

УДК 544.6.018.462.42; 537.311.31; 621.352.6

РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ ИОННЫХ ДОНОРОВ В ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАНАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

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 15.05.17 г.

Методом шликерного литья из разбавленных водных растворов и спиртово-боратного сшивания получены мембраны на основе поливинилового спирта, модифицированные протонированными наночастицами монтмориллонита в диспергированном или гранулированном состоянии. Проницаемость мембран в обоих случаях не превышает $2 \cdot 10^{-7}$ см²/с, а протонная проводимость мембран с гранулированным донором на порядок выше, чем с диспергированным, и достигает 4–5 мСм/см. Избирательность 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. Такое сочетание свойств позволяет рассматривать применение полученных новых структурированных электролитов в топливных элементах, датчиках, мягких приводах и других устройствах электрохимической энергетики.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, нанокompозитные мембраны, протонная проводимость, проницаемость, избирательность.

ROLE OF IONIC DONOR STRUCTURAL STATE IN POLYVINYL BASED PROTON CONDUCTING MEMBRANES

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

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

Received 15.05.17

Polyvinyl alcohol based, protonated montmorillonite nanoparticles or aggregates doped membranes were produced by slip casting from diluted aqueous solutions and alcohol/borate crosslinking. In both cases, permeability was as low as below $2 \cdot 10^{-7}$ cm²/s while protonic conductivity was about by order higher in membranes with aggregated particles than in ones containing isolated nanoparticles and approaches 5 mS/cm. Highest selectivity of membranes with aggregated protonic donor was about 10^5 S·s/cm³, one order higher than selectivity of conventional PVA-based electrolytes and nearly two orders higher than the selectivity of commercially available perfluorinated materials. Such performance allows to consider new structured electrolytes as the base materials for advanced DMFC, transducers, soft actuators, and/or other electrochemical devices.

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

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-17-2-89-98

ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы (ТЭ) [1] и электролизёры с полимерными мембранами [2] являются фактически единственной реальной основой будущей энергетики устойчивого развития [3], органически совме-

стимой с существующей инфраструктурой, современными задачами метанольной энергетики (например, разработка электрических беспилотных летательных и подводных аппаратов с многократно увеличенным сроком действия [4]), и многотоплив-

ной энергетической стратегией Flex Fuel для транспорта [5].

Ключевой компонент таких ПЭ – полимерные мембраны с высокой ионной проводимостью – давно доступны в свободной продаже, например, у дочерних фирм корпорации DuPont. Патентованные плёнки типа Nafion обладают до сих пор непревзойдённой проводимостью, механической и химической стойкостью, и до недавнего времени их главным недостатком считалась высокая стоимость [6], а также низкая термостойкость и необходимость контроля увлажнения [7]. Однако с началом массовой разработки метанольных ТЭ прямого действия (DMFC) на первое место вышел другой недостаток перфорированных мембран – высокая проницаемость [1].

Хотя сам по себе кроссовер топлива лишь снижает избирательность мембраны, т. е. её химический КПД как ионного проводника, одним из его следствий, по-видимому, является требование низкой концентрации метанола в топливной смеси [8]. Поскольку при высоких или низких концентрациях эксплуатационные параметры ТЭ ухудшаются, топливный элемент из простой «заправляемой батарейки» превращается в сложную систему с датчиками, процессором и исполнительными органами для поддержания оптимального состава топлива. Кроме того, вследствие замерзания воды, ограничены низкие температуры работы.

Вторым следствием кроссовера является уже упомянутая чувствительность ТЭ к саморазогреву в процессе эксплуатации [7], так как проницаемость полимеров быстро увеличивается с ростом температуры. Ещё более важным следствием является постепенное отравление катодного катализатора монооксидом углерода, выделяющимся при разложении проникшего сквозь мембрану метанола [9], что ограничивает работу ТЭ с обычными платиновыми катализаторами несколькими часами. Учитывая, что при длительной эксплуатации происходят и другие процессы дегградации близкой физической природы, такие как электроосмос, пе-

рераспределение катализатора и материала мембраны, вымывание сульфоновой кислоты и др. [10], на основе коммерчески доступных плёнок можно строить только демонстрационные или исследовательские модели ТЭ, для чего, собственно, эта продукция и предназначена.

Это обстоятельство вместе с возрастающей актуальностью стимулировали в последние годы стремительно расширяющийся круг исследований во всём мире, которые можно разбить на три направления: совершенствование исходных плёнок типа Nafion в сторону снижения проницаемости; разработка более доступных и стойких к отравлению СО электрокатализаторов и поиск новых полимерных протонпроводящих материалов с низкой проницаемостью.

