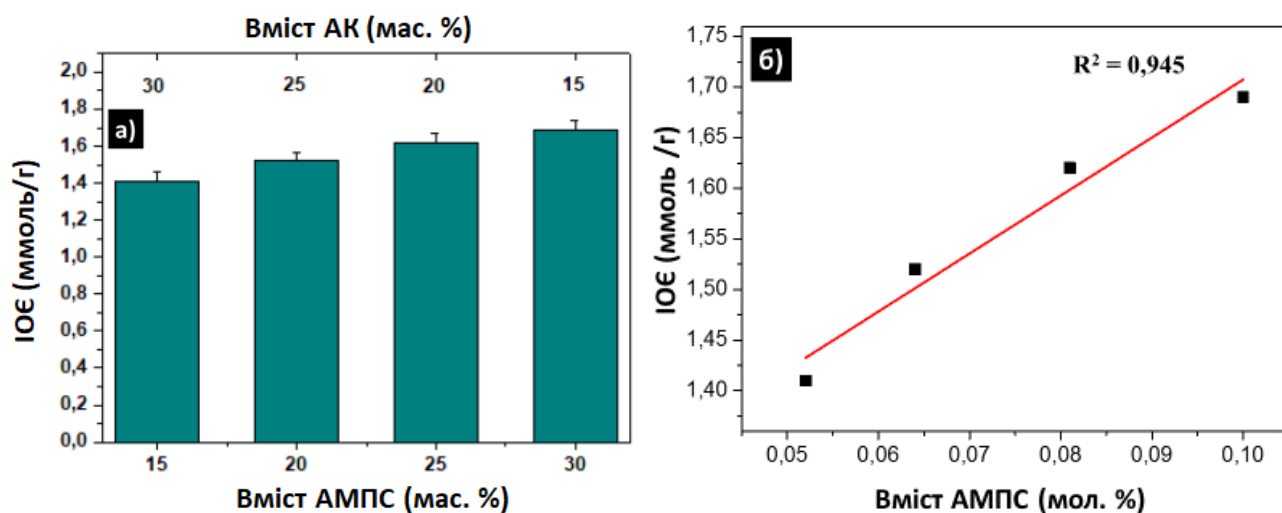


Рис. 4.4. Залежність ІОЄ полімерних мембран а) від вмісту АМПС/АК; б) від теоретично обчисленої мольної частки АМПС у зразках

Визначено, що у синтезованих полімерних зразках іоно-обмінна ємність збільшується із зростанням вмісту сульфогруп у мембранах та коливається в межах від 1,4 до 1,6 ммоль/г. Виходячи з Рис. 4.4 б) можна зробити висновок, що існує чітка кореляція між теоретично обрахованою мольною часткою АМПС та значеннями ІОЄ, що підтверджує введення сульфокислоти у зразки та фотополімеризацію до високих конверсій.

Рис. 4.5 ілюструє, що величини протонної провідності і іоно-обмінної ємності взаємопов'язані, оскільки визначаються концентрацією протонів.

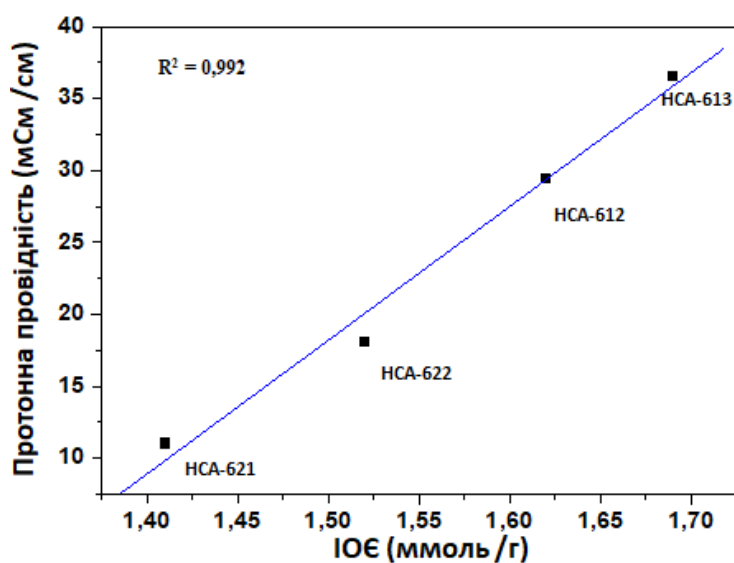


Рис. 4.5. ПП vs ІОЄ

4.1.2. Сорбційні властивості полімерних мембран

Поглинання води є важливою характеристикою мембран, оскільки наявність молекул води в мембранах поліелектролітів суттєво впливає на гідратовані структури, що утворюються навколо негативно заряджених нерухомих іонів, і на транспорт протонів [228].

Однак занадто велике поглинання води призводить до зміни розмірів і втрати механічної стійкості мембран. Тому необхідно досягнути певного балансу, який задовольняв би ці дві умови.

Результати вимірювання поглинання води (ПВ) зразками серії полімерних мембран із різноманітним мономерним складом при трьох різних температурах показано на Рис. 4.6. Спостерігаємо поступове збільшення поглинання води із збільшенням частки АМПС у складі мембрани. Враховуючи, що масові частки АН та МБА у всіх мономерних композиціях залишались незмінними, збільшення водопоглинання можна пояснити сильнішою здатністю АМПС до набрякання у воді порівняно з АК [229]. Як було показано раніше (п. 4.1.1), цей ефект АМПС зумовлює найвищі значення протонної провідності мембрани НСА-613 з найбільшим вмістом 2-акриламідо-2-метилпропансульфонова кислоти.

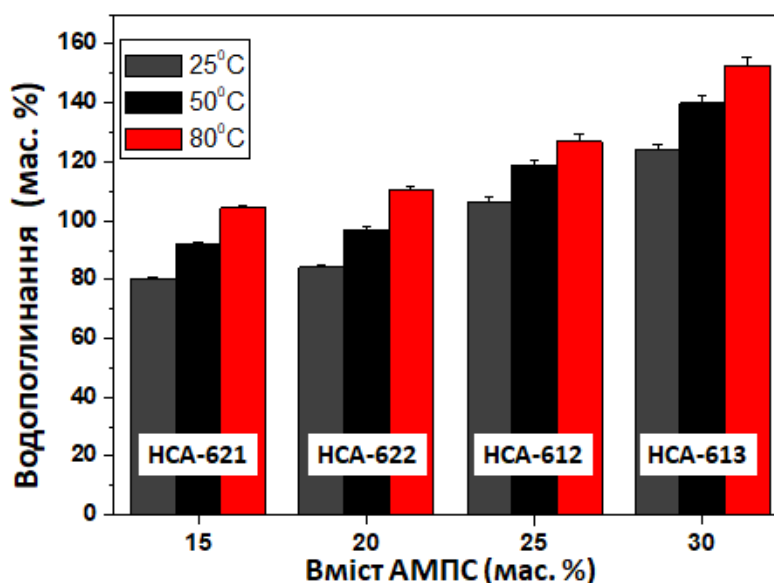


Рис. 4.6. ПВ полімерних зразків із різним співвідношенням мономерних ланок АМПС : АК

ПВ зразків із різною кількістю доданого зшивального агента поступово зменшується зі збільшенням вмісту МБА (Рис. 4.7). Це логічно, адже чим більше МБА у мембрані, тим вищий ступінь зшивання. Наприклад, при кімнатній температурі для мембрани НСА-612Б значення ПВ становить ≈ 270 мас. %, тоді як для мембрани НСА-612 – ≈ 100 мас. %.

Ця тенденція має місце при всіх трьох температурах. При підвищенні температури водопоглинання зростає: в 1,3, 1,25 і 1,2 рази для мембран НСА-612Б, НСА-612А і НСА-612, відповідно. Отже, температура у досліджуваному діапазоні набагато менше впливає на водопоглинання порівняно із вмістом зшивача.

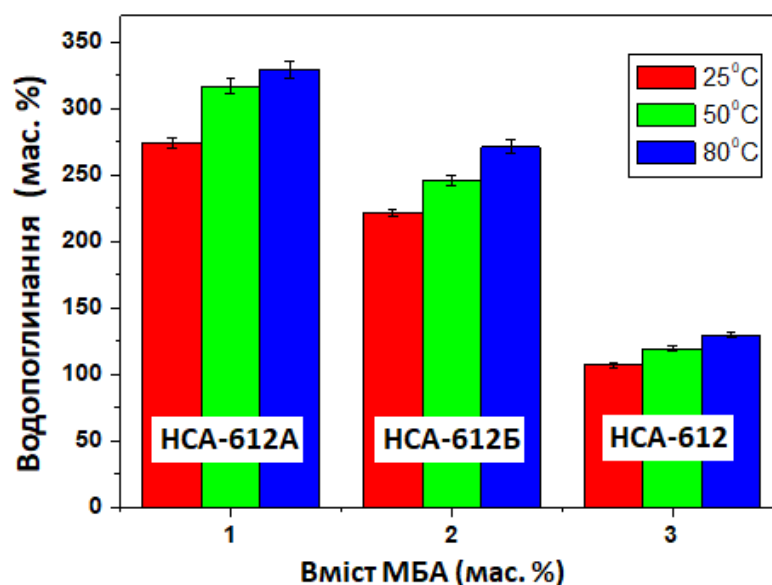


Рис. 4.7. ПВ полімерних зразків із різною кількістю МБА

Метанольне поглинання матеріалів є суттєвою характеристикою для оцінки ефективності їх застосування у прямих метанольних паливних елементах (ПМПЕ) (Рис. 4.8). При зануренні в чистий метанол серії досліджуваних зразків, вони залишилися прозорими.

Результати досліджень з набрякання мембран у метанолі при кімнатній температурі показують пряmlinійний характер залежності МП – вміст АМПС і збільшення поглинання метанолу мембранами в ряду: НСА-621 < НСА-622 < НСА-612 < НСА-613. Ці результати корелюють з даними поглинання води:

відбувається збільшення поглинання метанолу для зразків з більшим вмістом сульфовмісного мономеру (АМПС).

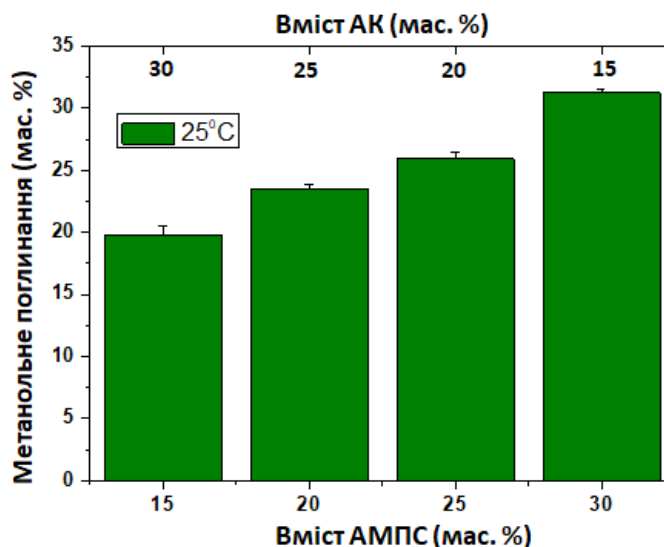


Рис. 4.8. МП полімерних мембран з різним вмістом АМПС/АК

4.1.3. Дослідження термостійкості та механічних властивостей

Термостабільність протонопровідних мембран відіграє вирішальну роль у забезпеченні тривалості терміну служби при експлуатації паливних елементів. Для оцінки відмінностей термічної поведінки полі(АН-ко-АМПС-ко-АК) мембран з різним вмістом зшивального агента *N,N'*-метилєн(біс)акриламід (МБА) був використаний диференційно-термічний аналіз.

Як видно з Рис. 4.9, процес деструкції досліджуваних полімерних зразків протікає у кілька стадій.

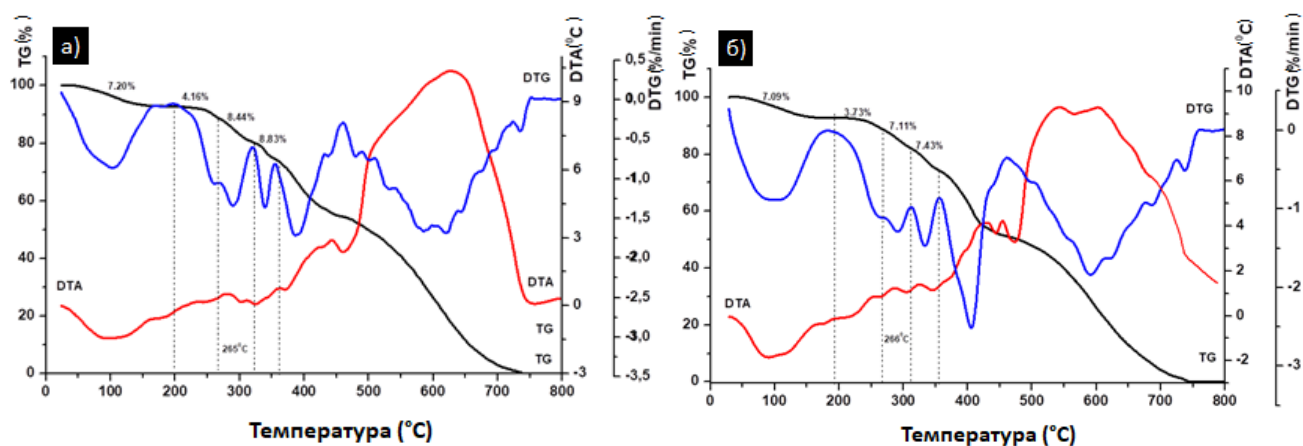


Рис. 4.9. Термограми полімерних мембран із різною кількістю МБА:

а) HSA-612A; б) HSA-612Б

Перша втрата маси спостерігається приблизно при температурі 80 - 190°C і може бути пов'язана з випаровуванням фізично поглинутої та хімічно зв'язаної води. Це можна підтвердити також тим, що термограми продемонстрували початковий ендотермічний ефект $\approx 110^\circ\text{C}$, зумовлений випаровуванням води. Наступний етап – втрата маси при $\approx 265^\circ\text{C}$ – можна віднести до деградації функційної групи сульфенової кислоти $-\text{SO}_3\text{H}$. У зразку HCA-612A втрата маси є більшою, а глибина ендоефекту меншою. Це свідчить про більш інтенсивне протікання екзотермічних процесів термоокисної деструкції зразка. Криві ДТГ мають складний характер піків. Значна втрата маси між 300 і 450°C відповідає термічному розкладу карбоксильних груп ($-\text{COOH}$) при температурі $\approx 315^\circ\text{C}$ та амідних груп $\approx 355^\circ\text{C}$, таким чином відбувається відщеплення бічних функційних груп та зшивальних зв'язків [114].

Подальший нагрів до 750°C призводить до повного руйнування мембран. Наявність поперечних зшивок ускладнює розрив ланцюгів, збільшуючи тим самим температуру деградації основних полімерних ланцюгів [107].

Досліджено **механічні характеристики** синтезованих полімерних матеріалів: модуль Юнга (E_t), максимальну міцність на розрив (δ_M) та видовження при розриві (ϵ_B). Результати представлено на Рис. 4.10 та у Табл. 4.1.

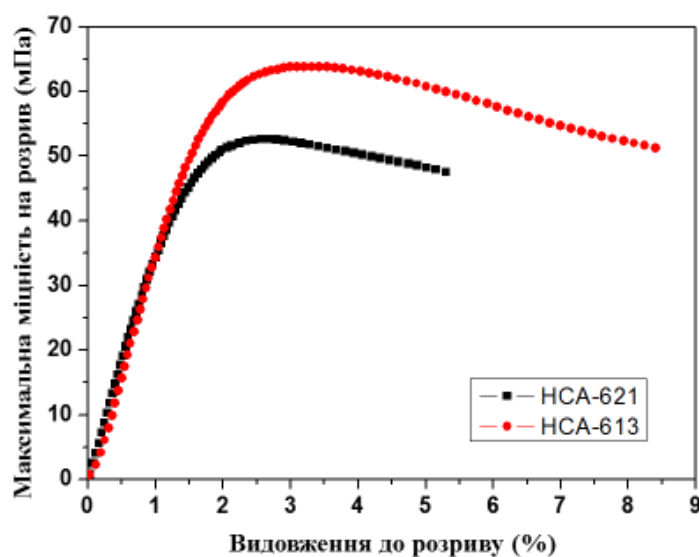


Рис. 4.10. Залежність міцності на розтяг від видовження до розриву

На основі одержаних результатів дослідження можна зробити висновок про те, що зі збільшенням вмісту АМПС від 15 мас. % до 30 мас. % модуль Юнга,

міцність на розрив та видовження мембран поступово збільшувалися. Таким чином, коли вміст сульфокислоти АМПС становив 30 мас. % (НСА-613), міцність мембран на розтяг досягнула $62,9 \pm 2,1$ МПа, що приблизно на 10 МПа більше, ніж для мембрани НСА-621 (АМПС 15 мас. %).

Таблиця 4.1

Механічні властивості полімерних мембран

Мембрани	Модуль Юнга, ϵ_t , ГПа	Макс. міцність на розтяг, δ_M , МПа	Видовження до розриву, ϵ_B , %
НСА-621	$3,18 \pm 0,11$	$52,8 \pm 1,8$	$5,3 \pm 0,5$
НСА-622	$3,27 \pm 0,44$	$55,1 \pm 1,6$	$6,5 \pm 0,8$
НСА-612	$3,34 \pm 0,15$	$58,2 \pm 1,9$	$7,7 \pm 1,0$
НСА-613	$3,45 \pm 0,24$	$62,9 \pm 2,1$	$8,4 \pm 0,8$

4.2. Вивчення фізико-хімічних властивостей гібридних кремнеземно/полімерних мембран з різним вмістом неорганічної складової

4.2.1. Визначення протонної провідності

Щоб дослідити механізм переносу протонів за різних температур протонну провідність гібридних мембран SiO_2 /полі(АН-ко-АМПС-ко-АК) із різним вмістом золь-гелевого компонента вимірювали у паливному елементі. Склад композицій для синтезу гібридних неорганічних/органічних поліелектролітних мембран наведено у Табл. 3.5. Експериментальні результати дослідження провідності при чотирьох температурах наведено на Рис. 4.11.

Слід відзначити, що ПП полімерної мембрани нижча, ніж значення композитних мембран за тих самих умов, при цьому протонна провідність гібридних кремнеземно/полімерних мембран досягає рівня ПП мембран типу Nafion 117® ($\approx 5 \times 10^{-2}$ См/см, $T = 50^\circ\text{C}$). Такий результат дозволяє стверджувати, що синтезовані кремнеземно/полімерні мембрани забезпечені ефективними шляхами для безперервного перенесення протонів за групами $-\text{SO}_3\text{H}$ в 2-акриламід-2-метилпропансульфонованій кислоті.

Встановлено, що у всіх випадках спостерігається поступове зростання величини протонної провідності із збільшенням фракції кремнезему у нанокомпозитних мембранах: від $3,65 \pm 0,25 \times 10^{-2}$ См/см для чисто полімерної мембрани НСА-613 до $5,14 \pm 0,29 \times 10^{-2}$ См/см для мембрани НСА-613-ЗГС2-50.

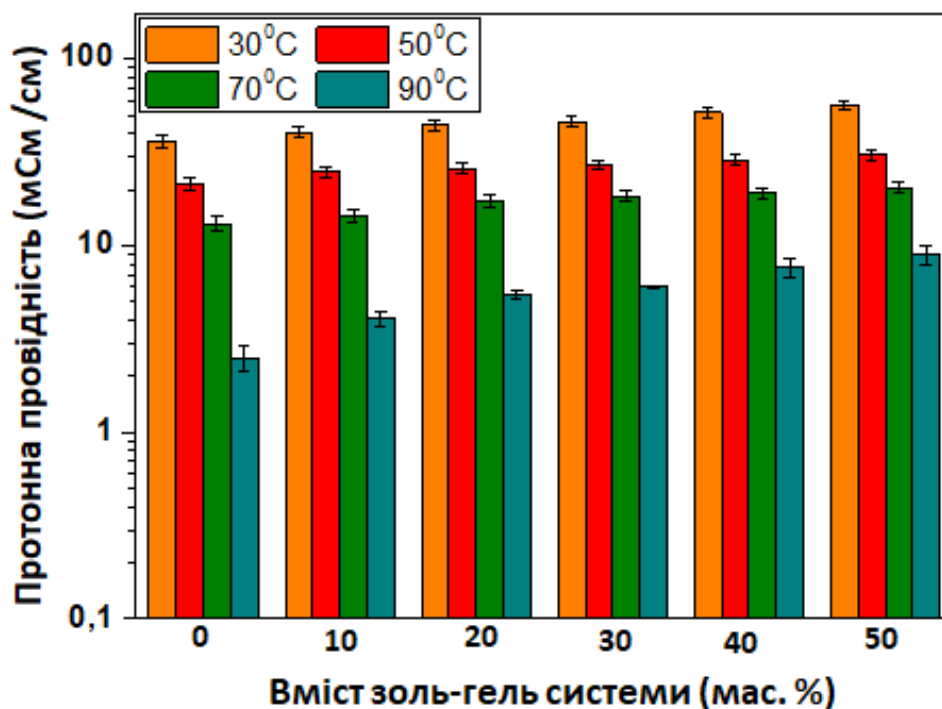


Рис. 4.11. Протонна провідність гібридних мембран із різними фракціями кремнезему при різних температурах; ВВ 95 %

Разом з тим, підвищення температури веде до протилежного ефекту. Таку ж тенденцію ми спостерігали для полімерних мембран (див. п. 4.1.1). Тим не менше, будучи дуже вираженим для мембрани, що не містить діоксиду кремнію, величина падіння протонної провідності зменшується у міру збільшення частки введеного діоксиду кремнію. Як ми вже обговорювали раніше, гідрофільний кремнезем, вбудований у полімерну матрицю, покращує затримування води всередині мембран і полегшує утворення протонопровідних шляхів через мембрану. Враховуючи, що полімерні та неорганічні мережі взаємодіють між собою без видимого поділу фаз, такий механізм передачі протонів також повинен здійснюватись у наших гібридних мембранах.

Результати вимірювань протонної провідності мембрани НСА-613-ЗГС2-30 при повторюваній зміні ВВ (95 % – 45 %) і температурі 30°C залежно від кількості циклів визначення представлено на Рис. 4.12. Аналіз залежності питомої провідності від відносної вологості свідчить про те, що провідність композитного поліелектролітного матеріалу зростає з підвищенням ВВ. Як видно з рисунка, даний тип синтезованого матеріалу продемонстрував високий рівень ПП – $4,7 - 1,1 \cdot 10^{-2}$ См/см.

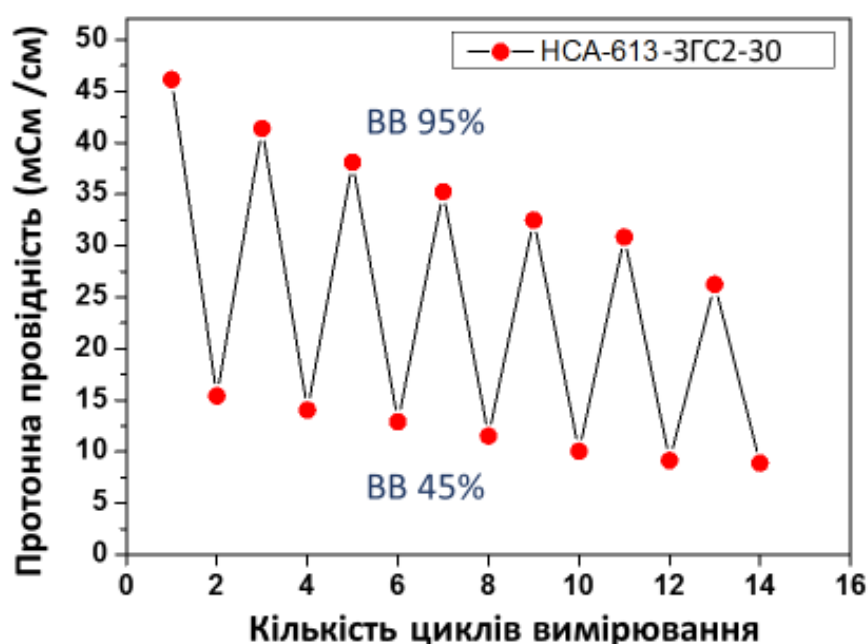


Рис. 4.12. Вимірювання ПП гібридної мембрани при різних ВВ і $T = 30^{\circ}\text{C}$ під час роботи у паливному елементі

З метою дослідження протонної провідності гібридної мембрани НСА-613-ЗГС2-30 залежно від тривалості вимірювання (Рис. 4.13) було проведено вимірювання у паливному елементі. Встановлено, що із збільшенням тривалості циклів експерименту питома провідність гібридних мембран знижується, так при часі вимірювання 30 год. ПП становить $\approx 38,0$ мСм/см. Отож, результати досліджень протонної провідності синтезованих кремнеземно/полімерних мембран дозволяють визначити можливість їх практичного застосування у низькотемпературних паливних елементах.

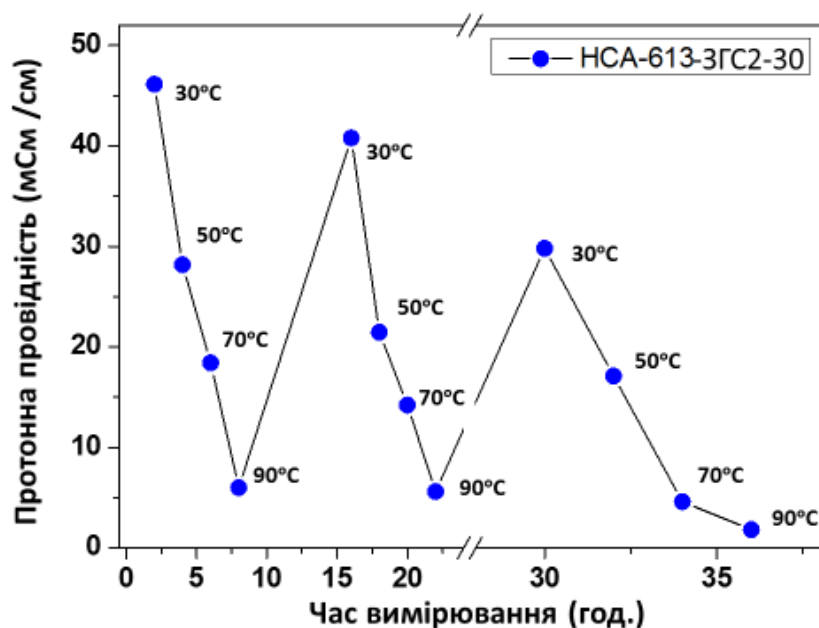


Рис. 4.13. ПП гібридної мембрани залежно від часу вимірювання

4.2.2. Сорбційні характеристики

Вплив вмісту діоксиду кремнію на **поглинання води** синтезованими гібридними мембрами представлено на Рис. 4.14. Варто зауважити, що із збільшенням фракції діоксиду кремнію в загальному складі мембрани ПВ зростає незначно.

