

УДК 544.6.018.462.42:537.311.31:621.352.6

МЕХАНИЗМЫ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ВЫСОКОИЗБИРАТЕЛЬНЫХ МЕМБРАНАХ С ГРАНУЛИРОВАННЫМ ДОНОРОМ

И. Ю. Прохоров[✉]

Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина»
83114, Донецк, ул. Розы Люксембург, 72

[✉] E-mail: iprokh@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.17 г.

Представлен анализ экспериментальных данных по протонной проводимости и проницаемости мембран на основе поливинилового спирта, модифицированных протонированными наночастицами монтмориллонита в диспергированном или гранулированном состоянии. Анализ избирательности с позиций плотности носителей в уравнении Нернста–Эйнштейна удовлетворительно объясняет свойства мембран с изолированными наночастицами донора, но не описывает поведение электролитов с гранулированным донором. Ионная проводимость таких электролитов количественно и качественно соответствует модели переноса заряда между сферическими гранулами с высокой собственной ионной проводимостью на участке перед порогом физической перколяции.

Ключевые слова: полимерно-композитные мембраны, протонный донор, ионная проводимость, проницаемость, избирательность.

MECHANISMS OF PROTONIC CONDUCTIVITY IN HIGHLY SELECTIVE MEMBRANES CONTAINING GRANULATED DONOR

Igor Yu. Prokhorov[✉], ORCID: 0000-0003-2552-2684, e-mail: iprokh@mail.ru

Federal State Institution “A. A. Galkin Donetsk Physical & Technical Institute”
72, R. Luxemburg Str., Donetsk, 83114

Received 10.09.17

Previously obtained experimental data on protonic conductivity and permeability of polyvinyl alcohol based membranes modified using the protonated montmorillonite nanoparticles in either granulated or degranulated condition are analyzed. Interpretation of the data in terms of charge carrier density using the Nernst–Einstein equation appears to be satisfactory only for membranes containing the isolated donor nanoparticles but rather unsatisfactory in the case of granulated donor. However, ionic conductivity of the last electrolytes can be both qualitatively and quantitatively described by the model of charge transfer between spherical granules possessing high intrinsic ionic conductivity in the pre-percolation range.

Key words: polyvinyl alcohol, nanocomposite membranes, protonic conductivity, permeability, selectivity.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-17-3-159-169

ВВЕДЕНИЕ

Современная «большая» энергетика, несмотря на уже заметные в ряде стран трудности с поступлением разных видов ископаемого топлива от угля до урана, неохотно и только за счёт государственной поддержки внедряет «зелёные тари-

фы» и подключает к сетям возобновляемые источники, прежде всего, ветрогенераторы и солнечные батареи [1, 2]. Причина этого очевидна – внесение неконтролируемых погодных колебаний в электрические сети при сравнительно небольшом вкладе в генерацию, не решающем никаких проблем. Максимальный допустимый теоретический

вклад возобновляемых источников, например, в Российской Федерации, составляет лишь 25% [2].

Тем не менее в мировой энергетике планируется переход на 100% возобновляемых источников примерно к 2050 г. [3]. Предполагаются следующие основные механизмы компенсации непостоянной электрической генерации: на сезонном уровне – гидроаккумулирующие станции (ГАЭС), в суточном масштабе – аккумуляторы, в других масштабах – водород. Следовательно, вся поддающаяся прогнозированию на современном уровне технологии энергетика постуглеродного периода определяется возможностями хранения энергии в промышленных масштабах.

Однако ГАЭС требуют особых горно-гидрологических условий и возможны далеко не во всех регионах. Что касается аккумуляторных батарей, то разработки наиболее перспективных натрий-серных систем с твёрдым керамическим электролитом на основе бета-глинозёма были приостановлены после взрыва районной аккумуляторной станции производства компании NGK Insulators при ТЭС Цукуба (Япония) в 2011 г. [4], а ведущиеся в последние годы работы по созданию промышленных литий-ионных батарей [5] обходятся слишком дорого и также не застрахованы от взрывов и возгорания.

Водородная энергетика в связи с крайним неудобством хранения водорода ввиду его лёгкости, низкой сжимаемости и взрывоопасности в последние годы сближается с метанольной. Доказательством жизнеспособности данного направления служит многолетняя успешная деятельность завода по производству «зелёного» метанола из выбрасываемого в атмосферу углекислого газа и воды за счёт энергии альтернативных источников, принадлежащего исландской компании Carbon Recycling International Inc. (CRI) [6]. В этом направлении ведёт свои разработки и немецкая корпорация Siemens [6, 7].

Следует, однако, отметить, что синтез различных видов органического топлива из CO_2 и водорода, получаемого обычным электролизом, не полностью свободен от главного недостатка водородной энергетики – необходимости хранения водорода, хотя и непродолжительное время, в пределах производственного цикла. Поэтому Siemens разрабатывает также технологии мембранного электролиза, позволяющие соединить все стадии синтеза в одном процессе и тем самым избежать упомянутого недостатка.

Однако электролиз с использованием коммерческих перфторированных мембран типа Nafion возможен только в разбавленных растворах метанола из-за высокой проницаемости таких мембран. Оставляющая желать лучшего избирательность коммерческих мембран предопределяет также такие характеристики метанольных ячеек, как опасность отравления, низкий КПД использования топлива и срок службы в плане отравления катализатора, высокий удельный вес топливной смеси. Поэтому вопрос о создании новых протонпроводящих материалов с высокой избирательностью приобретает всё большую актуальность.

