

О. І. Демчина<sup>2</sup>, Х. В. Демидова<sup>2</sup>, І. Ю. Євчук<sup>2</sup>, З. М. Коваль<sup>1</sup><sup>1</sup>Відділення фізико-хімії горючих копалин

ІФОХВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України,

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра загальної хімії

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУЛЬФОВМІСНИХ ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНИХ МЕМБРАН

© Демчина О. І., Демидова Х. В., Євчук І. Ю., Коваль З. М., 2017

Синтезовано гібридні полімер-неорганічні мембрани на основі акрилових мономерів (зокрема, сульфовмісних) та наночастинок кремнезему, сформованих у результаті *in situ* золь-гель перетворення тетраетоксисилану (ТЕОС). Досліджено сорбційні характеристики мембран з різним вмістом сульфогруп і зшиваного агента – *N,N'*-метилєнбісакриламід для початкової стадії процесу дифузії парів води та розраховано коефіцієнти дифузії парів води у мембранах. Одержані нанокompозитні мембрани характеризуються однорідною структурою, що підтверджено методом скануючої електронної мікроскопії.

Ключові слова: органо-неорганічна мембрана, паливний елемент, протонна провідність, золь-гель технологія, тетраетоксисилан.

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

## SOL-GEL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SULPHOCONTAINING POLYMER-INORGANIC MEMBRANES

© Demchyna O. I., Demydova Kh. V., Yevchuk I. Yu., Koval' Z. M., 2017

Hybrid polymer-inorganic membranes based on acrylic monomers (including those with sulfogroups) and silica nanoparticles formed in *in situ* tetraethoxysilane (TEOS) sol-gel reaction were synthesized. Sorption characteristics of membranes with different content of coupling agent *N,N'*-methylenebisacrylamide composition have been investigated for the initial stage of the process. Diffusion coefficients of water vapour into membrane structure were calculated. The obtained nanocomposite membranes have homogeneous structure, what is confirmed by scanning electron microscopy.

Key words: organic-inorganic membrane, fuel cell, ionic conductivity, sol-gel technique, tetraethoxysilane.

**Вступ. Постановка проблеми.** Мембранна наука і технологія забезпечують розвиток базових і високотехнологічних секторів економіки, а також ефективний розвиток важливих завдань соціальної сфери і проблем екології, тому вони є предметом дослідження багатьох науковців [1]. Сьогодні зусилля у цій області досліджень скеровані на пошук оптимальних варіантів складів і структур мембран для використання їх у конкретних галузях. Серед великого розмаїття мембран (трекові, іонообмінні, мікро-, ультра- і нанофільтраційні, зворотноосмотичні, газорозподільні тощо) зростаючий інтерес привертають мембрани для паливних комірок. Використання паливних комірок розглядається як один з основних напрямків збільшення енергоефективності економіки України. Прогнозують, що ця технологія буде комерційно доступною у найближчі роки. Тому актуальними є дослідження мембран – ключового елемента комірки.

В оглядах [2] проведено аналіз рівня технічного розвитку і потенційні можливості мембран різного складу і будови для паливних комірок, які працюють на водневому або метанольному паливі. Найчастіше це є високомолекулярні мембрани на основі гнучких полімерних ланцюгів, що містять функціональні групи (як правило,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ), здатні до переносу протонів. За досягнутими технічними показниками лідируюче становище займає мембрана Nafion. Останнім часом набули поширення дослідження з модифікації мембран типу Nafion неорганічними добавками. Неорганічні модифікатори у вигляді наноструктурованих оксидів (переважно  $\text{SiO}_2$ ) дають змогу збільшити зв'язування води мембранами за рахунок гідрофільності неорганічної складової, що сприяє довготривалому збереженню протонної провідності і підвищує температуру експлуатації мембрани.

Альтернативним підходом до створення високоефективних мембран для паливних елементів є синтез органо-неорганічних мембран, зокрема, із застосуванням золь-гель технології.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Модифікування відкриває широкі можливості для одержання мембран з різноманітними властивостями та покращеними експлуатаційними характеристиками на основі використання порівняно невеликої кількості серійних мембран. До такого результату приводить насамперед зміна природи стінок пор і каналів мембрани, якими здійснюється перенос іонів, і специфічна взаємодія на поверхні розділу органічної і неорганічної фаз. У результаті модифікування полімерних мембран неорганічними добавками одержують полімер-неорганічні композитні матеріали.