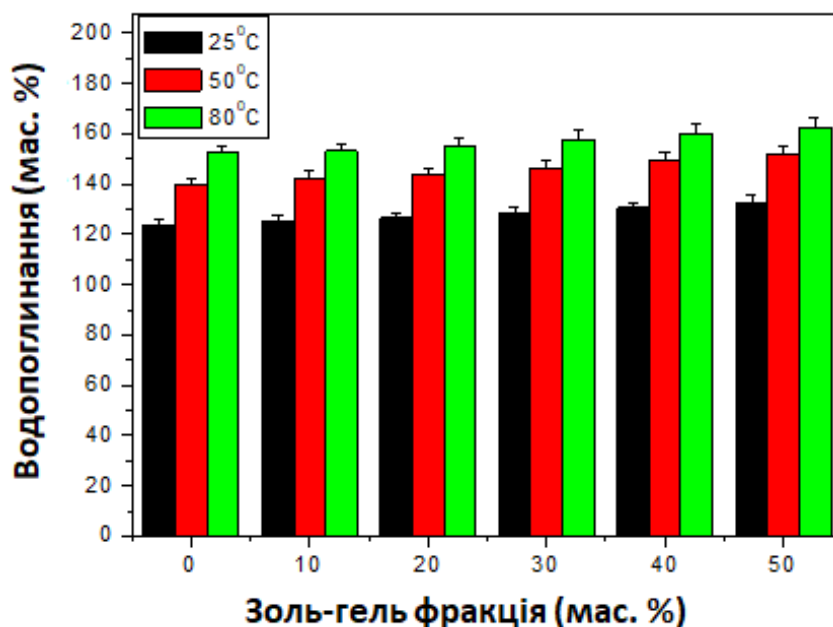


Рис. 4.14. ПВ гібридних мембран із різним вмістом кремнезему

Також було проаналізовано **поглинання метанолу** гібридними мембрами (Рис. 4.15).

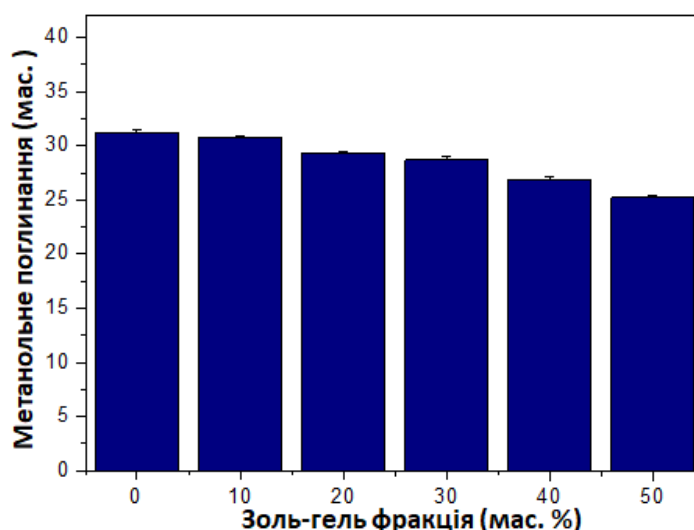


Рис. 4.15. ПМ гібридних мембран із різним вмістом кремнезему

Як і очікувалось, збільшення фракції діоксиду кремнію в складі мембран привело до зменшення поглинання метанолу. Ці дані узгоджуються із висновками авторів [230]: проникність метанолу знижуються при підвищенні вмісту ЗГС, що вказує на те, що наночастинки кремнезему можуть обмежувати проникнення метанолу.

4.2.3. Дослідження термічних характеристик, механічних властивостей та окиснювальної стабільності

Для даного типу мембран проведено **термогравіметричні дослідження**. Як можна побачити з Рис 4.16, процес деструкції усіх досліджуваних мембран показав тріступінчастість втрати маси, які відбуваються приблизно в однакових температурних інтервалах, незалежно від вмісту кремнезему. Перша стадія незначної втрати маси відбувається \approx від 90°C до 185°C та відноситься до видалення адсорбованої вологи у зв'язку із гігроскопічністю мембран. Для другої стадії, яка починається при $\approx 260^{\circ}\text{C}$, помітне значне падіння маси, що пов'язано з початком деградації груп сульфокислоти (АМПС) [196]. Втрата маси між 190°C та 330°C пояснюється деградацією карбоксильних груп ($-\text{COOH}$). При температурах $> 540^{\circ}\text{C}$ відбувається остання, третя втрата маси, зумовлена початком розщеплення основного полімерного ланцюга та йде із невеликою і практично постійною швидкістю.

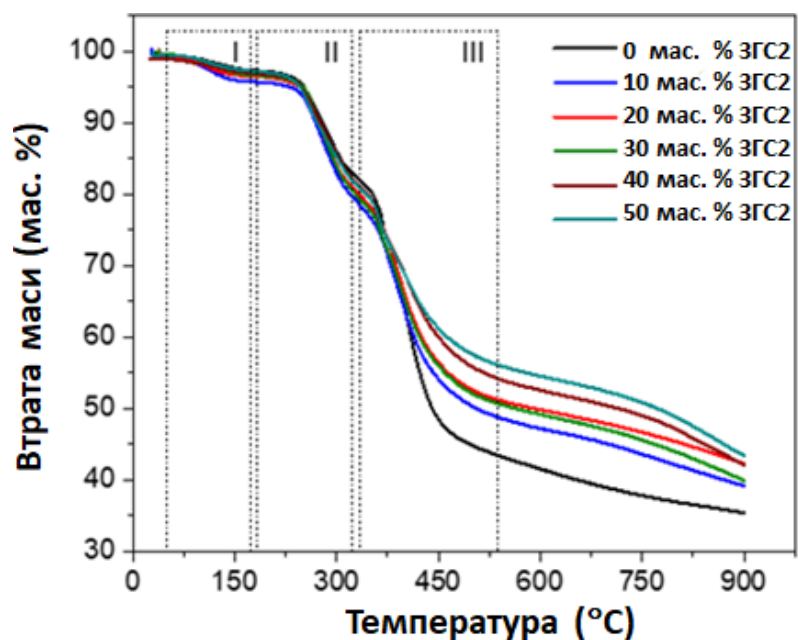


Рис. 4.16. Інтегральні криві гібридних мембран

З графіків Рис. 4.17, де представлено похідну втрати маси, також помітно, що останні два етапи деградації виглядають або як симетричні (10 - 30 мас. % ЗГС2) чи об'єднані асиметричні піки (0, 40, 50 мас. % ЗГС2), або як перекриття декількох піків з відокремленими максимумами.

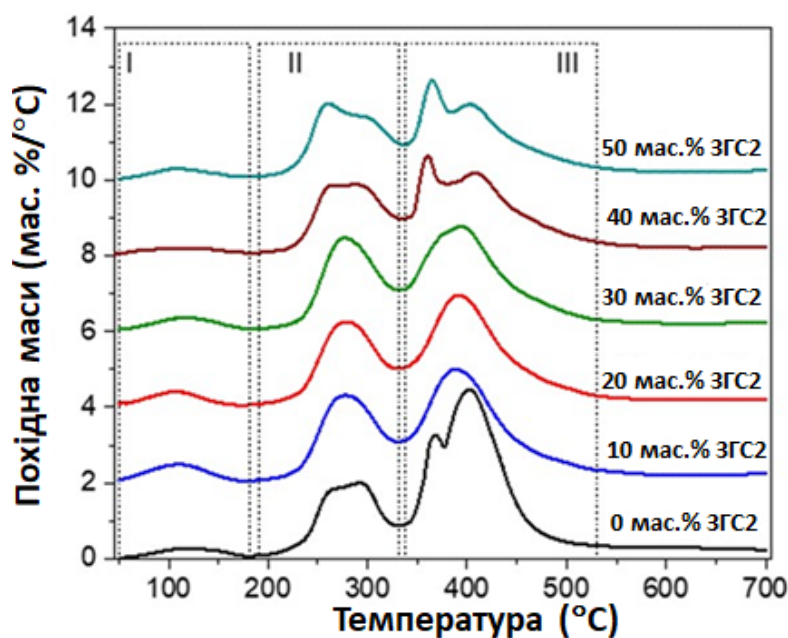


Рис. 4.17. Диференційні криві втрати маси гібридних мембран.
(Графіки зміщені взд вздовж осі Y для кращої візуалізації).

Це очікувано у зв'язку з наявністю у структурі мембрани безлічі структурних одиниць. З цієї точки зору також симетричні піки, як це спостерігається у випадку мембран з 10 – 20 % (до 30 %) золь-гелевої фракції, можуть бути множинними піками, що перекриваються, об'єднаними в один максимум.

Визначені параметри термостабільності серії мембран наведені в Табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Параметри термостабільності досліджуваних мембран

(T_{max} – температура максимальної втрати маси, $T_{\text{кін}}$ – темп. закінчення стадії)

Зразок	Етапи деградації	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кін}}, ^\circ\text{C}$	Втрата маси, %
HSA-613	I стадія	119	180	3,80
	II стадія	272/292	330	17,10
	III стадія	370/393	475	26,75
		720	900	51,25
HSA-613-ЗГС2-10	I стадія	110	177	3,70
	II стадія	277	330	16,95
	III стадія	388	630	32,25
		753	900	10,60
HSA-613-ЗГС2-20	I стадія	107	172	2,80
	II стадія	280	330	16,50
	III стадія	390	625	30,70
		830	900	10,40
HSA-613-ЗГС2-30	I стадія	116	180	2,90
	II стадія	277	330	17,05
	III стадія	394	620	30,90
		805	900	13,00
HSA-613-ЗГС2-40	I стадія	108	180	3,85
	II стадія	269/285	330	18,60
	III стадія	377/400	630	33,10
		880	900	14,30

Продовження Табл. 4.2.				
HCA-613-ЗГС2-50	I стадія	115	185	2,95
	II стадія	271	330	17,20
	III стадія	363/396	590	9,95
		830	900	18,30

Важливо зазначити, що із введенням у мембрани ЗГС2 на основі кремневісних прекурсорів відбувається підвищення термостабільності досліджуваних зразків. Втрата маси гібридних неорганічних/органічних мембран нижча, ніж для чисто полімерної, оскільки більшість молекул води, які перебувають у зв'язаному, а не у вільному молекулярному стані, зв'язані за допомогою водневих зв'язків як з групами $-\text{SO}_3\text{H}$ полімерних ланцюгів, так і додатково з кремнеземною сіткою.

Термічні властивості мембран охарактеризовані не лише термогравіметричним аналізом, а й **диференційно-сканувальною калориметрією**, яка дозволяє визначити термічну поведінку, пов'язану з фізичними та хімічними змінами в зоні переходу. Результати дослідження (2-й цикл охолодження) серії досліджуваних зразків представлені на Рис. 4.18.

Перехресні символи на графіках ДСК вказують значення T_g , визначені за кривими ДСК. Для порівняння представлені експериментальні дані, отримані для полімерної мембрани HCA-613 (0 мас. % ЗГС2).

Загалом, можна відзначити, що усі термограми ДСК продемонстрували початковий ендотермічний ефект, зумовлений процесом випаровування води. Ефект склування, що спостерігається на графіках, притаманний аморфним структурам, якими є полімери. Він пов'язаний із зміною локальних ступенів свободи (зменшенням сегментальної рухливості). Із кривих ДСК були встановлені відповідні значення T_g . Значення температури склування є достатньо високими для усіх мембран.

Для гібридних мембран із вмістом ЗГС до 30 мас. % включений в полімерну матрицю діоксид кремнію, що утворився внаслідок золь-гель процесу,

призвів до зменшення T_g , що може бути наслідком зниженого ступеня зшивання. Нанодомени кремнезему (див. розділ 3.2.2) збільшують простір між суміжними полімерними ланцюгами, наслідком чого є зниження ступеня зшивання і збільшення мобільності полімерних ланцюгів, що у кінцевому рахунку зумовлює зниження T_g [206]. Можлива незначна наявність частково конденсованих включень кремнезему в полімеризованій суміші збільшує відстань між зростаючими полімерними ланцюгами і, отже, може частково обмежити здатність агента структурування МБА до зшивання полімерної мережі. Так, для полімерного зразка НСА-613 температура склування становить 167°C , в той же час для неорганічного/органічного зразка НСА-613-ЗГС2-30 – 146°C .

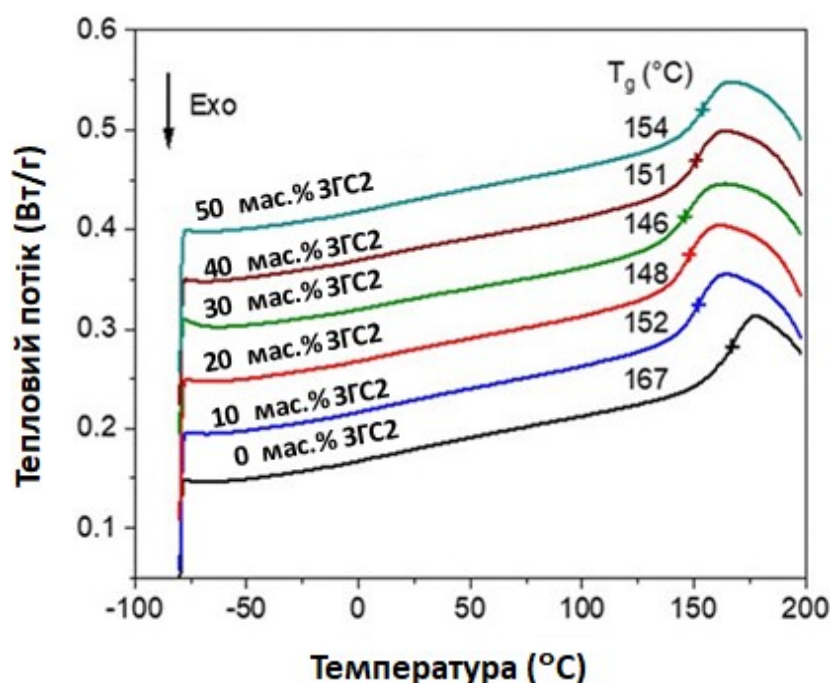


Рис. 4.18. Криві II другого циклу охолодження гібридних мембран

Однак, при подальшому збільшенні частки золь-гелевого компонента в реакційній суміші T_g також збільшилася, що пов'язано, по-перше, із збільшенням взаємодії між іонами [208], та по-друге, із підвищеним ступенем зшивання між полімерними та кремнеземними сітками, утвореними з МАПТМС. Обидва ефекти перешкоджають внутрішньому обертанню, кооперативний сегментальний рух ланцюгів полімера значно обмежений, що призводить до підвищення

температури склування. Порівняємо значення T_g для зразків НСА-613-ЗГС2-30 і НСА-613-ЗГС2-50: 146°C і 154°C, відповідно.

Табл. 4.3 підсумовує значення теплофізичних параметрів мембран з різним вмістом ЗГС.

Таблиця 4.3

Теплофізичні властивості мембран із різним вмістом ЗГС2

Вміст ЗГС2 (мас. %) / Параметри	0	10	20	30	40	50
T_g (°C)	167	152	148	146	151	154
ΔC_p (Дж/г К)	0,47	0,45	0,44	0,42	0,41	0,40
$T_g \times \Delta C_p$ (Дж/г К)	206,80	191,20	185,30	176,00	173,90	170,80

З аналізу даних таблиці видно, що зменшення стрибка теплоємності при склуванні корелює із зміною температури склування, оскільки при зростанні вмісту золь-гель компонента кількість полімера у мембранному матеріалі зменшується.

Отже, дослідження теплофізичних характеристик мембран НСА-613 з різним вмістом ЗГС дозволило встановити вплив вмісту неорганічного компонента на значення температури склування композитів.

У Табл. 4.4 та на Рис. 4.19 представлено результати вимірювання **механічних властивостей** – модуля Юнга (E_t), максимальної міцності на розрив (δ_M), а також напруження та видовження при розриві (δ_B , ϵ_B) двох типів мембран, синтезованих із додаванням золь-гелевого компонента ((50 мас. %) із співвідношенням прекурсорів ТЕОС:МАПТМС = 3:1) та без нього, при кімнатній температурі. Обидва типи мембран були синтезовані з використанням одного і того ж складу мономерів (НСА-613), тоді як кремнеземно/полімерні мембрани отримували з найбільшою часткою золь-гелевого компонента (50 мас. %) і з оптимальним співвідношенням прекурсорів ТЕОС:МАПТМС = 3:1.

Механічні характеристики мембран

Мембрани	E_t ГПа	δ_M МПа	δ_B МПа	ε_B %
НСА-613	$3,45 \pm 0,44$	$62,9 \pm 6,9$	$52,5 \pm 8,1$	$8,4 \pm 1,8$
НСА-613-ЗГС2-50	$3,36 \pm 0,31$	$57,1 \pm 1,4$	$46,0 \pm 3,1$	$18,5 \pm 3,7$

Як видно з Табл. 4.4, як полімерні, так і гібридні мембрани демонструють відносно високі значення модулів Юнга та міцності на розрив. Примітно, що значення такого ж порядку для модулів Юнга були знайдені для повністю ароматичних сульфованих полімерних мембран на основі статистичних і поліблочних полі(ефірсульфонів) [71, 114].

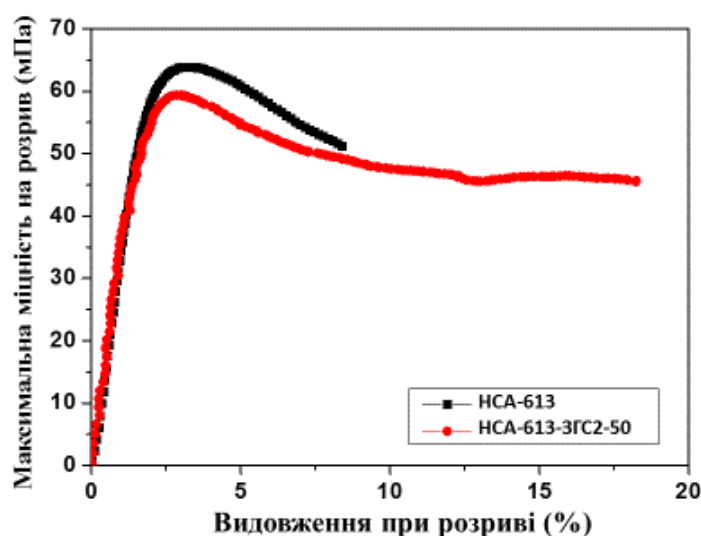
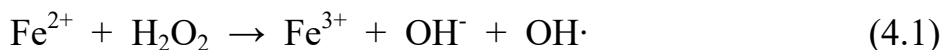


Рис. 4.19. Залежність міцності на розтяг від видовження при розриві

У даному випадку, із включенням діоксиду кремнію у мембрани спостерігалось незначне зниження значень модуля Юнга і міцності на розрив, тоді як значення видовження при розриві (ε_B) суттєво зросло. Збільшення ε_B вказує на посилений внесок пластичної деформації під час розтягування досліджуваної мембрани, що може бути наслідком відмінностей у природі та/або у ступені зшивання полімерних та гібридних мембран.

Хімічна стійкість мембран є необхідною умовою використання їх у паливних елементах і важливим показником довговічності. У зв'язку з дифузією кисню через мембрану та неповним відновленням на аноді з утворенням активних радикалів $\text{HO}\cdot$ і $\text{HO}_2\cdot$, які контактують з мембраною, можлива незворотня деградація поліелектролітної мембрани [231]. Мембрани, які не містять атомів фтору в полімерному ланцюзі, як у нашому випадку, мають більший ризик деградації, оскільки енергія зв'язку $\text{C}-\text{H}$ нижча, ніж зв'язку $\text{C}-\text{F}$.

Перевірка терміну служби протонопровідних електролітних мембран у фактичних паливних елементах займає багато часу та є дороговартісним процесом. Тому розроблені та використовуються швидкі та прості методи [232]. Це, зокрема, дослідження стійкості мембран у реактиві Фентона, який може імітувати хімічні умови ПЕ у робочому середовищі та який вважають найефективнішим реагентом для тесту на окиснювальну стабільність. Принциповий механізм деградації полімерних мембран у реактиві Фентона добре досліджений і обговорений в літературі [233]. Окиснювальне середовище створюється у результаті розпаду пероксиду водню під дією солі заліза з утворенням в розчині активних радикалів за рівнянням:



Згенеровані активні радикали атакують полімерний ланцюг і руйнують його. Час життя радикалів $\text{OH}\cdot$ дуже короткий, тому чим щільніше зшита структура полімера, тим більше утруднена їх дифузія в полімер.

Ми провели дослідження **окиснювальної стабільності** полімерної та гібридних мембран (Рис. 4.20) у реактиві Фентона [232]. Досліджувані поліелектролітні матеріали, які були занурені у реактиві Фентона протягом 14 днів, втратили від 7,2 до 9,6 % маси залежно від вмісту неорганічного компонента. Втрата маси мембран відбулась, ймовірно, через те, що $\equiv\text{SiOH}$ не був повністю перетворений у $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ із тривимірною стабільною структурою [234]. При цьому втрата маси мембран насамперед пов'язана з частковим пошкодженням полімерної матриці, що чітко видно по втраті маси для

полімерного зразка, яка була найвищою серед всіх представлених мембран (9,6 %).

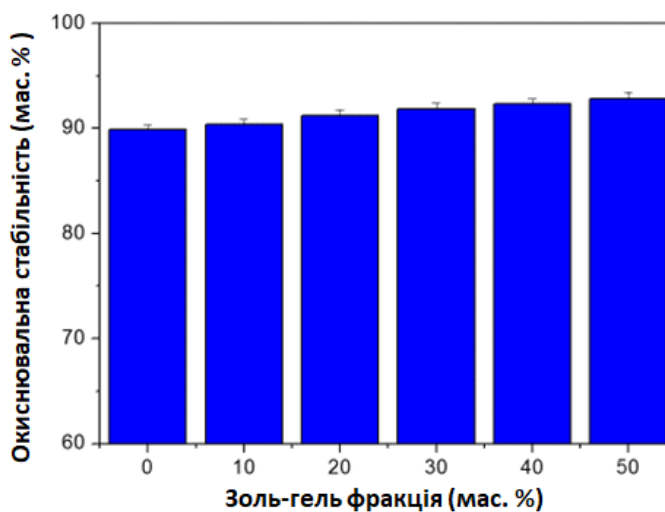


Рис. 4.20. Окиснювальна стабільність мембран з різним вмістом кремнезему

Окрім цього, збільшення фракції діоксиду кремнію у складі протонопровідного матеріалу спонукає до підвищення окиснювальної стабільності гібридних мембран.

Порівняння значень водопоглинання, поглинання метанолу, іоно-обмінної ємності та протонної провідності синтезованих полімерної НАС-613 і неорганічних НАС-613-ЗГС2 мембран із відповідними значеннями для матеріалів на основі полі(2-акриламід-2-метилпропансульфонової кислоти) (ПАМПС), описаними в літературі, наведено у Табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Порівняння основних характеристик мембран

Тип мембрани	ПВ, мас. %	ПМ, мас. %	ІОЄ, ммоль/г	ПП, мСм/см	Поси- лання
ХТЗ/ПАМПС (суміш)	330-450	11-59	0,16-1,85	—	[116]
СПВХ/ПАМПС (суміш)	35-75	5,6-13,5	0,25-0,71	—	[125]
ПВС/ПАН-ко- ПССК/ПАМПС-Si (напів-ВПС)	92-95	—	1,30-1,68	1,59-2,31	[235]

Продовження Табл. 4.5					
ХТЗ/П(АК-АМПС) (суміш)	≈ 30-40	≈ 10-30	0,50-0,89	28,1-35,9	[236]
НАС-613-ЗГ2 (0-30 мас. % ЗГС)	80,2- 159,1	25,2- 30,7	1,41-1,69	0,26-46,2	-

*ХТЗ – хітозан; ПАМПС – полі(2-акриламід-2-метилпропансульфонова кислота); СПВХ – сульфований полі(вінілхлорид); ПВС – полівініловий спирт; ПАН – полі(акрилонітрил); ПССК – полі(стиренсульфонова кислота); напів-ВПС – напіввзаємопроникні сітки

Дані, підсумовані у таблиці, показують, що мембрани типу НАС-613-ЗГС2 проявляють кращі властивості порівняно з аналогами, описаними в літературі.

4.3. Визначення фізико-хімічних характеристик гібридних мембран з варіюванням мономерного складу та постійним вмістом ЗГС

4.3.1. Дослідження протонної провідності

Криві Найквіста для отримуваних мембран типу НАС-612-ЗГС2-20 при різних температурах та ВВ 95% на основі виміряних залежностей дійсного та уявного опорів матеріалу від частоти представлено на Рис. 4.21.

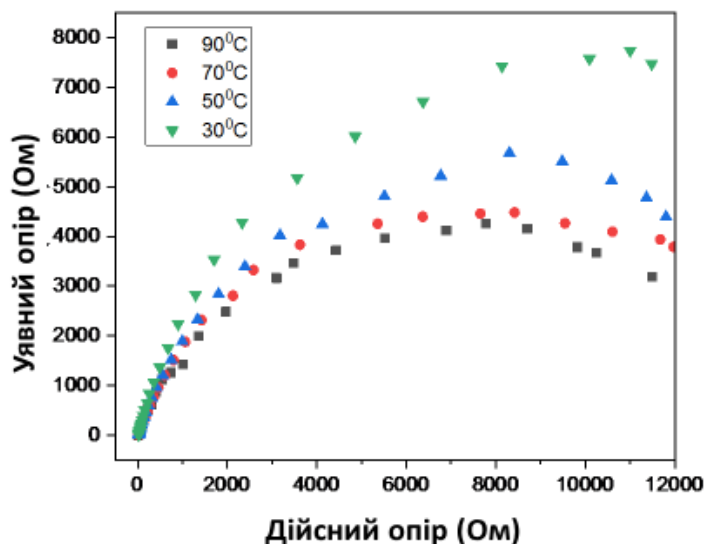


Рис. 4.21. Графіки Найквіста для мембрани НАС-612-ЗГС2-20

Експериментально виміряні значення протонної провідності залежно від вмісту сульфомономеру для цього типу мембран при різних температурах показано на Рис. 4.22.

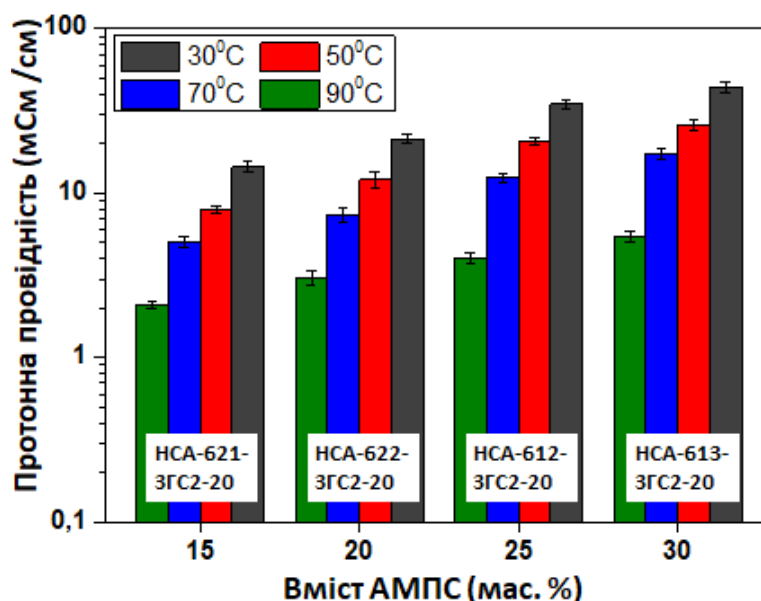


Рис. 4.22. ПП кремнезмно/полімерних мембран, ВВ 95%

Протонна провідність мембран є достатньо високою, при $T = 30^{\circ}\text{C}$ знаходиться у діапазоні від $1,44 \times 10^{-2}$ до $4,44 \times 10^{-2}$ См/см. Встановлено, що провідність синтезованих протонопровідних мембран залежить від різних факторів. Відзначимо, що ПП зразків зростала із збільшенням вмісту АМПС. Більша кількість груп сульфенової кислоти приводить до утворення у мембрані більшої кількості вільних протонів, що приводить до зростання їх рухливості та дозволяє їм легше проходити через канали у вигляді іона гідроксонію H_3O^+ , отже, провідність протонів покращується [116].

