

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь - бакалавр

на тему: **«ПРОТОНПРОВІДНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МЕМБРАНИ ДЛЯ
ЗАСТОСУВАННЯ У ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТАХ»**

Виконав студент 4-го року навчання,
спеціальність: 102-Хімія


Нижник Владислав Вікторович

Науковий керівник: Вакулюк П.В.
доктор технічних наук, доцент

Рецензент Гуменна М.А.
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою «добре (75)»

Секретар ЕК: Колесник І.С.
«15» червня 2021 р.

Київ – 2021

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь - бакалавр

на тему: **«ПРОТОНПРОВІДНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МЕМБРАНИ ДЛЯ
ЗАСТОСУВАННЯ У ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТАХ»**

Виконав студент 4-го року навчання,
спеціальність: 102-Хімія

Нижник Владислав Вікторович

Науковий керівник: Вакулюк П.В.
доктор технічних наук, доцент

Рецензент Гуменна М.А.
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою «_____»

Секретар ЕК:
«___» _____ 2021 р.

Київ – 2021

ЗМІСТ

УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ.....	3
ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	6
1.1. Загальна характеристика та види протонпровідних нанокompозитних мембран.....	6
1.2. Сучасні методи синтезу та модифікування іонопровідних полімерних мембран.....	9
1.3. Іонні рідини для добування нанокompозитних мембран	13
1.4. Особливості застосування протонпровідних мембран в паливних елементах.....	16
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	18
2.1 Матеріали та реактиви.....	18
2.2 Методики дослідження.....	21
2.2.1 Методика формування мембран.....	21
2.2.2. Методика синтезу олігомерних іонних рідин на основі гуанідину.....	23
2.2.3. Методи дослідження будови отриманої олігомерної рідини.....	24
2.2.4. Методика просочування іонними рідинами полісульфонових мембран.....	25
2.2.5. Методика визначення іонної провідності.....	25
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	27
3.1. Характеристика синтезованої олігомерної іонної рідини.....	27
3.2. Встановлення будови отриманої ОІР.....	27
3.3. Визначення залежності протонпровідності гуанідинійвмісної ОІР від температури.....	30
3.4. Визначення залежності протонпровідності композиційної мембрани від температури.....	31
ВИСНОВКИ.....	32
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	34

УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ

ППЕ або ПЕ – полімерні паливні елементи

ППМ – полімерна протонпровідна мембрана

КМ – композитні мембрани

ПЕ – паливний елемент

DMAc – N,N-диметилацетамід

NMP – N-метил-2-піролідон

PVP – полівінілпіролідон

PEG – поліетиленгліколь

TEG – тетраетиленгліколь

TFN – тонкоплівкові нанокompозитні мембрани

IP – іонні рідини

OIP – олігомерні іонні рідини

GOIP – гуанідинові олігомерні іонні рідини

МЕБ – мембранно-електродний блок

ВСТУП

Актуальність роботи: Останнім часом спостерігається стійка тенденція зростання енергоспоживання, що задовольняється, в першу чергу, за рахунок резервного викопного палива. Під час згорання такого палива в атмосферу викидаються гази, що провокують парниковий ефект та інші забруднення. Це, в свою чергу, загострює екологічні проблеми, пов'язані з охороною навколишнього середовища [1].

Найбільш перспективними і екологічно чистими джерелами електроенергії є низькотемпературні полімерні паливні елементи (ППЕ або ПЕ), які потенційно можуть стати ключовою складовою водневої енергетики. Перспективність їхнього використання зумовлюють досить високі показники ККД і практичність [2].

Головною складовою ППЕ є протонпровідна мембрана (ППМ) на основі полімерних матеріалів [2]. Для ефективного застосування в паливних елементах ППМ повинна володіти певними технічними характеристиками. Зокрема, високою протонною провідністю в робочих температурних діапазонах та хімічною стабільністю за умов тривалої експлуатації, витримувати значні механічні і термічні навантаження. Також не менш важливим фактором є комерційна доступність мембрани [3].

Найбільш ефективними вважаються пористі мембрани інфільтровані іонними рідинами. Такі мембрани, містять в своїх порах провідну рідину у вигляді солей. Застосування іонних рідин з високою протонною- і катіонною провідністю забезпечує реалізацію перенесення іонів в безводних умовах за рахунок власної сегментальної рухливості [4].

Метою роботи було отримання протонпровідних мембран на основі полісульфону та іонної рідини для використання в паливних елементах.

Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати наступні завдання:

- отримати полісульфонові мембрани методом інверсії фаз;
- синтезувати олігомерні іонні рідини на основі гуанідину;
- дослідити будову та характеристики отриманих ІОР;
- отримати протонпровідні мембрани із застосуванням нових синтезованих іонних рідин;
 - визначити іонну провідність одержаних мембран та ефективність просочування;
 - встановити можливість використання отриманих протонпровідних мембран в паливних елементах.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Загальна характеристика та види протонпровідних нанокомпозитних мембран

Мембранна технологія у більшості випадків використовується для очищення питної води, знесолення морської води, очищення промислових стічних вод [5]. Проте, існуюча технологія із застосуванням саме полімерних мембран, дещо обмежена через гідрофобність і швидке забруднення останніх. Для часткового вирішення цієї проблеми і підвищення продуктивності, була запропонована ідея доповнення мембран різними неорганічними компонентами [6].

Композитні мембрани (КМ) – це протонпровідні провідники, з різним поєднанням матриці і неорганічних компонентів (рис.1.1) [2]. Нанокомпозитні мембрани складаються з полімерної підкладки, нанорозмірних наповнювачів (наприклад оксидів металів – NiO, ZnO, TiO₂) матеріалів на основі вуглецю, кремнію/оксиду кремнію (SiO₂) та металоорганічного каркасу (MOF), що рівномірно розподілені на поверхні полімерної матриці [2].



Рис.1.1. Схема протонпровідної мембрани

Все іонообмінні мембранні матеріали можна розбити на три великі класи: високомолекулярні мембрани на основі полімерів, що містять функціональні іонообмінні угруповання, неорганічні мембранні матеріали і гібридні матеріали типу органіка / неорганіка [7].

Високомолекулярні мембрани побудовані на основі гнучких полімерних ланцюгів, що повторюються. Ланки формують з аліфатичних циклічних, ароматичних вуглеводневих фрагментів, що містять функціональні групи ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_3\text{OH}$ і т.д.). Протони або ОН-групи останніх можуть заміщатися на іони, що містяться в контактуючих з мембраною розчинах [7].

Мембрани, що застосовують в низько- і високотемпературних ПЕ поділяють на катіоно-та аніонообмінні. Катіонообмінні полімерні плівки з негативно зарядженими групами ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$ і ін.) забезпечують провідність катіонів. Аніонообмінні плівки, за рахунок наявності позитивно заряджених груп (NH_2^+ , $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{PR}^+$ і ін.) призначені для транспорту аніонів [8].

За агрегатним станом мембрани поділяють на рідкі, тверді та газові. Рідкі мембрани класифікуються на насипні, емульсійні та підтримувані. Рідкі мембрани використовуються частіше ніж тверді, завдяки ефективності у розділенні газів, іонів, молекул та органічних сполук [9]. Тверді мембрани використовуються як полімерні електроліти. Твердими полімерними електролітами (ТПЕ) називають речовини, що мають полімерну будову з різними функціональними групами. Такі елеткроліти здатні до дисоціації з утворенням катіонів або аніонів. Як наслідок, спрямований рух частинок всередині структури полімеру обумовлює його іонну провідність [10].

В свою чергу насипні та емульсійні мембрани не передбачають використання опори. Рідкі підтримувані мембрани також ефективні для процесів розділення іонів металів завдяки високій селективності [9].

Технологія отримання КМ передбачає застосування таких складових:

Матриця. Як підкладки для композитних мембран використовують різні матеріали. Зокрема, тканини, папір, нетканні шари з природних і синтетичних

волокон, пористі плівки і волокна з пластмас, пористі вироби з металів, скла, кераміки, а також різноманітні мікро- і ультрафільтраційні мембрани [11].

Вибір матеріалів для отримання мембрани, ґрунтується на отриманні бажаних фізико-хімічних властивостей та характеристик мембрани. Найбільш поширеними полімерами, що використовуються для синтезу нанокompозитних мембран є: полісульфон (PSf), поліетерсульфон (PES), PVDF, ацетат целюлози (CA), поліамід (PA) та полідиметилсилоксан (PDMS) [12]. Вони відрізняються відносно низькою вартістю та дозволяють отримати мембрани з широким діапазоном пор. Недоліком вищевказаних полімерів є гідрофобність, обмежена низькою водопроникністю та висока схильність до забруднення [13].

Розчинник. Важливу роль у будові морфологічної структури мембрани також відіграють розчинники. Найбільш відомі з них N-метил-2-піролідон (NMP) [14] та N,N-диметилацетамід (DMAc). Розчинники індукують різноманітні взаємодії з полімерними ланцюгами, а також забезпечують процеси інверсії фаз під час виготовлення мембран. Одним із головних та важливих критеріїв вибору розчинника є параметр розчинності [15].

Пороутворювач. Як агент для пороутворення обирають водорозчинні полімери, такі як полівінілпіролідон (PVP), поліетиленгліколь (PEG), тетраетиленгліколь (TEG). Ці полімерні добавки забезпечують підвищення в'язкості та гідрофільності, поліпшення утворення пір та пригнічення процесів утворення макроуникнення [16].

Наповнювачі. В залежності від особливостей застосування майбутньої мембрани, як наповнювачі, використовують досить широкий спектр неорганічних речовин [17]. Зокрема, поліуретан (PU) та оксид нікелю (NiO) використовуються для розділення вуглекислого газу; полісульфон (PSf) та водний розчин оксиду заліза (HFO) – для виділення свинцю у воді; титанвуглецеві нанотрубки (TCN) – для опріснення морської води [18].

