

І. Ю. Євчук, О. І. Демчина, Х. В. Демидова, Г. В. Романюк<sup>1</sup>, З. М. Коваль<sup>1</sup>

Відділення фізико-хімії горючих копалин

ІФОХВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України,

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра загальної хімії

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ МЕМБРАН ДЛЯ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

© Євчук І. Ю., Демчина О. І., Демидова Х. В., Романюк Г. В., Коваль З. М., 2016

Синтезовано гібридні органо-неорганічні мембрани на основі акрилових мономерів, зокрема таких, що містять сульфогрупи. Синтез здійснили методом фотоініційованої кополімеризації мономерів у присутності золь-гель системи тетраетоксисилан (ТЕОС) –  $C_2H_5OH$  –  $H_2O$ . Морфологію одержаних наноструктурованих органо-неорганічних матеріалів оцінено методом сканувальної електронної мікроскопії. Для початкової стадії процесу дифузії парів води досліджено сорбційні характеристики мембран різного складу і за різних температур. Розраховано коефіцієнти дифузії парів води у мембранах.

**Ключові слова:** органо-неорганічна мембрана, паливний елемент, золь-гель процес, наноструктура, тетраетоксисилан.

I. Yu. Yevchuk, O. I. Demchyna, Kh. V. Demydova, H. V. Romaniuk, Z. M. Koval

## STUDIES OF THE PROPERTIES OF ORGANIC-INORGANIC MEMBRANES FOR FUEL CELLS

© Yevchuk I. Yu., Demchyna O. I., Demydova Kh. V., Romaniuk H. V., Koval Z. M., 2016

Hybrid organic-inorganic membranes based on acrylic monomers including those with sulfogroups were synthesized. Synthesis was conducted *via* photoinitiated copolymerization of monomers in the presence of sol-gel system tetraethoxysilane (TEOS) –  $C_2H_5OH$  –  $H_2O$ . Morphology of obtained nanostructured materials was evaluated by SEM. For the initial stage of the process sorption characteristics of membranes of different composition were investigated at different temperatures. Diffusion coefficients of water vapour into membrane structure were calculated.

**Key words:** organic-inorganic membrane, fuel cell, sol-gel process, nanostructure, tetraethoxysilane.

**Постановка проблеми.** Стрімкий розвиток енергозберігаючих технологій, зокрема використання для генерування електричної енергії паливних елементів, зумовлює необхідність синтезу нових плівкових матеріалів, які застосовуються у паливних елементах як мембрани. Такі матеріали повинні володіти цілим комплексом експлуатаційних властивостей: мати високі показники іонної провідності, водопоглинання, термічної стабільності, міцності та ін. Сьогодні комерційно успішними є такі мембрани: Nafion (Dupont de Nemours), Dow (Dow Chemical), Flemion (Asahi Chemical), Aciplex-S (Asahi Glass). Проте всі ці матеріали є порівняно дорогими для масового виробництва, характеризуються високою проникністю до деяких видів палива (наприклад, метанолу), а також не можуть експлуатуватись за високих температур.

Один із способів досягнення оптимального поєднання необхідних характеристик – застосування гібридних органо-неорганічних матеріалів. Цей підхід останнім часом викликає велике зацікавлення науковців поряд із такими напрямками, як модифікація комерційних мембран типу Nafion та синтез різноманітних іонопровідних полімерів, про що свідчить зростаюча кількість публікацій, систематизована в оглядах [1–5].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Гібридні органо-неорганічні матеріали – це порівняно новий клас матеріалів, структура яких містить органічну й неорганічну частини, поєднані на нанорівні. Присутність неорганічної компоненти підвищує іонну провідність, забезпечує краще водопоглинання, знижує проникність відносно метанолу, регулює набрякання мембран, підвищує їхню механічну міцність. Сьогодні відомі три основні методи синтезу гібридних органо-неорганічних матеріалів [6]:

- золь-гель процес;
- використання попередньо сформованих неорганічних структурних блоків за допомогою функціоналізації їхньої поверхні або прищеплення кінцево функціоналізованого полімера до поверхні неорганічного блоку;
- одночасне формування обох компонентів.

