

Berdiyev Usmonjon Farmonovich
U.A. Arifov nomidagi ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti
kichik ilmiy hodim
E-mail: berdiyev@iplt.uz
Amirova Aziza Jumakul kizi.
U.A. Arifov nomidagi ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti
stajyor tadqiqodchi
E-mail: amirova.iamhere@gmail.com
UO`K 678.744.72

VANADIY OQIMLI BATARIYALAR UCHUN MEMBRANA

Annotatsiya vanadiy oqimli batareyalarda (VRFB) ishlatilishi mumkin bo'lgan yantar kislota, alkilbenzolsulfonik kislota (ABSA) va tetraetoksisilan (TEOS) yordamida polivinil spirti (PVS) asosida proton almashinuvi membranalarini sintezining yangi texnologiyasini ishlab chiqish natijalari taqdim etildi. Proton almashuvchi membrana uchun PVS yantar kislota bilan payvandlanadi va proton o'tkazuvchanligini oshirish uchun ABSA kiritildi. Sol-gel usuli TEOS dan kremniy oksidi nanozarrachalarini kiritish uchun foydalanilgan, bu esa proton o'tkazuvchanligini yanada yaxshilanishiga sabab bo'ldi. Bu membranalar mavjud proton almashuvchi membranalar namunalarini bilan ishlab chiqarilayotgan vanadiy oqimli akkumulyator (VRFB) qaraganda samaraliroq va arzonroq bo'lgan VRFB energiya saqlash tizimlarini ishlab chiqishda muhim qadamdir.

Kalit so'zlar: proton almashinadigan membrana, polivinil spirt, vanadiy oqim batareyasi, kremniy oksidi nanozarralari, polimer payvandlash, impedans spektroskopiya, rentgen fazali tahlil.

Бердиев Усмонжон Фармонович
Институт ионно-плазменных и лазерных технологий
имени У.А. Арифова Академии наук Республики Узбекистан
младший научный сотрудник
Электронная почта: berdiiev@iplt.uz

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий
имени У.А. Арифова Академии наук Республики Узбекистан
младший научный сотрудник
Амирова Азиза Джумакул кизи.

Ю.А. Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени Арифова
стажер-исследователь

Электронная почта: amirova.iamhere@gmail.com

МЕМБРАНА ДЛЯ ВАНАДИЕВЫХ ПРОТОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.

Аннотация Приведены результаты разработки новой технологии изготовления протонообменных мембран на основе поливинилового спирта (ПВС) с использованием янтарной кислоты, алкилбензосульфокислоты (АБСК) и тетраэтоксисилана (ТЭОС), которые могут применены в ванадиевых проточных аккумуляторах (VRFB). ПВС был модифицирован янтарной кислотой для улучшения его характеристик, а АБСК введена для увеличения протонной проводимости. Метод золь-геля использовался для внедрения наночастиц оксида кремния из ТЭОС, что дополнительно улучшало протонную проводимость. Это является важным шагом в разработке более эффективных и более доступных по сравнению с существующими системами хранения энергии на основе ванадиевых проточных аккумуляторов (VRFB).

Ключевые слова: протонообменная мембрана, поливиниловый спирт, ванадиевая проточная батарея, прививка полимера с наночастицами кремния, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ.

Berdiyev Usmonjon Farmonovich

U.A. Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies named after Arifov
junior researcher

E-mail: berdiyev@iplt.uz

Amirova Aziza Jumakul's daughter.

U.A. Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies named after Arifov
intern researcher

E-mail: amirova.iamhere@gmail.com

MEMBRANE FOR VANADIUM FLOW BATTERIES.

