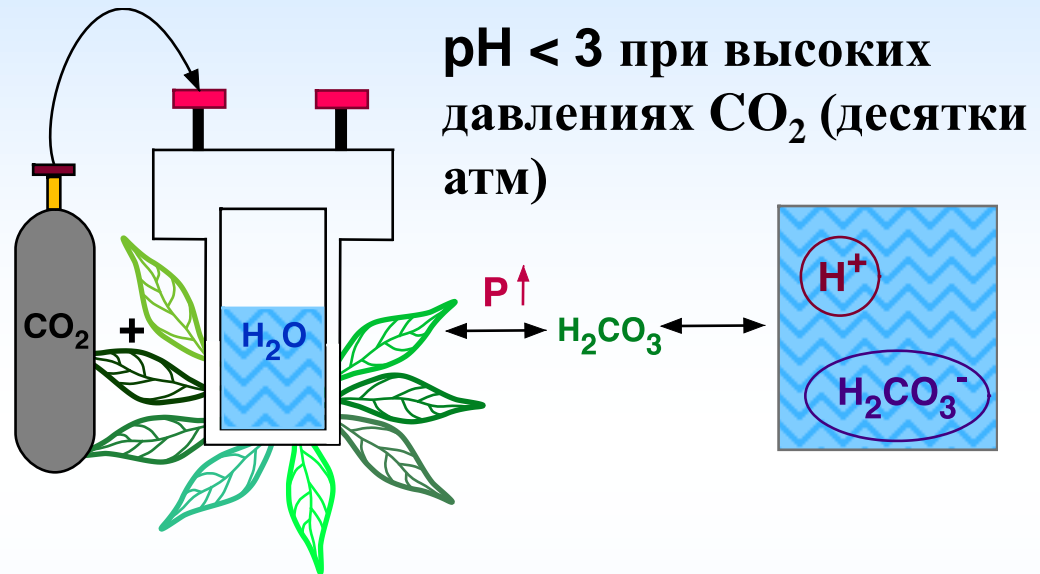
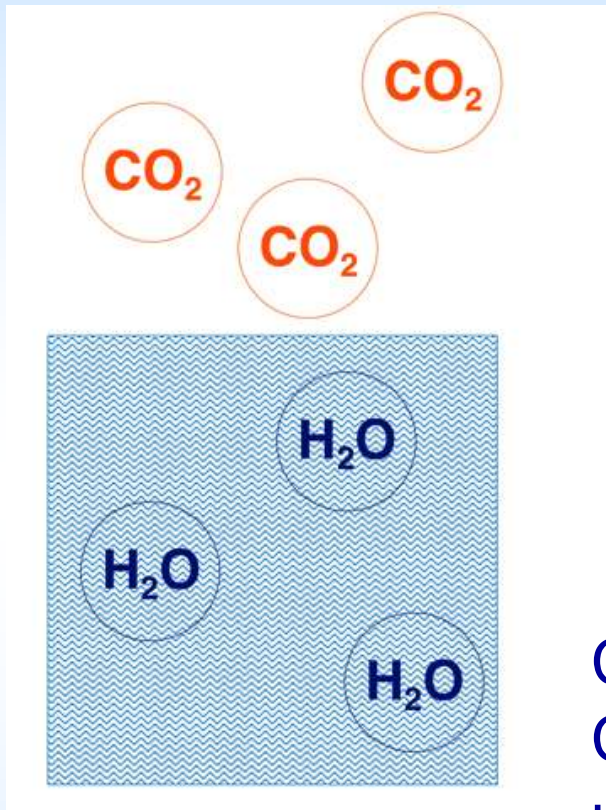