Провідність мембран у значній мірі залежить від *температури* (Рис. 4.23). За одержаними результатами можна зробити висновок, що залежність протонної провідності мембран від температури у вирішальній мірі залежить від *часу* їх експлуатації. При вимірюванні ПП мембрани типу HCA-612-3ГC2-20 під час її тестування у паливному елементі встановлено значне збільшення протонної провідності з ростом температури протягом перших трьох годин експлуатації: через 1 год. роботи паливного елемента при 30°C ПП для цієї мембрани

становить 21,1 мСм/см; далі температура була піднята до 90°C і ПП через 2 год. зросла до 29,8 мСм/см. Однак, через 1 год. при 90°C значення ПП мембрани впало до 18,19 мСм/см. При температурі 70°C в паливному елементі значення ПП знову починає рости. Вимірювання ПП мембрани через 8 год. від початку експерименту показує при 50°C приблизно таке ж значення, як при 70°C через 6 год. вимірювання. Таким чином, час роботи мембрани має більш суттєвий вплив на покази ПП мембрани, ніж температура.

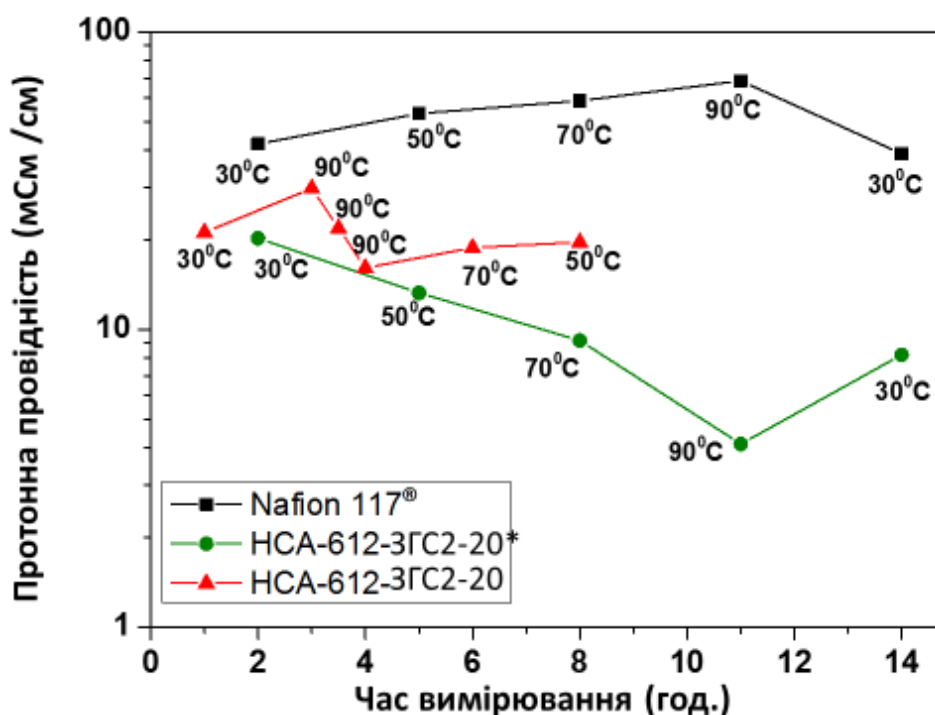


Рис. 4.23. Залежність ПП – час для мембран HCA-612-3ГC2-20 та Nafion 117® при різних температурах і ВВ 95%

Для цієї ж мембрани було проведено експеримент з тривалішим інтервалом між вимірюваннями, отже, в системі встигала встановлюватись рівновага. У цьому випадку спостерігаємо поступове зменшення значень протонної провідності з ростом температури. Повернення в кінці експерименту до початкової температури 30°C не дає попередніх високих значень ПП.

Такий характер температурної залежності провідності поліелектролітної мембрани HCA-612-3ГC2-20 співпадає з тенденціями для інших типів мембран, описаних у попередніх частинах розділу. Це пов'язано із десольволізом мембран.

Отже, синтезовані мембрани можуть використовуватися в паливних елементах при невисоких температурах або ж в метанольних паливних елементах.

4.3.2. Сорбційні властивості та окиснювальна стабільність

Очевидно, що **поглинання води** в мембрані головним чином залежить від вмісту сульфенової кислоти, оскільки групи $-\text{SO}_3\text{H}$ мають сильну сольватаційну властивість. Результати досліджень водопоглинання для мембран з різним вмістом сульфогруп наведені на Рис. 4.24 а). Як видно, поглинання води мембранами поступово збільшується із збільшенням вмісту АМПС, оскільки відповідно зростає кількість груп $-\text{CONH}$ та $-\text{SO}_3\text{H}$, що мають сильно гідрофільну природу. Таким чином, мембрана НСА-613-ЗГС2-20 володіє найбільшим поглинанням води завдяки найбільшому вмісту сульфенової кислоти.

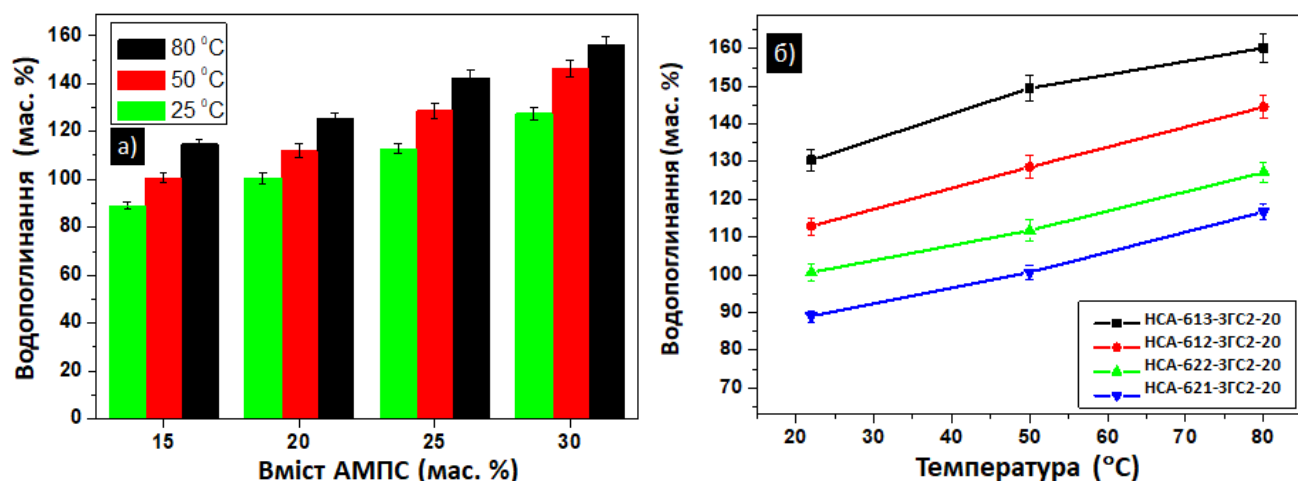


Рис. 4.24. ПВ мембранами: а) залежність від вмісту АМПС; б) як функція температури

Досліджено також вплив температури на поглинання води зшитими мембранами (Рис. 4.24 б)). Так, поглинання води має тенденцію до зростання із збільшенням температури. Наприклад, для зразка НСА622-ЗГС2-20 ПВ різко зросло з $112,9 \pm 2,3$ мас. % до $144,5 \pm 3,1$ мас. % при збільшенні температури від кімнатної до 80°C. Це пов'язано з тим, що підвищена температура збільшує рухливість полімерного ланцюга та вільний об'єм системи, отже, молекули води можуть легше проникати через мембрану.

Проведено дослідження набрякання мембран в метанолі (Рис. 4.25), які

вказують на збільшення **поглинання метанолу** мембранами із збільшенням вмісту сульфокислоти. Ці результати корелюють з даними про поглинання води. Значення поглинання метанолу для синтезованих мембран менше, ніж для Nafion 117®. У той же час ми зауважили, що всі зшиті мембрани були нерозчинні у воді та метанолі навіть при нагріванні.

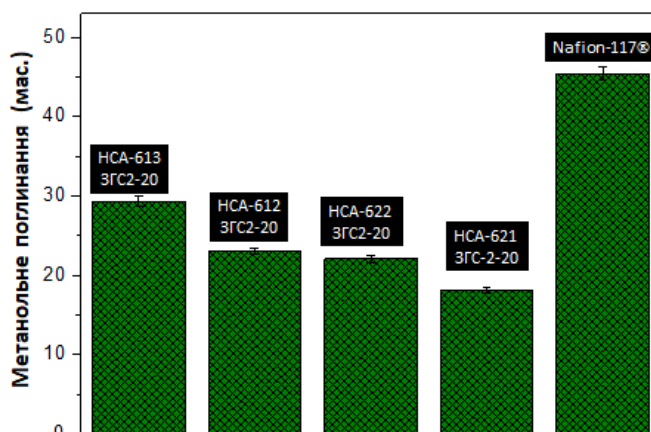


Рис. 4.25. ПМ зшитих мембран та мембран типу Nafion 117®

Як зазначалось вище, під час функціонування паливної комірки може мати місце деградація мембрани, спричинена дифундуванням кисню та неповним відновленням на аноді, тому **окиснювальна стабільність** є важливим фактором, який визначає можливість експлуатації мембран у паливному елементі. Рис. 4.26 представляє результати дослідження поведінки мембран з різним складом полімерної матриці в окиснювальному середовищі.

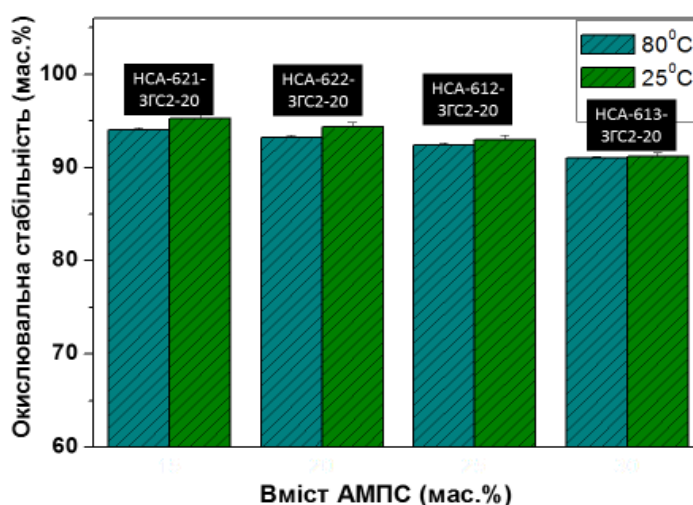


Рис. 4.26. Окиснювальна стабільність зшитих мембран

Досліджувані мембрани демонстрували неабияку окиснювальну стабільність – залишкова маса після 14 днів замочування у реактиві Фентона складала $\approx 92 - 95$ мас. %. Ці результати свідчать, що мембрани є хімічно стабільними. Як і слід було очікувати, найбільш хімічно стабільною була мембрана НСА-621-ЗГС2-20 з найменшим вмістом АМПС.

4.4. Вивчення впливу сульфовмісного ароматичного мономера на фізико-хімічні властивості протонопровідних мембран

4.4.1. Дослідження протонної провідності

Результати вимірювання питомої провідності мембран полі(АН-ко-CCNa-ко-АК-ко-ЕГДМА) з різним вмістом доданої золь-гель системи (НССА-ЗГС2-3 – НССА-ЗГС2-10) при 30°C репрезентовано на Рис. 4.27. Синтезовані протонопровідні полімерна та кремнеземно/полімерні мембрани з використанням CCNa демонструють значення протонної провідності $\approx 1,17 - 2,85 \times 10^{-3}$ См/см. Це дещо нижчі значення, ніж для синтезованих поліелектролітних мембран, описаних у попередніх частинах розділу.

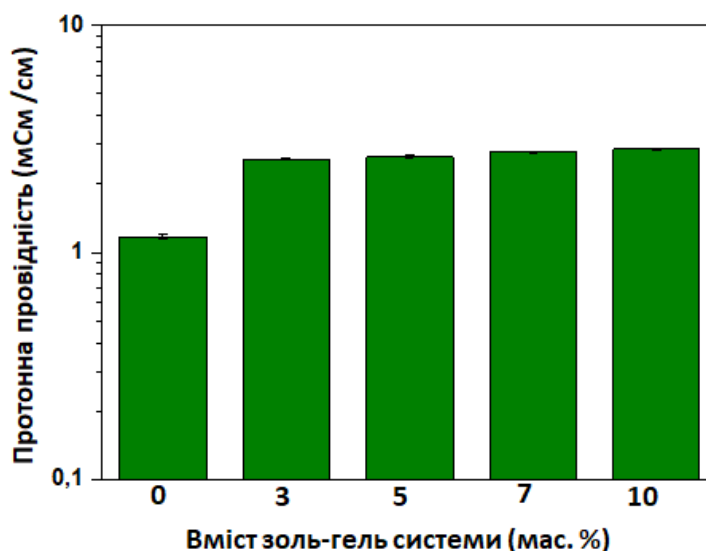


Рис. 4.27. ПП мембран НССА – НССА-ЗГС2-10 залежно від вмісту ЗГС2

Встановлено, що ПП мембран з ароматичним мономером у полімерній матриці залежить від вмісту неорганічного компонента так само, як і поліакрилатних мембран: із зростанням вмісту неорганічного компонента провідність незначно збільшується.

На Рис. 4.28 представлено результати вимірювання ПП залежно від температури та діаграма Найквіста при 40°C для мембрани типу НССА. Час вимірювання зразків при кожній температурі становив 2 год.

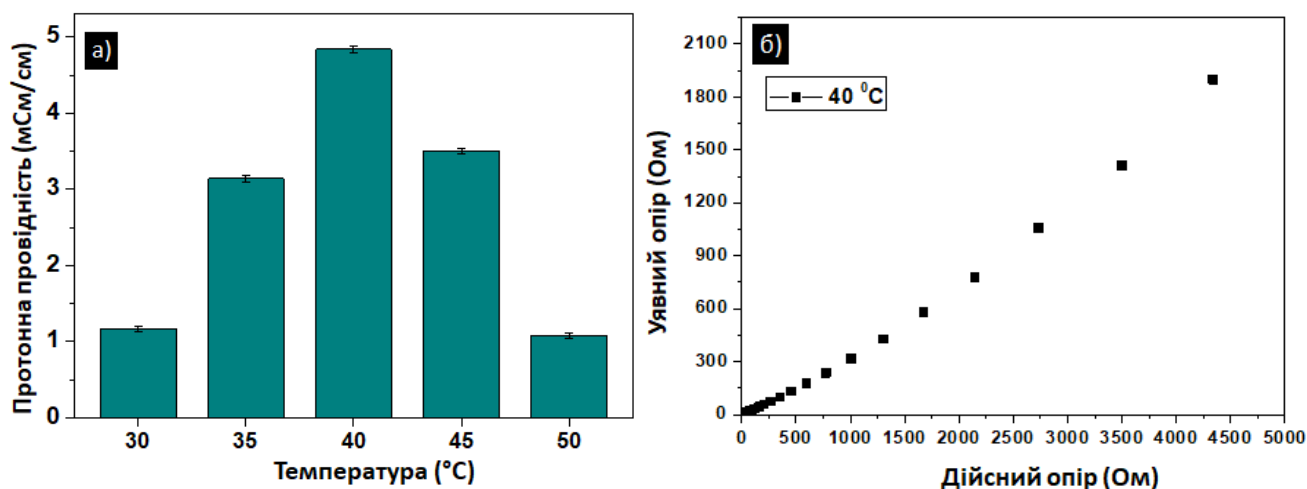


Рис. 4.28. а) ПП полімерного зразка НССА залежно від температури;

б) Діаграма Найквіста для зразка НССА

Як видно із, Рис. 4.28 а) при нижчих температурах проведення експерименту протонна провідність збільшується, але вже при температурі 50°C значення ПП знижується. Це підтверджує, що матеріал втрачає воду, так максимальна протонна провідність полімерного зразка – $4,73 \cdot 10^{-3}$ См/см – має місце при температурі 40°C.

4.4.2. Сорбційні властивості

Результати досліджень **водопоглинання** для мембран із стиренсульфонатом натрію з різним вмістом доданої золь-гелевої системи наведені на Рис. 4.29 а). Як видно з рисунка, водозабір мембран із збільшенням вмісту золь-гелевої системи в межах 0 – 10 мас. % поступово зростає від 19 до 24 мас. %, що пов'язано з гідрофільними властивостями кремнезему.

Якщо порівнювати дані результати із результатами вимірювання сорбційних властивостей мембран у попередніх розділах, синтезованих на основі акрилонітрилу, акрилової та 2-акриламідо-2-метилпропан-сульфонової кислоти, то зауважимо, що значення ВП для мембран, синтезованих на основі акрилонітрилу, акрилової кислоти, етиленглікольдиметакрилату і

стиренсульфонату натрію, є значно меншими (від ~ 100 до 30 мас. %), тобто у 2,5 рази. Отже, очікувано, що мембрани даного типу будуть менше змінюватися у розмірах під час експлуатації.

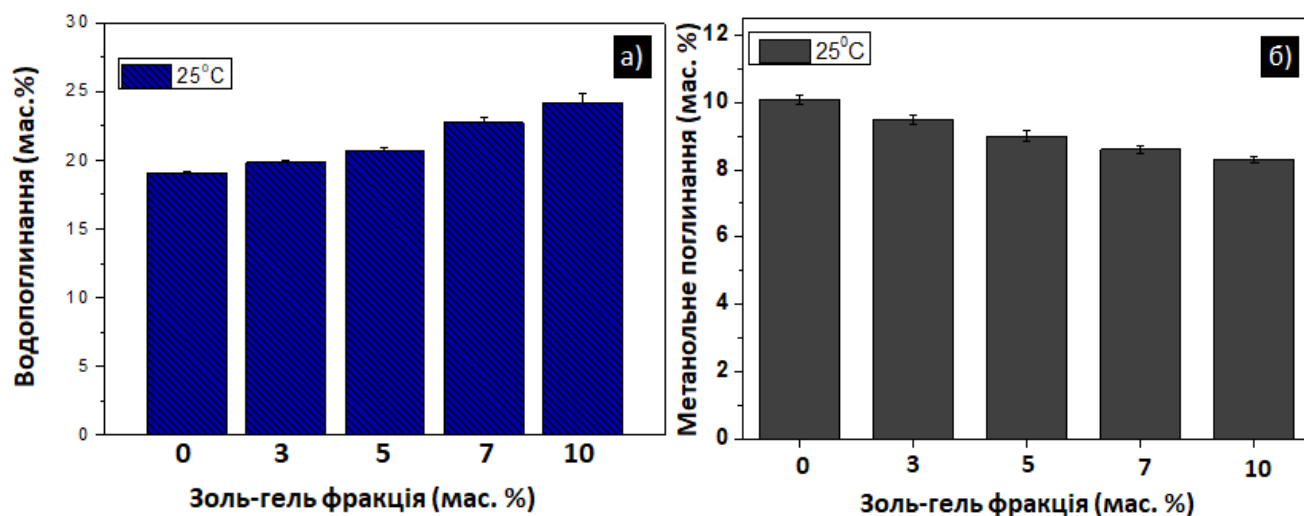


Рис. 4.29. Водо- (а) та метанольне поглинання (б) мембран $\text{SiO}_2/\text{полі}(\text{АН-ко-CCNa-ко-АК-ко-ЕГДМА})$

Поглинання метанолу мембранами даного типу демонструє протилежну тенденцію: із збільшенням доданої ЗГС поглинання метанолу незначно зменшується (Рис. 4.29 б)). Визначено, що введення золь-гелевої системи і збільшення її вмісту в межах 0 – 10 мас. % приводить до зменшення МП на кілька відсотків: від ≈ 10 мас. % до ≈ 8 мас. %. Кремнеземна сітка сприяє додатковому зшиванню структури, робить її більш компактною і тому зменшує ефект набрякання у метанолі.

4.4.3. Термогравіметричні характеристики, в'язко-пружна поведінка та окиснювальна стабільність

Диференційно-термічний аналіз був використаний для оцінки відмінностей теплової поведінки мембран при варіації вмісту компонентів ЗГС2, результати для двох мембран представлені на Рис. 4.30. При додаванні золь-гелевої системи відбувається покращення термостабільності.

На кривих ДТА спостерігається два чітких піки ендотермічних ефектів з температурами максимумами (T_{max}) $\approx 120^\circ\text{C}$, $340 - 380^\circ\text{C}$, які супроводжуються

втратою маси. Другий пік ендотермічного ефекту для зразка НССА-ЗГС2-7 незначно зміщується в область вищих температур ($\approx 380^{\circ}\text{C}$), що очевидно, пов'язано із наявністю ЗГС2 (7 мас. %).

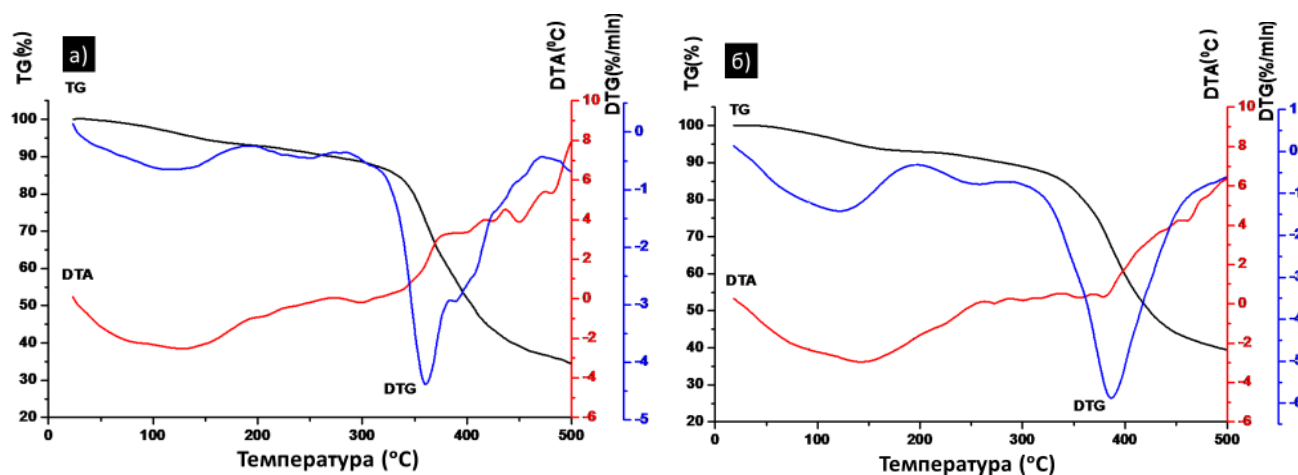


Рис. 4.30. Криві ТГ, ДТГ та ДТА для зразків (а) НССА і (б) НССА-ЗГС2-7

На кривих ДТА можна виділити два піки екзотермічних ефектів – неявно виражений при $T_{\text{max}} \approx 250^{\circ}\text{C}$ та чітко виражений при $T \approx 400^{\circ}\text{C}$ і вище. У цьому інтервалі відбувається розклад та згоряння стиролсульфонату натрію. Інтенсивний та широкий третій пік екзоэффекту в діапазоні температур вище 400°C , де спостерігається різке зменшення маси зразків, явно пов'язаний із деструкцією основного полімерного ланцюга і зшивальних містків.

Результати термолізу серії досліджуваних зразків представлені на Рис. 4.31.

Такі ж процеси відображають і криві ТГ, які характеризуються трьома основними стадіями втрати маси. Перша втрата маси відбувається в інтервалі температур $\approx 50 - 180^{\circ}\text{C}$, відповідає втраті адсорбованої та зв'язаної води. Наступна стадія втрати маси має місце при $200 - 290^{\circ}\text{C}$ і відноситься до розщеплення сульфогруп, які зумовлюють гідрофільність зразків завдяки тому, що володіють водневим зв'язуванням молекул води [237]. Остання стадія термолізу характеризує процеси термоокиснювальної деградації мембрани – руйнування полімерного ланцюга (діапазон температур $\sim 400^{\circ}\text{C}$).

Дослідження термограм дозволило встановити, що кремнеземно/полімерні мембрани володіють кращою термічною стабільністю порівняно з полімерним

зразком, що можна пояснити наступним чином. По-перше, енергія зв'язку Si-O вища, ніж енергія зв'язку C-C. По-друге, реакції гідролізу та конденсації груп Si(OR)_3 в мембрані приводять до утворення зшитої структури кремнеземної мережі, що робить мембрану більш компактною і, отже, покращує її термостабільність [237]. Так, на першій стадії мембрана з вмістом ЗГС2 втрачає масу менш інтенсивно: НССА-ЗГС2-10 (11,41 мас. %) порівняно з полімерною мембраною НССА (12,05 мас. %).

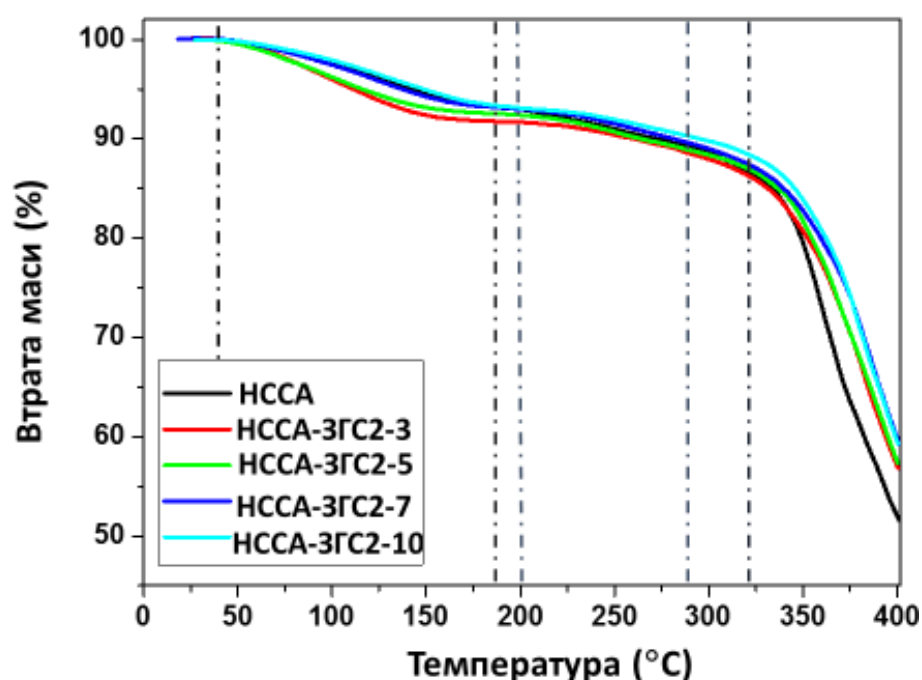


Рис. 4.31. Термогравіметричні криві мембран типу НССА

Особливу роль у властивостях полімерних і неорганополімерних матеріалів відіграє в'язкопружна поведінка, яка була охарактеризована за допомогою **динамічного механічного аналізу**. Модуль втрат (E''), модуль пружності (E') та коефіцієнт механічних втрат ($\text{tg } \delta$) як функція температури представлені на Рис. 4.32.