Abstract. The paper presents the results of developing a new technology for the production of proton exchange membranes based on polyvinyl alcohol (PVA) using succinic acid, alkyl benzene sulfonic acid (ABSA) and tetraethoxysilane (TEOS), which can be used in vanadium flow batteries (VRFB). PVA was modified with succinic acid to improve its characteristics, and ABSA was introduced to increase the proton conductivity. The sol-gel method was used to introduce silicon oxide nanoparticles from TEOS, which further improved the proton conductivity. This is an important step in the development of more efficient and more affordable energy storage systems compared to existing vanadium flow batteries (VRFB).

Keywords: proton exchange membrane, polyvinyl alcohol, vanadium flow battery, polymer grafting with silica nanoparticles, infrared spectroscopy, X-ray phase analysis

Введение

Рост спроса на энергию, истощение ресурсов углеводородного топлива и увеличение его вредного воздействия на окружающую среду вызывает необходимость развития зеленой энергетики [1]. Солнечная энергия и энергия ветра являются экологически чистыми видами энергии [2], но они не удобны, вследствие зависимости от природных факторов, что требует создания эффективных энергоаккумулирующих систем для хранения энергии, вырабатываемой такими источниками [3-4]. Состав подобных систем очень широк, от механических, реализация которых зависит от рельефа местности, до электрохимических [5-6], наиболее удобных для практического применения. Одна из актуальных задач в сфере хранения электроэнергии, вырабатываемой солнечной энергетикой, связана с необходимостью повысить относительно низкую емкость большинства используемых типов электрохимических аккумуляторов. Существуют и, так называемые VRFB аккумуляторы, которые имеют большую энергоемкость, где накопление химической энергии и выработка электроэнергии управляются реакциями окисления и

восстановления, идущих в полуэлементах единой электрохимической системы с участием ионов ванадия (V^{5+}/V^{4+}) и (V^{3+}/V^{2+}) в растворе серной кислоты и имеют большой срок службы [7]. Однако в аккумуляторах данного типа существует проблема, связанная с высокой селективностью мембран в переносе ионов ванадия, что приводит к снижению энергоэффективности VRFB. Кроме того, такие мембраны имеют высокую стоимость: например, для коммерческой мембраны "Nafion" она составляет 35-40% от общей стоимости аккумулятора.

Альтернативное решение возможно на основе применения протонообменных мембран на основе более дешевых материалов, цена которых составляет не более 10% от стоимости аккумулятора [8].

В [9] были предложены протонообменные мембраны из полиэфиркетонного полимера. В протонообменную мембрану на основе полиэфиркетона ввели добавку $SeZrO_2$, что позволило повысить протонную проводимость и значительно понизить проницаемость ионов ванадия.

Немаловажное значение имеет химическая стабильность протонообменных мембран. Чтобы улучшить этот параметр, то есть время жизни протонообменных мембран VRFB, в [10], предложена технология их получения на основе полиамидов методом полива. Хотя выбранный полиамидный материал обладает уникальной основной цепью, который может прививать различные группы посредством нуклеофильной реакции, много стадийность изготовления мембран на основе полиамидов сильно повышает их себестоимость.

Полибензимидазол мог бы стать многообещающим мембранным материалом из-за его компактной морфологии, которая может препятствовать переходу ванадия. Однако его протонная проводимость составляющая всего 2–4 мСм/см⁻¹ остается проблемой для достижения высокой энергоэффективности [11-12]. Кроме того, изготовление таких мембран связано со сложными технологическими процессами, что также удорожает их себестоимость.

Мембраны из ПВС обладают хорошей пленкообразующей способностью, низкой стоимостью, полной биоразлагаемостью, а также имеют значительное количество гидроксильных групп, которые служат мостиком для переноса протонов [13]. Однако, по сравнению с мембранами «Nafion», они обладают меньшей протонной проводимостью из-за отсутствия в матрице отрицательно заряженных ионов. Поэтому для повышения протонной проводимости этот мембранный материал необходимо модифицировать для придания протон обменных свойств [14-15]. Для этого необходимо выяснить состояние разделения между гидрофильной/гидрофобной фазами в материале, что определяет важнейшие характеристики мембраны [16-17]. Так как макромолекула мембраны состоит из гидрофобных и гидрофильных функциональных групп, то большинство молекул воды группируются вокруг гидрофильных доменов. Следовательно, высокодисперсная структура с разделенной микрофазой может быть подходящим вариантом для улучшения водостойкости мембран, благодаря сильно гидратированным гидрофильным областям, а гидрофобные домены обеспечивают ее механическую прочность [18]. Однако, в этом случае к основной цепи в ПВС не присоединяются ионные группы, поэтому этот полимер остается плохим проводником протонов [19]. Для решения этих проблем ведутся разработки мембран на основе ПВС с наночастицами неорганических веществ [20-21].