Для модифікації мембранних матеріалів наночастинками застосовують два основні підходи: одержання мембран відливанням з розчинів, що містять дрібнодисперсні присадки, і синтез наночастинок безпосередньо у матриці мембрани.

Перший із вказаних методів є простішим. Однак цей спосіб не завжди успішний, оскільки дрібнодисперсні частинки схильні до формування агрегатів, які не завжди руйнуються під час переходу в розчин, що істотно знижує ефективність модифікації. У деяких випадках введенням наночастинок було досягнуто підвищення протонної провідності одержаних матеріалів. Так, підвищення протонної провідності вдалось домогтись шляхом модифікації поліарилефіркетонів з різним ступенем сульфонування нанодисперсним кислим фосфатом цирконію [3]. В останні роки популярними стали дослідження з наповнення мембран наночастинками вуглецю і вуглецевими нанотрубками [4]. Така модифікація дає змогу регулювати механізм провідності мембран і їхню проникність по відношенню до різних речовин.

Другий підхід до модифікації мембран є перспективнішим і використовується частіше. Готові мембрани можуть бути унікальною матрицею для синтезу наночастинок, оскільки наявні у них нанопори можуть ефективно адсорбувати вихідні реагенти і бути своєрідними нанореакторами для синтезу наночастинок. Отже, синтезовані матеріали, що містять у своєму складі нанорозмірні частинки оксидів кремнію, цирконію [5]. При цьому в ході синтезу формувались частинки з розмірами кількох нанометрів, що відповідало розміру пор вихідної мембрани.

Перспективним вважається синтез наночастинок у матриці мембрани, який здійснюється за допомогою золь-гель-технології. Цей метод дає змогу одержувати неорганічні наночастинки за одночасного формування полімерної матриці. Золь-гельсистема, введена у полімеризаційне середовище, зазнає золь-гель перетворення, при цьому утворюються неорганічні наночастинки, які поєднуються із полімерними ланцюгами, формуючи спільну органо-неорганічну сітку, що забезпечує нанокompозиту потрібні властивості.

Золь-гельтехнологія одержання мембран типу органика/неорганіка широко використовується для одержання матеріалів, які застосовуються в альтернативній енергетиці, і кількість робіт у цьому напрямку стрімко зростає. У [6] органо-неорганічні мембрани синтезовано золь-гель методом на основі 3-гліцидилоксипропілметоксисилану та фосфоноцтової кислоти за різних їх співвідношень. Одержані мембрани відзначались високими термостабільністю, механічною міцністю, прозорістю та провідністю.

За синтезу гібридних нанокмполімерів на основі полівінілового спирту і алкоксидних прекурсорів золь-гельпроцесу переважно відбувається фазове розділення, спричинене водневими зв'язками, які виникають між гідроксильними групами полівінілового спирту, і матеріал виходить неоднорідний. Однак, якщо як вихідний матеріал взяти полівінілацетат і використати кислотний каталізатор золь-гельреакції, то під час одночасного проведення гідролізу ефірних функціональних груп органічного полімеру і формування неорганічної складової, стає можливим одержати однорідний прозорий полімерний гібрид полівінілового спирту і силікагелю [7].

Однорідні органо-неорганічні мембрани можуть бути одержані не тільки завдяки водневим зв'язкам. Як приклад, у [8] описано синтез полімер-неорганічного композиту на основі полістиролу як органічної матриці і фенілтриметоксисилану як прекурсора золь-гельреакції. У цьому випадку виникають  $\pi$ - $\pi$  взаємодії між полістиролом і неорганічною складовою.