Обираючи відповідні наповнювачі, допуючі елементи, методи виготовлення, розчинник (мономер або розчин-донор) можна варіювати властивості полімерної мембрани, фізико-хімічні показники, аби створити

мембрану для тої чи іншої цілі (для розділення різних молекул у різних середовищах) [17]. Допуючі компоненти у полімерній мембрані значно підвищують їхні каталітичні, фотокаталітичні, адсорбційні, антибактеріальні та окиснювальні властивості. Як наслідок зростає механічна міцність, проникність та селективність мембрани [19].

Переваги композитних мембран полягають в наступному [20]:

- розділовий шар і пориста підкладка отримані з різних матеріалів, що зумовлює різноманітність варіантів;
- індивідуальне отримання шарів полегшує формування оптимальної внутрішньої структури мембрани;
- поєднання високих масообмінних характеристик розділового шару з оптимальними фізико-механічними властивостями підкладки, підвищує технологічні параметри мембран і розширює сферу їхнього застосування;
- на формування ультратонкого шару необхідні мінімальні витрати дорогих і дефіцитних матеріалів, що обумовлює невисоку вартість мембран.

1.2. Сучасні методи синтезу та модифікування іонопровідних полімерних мембран

Існує кілька основних способів отримання композитних мембран:

Інверсія фаз (phase inversion). Метод інверсії фаз один із основних і найбільш оптимальних способів виготовлення полімерних нанокомпозитних мембран (рис.1.2). Процес полягає в диспергуванні нанонаповнювачів в розчині полімеру перед процесом інверсії фаз. Створені таким методом мембрани в основному використовуються в процесах мікро- або ультрафльтрації завдяки типовій пористій структурі [21].



Рис. 1.2. Виготовлення нанокомпозитних мембран методом інверсії фаз

Склад розчинів з допантами залежить від майбутнього застосування мембран. Для нанокомпозитних мембран, що використовуються для очищення води, застосовують 17–20 мас.% полімерних гранул, 0,5–10 мас.% пороутворювача та 0,5–30% нанопоповнювачів [22]. В свою чергу для нанокомпозитних мембран для газового розділення використовується вища завантаженість полімеру (25–30 мас.%).

Осадження на поверхню (coating-deposition) (рис. 1.3).

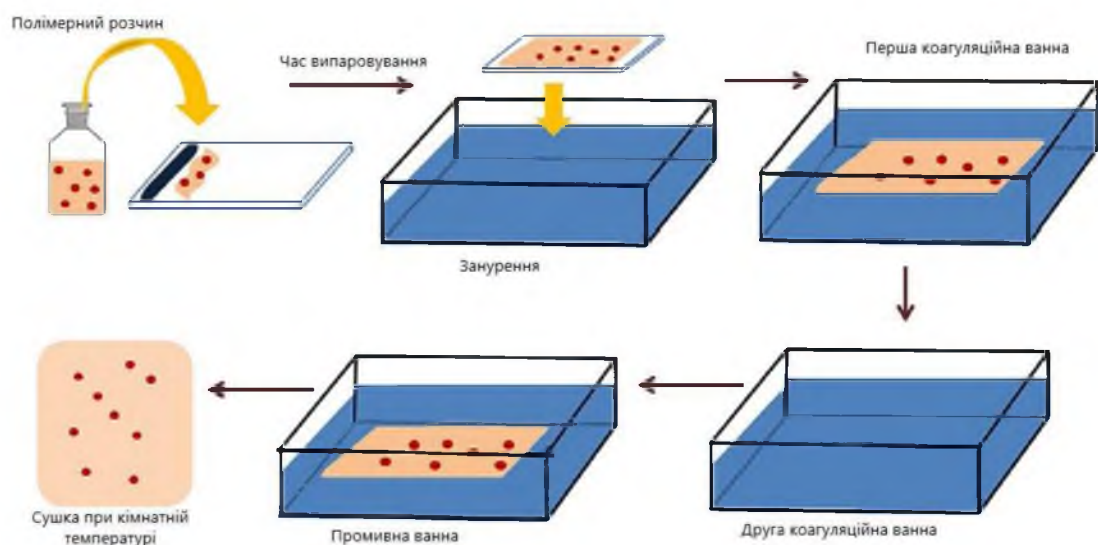


Рис. 1.3. Схема процесу лиття мембрани із полімерного розчину [23]

Відомим також методом отримання мембран є лиття полімеру у формі листа. Технологія методу полягає у перетворення полімерного легуючого розчину у тонкий плоский лист. Для проведення цього процесу потрібні скляна пластина, ливарний ніж, коагуляційна (осаджуюча) ванна та миюча (промивна) ванна [22].

Такий лист можна виготовити повільно виливаючи вміст полімерного легуючого розчину через ливарний ніж на скляну пластину при кімнатній температурі. Ніж дозволяє корегувати товщину листа, а кімнатна температура попереджує утворення бульбашок на поверхні. Далі мембрану поміщають у воду з підвищеною температурою, аби вона сформувалась і від'єдналась від скляної пластини. Останній етап – занурення мембрани в коагуляційне середовище [24].

Метод інверсії фаз. Цей метод базується на безперервному виготовленні одного або декількох волокон шляхом екструзії з розчину полімеру. В процесі можна перетворити полімерний легуючий розчин у порожнисте волокно за допомогою прядильного елемента (рис. 1.4) [25].

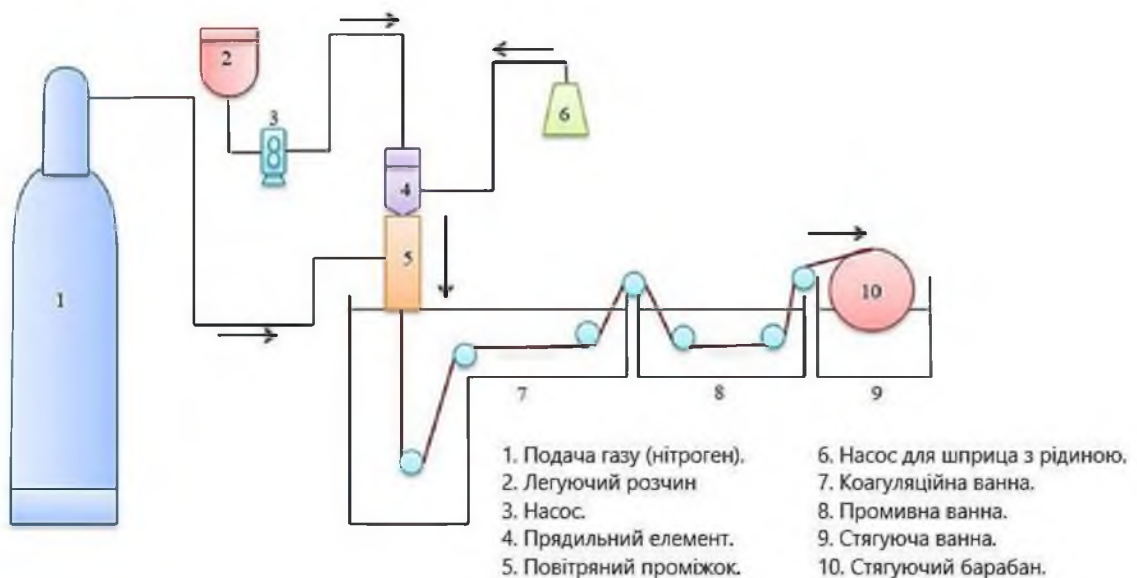


Рис. 1.4. Схема методу спінінгу для виготовлення порожнисто-волокнистих мембран. [25]

Прядильний елемент – це голка з великим зовнішнім діаметром, через

який екструдує розчин полімеру, та малим внутрішнім діаметром, що екструдує розчинник [26]. Сам процес екструзії здійснюється з допомогою нанесення або екструзії газу. Методи спіннінгу можна поділити на два типи: мокрий і сухий. При сухо-мокрому спіннінгу між кінцем прядильного елемента та поверхнею коагуляційної ванни існує повітряний проміжок більше нуля. Він дозволяє зменшити напруженість полімерного ланцюга і уникнути дефектів [25]. При варіанті мокрого спіннінгу легуючий розчин потрапляє (екструдується) безпосередньо у коагуляційну ванну. Відбувається обмін між коагулянтном та легуючим розчином, що спричиняє інверсію фаз. Внаслідок цього, відбувається видалення розчинника, затвердіння та осадження порожнистих волоконних мембран. Однак недоліком мокрого типу є велика вирогідність утворення дефектів. [27]

Міжфазна полімеризація. В системах нанофільтрації та зворотного осмосу часто використовуються тонкоплівкові нанокмпозитні (TFN) мембрани, які виготовляються комбінацією фазової інверсії та міжфазної полімеризації для розділення [28]. Мембрани TFN у своєму складі мають ультратонкий селективний шар поліаміду у верхній частині пористої основи. Також були успішно інтегровані в TFN мембрани допанти, такі як оксиди металів, матеріали на основі вуглецю та структури метал-органічного каркасу [28]. Міжфазна полімеризація передбачає використання двох не змішуваних фаз розчинника, кожна з яких містить один мономер. По-перше, діамін, такий як *m*-фенілдіамін (MPD), розчиняється у водній фазі, а по-друге, хлорид ацилу, такий як тримезоїлхлорид (TMC), розчиняється в органічному розчиннику, такому як гексан [29]. Нанонаповнювачі, такі як цеолітовий імідазолатний каркас-8 (ZIF-8), диспергуються у розчині TMC/гексану. Зазвичай концентрація нанонаповнювачів у розчині TMC/гексану є досить низькою порівняно зі звичайною нанокмпозитною мембраною, яка коливається в межах 0,0025 - 0,40 мас.%. Змішуючи обидві суміші двох різних фаз розчинника, діамін дифундує до органічної фази і реагує з ацилхлоридом за допомогою нуклеофільного заміщення, утворюючи шар PA [30].

1.3. Іонні рідини для допущання нанокompatитних мембран

Мембрани з іонними рідинами мають неабиякий потенціал для вирішення основних проблем, що стосуються очистки води [31].