В развитие этого подхода нами предлагается новая технология синтеза гибридных органо-неорганических протонообменных мембран из сшитого поливинилового спирта. А именно, прививку сополимера предложено осуществлять посредством этерификации гидроксильных групп в ПВС с карбоксильными группами янтарной кислотой. В этом случае основная цепь полимера состоит из сшитого ПВС, и она является гидрофобной частью, а водяные каналы, образующиеся в матрице полимера, предлагается снабжать наночастицами диоксида кремния, которые связаны сульфокислотными группами алкилбезосульфокислоты (АБСК) [22]. Такая сшитая структура ПВС, содержащая композитные группы сульфокислоты и наночастицы диоксида

кремния обеспечивают повышенную взаимосвязь между ионными доменами, что способствует микрофазовому разделению и приводит к улучшению переноса протонов.

Материалы и методы исследований

Нами использованы ПВС марки «ч» с вязкостью 18 мПа•сек и степенью гидролиза 89%, (средняя $M = 85\ 000\text{--}146\ 000$ г/моль), АБСК и янтарная кислота марки «хч», а также деионизированная вода с удельным сопротивлением 10 МОм*см и ТЭОС с чистотой 99%, который получен нами в качестве побочного продукта при синтезе моносилана собственного производства [23]. Наночастицы диоксида кремния получали прямо перед синтезом полимера, с помощью золь-гель метода, путем перемешивания при комнатной температуре в течение 2 часов, со скоростью 200 об/мин. раствора H_2O , HCl и ТЭОС, взятых в молярном соотношении 5:1:1. После этого добавляли в этот раствор АБСК. Из нашего расчета следует, что наночастицы диоксида кремния и молекулы АБСК образует комплекс и это комплекс в матрице полимера за счет сульфогруппы АБСК придает ей свойство гидрофильности. Гидрофильная часть мембраны образует водные каналы, которые играют протонопроводящую роль, которая считается важной характеристикой для протон проводящих мембран.

Синтез собственно протонообменной мембраны, как изделие осуществляли следующим образом. Сначала взвешивали 10 г ПВС, отбирали 90 мл деионизированной воды и медленно добавляли к ней порошок ПВС при постоянном перемешивании в течение 6 час при 90°C. После полного растворения ПВС к нему добавляли раствор с наночастицами SiO_2 , предварительно приготовленные из ТЭОС в виде золь-геля, в количестве от 2,5 до 10% от содержания полимера. Затем добавляли 3 г янтарной кислоты. Сшивку поливинилового спирта с янтарной кислотой.

используемой для сшивки полимера и перемешивали раствор до полного ее растворения, что оценивали по степени прозрачности раствора.

Полученный органический полимер заливали в чашеобразные емкости по форме мембран и оставляли на 24 час при комнатной температуре. Полимерные пленки-заготовки мембран сушили в течение 1 час при 120°C для гарантированного завершения реакций органического сшивания в матрице ПВС.