В предыдущей работе [8] была продемонстрирована возможность создания мембран на основе поливинилового спирта (ПВС) с протонным донором в виде модифицированного монтмориллонита (H^+ -ММТ) в гранулированном состоянии, обладающих рекордной избирательностью на уровне $10^5 \text{ См}\cdot\text{с}/\text{см}^3$, что объяснялось дополнительным допированием матрицы кислотой, физически связанной внутри гранул.

В данной статье показано, что такое объяснение не является вполне удовлетворительным ни качественно, ни количественно, и предложена модель переноса заряда между гранулами вблизи порога перколяции с учётом поляризации гранул в приложенном электрическом поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Ионная проводимость, проницаемость и избирательность

Мембраны на основе поливинилового спирта, модифицированные протонированными наночастицами монтмориллонита в диспергированном или гранулированном состоянии, были получены методом шликерного литья из разбавленных водных растворов и спиртово-боратного сшивания. Основным результатом по избирательности, которая в случае мембран с гранулированным донором достигает 10^5 См·с/см³, что на порядок выше избирательности классических электролитов на основе ПВС и почти на два порядка выше избирательности классических перфторированных материалов, дублирован на рис. 1. Все полученные данные в численном виде даны в таблице.

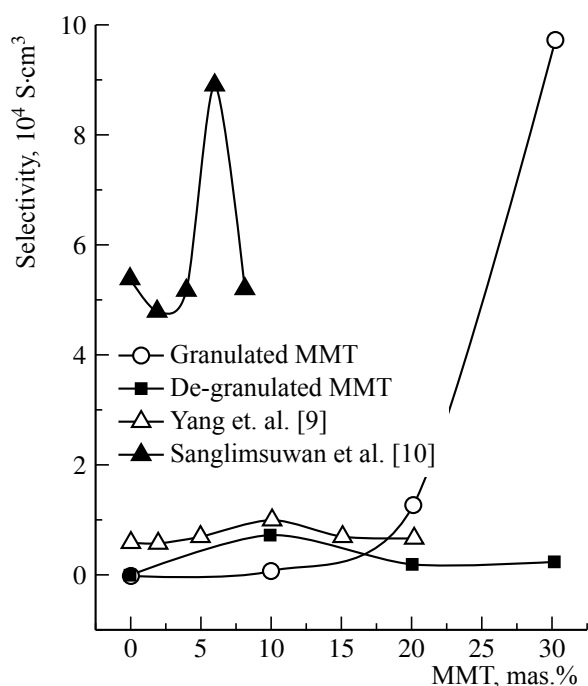


Рис. 1. Избирательность композитных плёнок ПВС+Н⁺-ММТ с гранулированным и диспергированным донором в сравнении с литературными данными [9, 10]

Fig. 1. Selectivity of composite films PVA+H⁺-MMT containing granulated or de-granulated donor compared with literature data [9, 10]

Ионная проводимость, проницаемость и избирательность мембран из кристаллического ПВС с диспергированным или гранулированным донором

Ionic conductivity, permeability, and selectivity of crystalline PVA based membranes containing granulated or de-granulated donor

Параметры	Количество ММТ, мас. %			
	0	10	20	30
Диспергированный ММТ				
Проводимость, 10 ⁻³ См/см	0.0296	0.0444	0.156	0.556
Проницаемость, 10 ⁻⁸ см ² /с	9.41	0.59	7.62	20
Избирательность, 10 ⁴ См·с/см ³	0.03	0.75	0.2	0.28
Гранулированный ММТ				
Проводимость, 10 ⁻³ См/см	0.0296	0.156	2.27	4.12
Проницаемость, 10 ⁻⁸ см ² /с	9.41	14.9	17.6	4.23
Избирательность, 10 ⁴ См·с/см ³	0.03	0.1	1.29	9.74

Плотность монтмориллонита

Поскольку в настоящей работе впервые использован гранулированный донор, для оценок и расчётов необходимо знать его теоретическую плотность и плотность гранул, т. е. идеальную насыпную плотность. Справочные значения в этом случае ненадёжны, так как состав и свойства минералов могут меняться в широких пределах.

С этой целью сухой порошок ММТ в состоянии поставки был подвергнут холодному изостатическому прессованию при высоких давлениях. Плотность полученных прессовок измерялась методом гидростатического взвешивания в парафиновых оболочках. Результаты представлены на рис. 2. Для сравнения показаны также справочные плотности родственных минералов той же группы. Экспериментальные точки были с высокой точностью аппроксимированы одним из уравнений уплотнения, показанным на графике, которое даёт теоретиче-

скую плотность донора и плотность гранул 1706 и 1100 кг/м³ соответственно.

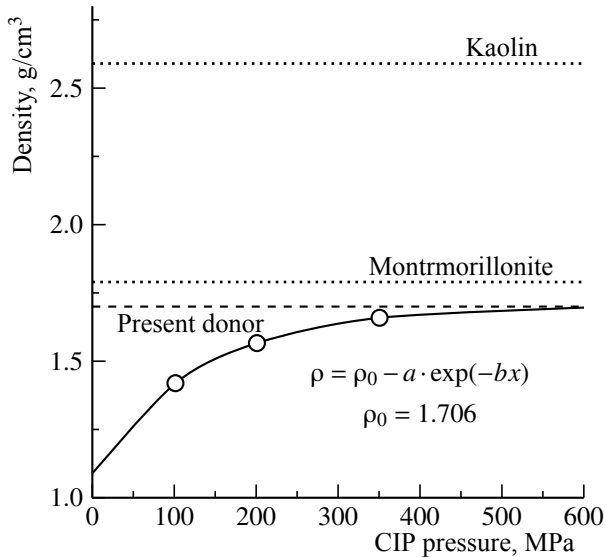


Рис. 2. Уплотнение сухого монтмориллонита как функция давления ХИП и справочные плотности других глинистых минералов