Среди последних центральное место занимают мембраны на основе поливинилового спирта (ПВС), отличающегося, как было принято считать, максимально низкой собственной проницаемостью. Число публикаций по таким мембранам за последние годы выросло настолько, что их обобщению посвящены отдельные обзоры [11]. Первая фундаментальная работа в этом направлении была опубликована в 1999 году Б. С. Пивоваром с соавторами [12], хотя первый патент на ионообменные мембраны (без количественных характеристик) на основе ПВС был получен ещё в 1966 году [13].

Однако поливиниловый спирт представляет собой органическое основание, и поэтому практически лишён водородных ионов, которые могли бы переносить положительный заряд; его собственная катионная проводимость крайне низка. В последние годы появилась тенденция применения ПВС как анионного электролита [14], но анионная проводимость при прочих равных условиях обычно намного ниже катионной вследствие большего размера и массы катионов. Для достижения высокой катионной проводимости в электролиты на основе ПВС практически всегда вводят протонный донор в виде твёрдых неорганических или органических кислот, и большинство пуб-

ликаций в этой области посвящено определению оптимального содержания того или иного донора [11].

Поскольку эффекты большинства исследованных доноров находятся в пределах одного порядка, для целей настоящей работы был выбран самый простой, доступный и распространённый материал на основе модифицированного монтмориллонита (ММТ). В этой системе был выполнен целый ряд работ [15–22] начиная с медицинских мембран с низкой проницаемостью по отношению к парам воды ($2 \cdot 10^{-7}$ см²/с) [15] и кончая мембранами для DMFC, поперечно сшитыми и одновременно допированными сульфоянтарной кислотой [18, 19]. В данной статье для сравнения с мировым уровнем выбраны типичные работы [17, 18].

Следует, однако, отметить, что упомянутые работы, как и подавляющее большинство других работ по мембранам на основе ПВС с разными наполнителями, сшивающими агентами и сополимерами, были выполнены в тот период, когда проницаемость и избирательность считались второстепенными параметрами. Основное внимание уделялось повышению ионной проводимости, и из этих соображений протонный донор как можно тщательнее диспергировался, предпочтительно до состояния нанопорошка, а матрица ПВС синтезировалась в преимущественно аморфном состоянии, для чего плёнки отливались практически во всех случаях из концентрированных (10%-ных) растворов.

Концентрации растворов ПВС придавалось так мало значения, что во многих работах она не указывается, и лишь по косвенным данным (например, ионной проводимости ПВС без донора) можно судить о том, что растворы были всё же концентрированными (таблица).

Понятно, что столь высокая собственная проводимость (а значит, и удельная мощность DMFC) аморфных плёнок оправдывает технические сложности работы с концентрированными вязкими растворами (захват пузырьков воздуха и медленное растворение, требующие дегазации и длительного перемешивания с нагревом, которое, в свою очередь, приводит к испарению растворителя) и даже не особенно нуждается в допировании. Однако повышение интереса к проницаемости стимулирует возврат к более прочным и плотным плёнкам ПВС, широко используемым в оптике, медицине и пищевой промышленности [15].

В настоящей работе исследована ионная проводимость и проницаемость кристаллических плёнок ПВС-ММТ, отлитых из 5%-ных растворов, а также влияние на эти параметры структурного состояния протонного донора.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе в качестве протонного донора была выбрана белая глина Часов-Ярского месторождения, которая

Ионная проводимость и проницаемость мембран из чистого кристаллического (из 5%-ных растворов) и аморфного (из 10%-ных растворов) ПВС по литературным данным

Reference data on ionic conductivity and permeability of non-doped crystalline (cast from 5% solutions) or amorphous (cast from 10% solutions) PVA membranes

Характеристика	5% ПВС	Ссылка	10% ПВС	Ссылка
Комнатная ионная проводимость при влажности 100%, См/см	$5 \cdot 10^{-7}$	[21]	$2.4 \cdot 10^{-2}$	[17]
	$< 10^{-4}$	[22]	$2.4 \cdot 10^{-2}$	[18]
	$2 \cdot 10^{-6}$	[20]	$4.6 \cdot 10^{-3}$	[12]
Проницаемость для метанола, 10^{-7} см ² /с	4.5	[22]	41.2	[17]
	5.5	[12, 15]	4.3	[18]

состоит преимущественно из монтмориллонита. Монтмориллонит представляет собой минерал класса слоистых силикатов, отличающийся от каолина практически полным отсутствием алюминия. По данным электронно-дифракционного анализа [16], состав глины приблизительно соответствовал формуле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$, основные примеси Ca и Mg. Ионный обмен $\text{Na}^+ \diamond \text{H}^+$ был произведён выдержкой в разбавленной серной кислоте с последующей промывкой декантацией, сушкой и растиранием в порошок.

Полученный протонный донор H^+ -ММТ был разделён на две партии. Одна из них («Нано») была диспергирована в дистиллированной воде и выдержана в течение суток при постоянном перемешивании. Это позволило получить суспензию из частиц размером менее 100 нм [16]. Вторая партия («Микро») оставалась в сухом виде. Обе партии были разделены на дозы, соответствующие расчётному содержанию в каждой мембране, и при перемешивании введены в дозы 5%-ного раствора ПВС при 90 °С.

