

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 1. С. 3–25

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 3–25

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-3-25>, EDN: FXSDDK

Научная статья

УДК 544.6.018.462.42:544.6.018.47-036.5:538.931:621.317.351:621.317.31.014.33

ЦИФРОВАЯ ОСЦИЛЛОГРАФИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН С ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

И. Ю. Прохоров

*Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина
Россия, 83114, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, д. 72*

Прохоров Игорь Юрьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, iprokh@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2552-2684>

Аннотация. Литые мембраны на основе поливинилового спирта перспективны для создания не только доступных топливных элементов и синтезаторов, но и дешевых источников воды и микро-электромеханических систем. Для управления свойствами таких мембран требуется глубокое понимание механизмов переноса заряда и их связи со структурой, формирующейся при том или ином составе и технологии изготовления. В настоящей работе предложен способ исследования структуры полимерных мембран с протонной проводимостью путем цифровой осциллографии ионных токов, возбуждаемых низкочастотными прямоугольными импульсами с амплитудами ниже порогового напряжения начала ионной проводимости в дегидратированной мембране, и анализа получаемых импульсов ионного тока (спайков) в рамках модели протонного насоса, действующего в каждом слое мембраны. Фурье-преобразование осциллограмм обнаруживает 2–4 последовательности спайков, соответствующие фазам с разной ионной проводимостью, и позволяет определить толщину высокопроводящих слоев (7–30 мкм) и низкопроводящих прослоек (1–7 мкм) фаз, образующихся в процессе полимеризации. Описана причина формирования берстов из одиночных спайков как последовательное превышение плотностью возбужденных протонов порогового значения в высокопроводящих слоях. Предложен механизм возникновения резонанса, наблюдаемого в сухих протонных мембранах при частотах 2.2–3.0 кГц, как точки слияния берстов с дальнейшим увеличением импеданса за счет отставания протонов и снижения эффективной толщины активных слоев. Оценена эффективная концентрация (10^{12} – 10^{13} см⁻³) и скорость носителей заряда (5–18 см/с для высокопроводящей фазы), которая оказалась значительно выше наблюдаемой в растворах. Исследована асимметрия мембран, которая проявляется при низких частотах и приводит к генерации постоянного ионного тока при возбуждении чисто переменным током. Обнаружено, что контролирующей кажущуюся проводимость вклад в общее омическое сопротивление вносится отнюдь не основными слоями, а тонкой, предположительно поверхностной, прослойкой с очень низкой скоростью ионов. Сделаны выводы об оптимизации технологии и состава протонных мембран для разных областей применения.

Ключевые слова: протонные электролиты, полимерные электролиты, неэлектронные явления переноса, цифровая осциллография, спайки, берсты, вольтамперные характеристики, частотные характеристики, резонансные явления

Для цитирования: Прохоров И. Ю. Цифровая осциллография полимерных мембран с протонной проводимостью // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 1. С. 3–25. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-3-25>, EDN: FXSDDK

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Digital oscillography of proton-conductive polymer membranes

I. Yu. Prokhorov

*Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A. A. Galkin
72 R. Luxemburg St., Donetsk 83114, Russia*

Igor Yu. Prokhorov, iprokh@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2552-2684>

Abstract. Polyvinyl alcohol-based cast membranes have promising application in creating commonly available fuel cells and fuel synthesizers, as well as inexpensive water sources and microelectromechanical systems. In order to control the properties of such membranes a deep understanding of the charge transfer mechanisms and their relationship with the structure formed at a certain composition and manufacturing technology is required. A method for studying the structure of the proton-conductive polymer membranes using digital oscillography of ion currents excited by the low-frequency rectangular pulses with the amplitudes below the threshold voltage of the ionic conductivity in a dehydrated membrane, and for the analysis of the resulting ion current pulses (spikes) in the frames of the model of a proton pump acting in each layer of the membrane is proposed in this paper. Fast Fourier transform of these oscillograms reveals from 2 to 4 branches or spike sequences corresponding to the phases with different ionic conductivity and makes it possible to determine the thicknesses of both high-conductivity phase layers (7–30 μm) and low-conductivity phase interlayers (1–7 μm) formed in the process of polymerization. The reason of spike merging into bursts is described in terms of successively induced increase in the excited proton density over a threshold value in highly conductive layers. The resonance observed in dry proton membranes at the frequencies of about 2.2 to 3.0 kHz is interpreted as the burst merge point with the further increase in impedance due to proton lagging and respective decrease in the effective thickness of active layers. The effective charge carrier concentrations (as small as 10^{12} to 10^{13} cm^{-3}) and the velocity (from 5 to 18 cm/s for the highly conductive phases which turned out to be much higher than those observed in solutions) are estimated. The asymmetry of the cast membranes, which becomes apparent at low frequencies and causes the generation of a direct ion current in response to excitation by a purely alternating current, is studied. It is found that the apparent conductivity determining contribution to the total ohmic resistance is made by a thin interlayer with a very low ion velocity, presumably surface layer, rather than the main layers. The conclusion on the optimization of the production technology and the composition of the proton membranes for various applications is made.

Keywords: protonic electrolytes, polymer electrolytes, ionic transport, digital oscillography, spikes, bursts, current-voltage characteristics, frequency-response characteristics, resonance phenomena

For citation: Prokhorov I. Yu. Digital oscillography of proton-conductive polymer membranes. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 3–25 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-3-25>, EDN: FXSDDK

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Литые мембраны на основе поливинилового спирта (ПВС), несмотря на долгую историю их исследований как электролитов для топливных элементов (ТЭ) и еще более долгую историю исследований протонных мембран на основе других полимеров, начиная с Nafion, остаются в центре внимания и в последние годы [1–4]. Причинами являются как доступность таких мембран, обходящихся в 10 раз дешевле Nafion [5] и патентно-чистых, так и обнадеживающие данные по рекордной протонной проводимости, которой удается достичь за счет варьирования состава и структуры (0.14 против 0.055 См/см для Nafion при одинаковых условиях [6]).

Актуальность первапорационных мембран на основе ПВС для разделения этилового спирта и воды при производстве топлива из биомассы, а также при получении

воды из воздуха в периоды засухи инициировала также исследования избирательности и, в связи с этим, структуры мембран [7]. Методом электронной микроскопии поперечных сечений было обнаружено, что при достаточно большой концентрации наполнителя наблюдается разделение фаз, из-за которого мембрана становится асимметричной, за счет агломерации и либо оседания более тяжелого наполнителя (например, глинистых минералов [3, 4]), либо всплытия более легкого [8] в процессе затвердевания. Было установлено, что, по крайней мере в случае первапорации, такие асимметричные мембраны могут обладать преимуществом над стандартными однородными пленками благодаря, с одной стороны, увеличению проницаемости, если сделать толстый несущий слой более рыхлым, а с другой стороны, повышению изби-

рательности за счет более плотного тонкого наружного слоя.

Поскольку управлять толщиной и свойствами фаз при их спонтанном разделении затруднительно, большинство авторов в настоящее время предпочитает конструировать мембраны с заданными свойствами методом послойного наращивания [9].

Недавние осциллографические исследования многослойных мембран обнаружили ряд неожиданных эффектов. При пропускании постоянного тока через мембрану в заполненной раствором двухкамерной ячейке в момент образования обедненного слоя возникает так называемый розовый шум (фликкер) неизвестной природы [10]. Спонтанное зарождение всплесков ионного тока (спайков), подобных наблюдаемым в нейробиологических клеточных процессах, имеет место в неорганических составных полиэлектролитах на основе гидрогелей [11]. Механическое возбуждение ионных токов в многослойных композиционных мембранах порождает берсты, состоящие из спайков, число которых равно числу слоев [12].

В настоящей работе выполнено фурье-преобразование ионных токов, возникающих в литых дегидратированных мембранах на основе ПВС под действием переменного напряжения в форме прямоугольных импульсов чередующейся полярности (меандра) разной частоты с амплитудой в пределах электрохимического окна, т. е. ниже порогового напряжения начала ионной проводимости. Обнаружено, что в представлении амплитуда-период в розовом шуме можно выделить две или более ветвей. Образующие эти ветви гармоники представляют собой спайки больших амплитуд, появляющиеся каждый со своей частотой, намного более низкой, чем частота приложенного напряжения. Построена модель протонных насосов в каждом слое и прослойке мембраны, количественно описывающая все наблюдаемые явления и позволяющая построить структуру каждой мембраны и связать ее с использованной технологией и составом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Мембраны на основе поливинилового спирта обычно содержат, помимо полимерной матрицы, поперечно-сшивающий агент для уменьшения водорастворимости, сульфокислоту для обеспечения переноса протонов и, при необходимости, наполнитель, представляющий собой твердую кислоту, для повышения как механической устойчивости, так и концентрации водородных ионов.

Поскольку поперечно-сшивающий агент нежелательно вводить непосредственно в шликер ввиду превращения ПВС в гидрогель (хотя такого рода работы тоже известны), изначально мембраны отливали из нешитого гидрогеля, а затем после сушки отдельно сшивали в растворе агента. Выбор агента был в этом случае крайне ограничен требованием высокой проникающей способности. Как правило, применялись глутаральдегид и тетраборат натрия (бура). Однако в дальнейшем было обнаружено, что если использовать в качестве сшивающего агента двухосновную сульфокислоту, в частности, сульфоянтарную кислоту, то ее можно вводить прямо в шликер, так как сшивание происходит в процессе полимеризации и дегидратации геля.

В настоящей работе для этой цели была использована дисульфоянтарная кислота (ДСЯК), полученная прямым сплавлением серной и янтарной кислот [13]. Навески ДСЯК и обработанного серной кислотой монтмориллонита (ММТ) вводились прямо в раствор ПВС при 90°C на магнитной мешалке. Однородный шликер выливался на керамическую глазированную пластину и высушивался при комнатной температуре.

Для получения мембран с максимально разнообразной структурой концентрация раствора ПВС варьировалась от 5 до 10%, а состояние ММТ – от полностью дегранулированного до полностью гранулированного. Было отлито три мембраны, исходные характеристики которых перечислены в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Технология приготовления и состав исследуемых мембран

The process of making and the composition details of the membranes under study

№	Р-р ПВС, %	ДСЯК, вес. %	ММТ, вес. %	Сост. ММТ	Толщина, мкм
A	10	15	15	гран.	180
B	5	10	10	дегран.	90
C	10	10	10	дегран.	120

Высушенные на воздухе до достижения постоянных нижних значений массы и толщины мембраны зажимались между электродами из высокоплотного графита площадью $2.8 \times 4.0 \text{ см}^2$ усилием 5 Н (давление 4.5 кПа), образуя мембранно-электродный блок (МЕА). Электрические измерения выполнялись на установке, представленной на рис. 1 и включающей НЧ-генератор (*G*), измерительный резистор (*R*) сопротивлением 989 Ом, цифровые милливольтметр (mV) и микроамперметр (μA), однолучевой цифровой (1В Osc.) и двухлучевой аналоговый (2В Osc.) осциллографы.

