Uzbek Journal of Physics
DOI: https//doi.org/10.52304/.v25i4.479

Механические свойства протонно-обменной композитной мембраны, синтезированной на основе поливинилового спирта

У.Ф. Бердиев*, И.Х. Худайкулов, Ш.Ч. Искандаров, Т.К. Турдалиев

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А. Арифова Академии наук Узбекистана, ул. Дурмон йули, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Получена 11.10.2023, revised 28.11.2023

* Corresponding author: e-mail berdiyev@iplt.uz, Phone: +998 97 721 96 36

В работе исследовались композитные протонно-обменные мембраны на основе поливинилового спирта, содержащие наночастицы диоксида кремния, которые разрабатывались с целью улучшения их механических свойств и химической стабильности, что критически важно для использования в ванадиевых проточных аккумуляторах. Эксперименты проводили добавлением различных процентов наночастиц диоксида кремния в мембраны. Механическая прочность и удлинение при разрыве мембран измеряли до и после электрохимических процессов внутри проточного аккумулятора. Результаты показали, что включение наночастиц диоксида кремния в состав мембран влияет на их механические свойства. Оптимальное количество наночастиц составило 10%, при этом мембраны остались стабильными и могли эффективно использоваться в ванадиевых проточных аккумуляторах. Также выявлено, что добавление более 10% наночастиц диоксида кремния приводит к недопустимому ухудшению механических свойств мембран, что делает их непригодными для использования. Эти результаты имеют важное значение для развития эффективных и экологически чистых электрохимических систем, таких как ванадиевые проточные аккумуляторы.

Ключевые слова: композитные мембраны, протонно-обменные мембраны, наночастицы диоксида кремния, поливиниловый спирт, ванадиевые проточные аккумуляторы, механическая прочность, электрохимические процессы, энергетические системы.

In the work, polyvinyl alcohol composite proton exchange membranes containing silica nanoparticles were investigated that were developed to improve mechanical properties and chemical stability, which are critical for their use in vanadium flow batteries. The experiments involved adding different percentages of silica nanoparticles to the membrane composition. Mechanical strength and elongation at break of the membranes were measured before and after electrochemical processes inside the flow battery. The results showed that the inclusion of silica nanoparticles in the membranes affects their mechanical properties. The optimal amount of nanoparticles was 10%, while the membranes remained stable and could be effectively used in vanadium flow batteries. However, adding more than 10% silica nanoparticles resulted in unacceptable degradation of the mechanical properties of the membranes, rendering them unusable. These results have important implications for the development of efficient and environmentally friendly electrochemical systems such as vanadium flow batteries, and may be useful in designing membranes with desirable properties for energy storage systems.

Keywords: composite membranes, proton exchange membranes, silica nanoparticles, polyvinyl alcohol, vanadium flow batteries, mechanical strength, electrochemical processes, energy systems.

I. Введение

На сегодняшний день наблюдается рост спроса на эффективные и экологически чистые электрохимические системы в области хранения и производства энергии. Примерами таких систем, где широко используются протонно-обменные мембраны, являются ванадиевые проточные аккумуляторы, топливные элементы и генераторы водорода, которые считаются экологически безопасными и экономически эффективными. Эти системы имеют схожую технологию, и производство или хранение электрической энергии осуществляется в мембранно-электродных блоках [1, 2]. Мембранно-электродный блок включает в себя токопроводящие электроды и протонно-обменные мембраны, обеспечивающие протонный обмен (рис. 1).

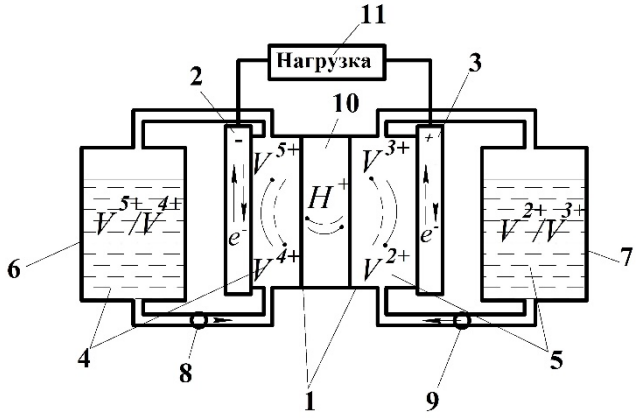


Рисунок 1. Схема одноячеечного ванадиевого проточного аккумулятора [3].