Іонні рідини (ІР) – це стабільні солі із температурою плавлення нижче 100°C. Вони складаються із великих органічних катіонів і малих аніонів неорганічної природи (рис. 1.5.) [31].

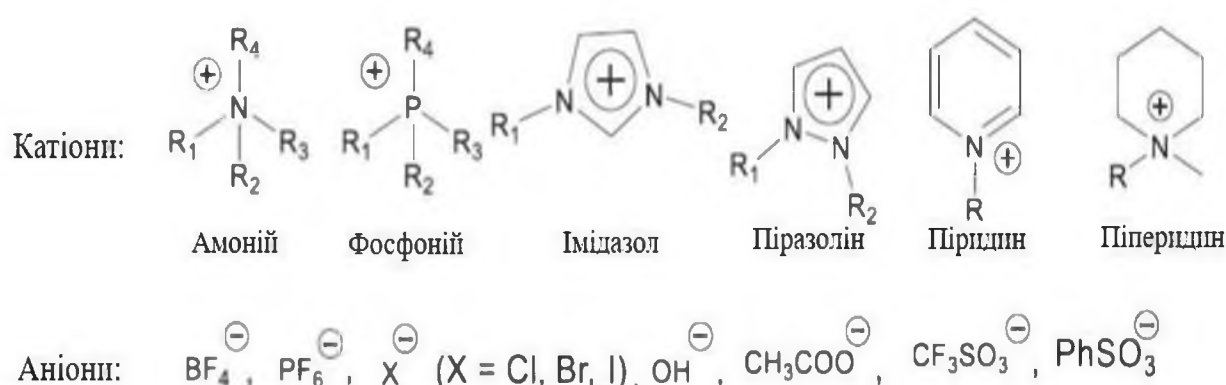


Рис. 1.5. Схематичне зображення катіонів та аніонів, пов'язаних з іонними рідинами

Шляхом модифікації катіонної і/або аніонної частини можна синтезувати мембрани із іонними рідинами із заданими фізичними властивостями. Окрім того, такі властивості як провідність, гідрофільність, гідрофобність, полярність можуть бути зкореговані шляхом модифікації катіонної і/або аніонної частини іонної рідини [32]. Особливості іонних рідин мають ряд переваг перевагу перед звичайними леткими розчинниками. Зокрема, придатність для вторинної переробки, низька температура плавлення, незначний тиск пари, негорючість, підвищена стійкість до вологи, стійкість до випромінювання при високій температурі, широкий інтервал електрохімічного потенціалу та хімічно налаштована природа [33]. Завдяки незначному тиску пари ІР відомі як "безпечні для повітря", не забруднюють атмосферу токсинами. Крім того, іонні рідини, що містять гідрофобні групи, легко переробляються. ІР є чудовими

носіями для синтезу, каталізу, екстракції, очищення, нафтохімії та процесів доставки ліків [34]. Вони мають унікальну розчинність щодо іонів металів та органічних і неорганічних молекул. Це дозволяє використовувати іонні рідини як екологічні розчинники в різних технологіях екстракції, для розділення забруднювачів іонів металів, органічних та неорганічних барвників, шкідливих пестицидів та летких органічних сполук [35].

Процес просочування рідиною мембрани – це класичний промисловий метод, що застосовують з метою видалення важких металів з води і водних розчинів [36]. Цей метод вирішує основні проблеми використання традиційної екстракції у системі рідина-рідина. Водна фаза при екстрагуванні змішується із органічним екстрагентом, що призводить як до втрати розчинника так і до неефективного очищення.

Також використання рідкої мембрани зменшує кількість реагентів, розчинників, що покращує експлуатаційні витрати [37].

Залежно від структурних змін іонів, іонні рідини можуть бути як гідрофільними так і гідрофобними.

Допування – це процес надання полімерам властивостей електропровідності. Залежно від допуючого компонента розрізняють р-допування (компонент забтирає електрони) і n-допування (допуючий компонент віддає електрони) [37].

Допування мембран застосовують для поліпшення експлуатаційних характеристик мембрани. Зокрема для зміни фізико-механічних властивостей; збільшення термічної стабільності; зменшення залежності електротранспортних характеристик мембран від вологості навколишнього середовища; зменшення проникності мембран відносно водню, спиртів і т.д. [38]

Як допуючі компоненти використовують: нанорозмірні оксидні або сольові системи, що не генерують протони, але міцно утримують структурно зв'язану воду (оксиди кремнію, титану, цирконію, алюмінію, цеоліти і т.д.); неорганічні тверді протонпровідні електроліти (гетерополікислоти, фосфати цирконію, гідросульфат цезію і т.п.) [39].

Ефективними для допування і надання мембранам протонопровідних властивостей є гуанідин та його похідні. Похідні гуанідину, зокрема аргінін або креатинін представляють велику біологічну цінність для організму тварини і людини. Похідні гуанідину також широко застосовуються як антисептики, інсектициди, лікарські засоби і консерванти [40]. Зокрема, одними з відомих лікарських речовин на основі гуанідину є бігуанідини, сульфагуанідин і хлоргексидин. Бігуанідини відносяться до лікарських засобів, що використовуються при цукровому діабеті. Сульфагуанідин – це протимікробний засіб бактеріостатичної дії з групи сульфаніламідів для лікування кишкових інфекцій. [41]. Серед полімерних похідних гуанідину практично найбільш затребуваний в плані біоцидних властивостей полігексаметиленгуанідинійхлорид [42]. Він синтезується поліконденсацією гексаметилендіаміну і гуанідинійхлориду. Аналогічний процес покладено в основу синтезу протонного полігексаметиленгуанідинія з іншими противойонами (фосфат, сукцинат), але вони практично менш затребувані [43].

Гуанідинієві полімери використовують також як дезінфікуючі засоби пролонгованої дії. У плані бактеріцидних властивостей безсумнівний інтерес представляють гуанідинові олігомерні іонні рідини (ГОІР) [44]. Можливості зміни в широких межах будови і фізико-хімічних властивостей олігомерів при унікальній ролі кінцевих груп відкривають нові функціональні можливості похідних ГОІР як бактеріцидних речовин. Зокрема, певний потенціал закладений в доданні таким олігомерамфільних властивостей. Відомо, що бактеріцидну дію кватернізованих амонієвих органічних сполук, які широко використовують як дезінфікуючі речовини і антисептики, багато в чому пов'язано з їх амфифільністю [45]. Механізм бактеріцидної дії таких сполук проявляється у взаємодії як гідрофільних іонних груп, так і гідрофобних алкільних радикалів кватернізованого фрагмента бактеріцидів з клітинною стінкою або цитоплазматичною мембраною мікроорганізмів і призводить до пошкодження останньої, перешкоджаючи її подальшому функціонуванню [46].

1.4. Особливості застосування протонпровідних мембран в паливних елементах.

Основною складовою будь-якого ПЕ є мембранно-електродний блок (МЕБ). У полімерних паливних елементах – це протонпровідна мембрана, на одну сторону якої нанесений катодний, а на іншу – анодний каталізатори. Збирання струму з катодної і анодної сторін, підведення вихідних реагентів і відведення продуктів реакції відбувається через пористі газодифузійні шари. Зазвичай їх виготовляють з вуглецевих матеріалів [47]. При цьому каталізатори можуть бути нанесені як на протонпровідну мембрану, так і на газодифузійний шар, або ж на обидва компоненти одночасно [48]. Для збільшення питомої поверхні каталізатора і зниження витрати металу використовується високодисперсний носій (переважно сажа чи наноматеріали).

Паливні елементи працюють за рахунок хімічних реакцій на електродах. При цьому на аноді відбувається процес окиснення водню, а на катоді – відновлення кисню. Водень переважно утворюється під час електролізу води. Висока чистота отриманого продукту є ключовим фактором продовження терміну корисного використання електродів у паливній камері [42-43].

В паливних елементах ППМ складається з основного гідрофобного ланцюга і бічних гідрофільних ланцюгів. Бічні ланцюги містять функціональні групи ($-\text{SO}_3\text{H}$, COOH і ін.), здатні заміщувати протони H^+ і OH^- груп. Гідрофобна частина полімеру впливає на стабілізацію морфології мембрани і як наслідок, її механічну міцність [42]. Разом з тим гідрофільна частина забезпечує ефективний протонний транспорт. Стійкість мембрани до води (основного продукту реакції) і можливих побічних продуктів (зокрема перекису водню) зумовлює хороші вольтамперні і ресурсні характеристики МЕБ.

Основна функція полімерної мембрани полягає в ефективному розподілі електродів з метою запобігання прямої хімічної реакції молекулярних реагентів і електричного контакту електродів. Тому, протонпровідна мембрана повинна відповідати ряду вимог. До них належать [48]:

– достатня провідність. Протонпровідна мембрана забезпечує перенесення протонів, що утворюються в результаті іонізації водню на аноді, в катодну область. Саме тому її провідність повинна бути максимальною. Оптимальним вважається значення в інтервалі 10^{-1} - 10^{-3} См/м. Також для зменшення електричних втрат, електронна складова провідності повинна бути на 2 - 3 порядки нижче іонної провідності [48].

– газонепроникність. Мембрана розділяє анодну сторону МЕМ, в якій міститься водень, від катодної, звідки надходить кисень або повітря. Щоб уникнути прямої хімічної реакції водню з киснем (повітрям) на одному з електродів, мембрана повинна бути газонепроникною. Оптимальним для тривалого функціонування ТЕ, вважається рівень газонепроникності менше 10^{-2} мл/хв*см² [47].

– механічна міцність. Ця вимога забезпечує ефективну роботу елемента в умовах накопичення електронів поблизу мембрани, а також за підвищеного тиску реагентів [47].

– хімічна стабільність до окиснення і гідролізу. Стійкість мембрани необхідна, оскільки в результаті побічної реакції на катоді: $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$ (5) можливе утворення хімічно активного перекису водню [49].