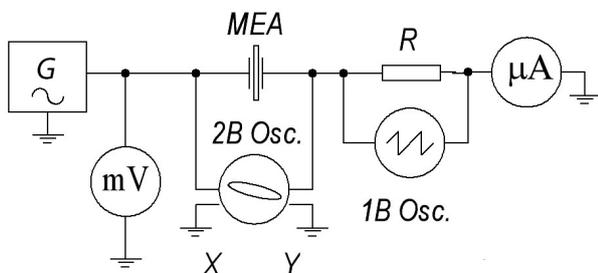


Рис. 1. Принципиальная схема измерительной установки

Fig. 1. The schematic diagram of the measuring equipment

Для установления стандартной ионной проводимости мембран в различных состояниях методом электрохимической ионной спектроскопии (ЭИС) из дегидратированных литых пленок были вырезаны круглые образцы-свидетели диаметром 18 мм и испытаны на установке, показанной на рис. 1, с фазометром вместо осциллографов и блокирующими электродами диаметром 15 мм из

нержавеющей стали. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

Ионная проводимость исходных мембран по данным ЭИС

Ionic conductivity of the as-cast membranes measured with EIS

№	Ионная проводимость, См/см	
	Сухие	Влажные
A	$4.5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-6}$
B	$1.41 \cdot 10^{-7}$	$1.28 \cdot 10^{-4}$
C	$0.99 \cdot 10^{-7}$	$1.11 \cdot 10^{-4}$

Согласно этим данным, лучшей по проводимости является мембрана В. Учитывая, что эта мембрана должна быть лучшей и по непроницаемости, поскольку отлита из пятипроцентного раствора ПВС (см. табл. 1) и поэтому обладает большей плотностью и степенью кристаллизации [14], она является наиболее избирательной и, следовательно, лучшей с точки зрения потребительских свойств. От двух других мембран мембрана В отличается большей однородностью, так как протонный донор в ней дегранулирован до состояния равномерно распределенных наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Электрические измерения

Электрофизические характеристики. Известно, что дегидратированные ионные проводники имеют смещенные вольтамперные характеристики (ВАХ), которые начинаются не от нуля, а от некоторого порогового напряжения порядка нескольких вольт [15, 16]. Интервал напряжений от нуля до этого порогового напряжения сопоставляется с электрохимическим окном, в котором не происходит никаких химических реакций [15].

Вольтамперные характеристики мембран А и В при разных частотах приведены на рис. 2. В линейных координатах и в широком диапазоне напряжений (левый график) ВАХ удовлетворительно отвечают закону Ома, но развертка начальных частей

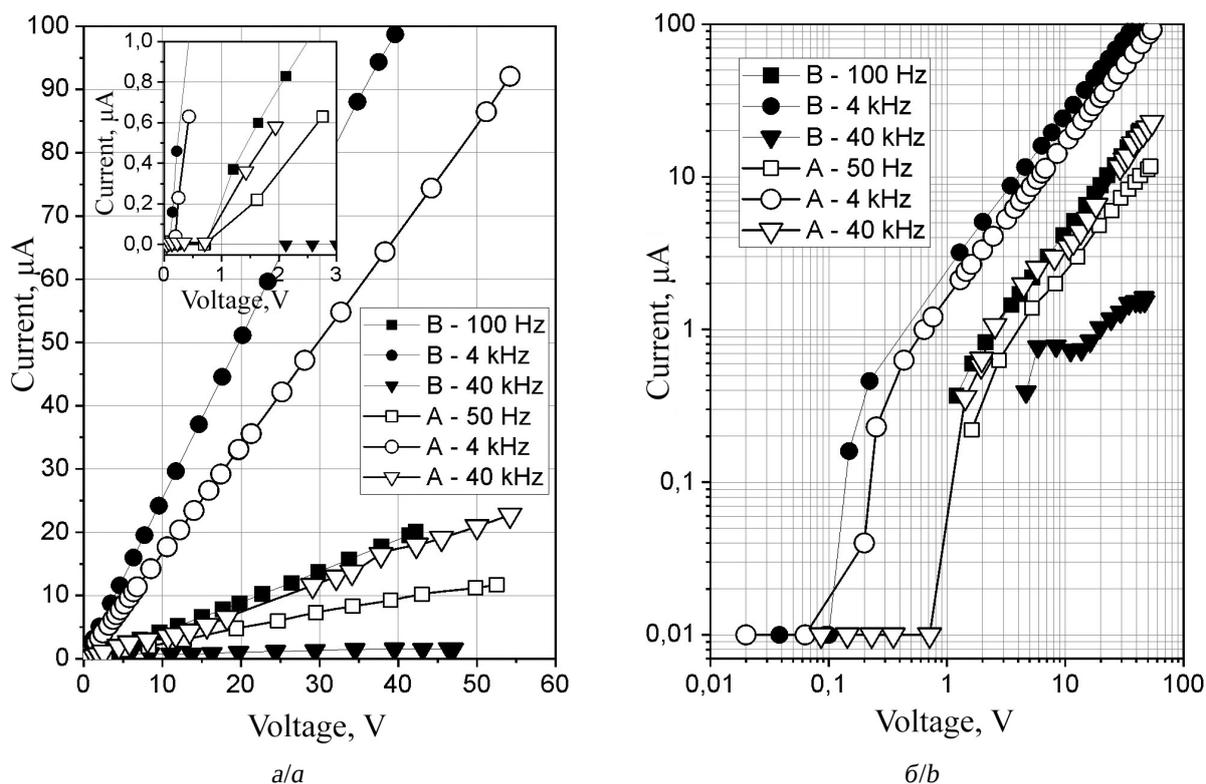


Рис. 2. Вольтамперные характеристики мембран А и В при разных частотах в линейных (а) и логарифмических (б) координатах. На врезке – начальные участки кривых

Fig. 2. Voltammetry of membranes A and B at different frequencies in linear (a) or logarithmic (b) coordinates. The inset shows the initial segments of the curves

этих кривых на врезке наглядно обнаруживает вышеупомянутый порог.

Для еще большей наглядности те же данные представлены на правом графике в логарифмических координатах. Закон Ома в этом представлении соответствует не просто линейным участкам, а линейным участкам с единичным наклоном. Кроме того, здесь легче определить пороговые напряжения методом экстраполяции. Видно, что эти пороговые напряжения нелинейно зависят от частоты с минимумом в килогерцевом диапазоне (рис. 3). Сама по себе эта, довольно сильная, зависимость свидетельствует о том, что пороговое напряжение не имеет чисто физической или хими-

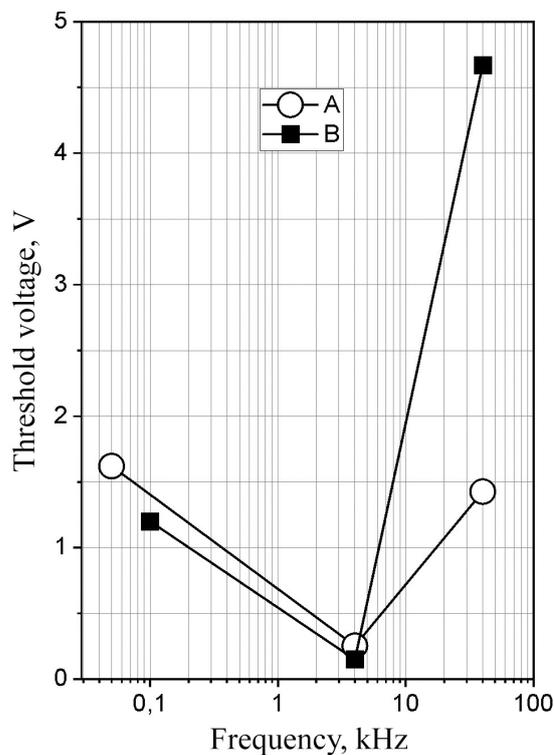


Рис. 3. Пороговое напряжение мембран А и В как функция частоты

Fig. 3. The threshold voltage of membranes A and B as a function of frequency

ческой природы и не является константой материала, а отражает динамические процессы, связанные с переносом заряда.

Нижний предел силы тока на рис. 2, б определяется чувствительностью используемой аппаратуры. Однако он, по-видимому, не является ни нулем, ни константой. Пример начального участка ВАХ, пересчитанного в удельную ионную проводимость, приняв равной отношению силы тока к напряжению и рабочей площади электродов, приведен на рис. 4. Он показывает две четко выраженные ступеньки с уровнями проводимости, различающимися на порядок, и резкий переход от одной ступеньки к другой.

На рис. 5 приведены снятые при напряжениях чуть выше пороговых частотные характеристики (ЧХ) исследуемых мембран в двух форматах: слева в виде ча-

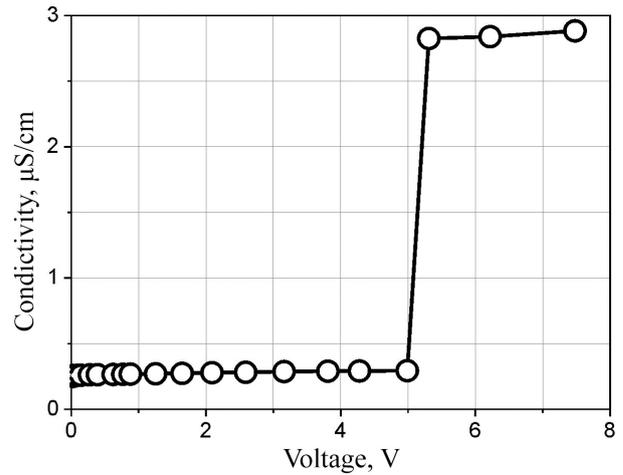


Рис. 4. Зависимость ионной проводимости от напряжения на примере мембраны А при частоте 4 кГц

Fig. 4. The dependence of ionic conductivity on the voltage for membrane A at the frequency of 4 kHz

стотной зависимости импеданса, справа – обратной ей частотной зависимости удель-

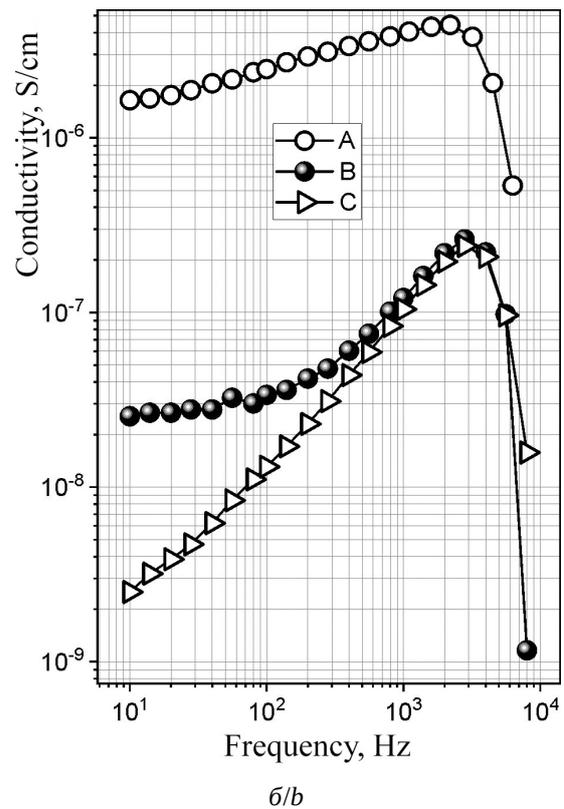
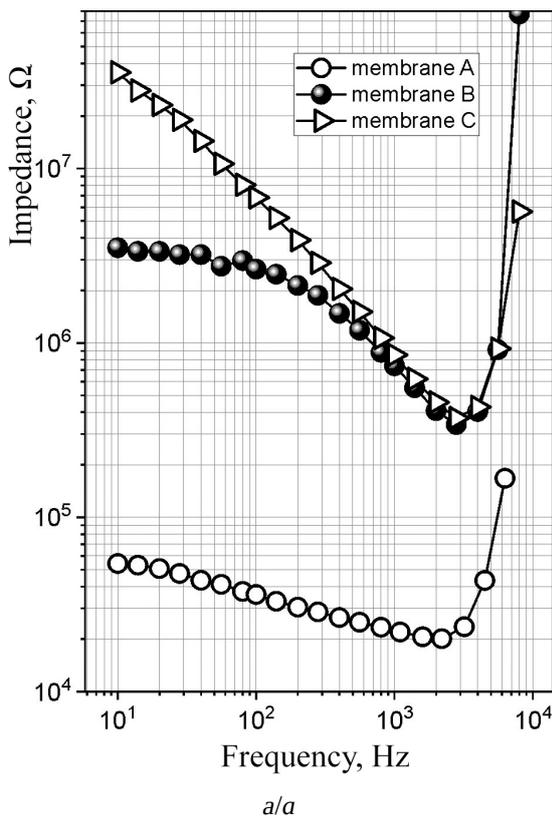


Рис. 5. Частотные зависимости импеданса (а) и удельной проводимости (б) исследуемых мембран, снятые при напряжениях чуть выше пороговых

Fig. 5. The frequency dependence of impedance (a) and conductivity (b) of the tested membranes measured at the voltage slightly exceeding the threshold value

ной проводимости. В отличие от типичных ниспадающих импедансных ЧХ, свойственных гидратированным протонным полимерным электролитам [17], дегидратированные мембраны обнаруживают четкий резонанс в районе 2.2–2.8 кГц. Внимательное изучение обнаруживает подобие импедансных ЧХ для гидратированных и дегидратированных мембран, но со сдвигом последних влево приблизительно на 3-4 порядка по частоте вследствие увеличения омического сопротивления (ср. табл. 2). По причине этого сдвига наблюдаемый на рис. 5 резонанс должен был бы наблюдаться в увлажненных пленках в мегагерцевом диапазоне частот. Такой резонанс действительно наблюдается, но обычно объясняется паразитной индуктивностью проводов и электрических соединений (например, [18]), поскольку со-

ответствующая ему индуктивность очень мала и близка к указанной величине. Низкочастотному же резонансу, наблюдаемому в настоящей работе, должна соответствовать на 3-4 порядка большая индуктивность.