Fig. 2. Densification of dry montmorillonite as a function of CIP pressure and reference densities of some other clay minerals

ПРОТОННЫЕ ДОНОРЫ

Плотность носителей заряда

Для оценки влияния привнесённых донором носителей заряда целесообразно привести экспериментальные данные к плотности носителей заряда n . Для этого можно воспользоваться уравнением Нернста-Эйнштейна для ионных проводников в виде [11]:

$$\sigma = \frac{e^2 n D}{f k T}, \quad (1)$$

где σ – ионная проводимость, e – элементарный заряд иона, n – концентрация носителей заряда, D – коэффициент диффузии, f – фактор Хейвена, отражающий вклад носителей данного типа в диффузионный перенос.

В качестве коэффициента диффузии можно в первом приближении взять проницаемость Π . Такое приближение оправдано тем, что методика измерения проницаемости (см. [8]) практически не отличается от методики измерения коэффициента диффузии, и, следовательно, проницаемость можно рассматривать как коэффициент диффузии метанола в исследуемом материале. Разумеется, коэффициент диффузии ионов водорода будет несколько отличаться от экспериментальных значений проницаемости для метанола, но этим отличием можно пренебречь ввиду близких значений D для молекул близких размеров [11] при оценках изменений в несколько порядков.

В таком приближении и в предположении простого механизма диффузии, при котором фактор Хейвена $f = 1$, плотность носителей пропорциональна избирательности с постоянным множителем:

$$n \approx \frac{\sigma k T}{\Pi e^2} = \lambda \frac{k T}{e^2}, \quad (2)$$

где λ – избирательность.

Результаты такого пересчёта экспериментальных данных, приведённых на рис. 1, представлены на рис. 3. Видно, что плотность носителей меняется с содержанием протонного донора в пределах 4 порядков между 10^{19} и 10^{23} см⁻³.

Массовая эмиссия ионов

Это максимальный структурно-нечувствительный предел, в котором от размера частиц и структуры ничего не зависит, всё определяется только массой загруженного донора. Предполагается, что все молекулы ММТ, как на поверхности, так и в глубине частиц, протонированы и эмитируют по 2 иона H⁺.

В этом случае плотность носителей $n_1(x)$ как функцию содержания донора нетрудно записать в виде

$$n_1(x) = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{2x}{\frac{x}{\rho_{\text{ММТ}}} + \frac{1-x}{\rho_{\text{ПВС}}}}. \quad (3)$$

Здесь x – массовая доля ММТ в композите, $0 \leq x \leq 0.4$, $\mu = 78$ г/моль – молекулярная масса кремневой кислоты H₂SiO₃, в которую превращается донор в результате

протонирования, $\rho_{\text{ММТ}}$ и $\rho_{\text{ПВС}}$ – теоретические плотности донора и матрицы, равные 1706 и 1250 кг/м³ соответственно.

Рассчитанные по формуле (3) значения представлены верхней, пунктирной, линией на рис. 3.

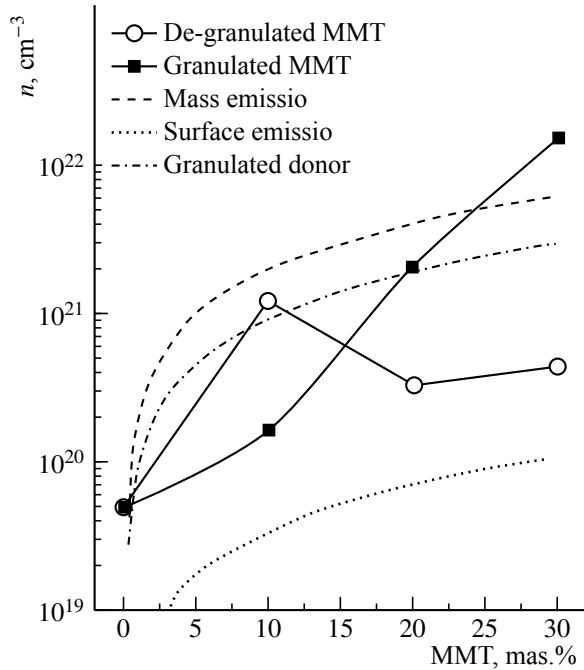


Рис. 3. Экспериментальная плотность носителей и расчётные пределы их эмиссии донором в различных предположениях о механизмах эмиссии

Fig. 3. Experimental data based estimations of charge carrier density and predicted ion emission limits in various assumptions about emission mechanisms

Поверхностная эмиссия ионов

Это более реалистичный случай, когда ионы эмитируются только молекулами на поверхности монофракционных сферических наночастиц, равномерно распределённых в матрице. Тем самым появляется структурный параметр d – диаметр частицы, определяющий удельную поверхность донора в 1 г композита $S_d(x) = 6x/\rho_{\text{ММТ}}d$.

