

УДК 678.84+544.022.822

Жигайло М.М., д.філ., м.н.с.  0000-0002-8961-9138;Євчук І.Ю. к.х.н., ст. досл., с.н.с.  0000-0003-0035-7336.

НАНОКОМПОЗИТНІ МЕМБРАНИ НА ОСНОВІ АКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ ТА НАНОЧАСТИНОК КРЕМНЕЗЕМУ

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова 3а, Львів, Україна
zhyhailo.mariia@gmail.com*

На основі гідрофільних та гідрофобних акрилових мономерів та наночастинок кремнезему синтезовано нові полімерні та нанокompозитні мембрани з протонопровідними властивостями. Неорганічна сітка мембран сформована у полімерній матриці внаслідок золь-гель реакції алкоксисиланових прекурсорів – 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану (МАПТМС) та тетраетилортосилікату (ТЕОС) *in situ*. Склад вихідних композицій варіювали, змінюючи співвідношення гідрофільних та гідрофобних мономерів. Морфологія та хімічна структура синтезованих мембран були охарактеризовані методами СЕМ та ATR-FTIR. Виміряно протонну провідність, поглинання води та метанолу для синтезованих мембран. Встановлено, що існує кореляція між співвідношенням гідрофільних/гідрофобних мономерів і властивостями мембран, що дозволяє контролювати налаштовувати їхні характеристики. Досліджено вплив наночастинок кремнезему на властивості мембран. Отримані полімерні і нанокompозитні матеріали є перспективними для розробки протонопровідних мембран для прямих метанольних паливних елементів.

Ключові слова: мембрана; нанокompозит; золь-гель прекурсор; акриловий мономер; протонна провідність.

Серед різних типів паливних комірок, які використовуються у даний час, значну увагу привертають прямі метанольні паливні елементи (ПМПЕ) [1-4]. Паливом для виробництва енергії у них служить метанол, який має ряд переваг порівняно з газоподібним воднем. Цей тип паливних елементів прямо перетворює хімічну енергію метанолу в електричну енергію у результаті електрохімічного процесу. ПМПЕ працюють при відносно низьких температурах (як правило, 70 – 90°C). Завдяки високій об'ємній питомій щільності енергії, швидкій перезарядці та простоті керування такі портативні пристрої можна використовувати для заряджання акумуляторів та на транспорті.

Ключовим компонентом паливного елемента, що визначає ефективність роботи всього пристрою, є протонопровідна мембрана (ПЕМ). Комерційно доступні перфторовані мембрани, такі як Nafion, Flemion не надаються для використання у

ПМПЕ, оскільки володіють значним метанольним кросовером. Крім цього, ці мембрани високоартісні і мають складний процес синтезу, тому не відповідають вимогам для високопродуктивних ПМПЕ. У зв'язку з цим постає необхідність розроблення альтернативних матеріалів для протонопровідних мембран у ПМПЕ.

З цією метою використовують, зокрема, підхід, заснований на синтезі матеріалів на основі амфіфільних структур, у яких поєднуються гомогенно розміщені гідрофільні та гідрофобні домени. Такі структури містять взаємопов'язані гідрофільні та гідрофобні фази, що утворюють безперервні мережі у структурі матеріалу. У гідрофільних областях відбувається рух протонів, а гідрофобні домени забезпечують механічну стабільність. Для запобігання метанольному кросоверу важливо досягти оптимального балансу між гідрофільними та гідрофобними областями мембрани [5]. Покращення механічних

властивостей, хімічної стабільності досягають модифікуванням полімерів неорганічними наповнювачами.

Автори [6] виготовили мембрани для ПМПЕ на основі композитів сульфованого полі(ефір ефір кетону) sPEEK (зі ступенем сульфування 42 і 68%) як полімерної матриці. Цей полімер був модифікований впровадженням неорганічного компонента – фосфату цирконію (ZrP), попередньо обробленого n-пропіламіном і полібензімідазолом (ПБІ). Досліджували такі характеристики матеріалу, як протонна провідність, набрякання у воді та метанолі, морфологія. При випробуваннях у ПМПЕ при 110°C і 100% відносній вологості немодифікована мембрана sPEEK зі ступенем сульфування 42% виявилася найкращою, хоча й з вищим коефіцієнтом переносу метанолу. Натомість, при відносній вологості 138% найкращу продуктивність показала композитна мембрана sPEEK зі ступенем сульфування 68% та 20,0 мас.% ZrP, і 11,2 мас.% ПБІ.