Атипичное поведение ЧХ при высоких частотах делает дифференциальную электрохимическую спектроскопию непригодной для сколько-нибудь точного определения омического сопротивления.

Формат проводимости на рис. 5, б совместно с ВАХ в аналогичном формате на рис. 4 можно использовать для построения трехмерной диаграммы проводимость-напряжение-частота, что и выполнено на рис. 6. Трехмерная диаграмма наглядно показывает сложный рельеф электрохимического окна. Однако при всей сложности на нем не наблюдается пиков окислительно-восста-

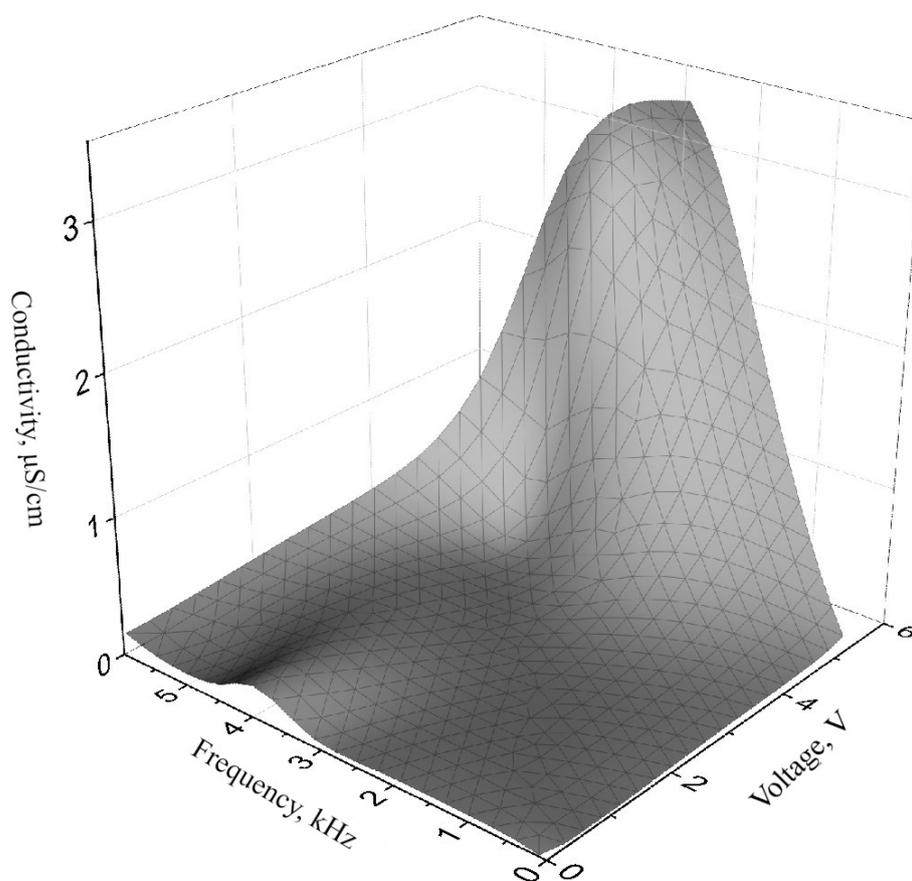


Рис. 6. Трехмерная диаграмма проводимость-напряжение-частота на примере мембраны А

Fig. 6. The 3D diagram of conductivity vs AC voltage and frequency for membrane A

новительных реакций, служащих предметом изучения циклической вольтамперометрии и наблюдавшийся также в работах [15, 16], посвященных протонным полимерным мембранам и гелям. В этой связи были выполнены дополнительные выборочные исследования по циклической вольтамперометрии на переменном токе.

Гистерезис. Циклическая вольтамперометрия является одной из базовых методик электрохимии [17]. Она применяется в основном для первичного исследования жидких электролитов и/или твердых электродов при постоянном токе. Существуют также методики вольтамперометрии на переменном токе с постоянной составляющей или без нее [18], менее надежные, но в принципе позволяющие получить больше информации. Во всех этих методиках главным предметом изучения является пара пиков, возникающих на ВАХ при повышении и понижении напряжения соответственно. Положение, высота и площадь этих пиков, а также их изменение при варьировании скорости сканирования позволяют получить сведения о типах реакций, площади и состоянии электродов, числе участвующих молекул, а также коэффициентах диффузии.

Коммерческие однородные дегидратированные протонные мембраны и гели также демонстрируют подобные пики на ВАХ [15, 16]. Однако в настоящей работе, как видно на рис. 2, 4, 6, такие пики отсутствуют (за исключением высокочастотной кривой для мембраны В на рис. 2); вместо них наблюдается четко выраженная ступенька.

Кроме того, как показали выборочные эксперименты на мембране А (рис. 7), в отличие от классических вольтамперограмм, нисходящая кривая (Down) возвращается в ноль, т. е. не создает остаточной поляризации электродов и идет выше восходящей кривой (Up), т. е. прохождение ионного тока после вольтамперометрии облегчается. Следовательно, гистерезис здесь соответствует не потерям энергии, а уменьшению высоты барьеров на пути тока, что подтверждается снижением пороговых напряжений.

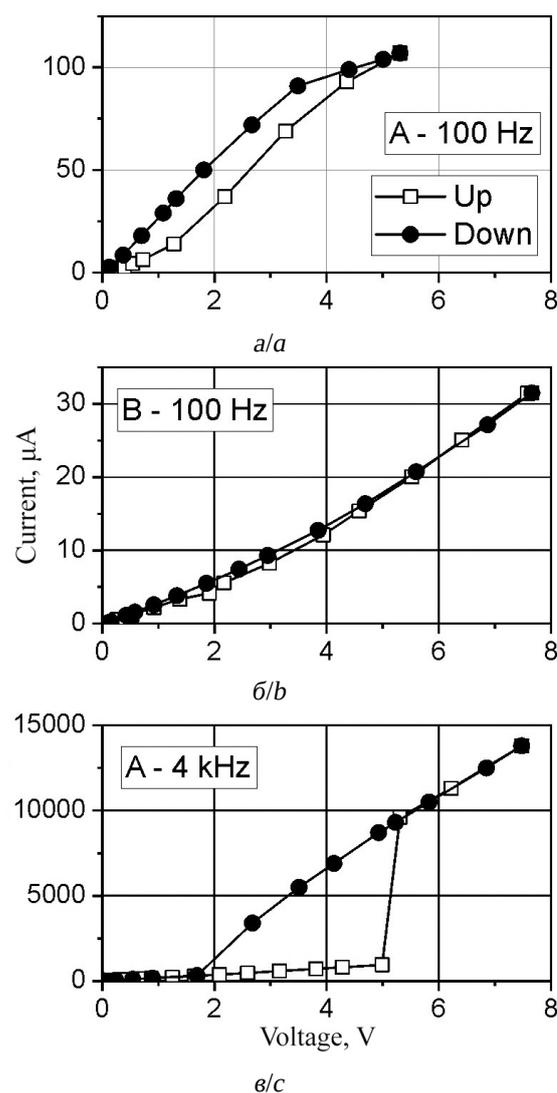


Рис. 7. Гистерезис ВАХ для мембраны А при частотах 100 Гц (а) и 4 кГц (в) и мембраны В при частотах 100 Гц (б)

Fig. 7. Hysteresis of CVC for membrane A at the frequencies of 100 Hz (a) and 4 kHz (c) and membrane B at the frequencies of 100 Hz (b)

Следует также отметить, что площадь петли гистерезиса в одной и той же мембране (А) больше при килогерцевых частотах, чем при 100 Гц, а при практически одинаковых частотах (50–100 Гц) в мембране А она больше, чем в мембране В.

Осциллография

Частотная зависимость допорогового ионного тока. Как прямоугольные, так и синусоидальные импульсы напряжения чередуются

щейся полярности с амплитудой ниже порогового значения порождают в исследуемых мембранах ионный ток в виде монополярных всплесков. Подобные всплески ионного тока давно наблюдаются в клеточных мембранах животных и растений [19, 20]. Одиночные всплески принято называть спайками, а их группы – берстами [21]. В полимерных протонных мембранах спайки также наблюдались (например, [22]).

При низких частотах ток проходит в виде одиночных спайков разной амплитуды и частоты, каждый из которых приходится на несколько периодов возбуждающего напряжения (см. осциллограмму 50 Гц на рис. 8). С ростом частоты примерно до 500 Гц спайки остаются одиночными, но частота их возрастает соответственно частоте возбуждающих импульсов. Так, если

при 50 Гц самые большие спайки наблюдались с частотой 3 Гц, то при, например, 200 Гц они будут идти уже с частотой 12 Гц. Иными словами, картина не меняется качественно, а просто сжимается во временном масштабе (см. осциллограмму 200 Гц на рис. 8).

При частоте около 700 Гц, где на ЧХ наблюдается перелом (см. рис. 5), на осциллограммах возникают берсты. Они представляют собой группы спайков (см. рис. 9) и становятся возможными, когда число импульсов напряжения на спайк приближается к единице. Число же спайков в берсте и их высота (форма берста), как будет показано ниже, определяются числом и толщиной слоев (см. осциллограмму 700 Гц на рис. 8). Берсты наблюдаются вплоть до резонансной частоты. Ток при берстах возрастает, а им-

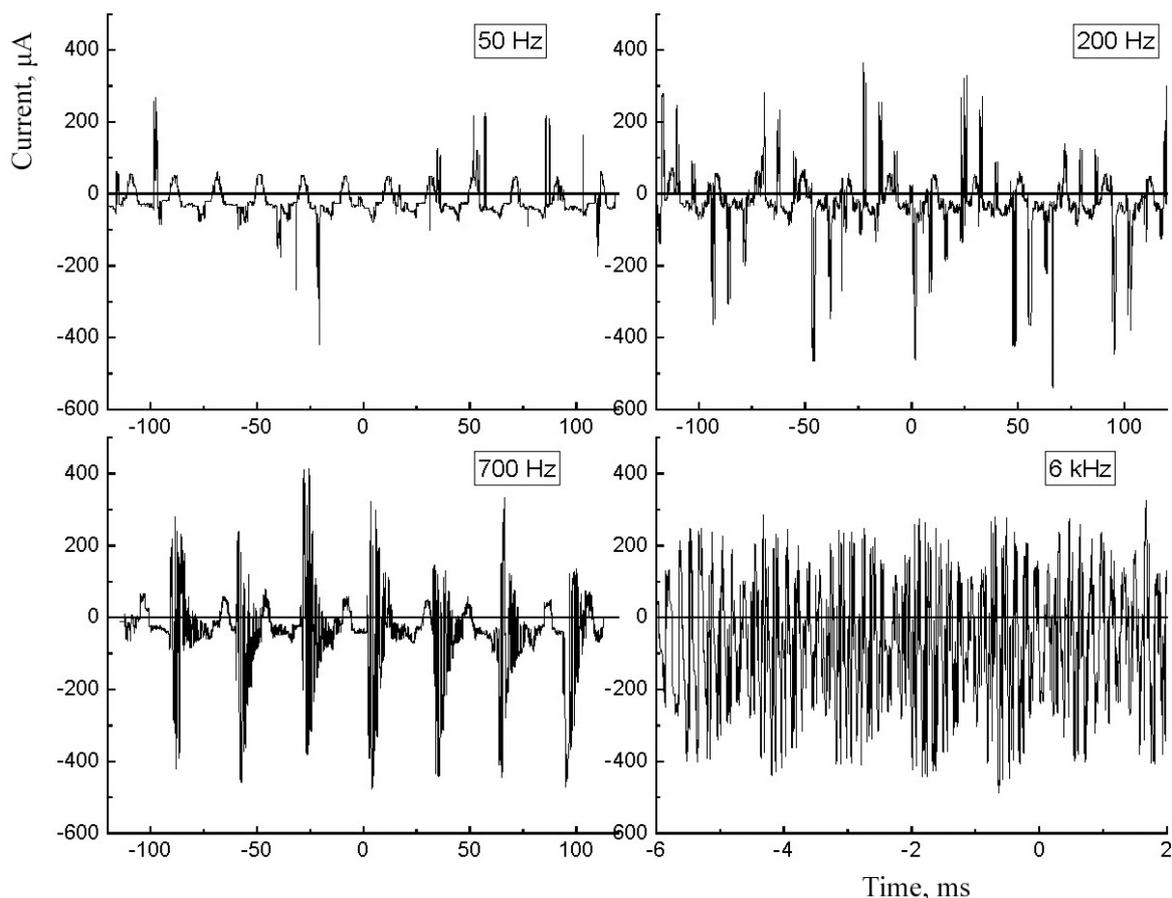


Рис. 8. Осциллограммы ионного тока в мембране А при напряжении 0.4 В и разных частотах
 Fig. 8. Oscillograms of ionic current in membrane A at the voltage of 0.4 V and various frequencies