Мембраны формировались литьём горячего шликера на стекло, выпариванием воды при комнатной температуре в течение суток и поперечным сшиванием в спиртовом растворе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с последующей промывкой в дистилляте и сушкой. Были получены две партии мембран толщиной от 30 до 120 мкм в зависимости от вязкости шликера, одни из которых («Нано») были прозрачными, а другие («Микро») – матовыми в зависимости от содержания наполнителя.

Ионная проводимость определялась методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) при комнатной температуре с использованием двухэлектродной ячейки с массивными блокирующими электродами из нержавеющей стали \varnothing 15 мм. Перед помещением в ячейку мембраны смачивались либо сернокислым электролитом, либо водно-спиртовым раствором, что необходимо как для приближения условий измерения к условиям работы DMFC, так и для

удаления воздушных промежутков, которые образуются из-за коробления сухой плёнки. Было найдено, что выбор смачивающего электролита не имеет особого значения для результатов ЭИС, но при наличии серной или сульфоянтарной кислоты плёнка деградирует за счёт окисления при последующем хранении. Доступный частотный интервал измерений составлял 10 Гц ÷ 2 МГц, реально для построения годографов импеданса было достаточно 100 Гц ÷ 300 кГц. Форма импульсов была выбрана синусоидальной, начальная амплитуда установлена равной 80 мВ.

Полный импеданс мембраны оценивался как суммарная действительная часть ($\Delta\text{Re}Z$) всех мембранных компонент спектра ЭИС, представленного в виде диаграммы Найквиста. Проводимость мембраны определялась по формуле

$$\sigma = \frac{4h}{\pi d^2 \Delta\text{Re}Z}, \quad (1)$$

где σ – проводимость, См/см; h – толщина мембраны, см; d – диаметр электродов; $\Delta\text{Re}Z$ – суммарная действительная часть импеданса мембраны, Ом.

Проницаемость измерялась известным гравиметрическим методом с помощью устройства, представленного на рис. 1. Измеряемая жидкость 1 (метанол) заливалась в количестве порядка 2 мл в стальной колпачок 2. На колпачок накладывались два кольцевых уплотнения 3 из силиконовой резины, между которыми зажималась исследуемая мембрана 4. Вся сборка вставлялась в лёгкую стальную струбцину 5, фиксируемую винтом. В момент начала измерений всё устройство переворачивается вверх дном, открывая доступ жидкости 1 к мембране 4, как показано на рис. 1. Изменение массы ячейки, определяемое проникновением жидкости сквозь мембрану и её испарением на открытой стороне, измерялось на точных электронных весах как функция времени.

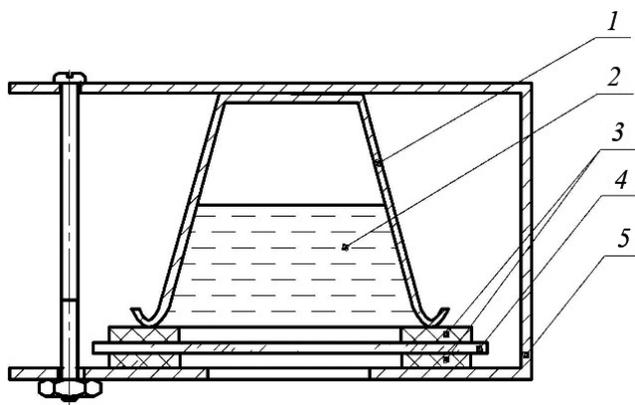


Рис. 1. Схема устройства для измерения проницаемости: 1 – жидкость для измерений, 2 – стальной колпачок, 3 – кольцевое уплотнение, 4 – исследуемая мембрана, 5 – стальная трубка

Fig. 1. Design of permeability measuring appliance: 1 – a measuring liquid, 2 – a steel cap, 3 – an O-ring, 4 – an exploded diaphragm, 5 – a steel clamp

Полученные зависимости обычно представляли собой прямые, наклон которых ($\Delta m/\Delta t$) пересчитывался в проницаемость Π по формуле

$$\Pi = \frac{1}{\rho h} \frac{\Delta m}{\Delta t}, \quad (2)$$

где Π – проницаемость, $\text{см}^2/\text{с}$; Δm – изменение массы жидкости, г; ρ – плотность жид-

кости, $\text{г}/\text{см}^3$ (для метанола $0.793 \text{ г}/\text{см}^3$); h – толщина мембраны, см; Δt – время измерения, с.