Сучасний розвиток золь-гель технологій дозволяє модифікувати полімерні мембрани шляхом формування неорганічної наномережі безпосередньо в полімерній матриці. Золь-гель метод полягає у двостадійній реакції гідролізу та конденсації алкоксисиланів, в результаті чого утворюються наночастинки кремнію. Поєднання золь-гель техніки з реакцією УФ-затвердіння може бути використано для отримання протонопровідних нанокомпозитних матеріалів на основі акрилатів та алкоксисиланів [7, 8]. При цьому утворюються органічно-неорганічні мережі, тісно пов'язані між собою, що приводить до утворення наноструктурованих фаз з високим ступенем дисперсії.

При використанні у золь-гель процесах алкоксисиланів, що містять реакційноздатні групи, досягається утворення міцних ковалентних зв'язків між органічною та неорганічною частинами композиту. Одним з таких сполучних агентів останнім часом поряд з традиційними тетраетоксисиланом, триметилетоксисиланом, вінілтриметоксисиланом та ін. використовують 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан (МАПТМС), що завдяки наявності

акрилатного фрагменту впроваджується у полімерний ланцюг і забезпечує хімічний зв'язок між полімером і кремнеземною наносіткою. Автори [9] приготували нанокомпозитні матеріали на основі акрилатних олігомерів і МАПТМС і підтвердили наявність в кінцевих продуктах хімічного зв'язку між органічною частиною МАПТМС та акрилатними олігомерами.

У цьому дослідженні ми розробили нанокомпозитні мембрани з протонопровідними властивостями для ПМПЕ. Це досягнуто шляхом поєднання акрилових гідрофільних мономерів 2-акриламід-2-метилпропансульфонової кислоти (АМПС) та акрилової кислоти (АК) з гідрофобним мономером акрилонітрилом (АН) для формування полімерної матриці, а також модифікування наночастинками кремнезему за допомогою золь-гель процесу.

Експериментальна частина

Нанокомпозитні мембрани були отримані шляхом УФ-полімеризації акрилових мономерів 2-акриламід-2-метилпропансульфонової кислоти (АМПС), акрилової кислоти (АК), акрилонітрилу (АН) із одночасним синтезом кремнеземних наночастинок за допомогою золь-гель процесу. Як фотоініціатор процесу полімеризації був використаний 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (IRGACURE 651). Додатково було використано невелику кількість (3 %) зшивального агента *N,N'*-метилен(біс)акриламід (МБА) для створення тривимірної полімерної сітки. Гідрофільні мономер (АМПС, АК і МБА) розчиняли у деіонізованій воді (WSC/вода = 80/20 мас./мас.) при перемішуванні. До отриманого розчину додавали відповідну кількість гідрофобного мономера (АН) і додатково перемішували при 500 об/хв протягом 30 хв. Золь-гель прекурсори МАПТМС, ТЕОС, етанол, воду та ортофосфорну кислоту (каталізатор гідролізу алкоксисиланів), взяті у мольному співвідношенні 0,25 : 0,75 : 4 : 4 : 1, перемішували на водяній бані при температурі 50°C протягом 180 – 200 хв [10, 11]. Перед початком гелеутворення приготовлений розчин золь-гель прекурсорів додавали до мономерів у кількості 20 мас.%

від маси мономерів. Композиції поміщали у форми і піддавали УФ-опроміненню при довжині хвилі 365 нм, використовуючи прилад BIO-LINK® (BLX-365, Witec AG,

Швейцарія). Після цього отримані мембрани промивали і сушили до постійної ваги при температурі 50°C. Склад композицій для виготовлення мембран представлено в табл. 1.

Таблиця 1. Склад композицій для синтезу мембран.

Зразок	АМПС		АК		АН		МБА		АМПС/АН	ЗГ
	г	ммоль	г	ммоль	г	ммоль	г	ммоль		
М 1	0,30	1,45	0,50	6,94	1,20	22,61	0,06	0,39	0,06	-
М 2	0,40	1,93	0,40	5,55	1,20	22,61	0,06	0,39	0,09	-
М 3	0,30	1,45	0,50	6,94	1,20	22,61	0,06	0,39	0,06	20 %
М 4	0,40	1,93	0,40	5,55	1,20	22,61	0,06	0,39	0,09	20 %