Автори [7] золь-гель процес здійснили у полімерній матриці сульфованого поліетерокетону (SPEK) та сульфованого поліетеретеркетону (SPEEK). Неорганічними компонентами були  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$ . Введенням в полімерну матрицю неорганічного компонента досягнуто якнайкращого балансу між високою провідністю та низькою проникністю метанолу, що важливо у випадку використання мембран у метанольних паливних елементах.

Процес синтезу гібридних матеріалів з одночасним формуванням обох компонентів дає змогу одержати найгомогенніші структури. Автори [6] виділяють у цьому методі два шляхи: радикальну полімеризацію алкоксидів, які містять подвійні зв'язки і таким чином здатні до полімеризації, та формування гібридних органо-неорганічних матеріалів у процесі спільної полімеризації органічного та неорганічного компонентів. Перший шлях дає можливість одержувати структури з високою гомогенністю, проте він обмежений наявністю невеликої кількості мономерів, які можуть бути використані за цим способом.

Другий спосіб розвинули співробітники Інституту хімії високомолекулярних речовин НАН України. Зокрема, у роботі [8] було запропоновано синтез органо-неорганічного продукту спільною полімеризацією реакційноздатних органічного та неорганічного олігомерів. Неорганічним компонентом був силкат натрію з реакційними OH- групами, а органічний компонент – суміш макродізоціанату та поліізоціанату з реакційними групами NCO-. Внаслідок перебігу хімічних реакцій утворювалась специфічна органо-неорганічна структура із хімічними зв'язками  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  та  $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ . Автори розробили просторову структурну модель одержаного нанокompозиту, що добре узгоджувалась з експериментальними дослідженнями. Цей матеріал володіє протонною та іонною провідністю, а також власною провідністю полімерної матриці.

До цього підходу слід віднести і полімеризацію *in situ*, за якої проходять одночасно два процеси – полімеризація органічного мономера і золь-гель перетворення, яке містить гідроліз і поліконденсацію прекурсора, у результаті чого формується спільна органо-неорганічна структура. Перевагою такого підходу є можливість доброго взаємного розчинення органічного і неорганічного компонентів. Наприклад, коли у випадку полістирену як полімерної матриці значно важче одержати гомогенний гібридний матеріал, ніж при полімеризації *in situ* стирену з прекурсором. Хоч органічний та неорганічний компоненти у цьому випадку не зв'язані ковалентно, вони утворюють взаємопроникні сітки.

Д. С. Кім із співробітниками [9] виготовили гібридні сульфовані мембрани на основі поліарилетеретеркетонкетону (SPAEEKK) і кремнезему з використанням золь-гель процесу за кислотних умов. Вміст кремнезему у мембранах варіював. Для посилення протонної провідності мембрани модифікували впровадженням P-OH груп (обробка  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Присутність кремнеземної фази в органічній матриці, яка зв'язує воду завдяки Si-OH групам, веде до зниження проникності матеріалу відносно метанолу і підвищує протонну провідність. Впровадження кремнезему в ланцюги SPAEEKK підвищує також термічну стабільність мембран. Протонна провідність мембран необроблених  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і допованих  $\text{H}_3\text{PO}_4$  становила відповідно 0,02–0,082 См/см і 0,024–0,097 См/см. Метанольна проникність мембран знаходилась в межах  $1,4 \times 10^{-7}$  –  $6,9 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. Порівняно з мембраною Nafion-117, яка при 80°C має протонну провідність 0,1 См/см і метанольну проникність  $7,7 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с, гібридна мембрана SP/Si/POH-15 мала відповідно 0,078 См/см і  $6,06 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. Як бачимо, метанольна проникність запропонованої авторами мембрани нижча на 92,1%.

У роботі [10] описано синтез органо-неорганічної мембрани з поєднанням золь-гель методу і органічної полімеризації. Гібридну мембрану було виготовлено з тетраетоксисилану, 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану (GPTMS) і 2-алілфенолу. Полімерний компонент прямо з'єднаний з неорганічним компонентом через розкриття епоксидного кільця і радикальну полімеризацію алілфенолу. З іншого боку, відбувалась поліконденсація алкоксидних груп прекурсорів золь-гель процесу з ОН-групами алілфенолу. В результаті пост-сульфування м'яким сульфуючим агентом – триметилсилілхлорсульфонатом – мембрані надавали протонопровідних властивостей. Водоутримуючі властивості, що забезпечувались гідроксильними групами і сульфогрупами, а також висока пористість забезпечили відносно високу протонну провідність ( $1,3 \times 10^{-3}$  См/см за температури  $140^\circ\text{C}$  і 100% RH) для мембрани, сульфованої протягом 2 год.