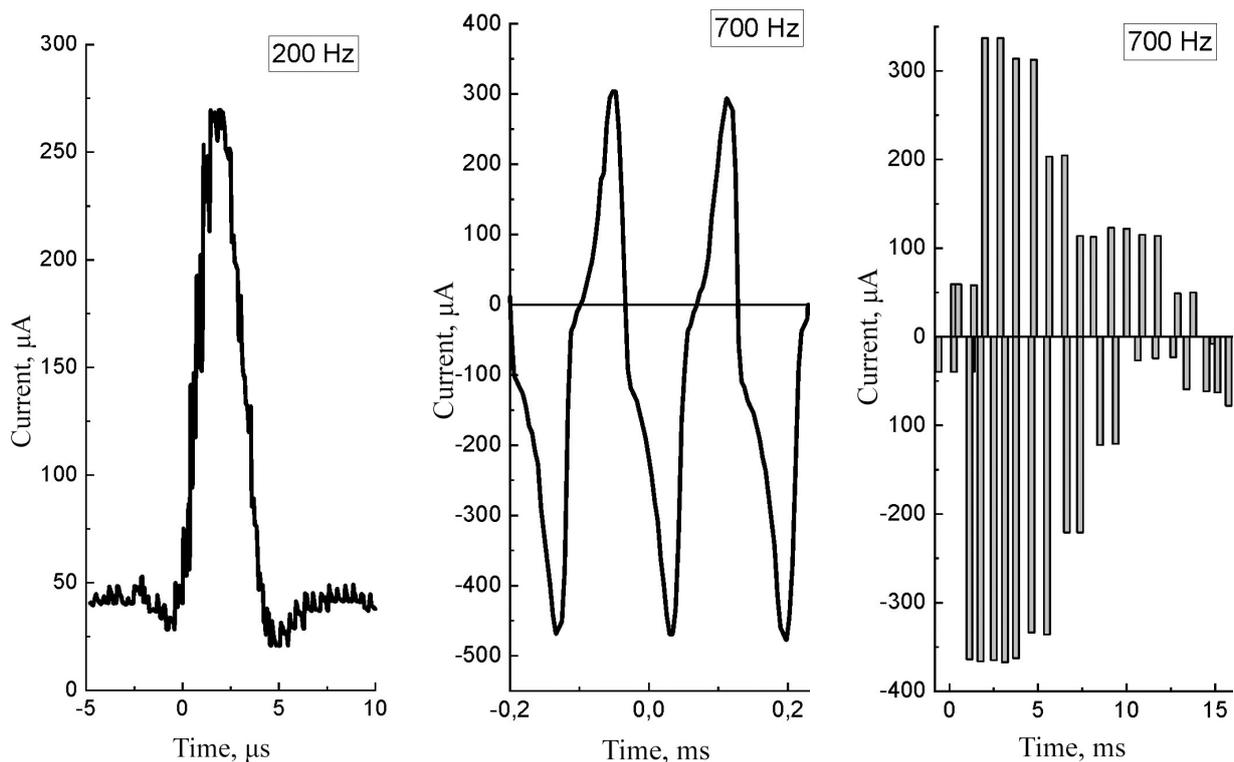


Рис. 9. Форма одиночного спайка (слева), спайков в составе берста (в центре) и состав берста (справа) при большем разрешении

Fig. 9. The shape of a single spike (on the left), the spikes constituting the burst (in the middle), and the burst composition (on the right) at higher resolution

педанс падает благодаря увеличению числа спайков в единицу времени.

Резонанс возникает, когда берсты сливаются (см. осциллограмму 6 кГц на рис. 8). Появляется пульсирующий переменный ток.

Как лучше всего видно на осциллограмме 700 Гц на рис. 8, для мембраны А берст состоит из 6–8 спайков, а его общая длина составляет около 12 мс. Как видно на рис. 9, берст состоит из биполярных спайков типа «медленная зарядка – быстрая разрядка» с периодом около 0.18 мс, из которых 0.09 мс занимает сам спайк и 0.09 мс – расстояние между спайками, на котором реализуется обратный спайк. Следует отметить, что 8 спайков на рис. 9 имели бы длительность около 1.1 мс, тогда как берст на рис. 8 занимает, как говорилось выше, около 12 мс. Причина кроется в амплитудах. На рис. 9 амплитуды ± 0.4 В. Но на рис. 8 такую амплитуду имеет только малая часть берста длиной как

раз порядка 1–2 мс из 12 мс, остальная часть малоамплитудная. На осциллограмме 6 кГц на рис. 8, где берсты уже слились и даже «вдавлились» друг в друга, высокоамплитудная часть как раз и составляет чуть больше 1 мс (период пульсаций), а малоамплитудная – просматривается на ее фоне.

Слияние берстов по мере повышения частоты происходит по следующей причине. Как говорилось выше, с ростом частоты картина не меняется качественно, а просто сжимается во временном масштабе за счет увеличения числа всплесков тока в единицу времени. Но это не относится к длинам спайков и берстов, определяемым временем зарядки конденсатора, которым является двойной электрический слой (ДЭС), образованный пространственными зарядами (ПЗ); эти длины при данных условиях являются константами. Поэтому берсты, а точнее, их высокоамплитудные (0.4 В) части продолжи-

тельностью 0.3–0.4 мс, с частотой не меняются, и условием резонанса является совпадение указанной продолжительности с периодом меандра. Это происходит при частоте 2-3 кГц, что соответствует действительности.

Сигнатуры структуры. Как следует из вышеописанного характера изменения осциллограмм с частотой возбуждающих импульсов, ввиду сжатия картины ионных токов по мере повышения частоты самое лучшее разрешение сигнала можно получить при самой низкой частоте при условии достаточно большого времени наблюдения. Такие осциллограммы для трех разных мембран А, В и С, снятые при одинаковых условиях (меандр 50 Гц, ±20 мВ, 12 с), приведены на рис. 10.

На рис. 10 видно, что сигналы от разных мембран различаются. В частности, осциллограмма мембраны В не имеет высоких пиков, тогда как мембрана А демонстрирует редкие высокие пики, а мембрана С – частые. Таким образом, осциллограммы индивидуальны и могут служить сигнатурами мембран.

Если рассортировать высокие пики на каждой осциллограмме по амплитуде и периоду, то образуются наборы спайков, графически представленные на рис. 11 и именуемые ниже главными последовательностями. Примечательной чертой их является прямая пропорциональность между амплитудой и периодом, т. е. чем больше спайк, тем реже он появляется. Коэффициенты корреляции при линейном фиттинге составляют 98–99%.

Для более объективного и строгого выявления всех подобных закономерностей сигнатуры на рис. 10 были подвергнуты быстрому Фурье-преобразованию (БФП), результаты которого представлены на рис. 12.

Результаты БФП показаны на врезках на рис. 12. Видно, что при низких частотах примерно до 100–200 Гц («частоты слияния мерцаний») амплитуда сигнала убывает обратно пропорционально частоте, что соответствует так называемому

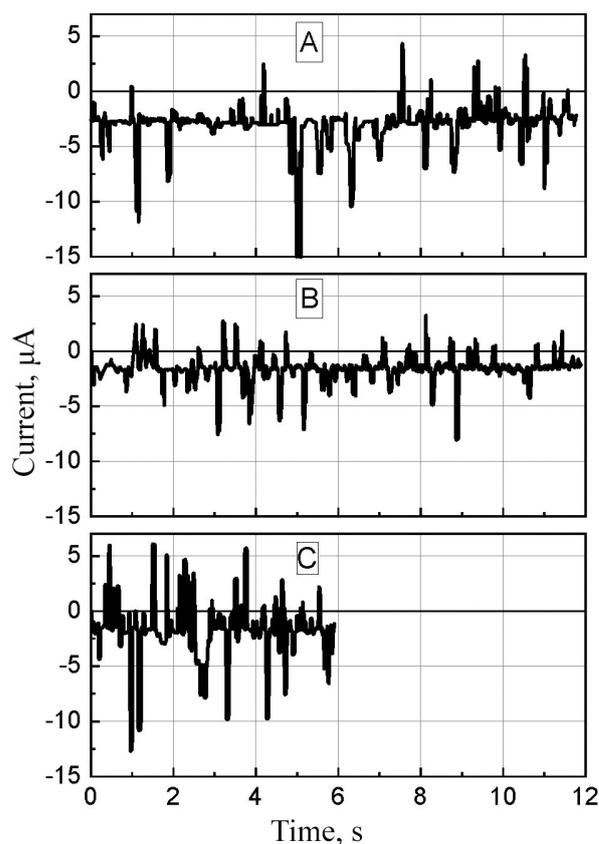


Рис. 10. Сигнатуры структуры исследуемых мембран А, В, С

Fig. 10. Structure signatures for the tested membranes А, В, С

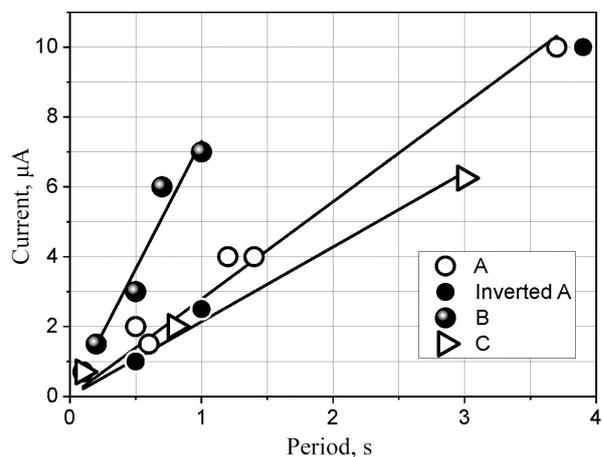


Рис. 11. Главные последовательности исследуемых мембран

Fig. 11. The main sequences of the tested membranes розовому шуму (или фликкер-шуму, или $1/f$ -шуму) [10, 23, 24], а затем резко возрастает примерно в соответствии с представлениями о фиолетовом шуму (или f^2 -шуму).