Хімічний склад синтезованих мембран визначали методом ATR-FTIR спектроскопії [12]. Вимірювання проводили в діапазоні 600 – 4000 cm^{-1} з роздільною здатністю 4 cm^{-1} . Морфологію мембран досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа (SEM), використовуючи робочу станцію NEON 40 FIB-SEM (Carl Zeiss AG, Німеччина). Для отримання зображення поперечного перерізу зневоднені зразки мембран фракціонували після занурення в рідкий азот. Перед візуалізацією зразки покривали шаром вуглецю товщиною ≈ 3 нм. Поглинання води (ВП) та метанолу (ПМ) визначали за різницею у вазі мембран до і після занурення у відповідні розчини. Перед вимірюванням зразки сушили при температурі 50°C до постійної ваги. Далі їх поміщали в деіонізовану воду або метанол на 24 год. Після виймання зразки обережно промокали фільтрувальним папером, щоб видалити краплі, та негайно зважували [11]. Протонну провідність вимірювали в поздовжньому напрямку стандартним чотириелектродним методом за допомогою потенціостата Camry Reference 600 у діапазоні частот від 1 Гц до 100 кГц. Опір мембрани визначали на частоті, де фазовий кут був найближчим до нуля. Перед вимірюванням зразки мембран ($2 \times 4 \text{ cm}^2$) занурювали в 0,1 N розчин хлоридної кислоти за кімнатної температури на 2 год. Кожен зразок врівноважували при температурі експерименту протягом не менше ніж 120 хв. Протонну провідність (σ) розраховували за таким рівнянням:

$\sigma = L/(R \cdot d \cdot W)$, де L – відстань між двома електродами, d – товщина мембрани, W – ширина мембрани, R – опір. Значення протонної провідності, поглинання води та метанолу були розраховані як середнє значення п'яти незалежних вимірювань.

Результати та обговорення

Полімерні мембрани синтезували методом УФ-ініційованої полімеризації акрилових мономерів, які легко піддаються процесу УФ-затвердіння, не потребуючи термічної полімеризації. Зшивання мембран відбувалось за рахунок зшивача МБА. Для модифікування полімерних мембран наночастинками кремнезему був застосований *in situ* золь-гель метод. У результаті реакцій гідролізу та поліконденсації алкоксисиланових прекурсорів – МАПТМС і ТЕОС – була сформована кремнекиснева сітка, яка додатково зшивала структуру зв'язками Si-O-Si. Ці процеси, що проходять паралельно, забезпечують однорідність структури мембран та мінімізацію фазового розділення.

Були синтезовані два типи полімерних мембран та два типи нанокомпозитних мембран з різним мольним співвідношенням гідрофільного і гідрофобного мономерів. Мембрани отримали у вигляді тонких плівок товщиною 100 – 150 мкм. Нанокомпозитні мембрани були модифіковані додаванням 20 % золь-гель системи. Схему синтезу нанокомпозитних мембран показано на рис. 1

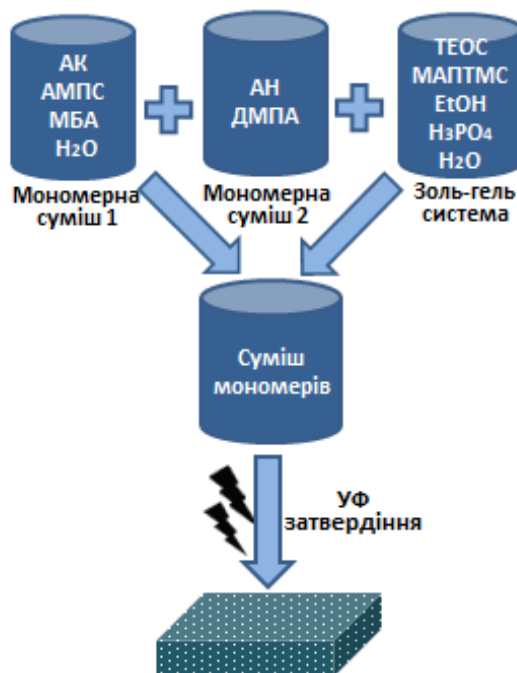


Рис. 1. Схема синтезу нанокомпозитних мембран.

ATR-FTIR спектри отриманих мембран, представлені на рис. 2, підтверджують їхній хімічний склад у діапазоні $3600 - 550 \text{ cm}^{-1}$. Смука поглинання при 2243 cm^{-1} відповідає валентним коливанням $-\text{CN}$ груп.

Симетричні та асиметричні валентні коливання групи $-\text{SO}_3$, характерні для АМПС, спостерігаються при 1037 cm^{-1} та 1207 cm^{-1} відповідно.