Чтобы оценить число молекул на этой поверхности, введём молекулярный объём $v = \mu/\rho_{\text{ММТ}} = 0.076 \cdot 10^{-27}$ м³, молекулярный диаметр $\delta = (6v/\pi)^{1/3} = 0.526 \cdot 10^{-9}$ м и молекулярную поверхность $s = \pi\delta^2 = 0.869 \times 10^{-18}$ м² донора (в представлении шаро-

образной молекулы). Тогда плотность эмитируемых носителей $n_2(x)$ как функцию содержания донора и структурного параметра можно выразить следующим образом:

$$n_2(x) = \frac{24x}{\pi\delta^2 d \rho_{\text{ММТ}}} \cdot \frac{1}{\frac{x}{\rho_{\text{ММТ}}} + \frac{1-x}{\rho_{\text{ПВС}}}} \quad (4)$$

Сравнивая формулы (3) и (4), нетрудно заметить, что $n_2(x)$ меньше массового предела $n_1(x)$ на величину порядка d/δ . Иными словами, плотность привнесённых носителей стремится к нулю при укрупнении частиц до макроскопических размеров или к массовому пределу при измельчении частиц до молекулярных размеров.

Рассчитанные по формуле (4) значения представлены на рис. 3 нижней, точечной, линией.

Гранулированный донор

Наиболее реалистичный случай, когда наночастицы объединены в гранулы с достаточно высокой пористостью и проницаемостью. Как и в случае диспергированных частиц, роль донора играет их поверхность (см. уравнение (4)), но к эмитируемой ею плотности носителей добавляется постоянный массовый вклад, обусловленный заполняющей свободный объём гранул кислотой, которая использовалась для ионного обмена.

Если известна кажущаяся плотность гранул $\rho_{\text{Гр}}$, то занятый ими объём в 1 г композита составит $x/\rho_{\text{Гр}}$, а объём пор, занятый кислотой, будет равен $x(1 - \rho_{\text{Гр}}/\rho_{\text{ММТ}})/\rho_{\text{Гр}}$. Обозначим плотность кислоты $\rho_{\text{Кис}} = 1840$ кг/м³ (серная кислота), тогда суммарную плотность носителей можно записать в виде

$$n_3(x) = \frac{24x}{\pi\delta^2 d \rho_{\text{Гр}}} \cdot \frac{1}{\frac{x}{\rho_{\text{Гр}}} + \frac{1-x}{\rho_{\text{ПВС}}}} + \frac{2x}{\mu_{\text{Кис}}} \cdot \frac{\rho_{\text{Кис}}}{\rho_{\text{Гр}}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{Гр}}}{\rho_{\text{ММТ}}}\right) \cdot \frac{1}{\frac{x}{\rho_{\text{Гр}}} + \frac{1-x}{\rho_{\text{ПВС}}}} \quad (5)$$

Здесь $\mu_{\text{Кис}} = 162.7 \cdot 10^{-27}$ кг в случае H₂SO₄.

Отметим, что второе слагаемое, характеризующее массовый донор, в большинстве случаев будет много больше первого слагаемого, что позволяет пренебречь здесь поверхностной эмиссией. Рассчитанные по формуле (5) значения представлены на рис. 3 средней, штрихпунктирной, линией.

Обсуждение

Как следует из рис. 3, из трёх вышерассмотренных «донорских» механизмов только третий механизм (3) описывает экспериментальные данные, по крайней мере, с точностью до порядка. В применении к нанодонорам под «гранулами» следует, очевидно, понимать адсорбированные и интеркалированные слои с высокой кислотностью. Спад плотности носителей при высоких концентрациях частиц можно в этом случае объяснить объединением наночастиц в микрогранулы и уменьшением доли адсорбционных слоёв, хотя возможны и другие механизмы [12]. Однако в применении к гранулированным донорам формула (5) работает плохо как количественно, так и качественно.

Быстрый рост числа ионов при приближении к перколяционному пределу [13] можно объяснить аналогом туннелирования электронов через всё более узкие промежутки между частицами высокопроводящей фазы. Этот механизм и будет рассмотрен ниже.

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА МЕЖДУ ГРАНУЛАМИ

Когда концентрация донора в электролите низка, его частицы находятся далеко друг от друга и могут рассматриваться как изолированные. В таком состоянии проводимость материала будет, очевидно, слабо зависеть от содержания наполнителя, если не считать чисто донорского эффекта, т. е. обогащения матрицы избыточными носителями, который, как было показано выше, слишком слаб, чтобы объяснить полученные значения. Действительно, как бы-

ло показано в предыдущей работе [8], ионная проводимость исследуемого материала практически не зависит от содержания наполнителя при его значениях, меньших или равных 10 мас. %.

Но по мере уменьшения расстояния между частицами наполнителя в приложенном для измерения проводимости электрическом поле они могут вступать во взаимодействие, усиливающееся в дальнейшем вплоть до достижения перколяционного предела. (Один из возможных механизмов такого предперколяционного взаимодействия будет рассмотрен ниже.)

Сферический ионный проводник в электрическом поле

Как известно [14], металлический шар в однородном электрическом поле поляризуется. При этом на его поверхности возникают электрические заряды противоположных знаков, равные

$$Q = \pm 3\pi R^2 \varepsilon E_0, \quad (6)$$

и создающие дипольный момент, пропорциональный объёму шара:

$$p = 4\pi R^3 \varepsilon E_0, \quad (7)$$

где R – радиус шара, E_0 – напряжённость поля, ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды, в которой находится шар. Поскольку дипольный момент по определению равен произведению величины зарядов Q на расстояние между ними l , интегральное смещение положительных и отрицательных зарядов в металлическом шаре составляет

$$l = \frac{4}{3}R = \frac{2}{3}D \quad (8)$$

и не зависит ни от поля, ни от свойств шара и среды. Эта ситуация схематически представлена на рис. 4, а.