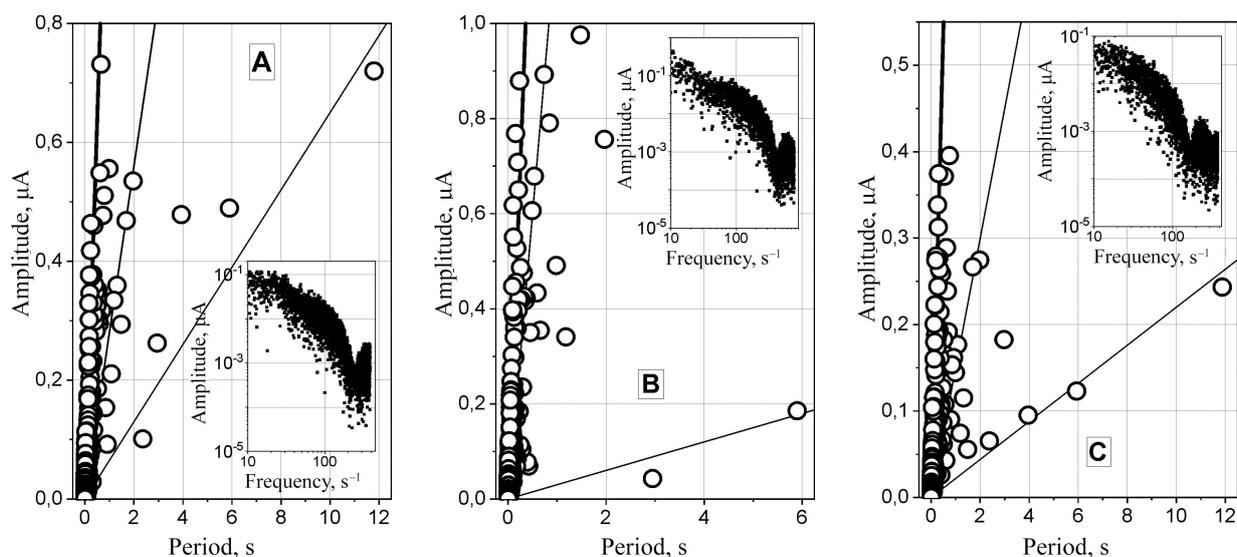


Рис. 12. Результаты быстрого Фурье преобразования сигнатур исследуемых мембран

Fig. 12. Fast Fourier Transform of signatures of the tested membranes

Обратно пропорциональная зависимость амплитуды ионных токов от частоты предполагает прямо пропорциональную ее зависимость от периода спайков. В действительности, как показывает рис. 12, облако точек БФП по каждой мембране распадается на 2-3 и более прямолинейных ветвей, хотя основная доля приходится на главную последовательность (жирные линии на рис. 12, соответствующие прямым на рис. 11).

Асимметрия мембран. На сигнатурах мембран (см. рис. 10) заметно, что нулевая линия сигнала ионного тока всегда смещена вниз относительно оси. Это свидетельствует о возникновении постоянного тока при возбуждении чисто переменным напряжением. Движущей силой такого тока может быть поляризация электродов, создаваемая, например, асимметрией проводимости, которая возникает, в частности, в двухслойных протонных мембранах с нелинейной ВАХ [25, 26].

Асимметрия проводимости, вообще говоря, может проявляться экспериментально в двух аспектах: инверсии сигнала при переворачивании мембраны и различиях между условно положительной и условно отри-

цательной частью каждого сигнала. Пример инверсии сигнала представлен на рис. 13.

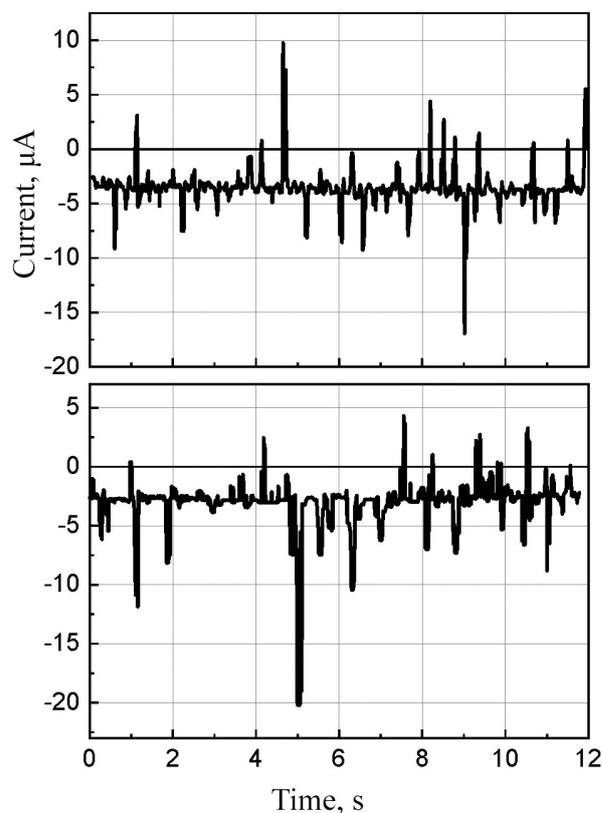


Рис. 13. Пример инверсии сигнала при переворачивании мембраны А

Fig. 13. The example of signal inversion due to membrane A flipping

Видно, что при переворачивании мембраны изначально верхняя часть с большим количеством высоких пиков становится нижней и наоборот. Однако вертикальное смещение (постоянный ток) остается отрицательным и таким же по величине, откуда следует, что смещение обусловлено поляризацией электродов, а не мембраной. Поляризуются же электроды и вся установка в целом, характеризуемая некоторой емкостью, в ходе предыстории измерений, в которой мембрана не вынималась. На рис. 11 показано, что спайки инвертированной мембраны прекрасно укладываются в главную последовательность, построенную в исходном положении.

Величина смещения, т. е. постоянного тока, возникающего в системе при возбуждении чисто переменным током, представлена как функция частоты на рис. 14. Она достигает минимума в районе 40 кГц. На этом же графике даны значения средних условно положительной и условно отрицательной частей переменного тока, полученные интегрированием верхней и нижней частей сигналов сигнатуры на достаточно большом временном интервале и делением на величину этого интервала. Видно, что разность между этими частями практически исчезает при 40 кГц. Частотная зависимость разности средних токов подобна зависимости постоянной компоненты, но в 1.5–2.0 ра-

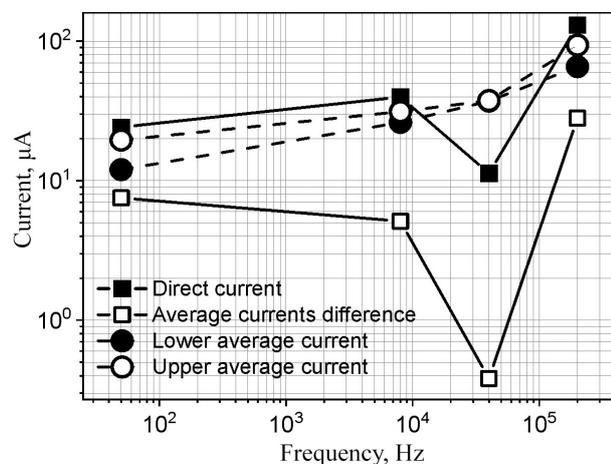


Рис. 14. Асимметрия ионных токов в мембране А
Fig. 14. Asymmetry of ionic currents in membrane A

за меньше, откуда следует, что постоянный ток создается накапливаемым на электродах потенциалом.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Плотности ионов. Для оценки из экспериментальных данных числа частиц, участвующих в процессе переноса заряда, можно использовать три подхода:

а) энергетический – путем деления работы электрического тока за период, т. е. площади гистерезиса на графике сила тока – напряжение, приведенной к частоте, на энергию одной частицы в данном электрическом поле;

б) емкостной – путем определения совокупного заряда мембраны по напряжению и емкости низкочастотной компоненты дифференциальной электрохимической импедансной спектроскопии [27], соответствующей максимальной мнимой компоненте импеданса, и деления его на заряд одной частицы;

в) кинетический – путем деления силы тока на заряд частицы и частоту в точке резонанса.

Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3 / Table 3

Расчетная плотность носителей заряда, см⁻³
Estimated charge carrier density, cm⁻³

Мембрана	Подход			
	Энергетический	Емкостной	Кинетический	Электростатика
A	$1.12 \cdot 10^{14}$	$1.49 \cdot 10^{13}$	$2.267 \cdot 10^{11}$	$1.1 \cdot 10^{13}$
B	$1.87 \cdot 10^{12}$	$3.17 \cdot 10^{11}$	$4.78 \cdot 10^{10}$	$3.08 \cdot 10^{13}$
C	–	$7.44 \cdot 10^{11}$	$2.15 \cdot 10^{11}$	$2.0 \cdot 10^{13}$

Сравнение оценок, полученных разными способами на основе независимых экспериментальных измерений на разных мембранах, показывает:

1) оценки плотности носителей в каждой мембране, особенно в рамках энергетического и емкостного подхода, достаточно

близки, чтобы их можно было считать совпадающими в пределах одного порядка;

2) эти же оценки обнаруживают согласованное изменение между мембранами; данные обстоятельства делают полученные оценки достаточно достоверными.

Представленные в табл. 3 плотности носителей заряда чрезвычайно низки по сравнению со значениями концентрации ионов водорода, введенных в материал мембран в форме суперкислот. Так, расчетная концентрация активных ионов водорода в типичном электролите, содержащем 10 вес. % ММТ и 10 вес. % ДСЯК (ср. табл. 1), достигает $2.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Столь большое расхождение между числами потенциальных и активных носителей заряда трудно объяснить связью ионов водорода кислотных групп с матрицей ПВС, тем более что измерения были выполнены при напряжениях выше пороговых, соответствующих энергии этой связи. Поэтому можно предположить, что невозможность активации большей части потенциальных носителей связана с электростатическим отталкиванием со стороны уже активированных протонов. Равновесную плотность n_0 одноименных точечных дефектов с короткодействующим взаимодействием в данном электрическом поле можно оценить из уравнения

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e}{r^2}; \\ r &= \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 E}}; \\ n_0 &= \frac{1}{r^3} = \left(\frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 E}{e} \right)^{3/2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $E = V/h$ – напряженность электрического поля поперек мембраны; V – приложенное напряжение; h – толщина мембраны; e – заряд носителя; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость, принятая равной 1 ввиду отсутствия подвижных зарядов между соседними носителями; $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ – электрическая постоянная; r – расстояние между носителями. Расчетные значения электростатически равновесной плотно-

сти носителей n_0 , не являющейся параметром материала и зависящей только от приложенного напряжения и толщины, приведены в правом столбце табл. 3. Видно, что они очень хорошо соответствуют экспериментальным оценкам.

Это соответствие подкрепляет предположение об отталкивании активированных носителей как факторе, ограничивающем их число ничтожно малой долей от потенциально возможных, вследствие чего точный состав материала практически теряет значение. Изменения числа носителей, а следовательно, и проводимости оказываются связанными только с изменениями равновесной плотности, рассмотренными ниже.

Протонный насос. Рассмотрим слой ионного проводника толщиной h , возбуждаемый импульсами переменной полярности с частотой ν и амплитудой меньше пороговой $V_0 < V_{\text{п}}$. Изначально в нем нет свободных носителей, все они связаны с матрицей, и для разрыва этой связи нужно затратить ту или иную энергию активации. В первом полупериоде приложенное постоянное электрическое поле, снижая энергию активации, высвобождает некоторое количество протонов с верхних уровней. Их число определяется формулой (1). Эти высвобожденные по всему слою протоны «сдуваются» тем же полем к одной границе, т. е. происходит поляризация. Поскольку скорость движения протонов в электролите невелика, процессы высвобождения и перемещения протонов в сторону отрицательного электрода (катода) протекают параллельно. При этом на анодной стороне слоя, где практически не остается свободных носителей, высвобождение протонов продолжается вплоть до установления некоторого стационарного распределения.