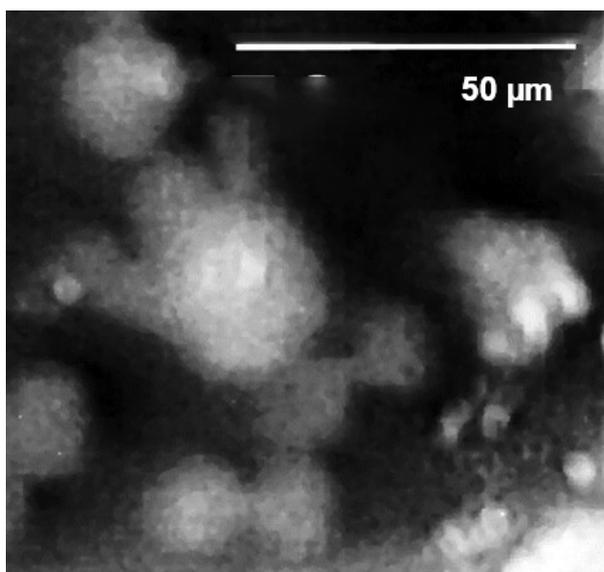
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Структура

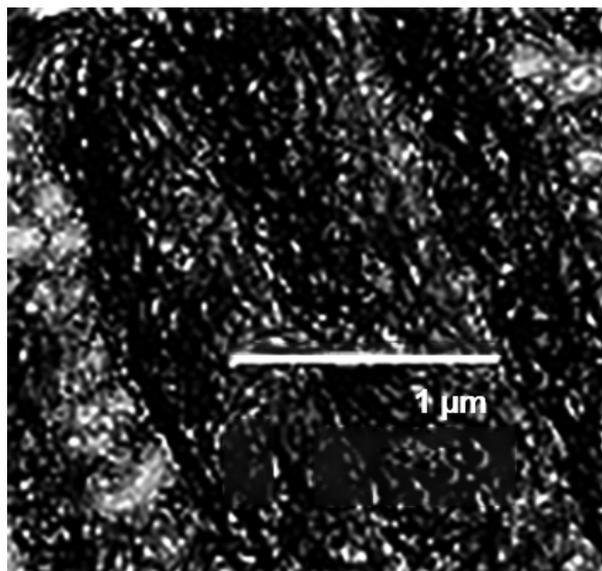
Микроструктура плёнок изучалась на оптическом микроскопе MicroScience® с компьютерным интерфейсом при увеличениях до 450X и на электронном микроскопе JSM-6490 при увеличениях до 10000X. Типичные результаты показаны на рис. 2. В серии «Нано» протонный донор полностью дегранулирован и представляет собой изолированные частицы со средним размером около 60 нм. Напротив, в серии «Микро» эти частицы образуют большие гранулы средним размером порядка 20 мкм.

Структура спектров ЭИС

Как было показано в работе [20], спектры ЭИС, как правило, состоят не из одного, а из двух и более компонентов, и если в некоторых случаях их можно отнести к ап-