Гібридні матеріали можуть бути приготовані із застосуванням техніки УФ-опромінення при використанні систем, здатних до полімеризації під дією такого опромінення. УФ-тверднення є високошвидкісним процесом, в якому УФ-опромінення ініціює формування полімерних плівок. Такий спосіб має також такі переваги, як низька витрата енергії та екологічність.

У роботі [11] синтезували нанокомпозитну протонопровідну мембрану для застосування у паливних елементах на основі 2-акриламід-2-метилпропансульфоїкислоти (AMPS) і прекурсорів золь-гель процесу – тетраетоксисилану (TEOS) та 3-(метакрилоїлокси)пропілтриметоксисилану (MARTMS). Золь-гель перетворення проводили одночасно з УФ-ініційованою полімеризацією. Зшиваючими агентами слугували поліетиленгліколь діакрилат (PEGMA) і етиленгліколь диметакрилат (EGDMA). Синтезовані мембрани характеризувались високою термічною і механічною стабільністю. Водопоглинання мембрани зростало із збільшенням вмісту AMPS, що автори пояснили впровадженням у сітку більш специфічних кислотних груп і подальшою кращою взаємодією їх з молекулами води. Морфологічні дослідження методом сканувальної електронної мікроскопії підтвердили наявність пористої структури мембрани з рівномірно розподіленими доменами силікагелю. Протонна провідність мембрани AMPS20 – SOL-GEL30 становила 0,138 См/см при  $50^\circ\text{C}$ , тобто є того самого порядку, що й для мембран типу Nafion. Протонна провідність значною мірою залежить від вмісту сульфогруп і температури. Селективність до метанолу згаданої мембрани низька, що задовольняє вимоги до застосування у прямих метанольних паливних елементах.

Отже, гібридні мембрани, синтезовані різними методами, можуть розглядатись як потенційні кандидати для застосування як полімерні електроліти у прямих метанольних паливних елементах. Простота і доступність синтезу органо-неорганічних мембран викликає значний інтерес до їхнього дослідження. Для подальшого розвитку цього напрямку актуальним залишається пошук альтернативних способів синтезу органо-неорганічних мембран з метою вдосконалення їхніх експлуатаційних характеристик.

**Метою роботи** є синтез органо-неорганічних мембран на основі акрилових мономерів (зокрема сульфовмісних – для забезпечення протонної провідності) та тетраетоксисилану і дослідження їхніх сорбційних властивостей.

**Експериментальна частина.** Всі реагенти були ступеня очистки “ч.д.а.” і використовувались без додаткового очищення.

Золь-гель систему готували змішуванням реагентів за кімнатної температури: тетраетоксисилану як прекурсора, етанолу як розчинника, фосфорної кислоти як каталізатора золь-гель процесу, дистильованої води для гідролізу. Співвідношення  $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O} = 2,2:2,4:1,2:1,1$  об. %. Суміш витримували протягом певного часу для утворення золю.

Мембрани на основі акриламід, акрилонітрилу і калієвої солі 3-сульфопропіл акрилату синтезовано вільно-радикальною кополімеризацією із застосуванням зшиваючого агента – *N,N'*-метиленбісакриламід у кількості 2 ваг. %. Мембрани готували технікою УФ-затвердження. Фотоініціатором кополімеризації слугував 2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (IRGACURE 651), який входив до складу полімеризаційних сумішей (2 ваг. %). Необхідну кількість золь-гель прекурсора в межах 5 – 40 ваг. % додавали до органічної фази. Суміш поміщали у тефлонові форми

і піддавали опроміненню протягом 30 хв ртутно-кварцовою лампою ДРТ 400. Інтенсивність опромінення становила 14 Вт/м<sup>2</sup>. Готові мембрани відмили від непрореагованих мономерів та ініціатора значною кількістю дистильованої води і висушили за температури 35°C до постійної ваги.