Вопрос о стационарном распределении протонов в слое не имеет принципиального значения для понимания работы протонного насоса. Достаточно актуальная задача о распределении ионов в жидких и твердых электролитах между электродами решена как теоретически [28], так и экспериментально [15], но подавляющее большин-

ство подобных работ посвящено электролитам с двумя сортами подвижных ионов, как жидким [28], так и твердым [15]. В данном случае подвижным является один сорт ионов в неподвижной матрице, и смещение протонного облака относительно ионного остатка следует рассматривать скорее как поляризацию диэлектрика, чем как образование двойного электрического слоя в электролите. С учетом сделанного выше предположения о равновесной плотности носителей наиболее вероятным представляется монотонное возрастание плотности протонов от равновесной на положительной (анодной) стороне до некоторого повышенного значения на катодной стороне слоя.

Во втором полупериоде полярность меняется на противоположную, и протонное облако смещается в обратную сторону, где картина повторяется, но уже при плотности носителей выше равновесной. Рекомбинацией носителей ввиду низкой их плотности (ср. табл. 3) можно пренебречь.

Наращивание равновесной плотности n_0 до пороговой $n_{\text{п}}$, при которой носители прорываются в дальнейшие слои и возникает спайк, происходит за k периодов, в каждом из которых некоторая доля α ($0 < \alpha < 1$) начальной плотности последовательно вливается в протонное облако, причем, учитывая фиксированную скорость ионов v , за время между спайками T_s число таких приращений составит $i = vT_s/h$, так что

$$n_{\text{п}} - n_0 = k i \alpha n_0 = \frac{2vT_k \alpha n_0}{h}. \quad (2)$$

Учитывая (1) и определение $k = T_s/T$, основное уравнение протонного насоса можно переписать в виде

$$(V_{\text{п}}/V_0)^{3/2} - 1 = \frac{2v\alpha}{h} T_s, \quad (3)$$

где левая часть отражает фиксированную степень близости приложенного переменного напряжения к пороговому значению, а правая часть обнаруживает прямую пропорциональность между периодом возникновения спайков T_s и толщиной слоя h . Параметром этой зависимости является скорость

ионов v , представляющая собой свойство материала данного слоя.

Структура мембраны. Предсказываемую уравнением протонного насоса (3) линейную зависимость между периодами появления спайков и толщинами соответствующих слоев можно использовать как щуп структуры мембраны. Однако удобнее это делать с помощью амплитуд спайков A , поскольку между амплитудами и периодами спайков, как было показано на рис. 11, 12, также существует линейная связь.

Уравнение (3) легко приводится к экспериментальной зависимости амплитуды A спайков от периода их повторения T_s , если предположить, что заряд спайка $A\tau$, где τ – типичная длительность всплеска тока, которая обычно составляет 4–6 мкс, с точностью до множителя порядка единицы равен заряду подвижных носителей в слое:

$$A = \frac{en_0 S h}{\tau}, \quad (4)$$

где S – активная площадь мембраны (площадь электродов). Тогда

$$A(T_s) = \frac{en_0 S}{\tau} \frac{2v\alpha}{(V_{\text{п}}/V_0)^{3/2} - 1} T_s. \quad (5)$$

Уравнение (4) можно использовать для приведения сигнатур рис. 8 к размерам (толщинам) слоев, исходя из точно известной толщины каждой мембраны и предположения об одинаковой равновесной плотности носителей n_0 , которая, согласно (1), является константой эксперимента. В первом приближении это можно сделать, пренебрегая тонкими слоями и прослойками, только по главным последовательностям, представленным на рис. 11. Для этого сумму амплитуд достаточно сопоставить с толщиной мембраны H :

$$\begin{aligned} A_i &= \frac{en_0 S h_i}{\tau}; \\ \sum_i A_i &= \frac{en_0 S}{\tau} \sum_i h_i = \frac{en_0 S}{\tau} H; \\ h_i &= H \frac{A_i}{\sum_i A_i}. \end{aligned} \quad (6)$$

Чтобы отобразить точки фурье-спектра на рис. 12, соответствующие индивидуальным фазам, было применено следующее правило: любые группы точек, расстояния внутри которых были меньше расстояния до ближайших точек или групп точек, считались представляющими одну и ту же фазу, т. е. подлежащими объединению в одну точку. Результаты представлены на рис. 15.



Рис. 15. Структура исследованных мембран
Fig. 15. Microstructure of tested membranes

Более полный подход предусматривает включение в суммы уравнений (6) и других, более мелких, компонентов. Для этого на графиках, приведенных на рис. 12, были выделены и включены в расчет по две дополнительные последовательности, показанные тонкими сплошными линиями и представленные в табл. 4 наряду с главными последовательностями как тонкие слои и прослойки.

Как можно видеть в табл. 4, расширенный учет мелких деталей мало сказывается на конечном результате и практически не меняет диаграммы рис. 15; в сущности, они почти укладываются в толщину линий.

Характеристики фаз. Как видно из рис. 12 и табл. 4, в литых протонных мембранах присутствуют как минимум три структур-

Таблица 4 / Table 4

Расширенный расчет структуры мембран
Advanced estimation of the membrane microstructures

Слой №	Главная последовательность		Тонкие слои		Прослойки	
	A_i , мкА	h_i , мкм	A_j , мкА	h_j , мкм	A_j , мкА	h_i , мкм
Мембрана А						
1	10	108.21	0.535	5.79	0.72	7.79
2	2.5	27.05	0.467	5.05	0.262	2.83
3	1	10.82	0.334	3.61	0.101	1.09
4	0.6	6.49	0.116	1.26		
Σ :	14.1	152.57	1.452	15.71	1.083	11.72
Н:	$180 = 152 + 16 + 12$ мкм					
Мембрана В						
1	7	31.66	0.893	4.04	0.186	0.84
2	6	27.13	0.679	3.07	0.043	0.19
3	3	13.57	0.416	1.88		
4	1.5	6.78	0.184	0.83		
Σ :	17.5	79.14	2.172	9.82	0.229	1.04
Н:	$90 = 79 + 10 + 1$ мкм					
Мембрана С						
1	6.25	75.21	0.275	3.31	0.243	2.92
2	2	24.07	0.154	1.85	0.123	1.48
3	0.7	8.42	0.067	0.81	0.095	1.14
4					0.065	0.78
Σ :	8.95	107.70	0.496	5.97	0.526	6.33
Н:	$120 = 108 + 6 + 6$ мкм					

ных фазы, описываемые линейными соотношениями амплитуда–период (5) с разными наклонами и отличающиеся, помимо того, разными диапазонами размеров структурных элементов. Уравнение протонного насоса в форме (5) позволяет оценить скорость ионов v по экспериментальным наклонам ветвей (см. рис. 11, 12), равновесной плотности носителей n_0 и известным параметрам τ и S :

$$v = \frac{\tau}{en_0S} \cdot \frac{(V_{\text{п}}/V_0)^{3/2} - 1}{2\alpha} \cdot \frac{dA(T_s)}{dT_s}. \quad (7)$$

Следует отметить, что вычисление скоростей из интегральных характеристик всегда сопряжено с некоторой, иногда довольно большой, неопределенностью, обусловленной возможной неравномерностью движения. В частности, физический смысл скорости, определяемой формулой (7), сводится к перемещению ионов, входящих в один спайк, за период между спайками именно этого вида. Однако в течение этого времени происходит не столько движение, сколько накопление, т. е. генерация носителей, в то время как уже активные носители простаивают в скоплении у границы слоя. Если принять длительность спайка равной 5 мкс, то скорость собственно движения ионов сквозь типичный слой толщиной

30 мкм составит около $0.003 \text{ см} / 5 \cdot 10^{-6} \text{ с} = 600 \text{ см/с}$. Скорость же накопления одного спайка в этом же слое, считая период между спайками равным 3 с, составит лишь 0.001 см/с .

Конкретные расчетные значения скорости ионов приведены в табл. 5. В высокопроводящих слоях главных последовательностей они практически совпадают со скоростью ионов в воде, которая в направлении поля напряженностью порядка 1 В/см составляет 10^{-3} – 10^{-4} см/с [29]. В тонких слоях и прослойках скорость ионов соответственно на один и два порядка ниже.

В табл. 5 представлена также расчетная проводимость фаз, вычисленная путем суммирования перенесенного всеми компонентами фазы заряда τA_{ij} на самом большом периоде между спайками $T_{\text{max } i}$ с учетом числа спайков каждого сорта на этом периоде ($T_{\text{max } i}/T_j$) и деления полученного заряда на этот период. Полученная эффективная сила тока далее приводилась к плотности тока и удельной проводимости:

$$\sigma_{\text{theori}} \equiv \frac{J}{E} = \frac{H}{V_0S} \sum_j \frac{\tau A_{ij}}{T_{\text{max } i}} \frac{T_{\text{max } i}}{T_j} = \frac{\tau H}{V_0S} N_i \frac{dA_i}{dT_i}, \quad (8)$$

где J – плотность тока, E – напряженность поля, N_i – число компонентов в i -й ветви,

Таблица 5 / Table 5

Расчетные скорость ионов и проводимость в разных фазах
Estimated ion velocity and conductivity in different phases

Мембрана, ветвь	Скорость ионов, см/с	Расчетная проводимость слоев, 10^{-7} См/см	Проводимость мембран, 10^{-7} См/см
А, главная последовательность	0.001461	2.170	0.388
А, тонкие слои	0.000143	0.213	
А, прослойки	0.000033	0.037	
В, главная последовательность	0.001351	2.810	0.429
В, тонкие слои	0.000248	0.517	
В, прослойки	0.000006	0.006	
С, главная последовательность	0.000614	0.830	0.149
С, тонкие слои	0.000040	0.054	
С, прослойки	0.000006	0.011	

j – номер компонента i -й ветви. Видно, что удельные проводимости отдельных фаз следуют, что вполне естественно, той же тенденции, которая наблюдается в случае скоростей ионов.

Интересно также сравнить абсолютные расчетные значения проводимости отдельных слоев и мембран в целом (в предположении последовательного соединения сопротивлений) с экспериментальными значениями проводимости мембран, измеренными методом ЭИС (см. табл. 2). Прежде всего, нужно отметить совпадение интервалов, в которые попадают все значения проводимости (10^{-10} – 10^{-7} См/см). Далее, расчет правильно указывает мембрану В как име-

ющую наилучшую ионную проводимость и дает хорошее численное совпадение для мембран В и С в рамках неопределенности принятых для расчета значений. Существенное расхождение имеет место лишь для мембраны А, причем расчетное значение представляется даже более правильным, поскольку лежит ближе к двум другим мембранам.

Для сравнения существующих в мембранах фаз, как в пределах одной мембраны, так и между мембранами, целесообразно вычислить по данным об удельной проводимости (см. табл. 5) и толщине (см. табл. 4) омическое сопротивление для каждого элемента структуры. Результаты представлены графически на рис. 16.