– помірна ступінь набухання. Під час роботи паливного елемента вода, що виділяється на катоді, частково поглинається мембраною. В результаті, це призводить до набухання, і, як наслідок, до зміни геометричних розмірів мембрани. Цей процес найбільш яскраво виражений за умови використання зволоженого повітря. Водночас, надмірне набухання мембрани з подальшим її висиханням при багаторазовому включенні/виключенні паливного елемента є вкрай небажаним процесом. Такі зміни можуть спровокувати руйнування і відшаровування тонкого активного шару і, як наслідок, погіршення характеристик паливного елемента [50].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Матеріали та реактиви

- полісульфон UDEL-3500 (ПС) («Solvay Advanced Polymers», Бельгія);
- N,N-диметилацетамід («Sigma-Aldrich», США);
- поліетиленгліколь ("Loba feinchemie", Австрія);
- гуанідин («Sigma-Aldrich», США);
- дистильована вода.

Як основу для синтезу полісульфонових мембран використовували полісульфон (PSU) з молекулярною масою 77000 г/моль, без додаткового очищення (рис.2.1). Основні характеристики досліджуваного полімеру наведені в таблиці 2.1.

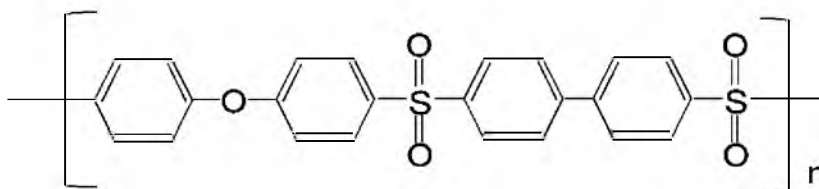


Рис. 2.1. Структурна формула полісульфону

Таблиця 2.1.

Основні характеристики полісульфону використаного в дослідженні

Показник	Значення
Густина, г / см ³	1.25
Температура склування, °С	190
Межа текучості при розтягуванні, МПа	75
Модуль пружності при розтягуванні, МПа	2480
Відносне подовження, %	50-100
Ударна в'язкість (з надрізом), кДж / м ²	69
Деформаційна теплостійкість (навантаження 1,85 МПа), °С	174
Питомий електричний опір ρ, Ом · см	5.0·10 ¹⁶

Полісульфони – термостійкі та термопластичні аморфні полімери конструкційного призначення. Застосовуються переважно при отриманні мембран для мікро- та ультрафільтраційних методів розділення. В промисловості вони представлені трьома типами: полісульфон (PSU), поліетерсульфон (PES), поліарилсульфони (PAS). В таблиці 2.1. наведені основні характеристики полісульфону.

Ці полімери характеризуються наваністю, в основному ланцюзі, сульфонові групи – SO^2 . Відрізняються високими експлуатаційними характеристиками: зберігають працездатність за умов тривалої експлуатації при температурах від -100 до $+150^\circ\text{C}$. Полісульфони володіють стійкістю до хімічного та радіаційного впливу, термічної і термоокиснювальної деструкції, гідролізу. Так, наприклад, термічний коефіцієнт розширення ПС вдвічі нижчий, ніж коефіцієнт більшості термопластів. Низькі показники водопоглинання (0,2-0,4%) та текучості (межа на 20-30% більше, ніж у полікарбонатів чи поліамідів), забезпечують досить високу стабільність розмірів виробів отриманих на основі полісульфонів. Також перевагою ПС є низька та рівномірна усадка при формуванні.

Серед недоліків можна виділити низьку стійкість до ультрафіолетового випромінювання, а також високу вартість порівняно з іншими полімерами.

Як розчинник для формування мембрани використовували 50% розчин DMA – N,N-диметилацетамід (рис.2.2) з молекулярною масою 87,1 г/моль.

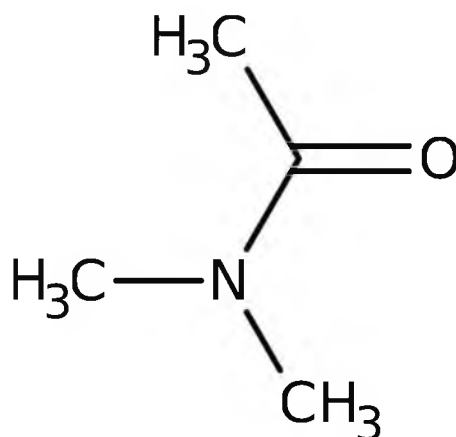


Рис. 2.2. Структурна формула N,N-диметилацетаміду

Диметилацетамід добре розчиняє ненасичені аліфатичні вуглеводні і більшість неорганічних сполук. В будь-яких співвідношеннях змішується з водою та спиртом.

Як пороутворювач використовували поліетиленгліколь (PEG) з молекулярною масою 400 г/моль (рис.2.3.)

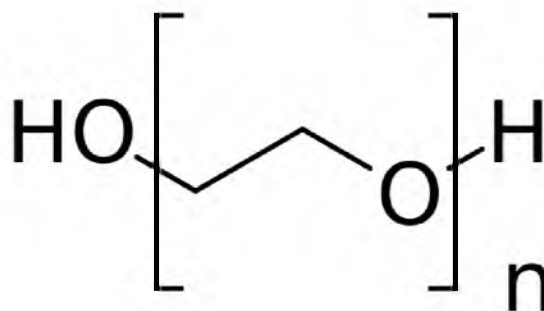


Рис.2.3. Структурна формула поліетиленгліколю

Експериментально встановлено аномальний ефект відновлення пористої структури і проникності полісульфонів після обробки полімеру розбавленим розчином PEG.

Все поліетиленгліколі мають загальні хімічні властивості, але сильно розрізняються фізичними параметрами, які залежать від довжини молекулярного ланцюга. ПЕГ з масою до 400 г / моль - це безбарвна в'язка рідина, чим менше її молекулярна маса тим більше вона текуча. Рідина безбарвна, прозора або напівпрозора, має характерний запах, дуже гігроскопічна. Низькомолекулярні поліетиленгліколі добре розчинні у воді; з ростом довжини молекулярного ланцюга розчинність зменшується. ПЕГи розчиняються в багатьох органічних розчинниках, наприклад, в бензолі, метиловий спирт, хлороформі, дихлорметані. Утворюють комплексні сполуки з солями металів (лужними і лужноземельними), з хлоридом ртуті, з деякими видами полімерів. Взаємодія з галогенами, пероксидами, озоном, метало- та літійорганічними сполуками призводить до руйнування поліетиленоксидів.

Зберігають поліетиленгліколі далеко від нагрівальних приладів, прямих сонячних променів, сильних окислювачів, кислот, лугів.

Для синтезу олігомерної іонної рідини використовували олігомери гуанідину (рис.2.4).

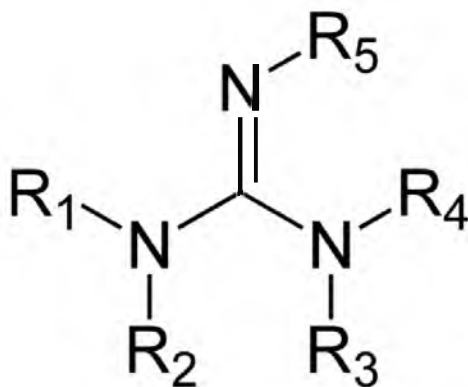


Рис.2.3. Структурна формула гуанідину

2.2 Методики дослідження

2.2.1 Методика формування мембран

Мембрани формували методом інверсії фаз. Концентрація полімеру в розчині становила 18 мас. %. Склад формувального розчину для отримання ПС мембран з розчину в DMAA методом інверсії фаз (% мас.):

- полімер ПС: 22;
- пороутворювач ПЕГ: 18;
- розчинник DMAA: 60.

Формування мембран проводили в такій послідовності:

- 1) розчинення полімеру;
- 2) вакуумне фільтрування розчину полімеру;
- 3) дегазація розчину полімеру;

4) полив розчину полімеру (товщина шару 0,2 мм) на скло за допомогою формувального ножа, (Elcometer 3570 Micrometric Aluminium Film ApplicatorsElcometer).

5) часткове випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину протягом від 0,5 до 10 хв;

6) занурення скла з шаром полімерного розчину в осаджувальну ванну (етап коагуляції) на 5 хвилин за T від 278 до 293К. Як осаджувач використовували дистильовану воду;

Умови формування полісульфонових мембран

Стадія	Параметр процесу	ПС
Приготування формувальної композиції	тривалість	3 год.
	швидкість	320 об./хв.
	діапазон температур	20-70 °C
	діапазон тисків при фільтрації	0,1-0,6 Мпа
	дегазація під вакуумом при залишковому тиску	0,20-0,30 мм
Формування мембран	товщина шару	0,2-0,3 мм
	продуктивність подачі формувального розчину	1-5мл./с.
	швидкість руху плівки, що формується	1-5 об./хв.
	тривалість випаровування розчинника	60 с.
Осадження полімерного розчину	температура осаджувальної ванни	≈22 °C
	тривалість перебування мембрани в осаджувальній ванні	5 хв.
	склад осаджувальної ванни	H ₂ O _{дист}

2.2.2. Методика синтезу олігомерних іонних рідин на основі гуанідину

Синтез протонної катіонної олігомерної іонної рідини (ОІР) ґрунтується на введенні гуанідинієвих фрагментів як кінцевих груп олігоєфірного алкілароматичного ланцюга. З цією метою здійснювали реакцію гуанідину з діановоепоксидним олігомером - дигліциділовим ефіром дифенілолпропана. Ця реакція характеризується легкістю розкриття оксиранового кільця таким сильним нуклеофілом, як гуанідин. В результаті реакції утворюється фрагмент з аліфатичним С-Н зв'язком, в якому зберігається висока основність атома азоту. Схема синтезу протонної катіонної ОІР представлено на рис. .