Следует отметить, что в металлическом шаре носители заряда – электроны при малых полях – не могут покинуть пределов шара ввиду высокой энергии выхода, и поэтому геометрия задачи при приложении

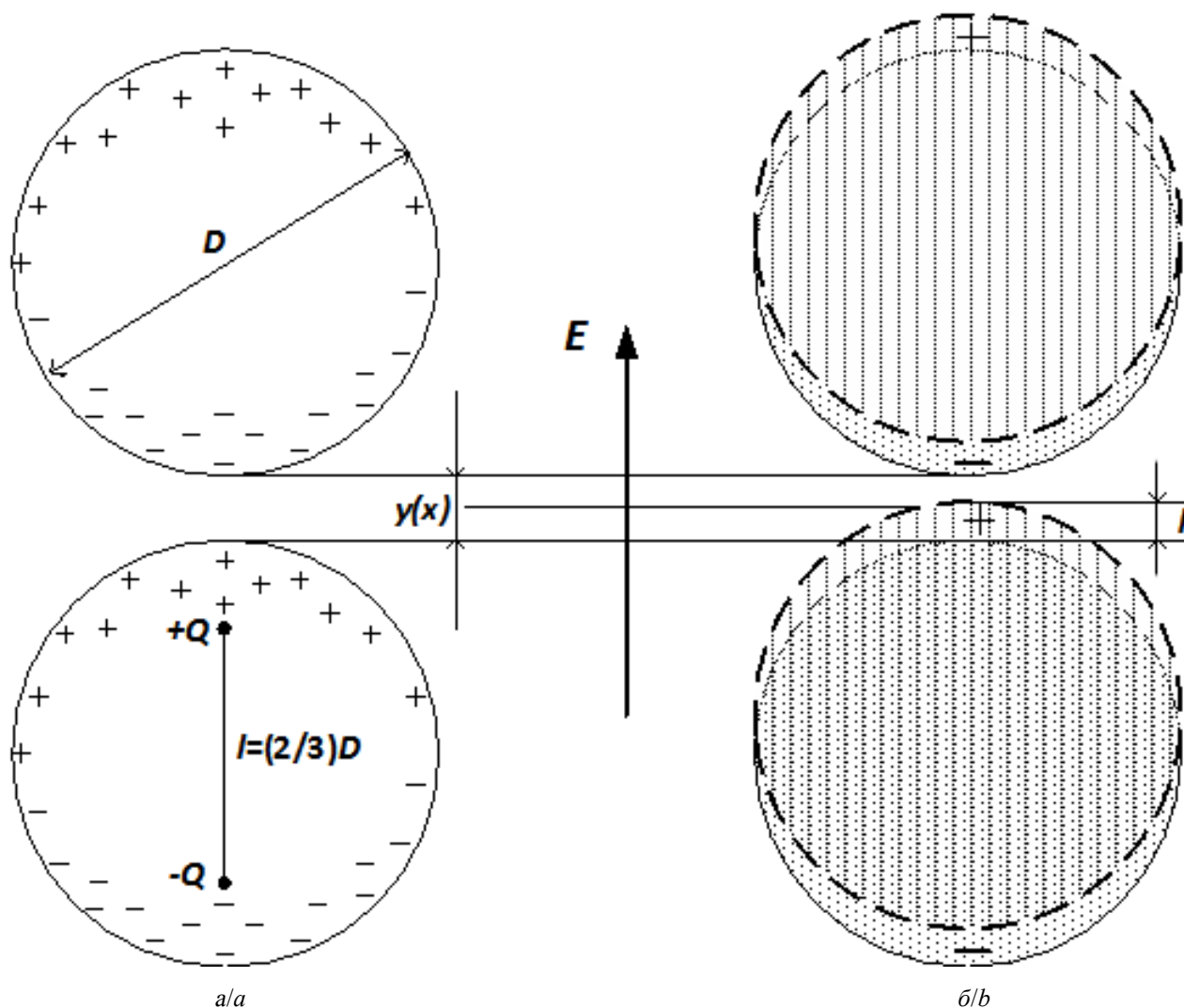


Рис. 4. Схематическое представление поляризации металлического шара (а) и гранулы с ионной проводимостью (б) в приложенном электрическом поле

Fig. 4. Schematic representation of metal sphere (a) or ionically conductive granule (b) polarization in an applied electrical field

поля не меняется. Напротив, ионы в изолированном ионном проводнике могут свободно выходить за его пределы, удерживаясь только совокупным электрическим полем отрицательно заряженного остова (в данном случае кислотного). Хотя формальное решение подобной задачи выходит за рамки настоящей работы, по аналогии можно предположить, что «сдуваемое» приложенным полем облако положительно заряженных ионов, как показано на рис. 4, б, образует с отрицательно заряженным остовом

диполь с некоторым плечом l , также составляющим определённую долю размера гранулы.

При больших расстояниях между гранулами наличие подобных ионных облаков никак не сказывается на ионной проводимости. Но в процессе их сближения по мере увеличения содержания наполнителя наступает момент, когда фиксированное плечо диполя l сравнивается с расстоянием между гранулами $y(x)$. После этого открывается новый путь для протекания ионного тока

через гранулы и ионные облака, заполняющие промежутки между ними. Дальнейший рост проводимости вплоть до порога перколяции может быть обусловлен просто увеличением удельной площади контактов через ионные облака, пропорциональной объёмной доле гранул.

Для приближённого описания экспериментальных данных и получения из них новой информации необходимо знать плечо диполя l и расстояние между гранулами $y(x)$ как функцию весового содержания наполнителя x .

Ширина промежутка между гранулами

Для оценки кратчайшего расстояния между гранулами нужно задать модель их пространственного расположения. Но более простой и надёжный подход заключается в выводе искомой функции $y(x)$ для простейшей модели, а затем корректировке численного множителя по известному пределу перколяции, когда гранулы соединяются в непрерывную сетку.