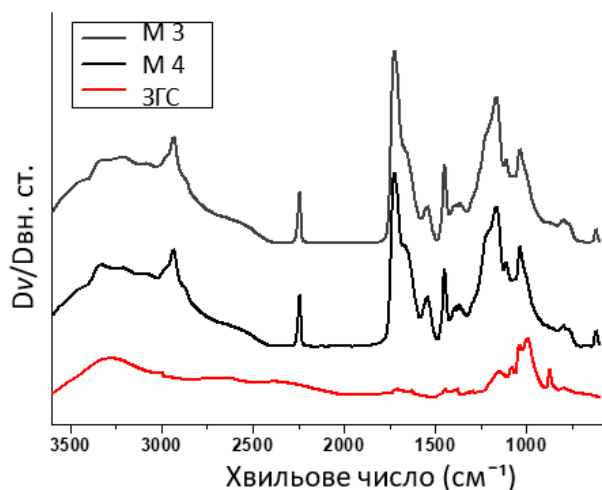


Рис. 2. ІЧ-спектри нанокомпозитних мембран та золь-гель системи.

Інтенсивність піку $\text{S}=\text{O}$ зростає зі збільшенням вмісту АМПС. Валентні коливання амідних груп ($-\text{NH}$ та $\text{C}=\text{O}$) спостерігаються в області амідних смуг II (приблизно 1550 cm^{-1}) та I (приблизно 1647 cm^{-1}) [4, 10]. Інтенсивна смуга при 1724 cm^{-1}

відповідає валентним коливанням $\text{C}=\text{O}$ карбоксильних груп. Інтенсивність цього піку зменшується в послідовності $\text{М 3} > \text{М 4}$, що корелює зі зменшенням вмісту АМПС. Піки при 1080 cm^{-1} та 800 cm^{-1} відповідають асиметричним та симетричним валентним

коливанням Si–O–Si, що підтверджує наявність кремнеземної сітки у всіх зразках [13, 14]. Широкий пік приблизно при 3440 см^{-1} зумовлений валентними коливаннями –ОН груп та абсорбованої води. Отже, ATR-FTIR аналіз підтвердив успішний синтез мембран.

Морфологія мембран досліджувалась методом СЕМ. На СЕМ-зображеннях (рис. 3)

поперечних зрізів модифікованих мембран простежується щільна однорідна структура. Чітко видно кремнеземну сітку, введення якої змінює морфологію мембрани, що приводить до утворення доменів та каналів у її структурі. В результаті покращується рух протонів, що збільшує протонну провідність нанокомпозитних мембран порівняно з полімерними.