Серия «Микро»/Series Micro



Серия «Нано»/Series Nano

Рис. 2. Микроструктура композитных плёнок ПВС+Н⁺-ММТ

Fig. 2. Microstructure of PVA+H⁺-MMT composite films

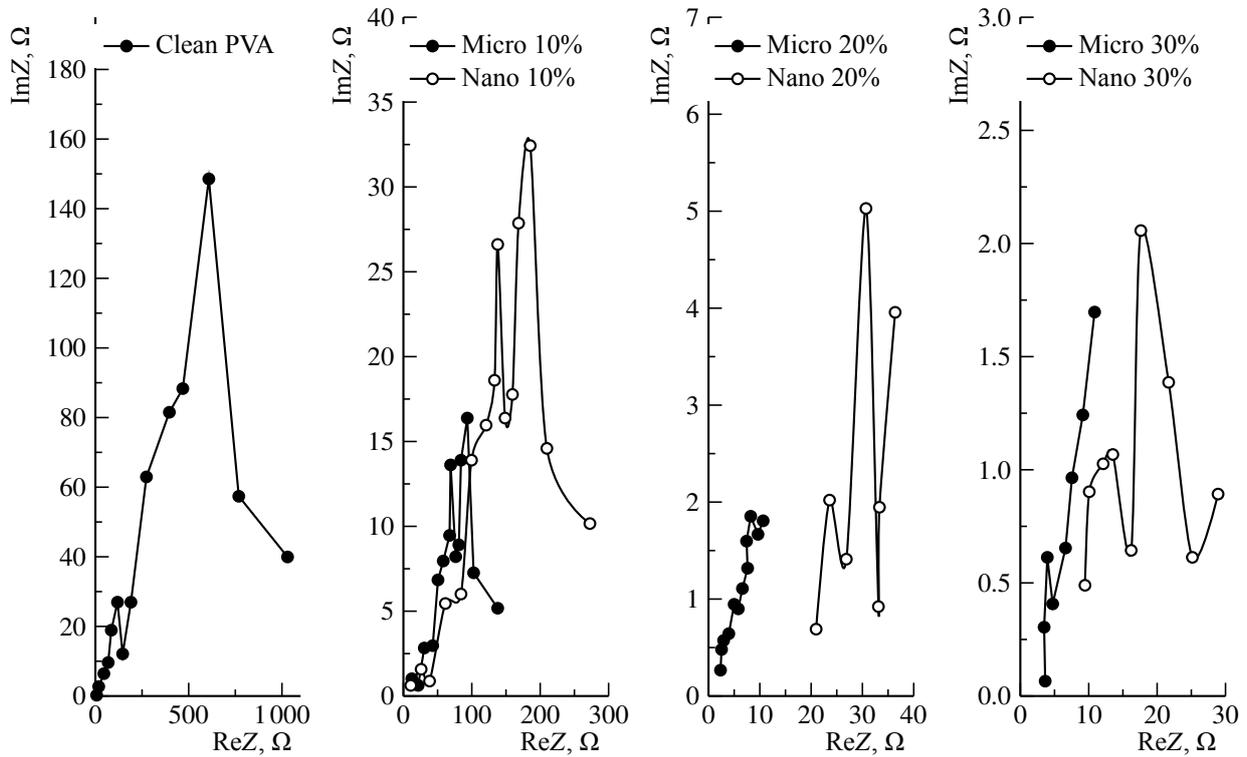


Рис. 3. Спектры ЭИС композитных плёнок ПВС+H⁺-MMT

Fig. 3. EIS spectra of PVA+H⁺-MMT composite films

паратной погрешности и не учитывать при вычислении проводимости по формуле (1), то при среднем содержании наполнителя многокомпонентность очевидна. Как видно на рис. 3, в данном случае спектры мембран с нано-донором также состоят из нескольких компонент с основанием, приблизительно равным высоте, в то время как спектры мембран с гранулированным донором однокомпонентны.

Ионная проводимость

В отличие от мембран на основе аморфного ПВС [17, 18], которые обнаруживают минимум проводимости при малых и максимум при умеренных добавках ММТ, ионная проводимость в данной работе экспоненциально растёт с содержанием донора, хотя её абсолютные значения остаются в 5–6 раз ниже (рис. 4).

Новым является, однако, тот факт, что гранулированный донор создаёт ионную

проводимость, почти на порядок превышающую проводимость мембран с равномерно диспергированным донором в виде изолированных наночастиц.

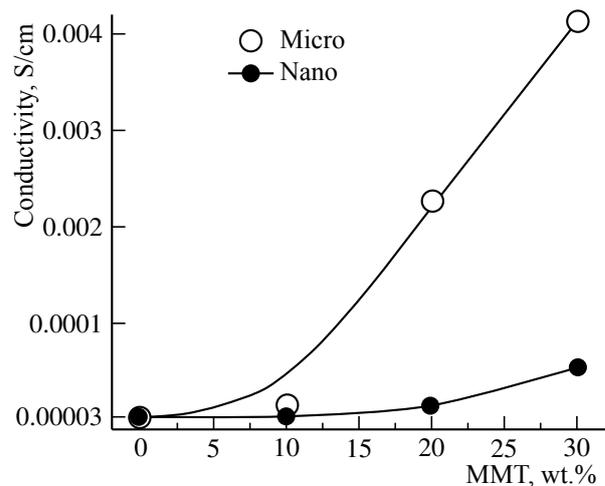


Рис. 4. Ионная проводимость композитных плёнок ПВС+H⁺-MMT

Fig. 4. Ionic conductivity of PVA+H⁺-MMT composite films

Проницаемость

На рис. 5 данные по проницаемости настоящей работы приведены в сравнении с данными работ [17, 18]. Видно, что сопротивление кроссоверу метанола сквозь мембраны, полученные в данной работе, намного, более чем на порядок, выше, чем в стандартных мембранах на основе аморфного ПВС [17]. Индийские мембраны [18] дополнительно обработаны сульфоянтарной кислотой, что существенно понижает их проницаемость по сравнению с [17], но всё же не до уровня настоящей работы.