На Рис. 4.32 а) представлено модуль пружності матеріалів, який є індикацією міцності матеріалів проти деформації при різних температурах під дією сили коливань. Рис. 4.32 в) ілюструє коефіцієнт механічних втрат ($\text{tg } \delta$) залежно від температури. Пікова температура при $\text{tg } \delta$, яка відображає броунівський сегментальний рух полімерних ланцюгів, вказує на температуру склування. Висоту цього піка можна використовувати для оцінки сили релаксації.

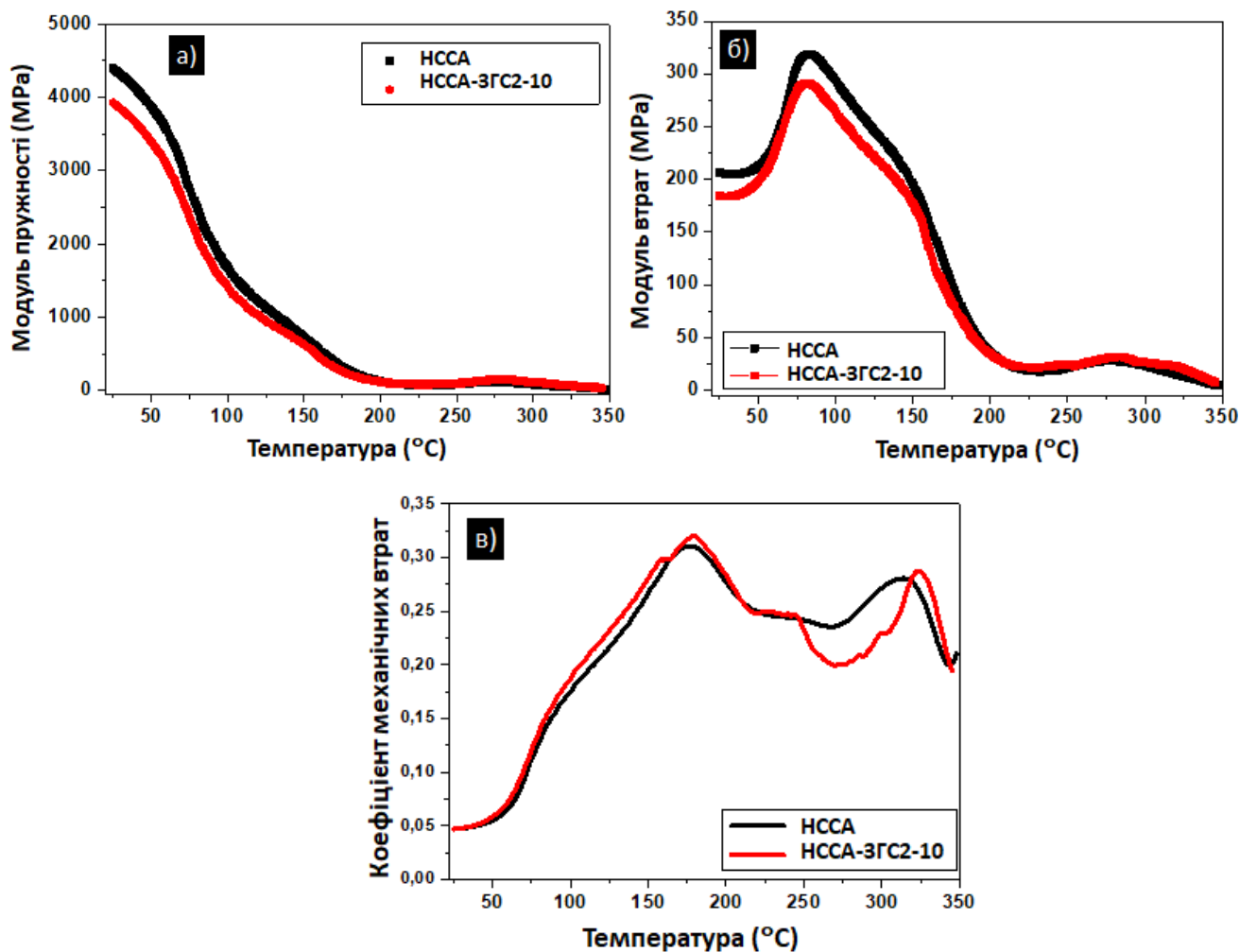


Рис. 4.32. Результати ДМА аналізу мембран НССА і НССА-3ГC2-10

На одержаних графіках спостерігаються область падіння E' в температурному інтервалі 60 – 120°C (Рис. 4.32 а)), чіткий релаксаційний максимум і слабше виражений максимум на кривій залежності E'' від температури (Рис. 4.32 б)), що свідчить про наявність релаксаційних переходів у матеріалі. На температурній залежності $\text{tg } \delta$ наявні два максимуми: основний максимум є релаксаційним переходом склування. Для досліджуваного полімерного зразка НССА T_g становить 176°C, а для кремнеземно/полімерного НССА-3ГC2-10 – 179°C. Залежність $\text{tg } \delta$ vs температура (Рис. 4.32 в)) демонструє, крім головних релаксаційних максимумів, слабкі релаксації при температурі $\approx 325^\circ\text{C}$.

Отже, введення кремневісного прекурсора (10 мас. %) приводить до збільшення T_g . Це можна пояснити тим, що за рахунок збільшення неорганічної фази відбувається обмеження в сегментальному русі органічних полімерів.

Зауважимо, що в'язкопружні залежності полімерної мембрани НССА та кремнеземно/полімерної мембрани НССА-ЗГС2-10 є подібні, про що свідчить подібна форма кривих, яка відображає фазову морфологію. Для обох мембран проявляється двофазова структура полімерної матриці, яка є статистичним кополімером і включає жорсткі ділянки, в яких рухливість обмежена внаслідок зшивання полімерних ланцюгів зшивальним агентом ЕГДМА, і більш гнучкі фрагменти. Введення кремнезему робить структуру композиту більш жорсткою, приводить до зменшення значення модуля пружності та модуля втрат для мембрани НССА-ЗГС2-10. Встановлено, що при температурі 25°C для мембрани НССА значення E' складає 4393 МПа, у той час як для мембрани НССА-ЗГС2-10 (10 мас. % доданої ЗГС) $E' = 3938$ МПа. Це може трактуватись, як послаблення міжмолекулярних зв'язків та зменшення щільності упакування у полімерній матриці.

Також було вивчено **окиснювальну стабільність** у присутності активного кисню полімерних та кремнеземно/полімерних мембран, до складу яких входить ароматичний мономер ССNa (Рис. 4.33).

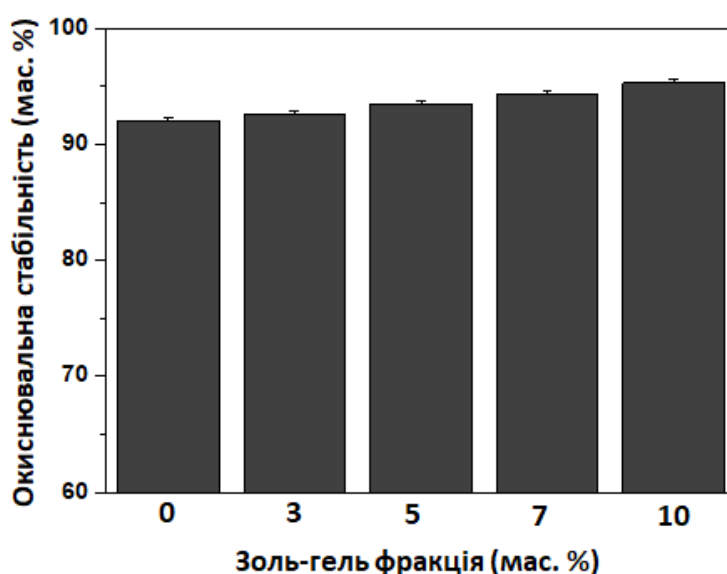


Рис. 4.33. Окиснювальна стійкість полі(АН-ко-АК-ко-ЕГДМА-ко-ССNa)

Виявлено, що усі мембрани демонструють відносно високу стійкість до окиснення при кімнатній температурі. Варто зазначити, що жодна із мембран не була розщеплена на дрібні шматочки, всі зразки залишались у належній формі після періоду випробування.

Для чисто полімерної мембрани НССА втрата маси після занурення у реактив Фентона протягом 14 днів склала $\sim 8\%$. Для гібридних неорганічних/органічних мембран втрата маси зменшується із збільшенням частки доданої ЗГС. Кремнезем підвищує окислювальну стабільність матеріалу завдяки ефекту додаткового ущільнення структури. Для мембрани з високим вмістом кремнезему структура зшивання лише частково руйнується при піковому значенні маси мембрани (внаслідок набрякання). Тут окислювальна стабільність визначається періодом, який проходить до досягнення масою свого пікового значення [231].

4.5. Дослідження фізико-хімічних властивостей мембран полі(АН-ко-СПАК-ко-АК-ко-ЕГДМА) та гібридних мембран SiO_2 /полі(АН-ко-СПАК-ко-АК-ко-ЕГДМА)

4.5.1. Оцінка вільної поверхневої енергії

Для розуміння гідрофільно-гідрофобного балансу у мембранах оцінювали енергію вільної поверхні серії мембран типу НАСП шляхом вимірювання контактного кута змочування двома рідинами, а саме: гліцерином та дийодометаном методом лежачої краплі. Складові вільної поверхневої енергії (дисперсійну та водневу) отриманих плівок розраховували за рівнянням Оуенса-Вендта [210]. Результати дослідження зведені в Табл. 4.6. Введення МАПТМС у полімеризаційні склади приводить до гідрофобізації поверхні мембрани та до незначного зменшення вільної поверхневої енергії. Для порівняння: для зразка НАСП-1 (без додавання МАПТМС) вільна поверхнева енергія складає 50,95 мН/м, а зразок НАСП-5 (10 мас. % МАПТМС) має вільну поверхневу енергію 48,84 мН/м. Водневий компонент вільної поверхневої енергії також зменшується з 19,5 мН/м для зразка НАСП-1 до 11,68 мН/м для зразка НАСП-5, тоді як дисперсійний компонент збільшується із 30,45 мН/м до 37,16 мН/м.

Значення контактних кутів змочування та вільної поверхневої енергії
для мембран НАСП

Зразок	θ , degree $C_3H_8O_3$	θ , degree CH_2I_2	λ_s^d , мН/м	λ_s^h , мН/м	λ_s , мН/м
НАСП-1	$54,0 \pm 0,05$	$22,8 \pm 0,05$	$30,45 \pm 0,10$	$19,50 \pm 0,03$	$50,95 \pm 0,10$
НАСП-2	$53,8 \pm 0,05$	$24,3 \pm 0,05$	$34,20 \pm 0,10$	$16,44 \pm 0,03$	$50,64 \pm 0,10$
НАСП-3	$53,1 \pm 0,05$	$25,2 \pm 0,05$	$35,79 \pm 0,10$	$14,59 \pm 0,03$	$50,38 \pm 0,10$
НАСП-4	$51,6 \pm 0,05$	$28,0 \pm 0,05$	$36,03 \pm 0,10$	$13,23 \pm 0,03$	$49,33 \pm 0,10$
НАСП-5	$50,4 \pm 0,05$	$29,3 \pm 0,05$	$37,16 \pm 0,10$	$11,68 \pm 0,03$	$48,84 \pm 0,10$

З гістограм розподілу контактних кутів змочування поверхонь полімерної та неорганічних мембран (Рис. 4.34) можна зробити висновок, що додавання МАПТМС робить розподіл контактних кутів більш вузьким, що свідчить про утворення щільнішої структури мембран.

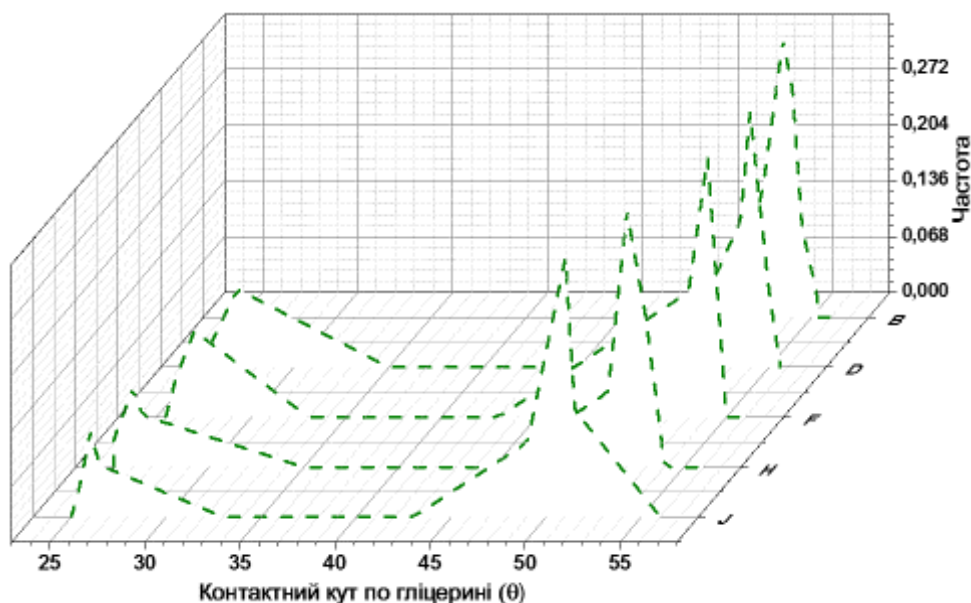


Рис. 4.34. Гістограми розподілу контактних кутів змочування поверхні мембран гліцерином: В – НАСП-1; D – НАСП-2; F – НАСП-3; H – НАСП-4; J – НАСП-5

Було проаналізовано оцінку частки поверхні неорганічної фази від вмісту МАПТМС за рівнянням Кассьє-Бакстера:

$$\cos\theta = x \cos\theta_1 + (1-x) \cos\theta_2, \quad (4.2)$$

де θ_1 , θ_2 – контактні кути змочування однорідних поверхонь 1 і 2; θ – контактний кут досліджуваної поверхні; x і $(1-x)$ – зайняті ділянками I і II типів частини поверхні мембрани – було знайдено частки поверхні синтезованих мембран, зайняті неорганічною фазою (НФ) (Рис. 4.35).

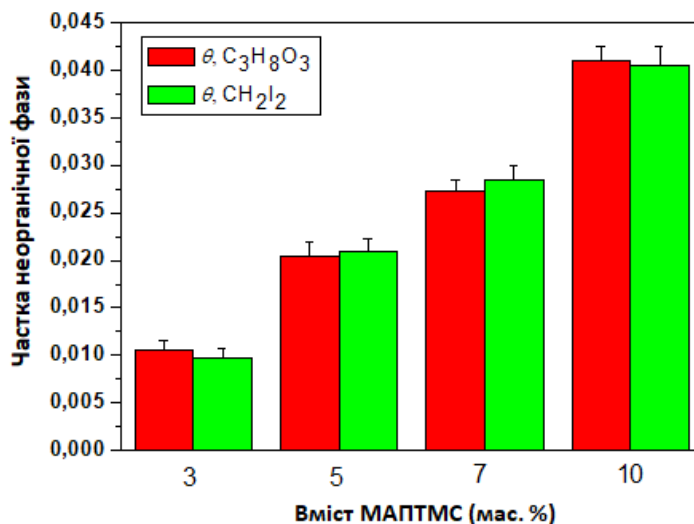


Рис. 4.35. Частка НФ від вмісту МАПТМС у зразках

З отриманих даних робимо висновок, що значення частки поверхні, зайнятої неорганічною фазою, визначені за двома розчинниками, практично збігаються. Спостерігаємо збільшення частки поверхні, зайнятої НФ, із збільшенням МАПТМС – це означає, що збільшується стабілізація полімера.

4.5.2. Протонна провідність

Протонну провідність полімерної і нанокомпозитних мембран вимірювали як функцію від температури та від вмісту масової частки МАПТМС (Рис. 4.36, 4.37, 4.38 та Табл. 4.7).

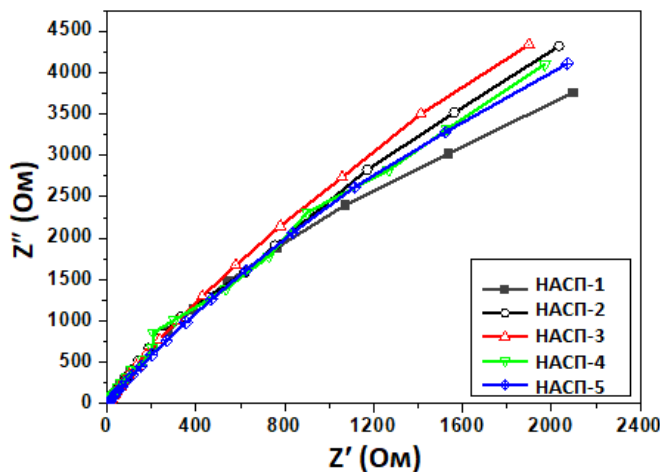


Рис. 4.36. Криві Найквіста мембран типу НАСП при 40°C

Залежність протонної провідності від частоти та температури для полімерної мембрани представлена на Рис. 4.37.

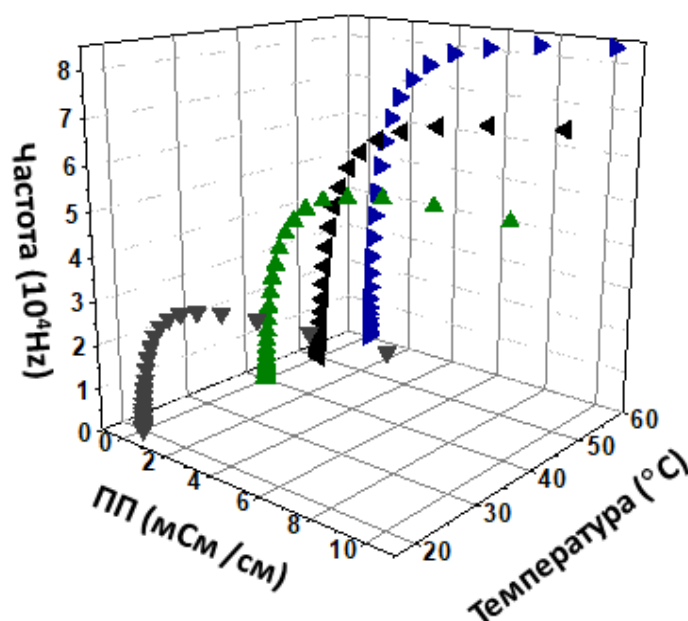


Рис. 4.37. Температурна залежність для мембрани НАСП

Синтезовані мембрани продемонстрували достатньо високий рівень протонної провідності – 10^{-4} - 10^{-2} См/см. Так, ПП зразка НАСП-3 при 50°C становила $1,02 \times 10^{-2}$ См/см.

Таблиця 4.7

ПП синтезованих матеріалів при різних температурах

Зразок	σ , мСм/см	σ , мСм/см	σ , мСм/см	σ , мСм/см	E_a , кДж/моль
t	20°C	40°C	50°C	60°C	-
НАСП-1	$0,88 \pm 0,10$	$1,50 \pm 0,10$	$2,31 \pm 0,11$	$2,98 \pm 0,15$	$14,5 \pm 0,10$
НАСП-2	$5,10 \pm 0,14$	$7,60 \pm 0,24$	$9,73 \pm 0,22$	$10,60 \pm 0,21$	$12,6 \pm 0,08$
НАСП-3	$6,30 \pm 0,12$	$9,80 \pm 0,32$	$10,20 \pm 0,25$	$11,20 \pm 0,28$	$11,6 \pm 0,07$
НАСП-4	$4,90 \pm 0,13$	$7,50 \pm 0,18$	$8,71 \pm 0,21$	$10,05 \pm 0,26$	$12,6 \pm 0,09$
НАСП-5	$3,80 \pm 0,11$	$5,20 \pm 0,13$	$7,62 \pm 0,14$	$9,38 \pm 0,23$	$13,5 \pm 0,12$

Як видно з Табл. 4.7, зі збільшенням вмісту МАПТМС було досягнуто збільшення провідності: наприклад, при 20°C ПП зразка НАСП-1 (без додавання

МАПТМС) становила $0,88 \pm 0,10 \times 10^{-3}$ См/см, тоді як ПП зразка НАСП-2 (3 мас. % МАПТМС) дорівнювала $5,1 \pm 0,14 \times 10^{-3}$ См/см. Це можна обґрунтувати утворенням гібридної структури, що полегшує рухливість протонів за рахунок шляхів передачі протонів, насичених вільною водою, здатних гідратувати сульфо- та Si-OH групи. Однак при подальшому збільшенні вмісту МАПТМС було помітне зменшення провідності протонів (Рис. 4.37). Це узгоджується з більшою гідрофобністю зразка НАСП-5. А отриманні результати корелюють із підсумками, отриманими авторами [48]. Вони пояснили змінну ПП неорганічних мембран впливом модифікуючої речовини на транспорт іонів у каналах. Введення наночастинок супроводжується розширенням пор і відповідним розширенням каналів, що їх з'єднують. Оскільки саме канали регулюють провідність мембрани, протонна провідність зростає. Зменшення протонної провідності при більшій концентрації наночастинок пояснювалось зменшенням пористого простору в результаті заповнення каналів наночастинами.

Нанокмпозитні мембрани з вмістом доданого МАПТМС (до 5 мас. %) забезпечують вищу протонну провідність мембрани. При температурі 40°C ПП зразка НАСП-3 порівняно із зразком НАСП-1 покращується майже у 6 разів.

Оскільки синтезовані нами матеріали демонстрували зростаючу провідність із збільшенням температури в досліджуваному діапазоні температур (Табл. 4.7), що свідчить про термічно активований процес переміщення протонів, і це дозволило нам оцінити енергію активації протонної провідності за допомогою рівняння Арреніуса.

На Рис. 4.38 показано температурні залежності протонної провідності зразків у координатах $\ln \sigma - 1/T$. Дані залежності мають лінійну форму з коефіцієнтом регресії, близьким до 1 ($R^2 = 0,9 - 0,97$). Це свідчить, що зміна ПП із підвищенням температури має арреніусівський характер. Одержані нами значення енергії активації (Табл. 4.7) співмірні із значеннями E_a подібних систем, описаних в літературі [238, 239].

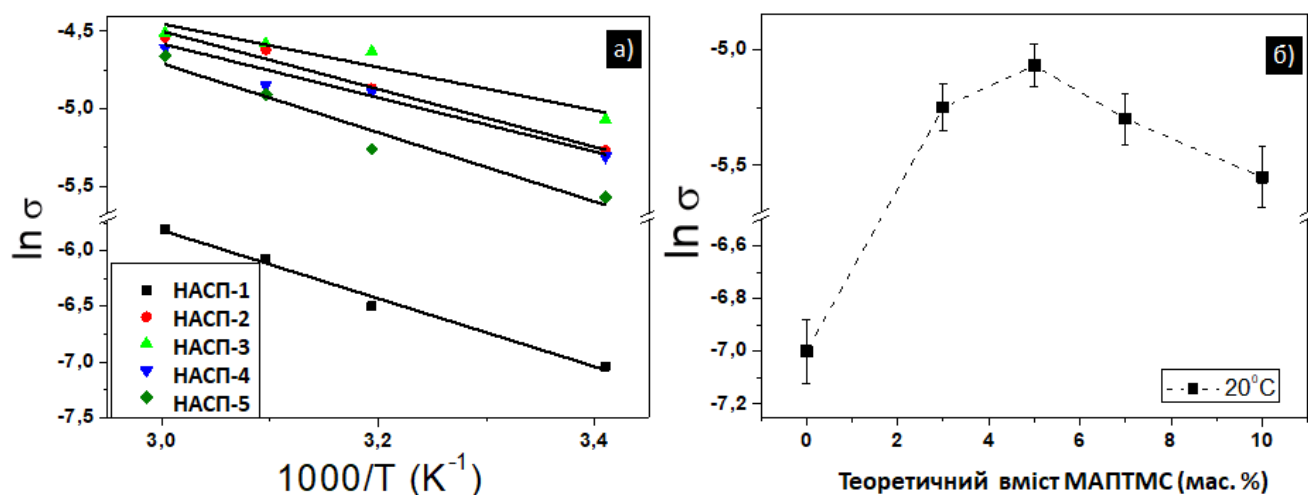


Рис. 4.38. (а) – температурна залежність ПП в координатах Арреніуса,
(б) –ПП як функція вмісту МАПТМС при 20°C

Перенесення протона в протонопровідних матеріалах було широко вивчено, розкриваючи два типи транспортних механізмів на молекулярному рівні, які тісно пов'язані з енергією активації (E_a). Загальновизнано, що процес перенесення протона підкоряється механізму Гротгуса (стрибок), коли E_a знаходиться в діапазоні 0,1-0,4 еВ і міграції протонів відповідно до транспортного механізму, коли E_a змінюється від 0,4 до 0,9 еВ. Як зазначено вище (Табл. 4.7) енергія активації для досліджуваних мембран становить $\approx 0,12$ - 0,15 еВ, що свідчить про те, що міграція протонів відповідає механізму Гротгуса. Це дозволяє припустити, що процес переносу протонів полягає в тому, що протони, що походять від груп $-SO_3H$ і $-COOH$, стрибають вперед уздовж мереж водневих зв'язків, утворених сульфоновими, карбоксильними групами та молекулами вільної води високої щільності.

Зростання провідності матеріалу з підвищенням температури спричинене збільшенням рухливості іонів та вільного об'єму системи. При цьому посилюється сегментальний рух молекул полімера, що сприяє переміщенню протонів і забезпечує шлях їх руху [240].

4.5.3. Сорбційні властивості

Отримані результати водо- та метанольного поглинання полі(АН-ко-СПАК-ко-АК-ко-ЕГДМА) та гібридних SiO_2 /полі(АН-ко-СПАК-ко-АК-ко-ЕГДМА) мембран представлені на Рис. 4.39.

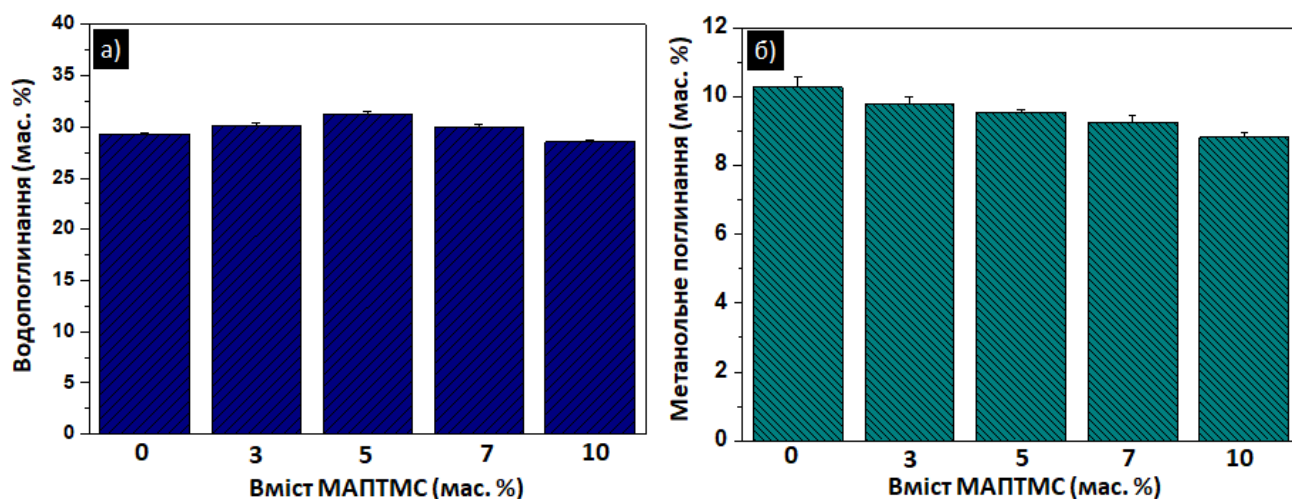


Рис. 4.39. ПВ (а) та ПМ (б) мембран як функція вмісту МАПТМС

Зазначимо, що значення поглинання води для досліджуваних мембран незначно зростає (від ≈ 28 мас. % для мембрани НАСП-1 до ≈ 32 мас. % для мембрани НАСП-3), та із збільшенням вмісту МАПТМС дещо зменшується, що корелює з даними вимірювання контактного кута змочування та підтверджує незначну гідрофобізацію матеріалу при додаванні МАПТМС.