Використовуючи органо-неорганічні мембрани у паливних комірках для забезпечення високого рівня іонної провідності, полімерну матрицю синтезують, як правило, на основі мономерів, які у своєму складі містять сульфогрупи. Згідно з [9], гібридні мембрани Nafion/SiO<sub>2</sub>, виготовлені золь-гельметодом, успішно використовувались у прямих метанольних паливних елементах (DMFC) завдяки простій процедурі виготовлення і зменшенню кроссовера метанолу. Головною причиною високої проникності по відношенню до метанолу мембрани Nafion є наявність пор, які у разі гібридної мембрани заповнюються наночастинками SiO<sub>2</sub> під час золь-гельперетворення TEOS, а це знижує кроссовер метанолу.

У [10] одержано мембрану із сульфованого полі(2,6-диметил-1,4-феніленоксиду) (SPPO) та 3-амінопропілтриетоксисилану (A1100), використовуючи золь-гельметод. Ця мембрана демонструвала високу протонну провідність і малу (порівняно з Nafion 117) метанольну проникність.

З використанням золь-гельметоду була виготовлена гібридна мембрана сульфований полі(ариленафірефіркетонкетон) (SPAЕЕКК)/кремнезем та аналогічна мембрана, допована фосфатною кислотою [11]. Протонна провідність мембран без H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> і допованих H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> знаходилась у діапазоні 0,02–0,082 См/см і 0,024–0,097 См/см, відповідно, а метанольна проникність становила 1,4×10<sup>-7</sup> см<sup>2</sup>/с та 6,9×10<sup>-7</sup> см<sup>2</sup>/с. Порівняно з мембраною Nafion-117, яка за температури 80 °С має протонну провідність 0,1 См/см і метанольну проникність 7,7×10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup>/с, гібридна мембрана SP/Si/POH-15 мала, відповідно, 0,078 См/см і 6,06×10<sup>-7</sup> см<sup>2</sup>/с. Як бачимо, метанольна проникність запропонованої мембрани нижча на 92,1 %. Такі мембрани є потенційними кандидатами для полімерних електролітів для DMFC-комірок. Впровадження наночастинок кремнезему у полімерну матрицю SPAЕЕКК також підвищує термічну стабільність гібридних продуктів, що можна поєднати із високою термічною стабільністю кремнезему і гібридним зшиванням.

Отже, гібридні полімер-неорганічні мембрани широко застосовуються, зокрема, як полімерні електроліти у паливних комірках. Актуальним залишається пошук альтернативних способів модифікування полімерних мембран неорганічними компонентами з метою одержання нанокмполімерних матеріалів із покращеними експлуатаційними характеристиками.

**Мета роботи** – золь-гельсинтез гібридних полімер-неорганічних мембран на основі акрилових мономерів (зокрема, сульфовмісних) та наночастинок кремнезему і дослідження їхніх сорбційних властивостей.

**Експериментальна частина.** Для виготовлення мембран використовувались акрилові мономері: акрилонітрил (AN), акриламід (AAm), калієва сіль 3-сульфопропілакрилату (SPAK). Як прекурсор золь-гельпроцесу застосовували тетраетоксисилан (TEOS), як зшивач полімерної матриці – *N,N'*-метиленбісакриламід (MBA). Реагенти були придбані у Sigma-Aldrich і використовувались без додаткового очищення.

Склад вихідних композицій

Зразок мембрани	SPAK (ваг. %)	AAm (ваг. %)	AN (ваг. %)	MBA (ваг. %)
PS1	5	70	23	2
PS2	10	66	22	2
PS3	15	62	21	2
PS4	15	61,5	20,5	3

У табл. 1 наведені склади вихідних сумішей мономерів для приготування мембран. Для ініціювання УФ-полімеризації до суміші компонентів додавали 2 ваг. % фотоініціатора IRGACURE 651 (2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он). Компоненти змішували упродовж 35 хв на магнітній мішалці при 500 об/хв. Розчин золь-гель прекурсора готували змішуванням тетраетоксисилану (ТЕОС), етанолу, води і каталізатора – фосфатної кислоти за співвідношення 1:4:2:1,8 моль. Розчин додавали до полімеризаційної суміші у кількості 20 ваг. %. Потім уся композиція поміщалась у тефлонові форми і піддавалась УФ-опроміненню з інтенсивністю 14 Вт/м<sup>2</sup>. Одержані мембрани відмивались від непрореагованих компонентів ацетоном і водою і сушилися у сушильній шафі за температури 50 °С до постійної ваги.