Результаты и их обсуждение

Полученные прочные прозрачные мембраны подвергали комплексу измерений. Так, с использованием спектрометра Nicolet 6700 в ИК-диапазоне частот от 400 см⁻¹ до 4000см⁻¹ получали инфракрасные спектры (Рис. 2) с преобразованием Фурье (FTIR) [24]. Рентгенофазовый анализ (РФА) пленок был выполнен с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6100 (Shimadzu, Japan), излучение CuK α (λ =1.540600 Å). Протонную проводимость измеряли воздействием импульсов с амплитудой 0,005 В, в диапазоне частот от 10 мГц до 1 МГц в потенциостате (CORTEST 350CS, Китай), с программным обеспечением. В качестве устройства для тестирования проводимости мембраны использовали ячейку с медной пластиной, с площадью 18 см².

Полосы поглощения FTIR для чистого ПВС наблюдаются при 3200–3400, 2940, 1640, 1435 и 1095 см⁻¹. Они относятся к растяжению –ОН, растяжению –СН, растяжению –С=С, изгибу –СН и – С и –О растяжениям, соответственно. Используемый нами ПВС имеет степень гидролиза 86–89%. Следовательно, он имеет характерное растяжение –С=О при 1745 см⁻¹ из-за неполного гидролиза поливинилацетата. Так как сшивка ПВС дикарбоновыми кислотами уменьшает количество гидроксильных групп за счет образования поперечных связей сложноэфирные связи в ПВС, то, полоса интенсивности поглощения для –ОН уменьшается, и формируется новая группа пиков –С=О (сложноэфирная) в диапазоне 1710–1748 см⁻¹.

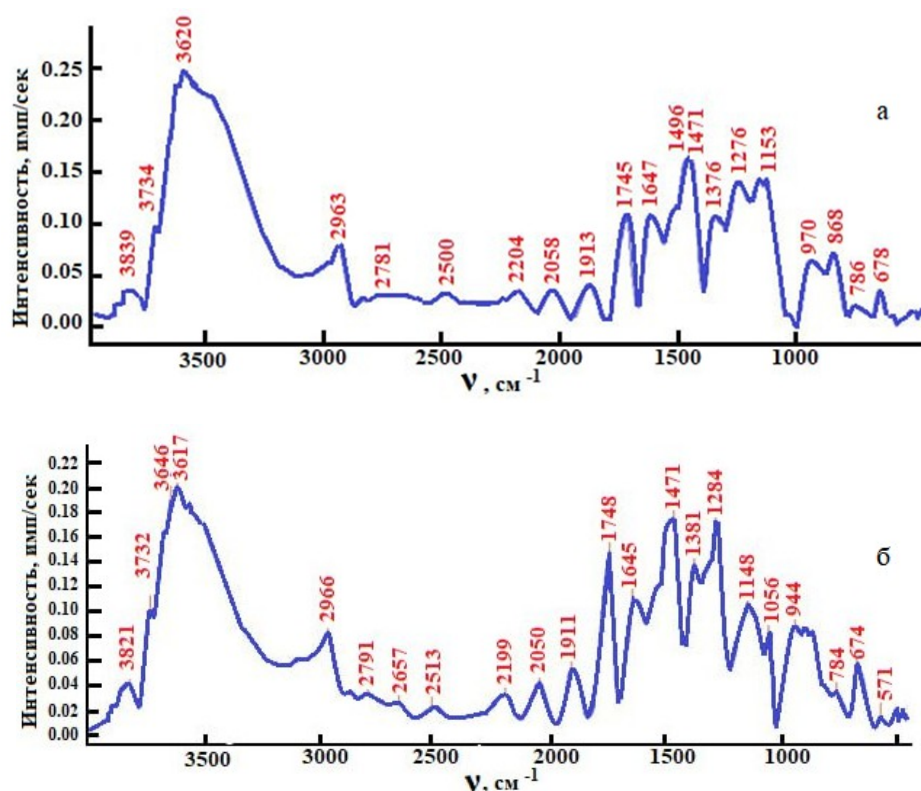


Рис.1. Инфракрасные спектры мембраны ПВС до (а) и после(б) сшивки.