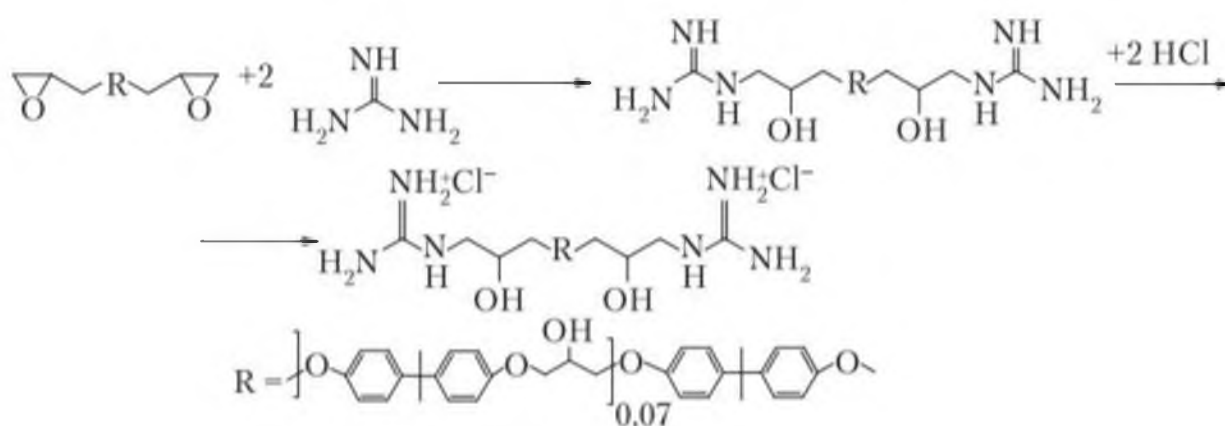


Рис. 2.1. Схема синтезу протонної катіонної ОІР

Особливістю даного синтезу є попереднє перведення гуанідину з сольової форми в основну в розчині етанолу з видаленням утвореного хлориду натрію.

2.2.3. Методи дослідження будови отриманої олігомерної рідини

Будову синтезованої олігомерної рідини досліджували з використанням методів ІЧ, Н1 ЯМР і 13С ЯМР спектроскопії.

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопія) - розділ молекулярної оптичної спектроскопії, що вивчає спектри поглинання і відображення електромагнітного випромінювання в ІЧ-області, тобто в діапазоні довжин

хвиль від 10^{-6} до 10^{-3} м. Спектральні характеристики (положення максимумів смуг, їх полушірина, інтенсивність) індивідуальної молекули залежать від мас складових її атомів, будови, особливостей міжкатомних сил, розподілу заряду і ін. Тому ІЧ спектри відрізняються високим рівнем індивідуальності, що і визначає їх цінність при ідентифікації і вивченні будови сполук (особливо органічних). Переважно застосовується спектроскопія у середньому ІЧ-діапазоні, тобто від 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} (від 2,5 мкм до 25 мкм). У цій області коливання функціональних груп реєструються в спектрі як смуги поглинання. Досить насичена та інформативна частина спектру в області хвильових чисел менше 1500 см^{-1} . Її ще називають «область відбитків пальців». В цьому діапазоні найбільш чітко характеризується молекула, яка досліджується.

Для отримання ІЧ-спектрів синтезованої олігомерної рідини аналіз проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FT-IR, США.

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу – вид спектроскопії, яка реєструє переходи між магнітними енергетичними рівнями атомних ядер, викликані радіочастотним випромінюванням. Тільки ядра зі квантовим числом I , відмінним від «0», можуть викликати сигнал ЯМР, або бути активними в ЯМР. Спектроскопія ЯМР використовується для реєстрації сигналів даних ядер. Найбільшого поширення в дослідженні органічних речовин має спектроскопія протонного магнітного резонансу (ПМР, ЯМР ^1H) і ЯМР на ядрах ізотопу ^{13}C (ЯМР ^{13}C).

Для отримання ЯМР спектрів

2.2.4. Методика просочування іонними рідинами полісульфонових мембран

Для просочування мембрани ОІР використовували водний розчин гуанідинійвмісної іонної рідини концентрацією 1-3 % (мас) з етанолом. Полісульфонові мембрани з активованою поверхнею занурювали в розчин гуанідинійвмісної іонної рідини при кімнатній температурі та витримували

впродовж 1 – 24 годин, після чого висушували в сушильній шафі за 40 °С. Потім визначали кількість іонної рідини просоченої крізь полісульфонову мембрану гравіметрично шляхом вимірювання ваги мембрани перед і після занурення в суміші етанол / іонна рідина.

2.2.5. Методика визначення протонної провідності

Метод діелектричної релаксаційної спектроскопії є частиною імпедансної спектроскопії. В даний час метод імпедансної спектроскопії (спектроскопія електрохімічного імпедансу, СЕІ) набув особливого значення в галузі досліджень електрохімічних процесів. Зважаючи на свою доступності, а також високорозвиненого технічного і програмного забезпечення імпедансна спектроскопія застосовується як робочий інструмент для отримання унікальної інформації як про властивості системи, що вивчається, так і про механізм процесів, що протікають в ній.

Важливим є те, що прикладене електричне поле є деякою певною функцією часу (наприклад, гармонійної). Електричний відгук системи буде обумовлений суперпозицією мікроскопічних процесів переносу заряду, що призводять в процесі вимірювань до вимірюваного макроскопічного відгуку матеріалу (що протікає через систему ток) на прикладену різницю потенціалів. Процеси переносу зарядів включають в себе транспорт електронів або іонів через обсяг провідників, перенесення зарядів через кордони розділу, процеси заряджання кордонів розділу і т.д. Крім того, повинні прийматися до уваги електрохімічні реакції на кордонах розділу або в обсязі. При цьому потік заряджених частинок (струм) залежить від провідникові об'ємних частин провідників, від опору (в загальному випадку неоміческого) меж розділу і швидкості перезарядження на кордонах ділянок з різним типом носіїв зарядів (наприклад, електрод-електроліт).

Іонну провідність визначали методом діелектричної релаксаційної спектроскопії в температурному інтервалі 20-120°C з використанням

діелектричного спектрометра на основі моста змінного струму з двохелектродною коміркою з нержавіючої сталі. Частотний діапазон вимірювань становив 0,1-100 кГц. Перед початком дослідження зразки прогрівали до 100° С протягом 30 хв в струмі сухого азоту для видалення вологи, сорбованої з повітря.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Характеристика синтезованої олігомерної іонної рідини

Синтезована ОІР є дифільною сполукою з алкілароматичною ефірною гідрофобною складовою, містить гідроксильні групи, кінцеві гуанідинові фрагменти і є реакційно здатною протонною катіонною ОІР.

Середня молекулярна маса синтезованої ОІР становить 516 г/моль і близька до розрахованої (556 г / моль). Це вказує на відсутність реакції росту ланцюга в обраних умовах проведення реакції. Значення коефіцієнта полідисперсності синтезованої ОІР становить 1,06 і свідчить про вузький молекулярно-масовий розподіл. За результатами диференціальної скануючої калориметрії синтезована ОІР є аморфною сполукою з температурою склування 70 °С. Температура втрати маси зразка 10% становить при 185°C.

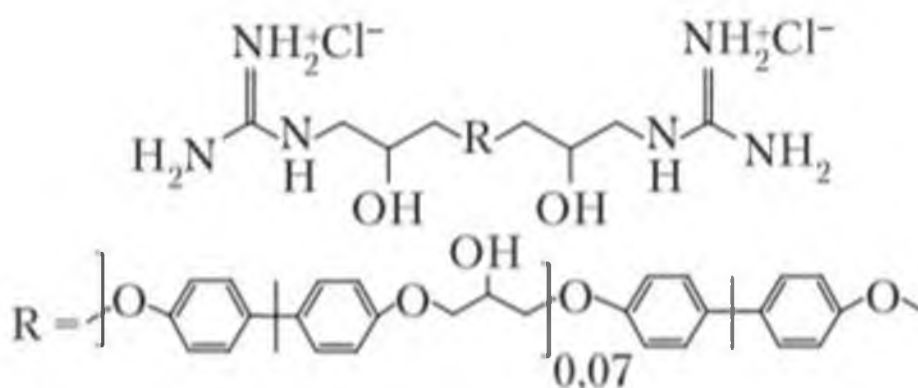


Рис. 3.1. Будова ланки синтезованої протонної катіонної ОІР

3.2. Встановлення будови отриманої ОІР

Будова ОІР охарактеризована методами ІЧ, ¹Н ЯМР і ¹³С ЯМР спектроскопії. В ІЧ спектрі ОІР (рис. 3.2) в області 3200-3550 см⁻¹ присутні

смуги поглинання валентних коливань ОН і NH груп.

Присутність СН, -СН₂ і -СН₃ груп підтверджують відповідні смуги поглинання 2869 см⁻¹, 2926 см⁻¹, 2964 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням С-Н зв'язків, смуги деформаційних коливань цих зв'язків знаходяться в області 1460 см⁻¹.

Смуга поглинання валентних коливань С = N гуанідинових фрагментів і деформаційні коливання NH груп знаходяться в області 1640 см⁻¹. В діапазоні 1450-1650 см⁻¹ знаходяться смуги поглинання С = С зв'язків бензольного кільця. Смуги поглинання в інтервалі частот 1100-1300 см⁻¹ відповідають С-О-С зв'язків. У порівнянні з вихідними зникають смуги поглинання епоксидних груп в області 920 см⁻¹.