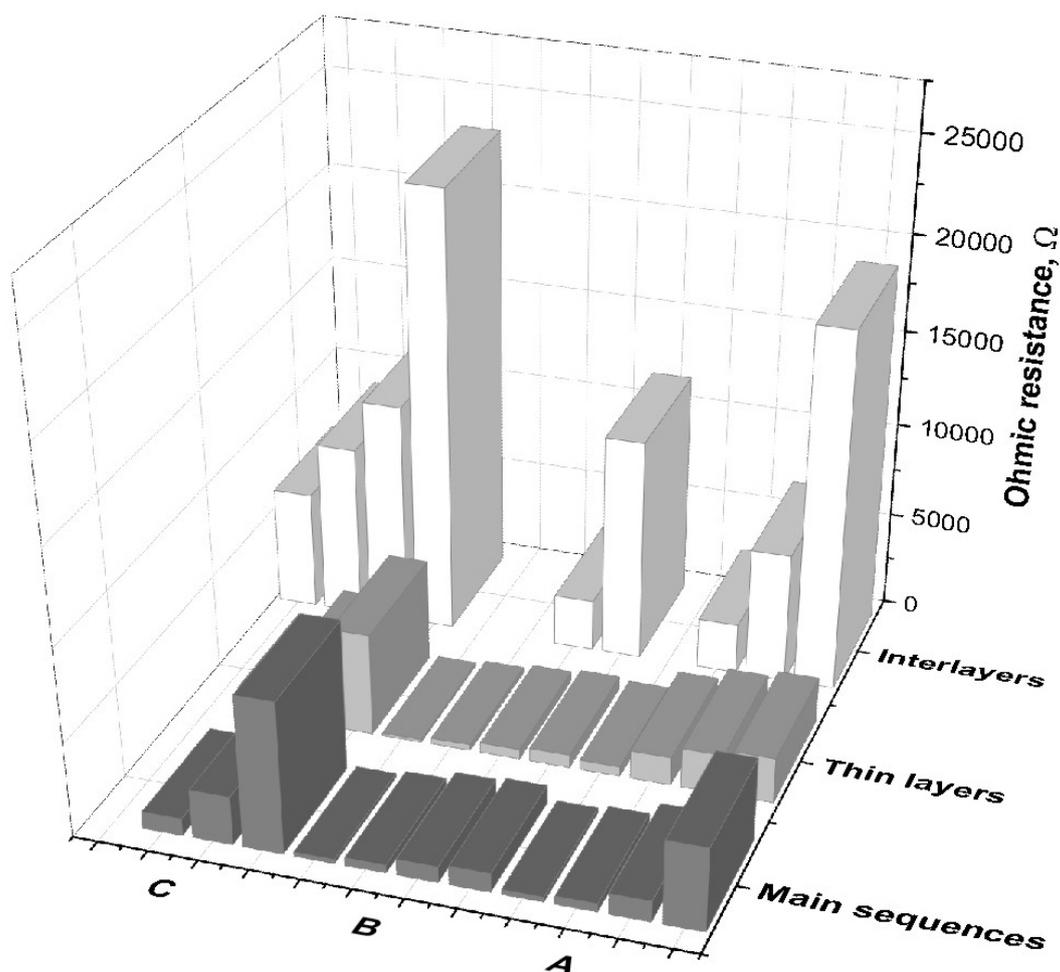


Рис. 16. Омические сопротивления элементов исследованных мембран А, В и С

Fig. 16. Ohmic resistances of structure elements in tested membranes А, В, and С

Неожиданным следствием этих результатов является величина сопротивлений прослоек, много большая, чем сопротивления основных проводящих слоев мембран. Важность данного обстоятельства состоит в том, что в большинстве структурно-электрохимических исследований связь между структурными данными (например, рентгеновскими, спектральными, микроскопическими и химическими, включая состав) и электрофизическими характеристиками (например, параметрами ЭИС, ВАХ, ЧХ) оказывается не всегда обоснованной, поскольку первые определяются самыми толстыми проводящими слоями, а последние, наоборот, тонкими прослойками с чрезвычайно низкой проводимостью.

Таким образом, эксплуатационные свойства литых мембран как протонных проводников определяются не столько числом и параметрами составляющих основной ее объем фаз, сколько одной, самой толстой, прослойкой толщиной 3–8 мкм.

Технологические соображения. Хотя осциллографические сигнатуры сами по себе не позволяют установить порядок пространственного расположения фаз, из общих соображений можно предположить, что нижний (при литье), самый толстый, слой соответствует осадку монтмориллонита, а верхняя, самая толстая, прослойка – чистому поливинилловоому спирту. Средние слои, по-видимому, обусловлены сегрегацией тонких фракций ММТ, а также тяжелых поливинилсукцинидов. Логично также предположить, что прослойки и тонкие слои лежат между основными слоями, а также с наружных сторон мембраны.

Седиментация твердых частиц в процессе полимеризации мембран на основе ПВХ достаточно широко известна [3, 4, 8, 30]. Именно она, как отмечалось выше, служит причиной спонтанной асимметрии литых мембран. Однако результаты настоящей работы показывают, что ионная проводимость таких проводников определяется не столько основными слоями, сколько тонкими прослойками. Исследования та-

ких прослоек более редки, но, например, в работе [31] методами реологии при сдвиге и нейтронной рефлектометрии экспериментально показано, что как на свободной (верхней), так и на контактирующей с подложкой (нижней) поверхностях литой мембраны образуются тонкие (5 мкм) прослойки, обедненные связующим агентом. Учитывая, что в настоящей работе протонная проводимость обеспечивалась дисульфоянтарной кислотой, которая одновременно выполняла функцию связующего агента, эти данные прекрасно сочетаются с рис. 16 и указывают на поверхностный слой несшитой матрицы ПВХ как основную причину низкой ионной проводимости исследованных мембран.

ВЫВОДЫ

1. Дегидратированные полимерные протонные электролиты, в отличие от гидратированных, характеризуются пороговым напряжением величиной до 0.8 В, ниже которого проводимость на порядок ниже, чем выше него. Однако это пороговое напряжение не является, как это было бы логично предположить, свойством материала и не отражает энергию связи ионов водорода с матрицей, поскольку оно обнаруживает сильную зависимость от частоты с минимумом в районе 3 кГц.

2. Частотные характеристики дегидратированных полимерных протонных электролитов, в отличие от гидратированных, обнаруживают резонанс в районе тех же 3 кГц, проявляющийся в минимуме импеданса и возникающий вследствие падения порогового напряжения ниже уровня возбуждающего рабочего напряжения.

3. Циклическая вольтамперометрия дегидратированных полимерных протонных электролитов обнаруживает положительный гистерезис с уменьшением порогового напряжения.

4. При значениях возбуждающего напряжения ниже порогового плотность носителей заряда, определенная разными спосо-

бами из гистерезиса, резонанса и частотных характеристик мембран, меняется в пределах 10^{10} – 10^{13} см⁻³ в зависимости от мембраны и способа измерения, что близко к теоретической плотности кулоновского отталкивания свободных протонов, но намного ниже концентрации ионов водорода, введенных в электролит в виде суперкислот, которая составляет порядка 10^{21} см⁻³. Следовательно, химическое протонирование матрицы полимера усиливает проводимость лишь за счет уменьшения длины свободного пробега между точками закрепления и, соответственно, увеличения скорости ионов.

5. Цифровые осциллограммы мембран при значениях возбуждающего напряжения ниже порогового и низких частотах индивидуальны и могут служить сигнатурами структуры. Они представляют собой последовательности одиночных спайков разной амплитуды и частоты, причем главная последовательность из самых высоких спайков может быть использована для построения упрощенной картины основных ионопроводящих слоев и сопоставления ее с используемыми технологическими приемами с целью их оптимизации.

6. Фурье-представление указанных осциллограмм имеет вид типичного $1/f$ -шума с частотой слияния мерцаний 100–200 Гц и позволяет установить дополнительные последовательности спайков, отвечающие тонким слоям и прослойкам.

7. Разработана модель протонного насоса, основанная на предположении о высвобождении дополнительных протонов с нижних уровней в каждом полупериоде вынуждающего напряжения ниже порогового и предсказывающая линейную зависимость амплитуды спайков от периода с относительной величиной напряжения и скоростью ионов как параметрами. Модель позволила выделить фазы материала, к которым принадлежат слои и прослойки, и найти скорость ионов в каждой фазе. В исследованных мембранах скорость ионов менялась в широких пределах от $6 \cdot 10^{-6}$ до 0.0014 см/с, что близко к скорости ионов в воде.

8. Оценка вклада слоев и прослоек в общее омическое сопротивление мембраны показала, что во всех случаях определяющей является одна из прослоек толщиной 1–8 мкм, сопоставимая с известными из литературы тонкими (5 мкм) поверхностными слоями, обедненными связующим агентом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wong C. Y., Wong W. Y., Loh K. S., Daud W. R. W., Lim K. L., Khalid M., Walvekar R. Development of poly (vinyl alcohol)-based polymers as proton exchange membranes and challenges in fuel cell application: A Review // *Polymer Reviews*. 2020. Vol. 60, iss. 1. P. 171–202. <https://www.doi.org/10.1080/15583724.2019.1641514>
2. Altaf F., Gill R., Batool R., Drexler M., Alamgir F., Abbas G., Jacob K. Proton conductivity and methanol permeability study of polymer electrolyte membranes with range of functionalized clay content for fuel cell application // *European Polymer Journal*. 2019. Vol. 110, iss. 1. P. 155–167. <https://www.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.027>
3. Kononova S. V., Gubanova G. N., Korytkova E. N., Sapegin D. A., Setnickova K., Petrychkovych R., Uchytal P. Polymer Nanocomposite Membranes // *Appl. Sci*. 2018. Vol. 8. Article number 1181. 42 p. <https://doi.org/10.3390/app8071181>
4. Selim A., Toth A. J., Fozer D., Süvegh K., Mizsey P. Facile preparation of a laponite/PVA mixed matrix membrane for efficient and sustainable pervaporative dehydration of C1–C3 alcohols // *ACS Omega*. 2020. Vol. 5. P. 32373–32385. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04380>
5. Abu-Saied M. A., Soliman E. A., Abualnaj K. M., El Desouky E. Highly conductive polyelectrolyte membranes poly(vinyl alcohol)/poly (2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid) (PVA/PAMPS) for fuel cell application // *Polymers*. 2021. Vol. 13. Article number 2638. 14 p. <https://doi.org/10.3390/polym13162638>
6. Kellner M., Radovanovic P., Matovic J., Liska R. Novel cross-linkers for asymmetric poly-AMPS-based proton exchange membranes for fuel cells // *Designed Monomers and Polymers*. 2014. Vol. 17, iss. 4. P. 372–379. <https://doi.org/10.1080/15685551.2013.840513>