По отношению интенсивности полосы поглощения --C=O к полосе --OH можно оценить степень сшивания [20]. Чистый ПВС имеет низкое отношение полос (--C=O к --OH) 0,65 из-за малой полосы --C=O и большой полосы --OH . Увеличение концентрации янтарной кислоты, являющейся сшивающим агентом, увеличивает отношение полосы --C=O к полосе --OH в образцах сшитого ПВС, что видно на (рис.3). Это хорошо согласуется с результатами рентгенофазной дифрактограммы, из сравнения интенсивностей полос поглощения после его сшивки янтарной кислотой. Полоса 1056 см^{-1} соответствует диоксиду кремния. Сульфогруппы имеют две полосы в областях $1148\text{--}1153$ и $944\text{--}970 \text{ см}^{-1}$. Симметричная полоса растяжения Si-O-Si при $\sim 868 \text{ см}^{-1}$ и асимметричного растяжения Si-O-Si при $1100\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ были положительными для исследуемого образца. Из этих данных можно сделать вывод, что диоксид кремния и АБСК образуют сложное соединение и уникальным образом располагаются в матрице мембраны ПВС с формированием протонопроводящих каналов [25].

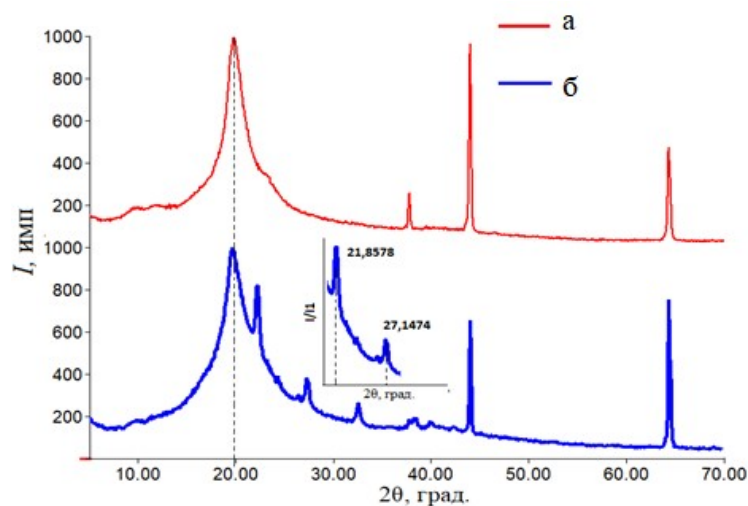


Рис.2. Рентгенофазный анализ мембраны ПВС до (а) и после(б) сшивки.

На рентгенограмме видны пики ПВС в 4 областях. На рис.2 а показано, что ПВС в исходном образце составляет $2(\theta)=19,6; 36; 44; 66$; проявляется в углах. Кристалличность полученных пиков значительна, а широкая полоса имеет высокую интенсивность. Это может быть связано с нагревом исходного образца. На рис. 5б представлен анализ рентгенофазового анализа после сшивания исходного образца. На рис. 5б видно, что образование соседних пиков наблюдается у пика, появившегося под углом 19,6 градуса. Это 21,8; 27,1; а сульфогруппы в АВСК наблюдаются при 33 градусах ^[26]. Кроме того, наличия эфирные связи в аморфном состоянии с низкой интенсивностью указывает на образование мембран на основе ПВС за счет карбоновых кислот. РФА-анализ показывает, что химическая стабильность и физические свойства полученных мембран повышаются за счет органической сшивки полимеров.

Протонную проводимость протонообменных мембран определяли по формуле:

$$\delta = \frac{a}{R * b * d} \quad (1)$$

где δ - протонная проводимость, а - расстояние между электродами, R - сопротивление мембраны, b - ширина мембраны, d - толщина исследуемого образца.