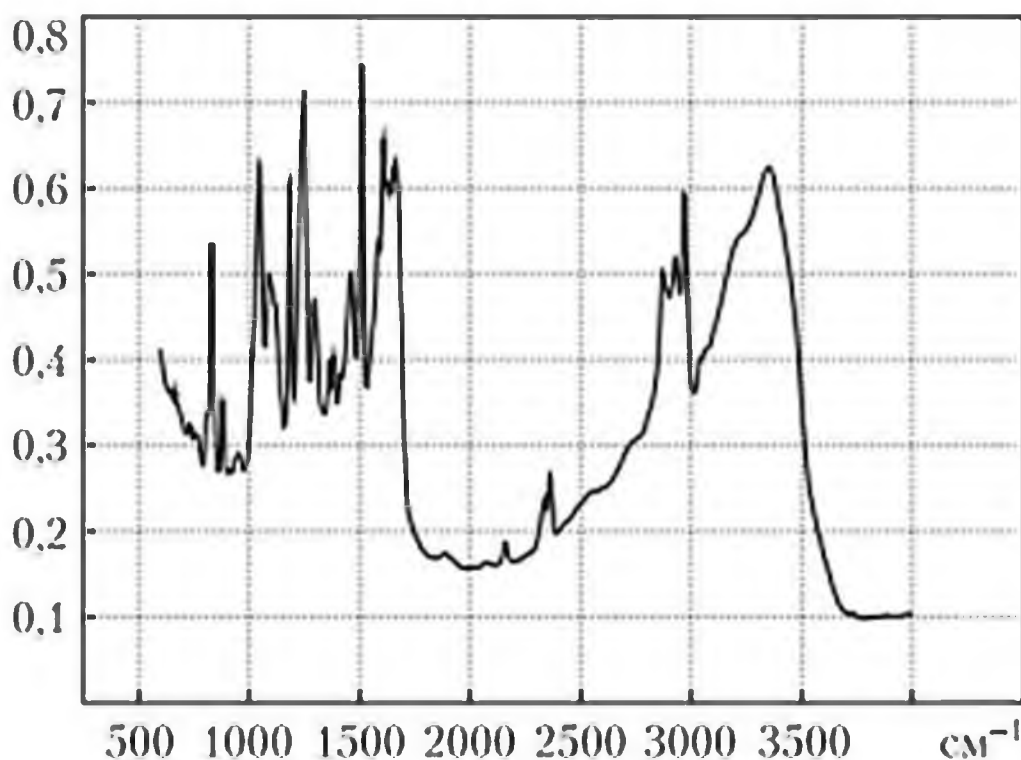


Рис. 3.2. ІЧ спектр гуанідиновмісної іонної рідини

В ¹H ЯМР спектрі ОІР (рис. 3.3.) присутні сигнали протонів при 2,73 м.д. NH-СН₂ групи і зникають сигнали протонів оксиранового циклу. В спектрі

присутні також сигнали протонів при 1,72 м.д. (Т, 3Н, -CH₃ (a)), 2,73 м.д. -NH (NH-CH₂ (c)), 2,58 м.д. -CH₂ (CH₂CHOH (b)), 3,58 м.д. -ОН (CH-ОН (d)), 3,96 м.д. -CH (CH-ОН (e)), 6,8 і 7,2 М.Д. -CH (f) ароматичного бензольного кільця, 8,4 і 8,6 М.Д. -NH (NH₂ групи (g)).

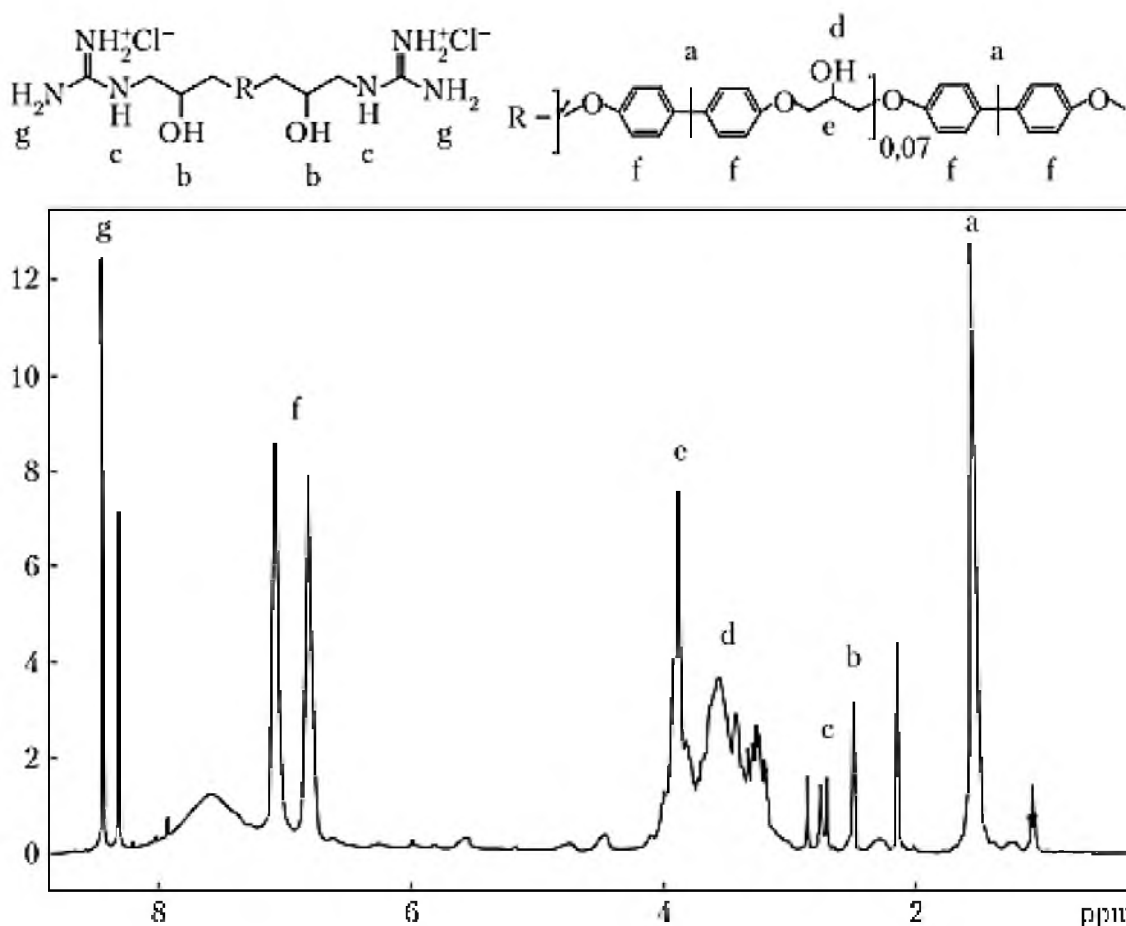


Рис. 3.3. ¹H ЯМР спектр гуанідиновмісної іонної рідини

В ¹³C ЯМР спектрі даної ОІР присутні сигнали 30,9 М.Д. (-CH₃ (j)), 42,2 М.Д. (-C (CH₃)₂, CH (NH-CH₂CHOH) (i)), 68,8 М.Д. (CH (CHOH) (h)), 73,5 М.Д. (-CH₂ (O-CH₂CHOH) (h)), 114,9 і 127,1 М.Д. (CH ароматичного кільця (f) і (e)), 156 М.Д. (CH-O ароматичного кільця (c)), 160 М.Д. (-C = N (b)) (рис. 3.4).

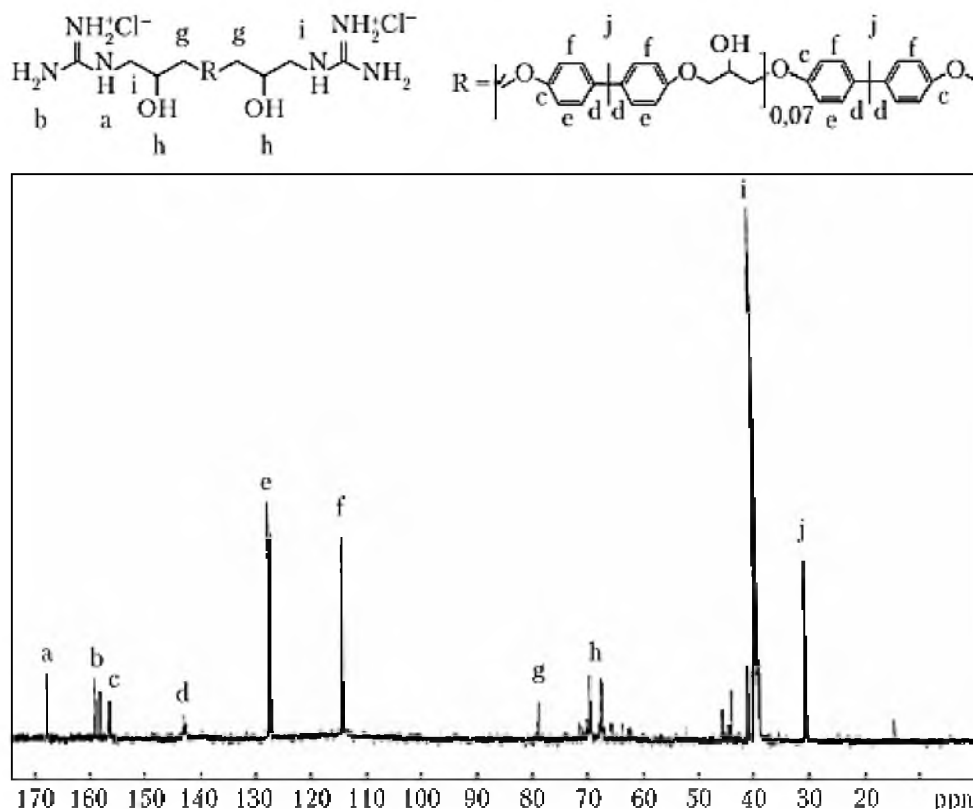


Рис. 3.4. ^{13}C ЯМР спектр гуанідиновмісної іонної рідини

3.3. Визначення залежності протонпровідності гуанідинійвмісної ОІР від температури.

Завдяки високій основності гуанідину, на мембрані утворюються гуанідинієві фрагменти, що мають більш високий ступінь іонності. В цьому плані вони представляють інтерес як протонпровідні електроліти з безводним механізмом провідності.

Як видно з рис. 3.5, провідність синтезованої йонної рідини при нагріванні різко зростає і досягає плато за 120°C . За цим показником синтезована ОІР перевищує провідність олігоетиленоксидних ОІР з кінцевими гетероциклічними і третинними амінними групами. Варто відзначити, що крім відмінності в ступені іонності іонних груп порівнювані сполуки значно відрізняються за температурою склування, яка для олігоетиленоксидних ОІР лежить в області негативних температур.