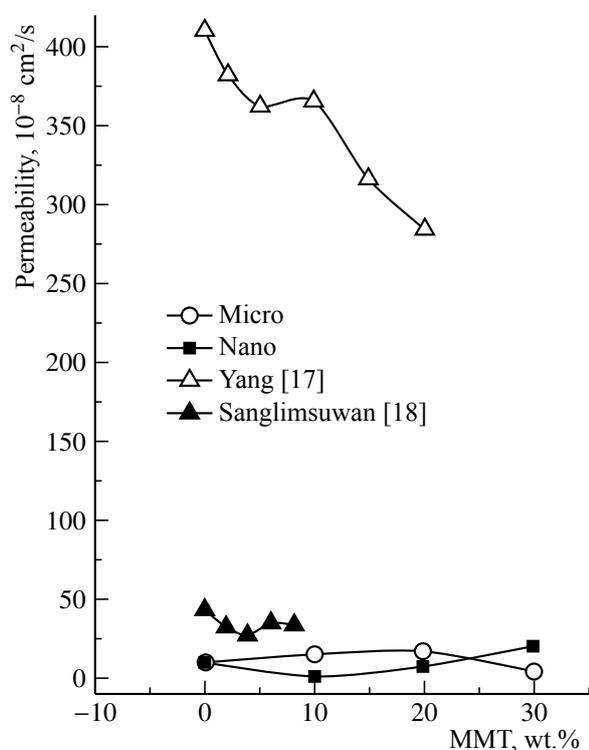


Рис. 5. Проницаемость композитных плёнок ПВС+H⁺-MMT

Fig. 5. Permeability of PVA+H⁺-MMT composite films

Следует, однако, отметить, что как сульфонируемые [18], так и сульфированные [19] плёнки, помимо деградации за счёт окисления при хранении, отличаются также низкой воспроизводимостью и склонностью к вымыванию кислоты в условиях эксплуатации, что делает их малоперспективными несмотря на высокие формальные показатели.

Избирательность

Избирательность мембран, вычисляемая как отношение ионной проводимости к проницаемости, приведена в сравнении с данными работ [17, 18] на рис. 6. Видно, что несмотря на сравнительно низкую проводимость, кристаллические мембраны настоящей работы превосходят все известные в мире аналоги, включая сульфированные индийские мембраны [18] с низкой проницаемостью.

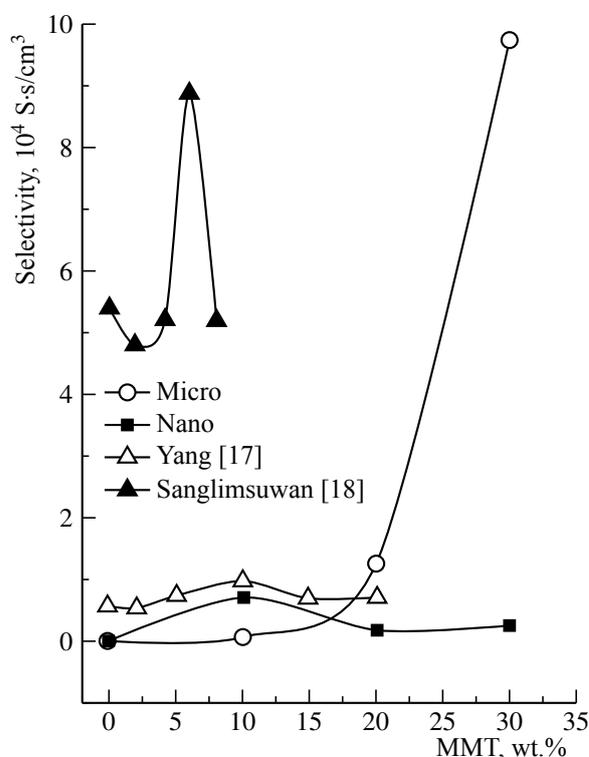


Рис. 6. Избирательность композитных плёнок ПВС+H⁺-MMT

Fig. 6. Selectivity of PVA+H⁺-MMT composite films

ОБСУЖДЕНИЕ

Два главных результата настоящей работы состоят в обосновании преимуществ плотных кристаллических плёнок на основе ПВС как протонпроводящих мембран несмотря на сравнительно низкую их ионную проводимость; демонстрации эффективности протонного донора в состоянии

гранул по сравнению с изолированными наночастицами.

Проводимость чистого поливинилового спирта из разбавленных растворов составляет, как показано на рис. 4, около $3 \cdot 10^{-5}$ См/см, тогда как в работах [17, 18] она достигает $2.4 \cdot 10^{-2}$ См/см. Понятно, что и дальнейшие зависимости проводимости от содержания донора колеблются вокруг этих уровней. Но и проницаемость чистого ПВС из разбавленных растворов равна лишь $9.4 \cdot 10^{-8}$ см²/с, в то время как проницаемость аморфных плёнок на рис. 5 превышает $4 \cdot 10^{-6}$ см²/с. В результате по избирательности кристаллический ПВС существенно уступает аморфному (см. рис. 6).

Введение протонированного монтмориллонита в виде отдельных наночастиц, как видно на тех же рисунках, принципиально картину не меняет, хотя и повышает ионную проводимость более чем на порядок, до $5.6 \cdot 10^{-4}$ См/см (см. рис. 4).

Напротив, введение гранулированного ММТ не только повышает проводимость ещё почти на порядок до $4 \cdot 10^{-3}$ См/см (что соответствует среднему уровню для композитов на основе ПВС), но и несколько снижает проницаемость до $4.2 \cdot 10^{-8}$ см²/с, что и даёт максимальный эффект по избирательности.