Перемещение протонов через мембрану в разные стороны системы приводит к накоплению и использованию электрической энергии через химические реакции или генерации потока электронов в ходе химических процессов [4, 5]. Эффективное хранение или производство энергии в электрохимических системах, таких как ванадиевые проточные аккумуляторы и топливные элементы, зависит от способности переноса протонов, химической стабильности и механической прочности протонно-обменных мембран, помещенных в мембранно-электродные блоки, и для этого проводится множество научных исследований по созданию мембран с этими характеристиками и улучшению их свойств [6, 7]. На данный момент существующие коммерчески доступные протонно-обменные мембраны, несмотря на соответствие необходимым требованиям, остаются дорогостоящими материалами, составляя 40% от общей стоимости используемых электрохимических систем. Это ограничивает их широкое использование в области энергетики [8, 9]. Одним из основных критериев для протонно-обменных мембран является их механическая прочность. Мембраны подвергаются значительным механическим нагрузкам в процессе сборки электродных блоков, а также подвержены воздействию электролита, что дополнительно ухудшает их механические свойства. Гидравлическое давление, создаваемое потоком электролита, также воздействует на мембрану в отсеках анионита и катионита ванадиевого проточного аккумулятора. Кроме того, мембраны подвержены механическим напряжениям в процессе набухания и дегидратации, что постепенно приводит к их разрушению [10].

Для изучения механической прочности одной из коммерчески доступных мембран Nafion® (DuPont) проведено множество научных исследований. В работе [11] оценивается влияние загрязнения инородными катионами на механические свойства протонно-обменных мембран (ПОМ) с использованием различных методов для характеризации тонких пленок. Результаты исследования, проведенного с использованием метода выпуклости, показали, что модули упругости мембран Nafion® (DuPont) до и после катионного обмена оставались неизменными.

В исследовании [12] определены механическая прочность и механизм деградации протонно-обменных мембран Nafion 211 и композитных мембран на основе персульфоновых кислот. Они обнаружили, что напряжение усадки, вызванное поглощением воды, является основным источником механического разрушения. В частности, мембрана Nafion 211 проявила более высокую стабильность при циклических нагрузках ниже 1.5 МПа, но при более высокой набухаемости она могла выдерживать давление до 2.23 МПа в условиях окружающей среды с относительной влажностью 25% и температурой 25°C. Исследование также показало, что композитные мембраны более долговечны по сравнению с мембранами Nafion из-за их меньшей

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

влагопоглощаемости, что вызывало усадочное напряжение в диапазоне от 0.34 до 0.4 МПа [12].

В другом исследовании [13] изготовлены три образца полибензимидазольных мембран с разной концентрацией имидазольных групп. Самой гибкой оказалась мембрана с самой высокой концентрацией имидазольных групп. Однако у нее наблюдалось снижение протонной проводимости по сравнению с мембранами с меньшей концентрацией имидазольных групп, что могло быть связано с ограничением движения полимерных цепей из-за их жесткости.

В данной работе был разработан доступный композиционный материал, исключивший недостатки, выявленные в приведенных выше примерах. Этот материал, основанный на поливиниловом спирте (ПВС), может использоваться в качестве протонно-обменной мембраны для ванадиевых проточных аккумуляторов.

II. Материалы и методы исследований

Для опытов использовали стандартный ПВС марки «ч» с вязкостью 18 мПа·сек и степенью гидролиза 89%, (средняя M=85000–146000 г/моль), тэтроэтоксисилан (ТЭОС) и аналогичные алкилбензосульфокислота (АБСК) и янтарная кислота марки «хч». Деионизированную воду с удельным сопротивлением 10 МОм·см ТЭОС получили путем прямой реакции этилового спирта с кристаллическим кремнием по методу [12]. Наночастицы диоксида кремния получили непосредственно перед синтезом полимера с помощью золь-гель метода, путем перемешивания при комнатной температуре в течение 2 часов на магнитной мешалке со скоростью 200 об/мин раствора H_2O, HCl и ТЭОС, взятых в молярном соотношении 5:0, 1:1. После 2 часов добавили АБСК в раствор. Взвешивали 10 г ПВС и отмерили 90 мл деионизированной воды. Затем, при поддержании температуры на уровне 90°C, медленно добавили порошок ПВС в раствор воды при постоянном перемешивании в течение 6 час. После полного растворения ПВС добавляли раствор, содержащий наночастицы SiO_2, которые были предварительно получены из ТЭОС золь-гель методом. Количество добавляемого раствора с наночастицами составило от 2.5% до 10% от массы полимера. Затем в раствор добавили 3 грамма янтарной кислоты для сшивки полимера (рис. 2).



Рисунок 2. Последовательность синтеза протонно-обменной мембраны.