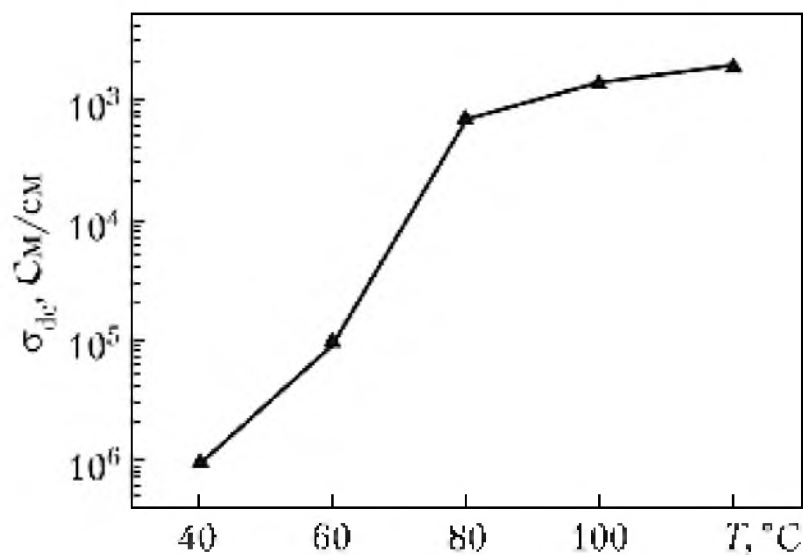


Рис.3.5. Залежність провідності гуанідинійвмісткої ОІР від температури

3.4. Визначення залежності протонпровідності композиційної мембрани від температури.

Досліджено температурну залежність протонної провідності композитної мембрани на основі полісульфон/ОІР з вмістом ОІР 10% мас. (рис. 3.6.).

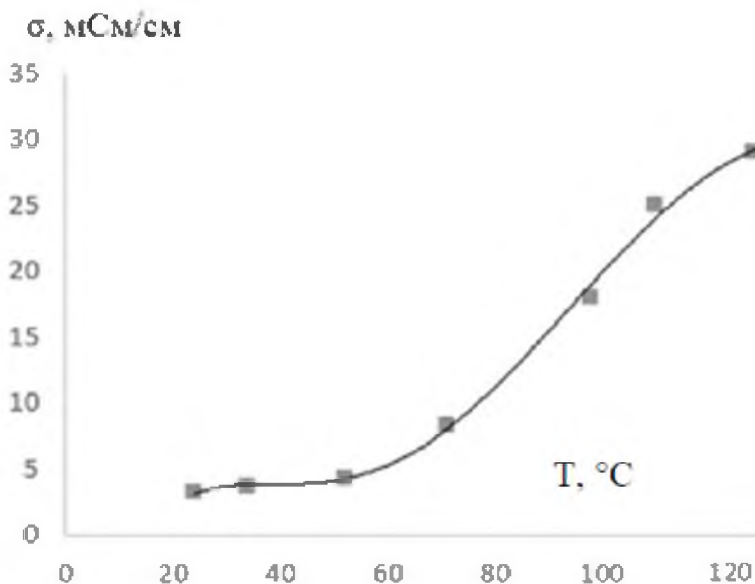


Рис.3.6. Залежність протонної провідності композитної мембрани на основі полісульфон/ОІР з вмістом ОІР 10% мас.

Поведінка поверхневої провідності мембрани при зростанні температури відрізняється в областях низьких і високих температур. За низьких температур провідність мембрани плавно зростає за кімнатної температури і вологості до 70°C. Надалі, мабуть, внаслідок втрати вільної води плівкою, і наступним зростанням температури залежність стає більш вираженою, досягаючи температури 120°C залежність виходить на плато.

ВИСНОВКИ

1. Відпрацьовано методику отримання композитних мембран на основі полісульфону методом інверсії фаз.
2. Синтезовано олігомерні іонні рідини на основі гуанідинового олігомеру. Отримана ОІР є дифільною сполукою з алкілароматичною ефірною гідрофобною складовою, містить гідроксильні групи, кінцеві гуанідинові фрагменти і є реакційно здатною протонною катіонною ОІР.
3. Підтверджено будову синтезованої олігомерної рідини методами ІЧ та ^1H і ^{13}C ЯМР. В ІЧ спектрі ОІР в області $3200\text{-}3550\text{ см}^{-1}$ присутні смуги поглинання валентних коливань ОН і NH груп. Смуга поглинання валентних коливань $\text{C} = \text{N}$ гуанідинових фрагментів і деформаційні коливання NH груп знаходяться в області 1640 см^{-1} . В діапазоні $1450\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ знаходяться смуги поглинання $\text{C} = \text{C}$ зв'язків бензольного кільця. Смуги поглинання в інтервалі частот $1100\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ відповідають C-O-C зв'язку. У порівнянні з початковими зникають смуги поглинання епоксидних груп в області 920 см^{-1} .
 В ^1H ЯМР спектрі ОІР (присутні сигнали протонів при 2,73 м.д. NH-CH_2 групи і зникають сигнали протонів оксиранового циклу. В спектрі присутні також сигнали протонів при 1,72 м.д. (T, 3H, $-\text{CH}_3$ (a)), 2,73 м.д. $-\text{NH}$ (NH-CH_2 (c)), 2,58 м.д. $-\text{CH}_2$ (CH_2CHOH (b)), 3,58 м.д. $-\text{OH}$ (CH-OH (d)), 3,96 м.д. $-\text{CH}$ (CH-OH (e)), 6,8 і 7,2 М.д. $-\text{CH}$ (f) ароматичного бензольного кільця, 8,4 і 8,6 М.д. $-\text{NH}$ (NH_2 групи (f)). В ^{13}C ЯМР спектрі даної ОІР присутні сигнали 30,9 М.д. ($-\text{CH}_3$ (j)), 42,2 М.д. ($-\text{C}$ (CH_3)₂, CH ($\text{NH-CH}_2\text{CHOH}$) (i)), 68,8 М.д. (CH (CHOH) (h)), 73,5 М.д. ($-\text{CH}_2$ ($\text{O-CH}_2\text{CHOH}$) (h)), 114,9 і 127,1 М.д. (CH ароматичного кільця (f) і (e)), 156 М.д. (CH-O ароматичного кільця (c)), 160 М.д. ($-\text{C} = \text{N}$ (b)).
4. Досліджено провідність синтезованої ОІР та одержаної композиційної мембрани і встановлено збільшення протонної провідності при нагріванні. При чому величина провідності різко зростає і досягає максимуму за температури

120°C. За цим показником синтезована ОІР перевищує провідність олігоетиленоксидних ОІР з кінцевими гетероциклічними і третинними амінними групами. Синтезована ОІР та просочена нею мембрана становить інтерес як електроліт з безводним механізмом провідності.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Yan X. Empirical Study on Environmental Pollution effect of FDI / X. Yan // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021/ - Vol.1732. – P.012102.
2. Pan M. A review of membranes in proton exchange membrane fuel cells: Transport phenomena, performance and durability / M. Pan, C. Pan, C. Li, J. Zhao // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 141. – P. 110771; doi.org/10.1016/j.rser.2021.110771
3. Quartarone E. Polymer and Composite Membranes for Proton-Conducting, High-Temperature Fuel Cells: A Critical Review / E. Quartarone, S. Angioni, P. Mustarelli // *Materials*. – 2017. – Vol.10(7). – P.687; doi.org/10.3390/ma10070687.
4. Rogalsky S. New polymer electrolyte membrane for medium-temperature fuel cell applications based on cross-linked polyimide Matrimid and hydrophobic protic ionic liquid / [S. Rogalsky, J.-F. Bardeau, S. Makhno, O. Tarasyuk, N. Babkina *et al.*] // *Mat. today Chemistry*. – 2021. – Vol. 20. – P.100453; doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100453.
5. Landsman M.R. Water Treatment: Are Membranes the Panacea? / M.R. Landsman, R. Sujanani, S.H. Brodfuehrer, C. M. Cooper, A. G. Darr *et al.*] // *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. – 2020. – Vol.11(1). – P.559-585; doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-111919-091940.
6. Sun C. Hybrid inorganic-organic proton-conducting membranes based on SPEEK doped with WO₃ nanoparticles for application in vanadium redox flow batteries / [C. Sun, E. Negro, K. Vezzù, G. Pagot, G. Cavinato *et al.*] // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol.309. – P.311-325; doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.056.
7. Sutradhar S.C. "Improved proton conductive membranes from poly(phenylenebenzophenone)s with pendant sulfonyl imide acid groups for fuel cells" / [S.C. Sutradhar, M.M. Rahman, F. Ahmed, T. Ryu, J. Lei, *et al.*] // *Journal of Power Sources*. – 2019. – Vol. 442. – P.227-233; doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227233.

8. Rosli R.E. A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system / R.E.Rosli, A.B.Sulong, W.R.W.Daud, M.A.Zulkifley, T.Husaini *et al.*] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol.42(14). – P.9293-9314; doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.211

9. Friess K. A Review on Ionic Liquid Gas Separation Membranes / [K. Friess, P. Izák, M. Kárászová, M. Pasichnyk, M. Lanč, *et.al.*] // Membranes. – 2021. – Vol.11(2). – P.97; <https://doi.org/10.3390/membranes11020097>.

10. Costa C.M. Polymers for advanced lithium-ion batteries: State of the art and future needs on polymers for the different battery components / C.M.Costa, E.Lizundia, S.Lanceros-Méndez // Progress in Energy and Combustion Science. – 2020. – Vol.79. – P.100846; doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100846.

11. Yusuf A. A review of emerging trends in membrane science and technology for sustainable water treatment / [A. Yusuf, A. Sodiq, A. Giwa, J. Eke, Oluwadamilola Pikuda, *et.al.*] // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol.266. – P.121867; doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121867

12. Nasir A.M. Micro and Nano Technologies - Chapter 3 - Synthesis route for the fabrication of nanocomposite membranes / A.M. Nasir, P.S. Goh, A.F. Ismail // Nanocomposite Membranes for Water and Gas Separation. – 2020. – P.68-89; doi.org/10.1016/B978-0-12-816710-6.00003-1.