7. Thai P. T. N., Pham X. M., Nguyen T. B., Le T. M., Tran C. B. V., Phong M. T., Tran L.-H. Preparation and characterization of PVA thin-film composite membrane for pervaporation dehydration of ethanol solution // IOP Conf. Series : Earth and Environmental Science. 2021. Vol. 947. Article number 012010. 10 p. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/947/1/012010>
8. Zhao D., Li M., Jia M., Zhou S., Zhao Y., Peng W., Xing W. Asymmetric poly (vinyl alcohol)/Schiff base network framework hybrid pervaporation membranes for ethanol dehydration // European Polymer J. 2022. Vol. 162. Article number 110924. 11 p. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110924>
9. Sapalidis A. A. Porous polyvinyl alcohol membranes: Preparation methods and applications // Symmetry. 2020. Vol. 12. Article number 960. 22 p. <https://doi.org/10.3390/sym12060960>
10. Lifson S., Gavish B., Reich S. Flicker noise of ion-selective membranes and turbulent convection in the depleted layer // Biophys. Struct. Mechanism. 1978. Vol. 4, iss. 1. P. 53–65. <https://doi.org/10.1007/BF00538840>
11. Wnek G. E., Costa A. C. S., Kozawa S. K. Biomimicking, electrical excitability phenomena associated with synthetic macromolecular systems: A brief review with connections to the cytoskeleton and membraneless organelles // Frontiers in Molecular Neuroscience. 2022. Vol. 15. Article number 830892. 8 p. <https://doi.org/10.3389/fnmol.2022.830892>
12. Wright W. M. D., Hutchins D. A., Schindel D. W. Ultrasonic evaluation of polymers and composites using air-coupled capacitance transducers // Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation. 1995. Vol. 14. P. 1399–1406. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1987-4_179
13. Прохоров И. Ю. Протонные мембраны и суперкислоты // Физика и техника высоких давлений. 2019. Т. 29, № 2. С. 98–109.
14. Прохоров И. Ю. Механизмы протонной проводимости в высокоизбирательных мембранах с гранулированным донором // Электрохимическая энергетика. 2017. Т. 17, № 3. С. 159–169. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-3-159-169>
15. Liu Y., Lu C., Twigg S., Lin J.-H., Hatipoglu G., Liu S., Winograd N., Zhang Q. M. Ion distribution in ionic electroactive polymer actuators // Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2011 / eds. Yoseph Bar-Cohen, Federico Carpi. Proc. of SPIE. 2011. Vol. 7976. Article number 79762O. 8 p. <https://doi.org/10.1117/12.880528>
16. Cayre O. J., Chang S. T., Velez O. D. Polyelectrolyte diode: Nonlinear current response of a junction between aqueous ionic gels // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129, iss. 35. P. 10801–10806. <https://doi.org/10.1021/ja072449z>
17. Vyas R. N., Wang B. Electrochemical analysis of conducting polymer thin films // Int. J. Mol. Sci. 2010. Vol. 11, iss. 4. P. 1956–1972. <https://doi.org/10.3390/ijms11041956>
18. Bell C. G., Anastassiou C. A., O'Hare D., Parker K. H., Siggers J. H. Theory of large-amplitude sinusoidal voltammetry for reversible redox reactions // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56, iss. 24. P. 8492–8508. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.050>
19. Hodgkin A. L., Huxley A.F. A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve // J. Physiol. 1952. Vol. 117, iss. 4. P. 500–544. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.1952.sp004764>
20. Zhu L. Q., Wan C. J., Guo L. Q., Shi Y., Wan Q. Artificial synapse network on inorganic proton conductor for neuromorphic systems // Nature Communications. 2014. Vol. 5. Article number 3158. 7 p. <https://doi.org/10.1038/ncomms4158>
21. Иванченко М. В. Генерация берстов в ансамблях спайковых нейронов с нелокальными связями // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2007. Т. 15, № 3. С. 3–14. <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2007-15-3-3-14>
22. Ghosh S. K., Sinha T. K., Mahanty B., Jana S., Mandal D. Porous polymer composite membrane based nanogenerator: A realization of selfpowered wireless green energy source for smart electronics applications // J. Appl. Phys. 2016. Vol. 120, iss. 17. Article number 174501. 12 p. <https://doi.org/10.1063/1.4966652>
23. Neumcke B. 1/f noise in membranes // Biophys. Struct. Mechanism. 1978. Vol. 4, iss. 3. P. 179–199. <https://doi.org/10.1007/bf02426084>
24. Мацаев А.С. Фликкер-шум. Особенности, разнообразие и управление // Журнал радиоэлектроники [Электронный журнал]. 2020. № 10. 17 с. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2020.10.7>
25. Кононенко Н. А., Долгополов С. В., Березина Н. П., Лоза Н. В., Лакеев С. Г. Асимметрия вольтамперной характеристики перфторированных мембран МФ-4СК, поверхностно модифицированных полианилином // Электрохимия. 2012. Т. 48, № 8. С. 940–944.
26. Кравец Л. И., Дмитриев С. Н., Алтынов В. А., Сатулу В., Миту Б., Динеску Г. Получение двухслойных композитных наномембран с асимметрией проводимости // Электрохимия. 2011. Т. 47, № 4. С. 499–510.
27. Прохоров И. Ю. Дифференциальная электрохимическая импедансная спектроскопия полимерных протонных электролитов // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 1. С. 21–31. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-21-31>
28. Anousheh N., Solis F. J., Jadhao V. Ionic structure and decay length in highly concentrated confined electrolytes // AIP Advances. 2020. Vol. 10, iss. 10. Article number 125312. 16 p. <https://doi.org/10.1063/5.0028003>
29. Electrolyte Solutions / ed. by R. A. Robinson and R. H. Stokes. 2nd ed. London : Butterworths Scientific Publications, 1959. 646 p.

30. Sheng F., Afsar N. U., Zhu Y., Ge L., Xu T. PVA-based mixed matrix membranes comprising ZSM-5 for cations separation // *Membranes*. 2020. Vol. 10, iss. 6. Article number 114. 15 p. <https://doi.org/10.3390/membranes10060114>

31. Sudre G., Hourdet D., Cousin F., Creton C., Tran Y. Structure of surfaces and interfaces of poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels // *Langmuir*. 2012. Vol. 28, iss. 33. P. 12282–12287. <https://doi.org/10.1021/la301417x>

REFERENCES

1. Wong C. Y., Wong W. Y., Loh K. S., Daud W. R. W., Lim K. L., Khalid M., Walvekar R. Development of poly (vinyl alcohol)-based polymers as proton exchange membranes and challenges in fuel cell application: A Review. *Polymer Reviews*, 2020, vol. 60, iss. 1, pp. 171–202. <https://www.doi.org/10.1080/15583724.2019.1641514>

2. Altaf F., Gill R., Batool R., Drexler M., Alamgir F., Abbas G., Jacob K. Proton conductivity and methanol permeability study of polymer electrolyte membranes with range of functionalized clay content for fuel cell application. *European Polymer J.*, 2019, vol. 110, iss. 1, pp. 155–167. <https://www.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.027>

3. Kononova S. V., Gubanova G. N., Korytkova E. N., Sapegin D. A., Setnickova K., Petrychkovych R., Uchytel P. Polymer Nanocomposite Membranes. *Appl. Sci.*, 2018, vol. 8, article no. 1181. 42 p. <https://doi.org/10.3390/app8071181>

4. Selim A., Toth A. J., Fozer D. Süvegh K., Mizsey P. Facile preparation of a laponite/PVA mixed matrix membrane for efficient and sustainable pervaporative dehydration of C1–C3 alcohols. *ACS Omega*, 2020, vol. 5, pp. 32373–32385. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04380>

5. Abu-Saied M. A., Soliman E. A., Abualnaj K. M., El Desouky E. Highly conductive polyelectrolyte membranes poly(vinyl alcohol)/poly(2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid) (PVA/PAMPS) for fuel cell application. *Polymers*, 2021, vol. 13, article no. 2638. 14 p. <https://doi.org/10.3390/polym13162638>

6. Kellner M., Radovanovic P., Matovic J., Liska R. Novel cross-linkers for asymmetric poly-AMPS-based proton exchange membranes for fuel cells. *Designed Monomers and Polymers*, 2014, vol. 17, iss. 4, pp. 372–379. <https://doi.org/10.1080/15685551.2013.840513>

7. Thai P. T. N., Pham X. M., Nguyen T. B., Le T. M., Tran C. B. V., Phong M. T., Tran L.-H. Preparation and characterization of PVA thin-film composite membrane for pervaporation dehydration of ethanol solution. *IOP Conf. Series : Earth and Environmental Science*, 2021, vol. 947, article no. 012010. 10 p. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/947/1/012010>

8. Zhao D., Li M., Jia M., Zhou S., Zhao Y., Peng W., Xing W. Asymmetric poly (vinyl alcohol)/Schiff base network framework hybrid pervaporation membranes for ethanol dehydration.

European Polymer J., 2022, vol. 162, article no. 110924. 11 p. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110924>

9. Sapalidis A. A. Porous polyvinyl alcohol membranes: Preparation methods and applications. *Symmetry*, 2020, vol. 12, article no. 960. 22 p. <https://doi.org/10.3390/sym12060960>

10. Lifson S., Gavish B., Reich S. Flicker noise of ion-selective membranes and turbulent convection in the depleted layer. *Biophys. Struct. Mechanism*, 1978, vol. 4, iss. 1, pp. 53–65. <https://doi.org/10.1007/BF00538840>

11. Wnek G. E., Costa A. C. S., Kozawa S. K. Biomimicking, electrical excitability phenomena associated with synthetic macromolecular systems: A brief review with connections to the cytoskeleton and membraneless organelles. *Frontiers in Molecular Neuroscience*, 2022, vol. 15, article no. 830892. 8 p. <https://doi.org/10.3389/fnmol.2022.830892>

12. Wright W. M. D., Hutchins D. A., Schindel D. W. Ultrasonic evaluation of polymers and composites using air-coupled capacitance transducers. *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, 1995, vol. 14, pp. 1399–1406. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1987-4_179

13. Prokhorov I. Yu. Protonic membranes and superacids. *Fizika i tekhnika vysokikh davleniy* [High Pressure Physics and Technology], 2019, vol. 29, iss. 2, pp. 98–109 (in Russian).

14. Prokhorov I. Yu. Mechanisms of proton conduction in highly selective membranes with granulated protonic donor. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 159–169 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-3-159-169>

15. Liu Y., Lu C., Twigg S., Lin J.-H., Hatipoglu G., Liu S., Winograd N., Zhang Q. M. Ion distribution in ionic electroactive polymer actuators. *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2011*. Yoseph Bar-Cohen, Federico Carpi, eds. Proc. of SPIE, 2011, vol. 7976, article no. 79762O. 8 p. <https://dx.doi.org/10.1117/12.880528>

16. Cayre O. J., Chang S. T., Velev O. D. Polyelectrolyte diode: Nonlinear current response of a junction between aqueous ionic gels. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, vol. 129, iss. 35, pp. 10801–10806. <https://doi.org/10.1021/ja072449z>

17. Vyas R. N., Wang B. Electrochemical analysis of conducting polymer thin films. *Int. J. Mol. Sci.*, 2010, vol. 11, iss. 4, pp. 1956–1972. <https://doi.org/10.3390/ijms11041956>

18. Bell C. G., Anastassiou C. A., O'Hare D., Parker K. H., Siggers J. H. Theory of large-amplitude

- sinusoidal voltammetry for reversible redox reactions. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, iss. 24, pp. 8492–8508. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.050>
19. Hodgkin A. L., Huxley A. F. A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve. *J. Physiol.*, 1952, vol. 117, iss. 4, pp. 500–544. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.1952.sp004764>
20. Zhu L. Q., Wan C. J., Guo L. Q., Shi Y., Wan Q. Artificial synapse network on inorganic proton conductor for neuromorphic systems. *Nature Communications*, 2014, vol. 5, article no. 3158. 7 p. <https://doi.org/10.1038/ncomms4158>
21. Ivanchenko M. V. Generation of bursts in ensembles of spiking neurons with nonlocal coupling. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*, 2007, vol. 15, no. 3, pp. 3–14 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2007-15-3-3-14>
22. Ghosh S. K., Sinha T. K., Mahanty B., Jana S., Mandal D. Porous polymer composite membrane based nanogenerator: A realization of selfpowered wireless green energy source for smart electronics applications. *J. Appl. Phys.*, 2016, vol. 120, iss. 17, article no. 174501. 12 p. <https://doi.org/10.1063/1.4966652>
23. Neumcke B. 1/f noise in membranes. *Biophys. Struct. Mechanism*, 1978, vol. 4, iss. 3, pp. 179–199. <https://doi.org/10.1007/bf02426084>
24. Matsaev A. S. Flicker-noise. Features, diversity and management. *Zhurnal Radioelektroniki* [Journal of Radio Electronics], 2020, iss. 10. 17 p. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2020.10.7>
25. Kononenko N. A., Dolgoplov S. V., Berezina N. P., Loza N. V., Lakeev S. G. Asymmetry of voltammetric characteristics of perfluorinated MF-4SK membranes with polyaniline modified surface. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012, vol. 48, iss. 8, pp. 857–861. <https://dx.doi.org/10.1134/S1023193512080095>
26. Kravets L. I., Dmitriev S. N., Altynov V. A., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Synthesis of bilayer composite nanomembranes with conductivity asymmetry. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011, vol. 47, iss. 4, pp. 470–481. <https://doi.org/10.1134/S1023193511040094>
27. Prokhorov I. Yu. Differential electrochemical impedance spectroscopy of the polymer proton electrolytes. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 21–31 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-21-31>
28. Anousheh N., Solis F. J., Jadhao V. Ionic structure and decay length in highly concentrated confined electrolytes. *AIP Advances*, 2020, vol. 10, iss. 10, article no. 125312. 16 p. <https://doi.org/10.1063/5.0028003>
29. Robinson R. A., Stokes R. H., eds. *Electrolyte Solutions*. 2nd edition. London, Butterworths Scientific Publications, 1959. 646 p.
30. Sheng F., Afsar N. U., Zhu Y., Ge L., Xu T. PVA-based mixed matrix membranes comprising ZSM-5 for cations separation. *Membranes*, 2020, vol. 10, iss. 6, article no. 114. 15 p. <https://doi.org/10.3390/membranes10060114>
31. Sudre G., Hourdet D., Cousin F., Creton C., Tran Y. Structure of surfaces and interfaces of poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels. *Langmuir*, 2012, vol. 28, iss. 33, pp. 12282–12287. <https://doi.org/10.1021/la301417x>

Поступила в редакцию 21.11.2022; одобрена после рецензирования 05.12.2022; принята к публикации 15.03.2023
The article was submitted 21.11.2022; approved after reviewing 05.12.2022; accepted for publication 15.03.2023