# Модификация пористых матриц

# Бифазные системы с $\text{CO}_2$ под давлением

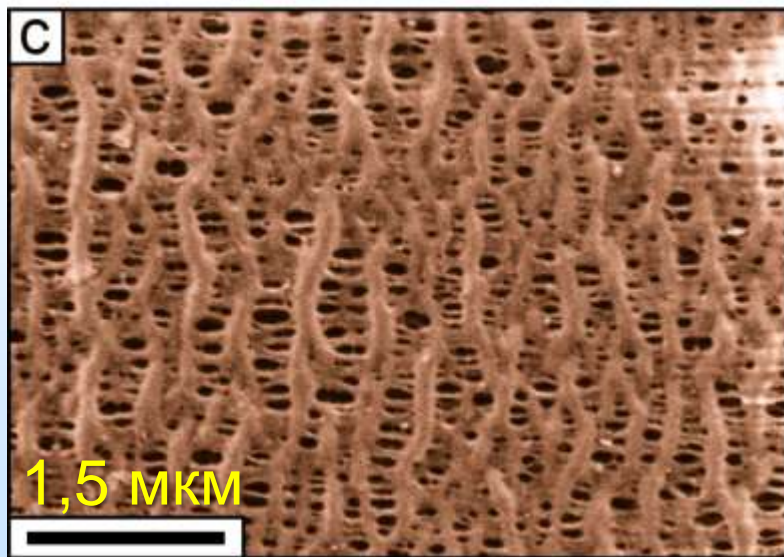
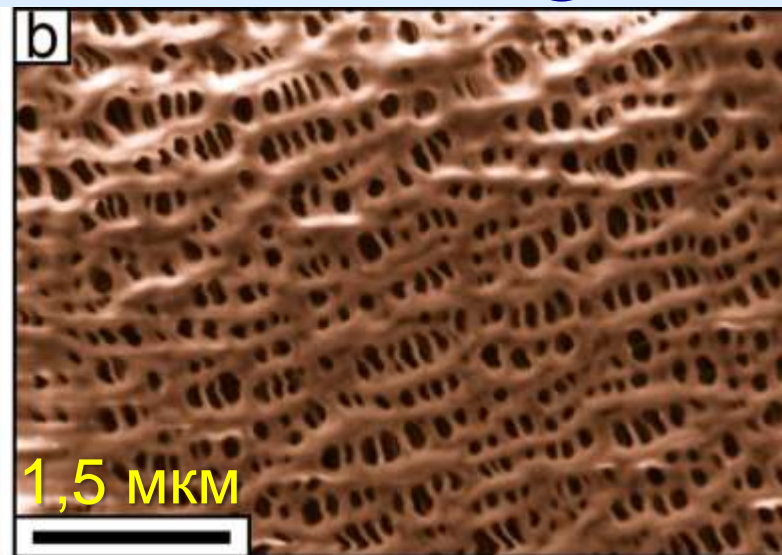
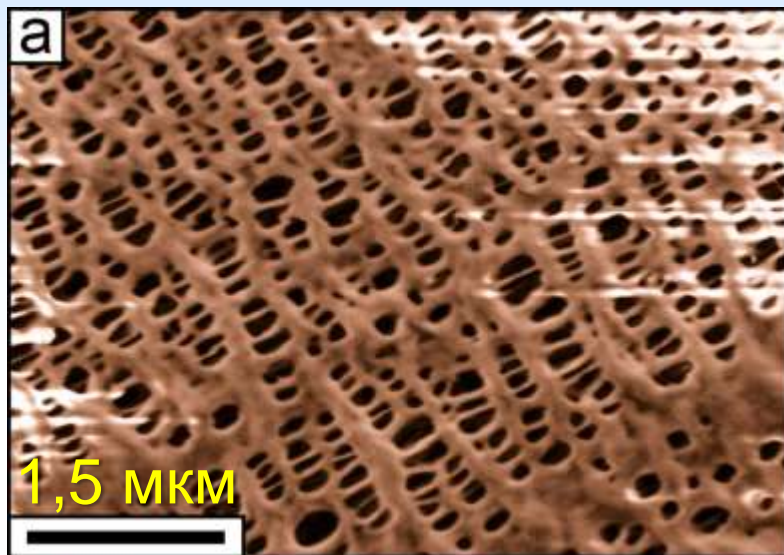


Система:  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  – угольная кислота  
Система:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2$  – пероксиугольная кислота