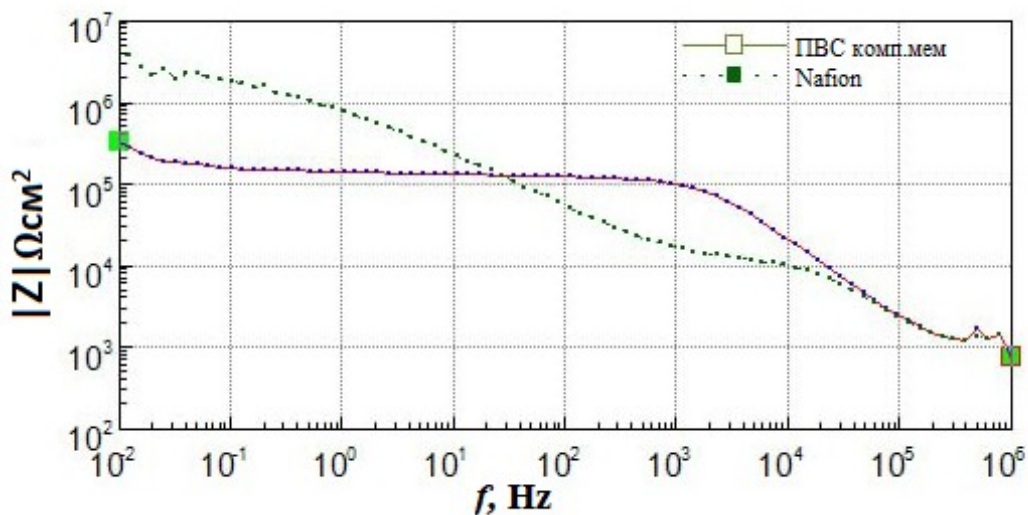


Рис.3. Зависимость проводимости от частоты композитной мембраны и Nafion 117.

По спектрам импеданса рассчитывали проводимость мембран. На Рис. 3 представлены спектры импеданса композитной мембраны и Nafion 117. Рассчитанные по формуле (1) значения проводимости для композитной мембраны были - $0,174 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при толщине 151 мкм, и для Nafion 117 - $0,203 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при толщине 154 мкм что позволяет сделать вывод, о возможности использовать синтезированные композитные мембраны на основе ПВС в ванадиевых проточных аккумуляторах и электрохимических системах взамен дорогостоящих Nafion 117.

Заключение

Создана новая технология протонообменных мембран на основе поливинилового спирта (ПВС), который был сшит с использованием янтарной кислоты а АБСК была введена в структуру мембраны для создания ионных групп $-\text{SO}_3\text{H}$, что обеспечило увеличение протонной проводимости. При этом золь-гель методом было достигнуто внедрение наночастиц оксида кремния из ТЭОС, что дополнительно улучшило протонную проводимость. Анализ результатов измерений образцов указывает на перспективность разработанной технологии протонообменных мембран для ванадиевых проточных аккумуляторов, так как полученные мембраны на основе ПВС обладают улучшенными протонопроводящими свойствами, а их использование

экономически привлекательно, что способствует созданию эффективных систем хранения энергии на основе VRFB.