В'язкість золь-гель систем розчинів вимірювали за допомогою ротаційного віскозиметра RHEOTEST 2.1 (VEB MLW, НДР): знімали залежність між напругою зсуву і швидкістю зсуву; остання регулювалась швидкістю обертання вимірювального циліндра. Для підтримування постійної температури робочий циліндр з досліджуваною системою поміщали у термостатувальну ємність. Динамічну в'язкість визначали за співвідношенням:

$$\eta = \tau_r / D_r, \quad (1)$$

де  $\eta$  – динамічна в'язкість (Па·с);  $\tau_r$  – напруга зсуву (Па);  $D_r$  – швидкість зсуву (с<sup>-1</sup>).

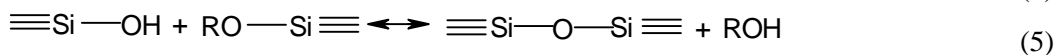
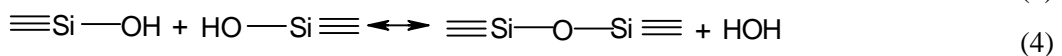
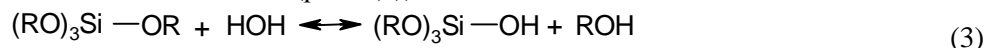
Ступінь водопоглинання мембран оцінювали за зміною маси зразка. Після набрякання сухих мембран плівку зважували з точністю  $\pm 0,00005$  г. Ступінь водопоглинання ( $\Delta P$ ) розраховували за формулою

$$\Delta P = (m_{wet} - m_{dry}) \times 100\% / m_{dry}, \quad (2)$$

де  $m_{wet}$  і  $m_{dry}$  – маса гідратованої і сухої мембрани відповідно.

Морфологію синтезованих плівок досліджували на сканувальному електронному мікроскопі Ultra 55 (Carl Zeiss SMT, Jena, Germany)<sup>1</sup>. Зразки піддавали попередньому вакуумуванню. Вакуумне сушіння проводили за температури 60°C. Перед SEM-дослідженням зразки покривали тонким шаром платини (3 нм) методом напилення і закріплювали в алюмінієвих тримачах за допомогою мідної стрічки. Електронні знімки одержували, використовуючи пучок напругою 3 KeV і детектор SE2.

**Результати та обговорення.** Золь-гель процес у системі ТЕОС–етанол–вода можна описати за допомогою трьох реакцій: гідроліз  $\leftrightarrow$  етерифікація (рівн. (3)), водна конденсація  $\leftrightarrow$  гідроліз (рівн. (4)), спиртова конденсація  $\leftrightarrow$  алкоголіз (рівн. (5))



Реакція гідролізу (рівн. (3)) заміщає алкоксидні групи –OR гідроксильними –OH. Наступні реакції конденсації, в яких беруть участь силанольні групи, утворюють силоксанові зв'язки ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) та побічні продукти – спирт (рівн. (5)) і воду (рівн. (4)). Сполучаючись між собою, нанорозмірні продукти поліконденсації органосиланів утворюють кремнеземний каркас. Структурування золь-гель системи починається в так званій точці перколяції, котрій відповідає така концентрація макромолекул і такий їхній конформаційний розмір, за яких починають перекиватись конформаційні об'єми макромолекул. Це приводить до різкого зростання в'язкості золь-гель системи. Отже, вивчаючи динаміку в'язкості золь-гель системи, можна оцінити час досягнення перколяційної точки. На рис. 1 наведено графік зміни у часі в'язкості золь-гель системи (ЗГС), за яким визначили час гелеутворення.

Отже, золь-гель систему можна вносити в полімеризаційну суміш до моменту настання перколяційної точки, тобто до часу гелеутворення в системі.

Методом фотоініційованої полімеризації полімеризаційної суміші із відповідною кількістю доданої золь-гель системи одержали тонкі мембрани різного складу: ПМ:ЗГС5, ПМ:ЗГС10, ПМ:ЗГС20, ПМ:ЗГС30, ПМ:ЗГС40 (цифра означає ваговий відсоток золь-гель системи). Отримані плівки були однорідні за текстурою і прозорі, крім плівок ПМ:ЗГС40. Відомо, що прозорість матеріалу є ознакою гомогенності органічної та неорганічної компонент і відсутності доменів кремнезему більших, ніж довжина хвилі видимого світла, оскільки фазове розділення, більше за 300 нм, робить матеріал непрозорим.