Один из возможных механизмов обнаруженного эффекта может заключаться в том, что гранулы привносят в матрицу дополнительные ионы водорода из кислой среды между частицами в объёме каждой гранулы, помимо поверхностного заряда частиц. Другим механизмом может служить меньшее воздействие частиц на структуру матрицы ПВС. Известно, что твёрдые частицы в матрице поливинилового спирта инициируют зарождение и рост кристаллических фаз ПВС [15], и, следовательно, объединение наночастиц в гранулы должно способствовать уменьшению количества межфазных границ в материале, которые могут препятствовать переносу заряда [16]. Аргументом в пользу этого механизма является также более простая структура спектров ЭИС в мембранах с гранулированным ММТ (см. рис. 3).

ВЫВОДЫ

Методом литья из разбавленных растворов и допирования гранулированным монтмориллонитом синтезированы мембраны с протонной проводимостью до 4 мСм/см, метанольной проницаемостью порядка 10^{-7} см²/с и рекордно высокой избирательностью до 10^5 См·с/см³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deuk Ju Kim, Min Jae Jo, Sang Yong Nam. A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application // J. Ind. & Eng. Chem. 2015. Vol. 21. P. 36–52.
2. Paidar M., Fateev V., Bouzek K. Membrane electrolysis – History, current status and perspective // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 209. P. 737–756.
3. 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.
4. Krawczyk J. M., Mazur A. M., Sasin T., Stokłosa A. W. Fuel cells as alternative power for unmanned aircraft systems – Current situation and development trends // Trans. Inst. Aviation. 2014. Vol. 4, № 237. P. 49–62.
5. Nowell G. P. On the road with methanol: The present and future benefits of methanol fuel / Amer. Methanol Inst. : Mountain View, California : Acurex Environ. Corp. 1994. 56 p.
6. Sahu A. K., Pitchumani S., Sridhar P., Shukla A. K. Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview // Bull. Mater. Sci. 2009. Vol. 32, № 3. P. 285–294.
7. Осетрова Н. В., Скудин А. М. Термостойкие мембраны для топливных элементов // Электрохим. энергетика. 2007. Т. 7, № 1. С. 3–16.
8. Liu J. G., Zhao T. S., Chen R., Wong C. W. The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC // Electrochemistry Communications. 2005. Vol. 7, iss. 3. P. 288–294.
9. Pourzare K., Mansourpanah Y., Farhadi S. Advanced nanocomposite membranes for fuel cell appli-

cations: a comprehensive review // *Biofuel Research Journal*. 2016. Vol. 3, iss. 4. P. 496–513.

10. Григорьев С. А., Джусь К. А., Бессарабов Д. Г., Маркелов В. В., Фатеев В. Н. Исследование механизмов деградации мембранно-электродных блоков твёрдополимерных электролизёров воды // *Электрохим. энергетика*. 2014. Т. 14, № 4. С. 187–196.

11. Maiti J., Kakati N., Lee S. H., Jee S. H., Viswanathan B., Yoon Y. S. Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion® for direct methanol fuel cell applications? // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 216. P. 48–66.

12. Pivovar B. S., Wang Y., Cussler E. L. Permeation membranes in direct methanol fuel cells // *J. Membrane Science*. 1999. Vol. 154, iss. 2. P. 155–162.

13. Cross-linked membranes of polyvinyl alcohol: Pat. 3232916, US, B01D71/38; C08F8/00; C08K3/38; C08K5/1515; D01F6/14; D01F6/16 / Fogle M. W.; заявл. 17.04.1962; опубл. 01.02.1966.

14. Zeng L., Zhao T. S., Li Y. S. Synthesis and characterization of crosslinked poly(vinyl alcohol) / layered double hydroxide composite polymer membranes for alkaline direct ethanol fuel cells // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, № 23. P. 18425–18432.

15. Strawhecker K.E., Manias E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol) / Na⁺ montmorillonite nanocomposites // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12, № 10. P. 2943–2949.

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

17. 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.

18. 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.

19. Palani P. B., Kannan R., Rajashabala S., Rajendran S., Velraj G. Studies on PVA based nanocomposite proton exchange membrane for direct methanol fuel cell (DMFC) applications // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. & Eng.* 2015. Vol. 73, conf. 1. Article ID 012128. 6 p.

20. Radionova O. I., Prokhorov I. Yu., Aкимov G. Ya. Polyvinyl alcohol based nanocomposite membranes containing aluminum hydroxide gel // *ECS Trans.* 2013. Vol. 50, iss. 2. P. 1097–1106.

21. Omed A. G., Aziz B. K., Saeed A. O. Kaolin light concentration effects on the dielectric properties of polyvinyl alcohol films // *Intern. J. Science & Advanced Technology*. 2012. Vol. 2, № 1. P. 65–70.

22. Thomassin J.-M., Pagnoulle C., Caldarella G., Germain A., Jérôme R. Contribution of nanoclays to the barrier properties of a model proton exchange membrane for fuel cell application // *J. Membrane Science*. 2006. Vol. 270, iss. 1–2. P. 50–56.