13. Delavar M. Fabrication of polycarbonate mixed matrix membranes containing hydrous manganese oxide and alumina nanoparticles for heavy metal decontamination: characterization and comparative study / M. Delavar, G. Bakeri, M. Hosseini. // Chemical Engineering Research and Design Journal. – 2017. – Vol.120. – P. 240–253; doi.org/10.1016/j.cherd.2017.02.029.

14. Wan A. I. Enhanced desalination of polyamide thin film nanocomposite incorporated with acid treated multiwalled carbon nanotube-titania nanotube hybrid / [A. I. Wan, P. S. Goh, W. Lau, *et al.*] // Desalination. – 2017. – Vol.409. – P. 163-170; [doi:10.1016/j.desal.2017.01.029](https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.01.029)

15. Kahrs C. Membrane formation via non-solvent induced phase separation using sustainable solvents: A comparative study / C. Kahrs, J. Schwellenbach //

Polymer. – 2020. – Vol.186. – P.122071; doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122071.

16. Ismail N. Investigating the potential of membranes formed by the vapor induced phase separation process / [N. Ismail, A.Venault, J.P. Mikkola, D. Bouyer, E. Drioli, et.al.] // Journal of Membrane Science. – 2020. – Vol.597. – P.117601; doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117601.

17. Li J. Metal-organic framework membranes for wastewater treatment and water regeneration / J. Li, H. Wang, X. Yuan, J. Zhang, J.W. Chew // Coordination Chemistry Reviews. – 2020. – Vol.404. – P. 213116; doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213116.

18. Zhu W. Mixed matrix membrane containing metal oxide nanosheets for efficient CO₂ separation / W. Zhu, F. Liu, M. Gou, R. Guoi, X. Li // Green Chemical Engineering. – 2021. – Vol.2(1). – P. 132-143; doi.org/10.1016/j.gce.2020.11.009.

19. Catalytic membrane-based oxidation-filtration systems for organic wastewater purification: A review / [N. Li, X. Lu, M. He, X. Duan, B.Yan, et.al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Vol.414. – P.125478; doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125478.

19. Chen H. Functionalized electrospun nanofiber membranes for water treatment: A review / H. Chen, M. Huang, Y. Liu, L. Meng, M. Ma // Science of The Total Environment. – 2020. Vol.739. – P.139944; doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139944.

20. Liu G. Composite membranes from quaternized chitosan reinforced with surface-functionalized PVDF electrospun nanofibers for alkaline direct methanol fuel cells / [G. Liu, W.-C.Tsen, S.-C. Jang, F. Hu, F. Zhong, et.al.] // Journal of Membrane Science. – 2020. – Vol. 611. – P.118242; doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118242.

21. Subramaniam M. N. Hydrophilic hollow fiber PVDF ultrafiltration membrane incorporated with titanate nanotubes for decolourization of aerobically-treated palm oil mill effluent / M. N. Subramaniam, P. S. Goh, W. J. Lau. // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol.316. – P. 101–110.

22. Nasir A. M. Synthesis route for the fabrication of nanocomposite

membranes / A. M. Nasir, P. S. Goh. // *Nanocomposite membranes for water and gas separation*. – 2020. – C. 77.

23. Zuhairun A. K. Production of mixed matrix hollow fiber membrane for CO₂/CH₄ separation / A. K. Zuhairun, B. C. Ng, A. F. Ismail. // *Separation and Purification Technology Journal*. – 2014. – Vol. 137. – P. 1–12.

24. Van Goethem V. The role of MOFs in thin-film nanocomposite (TFN) membranes / V. Van Goethem, R. Verbeke, M. Pfaender. // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol.563. – P. 938–948.

25. Kabashima K. Linking air pollution to atopic dermatitis, / K. Kabashima, A. Otsuka, T. Nomura. // *Nature Immunology*. – 2016. – Vol.18. – P. 5.

26. Lu F. Nanomaterials for removal of toxic elements from water / F. Lu, D. Astruc. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2018. – Vol.356. – P. 147–164.

27. Sun X. Ionic liquids-based extraction: a promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle / X. Sun, H. Luo, S. Dai. // *Chemical Reviews*. – 2011. – Vol.112. – P. 2100–2128.

28. Cevasco G. Are ionic liquids a proper solution to current environmental challenges? / G. Cevasco, C. Chiappe. // *Green Chemistry*. – 2014. – Vol.16. – C. 2375–2385.

29. Han D. Application of ionic liquid in liquid phase microextraction technology / D. Han, B. Tang, Y. Ri Lee. // *Journal of Separation Science*. – 2012. – Vol.35. – P. 2949–2961.

30. Frankenfeld J. Liquid membrane systems, in: *Ion Exchange Pollution Control* / J. Frankenfeld, N. Li. // CRC Press. – 2018. – P. 163–172.

31. Belafi-Bako' K. Separation of gases using membranes containing ionic Liquids / K. Belafi-Bako', N. Nemestóthy, P. Bakonyi. – Amsterdam: Elsevier, 2014.

32. Tasaki K. *Membrane Sci* / K. Tasaki, R. DeSousa, H. Wang e.a. J. – 2006. Vol. 281. – P. 570-580.

33. Korniyenko Y. Mathematical simulation of fouled modules regeneration / Y. Korniyenko, S.Gulienko, VM.Lialka // *Ukrainian Food Journal*. – 2015. –

Volume 4 – P. 481–493.

34. Wibisono Y. Biofouling removal in spiral-wound nanofiltration elements using two-phase flow cleaning / Y. Wibisono, K. E. Obied, E.R. Cornelissen, A.J.B. Kemperman, K. Nijmeijer // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 475. – P. 131- 146.

35. Rasheed T. Surfactants-based remediation as an effective approach for removal of environmental pollutants—A review / T. Rasheed, S. Shafi, M. Bilal, T. Hussain, F. Sher // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – Vol.318. – P.113960; doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113960.

36. Ferrofluids-based microextraction systems to process organic and inorganic targets: The state-of-the-art advances and applications / R. Nayebi, F. Shemirani // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2021. – Vol.138. – P.116232; doi.org/10.1016/j.trac.2021.116232.

37. Khan A.S. Ionic liquids and deep eutectic solvents for the recovery of phenolic compounds: effect of ionic liquids structure and process parameter / A. S. Khan, T. H. Ibrahim, N. A. Jabbar, M. I. Khamis, P. Nancarrow, F. S.Mjalli // *RSC Adv*. – 2021. – Vol.11. – P.12398-12422; DOI: 10.1039/D0RA10560K.

38. Kohlova M. Doping Polysulfone Membrane with Alpha-Tocopherol and Alpha-Lipoic Acid for Suppressing Oxidative Stress Induced by Hemodialysis Treatment / M. Kohlová, S. Rocha, C. G. Amorim, A. de N. Araújo, A. Santos-Silva // *Macromolecular biosciens*. – 2020. – Vol.20(7). – P.2000046; doi.org/10.1002/mabi.202000046.

39. Qi X. Resveratrol as a plant type antioxidant modifier for polysulfone membranes to improve hemodialysis-induced oxidative stress / [X. Qi, N. Yang, Y. Luo, X. Jia, J. Zhao, et.al.] // *Materials Science and Engineering: C*. – 2021. – Vol.123. – P.111953; doi.org/10.1016/j.msec.2021.111953.

40. Coto M. Development and assessment of photo-catalytic membranes for water purification using solar radiation / M. Coto, S. C. Troughton, J. Duan, R. V. Kumar, T. W. Clyne // *Applied Surface Sci*. – 2018. – Vol.433. – P. 101-107.

41. Гембицкий П.А. Полимерный биоцидный препарат

полигексаметиленгуанидин / Гембицкий П.А., Воинцева И.И. – Запорожье: Полиграф, 1998. – 44 с.

42. Kaiser V. Membranes from polysulphone/ N,N-dimethylacetamide/Water system; structure and water flux / V. Kaiser, C. Stropni // *Acta Chim. Slov.* - 2000. – Vol. 47. – P. 205-213.

43. Asadollahi M. Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: a review / M. Asadollahi, D. Bastani, S.A. Musavi // *Desalination.*– 2017. – Vol. 420. P. 330–383.

44. She Q. Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: a review / Q. She, R. Wang , A.G. Fane, C.Y. Tang // *J Memb Sci.*– 2016. – Vol. 499. P. 201–233.

45. Jiang S. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies / S. Jiang, Y. Li, B.P. Ladewig // *Sci Total Environ.*– 2017. – Vol. 595. P. 567–583.

46. Amirilargani M. Surface modification methods of organic solvent nanofiltration membranes / M. Amirilargani, M. Sadrzadeh, E.J. Sudholter // *Chem.Eng J.*– 2016.– Vol. 289. P. 562–582.

47. Shamsabadi A.A. Separation of hydrogen from methane by asymmetric PEI membranes / A.A. Shamsabadi, A. Kargari, M.B. Babaheidari, S. Laki. // *J. Ind. Eng. Chem.*, – 2013. – Vol. 19. - P. 1680-1688.

48. H. Tang. Synthesis of urea oligomers and their antibacterial activity./ H. Tang, Robert J. Doerksen, Gregory N. // *Tew Chem. Commun.* – 2005. – Vol. 217 (22). - P.1537-1539.

49. Karuppasamy K. Bio-inspired proton conducting phytigel derived zwitterionic complex membranes for fuel cells / [K. Karuppasamy, D.Vikraman, K.W. Jang, S.Ravi, W. H. Tanveer, et.al.] // *Int.J.Energy Research*, Online Version of Record before inclusion in an issue; doi.org/10.1002/er.5386.

50. Y.-Q. Wang et al. Generation of anti-biofouling ultrafiltration membrane surface by blending novel branched amphiphilic polymers with polyethersulfone // *J.*

Membr. Sci. – 2006. – Vol. 286(1-2). – P. 228–236.