Зная плотности матрицы $\rho_{ПВС}$ и влажных гранул $\rho_{ВГР}$, суммарную объёмную долю донора можно выразить как

$$V_{ВГР} = \frac{x\rho_{ПВС}}{\rho_{ВГР} - x(\rho_{ВГР} - \rho_{ПВС})}, \quad (9)$$

или, вводя для удобства безразмерную константу $\alpha = \rho_{ВГР}/\rho_{ПВС}$,

$$V_{ВГР} = \frac{x}{\alpha - x(\alpha - 1)}. \quad (10)$$

Плотность гранул $\rho_{ВГР}$ здесь отличается как от плотности сухих гранул $\rho_{ВГР}$, так и от теоретической плотности монтмориллонита $\rho_{ММТ}$. В предположении, что она представляет плотность сухих гранул, пустоты в которых заполнены примерно 50-процентным раствором H_2SO_4 , величина $\rho_{ВГР}$ составит около 1600 кг/см^3 , а константа α в этом случае будет приблизительно равна 1.28.

Тогда в простейшей модели из одинаковых сферических гранул диаметром D ,

образующих кубическую решётку, кратчайшее расстояние между сферами можно выразить как

$$\begin{aligned} \frac{y(x)}{D} &= \left(\frac{\pi}{6V_{ВГР}} \right)^{1/3} - 1 = \\ &= \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\alpha - x(\alpha - 1)}{x} \right)^{1/3} - 1, \end{aligned} \quad (11)$$

где геометрический коэффициент $(\pi/6)^{1/3} \approx 0.808$.

Функция (11) графически представлена на рис. 5. Видно, что она обращается в нуль при $x \approx 0.59$, что явно превышает перколяционный предел для данного материала, эмпирически наблюдаемый по полной потере пластичности плёнок в районе $x \approx 0.35$. Этому пределу соответствует значение геометрического коэффициента $k \approx 0.664$, которое и было использовано в уравнении (11) вместо $(\pi/6)^{1/3}$ при дальнейших расчётах.

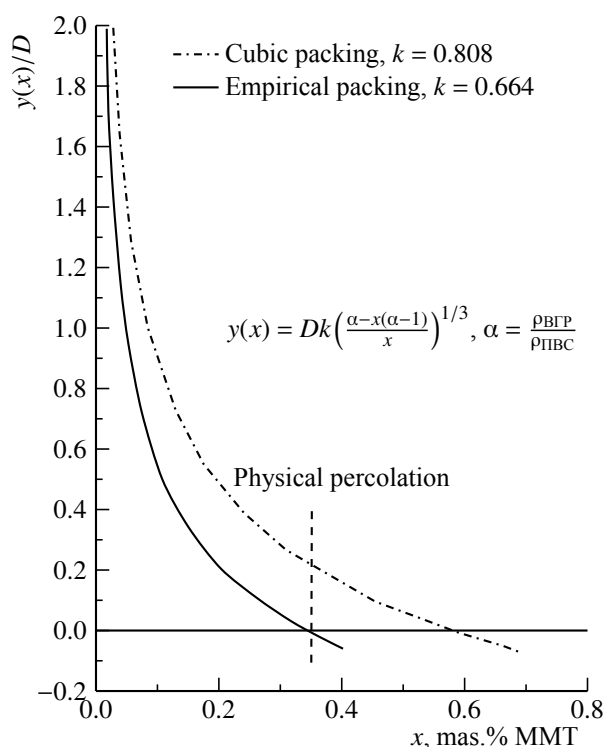


Рис. 5. Расстояние между гранулами и физический предел перколяции

Fig. 5. Intergranular gap and physical percolation threshold

Перколяционный порог ионной проводимости

В предположении, что плечо дипольного момента для металлического шара (8) остаётся таким же и для ионного проводника, можно оценить критическое содержание наполнителя x_c , при котором вступает в действие новый механизм проводимости, из уравнения

$$\frac{y(x_c)}{D} = \frac{l}{D} = \frac{2}{3}, \quad (12)$$

где $y(x_c)$ описывается формулой (11). Решение уравнения (12) относительно x_c даёт значение $x_c = 0.08$.

Экспериментальные данные по ионной проводимости из работы автора данной статьи [8] представлены на рис. 6, где наблюдается очень хорошее совпадение с вычисленным значением, подтверждающее сделанные предположения.

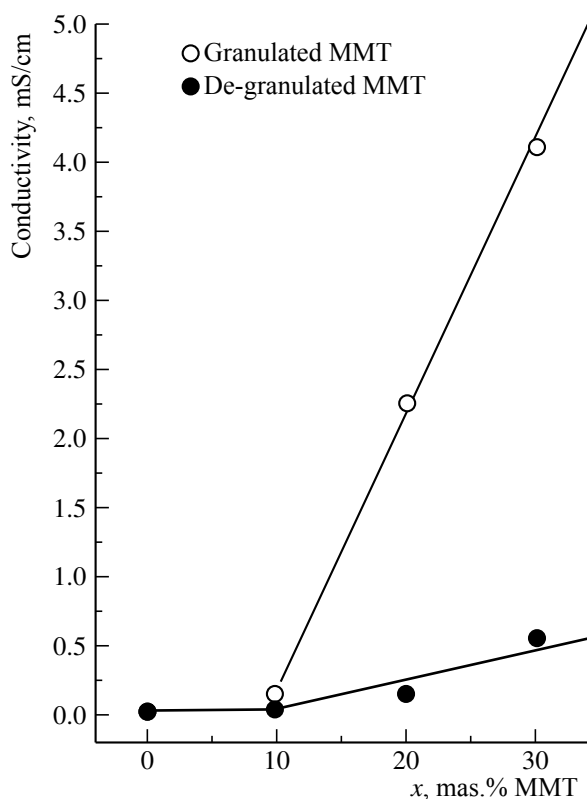


Рис. 6. Ионная проводимость и функции аппроксимации

Fig. 6. Ionic conductivity data points and fitting curves

Аппроксимация ионной проводимости

При наличии двух путей ионного тока – через матрицу и через гранулы – силы токов суммируются, причём каждая из них пропорциональна соответствующей плотности тока и доле объёма соответствующей фазы. Это позволяет записать суммарную ионную проводимость в виде