<sup>1</sup> Морфологічні дослідження виконані в Leibniz Institut für Polymerforschung за програмою стажування аспірантів DAAD

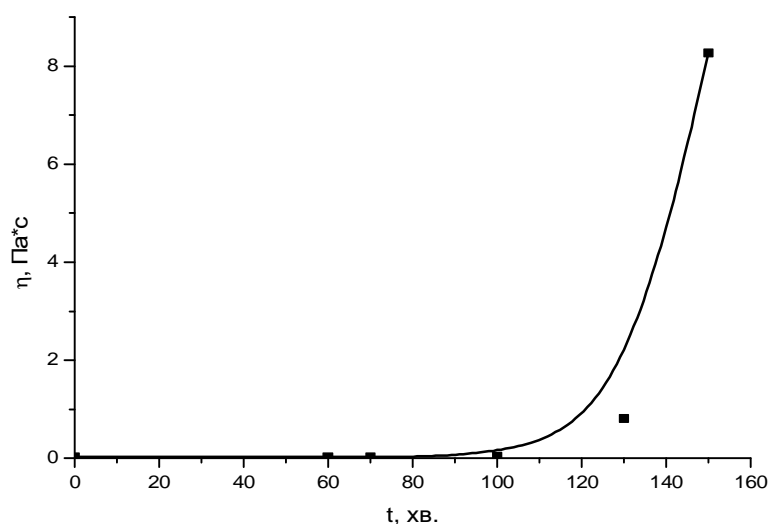


Рис. 1. Зміна в'язкості ЗГС з часом

Результати дослідження морфології органо-неорганічних мембран методом сканувальної електронної мікроскопії наведено на рис. 2, де зображено морфологію поверхні зламу зразка нанокompозита ПМ : ЗГС20. На SEM знімку можна зауважити пористі діаметром 1–2 мкм. Наявність мікропустот пояснюється відомим ефектом утворення пор завдяки випаровуванню гідрофільних сполук.

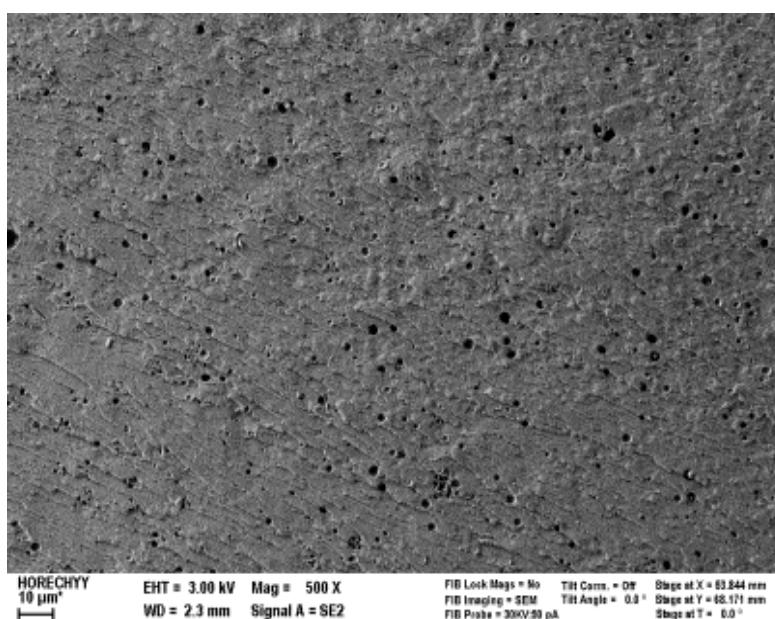


Рис. 2. SEM знімок зразка ПМ : ЗГС20

SEM зображення ілюструють, що неорганічна фаза рівномірно розподілена в органічній матриці без агрегатів та тріщин. Міжфазова взаємодія при додаванні неорганічного компонента приводить до формування рівномірної за морфологією структури. Спостерігається добра компатильність між органічною та неорганічною фазами.