Раствор перемешивался до полного растворения янтарной кислоты, что оценивалось по степени прозрачности раствора. После этого раствор выдерживался на магнитной мешалке с поддержанием постоянной температуры 60°C и 200 об/мин в течение 1 часа для завершения реакции полимеризации. Затем раствор переливали на пластины из органического стекла и высушивали в течение 24 часов при комнатной температуре. Полученные в результате полимерные пленки сушили в продувочной сушильной печи при температуре 95°C в течение 1 часа.

Для исследований механических характеристик образцов использовали универсальный испытательный стенд Shimadzu AGS-X. Образцы для испытаний были подготовлены в форме прямоугольников размером 25×60 мм. Измерение нагрузки и удлинения образцов проводили

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

автоматически, а модуль упругости определяли с применением специализированного программного обеспечения прибора.

III. Результаты и их обсуждение

Были получены композитные мембраны, содержащие наночастицы диоксида кремния. В процессе изготовления этих мембран к составу добавили 2.5% (ПОМ1), 5% (ПОМ2) и 10% (ПОМ3) наночастиц диоксида кремния относительно массы полимера. Для оценки механической прочности композитных мембран измерения проводили на исходных образцах перед их установкой в одноячеечный ванадиевый проточный аккумулятор. После этого провели зарядку и разрядку в течение 100 циклов, по завершении которых повторно провели механические измерения параметров мембран. Прочность на разрыв (МПа) использованных мембран снизилась с 3 МПа до 2.5 МПа и с 6 МПа до 5.8 МПа для ПОМ1 и ПОМ2 соответственно по сравнению с первоначальными результатами без электрохимического процесса (см. таблицу). Для ПОМ3 результаты этого показателя не изменились. Относительное удлинение при разрыве по сравнению с исходными результатами без электрохимического процесса снизилась с 78% до 70% и с 52% до 48% для ПОМ1 и ПОМ2 соответственно, что может быть связано с разрушением мембраны при электрохимическом процессе. В ПОМ3 оба параметра механической прочности не изменились.

Таблица. Механические показатели образцов композитной протонно-обменной мембраны на основе ПВС.

№	Образец	SiO_2, %	Прочность на разрыв, МПа		Относительное удлинение при разрыве,%	
			до	после	до	после
1.	ПОМ1	2.5	3	2.5	78	70
2.	ПОМ2	5	6	5.8	52	48
3.	ПОМ3	10	8	8	43	43
4.	ПОМ4	15	2	–	10	–

Увеличение доли наночастиц диоксида кремния более 10% в полимерной матрице, приводило к ухудшению механических свойств образцов. Было обнаружено, что мембраны с таким составом трескаются при сборке ячейки, что делает мембрану непригодной для использования в электродном блоке.

IV. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что созданные композитные протонно-обменные мембраны на основе ПВС с наночастицами диоксида кремния представляют собой перспективный материал для использования в электрохимических системах, таких как ванадиевые проточные аккумуляторы.

Исследования показали, что добавление наночастиц диоксида кремния в состав мембран влияет на их механические характеристики. Установлено, что мембраны с 10% содержанием наночастиц остаются механически стабильными после электрохимических циклов, в то время как мембраны с меньшим содержанием наночастиц демонстрируют снижение механической прочности и относительного удлинения при разрыве. Однако увеличение доли наночастиц более 10% может привести к трещинам и разрушению мембран, что делает их непригодными для использования.

Таким образом, разработанный композиционный материал на основе ПВС с 10% наночастицами диоксида кремния представляет собой оптимальное решение для создания протонно-обменных мембран с улучшенными механическими свойствами. Этот материал может быть успешно использован в ванадиевых проточных аккумуляторах и других электрохимических системах, где протонно-обменные мембраны играют важную роль в эффективности и надежности работы устройств.

Метаданные

Mechanical properties of a proton-exchange composite membrane synthesized on the basis of polyvinyl alcohol

U.F. Berdiyev, I.X. Xudayqulov, Sh.Ch. Iskandarov, T.K. Turdaliyev

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Academy of Sciences RUz, Durmon yuli st. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

In the work, polyvinyl alcohol composite proton exchange membranes containing silica nanoparticles were investigated that were developed to improve mechanical properties and chemical stability, which are critical for their use in vanadium flow batteries. The experiments involved adding different percentages of silica nanoparticles to the membrane composition. Mechanical strength and elongation at break of the membranes were measured before and after electrochemical processes inside

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

the flow battery. The results showed that the inclusion of silica nanoparticles in the membranes affects their mechanical properties. The optimal amount of nanoparticles was 10%, while the membranes remained stable and could be effectively used in vanadium flow batteries. However, adding more than 10% silica nanoparticles resulted in unacceptable degradation of the mechanical properties of the membranes, rendering them unusable. These results have important implications for the development of efficient and environmentally friendly electrochemical systems such as vanadium flow batteries, and may be useful in designing membranes with desirable properties for energy storage systems.