Поглинання метанолу демонструє ту ж саму тенденцію. Значення поглинання метанолу відносно невисокі (ПМ гібридної мембрани НАСП-5 становить 8,8 мас. %), що забезпечує можливість використання синтезованих нанокompозитів у метанольних паливних елементах. Під час вимірювання сорбції метанолу та води розміри мембран практично не змінюються та не спостерігається втрати механічних властивостей.

4.5.4. Термогравіметричні властивості мембран.

На Рис. 4.40, 4.41 зображено термогравіметричні криві (ТГ), які ілюструють процес втрати маси у загальному процесі термічної деструкції зразків.

Усі мембрани характеризуються кривими деградації, які проходять у три чіткі стадії. Перша, яка супроводжується незначною втратою маси відбувається в області температур \sim до 220°C . Очевидно, основний вклад у втрату маси на цій стадії вносять електростатичні молекули води, що у свою чергу пов'язано з наявністю у структурі мембран сульфогруп та неорганічної частини, які утримують основну частину води [180]. Суттєвих змін хімічної та структурної

природі при прогріві зразків в цьому температурному інтервалі не спостерігається. Друга стадія втрати маси $\sim 250-450^{\circ}\text{C}$ може бути пояснена розкладом сульфогруп та розщепленням бічних ланцюгів полімерного скелету. На дериватограмах зразків спостерігається чітка залежність: температура деградації сульфогруп незначно зростає із збільшенням вмісту МАПТМС. Так, наприклад температура початку розкладу сульфогруп мембран НАСП-1 – $\sim 320^{\circ}\text{C}$ та $\sim 327^{\circ}\text{C}$ для НАСП-2, а НАСП-3 $\sim 329^{\circ}\text{C}$ і $\sim 335^{\circ}\text{C}$ НАСП-4, а також НАСП-5 $\sim 335^{\circ}\text{C}$. Чітким є пік при $\sim 370^{\circ}\text{C}$ для НАСП-1, що свідчить про початок деградації полімерної складової. При температурах вище $460-650^{\circ}\text{C}$ зразки проходять наступну інтенсивну стадію деградації, яка відображає термоокиснювальну деструкцію “головного” полімерного ланцюга.

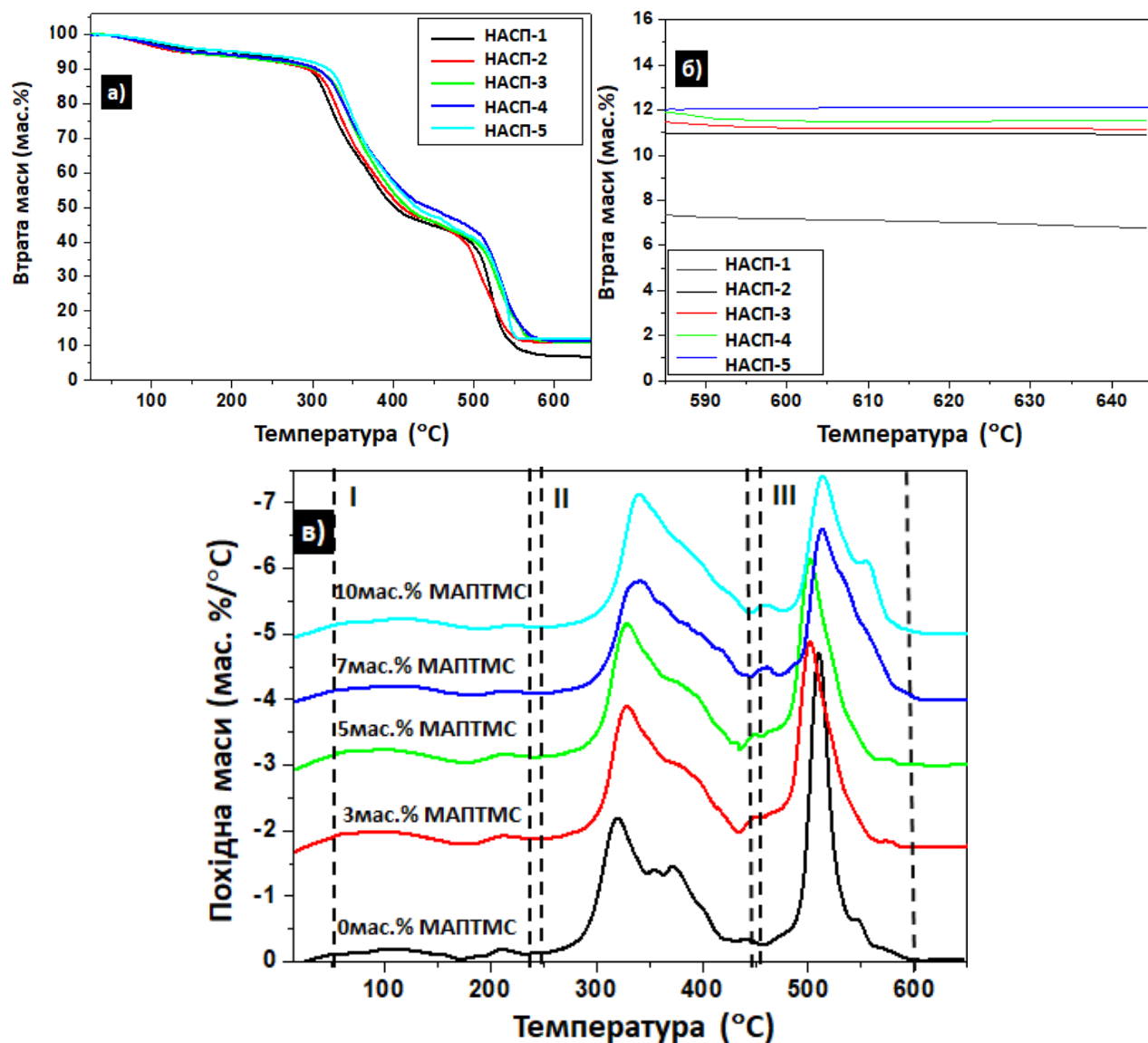


Рис. 4.40. Інтегральні та диференційні криві мембран типу НАСП

Варто зазначити, що площа піків зменшується в результаті зменшення полімерної фракції у зразках, це є достатньо помітним у третій стадії деструкції (Рис. 4.40 в)). У той же час наявність більшого вмісту неорганічного компоненту веде до збільшення відсоткового масового залишку зразків при високих температурах (Рис. 4.40 б)).

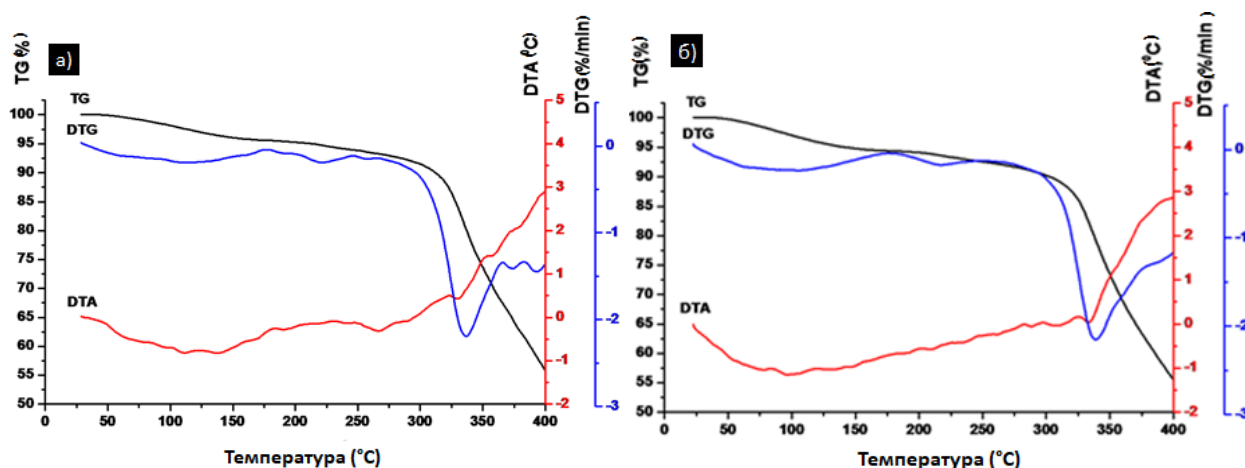


Рис. 4.41. Термогравіметричні характеристики а) НАСП-1 та б) НАСП-5

Криві ДТА є характерними для серії даного типу мембран: так, спостерігається два піки ендо- та два екзоефекту. Початкові піки першого ендотермічного ефекту при температурі $\approx 115^{\circ}\text{C}$ можна віднести до випаровування води та низькомолекулярних сполук з полімерної матриці. Поява піку екзоефекту при $T_{\text{max}} \approx 190^{\circ}\text{C}$ зумовлена втратою бічних функційних груп, пік чіткіше видно для полімерної мембрани (НАСП-1). Другий пік ендоефекту корелюється із водневим зв'язуванням молекул води у СПАК $T_{\text{max}} \approx 215^{\circ}\text{C}$. Другий “розлогий” пік екзоефекту пов'язаний із розкладом карбоксильних груп. За температури $\approx 340^{\circ}\text{C}$ спостерігається яскравий ендоефект та суттєва втрата маси зразків, що пов'язано з термічною деградацією сульфокислотних груп.

Якщо порівняти термічну стабільність мембрани без і з неорганічною сіткою, то видно, що при впровадженні золь-гель прекурсора не помітно суттєвої різниці у термічній поведінці зразків. Однак, температури деградації нанокompозитних мембран із прекурсором є трохи вищими, ніж відповідні температури полімерної мембрани, що вказує на те, що термічна стабільність гібридних мембран є підвищена у присутності неорганічної сітки.

Рис. 4.42 представляє результати вимірювання окиснювальної стабільності мембран полімерних полі(АН-ко-СПАК-ко-АК-ко-ЕГДМА) та гібридних SiO_2 /полі(АН-ко-СПАК-ко-АК-ко-ЕГДМА).

Спостерігається початкове збільшення маси мембран, пов'язане з набряканням, однак, руйнування мембрани під дією активних радикалів викликає поступове зменшення маси мембран в часі.

Кремнезем покращує окиснювальну стабільність завдяки зшиваючому ефекту, що робить мембрану більш компактною. Завдяки цьому окиснювальна стабільність кремнеземно/полімерних мембран дещо вища порівняно з чисто полімерними (втрати маси мембраною НАСП-1 через 100 год. витримання в реактиві Фентона склали $\sim 8,5$ мас. %, а мембрани НАСП-5 – $\sim 2,8$ мас. %).

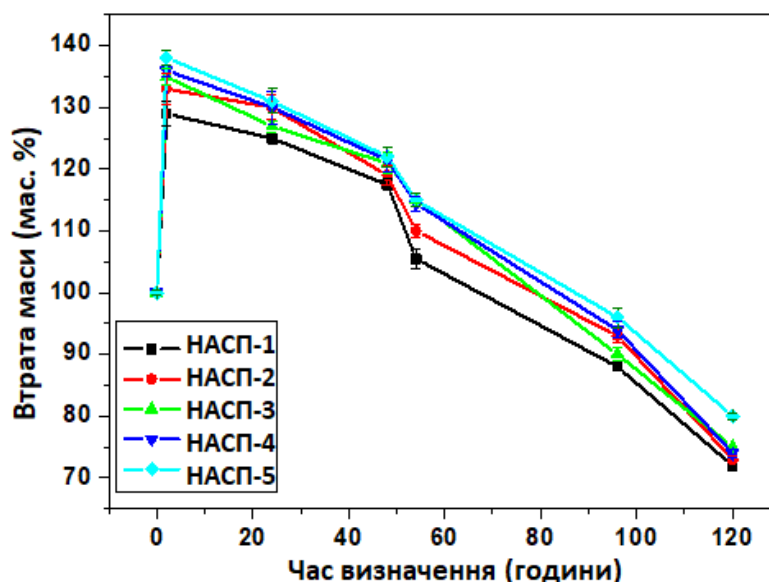


Рис. 4.42. Окиснювальна стабільність мембран типу НАСП

4.6. Висновки до розділу 4

Проведені дослідження фізико-хімічних властивостей різних типів синтезованих нами мембран дозволили зробити наступні висновки:

1. Протонна провідність синтезованих мембран є високою і залежить від хімічного складу та морфології мембран. Найвищі показники протонної провідності досягнуті для мембран типу НСА-613 $3,6-5,4 \times 10^{-2}$ См/см, що є співмірним із значенням ПП для мембрани Нафіон (5×10^{-2} См/см).

2. Процес переносу протонів носить термоактиваційний характер, тому з ростом температури провідність мембран зростає. Розраховано енергію активації протонного переносу для мембран типу НАСП 11,6 - 14,5 – Дж. Однак при довготривалому часі експлуатації мембран у паливному елементі проходить часткове зневоднення мембран, що спричиняє зменшення їхньої протонної провідності. У зв'язку з цим рекомендується використання даних типів мембран у низькотемпературних паливних елементах або в ПМПЕ.
3. Іонообмінна ємність мембран є достатньо високою та спостерігається пряма кореляція між ІОЄ і протонною провідністю.
4. Водопоглинання мембран забезпечує високі значення протонної провідності. ПВ залежить від природи мономерів (найвищі показники для мембран типу НСА-613), від вмісту фракції кремнезему (ПВ зростає із збільшенням кількості доданої ЗГС), від вмісту зшивального агента.
5. Значення поглинання метанолу для усіх типів досліджуваних мембран суттєво нижчі, ніж для мембран типу Нафіон, що забезпечує можливість їх використання у ПМПЕ.
6. Досліджувані мембрани володіють задовільними механічними та теплофізичними характеристиками. У синтезованих мембран термічна деградація починається значно вище робочої температури паливного елемента.
7. Впровадження кремнезему у полімерну матрицю підвищує окиснювальну стійкість мембран завдяки більш щільній структурі матеріалу внаслідок ефекту додаткового зшивання.

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ ТА КРЕМНЕЗЕМНО/ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

5.1. Визначення ступеня набрякання мембран

Під час дослідження водопоглинання мембран на основі сульфовмісного мономеру АМПС було встановлено, що дані синтезованого матеріалу мають достатньо високі значення водопоглинальної здатності – $\approx 100-150$ мас. %, що забезпечує хорошу дифузію води всередину мембран. Саме тому було вирішено проаналізувати перспективу застосування синтезованих мембран як адсорбентів для видалення солей важких металів (Co (II), Ni (II)) з розчинів. Для цього доцільно дослідити ступінь набрякання мембран.

Ступінь набрякання (СН) є однією з важливих характеристик для оцінки використання мембран як адсорбентів. Важливим показником є “адекватне” значення набрякання матеріалу, оскільки з однієї сторони значна зміна мембран у розмірах призводить до механічної крихкості, що у свою чергу обмежує її застосування; то з другого боку: значення СН має бути достатнім для забезпечення кращої дифузії іона металу всередині мембрани.

Синтезовані нами мембрани типу НСА на основі полімеру містять гідрофільні карбоксильні та сульфоокислотні групи, які мають високу спорідненість до води. У Табл. 5.1 представлено результати вимірювання зміни розмірів одержаних мембран (довжини, ширини, товщини) після набрякання у дистильованій воді протягом 24 год. значеннях температурах. Ступінь набрякання мембран при температурі 25°C НСА складає в середньому 20-25 %, а при температурі 50°C – 25-30 %.

Одержані результати свідчать про те, що збільшення концентрації АМПС суттєво впливає на ступінь набрякання синтезованих зразків, як і очікувалось, адже із збільшенням вмісту сульфоокислоти у мономерній ланці збільшується кількість гідрофільних груп $-\text{CONH}$ та $-\text{SO}_3\text{H}$. Наприклад, мембрана НСА-621 із вмістом АМПС 15 мас. % в середньому змінює розміри на 17 % при 25°C, а мембрана НСА-613, яка містить 30 мас. % АМПС має ступінь набрякання 30 %.

Зміна розмірів мембран при набряканні

Т, °С	довжина, см	Δд, %	ширина, см	Δш, %	товщина, мкм	Δт, %
HCA-621						
25	2,6-3,0	15,5 ± 1,1	1,8-2,1	16,7 ± 2,2	130-150	15,3 ± 1,8
50	2,7-3,2	18,4 ± 2,2	1,9-2,3	21,3 ± 2,7	120-140	16,5 ± 2,0
HCA-622						
25	2,8-3,3	17,8 ± 2,5	1,9-2,3	21,0 ± 2,8	150-180	20,1 ± 2,7
50	2,7-3,3	22,5 ± 2,7	1,7-2,1	23,5 ± 2,4	140-170	21,2 ± 2,5
HCA-612						
25	2,8-3,4	21,4 ± 1,9	1,8-2,2	22,4 ± 2,4	130-160	23,0 ± 2,2
50	2,7-3,4	25,7 ± 2,5	1,9-2,4	26,3 ± 2,1	120-150	24,8 ± 3,0
HCA-612-ЗГС2-20						
25	2,7-3,3	22,4 ± 2,2	1,6-2,0	25,1 ± 1,8	130-160	25,0 ± 1,6
50	2,6-3,4	26,9 ± 2,0	1,8-2,3	27,7 ± 2,3	150-190	26,7 ± 2,3
HCA-613						
25	2,7-3,4	25,9 ± 2,0	1,7-2,2	29,4 ± 2,5	130-170	30,7 ± 2,1
50	2,8-3,6	28,6 ± 2,4	1,6-2,1	31,8 ± 2,9	120-160	33,3 ± 2,9
HCA-613-ЗГС2-20						
25	2,8-3,5	26,4 ± 2,2	1,7-2,3	29,8 ± 2,4	120-170	31,2 ± 2,2
50	2,7-3,6	29,0 ± 2,0	1,6-2,2	30,4 ± 2,6	130-170	33,8 ± 2,5

Варто зазначити, що вміст сульфокислоти в мембранах мав значно більший вплив на зміну ступеня набрякання, ніж температура при якій проводились вимірювання.

5.2. Дослідження адсорбційної здатності полімерних та неоргано/органічних мембран для видалення іонів важких металів

Найвірогідніші механізми для взаємодії полімер/іон металу у випадку полімерних матеріалів, що містять карбоксильні групи, представлені на Рис. 5.1. Карбоксильні групи можуть поводитися як монодентатні та бідентатні ліганди (зв'язані ковалентним зв'язком із центральним атомом). Наприклад, автори [241] вважають, що при рН 4-5 іонізована поліакрилова кислота може утворювати комплекси із симетрією D_{2h} або D_{4h} (димер).

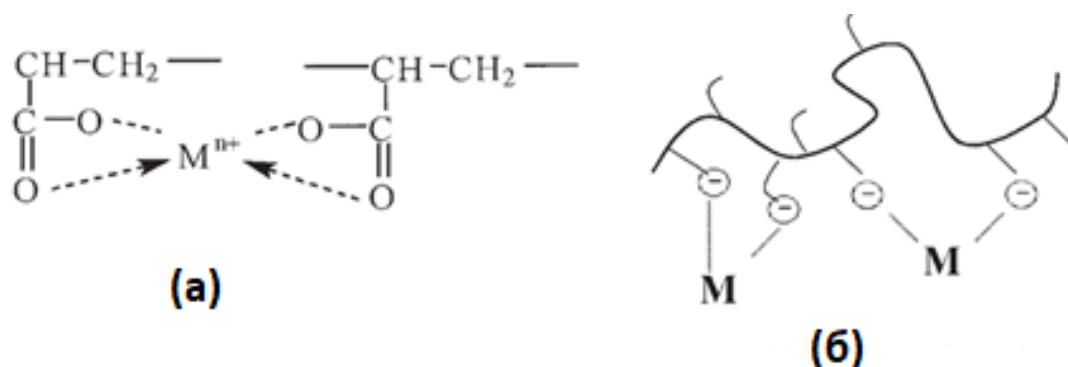


Рис. 5.1. Механізм взаємодії полімер/іон металу для а) карбоксильних груп (утворення комплексу) та б) сульфогруп [241]

При високих значеннях рН ланцюг полі(АК) має витягнуту форму завдяки електростатичному відштовхуванню заряджених карбоксильних груп. Іони металів зв'язуються з однією або двома сусідніми групами. При рН 4,5 макромолекулярні глобули стискаються і іони металів здатні координувати дві - чотири карбоксильні групи. Полімери з сульфонатними групами сприяють електростатичним взаємодіям полімер/іон металу [242]. Взаємодія полімер/іон металу може бути внутрішньомолекулярною, міжмолекулярною або ж за обома способами одночасно.

Синтезовані нами полімерні та кремнеземно/полімерні нанокомпозитні мембрани містять у своєму складі сульфо- і карбоксильні групи, тому допускаємо можливість такого ж механізму взаємодії з іонами важких металів, що забезпечує їхнє вилучення їхню сорбцію з розчину мембраною. Для дослідження адсорбційної здатності синтезованих сульфовмісних кополімерів і гібридних нанокомпозитів були вибрані розчини солей Кобальту (II) і Нікелю (II).

5.2.1. Адсорбційна здатність видалення іонів Co(II)

Оскільки Кобальт – один із важких металів, високі концентрації якого можуть викликати ряд небажаних ефектів, включаючи низький кров'яний тиск, серцеву недостатність, ураження щитовидної залози та печінки у людини, тому необхідним є видалення його солей з водних систем.

В Табл. 5.2 наведено склад досліджуваних адсорбційних мембран та pH водних розчинів, з яких проводилась адсорбція.

Таблиця 5.2

Композиційний склад мембран та pH розчинів Co(II)

Зразок / Склад Масова частка (%)	НСА-613	НСА-613- ЗГС2-20	НСА-612	НСА-612- ЗГС2-20
АН	60,0			
АМПС	30,0		25,0	
АК	10,0		15,0	
ЗГС2*	-	20,0	-	20,0
pH Co (II)	5, 6	5	2, 5, 6	5

* - від маси мономерів.

Однією із умов проведення досліджень була необхідність встановити оптимальний pH, при якому мембрана здатна утримувати найбільшу кількість іонів металу. Автори [243] повідомляють, що сульфовмісні поліакрилатні мембрани показали найбільшу адсорбційну здатність щодо Cu(II), Ni(II), Co(II) і Zn(II) при значеннях pH 4 – 7. У міру збільшення pH спорідненість до зв'язування металів зростала, отож, мембрани характеризуються високими сорбційними показниками.

Результати дослідження адсорбційних властивостей мембран НСА-613, НСА-613-ЗГС2-20, НСА-612 і НСА-612-ЗГС2-20 представлено на Рис. 5.2, 5.3.

Отже, максимальні значення адсорбції досягаються протягом перших 25 - 30 хв. контакту мембрани з розчином іонів металу. Після цього процес видалення іонів металу Co(II) приходить до рівноважного стану. Виходячи із отриманих результатів, для експериментів був обраний інтервал вимірювання до 90 хв.

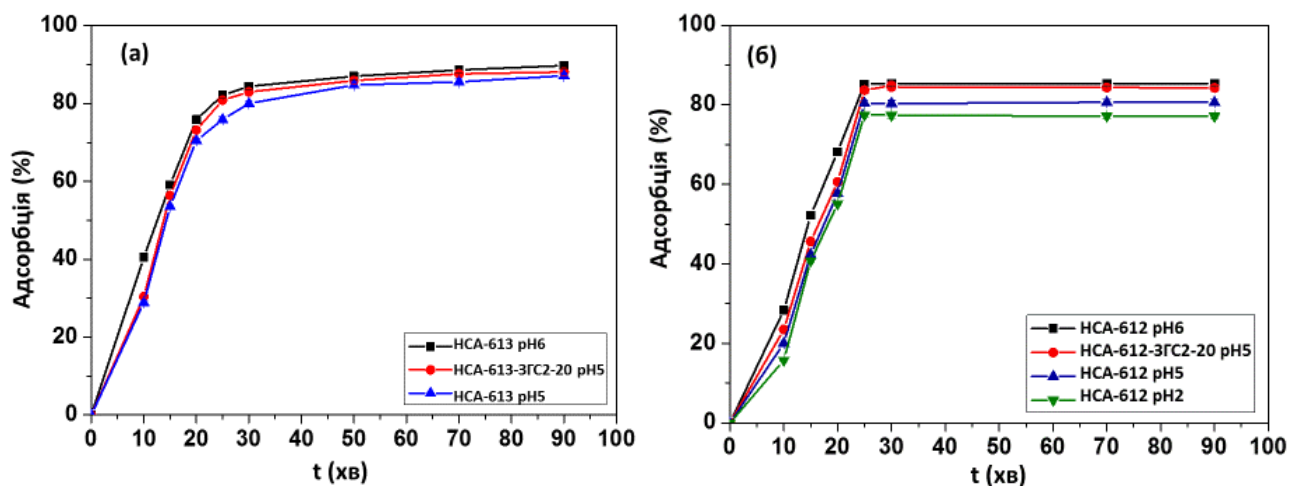


Рис. 5.2. Адсорбція Co (II) залежно від часу, рН та від вмісту сульфогруп у мембрані

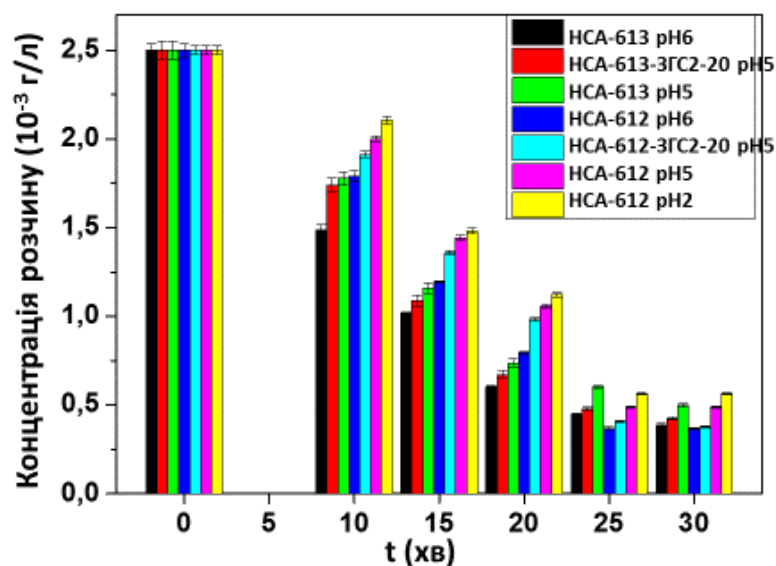


Рис. 5.3. Зміна концентрації іонів Co(II) у водних розчинах як функція часу контакту із мембранами

Виявлено, що досліджувані полімерні та кремнеземно/полімерні мембрани характеризуються достатньо високою швидкістю адсорбції. Взаємодія іонообмінних груп з іоном металу відбувається достатньо швидко, таким чином ступінь набрякання мембран є оптимальним для дифузії іона металу в пори матеріалу, а іонообмінні групи мають високу спорідненість з іонами металів у цьому дослідженні.