Однією з важливих характеристик мембран паливних елементів є їхня здатність утримувати воду. Ця властивість мембран є важливою тому, що протонна провідність у мембранах здійснюється завдяки дисоціації іоногенних груп (найчастіше сульфогруп) у присутності води з подальшим перенесенням гідратованих форм протона. При описі процесів дифузії рухливих іонів у мембранних матеріалах традиційно виділяють два механізми, що відповідають за протонний

транспорт: механізм Гротгуса, згідно з яким передавання протонів відбувається у водному середовищі вздовж центру каналів завдяки безперервному обміну:  $H_2O + H^+ \leftrightarrow H_3O^+$  – естафетний механізм та інший механізм, який допускає, що протони передаються двома способами: через дифузійний транспорт іонів гідроксонію і шляхом протонного обміну між сусідніми сульфогрупами, розташованими вздовж стінок каналів.

Експериментальні результати вимірювання сорбційних характеристик синтезованих мембран наведено на рис. 3. Аналіз отриманих результатів свідчить про залежність сорбційних характеристик мембран від їхнього складу та температури.

При експозиції мембрани ПМ:ЗГС20 для сорбції парів води за температур 50 °С і 70 °С (рис. 3, а) насичення досягається приблизно за однаковий проміжок часу (~ 300 год). В обох випадках водопоглинання є дуже високим. Однак, значення відносного водопоглинання вищі за температури експозиції 70 °С.  $\Delta P_H$  за температури 70 °С становить 240 %, тоді як за температури 50 °С  $\Delta P_H = 190$  %.

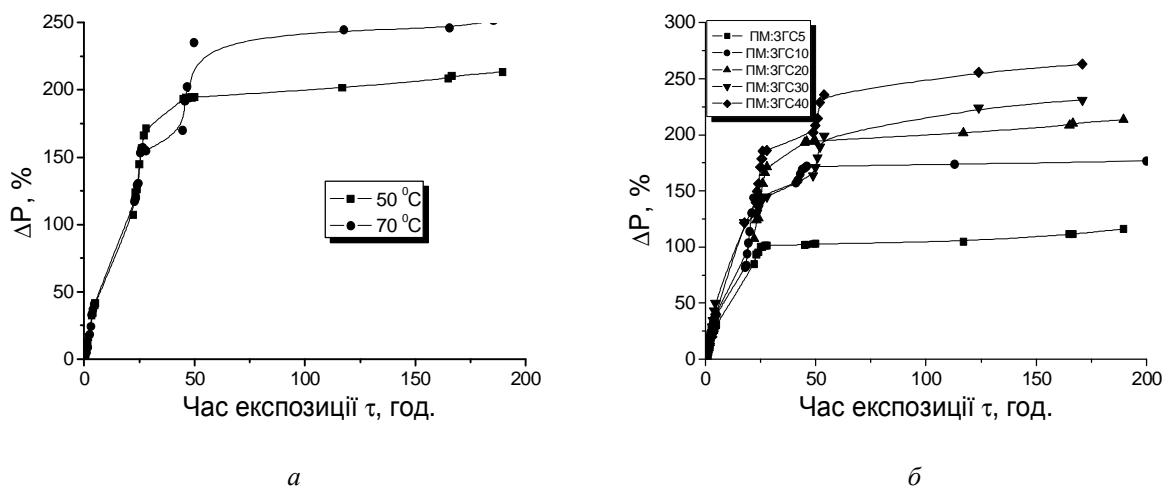


Рис.3. Ізотерми поглинання парів води: а – мембраною ПМ:ЗГС20 за різних температур; б – мембранами з різним вмістом ЗГС за температури 50 °С

Збільшення вмісту неорганічного компонента у складі мембран посилює водопоглинальні властивості мембран. На рис. 2, б спостерігаємо зміну часу насичення – від часу насичення 25 год для мембрани з найменшим вмістом неорганічного компоненту ПМ:ЗГС5 до 50 год для мембрани ПМ:ЗГС-40. Така сама тенденція зберігається і для величини відносного водопоглинання: для мембран ПМ:ЗГС5  $\Delta P_H$  становить 100 % і зростає в ряду ПМ:ЗГС5 – ПМ:ЗГС10 – ПМ:ЗГС20 – ПМ:ЗГС30 – ПМ:ЗГС40 до 250 %. Швидкий початковий період сорбції становить ~ 5 год, потім сорбат повільніше накопичується в об’ємі полімеру.