Морфологію синтезованих мембран досліджували на скануючому електронному мікроскопі Ultra 55 (Carl Zeiss SMT, Jena, Germany)<sup>1</sup>. Для одержання знімків поперечного перерізу дегідратовані зразки спочатку фракціонували, а потім поміщали у рідкий азот. Перед SEM-дослідженням зразки покривались тонким шаром платини (3 нм) методом напилення і закріплювались в алюмінієвих тримачах за допомогою мідної стрічки. Електронні зображення отримували, використовуючи пучок напругою 3 KeV і детектор SE2.

Ступінь поглинання мембранами парів води оцінювали за зміною маси зразка. Після набрякання сухої мембрани її зважували з точністю до ±0,00005 г. Ступінь поглинання парів води ( $\Delta P$ ) розраховували за формулою

$$\Delta P = (m_{wet} - m_{dry}) \times 100\% / m_{dry}, \quad (1)$$

де  $m_{wet}$  і  $m_{dry}$  – маса гідратованої та сухої мембран.

**Результати і обговорення.** У результаті проходження у системі ТЕОС – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН – Н<sub>2</sub>О каталізованої фосфатною кислотою золь-гельреакції утворюються наночастинки кремнезему, які зв'язуються водневими зв'язками з полімерними ланцюгами органічної матриці, що формується у процесі фотоініційованої радикальної кополімеризації акрилових мономерів. Схему синтезу акрилового кополімера умовно зображено на рис. 1.

Важливою характеристикою гібридних мембран, призначених для експлуатації у паливних комірках, є їхня сорбційна здатність. Синтезовані органо-неорганічні наноконкомпозити містять у своєму складі сульфогрупи. Наявність цих функціональних груп є необхідною, оскільки сульфогрупи мають високу здатність до дисоціації у воді, чим забезпечують іонну провідність матеріалу.

У попередній статті ми дослідили сорбційну здатність цього виду мембран за різних температур та за різного вмісту неорганічної складової. Було встановлено, що збільшення вмісту неорганічного компонента у складі мембран та зростання температури експозиції веде до посилення водопоглинальних властивостей мембран.

<sup>1</sup> Морфологічні дослідження виконані Х. Демидовою в Leibniz Institut für Polymerforschung у межах програми стажування аспірантів DAAD.

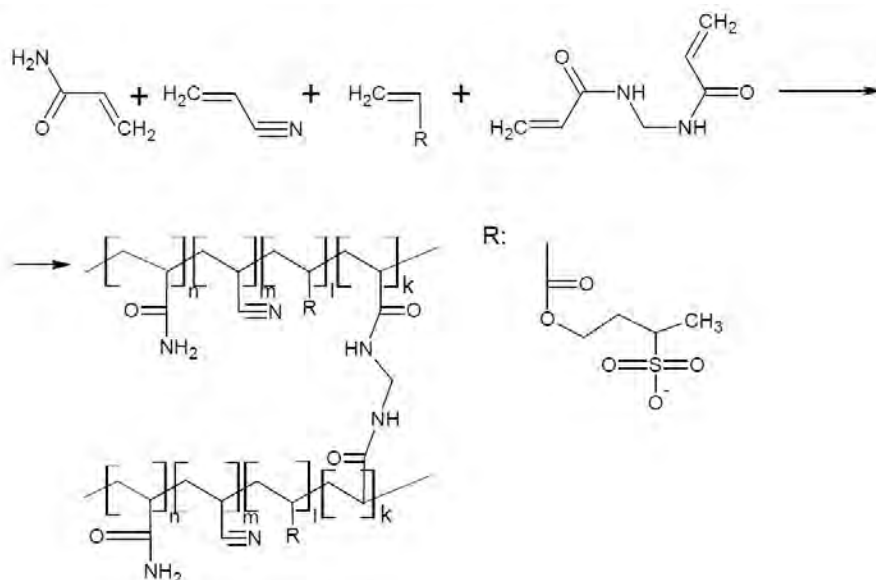


Рис. 1. Схема синтезу полімерної матриці

З метою з'ясувати, як впливає вміст сульфогруп у синтезованих нанокompозитах на їхні сорбційні властивості, були синтезовані мембрани з різним вмістом сульфопропілакрилату. Також цікаво було дослідити вплив структури нанокompозиту на цю характеристику. Структура нанокompозиту значною мірою визначається кількістю зшивача, який забезпечує щільність зшивання ланцюгів кополімеру (схему 1), тому було синтезовано нанокompозити з різним вмістом зшиваючого агента - *N,N'*-метиленбісакриламід.