Keywords: composite membranes, proton-exchange membranes, silica nanoparticles, polyvinyl alcohol, vanadium flow batteries, mechanical strength, electrochemical processes, energy systems.

Литература (References)

[1] T.M. Gür. Energy & Environmental Science **11**, No.10, 2696-2767 (2018).
[2] M. Amir, R.G. Deshmukh, H.M Khalid, Z.Said, A. Raza, S.M. Muyeen and K. Sopian., Journal of Energy Storage **72**, 108694 (2023).
[3] Kh.B. Ashurov, B.M. Abdurakhmanov, S.C. Iskandarov, T.K. Turdaliev, A.M. Salimboev, M.M. Adilov, I.J. Abdusaidov. Applied Solar Energy **55**, 119-125 (2019).
[4] W.J. Zou, Y.B. Kim, S. Jung. Applied Energy **356**, 122329. (2024).
[5] T. Berning and D. Bessarabov Membranes **13**, No.7, 614 (2023).
[6] F. Zhang, W. Zhang, D. Wexler and Z. Guo. Advanced Materials **34**. No.24, 2107965 (2022).
[7] Y. Zhou and B. Chen. Renewable and Sustainable Energy Reviews **185**, 113584 (2023).
[8] N. Zhao, H. Riley, C. Song, Z. Jiang, K.C. Tsay, R. Neagu and Z. Shi. Polymers (Basel) **13**, No.6, 926 (2021).
[9] H. Schmies, T. Zierdt, J. Mueller-Huelstede, W. Deter, J. Lorenz, M. Wark and P. Wagner. Journal of Power Sources **529**, 231276 (2022).
[10] R. Jia, B. Han, K. Levi, T. Hasegawa, J. Ye and R.H. Dauskardt. Journal of Power Sources **196**, No.8, 3803-3809 (2011).
[11] H.L. Tang, M. Pan and F. Wang. Journal of Applied Polymer Science **109**, No.4, 2671-2678 (2008).
[12] L. Ding, X. Song, L. Wang, Z. Zhao and G. He. Electrochimica Acta **292**, 10-19 (2018).
[13] O. Alhussein, E. Elgorashi and H.A Bayahia. Asian Journal of Chemistry **28**, No.12, 2741-2744 (2016).

Поливинил спирти асосида синтез қилинган протон алмашинувчи композит мембрананинг механик хоссалари

У.Ф. Бердиев, И.Х. Худайкулов, Ш.Ч. Искандаров, Т.К. Турдалиев

ЎзРФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли, 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

Ушбу тадқиқот ишида кремний оксиди анозарралари киритилган поливинил спирти асососида композит протон алмашинуви мембраналари ўрганилди. Ушбу мембраналар механик хусусиятлар ва кимёвий барқарорликни яхшилаш учун ишлаб чиқилган бўлиб, улар ванадий оқим батареяларида фойдаланиш учун жуда муҳимдир. Тадқиқот мембрана таркибига кремний оксиди нанозарраларининг турли фоизини қўшиш бўйича тажрибаларни ўз ичига олди. Оқим батареяси ичидаги электрокимёвий жараёнлардан олдин ва кейин мембраналарнинг узилишида механик куч ва чўзилиш даражаси ўлчанди. Натижалар шуни кўрсатдики, кремний нанозаррачаларининг мембраналарга қўшилиши уларнинг механик хусусиятларига таъсир қилади. Нанозаррачаларнинг оптимал миқдори 10% ни ташкил этди, шу билан бирга мембраналар барқарор бўлиб ва ванадий оқимли батареяларда самарали фойдаланиш мумкин. Тадқиқот шуни кўрсатдики, 10% дан ортиқ кремний оксиди нанозарраларини қўшиш мембраналарнинг механик хусусиятларининг қабул қилиниши мумкин бўлмаган деградациясига олиб келади ва уларни яроқсиз ҳолга келтиради. Ушбу натижалар ванадий оқим батареялари каби самарали ва экологик тоза электрокимёвий тизимларни ишлаб чиқиш учун муҳим аҳамиятга эга.

Калит сўзлар: композит мембраналар, протон алмашинадиган мембраналар, кремний-оксид нанозарралари, поливинил спирт, ванадий оқим батареялари, механик мустахкамлик, электрокимёвий жараёнлар, энергия тизимлари.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.