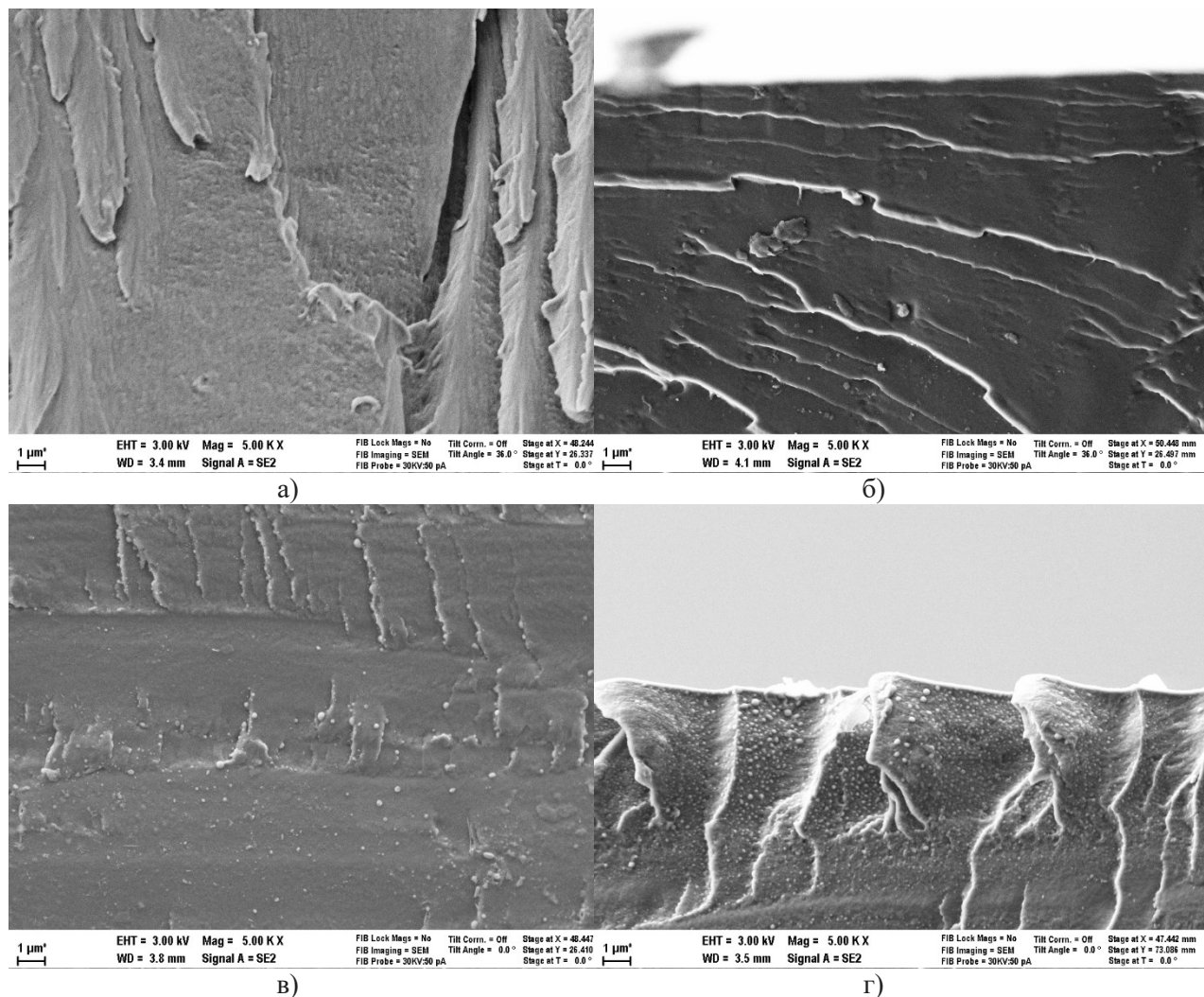


Рис. 3. СЕМ-зображення досліджуваних зразків: а) М 1; б) М 2; в) М 3; г) М 4.

Протонна провідність синтезованих мембран забезпечується гідрофільними мономерами полімерної матриці: 2-акриламід-2-метилпропансульфонова кислота (АМПС) містить у своєму складі протонодонорні сульфогрупи; акрилова кислота (АК) та її полімер, поліакрилова кислота (ПАК), містять карбоксильні групи, однак, мають низьку протонну провідність,

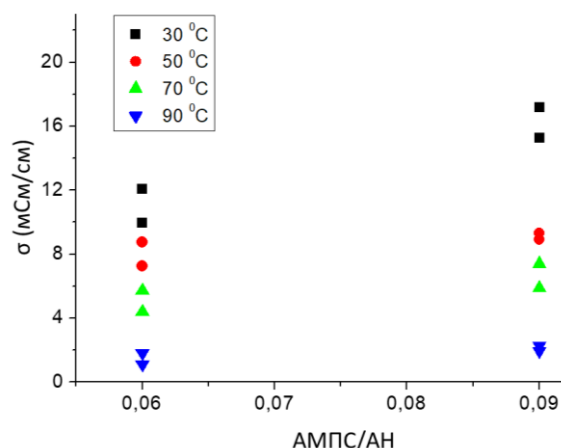
яка посилюється при додаванні інших переносників протонів і покращенні мережі водневих зв'язків. У розрахунку гідрофільно/гідрофобного співвідношення у полімерах враховували тільки вклад АМПС. Результати вимірювання протонної провідності мембран, проведені при температурах $30\text{--}90^\circ\text{C}$ і 95% відносній вологості, представлені в табл. 2.

Таблиця 2. Протонна провідність мембран при різних температурах.

Зразок	АМПС/АН	30°C	50°C	70°C	90°C
М 1	0,06	9,95	7,26	4,51	1,12
М 2	0,09	15,17	8,91	5,89	1,94
М 3	0,06	12,09	8,75	5,72	1,83
М 4	0,09	17,17	9,32	7,41	2,27