Результати експериментального вимірювання сорбційних характеристик синтезованих мембран по відношенню до парів води за кімнатної температури показані на рис. 2. Аналіз отриманих результатів свідчить про залежність сорбційних характеристик мембран від їхньої структури та вмісту у їхньому складі сульфогруп.

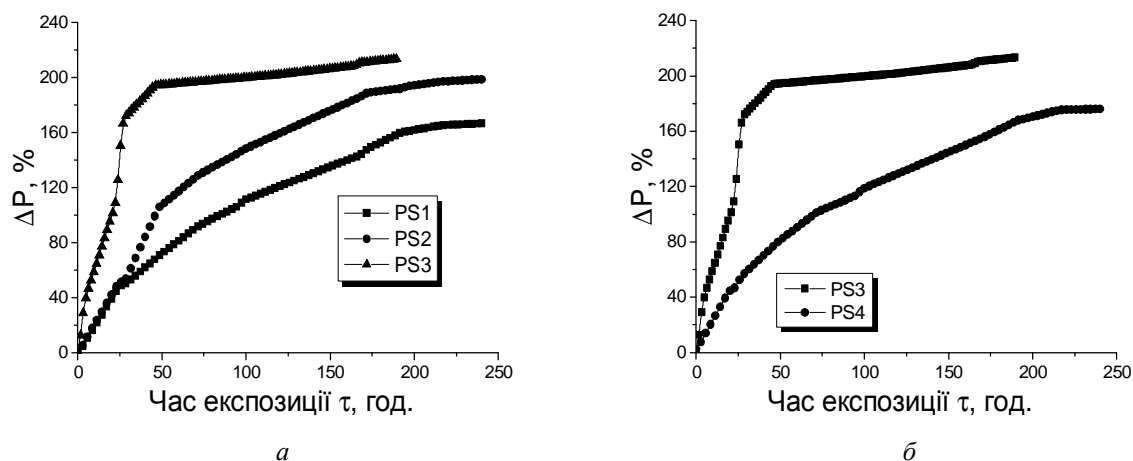


Рис. 2. Ізотерми поглинання парів води мембранами:  
а – з різним вмістом СПАК; б – з різним вмістом МВА

На рис. 2, а спостерігається помітна різниця у сорбційній поведінці мембран з різним вмістом сульфогруп: насичення досягається найшвидше мембраною PS3, у складі якої є найбільший вміст сульфогруп – за ~ 165 год. Ізотерма сорбції у цьому випадку характеризується різким підйомом у перші 35 год. У двох інших мембранах насичення відбувається повільніше, ізотерми поглинання

парів води мають пологіший вигляд. Поглинання парів води є дуже високим для усіх мембран. Як і треба було чекати, значення відносного водопоглинання під час насичення зростає із збільшенням вмісту сульфогруп: найбільше для мембрани PS3 – 213 %, для мембран PS2 і PS1 становить 198 та 166 %, відповідно.

Рис. 2, б демонструє чітку залежність сорбційних властивостей нанокompозиту від структури полімерної матриці. Нанокompозит щільнішої структури, яка зумовлена наявністю більшої кількості зшивок завдяки більшому вмісту зшивача, має відносно нижче насичення порівняно із зразком з меншим вмістом зшивача (у першому випадку  $\Delta P_n$  становить 213 %, у другому – 176 %). Час досягнення насичення становить 165 і 217 год. Для мембрани PS3 у перші 35 год спостерігаємо швидкий початковий етап сорбції. Мембрана PS4 накопичує воду поступово протягом усього часу експозиції.