Встановлено, що максимальні значення адсорбційної здатності щодо іонів Co(II) мають мембрани складу HCA-613 порівняно з мембранами HCA-612.

Очевидно, сульфогрупи сильніше утримують іон Co(II) , ніж карбоксильні, тому більша кількість сульфогруп у кополімері дає в сумі підвищення величини адсорбції. Гібридні неорганічні/органічні мембрани адсорбують іони Co(II) краще, ніж полімерні. Таке явище спостерігаємо як у випадку мембрани типу НСА-613-ЗГС2-20, так і у випадку мембрани НСА-612-ЗГС2-20. Це пов'язано із можливістю утворення нанопористої структури у гібридних матеріалах.

Ефективність адсорбції розраховували за наступним рівнянням:

$$A_{\text{еф}} = \frac{C_0 - C_{\text{рівн}}}{C_0} \times 100\% \quad (5.1)$$

Результати дослідження представлені у табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Основні параметри процесу адсорбції іонів Co(II)

№ п/п	pH	$C_0 \times 10^{-3}$, г/л	$A_{\text{еф}}$, %
НСА-613	6	2,5	91,80
НСА-613-ЗГС2-20	5	2,5	90,20
НСА-613	5	2,5	87,20
НСА-612	6	2,5	85,40
НСА-612-ЗГС2-20	5	2,5	84,40
НСА-612	5	2,5	80,80
НСА-612	2	2,5	77,20

Зазначимо, що чітко простежується збільшення видалення іонів Co(II) із підвищенням pH ($2 < 5 < 6$). Це зумовлено тим, що висока концентрація H_3O^+ при низькому pH (2) зменшила кількість активних центрів зв'язування іонів, оскільки кислоти в протонізованому стані, а це, відповідно, зменшило адсорбційну здатність синтезованого матеріалу.

Для розуміння адсорбційних процесів було проведено СЕМ-дослідження мембран після насичення їх іонами Co(II) (Рис. 5.4).

Аналіз поверхні і поперечного перерізу полімерної мембрани типу НСА-612 при pH 5 виявив, що у процесі дослідження іони Co(II) просочилися та

“дифундували” в полімерну мембрану НСА-612 по всьому перерізу мембрани (верх, середина, нижня частини) та наявні на поверхні зразка. Визначено також розподіл елементів (Табл. 5.3) та встановлено, що іони металу Со (ІІ) практично рівномірно розподілені, як по перерізу зразка мембрани, так і на його поверхні.

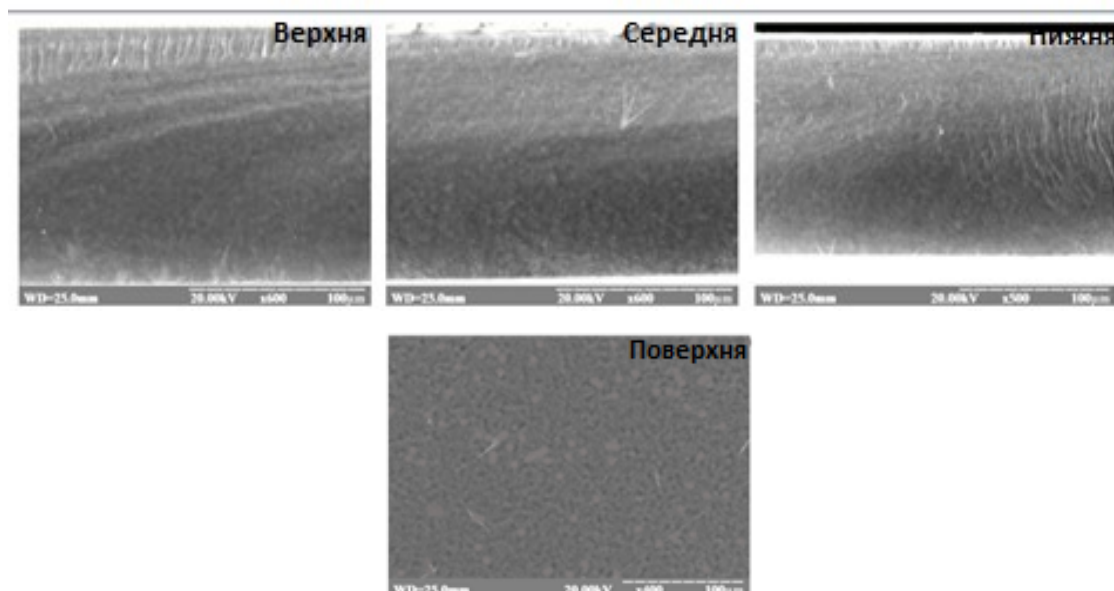


Рис. 5.4. СЕМ-зображення зразка НСА-612 після адсорбції Со (ІІ)

Таблиця 5.4

Вміст Со(ІІ) у мембрані типу НСА-612

Елемент мас. %	Частини перерізу зразка			Поверхня зразка
	верхня	середня	нижня	
Со	$1,81 \pm 0,12$	$1,97 \pm 0,14$	$1,99 \pm 0,13$	$1,91 \pm 0,12$

5.2.2. Адсорбційна здатність видалення іонів Ni(ІІ)

Нікель є одним із найпоширеніших важких металів у стічних водах. Американське товариство контактного дерматиту назвало нікель алергеном року в 2008 р., а також було зазначено його роль і вплив на розповсюдження раку молочної залози [244]. Отож, очищення стічних вод від солей Ni (ІІ) є надзвичайно необхідним.

На основі опрацьованих літературних джерел про вплив рН на ефективність

видалення іонів металу Ni (II) були підібрані відповідні рН розчинів. Як повідомляють автори [245], які використовували як сорбенти мембрани на основі МАПТМС, у діапазоні рН > 7 у розчині із вмістом Нікелю випадає осад, тому для експериментів було обрана область рН не вище 6.

У Табл. 5.5 наведено композиційний склад мембран та рН розчинів, з яких проводилося видалення Ni(II).

Таблиця 5.5

Композиційний склад та рН розчину

Зразок / Склад Масова частка (%)	НСА-613	НСА-613- ЗГС2-20	НСА- 612	НСА-612- ЗГС2-20
АН	60,0			
АМПС	30,0		25,0	
АК	10,0		15,0	
ЗГС2*	-	20,0	-	20,0
рН Ni (II)	5, 6	5	5	5

* - від маси мономерів.

Результати експериментального дослідження адсорбційної здатності мембран у водних розчинах Ni(II) подані на Рис. 5.5, 5.6. Відзначимо, що адсорбційна здатність збільшується при підвищенні значення рН від 5 до 6 для мембран НСА-612 і НСА-613 на 5 - 6 %, відповідно.

Встановлений вплив рН розчину, при якому проводиться дослідження, на адсорбційну здатність адсорбента співпадає з висновками авторів [246], які повідомили, що повнота видалення іонів Нікелю нанокompозитними мембранами збільшується при підвищенні рН від 3 до 7. У свою чергу, низькі значення адсорбційного вилучення Нікелю з розчину при нижчих значеннях рН можна пояснити частковим протонуванням сульфогруп, що перешкоджає взаємодії між адсорбентом та іонами металу. Крім того, при низьких значеннях рН поверхня сорбента тісно пов'язана з H_3O^+ , що перешкоджає доступу іонів металу до поверхневих функціональних груп.

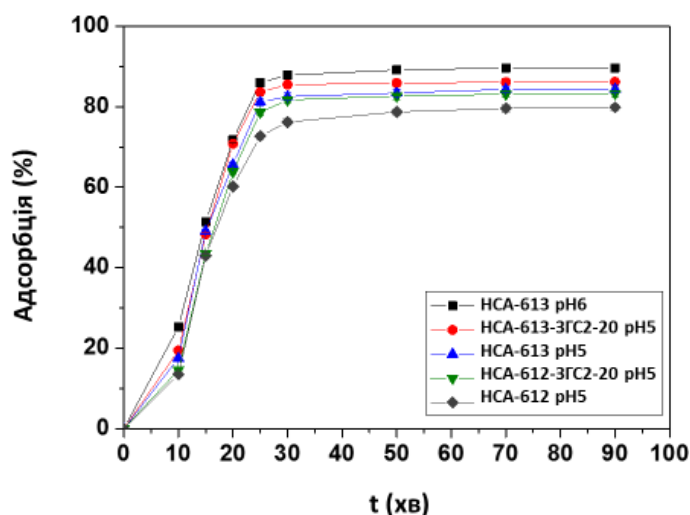


Рис. 5.5. Адсорбція іонів Ni (II) з водних розчинах залежно від часу

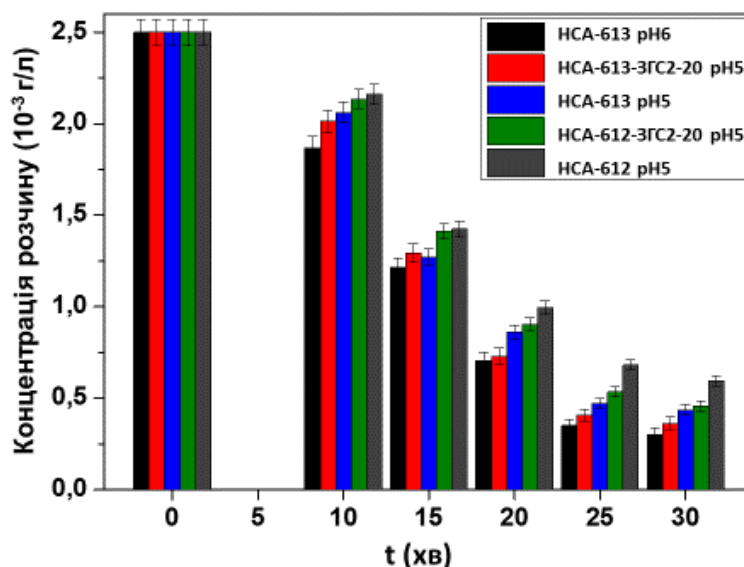


Рис. 5.6. Зміна концентрації Ni (II) у водних розчинах за певний період часу

Із збільшенням рН зменшується протонування електрзаряджених функціональних груп, що приводить до того, що активні центри стають все більш іонізованими і конкуренція між іонами водню та іонами металу зменшується, тому іони металу адсорбуються більш повно [241].

Для усіх досліджуваних мембран характерним є короткий час встановлення рівноваги – 30 хв., як і у випадку адсорбції іонів Co(II). На думку авторів Rivas та Maureira, полімери, що містять сульфогрупи не поведуть себе як ліганди, а відбувається зв'язування іонів шляхом електростатичної взаємодії [247].

У Табл. 5.6. подано основні параметри процесу адсорбції.

Основні параметри процесу адсорбції іонів Ni (II)

№ п/п	pH	$C_0 \times 10^{-3}$, г/л	$A_{\text{эф}}$, %
НСА-613	6	2,5	89,68
НСА-613-ЗГС2-20	5	2,5	86,18
НСА-613	5	2,5	84,36
НСА-612-ЗГС2-20	5	2,5	83,26
НСА-612	5	2,5	79,87

Результати проведеного СЕМ-дослідження мембран після насичення їх іонами Ni(II) представлені на Рис. 5.7, 5.8, а визначення розподілу адсорбованого Ni(II) – у Табл. 5.7.

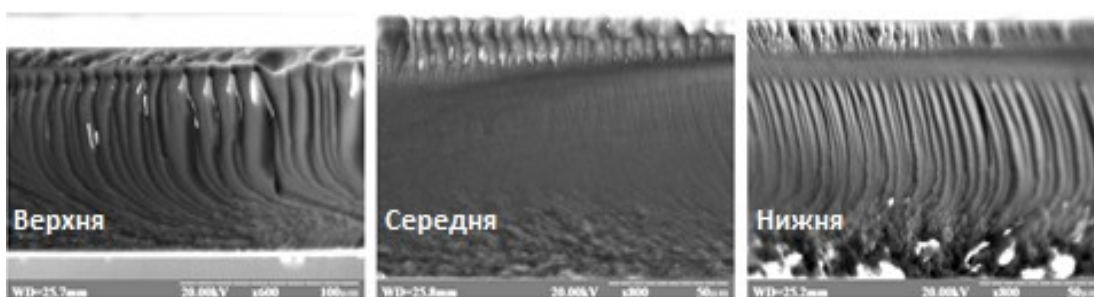


Рис. 5.7. СЕМ-зображення поперечного перерізу гібридної мембрани НСА-613-ЗГС2-20 після адсорбції Ni(II) при pH 5

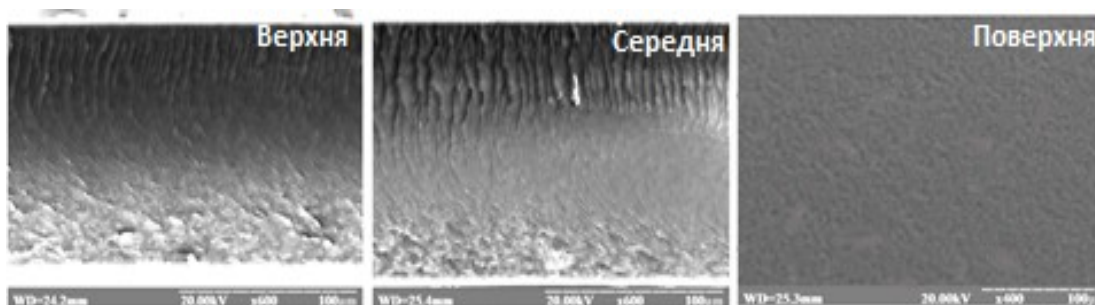


Рис. 5.8. СЕМ-зображення поперечного перерізу та поверхні полімерної мембрани НСА-612 із адсорбованим Ni (II) при pH 5

Результати визначення вмісту Нікелю у мембранах НСА-612 і НСА-613-ЗГС2-20 свідчать, що адсорбція відбувається рівномірно по всій товщині мембрани і на її поверхні.

Розподіл адсорбованого Ni (II) у мембранах

Зразок	Елемент, мас. %	Частини перерізу зразка			Поверхня зразка
		верхня	середня	нижня	
НСА-613-ЗГС2-20	Ni	2,30 ± 0,14	2,25 ± 0,19	2,21 ± 0,18	2,14 ± 0,16
НСА-612		2,02 ± 0,17	1,96 ± 0,19	1,94 ± 0,21	2,00 ± 0,24

Слід відзначити, що як за ізотермами адсорбції, так і за результатами СЕМ-аналізу кремнеземно/полімерні мембрани демонструють вищу адсорбційну здатність порівняно з полімерними. Наприклад, ступінь вилучення іонів Ni (II) для мембрани НСА-613 складає 85 %, у той час як мембрани НСА-613-ЗГС2-20 – 90 %. Це зумовлено зміною морфології мембрани, оскільки в орґано-неорґанічному матеріалі можливо є розгалужена система нанопор, сформованих в результаті золь-гель процесу прекурсорів, який відбувається *in situ* в полімерній матриці.

5.3. Кінетика процесу адсорбції

Для визначення механізму адсорбції іонів Co(II) і Ni(II) полімерними та кремнеземно/полімерними адсорбентами досліджувалась кінетика процесу за допомогою моделей Лагерґрена, аналогічних до визначення швидкості реакцій псевдо-першого та псевдо-другого порядку, які використовуються при моделюванні процесів сорбції в системах тверде тіло/рідина.

Кінетична модель псевдо-першого порядку пропонується для опису процесів, у яких швидкість зайняття активних центрів (центрів зв'язування) пропорційна числу незайнятих центрів сорбента [193], і представлена рівнянням:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t, \quad (5.2)$$

де q_t і q_e – кількість іонів металу, адсорбована у даний момент часу і в рівноважному стані (мг/г); k_1 – константа швидкості процесу адсорбції першого

порядку (хв^{-1}). Її можна визначити з тангенса кута нахилу прямої залежності $\log(q_e - q_t)$ від часу t .

Кінетика процесу адсорбції іонів Co(II) і Ni(II) з водних розчинів з різним рН досліджуваними адсорбентами в координатах рівняння псевдо-першого порядку наведена на Рис. 5.9. За тангенсом кута нахилу прямих були розраховані константи швидкості процесу адсорбції.

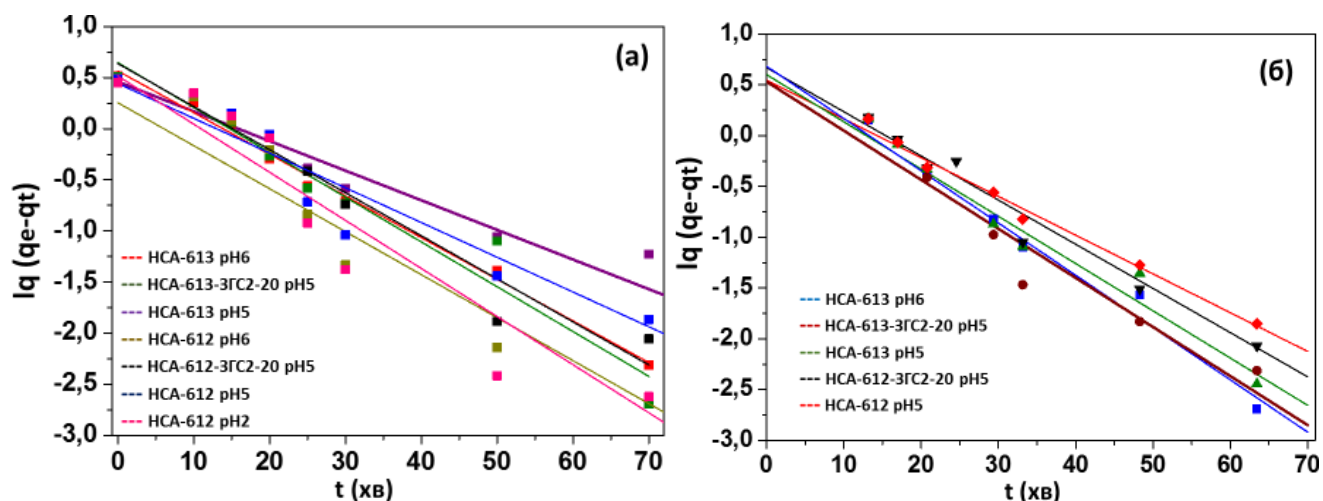


Рис. 5.9. Кінетика адсорбції іонів а) Co(II) і б) Ni(II) в координатах рівняння псевдо-першого порядку

Однак, рівняння псевдо-першого порядку не повною мірою описує процес, оскільки ми одержали коефіцієнти кореляції ($R^2 \approx 0,9577$). Тому кінетика адсорбції іонів металів була оцінена за допомогою моделі псевдо-другого порядку, яка описується рівнянням:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e} \right) t, \quad (5.3)$$

де k_2 – константа швидкості процесу сорбції другого порядку (г/мг хв.).

Початкову швидкість сорбції h ($t=0$) знаходять із залежності:

$$h = k_2 q_e^2. \quad (5.4)$$

Рис. 5.10 представляє кінетику процесу адсорбції іонів Co(II) і Ni(II) в координатах рівняння псевдо-другого порядку. Кінетичні параметри рівняння знаходили із значень відрізка, що відсікається на осі ординат прямої залежності t/q_t від часу t . У Табл. 5.8 наведені кінетичні параметри процесу адсорбції іонів металів з водних розчинів при різних рН синтезованими адсорбентами.

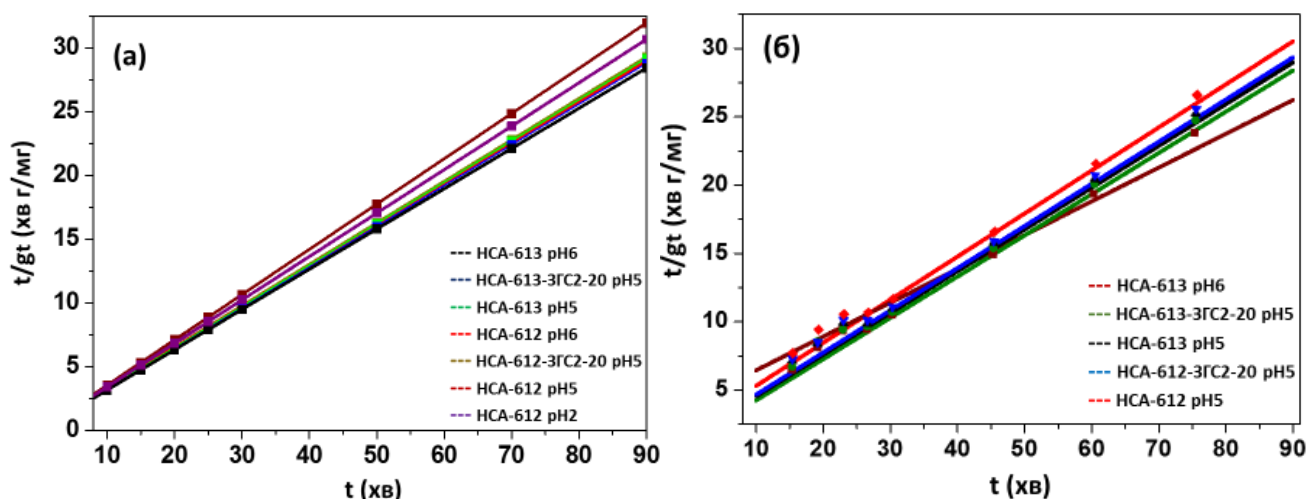


Рис. 5.10. Кінетика адсорбції іонів а) Co(II) і б) Ni(II) в координатах рівняння псевдо-другого порядку

Таблиця 5.8

Кінетичні параметри сорбції іонів Co(II) і Ni(II)

Параметри / № п/п		k_1	R^2	k_2	R^2	h	pH
HCA-613	Co(II)	0,0160	0,9715	0,5116	0,9974	5,4525	6
HCA-613-ЗГС2-20		0,0161	0,9466	0,3236	0,9981	2,5145	5
HCA-613		0,0165	0,9578	0,7617	0,9930	6,9440	5
HCA-612		0,0161	0,9281	0,4422	0,9975	4,3859	6
HCA-612-ЗГС2-20		0,0161	0,9417	0,6107	0,9964	5,8892	5
HCA-612		0,0162	0,9311	0,8131	0,9969	6,9442	5
HCA-612	Ni(II)	0,0163	0,9286	1,1193	0,9949	8,7719	2
HCA-613		0,0172	0,9577	1,0031	0,9986	10,6750	6
HCA-613-ЗГС2-20		0,0165	0,8796	0,8272	0,9982	9,6834	5
HCA-613		0,0162	0,9306	0,5706	0,9983	5,4377	5
HCA-612-ЗГС2-20		0,0161	0,9244	0,8576	0,9982	7,8678	5
HCA-612		0,0154	0,9565	0,4684	0,9979	3,9541	5

З отриманих даних, встановлено, що значення величин коефіцієнтів кореляції для моделі псевдо-другого порядку значно вищі, ніж для моделі псевдо-

першого порядку, тому процес адсорбції іонів металів полімерним і кремнеземно/полімерним адсорбентом описується кінетичною моделлю другого порядку. Даний факт можна пояснити тим, що на кінетику адсорбції іонів металів адсорбентами впливає не тільки їх концентрація, а й концентрація сульфогруп та карбоксильних груп у кополімері.

5.4. Висновки до розділу 5

1. Досліджено адсорбційну здатність синтезованих полімерних і кремнеземно/полімерних мембран типу НСА-613, НСА-613-ЗГС2-20, НСА-612 і НСА-612-ЗГС2-20 по відношенню до видалення з розчинів іонів важких металів, яка досягає 87 % у випадку іонів Co(II) і 90.% для іонів Ni(II) .

2. Виявлено високу швидкість встановлення рівноважного стану в адсорбційному процесі для усіх типів мембран.

3. Встановлено вплив рН розчинів солей металів на ефективність вилучення іонів металів Co(II) і Ni(II) досліджуваними адсорбентами: при підвищенні рН від 2 до 6 спроможність адсорбції запропонованими адсорбентами збільшується, зокрема так для іонів Co(II) у 1,3 рази.

4. Згідно результатів СЕМ-аналізу мембран впливає рівномірний розподіл Co(II) і Ni(II) на поверхні і по товщині зразків.

5. Вивчена кінетика адсорбції іонів Co(II) і Ni(II) з водних розчинів їхніх солей при різних рН синтезованими адсорбентами. Отримані результати проаналізовані в рамках кінетичних моделей Лагергрена псевдо-першого і псевдо-другого порядків.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено і реалізовано спосіб синтезу функціональних зшитих полімерних мембран на основі акрилових мономерів, включаючи сульфовмісні, та ароматичного сульфовмісного мономера. Здійснено модифікацію полімерних мембран золь-гель методом з одержанням гібридних кремнеземно/полімерних мембран шляхом формування кремнеземних доменів у полімерній матриці *in situ* під час УФ-ініційованої полімеризації. Особливістю синтезу є використання системи прекурсорів ТЕОС/МАПТМС, що забезпечує формування структури гібридних нанокompозитів через ковалентне зв'язування органічної та неорганічної складових.
2. Оптимізовано умови синтезу та вихідний склад золь-гель систем та мономерних сумішей для одержання полімерних та гібридних неорганічних/органічних протонопровідних матеріалів з різними складом полімерної матриці, вмістом неорганічного компонента, агента структурування, співвідношенням прекурсорів золь-гель процесу. Результати ІЧ-спектроскопії та ЕДР-аналізу підтвердили успішність проведених синтезів.
3. Досліджено морфологічні особливості синтезованих мембран. Встановлено, що морфологія мембран змінюється із введенням неорганічного компонента: у структурі гібридних мембран спостерігається утворення доменів та каналів, що сприяє протонному переносу. Виявлено компатибілізуючий вплив прекурсора МАПТМС: наявність МАПТМС у золь-гелевій реакційній суміші приводить до формування однорідної мембранної структури, що забезпечується ковалентними зв'язками між полімерною та кремнеземною мережами.
4. Протонна провідність синтезованих матеріалів є високою і досягає рівня $5,4 \times 10^{-2}$ См/см для кремнеземно/полімерної мембрани НСА-613-ЗГС2-50, що співмірно із значенням протонної провідності найуспішнішої на даний

час мембрани Нафіон®. Досліджено вплив температури та часу експлуатації мембрани на величину протонної провідності.