REFERENCES

1. Deuk Ju Kim, Min Jae Jo, Sang Yong Nam. A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application. *J. Ind. & Eng. Chem.*, 2015, vol. 21, pp. 36–52.

2. Paidar M., Fateev V., Bouzek K. Membrane electrolysis – History, current status and perspective. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 209, pp. 737–756.

3. 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.

4. Krawczyk J. M., Mazur A. M., Sasin T., Stoklosa A. W. Fuel cells as alternative power for unmanned aircraft systems – Current situation and development trends. *Trans. Inst. Aviation*, 2014, vol. 4, no. 237, pp. 49–62.

5. Nowell G. P. *On the road with methanol: The present and future benefits of methanol fuel*. Amer. Methanol Inst.: Mountain View, California, Acurex Environ. Corp., 1994. 56 p.

6. Sahu A. K., Pitchumani S., Sridhar P., Shukla A. K. Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview. *Bull. Mater. Sci.*, 2009, vol. 32, no. 3, pp. 285–294.

7. Osetrova N. V., Skundin A. M. Termostoykiye membrany dlya toplivnykh elementov [Thermostable membranes for fuel cells]. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical Energetics]*, 2007, vol. 7, no. 1, pp. 3–16 (in Russian).

8. Liu J.G., Zhao T.S., Chen R., Wong C. W. The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC // *Electrochemistry Communications*. 2005, vol. 7, iss. 3, pp. 288–294.

9. Pourzare K., Mansourpanah Y., Farhadi S. Advanced nanocomposite membranes for fuel cell applications: a comprehensive review. *Biofuel Research Journal*, 2016, vol. 3, iss. 4, pp. 496–513.

10. Grigor'ev S. A., Dzhus' K. A., Bessarabov D. G., Markelov V. V., Fateev V. N. Issledovaniye mekhanizmov degradatsii membranno-elektrodnykh blokov tvordopolimernykh elektrolizorov

vody [Research of degradation mechanism of the membrane-electrode assemblies of solid polymer water electrolyzer]. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical Energetics]*, 2014, vol. 14, no. 4, pp. 187–196 (in Russian).

11. Maiti J., Kakati N., Lee S. H., Jee S. H., Viswanathan B., Yoon Y. S. Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion® for direct methanol fuel cell applications? *J. Power Sources*, 2012, vol. 216, pp. 48–66.

12. Pivovar B S., Wang Y., Cussler E. L. Per-vaporation membranes in direct methanol fuel cells. *J. Membrane Science*, 1999, vol. 154, iss. 2, pp. 155–162.

13. Cross-linked membranes of polyvinyl alcohol. Pat. US, no. 3232916, B01D71/38; C08F8/00; C08K3/38; C08K5/1515; D01F6/14; D01F6/16 / Fogle M. W. 1966.

14. Zeng L., Zhao T.S., Li Y. S. Synthesis and characterization of crosslinked poly(vinyl alcohol) / layered double hydroxide composite polymer membranes for alkaline direct ethanol fuel cells. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, No, pp. 18425–18432.

15. Strawhecker K.E., Manias E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol) / Na⁺ montmorillonite nanocomposites. *Chem. Mater.*, 2000, vol. 12, no. 10, pp. 2943–2949.

16. Prohorov I. Ju., Radionova O. I., Aki-mov G. Ja. Osobennosti kristallizacii nanokompozitnyh membran na osnove PVS. [Peculiarities of crystallization of nanocomposite based membranes based on PVA]. *Nanostrukturnoe Materialovedenie [Material Science of*

Nanostructures]. 2013, vol. 9, no. 1, pp. 88–103 (in Russian).

17. 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.

18. 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.

19. Palani P. B., Kannan R., Rajashabala S., Rajendran S., Velraj G. Studies on PVA based nanocomposite proton exchange membrane for direct methanol fuel cell (DMFC) applications. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. & Eng.*, 2015, vol. 73, conf. 1, article ID 012128. 6 p.

20. Radionova O. I., Prokhorov I. Yu., Aki-mov G. Ya. Polyvinyl alcohol based nanocomposite membranes containing aluminum hydroxide gel. *ECS Trans*, 2013, vol. 50, iss. 2, pp. 1097–1106.

21. Omed A. G., Aziz B. K., Saeed A. O. Kaolin light concentration effects on the dielectric properties of polyvinyl alcohol films. *Intern. J. Science & Advanced Technology*, 2012, vol. 2, no. 1, pp. 65–70.

22. Thomassin J.-M., Pagnouille C., Caldarella G., Germain A., Jérôme R. Contribution of nanoclays to the barrier properties of a model proton exchange membrane for fuel cell application. *J. Membrane Science*, 2006, vol. 270, iss. 1–2, pp. 50–56.

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