Для розрахунку коефіцієнтів дифузії сорбату – парів води у досліджувані мембрани за експериментальними даними використаємо другий закон Фіка:

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

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

Згідно з [12], на початковій стадії процесу, врахувавши, що товщина зразка набагато менша за його інші виміри, рівняння Фіка можна записати у такому вигляді:

$$\frac{\Delta P}{\Delta P_n} = 4 \left( \frac{Dt}{P(2l)^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

де  $\Delta P$  – маса сорбату у системі за час дифузійного процесу  $t$ ;  $\Delta P_n$  – рівноважне значення маси сорбату в об'ємі полімера;  $l$  – товщина напівбезкінечної пластини.

З цього виразу випливає, що у координатах  $\Delta P/\Delta P_n - t^{1/2}/l$  криві сорбції повинні спрямлятися і з нахилу цих кривих можна розрахувати коефіцієнт дифузії. На рис. 3 показано початкові ділянки ізотерм сорбції у координатах цього рівняння.

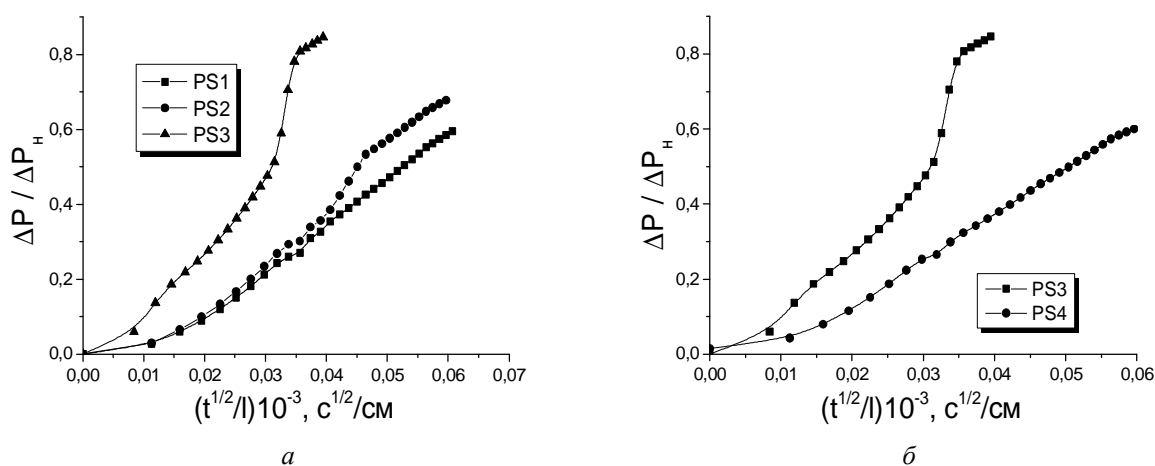


Рис. 3. Кінетичні криві сорбції води мембранами у координатах Фіка:  
а – з різним вмістом сульфогруп; б – з різним вмістом зшивача

У табл. 2 наведені параметри дифузійного процесу у синтезованих мембранах. Швидкість сорбції  $\Delta V$ , тобто швидкість надходження дифузанта у матеріал, розраховували як відношення кількості сорбату  $\Delta P$  до часу на початковій ділянці ізотерми сорбції.

## Параметри процесу дифузії парів води

№	Зразок мембрани	T, °C	$\Delta P_{\text{н}}$ , %	$\tau_{\text{н}}$ , год	D, $\text{cm}^2/\text{с}$	V, $\text{с}^{-1}$
1	PS1	50	166	217	$1,31 \cdot 10^{-7}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$
2	PS2	50	198	200	$1,89 \cdot 10^{-7}$	$3,05 \cdot 10^{-4}$
3	PS3	50	213	165	$6,03 \cdot 10^{-7}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$
4	PS4	50	176	217	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$3,49 \cdot 10^{-4}$

Із зростанням вмісту сульфогруп у композиті зростає коефіцієнт дифузії парів води і швидкість сорбції у структуру матеріалу. Із збільшенням вмісту зшивача коефіцієнт сорбату зменшується, оскільки цьому не сприяє щільніша структура матеріалу.