Як видно з рис. 4, зі збільшенням мольної частки гідрофільного мономера АМПС протонна провідність мембран збільшується, що зумовлено сильними протонопровідними властивостями сульфогруп у складі цього мономера, які дисоціюють у вологому середовищі з утворенням протонів, що сполучаються з молекулами води і у формі іонів гідроксонію (H_3O^+) рухаються в каналах. Експериментально виміряна при температурі 25°C протонна провідність зразків мембран М 1 – М 2 з мольним співвідношенням АМПС/АН = 0,06 і 0,09 становила відповідно від $9,95 \times 10^{-2}$ та $15,17 \times 10^{-2}$ мСм/см. З ростом температури спостерігається зменшення протонної провідності, що можна пояснити частковою дегідратацією мембран. При збільшенні температури від 30°C до 90°C протонна провідність мембран зменшується в середньому в 9 разів. Нанокompозитні мембрани демонструють вищі значення протонної провідності порівняно з чистими полімерами, оскільки кремнеземна сітка має властивість утримувати воду, яка сприяє іонному переносу (рис. 4). Для досліджуваних мембран були також виміряні водопоглинання і набрякання в метанолі (рис. 5, 6). Вода утримується у гідрофільних

доменах та сприяє транспортуванню протонів, проте надмірне поглинання води знижує механічну стабільність мембран. Більша кількість гідрофільних груп у зразку М 2 робить його значно сильнішим адсорбентом порівняно зі зразком М 1. Досліджено також вплив температури на водопоглинання мембран. Як показано у табл. 3, поглинання води мембранами зростає з підвищенням температури. Це пояснюється тим, що посилюється рух полімерного ланцюга і зростає вільний об'єм для переносу протонів

**Рис. 4.** Протонна провідність мембран залежно від АМПС/АН і температури.**Таблиця 3.** Водопоглинання мембран при різних температурах.

Зразок	АМПС/АН	22°C	50°C	80°C
М 1	0,06	80,2	93,8	101,4
М 2	0,09	84,1	100,5	107,0
М 3	0,06	89,1	100,7	114,7
М 4	0,09	100,6	111,8	125,2

Як уже відзначалось, нанокompозитні мембрани краще утримують воду за рахунок груп Si-O-Si, а також завдяки покращеній морфології. Завдяки високій полярності зв'язки Si-O-Si утримують воду через

адсорбцію та хімічні взаємодії, а також за рахунок впливу на структуру матеріалу. Значення протонної провідності мембран прямо корелює з водопоглинанням, що видно з рис. 5, оскільки і протонна провідність, і

водопоглинання залежать від морфології мембран.
гідрофільно/гідрофобного співвідношення та

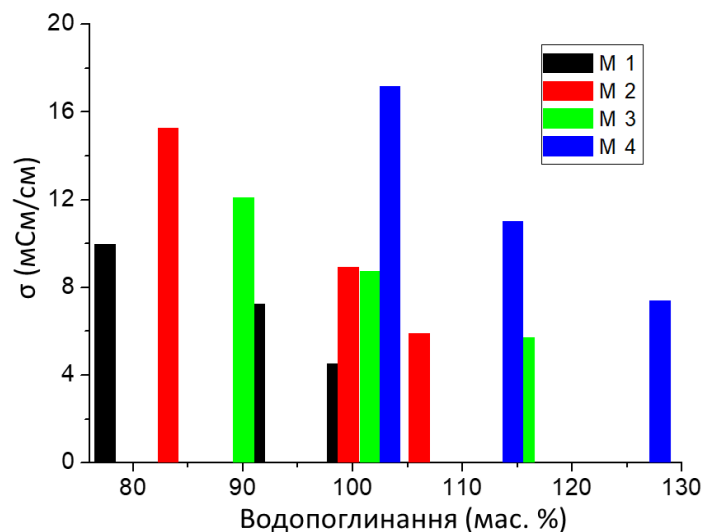


Рис. 5. Протонна провідність vs водопоглинання.

Дані набрякання мембран в метанолі (рис. 5) вказують на зростання поглинання метанолу в послідовності $M 3 < M 4$.

Значення поглинання метанолу для отриманих мембран є меншими, ніж для Nafion 117 ($45,4 \pm 0,8$).

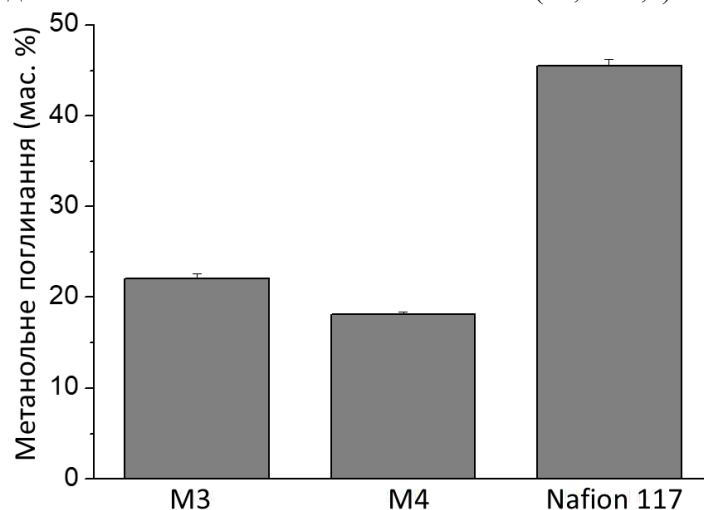


Рис. 6. Поглинання метанолу нанокомпозитними мембранами.