$$\sigma(x) = \sigma_{ВГР} V_{ВГР}(x - x_c) + \sigma_{ПВС} (1 - V_{ВГР}(x - x_c)), \quad (13)$$

где относительная доля объёма влажных гранул $V_{ВГР}$ определена уравнением (10), а $\sigma_{ВГР}$ и $\sigma_{ПВС}$ – ионные проводимости гранул и матрицы соответственно. Как следует из (10), зависимость $V_{ВГР}(x)$ очень близка к линейной.

Функции аппроксимации (13) графически построены на рис. 6. Видно, что они хорошо описывают экспериментальные данные по ионной проводимости для мембран обоих типов. Поскольку вторым слагаемым в (13) можно пренебречь ввиду малости ионной проводимости матрицы по сравнению с проводимостью гранул, наклон прямых представляет внутригранульную проводимость, равную 0.021 См/см в случае влажных гранул и равную 0.003 См/см в случае изолированных частиц монтмориллонита.

Следует отметить, что по достижении механического порога перколяции проводимость ещё не достигает указанных значений, поскольку в гранулах частицы упакованы максимально плотно.

ВЫВОДЫ

Результаты выполненного анализа, полученные в работе [8] экспериментальных данных по ионной проводимости и проницаемости мембран на основе поливинилового спирта с гранулированным или дегранулированным монтмориллонитом в качестве наполнителя позволяют предложить качественно новый подход к созданию протонпроводящих материалов с улучшенными

ми свойствами. Этот подход заключается в вводе в матрицу наполнителя в гранулированной форме с заполнением пор в гранулах жидким электролитом с высокой протонной проводимостью. Содержание наполнителя должно быть достаточно близким к физическому порогу перколяции, чтобы выталкиваемые из гранул приложенным электрическим полем ионные облака достигали соседних гранул, т. е. достигалось состояние ионной перколяции, но при этом достаточно малым, чтобы между гранулами всё же оставались прослойки матрицы, удерживающие жидкость в гранулах и препятствующие просачиванию топлива.

Физический смысл предполагаемого эффекта состоит в том, что в интервале между ионным и физическим перколяционными пределами общая ионная проводимость может повыситься многократно, если внутригранульная проводимость высока, а проницаемость, если и изменится, то незначительно, пропорционально изменению долей разных фаз. Именно такое по-

ведение метанольной проницаемости было продемонстрировано в [8].

Таким образом, для достижения максимальной избирательности и высокой ионной проводимости, определяющей удельную мощность, предпочтительно использовать в качестве основы полимер с минимальной проницаемостью, например, поливиниловый спирт, а в качестве наполнителя – гранулированный материал, содержащий жидкий электролит. Оптимальные составы наполнителя подлежат дальнейшей разработке по критерию интегральной ионной проводимости. Размер гранул, по-видимому, не имеет значения.

Важным является также тот факт, что ионная проводимость матрицы при наличии переноса заряда по гранулам играет незначительную роль. Это снижает требования к полимерной основе электролита, возможно, вплоть до использования максимально доступных материалов, не обладающих ионной проводимостью вообще.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hansen J. P., Narbel P. A., Aksnes D. L. Limits to grow thin the renewable energy sector // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 70. P. 769–774.
2. Крамской Ю. Г. Интеграция возобновляемых источников электроэнергии в электрические сети с применением силовой электроники // *Энергия единой сети*. 2017. № 1 (30). С. 52–66.
3. Jacobson M. Z., Delucchi M. A., Bauer Z. A. F., Goodman S. C., Chapman W. E., Cameron M. A., Bozonnat C., Chobadi L., Clonts H. A., Enevoldsen P., Erwin J. R., Fobi S. N., Goldstrom O. K., Hennessy E. M., Liu J., Lo J., Meyer C. B., Morris S. B., Moy K. R., O'Neill P. L., Peitkov I., Redfern S., Schucker R., Sontag M. A., Wang J., Weiner E., Yachanin A. S. 100% clean and renewable wind, water, and sunlight all-sector energy roadmaps for 139 countries of the world // *Joule*. 2017. № 1. P. 1–14.
4. Xu J., Kjos O. S., Osen K. S., Martinez A. M. Na-Zn liquid metal battery // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 332. P. 274–280.
5. Crabtree G., Kocs E., Trahey L. The energy-storage frontier: Lithium-ion batteries and beyond // *MRS Bulletin*. 2015. Vol. 40. P. 1067–1076.
6. Rohrmus D., Döricht V., Weinert N. Green factory supported by advanced carbon-based manufacturing // *Procedia CIR P*. 2015. Vol. 29. P. 28–33.
7. Tremel A., Wasserscheid P., Baldauf M., Hammer T. Techno-economic analysis for the synthesis of liquid and gaseous fuels based on hydrogen production via electrolysis // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40, iss. 35. P. 11457–11464.
8. Прохоров И. Ю. Роль структурных состояний ионных доноров в протонпроводящих мембранах на основе поливинилового спирта // *Электрохим. энергетика*. 2017. Т. 17, № 2. С. 89–98.
9. Yang C.-C., Lee Y.-J., Yang J. M. Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 188, iss. 1. P. 30–37.
10. Sanglimsuwan A., Seeponkai N., Wootthikanokkhan J. Effects of concentration of organically modified nanoclay on properties of sulfonated poly(vinyl alcohol) nanocomposite membranes // *Intern. J. Electrochemistry*. 2011. Vol. 2011. Article ID 785282. 6 p.