5. При дослідженні термічних і механічних властивостей даних типів протонопровідних мембран було встановлено позитивний вплив золь-гель модифікування прекурсорами ТЕОС і МАПТМС. Мембрани термостійкі у діапазоні робочих температур паливних елементів.
6. Встановлена кореляція між водопоглинанням мембран різних типів і їхньою протонною провідністю. Поглинання метанолу гібридними мембранами знижується внаслідок утворення щільнішої структури. Низькі значення поглинання метанолу порівняно з відомими протонопровідними мембранами зменшують ймовірність виникнення метанольного кроссоверу при використанні їх в ПМПЕ. Мембрани також володіють задовільною окиснювальною стабільністю.
7. За сумою фізико-хімічних характеристик синтезовані зшиті полімерні та неорганічно/органічні нанокомпозитні мембрани запропонованого складу можуть бути рекомендовані для застосування як протонопровідні мембрани у низькотемпературних водневих паливних елементах, у прямих метанольних паливних елементах, а також в електрохімічних пристроях.
8. Встановлено високу адсорбційну здатність синтезованих полімерних і кремнеземно/полімерних мембран на основі АМПС по відношенню до іонів Co(II) і Ni(II) , що визначає можливість їхнього використання як адсорбентів для видалення іонів Co(II) і Ni(II) з водних розчинів. Результати дослідження адсорбції проаналізовані в рамках кінетичних моделей Лагергрена псевдо-першого і псевдо-другого порядків. Знайдені кінетичні параметри показують, що процес адсорбції іонів металів Co(II) і Ni(II) краще описується кінетичною моделлю псевдо-другого порядку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бурбан А.Ф., Дзюба І.М., Жуковський А.І., Железняк М.Г. Мембранна технологія // Енциклопедія Сучасної України: електронна версія [веб-сайт] / НАН України, НТШ. Київ: Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2018. URL: https://esu.com.ua/search_articles.php?id=66494.
2. Ezugbe E.O., Rathilal S. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review // *Membranes*. 2020, 10(5), P. 89.
3. Jiao K., Xuan J., Du Q., Bao Zh., Xie B., Wang B., Zhao Y., Fan L., Wang H., Hou Zh., Huo S., Brandon N.P., Yin Y., Guiver M.D. Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells // *Nature*. 2021, 595, P. 361-369.
4. Olabi A.G., Wilberforce T., Abdelkareem M.A. Fuel cell application in the automotive industry and future perspective // *Energy*. 2021, 214, P. 118955.
5. Bernardo G., Araújo T.G., Lopes T.S., Sousa J.M., Mendes A. Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification // *Int. J of Hydrogen Energy*. 2020, 45(12), P. 7313-7338.
6. Oatley-Radcliffe D.L., Walters M., Ainscough T.J., Williams P.M., Mohammad A.W., Hilal N. Nanofiltration membranes and processes: A review of research trends over the past decade. *J of Water Process Engineering*. 2017, 19, P. 164-171.
7. Masse L., Massé D.I., Pellerin Y. The use of membranes for the treatment of manure: a critical literature review // *Biosystems Engineering*. 2007, 98(4), P. 371-380.
8. He X., Hägg M.-B. Membranes for Environmentally Friendly Energy Processes // *Membranes*. 2012, 2, P. 706-726.
9. Saleh T.A., Gupta V.K. *Nanomaterial and Polymer Membranes*. Elsevier Page Count 2016, 284 p.
10. Le N.L., Nunes S.P. Materials and membrane technologies for water and energy sustainability // *Sustainable Materials and Technologies*. 2016, 7, P. 1-28.
11. Di Vincenzo M., Tiraferri A., Musteata V.E., Chisca S., Sougrat R., Huang L-B., Suzana P., Nunes S.P., Barboiu M. Biomimetic artificial water channel membranes for enhanced desalination // *Nature Nanotechnology*. 2021, 16, P. 190-196.

12. Dadol G.C., Lim K.J.A., Cabatingan L.K., Tan N.P.B. Solution blow spinning – polyacrylonitrile–assisted cellulose acetate nanofiber membrane // *Nanotechnology*. 2020, 31, P. 345602.
13. Ashok J., Pati S., Hongmanorom P., Tianxi Zh., Junmei Ch., Kawi S. A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes // *Catalysis Today*. 2020, 356, P. 471-489.
14. Baker R.B. *Membrane Technology and Applications* // Third Edition. John Wiley and Sons Ltd. 2012. Menlo Park, California 17, 583 p.
15. Li Y., Mao Y., Xiao C., Xu X., Li X. Flexible pH sensor based on a conductive PANI membrane for pH monitoring // *RSC Advances*. 2020, 10, P. 21-28.
16. Singh R., Mondal P., Purkait M.K. *pH Responsive Membranes* // *Biomedical Applications* 1st Edition 2022, 103 p.
17. Mubashir M., Yeong Y.F., Chew T.L., Lau K.K., Norwahyu J. Nanocomposite Catalytic Membranes for Energy Production: Advances and Challenges // *Handbook Nanotechnol. Appl.* 2021, P. 239–254.
18. Linhares A.M.F., Borges C.P., Fonseca F.V. Investigation of Biocidal Effect of Microfiltration Membranes Impregnated with Silver Nanoparticles by Sputtering Technique // *Polymers*. 2020, 12, P. 1686.
19. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В. Електроактивні полімерні матеріали // Київ, 2013, 397 С.
20. Zaidi J.S.M., Matsuura T. *Polymer Membranes for Fuel Cells* // Springer Science+Business. Media, LLC, New York. 2009, 431 p.
21. Olabi A.G. Energy quadrilemma and the future of renewable energy // *Energy*. 2016, 108, P. 1-6.
22. Shamim S., Sudhakar K., Choudhary B., Anwar J. A review on recent advances in proton exchange membrane fuel cells: materials, technology and applications // *Advances in Applied Science Research*. 2015, 6(9), P. 89-100.
23. Шилова О.А., Шилов В.В. Нанокompозитні оксидні і гібридні органо-неорганічні матеріали, одержані золь-гель методом. Синтез. Властивості. Застосування // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2003, 1(1), С. 9-84.

24. Fan L., Tu Z., Chan S.H. Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review // Energy Reports. 2021, P. 8421-8446
25. Головненьов С. Чому Україна не компенсує воднем транзит російського газу [//mbiz.cenzor.net/resonance/3294472/chomu_ukrainska_ne_kompensu_vodnem_tranzit_rosyiskogo_gazu](https://mbiz.cenzor.net/resonance/3294472/chomu_ukrainska_ne_kompensu_vodnem_tranzit_rosyiskogo_gazu) 19.10.2021 р.
26. Проект Дорожньої карти для виробництва та використання водню в Україні, 2021. <https://www.kmu.gov.ua/news/v-minenergetiki-rozrobleno-tri-vazhlyvih-dokumenty-dlya-pidgotovki-vodnevoyi-strategiyi-ukrayini>.
27. Yamada T., Suzuki N., Nakata K., Terashima Ch., Matsushita N., Okada K., Fujishima A., Katsumata K. Hydrogen Production System by Light-Induced α -FeOOH Coupled with Photoreduction // Chemistry—A European Journal. 2021, 6(45) P. 30562-30568.
28. У японській префектурі Фукусіма створять “водневе” місто // ukrinform.ua 06.06.2021 р. A Beacon of Light, a Dream Come True in Fukushima: The Front Lines of Hydrogen Energy <https://www.toshiba-clip.com/en/detail/p=447>.
29. В Японії побудували перший у світі танкер для зрідженого водню // ukrinform.ua 26.05.2021 Japan-flagged Suiso Frontier set for world's first marine transport of liquefied hydrogen <https://www.spglobal.com/platts/en/market-insights/latest-news/energy-transition/121521-japan-flagged-suiso-frontier-set-for-worlds-first-marine-transport-of-liquefied-hydrogen> 15 Dec 2021.
30. Wang Y., Diaz D.F.R., Chen K.S., Wang Zh., Adroher X.C. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review // Materials Today. 2020, 32, P. 178-203.
31. Тарасевич М.Р., Кузов А.В. Паливні елементи прямого окислення спиртів // Int. Scientific J for Alternative Energy and Ecology. 2010, 87(7), С. 86-108.
32. Aricò A.S., Sebastian D., Schuster M., Bauer B., D'Urso C., Lufrano F., Baglio V. Selectivity of Direct Methanol Fuel Cell Membranes // Membranes. 2015, 5, P. 793-809.
33. Gagliardi G.G., Ibrahim A., Borello D., El-Kharouf A. Composite Polymers Development and Application for Polymer Electrolyte Membrane Technologies—A Review // Molecules. 2020, 25(7), P. 1712.

34. Zebda A., Gondran Ch., Goff A.L., Holzinger M., Cinquin Ph., Cosnier S. Mediatorless high-power glucose biofuel cells based on compressed carbon nanotube-enzyme electrodes // *Nat. Commun.* 2011, 2, P. 370.
35. Huang X., Zhang L., Zhang Z., Guo Sh., Shang H., Li Y., Liu J. Wearable biofuel cells based on the classification of enzyme for high power outputs and lifetimes // *Biosensors and Bioelectronics.* 2019, 15(124–125), P. 40-52.
36. Wilberforce T., Alaswad A., Palumbo A., Dassisti M., Olabi A.G. Advances in stationary and portable fuel cell applications // *Int. J of Hydrogen Energy.* 2016, 41(37), P. 1-14.
37. Alaswad A., Baroutaji A., Achour H., Carton J.G. Developments in fuel cell technologies in the transport sector // *Int. J of Hydrogen Energy.* 2016, 41(37), P. 1-10.
38. Awotwe T.W., El-Hassan Z., Khatib F.N., Al Makky A., Baroutaji A., Carton J. G., Olabi A-G. // Developments of electric cars and fuel cell hydrogen electric cars // *Int. J of Hydrogen Energy.* 2017, 42(40), P. 25695-25734.
39. Wilson J.F., Srinivasan S.S., Moore B.M., Henderson L. Hydrogen production using solar energy // *J of undergraduate research in physics*, 2013, MS12030EXR.M.
40. Cheng X., Shi Z., Glass N., Zhang L., Zhang J., Song D., Liu Zh., Shen J. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: impacts, mechanisms, and mitigation // *J Power Sources.* 2007, 165, P. 739-756.
41. Luo Y., Wu Y., Li B., Qu J., Feng S-P., Chu P.K. Optimization and cutting-edge design of fuel-cell hybrid electric vehicles // *Int. J of Energy Research.* 2021, 45(13), P. 18392-18423.
42. Бик М.В., Фроленкова С.В., Букет О.І., Васильєв Г.С. Технічна електрохімія. Частина 2. Хімічні джерела струму. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018, 321 с.
43. Baroutaji A., Carton J.G., Sajjia M., Olabi A-G. Materials in PEM Fuel Cells // *In Reference Module in Materials Science and Materials Engineering Elsevier B.V.* 2015.
44. Verma A., Pitchumani R. Influence of membrane properties on the transient behavior of polymer electrolyte fuel cells // *J Power Sources.* 2014, 268, P. 733-743.

45. Peighambardoust S.J., Rowshanzamir S., Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications // Int. J of Hydrogen Energy. 2010, 35(17), P. 9349-9384.
46. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide- and Small-Angle X-Ray Studies // J of Polymer Science: Polymer Physics Edition. 1981, 19, P. 1687-1704.
47. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988, 240 С.
48. Yaroslavtsev A.B., Dobrovolsky Yu.A., Shaglaeva N.S., Frolova L.A., Gerasimova E.V., Sanginov E.A. Nanostructured materials for low-temperature fuel cells // RUSS CHEM REV. 2012, 81 (3), P. 191-220.
49. Березина Н.П., Вольфкович Ю.М., Кононенко Н.А. и др. Электрохимия. 1987, Т. 23, С. 912.
50. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. 2006, 592 С.
51. Kreuer K.D., Paddison S.J., Spohr E., Schuster M. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology // Chem. Rev. 2004, 104, P. 4637-4678.
52. Тимонов А.М. Твердые полимерные электролиты: структура, свойства и применение. 2000, С. 69-75.
53. Mauritz K.A., Moore R.B. State of Understanding of Nafion // Chem. Rev. 2004, 104, P. 4535-4585.
54. Озерин А.Н., Ребров А.В., Якунин А.Н. Боговцева Л.П., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соедин., Сер. А, 1986, 28, С. 254.
55. Ребров А.В., Озерин А.Н., Свергун Д.И., Боброва Л.Р., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соедин., сер. А. 1990, Т. 32, С. 1593.
56. Okonkwo P.C., Belgacem I.B., Emori W., Uzoma P.C. Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review // Int. J of Hydrogen Energy. 2021, 46(55) P. 27956-27973.
57. Yee R.S.L., Rozendal R.A., Zhang K., Ladewig B.P. Cost effective cation exchange membranes: a review // Chem. Eng. Res. Des. 2012, 90, P. 950-959.

58. Lufrano E., Simari C., Di Vona M.L., Nicotera I., Narducci R. How the Morphology of Nafion-Based Membranes Affects Proton Transport // *Polymers*. 2021, 13, P. 359.
59. Chen M., Deng H., Geng X., Yang G., Xu X., Zhang Zh., Zhao H., Zhong X., Jia N. Synthesis and Evaluation of a Low Molecular Weight Amphiphilic Polymer for Enhanced Oil Recovery // *J of Surfactants and Detergents*. 2021, 24(6), P. 991-1002.
60. Grot W. Fluorinated Ionomers // William Andrew; Waltham, MA, USA. 2011, Manufacture; P. 11-48.
61. Vazac K., Paidar M., Roubalík M., Bouzek K. Impact of the cation exchange membrane thickness on the alkaline water electrolysis // *Chem. Eng.* 2014, 41, P. 187-192.
62. Zhu L., Yu X., Hickner M.A. Exploring backbone-cation alkyl spacers for multication side chain anion exchange membranes // *J Power Sources*. 2018, 375, P. 433-441.
63. de Bruijn F.A., Makkus R.C., Mallant R.K.A.M., Janssen G.J.M. Chapter Five - Materials for State-of-the-Art PEM Fuel Cells, and Their Suitability for Operation Above 100°C, *Advances in Fuel Cells* // Elsevier Science. 2007, 1, P. 235-336.
64. Karimi M.B., Mohammadi F., Hooshyari Kh. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review // *Int. J of Hydrogen Energy*. 2019, 44(54), P. 28919-28938.
65. Kusoglu A., Weber A.Z. New insights into perfluorinated sulfonic-acid Ionomers // *Chem. Rev.* 2017, 117, P. 987-1104.
66. Sudaroli B.M., Kolar A.K. An experimental study on the effect of membrane thickness and PTFE (polytetrafluoroethylene) loading on methanol crossover in direct methanol fuel cell // *Energy*. 2016, 98, P. 204-214.
67. Rikukawa M., Sanui K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers // *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, P. 1463-1502.
68. He Z., Kasemset S., Kirschner A.Y., Cheng Y.-H., Paul D.R., Freeman B.D. The effects of salt concentration and foulant surface charge on hydrocarbon fouling of a poly(vinylidene fluoride) microfiltration membrane // *Water Res.* 2017, 117, P. 230-241.

69. Li Q., Jensen J.O., Savinell R.F., Niels B.J. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells // *Prog. Polym. Sci.* 2009, 34, P. 449-477.
70. Fathima N.N., Rathinam A., Lawrence D., Yugandhar U. SPEEK polymeric membranes for fuel cell application and their characterization: a review // *J. Sci. Ind. Res.* 2007, 66, P. 209-219.
71. Vogel C., Komber H., Quetschke A., Butwilowski W., Pötschke A., Schlenstedt K., Meier-Haack J. Side-chain sulfonated random and multiblock poly(ether sulfones) for PEM application // *React. Funct. Polym.* 2011, 71, P. 824-842.
72. Vogel C., Meier-Haack J. Preparation of ion-exchange materials and membranes // *Desalination*. 2014, 342, P. 156-174.
73. Adamski M., Peressin N., Holdcroft S. On the evolution of sulfonated polyphenylenes as proton exchange membranes for fuel cells // *Materials Advances*. 2021, 15, P. 4966-5005.
74. Poonkuzhali K., Mahimai B.M., Deivanayagam P. Novel cross-linked poly (vinyl alcohol)-based electrolyte membranes for fuel cell applications // *RSC Advances*. 2020, 10(44), P. 26521-26527.
75. Schuster M., Kreuer K.-D., Andersen H.T., Maier J. Sulfonated poly(phenylene sulfone) polymers as hydrolytically and thermooxidative stable proton conducting ionomers // *Macromolecules*. 2007, 40, P. 598-607.
76. Park S-H., Park J-S., Yim S-D., Park S-H., Lee Y-M., Kim Ch-S. Preparation of organic/inorganic composite membranes using two types of polymer matrix via a sol-gel process // *J of Power Sources*. 2008, 181(2), P. 259-266.
77. Кобельчук Ю.М., Черваков О.В., Герасименко К.О. Синтез сульфонованих похідних поліамідів та плівкових матеріалів на їх основі // *Вопросы химии и химической технологии*. 2008, 1, С. 78-83.
78. Chu P.-J., Wu C.-S., Chen J.-Y. PVDF-HFP/P-Sulfonate-phenoline DMFC membrane by in situ synthesis // *Proceedings of 2003 Fuel Cell Seminar: Book abstract*. – Miami Beach, Florida. 2003, 3-7, P. 474-477.

79. Jalal N.M., Jabur A.R., Hamza M.S., Allami S. Sulfonated electrospun polystyrene as cation exchange membranes for fuel cells // *Energy Reports*. 2020, 6(3), P. 287-298.
80. Wang Y., Liu L., Liu Y., Li N., Hu Zh., Chen Sh. Double-filler composite sulfonated poly(aryl ether ketone) membranes with graphite carbon nitride and graphene oxide as polyelectrolyte for fuel cells // *Polymer*. 2022, 238, P. 124426.
81. Carretta N., Tricoli V., Picchioni F. Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation // *J. Membr. Sci.* 2000, 166, P. 189-197.
82. Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells // *J. Membr. Sci.* 2001, 185(1), P. 29-39.
83. Li X., Liu Ch., Lu H., Zhao Ch., Wang Zh., Xing W., Na H. Preparation and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell application // *J of Membrane Science*. 2005, 255(1-2), P. 149-155.
84. Zhang Yu., Zheng L., Liu B., Wang H., Shi H. Sulfonated polysulfone proton exchange membrane influenced by a varied sulfonation degree for vanadium redox flow battery // *J of Membrane Science*. 2019, 584, P. 173-180.
85. Luo T., Xu H., Li Zh., Gao Sh., Fang Zh., Zhang Z., Wang F., Ma B., Zhu Ch. Novel proton conducting membranes based on copolymers containing hydroxylated poly (ether ether ketone) and sulfonated polystyrenes // *J of Applied Polymer Science*. 2017, 134(34), P. 45205.
86. Robertson G.P., Mikhailenko S., Wang K., Xing P., Guiver M., Kaliaguine S. Casting solvent interactions with sulfonated poly (ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication // *J of Membrane Science*. 2003, 219 (1-2), P. 113-121.
87. Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Леонова Л.С. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // *Альтернативная энергетика и экология*. 2004, С. 36-41.

88. Dobrovolsky Y.A., Jannasch P., Lafitte B.N., Belomoina M., Rusanov A.L., Likhachev D.Yu. Achievements in the field of proton-conductive porous electrolyte membranes // Russ J Electrochem. 2007, 43, P. 489-501.
89. Федотов Ю.А., Кирш Ю.Е. Сульфосодержащие ароматические полиамиды в качестве перспективных мембранных материалов // Мембраны. 2000, 5, С. 93-109.
90. Huang J.S., Turner R. Hypercrosslinked Polymers // A Review Polymer Reviews. 2018, 58 (1), P. 1-41.
91. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E., Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs) // Chemical Reviews. 2004, 104(10), P. 4587-4612.
92. Стадний І.А., Коновалова В.В., Євдокименко В.О., Бурбан А.Ф., Бортишевський В.А. Протонопровідні мембрани на основі полівінілового спирту та полістиренсульфонової кислоти // Магістеріум. Хімічні науки. 2008, 33, С. 3-8.
93. Gopi L., Paradesi D., Hemalatha P. Development of proton conducting polymer nanocomposite membranes based on SPVdF-HFP and graphene oxide for H₂-O₂ fuel cells // J of Macromolecular Science, Part A. 2020, 57(4), P. 283-290.
94. Meier-Haack J., Taeger A., Vogel C. Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells // Separation and Purification Technology. 2005, 41, P. 207-220.
95. Євчук І.Ю., Демчина О.І., Демидова Х.В., Романюк Г.В., Коваль З.М. Полімерні і композитні матеріали для протонопровідних мембран паливних елементів // Полімерний журнал. 2016, 2, С. 107-114.
96. Lee D.K., Lee K.J., Kim J.W. Synthesis and characterization of crosslinked triblock copolymers for fuel cells // Desalination. 2008, 233, P. 104-112.
97. Taherkhani Z., Abdollahi M., Sharif A. Proton conducting porous membranes based on poly(benzimidazole) and poly(acrylic acid) blends for high temperature proton exchange membranes // Solid State Ionics. 2019, 337, P. 122-131.
98. Emelyanov A.I., Lebedeva O.V., Malakhova E.A., Raskulova T.V., Pozhidaev Yu.N., Verkhovina Yu.A., Larina L.I., Korzhova S.A., Prozorova G.F.,

- Pozdnyakov A.S. Acid–Base Membranes for Solid Polymer Fuel Cells // Membr. Membr. Technol. 2021, 3, P. 147-154.
99. Mader J., Xiao L., Schmidt T.J., Benicewicz B.C. Polybenzimidazole/acid complexes as high-temperature membranes Fuel cells II. 2008, P. 63-124.
 100. Acar O., Sen U., Bozkurt A., Ata A. Blend membranes from poly(2,5-benzimidazole) and poly(styrene sulfonic acid) as proton-conducting polymer electrolytes for fuel cells // J Mater Sci. 2010, 45, P. 993-998.
 101. Patent USA WO 2009/027993 Al.
<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2009080253>.
 102. Maier G., Meier-Haack J. Sulfonated Aromatic Polymers for Fuel Cell Membranes // Adv. Polym. Sci. 2008, 216, P. 1-62.
 103. Wootthikanokkhan J., Seeponkai N. Methanol permeability and properties of DMFC membranes based on sulphonated PEEK/PVDF blends // J Appl. Polymer Sci. 2006, 102, P. 5941-5947.
 104. Kallitsis J.K., Gourdoupi N. Proton conducting membranes based on polymer blends for use in high temperature PEM fuel cells // J of New Materials for Electrochemical Systems. 2003, 6(4), P. 217-222.
 105. Chikh L., Delhorbe V., Fichet O. (Semi-)Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes // J of Membrane Science. 2011, 368(1–2), P.1-17.
 106. Walker C.W. Interpenetrating polymer network. Patent US 7,176, 247, 2007.
 107. Li H.Q., Liu X.J., Wang H., Yang H., Wang Zh., He J. Proton exchange membranes with cross-linked interpenetrating network of sulfonated polyvinyl alcohol and poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid): Excellent relative selectivity // J Membr. Sci. 2020, 595, P. 1-8.
 108. Kang M.S., Kim J.H., Won J.G., Moon S.H., Kang Y.S. Highly charged proton exchange membranes prepared by using water soluble polymer blends for fuel cells // J Membr. Sci. 2005, 247, P. 127-135.
 109. Kang M.S., Choi Y.J., Moon S.H. Water-swollen cation-exchange membranes prepared using poly (vinyl alcohol) PVA/ poly(styrene sulfonic acid-*co*-maleic acid) PSSA-MA) // J Membr. Sci. 2002, 207, P. 157-170.

110. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В. Електроактивні полімерні матеріали. Київ, 2013, 397 С.
111. Isik M., Porcarelli L., Lago N., Zhu H., Forsyth M., Mecerreyes D. Proton Conducting Membranes Based on Poly(Ionic Liquids) Having Phosphonium Counter-Cations // *Macromolecular rapid communications*. 2018, 39(3), P. 1700627.
112. Rao J., Wang X., Yunis R., Ranganathan V., Howlett P.C., MacFarlane D.R., Forsyth M., Zhu H. A novel proton conducting ionogel electrolyte based on poly(ionic liquids) and protic ionic liquid // *Electrochimica Acta*. 2020, 346, P. 136224.
113. Ye Y.-Sh., Rick J., Hwang B.-J. Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells // *Polymers*. 2012, 4, P. 913-963.
114. Erkartal M., Aslan A., Dadi S., Erkilic U., Yazaydin O., Usta H., Sen U. Anhydrous proton conducting poly(vinyl alcohol) (PVA)/ poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) (PAMPS)/1,2,4-triazole composite membrane // *Int. J of Hydrogen Energy*. 2016, 41, P. 11321-11330.
115. Nestic A., Panic V., Ostojic S., Micic D., Pajic-Lijakovic I., Onjia A., Velickovic S. Physical-chemical behavior of novel copolymers composed of methacrylic acid and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid // *Materials Chemistry and Physics*. 2016, 174, P. 156-163.
116. Abu-Saied M.A., Soliman E.A., Desouki E.A.AI. Development of Proton Exchange Membranes Based on Chitosan Blended with Poly (2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid) for Fuel Cells applications // *Materials Today Communications*. 2020, 25, P. 101536.
117. Manohar M., Kim D. Synergistic Effect of 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic Acid on the Enhanced Conductivity for Fuel Cell at Low Temperature // *Membranes*. 2020, 10, P. 426.
118. Diao H., Yan F., Qiu L., Lu J., Lu X., Lin B., Li Q., Shang S., Liu W., Liu J. High Performance Cross-Linked Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid)-Based Proton Exchange Membranes for Fuel Cells // *Macromolecules*. 2010, 43, P. 6398-6405.

119. Karlsson L.E., Wesslén B., Jannasch P. Water absorption and proton conductivity of sulfonated acrylamide copolymers // *Electrochim. Acta*. 2002, 47, P. 3269-3275.
120. Randin J.-P. Ion-containing polymers as semisolid electrolytes in WO₃-based electrochromic devices // *J. Electrochem. Soc.* 1982, 129, P. 1215-1220.
121. Karlsson L.E., Jannasch P., Wesslén B. Preparation and solution properties of amphiphilic sulfonated acrylamide copolymers // *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, P. 686-694.
122. Shen Y., Xi J., Qiu X., Zhu W. new proton conducting membrane based on pal for direct methanol fuel cells // *Electrochim. Acta*. 2007, 52, P. 6956-6961.
123. Qiao J., Hamaya T., Okada T. Chemically modified poly(vinyl alcohol)/poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) as a novel proton-conducting fuel cell membrane // *Chem. Mater.* 2005, 17, P. 2413-2421.
124. Qiao J., Hamaya T., Okada T. New highly proton-conducting membrane poly(vinylpyrrolidone)(PVP) modified poly(vinyl alcohol/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PVA-PAMPS) for low temperature direct methanol fuel cells (DMFCs) // *Polymer*. 2005, 46, P. 10809-10816.
125. Abu-Saied M.A., El-Desouky E.A., Soliman E.A., El-Naim G.A. Novel sulphonated poly (vinyl chloride)/poly (2-acrylamido-2-methylpropane sulphonic acid) blends-based polyelectrolyte membranes for direct methanol fuel cells // *Polymer Testing*. 2020, 89, P. 106604.
126. Sahu A.K., Selvarani G., Pitchumani S., Sridhar P., Shukla A.K., Narayanan N., Banerjee A., Chandrakumar N. PVA-PSSA membrane with interpenetrating networks and its methanol crossover mitigating effect in DMFCs // *J. Electrochem. Soc.* 2008, 155, P. B686–B695.
127. Kang M.-S., Kim J.K., Won J., Moon S.-H., Kang Y.S. Highly charged proton exchange membranes prepared by using water soluble polymer blends for fuel cells // *J of Membrane Science*. 2005, 247(1–2), P. 127-135.
128. Xu G., Li S., Li J., Liu Z., Li Y., Xiong J., Cai W., Qu K., Cheng H. Targeted filling of silica in Nafion by a modified in situ sol–gel method for enhanced fuel cell

- performance at elevated temperatures and low humidity // Chemical Communications. 2019, 55(38), P. 5499-5502.
129. Danu A., Wenten I.G. Surface modification of ion-exchange membranes: Methods, characteristics, and performance // J of Applied Polymer Science. 2017, 134(48), P. 45540.
130. Nagarale R.K., Shin W., Singh P.K. Progress in ionic organic-inorganic composite membranes for fuel cell applications // Polymer Chemistry. 2010, 1, P. 388-408.
131. Sanchez C., Julián B., Belleville Ph., Popall M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites // J of Materials Chemistry. 2005, 15(35-36), P. 3559-3592.
132. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J. Ultrapervious, reverse-selective nanocomposite membranes // Science. 2002, 296(5567), P. 519-522.
133. Sauk J., Byun J., Kim H. Composite Nafion/polyphenylene oxide (PPO) membranes with phosphomolybdic acid (PMA) for direct methanol fuel cells // J of Power Sources. 2005, 143(1-2), P. 136-141.
134. Lee H., Kim J., Park J., Joe Y., Lee T. Performance of polypyrrole-impregnated composite electrode for unitized regenerative fuel cell // J of power sources. 2004, 131(1-2), P. 188-193.
135. Smit M.A., Ocampo A.L., Espinosa-Medina M.A., Sebastián P.J. A modified Nafion membrane with in situ polymerized polypyrrole for the direct methanol fuel cell // J of Power Sources. 2003, 124(1), P. 59-64.
136. Ma J., Wang S., Peng J., Yuan J., Yu Ch., Li J., Ju X., Zhai M. Covalently incorporating a cationic charged layer onto Nafion membrane by radiation-induced graft copolymerization to reduce vanadium ion crossover // European Polymer Journal. 2013, 49(7), P. 1832-1840.
137. Dai J., Ding T., Dong Y., Teng X. Amphoteric Nafion membrane with tunable cationic and anionic ratios for vanadium redox flow battery prepared via atom transfer radical polymerization // Ionics. 2021, 27, P. 2127-2138.