Висновки

Поліакрилові мембрани були успішно синтезовані шляхом УФ-полімеризації гідрофільних та гідрофобних акрилових мономерів. Досліджено основні характеристики мембран – протонну провідність, водопоглинання, проникність метанолу. Значення даних величин визначається вмістом гідрофільного компонента – АМПС. Модифікація полімерних мембран наночастинками кремнезему золь-гель методом *in situ*

покращує їхні характеристики, при цьому проникність метанолу зменшується, що дозволяє використовувати даний метод для розроблення мембран для прямих метанольних паливних елементів.

Фінансування: Цю роботу було підтримано Національною академією наук України в рамках проекту № 0125U002894 (2025–2026 рр.).

Список використаних джерел

1. Wang Y., Ruiz Diaz D., Chen K., Wang Z., Adroher X. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review. *Materials Today*. 2020, 32. 178–203. Doi: 10.1016/j.mattod.2019.06.005.
2. Daud W., Rosli R., Majlan E., Hamid S., Mohamed R. PEM fuel cell system control: A review. *Renewable Energy*. 2017, 113. 620–638. Doi: 10.1016/j.renene.2017.06.027.
3. Gielen D., Boshell F., Saygin D., Bazilian M., Wagner N., Gorini R. The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews*. 2019, 24. 38–50. Doi: 10.1016/j.esr.2019.01.006.
4. Giddey S., Badwal S.P.S., Kulkarni A., Munnings C. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012, 38(3). 360–399. Doi: 10.1016/J.Pecs.2012.01.003.
5. Pal S., Mondal R., Guha S., Chatterjee U., Jewrajka S. 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. 121680. Doi: 10.1016/j.polymer.2019.121680.
6. Silva V., Ruffmann B., Vetter S., Mendes A., Madeira L., Pereira Nunes S. Characterization and application of composite membranes. *Catalysis Today*. 2005, 104. 205–212.
7. Kesmez Ö. Preparation of UV-curable hybrid films via sol–gel synthesis for hydrophobic surface applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019, 91. 1–10. Doi: 10.1007/s10971-019-05027-x.
8. Belon C., Chemtob A., Croutxé-Barghorn C. et al. A simple method for the reinforcement of UV-cured coatings via sol–gel photopolymerization. *Macromol Mater Eng*. 2011, 296. 509–516. Doi: 10.1002/mame.201000350.
9. Huang S., Chin W., Yang W. Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethoxysilane (TEOS) with PHEMA. *Polymer*. 2005, 46. 1865–1877.
10. Zhyhailo M., Demchyna O., Demydova Kh., Yevchuk I. Investigation of viscosity of sol-gel systems based on 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane and tetraethoxysilane. *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2018, 886. 58–67.
11. Zhyhailo M., Demchyna O., Demydova Kh., Yevchuk I., Rachiy B. Proton Conductive Organic-Inorganic Nanocomposite Membranes Derived by Sol-Gel Method. *Chemistry & Chemical Technology*. 2019, 13. 436–443. Doi: 10.23939/chcht13.04.436.
12. Zhyhailo M.M., Yevchuk I.Y., Demchyna O.I., Kochubei V.V., Makota O.I. Cross-linked composite proton conductive membranes. *Physics and Chemistry of Solid State*, 22(4). 2021, 775–780. Doi: 10.15330/Pcss.22.4.775-780.
13. Abdraboh A., Abdel-Aal A., Ereiba K. Preparation and Characterization of Inorganic Organic Hybrid Material Based on TEOS/MAPTMS for Biomedical Applications *Silicon*. 2021, 13. 613–622. Doi:10.1007/s12633-020-00460-y.
14. Criado M., Sobrados I., Sanz J. Polymerization of hybrid organic–inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques *Progress in organic coatings*. 2014, 77. 880–891. Doi:10.1016/j.porgcoat.2014.01.019.

Стаття надійшла до редакції: 29.09.2025 р.