За отриманими даними розраховали коефіцієнти дифузії сорбату – парів води – у досліджувані системи. Відомо, що зміну концентрації дифузанта у твердому тілі залежно від часу можна описати за допомогою другого закону Фіка:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (6)$$

де  $c$  – концентрація дифузанта;  $D$  – коефіцієнт дифузії;  $t$  – час;  $x$  – відстань від краю зразка.

При дослідженні дифузійних процесів низькомолекулярних речовин у полімерних системах використовують розв’язок цього рівняння для напівбезкінечного тіла [6]. Зразок – тонка напівбезкінечна пластина, яка простягається від  $x = 0$  до  $x = \infty$  і є у контакт з дифузантом з обох боків. У цьому випадку реалізується одновимірний варіант дифузії у тверде тіло – розглядається дифузія в напрямку, перпендикулярному до твердого тіла. Надходження рідини в площину тіла  $x = 0$  відбувається з постійною швидкістю. Аналітичний вираз другого закону Фіка для цього випадку має вигляд:

$$\frac{\Delta P}{\Delta P_H} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp\left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 D t}{l^2}\right], \quad (7)$$

де  $\Delta P$  – маса сорбату в системі за час дифузійного процесу  $t$ ;  $\Delta P_H$  – рівноважне значення маси сорбату в об'ємі полімера;  $l$  – товщина напівбезкінечної пластини;  $D$  – коефіцієнт дифузії;  $t$  – момент часу.

На початковій стадії процесу, врахувавши, що товщина зразка набагато менша за його інші виміри, рівняння Фіка можна записати у такому вигляді [6]:

$$\frac{\Delta P}{\Delta P_H} = 4 \left( \frac{Dt}{\pi(2l)^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (8)$$

З цього виразу випливає, що в координатах  $\Delta P/\Delta P_H - t^{1/2}/l$  криві сорбції повинні спрямлятися, і за нахилом цих кривих можна розрахувати коефіцієнт дифузії.

Початкові ділянки ізотерм сорбції у цих координатах показано на рис. 4.

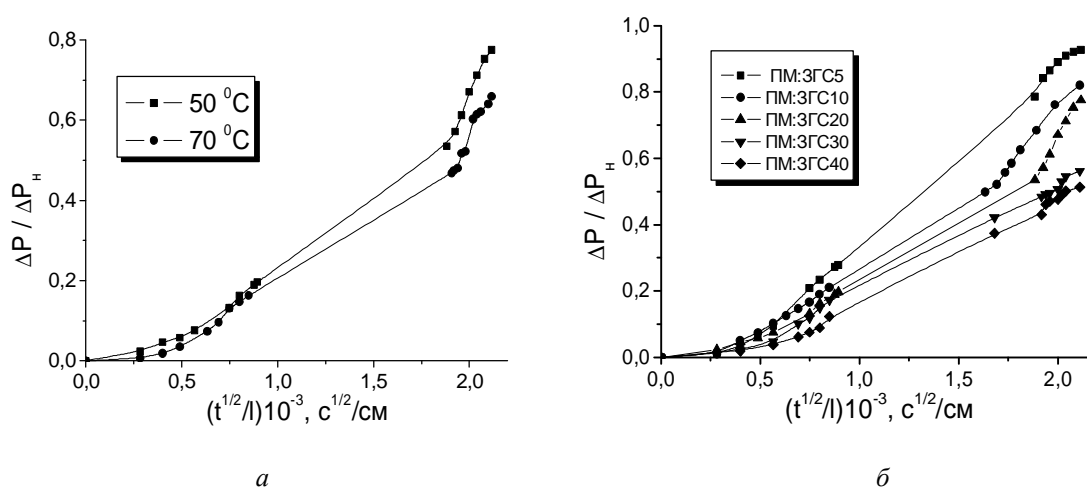


Рис. 4. Кінетичні криві сорбції води мембранами в координатах Фіка: а – мембрани ПМ:ЗГС20 за різних температур; б – мембран з різним вмістом ЗГС за температури 50 °С

У таблиці наведено параметри дифузійного процесу у синтезованих мембранах. Швидкість сорбції  $\Delta V$ , тобто швидкість надходження дифузанта в матеріал, розраховували як відношення кількості сорбату  $\Delta P$  до часу на початковій ділянці ізотерми сорбції.