138. Kundu P.P., Kim B.T., Ahn J.E., Han H.S., Shul Y.G. Formation and evaluation of semi-IPN of Nafion 117 membrane for direct methanol fuel cell // J of Power Sources. 2007, 171(1), P. 86-91.
139. Esmaeili N., Gray E.M., Webb C.J. Non-Fluorinated Polymer Composite Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications - A Review // Chem. Phys. Chem. 2019, 20, P. 1-39.
140. Mohammad I.A., Asiri A.M. Organic-Inorganic Composite Polymer Electrolyte Membranes. Preparation, Properties, and Fuel Cell Applications // Springer Int. Publishing AG. 2017, 460 P.
141. Wong C.Y., Wong W.Y., Ramya K., Khalid M., Loh K.S., Daud W.R.W., Lim K.L., Walvekar R., Kadhum A.A.H. Additives in proton exchange membranes for low and high-temperature fuel cell applications: A review // Int. J of Hydrogen Energy. 2019, 44, P. 6116-6135.
142. Migliardini F., Di Palma T.M., Gaele M.F., Corbo P. Hydrogen purge and reactant feeding strategies in self-humidified PEM fuel cell systems // Int J Hydrogen Energy. 2017, 42, P. 1758-1765.
143. Tripathi B.P., Shahi V.K. Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications // Progress in Polymer Science. 2011, 36(7), P. 945-979.
144. Chung T.-S., Jiang L.Y., Li Y., Kulprathipanja S. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation // Progress in Polymer Science. 2007, 32(4), P. 483-507.
145. Hosseini S.M., Madaeni S.S., Zendehnam A., Moghadassi A.R., Khodabakhshi A.R., Sanaeepur H. Preparation and characterization of PVC based heterogeneous ion exchange membrane coated with Ag nanoparticles by (thermal-plasma) treatment assisted surface modification // J of Industrial and Engineering Chemistry. 2013, 19 (3), P. 854-862.
146. Safronova E.Yu., Yurova P.A., Ashrafi A.M., Chernyak A.V., Khoroshilov A.V., Yaroslavtsev A.B. The effect of ultrasonication of polymer solutions on the

- performance of hybrid perfluorinated sulfonic acid membranes with SiO₂ nanoparticles // *Reactive and Functional Polymers*. 2021, 165, P. 104959.
147. Qu S., Li M., Zhang, C., Sun Y., Duan J., Wang W., Li J., Li X. Sulfonated Poly(ether ether ketone) Doped with Ammonium Ionic Liquids and Nano-Silicon Dioxide for Polymer Electrolyte Membranes // *Polymers*. 2019, 11(7).
 148. Vignesh K., Priyanka R., Hariharan R., Rajarajan M., Suganthi A. Fabrication of CdS and CuWO₄ modified TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under visible light irradiation // *J of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014, 20(2), P. 435-443.
 149. Intaraprasit N., Kongkachuichay P. Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)/Analcime composite membrane for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) // *J of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2011, 42(1), P. 190-195.
 150. Hasani-Sadrabadi M.M., Emami S.H., Ghaffarian R., Moaddel H. Nanocomposite Membranes Made from Sulfonated Poly(ether ether ketone) and Montmorillonite Clay for Fuel Cell Applications // *Energy Fuels*. 2008, 22(4), P. 2539-2542.
 151. Zhang Yu., Li J., Ma L., Cai W., Cheng H. Recent Developments on Alternative Proton Exchange Membranes: Strategies for Systematic Performance Improvement // *Energy Technology*. 2015, 3(7), P. 675-691.
 152. Adnan M.M., Dalod A.R.M, Balci M.H., Glaum J., Einarsrud M.-A. In Situ Synthesis of Hybrid Inorganic–Polymer Nanocomposites // *Polymers*. 2018, 10, P. 1129.
 153. Zhao G., Zhao H., Zhuang X., Shi L., Cheng B., Xu X., Yin Y. Nanofiber hybrid membranes: progress and application in proton exchange membranes // *J of Materials Chemistry A*. 2021, 9(7), P. 3729-3766.
 154. Zhang X., Li B.-W., Dong L., Liu H., Chen W., Shen Y., Nan C.-W. Superior energy storage performances of polymer nanocomposites via modification of filler/polymer interfaces // *Advanced Materials Interfaces*. 2018, 5(11), P. 1800096.
 155. Chonnakarn P., Tasarin S., Saejueng P., Budsombatet S. Composite proton conducting membranes from crosslinked poly (vinyl alcohol)/chitosan and silica

- particles containing poly (2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonic acid) // J of Applied Polymer Science. 2021, 139(16), P. 51989.
156. Данилів О.І., Коновалова В.В., Бурбан А.Ф. Розробка методу формування тріазолвмісних протонопровідних мембран // Наукові записки. Т. 92, Хімічні науки і технології. НУКМА, Київ: “Пульсари”. 2009, С. 12-18.
157. Zhang Zh., Ren J., Ju M., Chen X., Xu J., Wang Zh., Meng L., Zhao P., Wang H. Construction of new alternative transmission sites by incorporating structure-defect metal-organic framework into sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone)s // International Journal of Hydrogen Energy. 2021, 46(53), P. 27193-27206.
158. Jin Y., da Costa J.C.D., Lu G.O. Proton conductive composite membrane of phosphosilicate and polyvinyl alcohol // Solid State Ionics. 2007, 178(13-14), P. 937-942.
159. Martinelli A., Matic A., Jacobsson P., Börjesson L., Navarra M.A., Fernicola A., Panero S., Scrosati B. Structural analysis of PVA-based proton conducting membranes // Solid State Ionics. 2006, 177(26-32), P. 2431-2435.
160. Mittal G., Dhand V., Rhee K.Y., Park S.-J., Lee W.R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposite // J of Industrial and Engineering Chemistry. 2015, 21(25), P. 11-25.
161. Lim J.-V., Bee S.-T., Tin S.L., Ratnam C.T., Hamid Z.A.A. A Review on the Synthesis, Properties and Utilities of Functionalized Carbon Nanoparticles for Polymer Nanocomposites // Polymers. 2021, 13(20), P. 3547.
162. Rambabu G.D., Bhat S., Figueiredo F.M.L. Carbon Nanocomposite Membrane Electrolytes for Direct Methanol Fuel Cells—A Concise Review // Nanomaterials. 2019, 9, P. 1292.
163. Nag A., Alahi M.E.E., Mukhopadhyay S.C., Liu Z. Multi-Walled Carbon Nanotubes-Based Sensors for Strain Sensing Applications // Sensors. 2021, 21, P. 1261.
164. Farooqui U.R., Ahmad A.L., Hamid N.A. Graphene oxide: A promising membrane material for fuel cells // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018, 82, Part 1, P. 714-733.

165. Mohsenpour S., Leaper S., Shokri J., Alberto M., Gorgojo P. Effect of graphene oxide in the formation of polymeric asymmetric membranes via phase inversion // *J of Membrane Science*. 2022, 641, P. 119924.
166. Caseri W. Hybrid materials. Synthesis, characterization, and applications // Ed. G. KICKELBICK. Weinheim, Germany: Wiley-VCH. 2007, P. 49-83.
167. Боровий М.О., Куницький Ю.А., Каленик О.О., Овсієнко І.В., Цареградська Т.Л. Наноматеріали, нанотехнології, нанопристрої // Київ: «Інтерсервіс». 2015, 350 с.
168. Tamaki R., Naka, K., Chujo, Y. Synthesis of Poly(N,N-dimethylacrylamide)/Silica Gel Polymer Hybrids by in situ Polymerization Method // *Polym J*. 1998, 30, P. 60–65.
169. Hoffmann F., Fro'ba M. Vitalising porous inorganic silica networks with organic functions — PMOs and related hybrid materials // *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, P. 608-620.
170. Milea C.A., Bogatu C., Duta A. The influence of parameters in silica sol-gel process // *Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Engineering Sciences*. 2011, Series I, 4 (53), 1, P. 59-66.
171. Gómez-Romero P., Sanchez C. Hybrid materials, functional applications. An introduction // *Functional hybrid materials*. Wiley, New York 2004, P. 1-14.
172. Цебрієнко Т.В., Ярова Н.В., Алексєєва Т.Т. Вплив політитаноксиду, одержаного золь-гель методом, на теплофізичні властивості органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток // *Вопр. химии и хим. технологии*. 2017, 111(2), С. 86-91.
173. Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T., Babkina N.V. // *Int. J. Advanced Engineering, Management and Science*. 2017, 3(3), P. 226-232.
174. Mosa J., Duran A., Aparicio M. Proton conducting sol–gel sulfonated membranes produced from 2-allylphenol, 3-glycidoxypopyl trimethoxysilane and tetraethyl orthosilicate // *J of Power Sources*. 2009, 192, P. 138-143.
175. Xenopoulos C., Mascia L., Shaw S.J. Polyimide-silica hybrids derived from an isoimide oligomer precursor // *J Mater. Chem*. 2002, 12, P. 213-218.

176. Schwab J.J., Lichtenhan J.D. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based polymers // *Appl Organometal Chem.* 1998, 12, P. 707-713.
177. Kapoor P., Mhaske S.T., Joshi K. Modification and characterisation of pre-hydrolysed silanes by acrylate utilizing sol-gel process // *Progress in Organic Coatings.* 2016, 94, P. 124-130.
178. Hwang M., Jeong J.S., Lee J.-C., Yu S., Jung H.S., Cho B.-S., Kim K.-Y. Composite solid polymer electrolyte with silica filler for structural super capacitor applications // *Korean J. Chem. Eng.* 2021, 38, P. 454-460.
179. Abe Y., Honda Y., Gunji T. Preparation and properties of silicon-containing polymer hybrids from 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane // *Appl. Organometal. Chem.* 1998, 12, P. 749-753.
180. Gurtekin M., Kayaman-Apohan N., Kahraman M.V., Menciloglu Y., Gungor A. UV curable sulfonated hybrid materials and their performance as proton exchange membranes // *Reactive & Functional Polymers.* 2009, 69, P. 698-704.
181. Kamjornsupamitr T., Sangthumchai T., Youngme S., Martwiset S. Proton conducting composite membranes from crosslinked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid)-functionalized silica nanoparticles // *Int. J of Hydrogen Energy.* 2018, 43(24), P. 11190-11201.
182. Bucatariu F., Teodosiu C., Morosanu I., Fighir D., Ciobanu R., Petrila L.-M., Mihai M. An Overview on Composite Sorbents Based on Polyelectrolytes Used in Advanced Wastewater Treatment // *Polymers.* 2021, 13(22), P. 3963.
183. Rajasulochana P., Preethy V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review // *Resource-Efficient Technologies.* 2016, 2(4), P. 175-184.
184. Zaimee M.Z.A., Sarjadi M.S., Rahman L. Heavy Metals Removal from Water by Efficient Adsorbents // *Water.* 2021, 13(19), P. 2659.
185. Huang Z.-Q., Cheng Z.-F. Recent advances in adsorptive membranes for removal of harmful cations // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019, 137(13), P. 48579
186. Yusoff M.M., Mostapa N.R.N., Biswas S.S.T.K., Rahman L., Arshad S.E., Sarjadi M.S., Kulkarni A.D. Synthesis of ion imprinted polymers for selective

- recognition and separation of rare earth metals // *J of Rare Earths*. 2017, 35(2), P. 177-186.
187. Cavus S., Gurdag G. Competitive heavy metal removal by poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-co-itaconic acid) // *Polym. Adv. Technol.* 2008, 19, P. 1209-1217.
 188. Rivas B.L., Martinez E., Pereira E., Geckeler K.E. Synthesis, characterization, and polychelatogenic properties of poly(acrylamide-2-methyl-1-propane sulfonic acid)-co-(methacrylic acid) // *Polym. Int.* 2001, 50(4), P. 456-462.
 189. Rivas B.L., Muñoz C. Synthesis and Metal Ion Adsorption Properties of Poly(4-sodium styrene sulfonate-co-acrylic acid) // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 114(3), P. 1587-1592.
 190. Rivas B.L., Muñoz C., Leiton L., Pooley S.A. Metal ion removal properties of crosslinked poly(acrylamide-co-2-acrylamide-2-methyl-1-propane sulfonic acid) // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 120(1), P. 586-591.
 191. Rivas B.L., Peric I.M, Muñoz C., Alvear R. Poly(*N*-hydroxymethyl acrylamide-co-acrylic acid) and poly(*N*-hydroxymethyl acrylamide-co-acrylamidoglycolic acid): synthesis, characterization, and metal ion removal properties // *Polym. Bull.* 2012, 68, P. 391-403.
 192. Rivas B.L., Muñoz C. Removal of environmentally impacting metal ions using functional resin poly(4-styrene sulfonate-co-4-vinylpyridine): Synthesis and metal ion retention properties // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 104, P. 1769- 774.
 193. Rivas B.L., Morales D.V., Bryjak M. Cr(III) removal from aqueous solution by ion exchange resins containing carboxylic acid and sulphonic acid groups // *J. Chil. Chem. Soc.* 2018, 63(2), P. 4012-4018.
 194. Kwak N.-S., Koo J.S., Hwang T.S., Choi E.M. Synthesis and electrical properties of NaSS–MAA–MMA cation exchange membranes for membrane capacitive deionization (MCDI) // *Desalination*. 2012, 285, P. 138-146.
 195. Bhadja V., Chatterjee U., Jewrajka S.K. Poly(acrylonitrile-co-styrene sodium sulfonate-co-*n*-butyl acrylate) terpolymer based cation exchange membrane for water desalination *via* electrodialysis // *RSC Advances*. 2015, 5, P. 40026-40035.

196. Pal S., Mondal R., Guha S., Guha S., Chatterjee U., Jewrajka S.K. Homogeneous phase crosslinked poly(acrylonitrile-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) conetwork cation exchange membranes showing high electrochemical properties and electrodialysis performance // *Polymer*. 2019, 180, P. 121680.
197. Yin J., Deng B. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment // *J. Membr. Sci.* 2015, 479, P. 256-275.
198. Smith S.C., Rodrigues D.F. Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications // *Carbon*. 2015, 91, P. 122-143.
199. Vatanpour V., Safarpour M. Carbon-Based polymer nanocomposite membranes for desalination. In: *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications* // Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. 2018, P. 234-281.
200. Rodrigues D.F., Advincula R.C., Claydon F., Santos C.M., Tria M.C.R. Nanocomposite Polymer-Carbon Based Nanomaterial Filter for the Simultaneous Removal of Bacteria and Heavy Metals. U.S. Patent WO2013039895A1. 2013.
201. Urbano B.F., Rivas B.I. Synthesis, characterization, and sorption properties of water-insoluble poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-co-sulfonic acid)-montmorillonite composite // *Polym. Bull.* 2013, 70, P. 1143-1162.
202. Alqadami A.A., Khan M.A., Alothman Z.A., Alsohaimi I.H., Siddiqui M.R., Ghfar A.A. Magnetic Polymer Nanocomposite for Removal of Divalent Heavy Metal Ions from Water. U.S. Patent US10,245,576B1. 2019.
203. Khan M.A., Govindasamy R., Ahmad A., Siddiqui M.R., Alshareef S.A., Hakami A.A.H., Rafatullah M. Carbon Based Polymeric Nanocomposites for Dye Adsorption: Synthesis, Characterization, and Application // *Polymers (Basel)*. 2021, 13(3), P. 419.
204. Keshtkar A.R., Irani M., Moosavian M.A. Removal of uranium (VI) from aqueous solutions by adsorption using a novel electrospun PVA/TEOS/APTES hybrid nanofiber membrane: comparison with casting PVA/TEOS/APTES hybrid membrane // *J. Radioanal. Nucl Chem.* 2013, 295, P. 563-571.

205. Liu J., Wang X., Xu T., Shao G. Novel negatively charged hybrids. 1. Copolymers: Preparation and Adsorption Properties // Separation and Purification Technology. 2009, 66(1), P. 135-142.
206. Shaari N.Z.K., Sulaiman N.A., Rahman NA., Thin Film Composite Membranes: Preparation, Characterization, and Application towards Copper Ion Removal // J of Environmental Chem. Eng. 2018, 7(1), P. 102845.
207. Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., Demydova Kh.V., Yevchuk I.Yu. Investigation of viscosity of sol-gel systems based on 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane and tetraethoxysilane // Chemistry, technology and application of compounds. 2018, 886, P. 58-66.
208. Zhyhailo M., Horechyy A., Meier-Haack J., Formanek P., Malanin M., Arnhold K., Schneider K., Yevchuk I., Fery A. Proton Conductive Membranes from Covalently Cross-Linked Poly (Acrylate)/Silica Interpenetrating Networks // Macromolecular Materials and Engineering. 2021, 306(4), P. 2000776.
209. Zhyhailo M., Demchyna O., Rymsha Kh., Yevchuk I., Rachiy B. Proton Conductive Organic-Inorganic Nanocomposite Membranes Derived by Sol-Gel Method // Chemistry & Chemical Technology. 2019, 4(13), P. 436-443.
210. Van Krevelen D.W. The properties and chemical structure of polymers. Moscow: Khimiya. 1976, 413 p. (in Russian). Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров // М.:Химия. 1976, 413 С.
211. Римша Х., Жигайло М., Демчина О., Євчук І. Органо-неорганічні сульфовмісні мембрани для паливних елементів // Праці наукового товариства ім. Шевченка, Сер. Хімічні науки. 2018, Т. LIII, С. 71-83.
212. Grigoraviciute-Puroniene I., Yevchuk I., Demchyna O., Zhyhailo M., Rymsha Kh., Babkina N., Shantaliy T., Rachiy B., Kareiva A., Stankeviciute Z., Skaudzius R., Zarkov A., Musiy R. Proton-Conducting Organic-Inorganic Sulfo-Containing Membranes for Fuel Cells // Materials Science. 2022, 28(1), P. 1392-1320.

213. Zhyhailo M., Yevchuk I., Demchyna O., Kochubei V., Makota O. Cross-linked composite proton conductive membranes // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2021, 22(4), P. 775-780.
214. Liao L.W., Yue H.B., Cui Y.D. *Chin. J. Chem. Eng.* 2011, 19, P. 285.
215. Clara I., Lavanya R., Natchimuthu N. pH and Temperature responsive hydrogels of poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulphonic acid-co-methacrylic acid): Synthesis and swelling characteristics // *J of Macromolecular Science: Part A, Pure and Applied Chemistry*. 2016, 53(8), P. 492-499.
216. El hadad A.A., Barranco D.C.V., Jimenez-Morales A., Casal B., Galvan J.C. Preparation of sol-gel hybrid materials from γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane and tetramethyl orthosilicate: study of the hydrolysis and condensation reactions // *Colloid Polym. Sci.* 2011, 289, P. 1875-1883.
217. Євчук І.Ю. Дослідження в'язкості золь-гель систем на основі тетраетоксисилану // *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2014, 787, С. 35-41.
218. Scotland K. M., Shetranjiwalla S., Vreugdenhil A.J. Curable hybrid materials for corrosion protection of steel: development and application of UV-cured 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane-derived coating // *J. Coat. Technol. Res.* 2020, 17 (4), P. 977-989.
219. Sangermano M., Gaspari E., Vescovo L., Messori M. Enhancement of scratch-resistance properties of methacrylated UV-cured coatings // *Prog. Org. Coat.* 2011, 72(3), P. 287-291.
220. Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and Charts*, 3rd ed., John Wiley and Sons, Ltd., New York 2001.
221. Martwiset S., Chaisaward K., Treepet S., Tayraukham P. Proton conducting membranes based on poly(acrylonitrile-co-styrene sulfonic acid) and imidazole // *Int. J of Hydrogen Energy*. 2017, 42(10), P. 6918-6925.
222. Shin K., Kim J.-J., Suh K.-D. A facile process for generating monolithic-structured nano-silica/polystyrene multi-core/shell microspheres by a seeded sol-gel process method // *J of Colloid and Interface Science*. 2010, 350 (2), P. 581-585.

223. Zhang X., Liu Sh., Yin J. Modified sulfonated poly(arylene ether sulfone)-b-polybutadiene (SPAES-b-PB) membrane for fuel cell applications // J of Membrane Science. 2006, 275 (1–2), P. 119-126.
224. Kuo P.L., Chen W.F., Liang W.J. Proton Transportation in an Organic-Inorganic Hybrid Polymer Electrolyte Based on a Polysiloxane/poly(allylamine) Network // J Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2005, 43, P. 3359-3367.
225. Kim D.S., Park H.B., Rhim J.W., Lee Y.M. Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications // J Membr Sci. 2004, 240(1–2), P.37-48.
226. Kim H., Marks G.P., Piedrahita C. The Role of 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic Acid in Conductive Medical Hydrogel Electrodes // Search Rad Tech. 2010.
227. Li Y., Gong J-H., Tang Z-L., Xie Y-Sh. Temperature-independent activation energy for ionic conduction of zirconia based solid electrolytes / Acta Phys.-Chim. Sin. 2001, 17(9), P. 792-796.
228. Kalapos T.L., Decker B., Every H.A., Ghassemi H., Zawodzinski T.A. Thermal studies of the state of water in proton conducting fuel cell membranes // J of Power Sources. 2007, 172(1), P. 14-19.
229. Atta A.M., El Wahab Z.H.A., El Shafey Z.A., Zidan W.I., Akl Z.F. Characterization and evaluation of acrylic acid co-2-acrylamido-2-methylpropane-1-sulfonic acid hydrogels for uranium recovery // J. Dispersion Sci. Technol. 2010, 31 (10), P. 1415-1422.
230. Mosa J., Durán A., Aparicio M. Sulfonic acid-functionalized hybrid organic–inorganic proton exchange membranes synthesized by sol–gel using 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) // J of Power Sources. 2015, 297, P. 208-216.
231. Hubner G., Roduner E. EPR investigation of HO• radical initiated degradation reactions of sulfonated aromatics as model compounds for fuel cell proton conducting membranes // J of Material Science. 1999, 9, P. 409-418.

232. Guo Q.-H., Pintauro P.N., Tang H., O'Connor S. Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes // J. Membr. Sci. 1999, 154(2), P. 175-181.
233. Bosnjakovic A., Schlick S. Nafion Perfluorinated Membranes Treated in Fenton Media: Radical Species Detected by ESR Spectroscopy // J Phys Chem B. 2004, 108(14), P. 4332-4337.
234. Li Y., Li Z., Guan W., Zheng Y., Zhang X., Wang S. Preparation and Electrochemical Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Poly(Vinylidene Fluoride)-SiO₂ Cation-Exchange Membranes by the Sol-Gel Method Using 3-Mercapto-Propyl-Triethoxyl-Silane // Materials (Basel). 2019, 12(19), P. 3265.
235. Sangthumchai T., Kamjornsupamitr T., Saengsaen S., Pumingdawn N., Panawong C., Sumranjit J., Budsombat S. Composite polymer electrolyte membranes from semi-interpenetrating networks of poly(vinyl alcohol) and silica nanoparticles containing poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) // Polymer. 2020, 207, P. 122910.
236. Jiang Z., Zheng X., Wu H., Wang J., Wang Y. Proton conducting CS/P(AA-AMPS) membrane with reduced methanol permeability for DMFCs // J Power Sources. 2008, 180, P.143-153.
237. Sundar S., Jang W., Lee Ch., Shul Y., Han H. Crosslinked sulfonated polyimide networks as polymer electrolyte membranes in fuel cells // J of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2005, 43, P. 2370–2379.
238. Park Y.-I., Moon J., Kim H.K. Proton Conducting Organic-Inorganic Nanocomposite Membranes from MPTS and GPTS // Electrochem. Solid State Lett. 2005, 8(4), A191.
239. Kim H., Prakash S., Mustain W.E., Kohl P.A. Sol–gel based sulfonic acid-functionalized silica proton conductive membrane // J Power Sources, 2009, 193, P. 562-569.
240. Ying L., Jiang-Hong G., Yu-Sheng X.: Acta Phys.-Chim. Sin. 2001, 17(9), P. 792.

241. Rivas B.L., Pereira E., Cid R., Geckeler K.E. Polyelectrolyte-assisted removal of metal ions with ultrafiltration // *J of applied polymer science*. 2005, 95(5), P. 1091-1099.
242. Morales D.V., Rivas B.L. Poly(2-acrylamidoglycolic acid-co-2-acrylamide-2-methyl-1-propane sulfonic acid) and poly(2-acrylamidoglycolic acid-co-4-styrene sodium sulfonate): synthesis, characterization, and properties for use in the removal of Cd(II), Hg(II), Zn(II), and Pb(II) // *Polym. Bull.* 2015, 72, P. 339–352.
243. Rivas B.L., Pereira E., Maureira A. Functional water-soluble polymers: polymer–metal ion removal and biocide properties // *Polym Int.* 2009, 58, P. 1093–1114.
244. Habis A.-Z., Khalid A I., Khaleel A.A.-S. Removal of heavy metals from wastewater by economical polymeric collectors using dissolved air flotation process // *Journal of Water Process Engineering*. 2015, 8, P. 19-27.
245. Zahabi S.R., Ravandi S.A.H., Allafchian A. Removal of nickel and cadmium heavy metals using nanofiber membranes functionalized with (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (TMPTMS) // *J. Water Health*. 2016, 14 (4), P. 630–639.
246. Forouz S.F., Ravandi S.A., Allafchian A.R. Removal of Ag and Cr heavy metals using nanofiber membranes functionalized with aminopropyltriethoxysilane (APTES) // *Current Nanoscience*. 2016, 12(2), P. 266-274.
247. Rivas B. L., Maureira A. Water-soluble polyelectrolytes containing sulfonic acid groups with metal ion binding ability by using the liquid phase polymer based retention technique // *Macromol. Symp.* 2008, 270, P. 143-152.