Список литературы

- ¹. Dincer, I. Energy sources. (1998) 20(4-5), 427-453.
- ². Azarpour, A., Suhaimi, S., Zahedi, G., & Bahadori, A. Arabian Journal for Science and Engineering. 2013. 38, 317-328.
- ³. Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A., & Efthimiou, V. Renewable and sustainable energy reviews. 2009. 13(6-7), 1513-1522.
- ⁴. Ashurov, I., Iskandarov, S., Khalilov, U., Ashurov, K. Applied Solar Energy., 2022, 58(3), pp334–354
- ⁵. Acar, C. International Journal of Energy Research, (2018). 42(12), 3732-3746.
- ⁶. Lourenssen, K., Williams, J., Ahmadpour, F., Clemmer, R., & Tasnim, S. Journal of Energy Storage. 2019. 25. 100844.
- ⁷. Kh. B. Ashurova, *, B. M. Abdurakhmanov, Sh. Ch. Iskandarov, T. K. Turdaliev, A. M. Salimboev, M. M. Adilov and I. J. Abdusaidov. Applied Solar Energy. 2019. 55. 119-125.
- ⁸. Viswanathan, V., Crawford, A., Stephenson, D., Kim, S., Wang, W., Li, B., Coffey, G., Thomsen, E., Graff, G., Balducci, P., et al. J. Power Sources. 2014. 247, 1040–1051.
- ⁹. Zhang, Y., Zhou, X., Xue, R., Yu, Q., Jiang, F., & Zhong, Y. International journal of hydrogen energy. 2019. 44(12), 5997-6006.
- ¹⁰. Thiam, B. G., & Vaudreuil, S. Journal of the Electrochemical Society. 2021.168(7), 070553.
- ¹¹. Ярославцев, А. Б., Караванова, Ю. А., & Сафронова, Е. Ю. (2011). Ионная проводимость гибридных мембран. Мембраны и мембранные технологии, 1(1), 3-10.
- ¹². Ikhsan, M. M., Abbas, S., Do, X. H., Choi, S. Y., Azizi, K., Hjuler, H. A., Henkensmeier D. Chemical Engineering Journal. 2022. 435, 134902.
- ¹³. Wong, C. Y., Wong, W. Y., Loh, K. S., Daud, W. R. W., Lim, K. L., Khalid, M., & Walvekar, R. Polymer reviews. 2020. 60(1), 171-202.
- ¹⁴. Sreenath, S., Sreelatha, N. P., Pawar, C. M., Dave, V., Bhatt, B., Borle, N. G., & Nagarale, R. K. Membranes. 2023. 13(6), 574.
- ¹⁵. Gil, V. V., Porozhny, M. V., Rybalkina, O. A., Sabbatovsky, K. G., & Pismenskaya, N. D. Membranes and Membrane Technologies. 2021. 11(5), 371-381.
- ¹⁶. Ярославцев, А. Б. (2013). Перфторированные ионообменные мембраны. Высокомолекулярные соединения. Серия А, 55(11), 1367-1367.
- ¹⁷. Roy, A., Yu, X., Dunn, S., & McGrath, J. E. Journal of membrane Science. 2009. 327. (1-2), 118-124.
- ¹⁸. Kundu, S., Simon, L. C., Fowler, M., & Grot, S. Polymer. 2005. 46. (25), 11707-11715.
- ¹⁹. Shi, Y., Eze, C., Xiong, B., He, W., Zhang, H., Lim, T. M., & Zhao, J. Applied Energy. 2019. 238. 202-224.
- ²⁰. Erkartal, M., Usta, H., Citir, M., & Sen, U. Journal of Membrane Science. 2016. 499. 156-163.
- ²¹. Berdiev, U. ., Khudaykulov, I. ., Iskandarov, Sh. ., & Turdaliev, T. . (2024). Mechanical properties of a proton exchange composite membrane synthesized on the basis of polyvinyl alcohol. "Uzbek Physical Journal" , 25 (4).
<https://doi.org/10.52304/.v25i4.479>

- ²². Adjemian, K. T., Lee, S. J., Srinivasan, S., Benziger, J., & Bocarsly, A. B. Journal of the Electrochemical Society. 2002. 149(3), A256.
- ²³. EP 2 905 258 B1, European patent specification method for preparing monosilane using trialkoxysilane.
- ²⁴. Ротштейн В.М., Турдалиев Т.К., Ашуrow Х.Б. Анализ пористого нанокремния на основе спектроскопии комбинационного рассеяния света. Журнал прикладной спектроскопии. 2022;89(1):51-56.
- ²⁵. Kim, D. S., Park, H. B., Rhim, J. W., & Lee, Y. M. Solid State Ionics. 2005. 176. (1-2), 117-126.
- ²⁶. Li, H. Q., Liu, X. J., Wang, H., Yang, H., Wang, Z., & He, J. Journal of Membrane Science. 2020. 595, 117511.