11. Mehrer H. Diffusion in Solids : Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes. Berlin : Springer, 2007. 645 p.

12. Прохоров И. Ю., Радионова О. И., Акимов Г. Я. Особенности кристаллизации нанокомпозитных мембран на основе ПВС // Наноструктурное материаловедение. 2013. Т. 9, № 1. С. 88–103.

13. Rahaman M., Aldalbahi A., Govindasami P., Khanam N. P., Bhandari S., Feng P., Altalhi T. A new

insight in determining the percolation threshold of electrical conductivity for extrinsically conducting polymer composites through different sigmoidal models // Polymers. 2017. Vol. 9, iss. 10. Article ID 527. 17 p. DOI: 10.3390/polym9100527

14. Солнышкин Н. И. Теоретические основы электротехники. Основы теории электромагнитного поля. Псков : Изд-во Псков. гос. ун-та, 2013. 118 с.

REFERENCES

1. Hansen J. P., Narbel P. A., Aksnes D. L. Limits to grow thin the renewable energy sector. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 70, pp. 769–774.

2. Kramskoy Yu. G. Integratsiya vozobnovlyayemykh istochnikov elektroenergii v elektricheskiye seti s primeneniym silovoy elektroniki [Incorporation of renewable power sources into electric grids using power electronics]. *Energiya aedinoy seti [Energy of Unified Grid]*, 2017, iss. 1 (30), pp. 52–66 (in Russian).

3. Jacobson M. Z., Delucchi M. A., Bauer Z. A. F., Goodman S. C., Chapman W. E., Cameron M. A., Bozonnat C., Chobadi L., Clonts H. A., Enevoldsen P., Erwin J. R., Fobi S. N., Goldstrom O. K., Hennessy E. M., Liu J., Lo J., Meyer C. B., Morris S. B., Moy K. R., O'Neill P. L., Petkov I., Redfern S., Schucker R., Sontag M. A., Wang J., Weiner E., Yachanin A. S. 100% Clean and renewable wind, water, and sunlight all-sector energy roadmaps for 139 countries of the world. *Joule*, 2017, iss. 1, pp. 1–14.

4. Xu J., Kjos O. S., Osen K. S., Martinez A. M. Na-Zn liquid metal battery. *J. Power Sources*, 2016, vol. 332, pp. 274–280.

5. Crabtree G., Kocs E., Trahey L. The energy-storage frontier : Lithium-ion batteries and beyond. *MRS Bulletin*, 2015, vol. 40, pp. 1067–1076.

6. Rohrmus D., Döricht V., Weinert N. Green factory supported by advanced carbon-based manufacturing. *Procedia CIRP*, 2015, vol. 29, pp. 28–33.

7. Tremel A., Wasserscheid P., Baldauf M., Hammer T. Techno-economic analysis for the synthesis of liquid and gaseous fuels based on hydrogen production via electrolysis. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, iss. 35, pp. 11457–11464.

8. Prokhorov I. Yu. Rol' strukturnykh sostoyaniy ionnykh donorov v protonprovodyashchikh membranakh na osnove polivinilovogo spirta [Role of ionic donor's structural state in polyvinyl alcohol based proton

conducting membranes]. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical energetics]*, 2017, vol. 17, iss. 2, pp. 89–98 (in Russian).

9. Yang C.-C., Lee Y.-J., Yang J. M. Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes. *J. Power Sources*, 2009, vol. 188, iss. 1, pp. 30–37.

10. Sanglimsuwan A., Seeponkai N., Wootthikanokkhan J. Effects of concentration of organically modified nanoclay on properties of sulfonated poly(vinyl alcohol) nanocomposite membranes. *Intern. J. Electrochemistry*, 2011, vol. 2011, article ID 785282, 6 p.

11. Mehrer H. *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Berlin, Springer, 2007. 645 p.

12. Prokhorov I. Yu., Radionova O. I., Akimov G. Ya. Osobennosti kristallizatsii nanokompozitnykh membrane na osnove PVS [Features of PVA-based nanocomposite membrane crystallization]. *Nanostrukturnoye materialovedeniye [Material Science of Nanostructures]*, 2013, vol. 9, iss. 1, pp. 88–103 (in Russian).

13. Rahaman M., Aldalbahi A., Govindasami P., Khanam N. P., Bhandari S., Feng P., Altalhi T. A new insight in determining the percolation threshold of electrical conductivity for extrinsically conducting polymer composites through different sigmoidal models. *Polymers*, 2017, vol. 9, iss. 10, article ID 527, 17 p. DOI: 10.3390/polym9100527

14. Solnyshkin N. I. *Teoreticheskiye osnovy elektrotekhniki. Osnovy teorii elektromagnitnogo polya [Theoretical basis of electrical engineering. Fundamental of electromagnetic field theory]*. Pskov. Izd-vo Pskov. State Univerzity, 2013. 118 p. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Прохоров Игорь Юрьевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», e-mail: iprokh@mail.ru