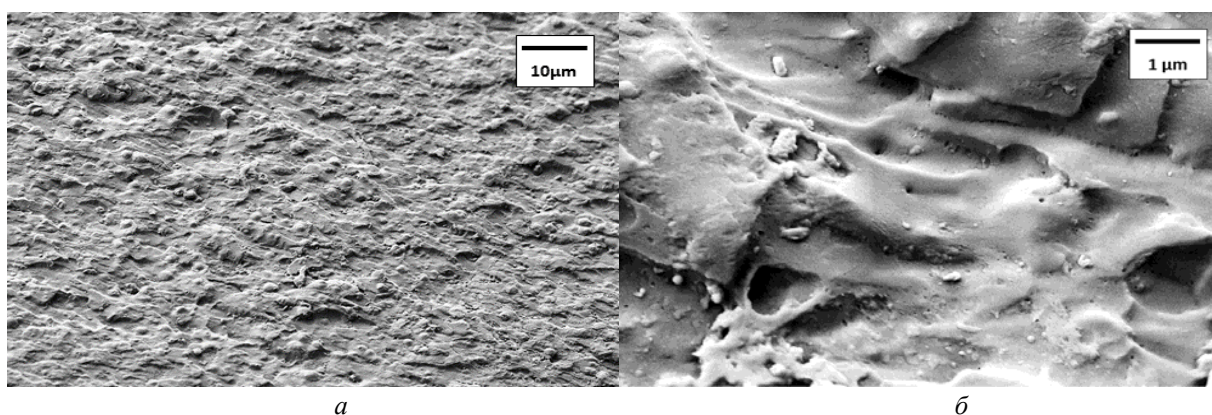


Рис. 4. СЕМ зображення поперечного перерізу мембрани PS2:  
а – зближення 10 мкм, б – зближення 1 мкм

На рис. 4 показано СЕМ зображення внутрішньої морфології поперечного перерізу композиту складу PS2 за меншого та більшого зближення, а на рис. 5 показано СЕМ зображення поперечного перерізу плівок складу PS3 та PS4. Приблизна товщина синтезованих плівок, за даними СЕМ-вимірювань, знаходиться у межах 110–150 мкм. У морфології усіх зразків наявні пори, проте із незначною зміною складу полімерної матриці розмір та кількість дірок значно змінюється. Припускаємо дві ймовірні причини утворення пор у внутрішній структурі мембран: перша – внаслідок випаровування розчинників під час процесу фотоініційованої полімеризації; друга – міжфазові взаємодії між мономерами різної природи, оскільки за синтезу використовується гідрофобний акрилонітрил та гідрофільні акриламід та сульфопропілакрилат, що призводять до формування доменів різних типів.