NANOCOMPOSITE MEMBRANES BASED ON ACRYLIC MONOMERS AND SILICA NANOPARTICLES

Zhyhailo M.M., Yevchuk I.Y.

Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko of the National Academy of Sciences of Ukraine, 3a Naukova St., Lviv, Ukraine
zhyhailo.mariia@gmail.com

New polymer and nanocomposite membranes with proton-conducting properties were synthesized based on hydrophilic and hydrophobic acrylic monomers and silica nanoparticles. The

inorganic network of the membranes was formed in the polymer matrix as a result of the sol-gel reaction of alkoxysilane precursors - 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MAPTMS) and tetraethylorthosilicate (TEOS) in situ. The composition of the initial compositions was varied by changing the ratio of hydrophilic and hydrophobic monomers. The morphology and chemical structure of the synthesized membranes were characterized by SEM and ATR-FTIR methods. The proton conductivity, water and methanol absorption were measured for the synthesized membranes. It was established that there is a correlation between the ratio of hydrophilic/hydrophobic monomers and the properties of the membranes, which allows for controlled tuning of their characteristics. The effect of silica nanoparticles on the properties of the membranes was studied. The obtained polymer and nanocomposite materials are promising for the development of proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells.

Keywords: Keywords: membrane; nanocomposite; sol-gel precursor; acrylic monomer; proton conductivity.

References

1. Wang Y., Ruiz Diaz D., Chen K., Wang Z., Adroher X. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review. *Materials Today*. 2020, 32. 178–203. Doi: 10.1016/j.mattod.2019.06.005.
2. Daud W., Rosli R., Majlan E., Hamid S., Mohamed R. PEM fuel cell system control: A review. *Renewable Energy*. 2017, 113. 620–638. Doi: 10.1016/j.renene.2017.06.027.
3. Gielen D., Boshell F., Saygin D., Bazilian M., Wagner N., Gorini R. The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews*. 2019, 24. 38–50. Doi: 10.1016/j.esr.2019.01.006.
4. Giddey S., Badwal S.P.S., Kulkarni A., Munnings C. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012, 38(3). 360–399 Doi: 10.1016/J.Pecs.2012.01.003.
5. Pal S., Mondal R., Guha S., Chatterjee U., Jewrajka S. 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. 121680. Doi: 10.1016/j.polymer.2019.121680.
6. Silva V., Ruffmann B., Vetter S., Mendes A., Madeira L., Pereira Nunes S. Characterization and application of composite membranes. *Catalysis Today*. 2005, 104. 205–212.
7. Kesmez Ö. Preparation of UV-curable hybrid films via sol-gel synthesis for hydrophobic surface applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019, 91. 1–10. Doi: 10.1007/s10971-019-05027-x.
8. Belon C., Chemtob A., Croutxé-Barghorn C. et al. A simple method for the reinforcement of UV-cured coatings via sol-gel photopolymerization. *Macromol Mater Eng*. 2011, 296. 509–516. Doi: 10.1002/mame.201000350.
9. Huang S., Chin W., Yang W. Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethoxysilane (TEOS) with PHEMA *Polymer*. 2005, 46. 1865–1877.
10. Zhyhailo M., Demchyna O., Demydova Kh., Yevchuk I. Investigation of viscosity of sol-gel systems based on 3-methacryloxy-propyltrimethoxysilane and tetraethoxysilane. *Series of Chemistry, Materials Technology and their Application*. 2018, 886. 58–67.
11. Zhyhailo M., Demchyna O., Demydova Kh., Yevchuk I., Rachiy B. Proton Conductive Organic-Inorganic Nanocomposite Membranes Derived by Sol-Gel Method. *Chemistry & Chemical Technology*. 2019, 13. 436–443. Doi: 10.23939/chcht13.04.436.
12. Zhyhailo M.M., Yevchuk I.Y., Demchyna O.I., Kochubei V.V., Makota O.I. Cross-linked composite proton conductive membranes. *Physics and Chemistry of Solid State*, 22(4). 2021, 775–780. Doi: 10.15330/Pcss.22.4.775-780.
13. Abdraboh A., Abdel-Aal A., Ereiba K. Preparation and Characterization of Inorganic Organic Hybrid Material Based on TEOS/MAPTMS for Biomedical Applications *Silicon*. 2021, 13. 613–622. Doi:10.1007/s12633-020-00460-y.
14. Criado M., Sobrados I., Sanz J. Polymerization of hybrid organic-inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques *Progress in organic coatings*. 2014, 77. 880–891. Doi:10.1016/j.porgcoat.2014.01.019.