#### Параметри процесу дифузії парів води у мембранах

№	Склад системи	T, °C	$\Delta P_H$ , %	$\tau_H$ , год	D, см <sup>2</sup> /с	V, с <sup>-1</sup>
1	ПМ:ЗГС5	50	84,7	22	$2,54 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$
2	ПМ:ЗГС10	50	156,7	41	$1,64 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$
3	ПМ:ЗГС20	50	193,1	45	$1,46 \cdot 10^{-7}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$
4	ПМ:ЗГС30	50	198,9	53	$8,77 \cdot 10^{-8}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$
5	ПМ:ЗГС40	50	235,6	54	$8,07 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$
6	ПМ:ЗГС20	70	235,1	50	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$

Як бачимо, неорганічна частина збільшує свій об'єм у процесі сорбції, тому швидкість сорбції та коефіцієнт дифузії зростають.

**Висновки.** Методом фотоініційованої кополімеризації синтезовано гібридні органо-неорганічні мембрани на основі акрилонітрилу, акриламиду та сульфопропілакрилату із вмістом неорганічної кремнеземної фази, сформованої внаслідок золь-гель процесу системи ТЕОС – етанол – вода. Морфологічні дослідження підтвердили наявність рівномірної структури наноматеріалу.

Дослідження сорбційних характеристик мембран виявило їхню здатність утримувати воду, що необхідно для забезпечення іонпровідних властивостей мембран. Однак, надзвичайно великі значення параметрів сорбції зумовлюють надмірне набрякання мембран, а це знижує їхню механічну міцність. Подальші дослідження із синтезу протонопровідних матеріалів доцільно проводити з врахуванням цих чинників.

1. Mauritz K. A. *Organic-inorganic hybrid materials: Perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides* // *Mater. Sci. Eng.* – 1998. – Vol. – С 6 (2–3). – P. 121–133.
2. Hickner M. A., Ghassemi H., Kim Y. S. et al. *Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs)* // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104. – P. 4587–4612.
3. Laberty-Robert C., Valle K., Pereira F. et al. *Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells* // *Chem. Soc. Rev.* 2011, Vol. 40, p. 961–1005.
4. Nagarale R. K., Shin Woon-sup, Pramod K. Singh. *Progress in ionic organic-inorganic composite membranes for fuel cell applications* // *Polym. Chem.* – 2010. – Vol. 1. – P. 388–408.
5. Ahmad H., Kamarudin S. K., Harsan U.A. et al. *Overview of hybrid membranes for direct-methanol for direct methanol fuel-cell applications*// *Intern. J. of Hydrogen Energy.* – 2010. – Vol. 35. – P. 2160–2175.
6. Мамуня Є. П., Юрженко М. В., Лебедев Є. В. та ін. *Електроактивні полімерні матеріали.* – К., 2013. – 397 с.
7. Nunes S. P., Ruffmann B., Rikowski E. et al. *Inorganic modification of proton conductive polymer membranes for direct methanol fuel cells* // *J. of Membrane Sci.* – 2002. – Vol. 203. – P. 215–225.
8. Mamunya Ye. P., Shtompel V. I., Lebedev E. V. et al. *Structure and water sorption of polyurethane nanocomposites based on organic and inorganic components* // *Europ. Polym. J.* – 2004. – Vol. 40. – P. 2323–2331.
9. Kim D. S., Liu B., Guiver M. D. *Influence of silica content in sulfonated poly(arylene ether ether ketone ketone) (SPAEKK) hybrid membranes on properties for fuel cell application* // *Polymer.* – 2006. – Vol. 47. – P. 7871–7880.
10. Mosa J., Duran A., Aparicio M. *Proton conducting sol-gel sulfonated membranes produced from 2-allylphenol, 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane and tetraethyl orthosilicate* // *Journal of Power Sources.* – 2009. – Vol. 192. – P. 138–143.
11. Gurtekin M., Kayaman-Apohan N., Kahraman M.V. et al. *UV curable sulfonated hybrid materials and their performance as proton exchange membranes* // *Reactive & Functional Polymers.* – 2009. – Vol. 69.– P. 698–704.