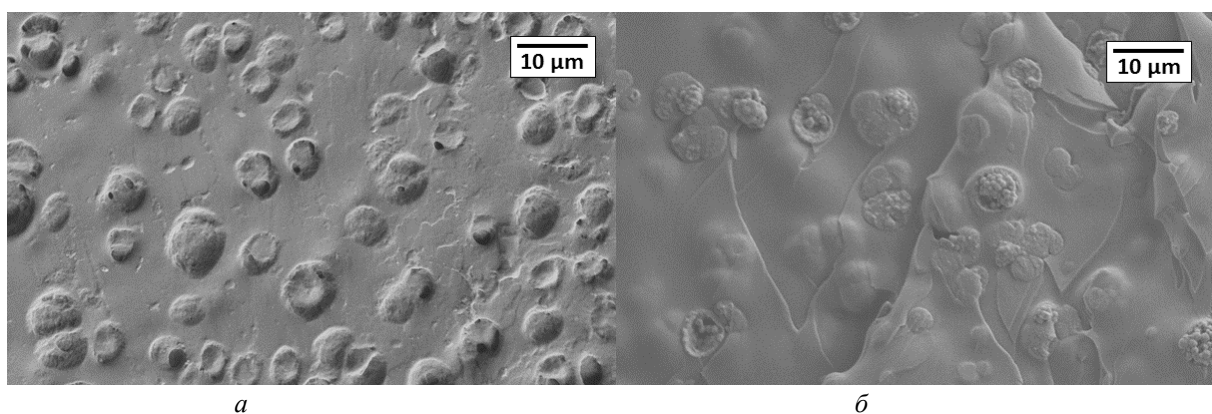


Рис. 5. СЕМ-зображення поперечного перерізу мембран складу:  
а – PS3; б – PS4

Встановлено, що зі збільшенням СПАК у вихідній суміші мономерів розмір та кількість пор значно збільшується у синтезованому композиті. Так, у мембрані із вмістом СПАК 10 ваг. % у полімерній матриці внутрішня структура мембрани однорідна та щільна з дрібними дірками, проте у плівці, що містить 15 ваг. % СПАК, внутрішня структура пориста з розміром пор до 10 мкм. Також помітний вплив кількості зшивача у вихідній мономерній суміші на внутрішню морфологію отриманих плівок. За збільшення кількості зшивача у мономерній суміші в утворених плівках помітні значні міжфазові розділення. Так, у внутрішній структурі плівки складу PS4 пори заповнені скупченнями, ймовірно, це є домени гідрофобного компонента полімерної матриці. Такий результат спростовує припущення, що зі збільшення кількості зшивача плівки будуть стійкішими.

**Висновки.** Синтезовані методом УФ-ініційованої полімеризації із застосуванням золь-гель-технології полімер-неорганічні мембрани проявляють значні сорбційні властивості, які залежать від складу мембрани (вмісту сульфогруп та зшивача полімерної сітки). Під час застосування отриманих плівок у галузі мембранних технологій за результатами цього дослідження перспективною є полімер-неорганічна мембрана складу PS3, оскільки вона характеризується кращими сорбційними характеристиками порівняно з іншими, описаними у цій роботі плівками, що зумовлено її пористою структурою.

1. Волков В. В., Мчедлишвили Б. В., Ролдугин В. И. и др. Мембраны и нанотехнологии // *Российские нанотехнологии*. – 2008. – Т. 3, № 11–12. – С. 67–99. 2. Jones D. J., Roziere J. *Inorganic-organic Composite Membranes for PEM Fuel Cells // Handbook of Fuel Cells — Fundamentals, Technology and Applications / eds W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm. Vol. 3: Fuel Cell Technology and Applications. New York: John Wiley and Sons Ltd. – 2003. – P. 447–455.* 3. Фоменков А. И., Пінус І. Ю., Перегудов А. С. та ін. Протонная проводимость полиариленаэфиркетонів с разной степенью сульфирования и ее повышение введением нанодисперсного кислого фосфата циркония // *Высокомолекул. соед. Сер. Б*. – 2007. – Т. 49, № 7. – С. 1299–1305. 4. Thomassin J. M., Koller J., Caldarella G et al. Beneficial effect of carbon nanotubes on the performances of Nafion membranes in fuel cell applications. // *J. Membr. Sci.* – 2007. – Vol. 303, Iss. 1–2. – P. 252. 5. Воропаева Е. Ю., Стенина И. А., Ярославцев А. Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом кремния // *Ж. неорган. химии*. – 2008. – Т. 53, № 10. – С. 1637–1642. 6. Kato M., Katayama S., Sakamoto W. et al. Synthesis of organosiloxane-based inorganic/organic hybrid membranes with chemically bound phosphonic acid for proton-conductors // *Electrochim. Acta*. – 2007. – Vol. 52, Iss. 19. – P. 5924–5931. 7. Tamaki R., Chujo Y. Synthesis of poly(vinyl alcohol) silica-gel polymer hybrids by in-situ hydrolysis method // *Appl. Organometal. Chem.* – 1998. – 12 (10–11). – P. 755–762. 8. Tamaki R., Samura K., Chujo Y. Synthesis of polystyrene and silica-gel polymer hybrids via pi-pi interactions // *Chem. Commun.* – 1998. – 10. – P. 1131–1132. 9. Xi J, Wu Z, Qiu X. et al. Nafion/SiO<sub>2</sub> hybrid membrane for vanadium redox flow battery // *Journal of Power Sources*. – 2007. – 166:531–6. 10. Wu D, Xu T, Wu L, Wu Y. Hybrid acid-base polymer membranes prepared for application in fuel cells // *Journal of Power Sources*. – 2009. – 186:286–92. 11. 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. 12. Мамуня С. П., Юрженко М. В., Лебедєв С. В. та ін. *Електроактивні полімерні матеріали*. – К., 2013. – 397 с.