**Предобработка в пероксиугольной кислоте для формирования якорных групп!**

**Растворение хитозана в угольной кислоте для формирования покрытий**

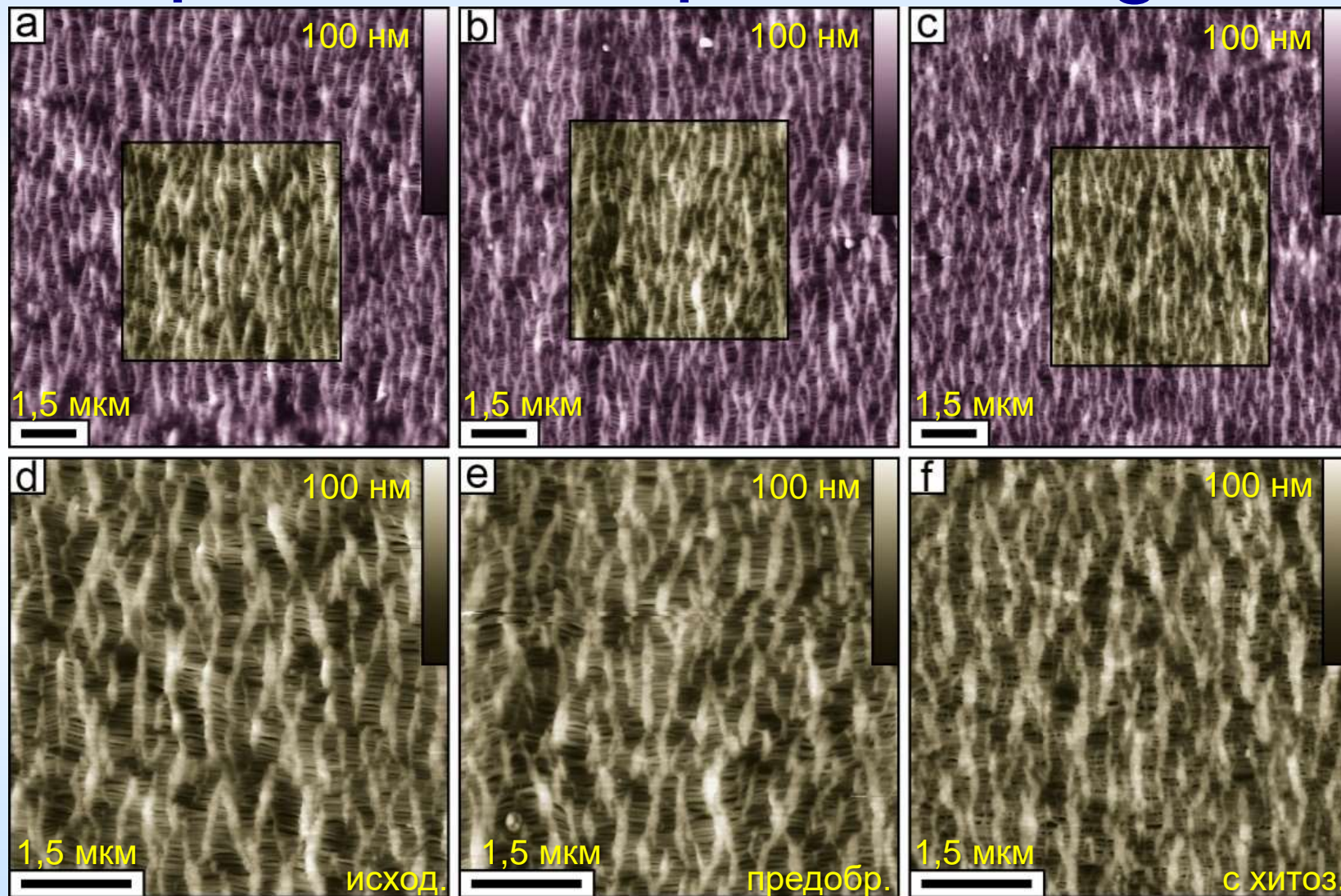
# Хитозановое покрытие на пористых матрицах Celgard



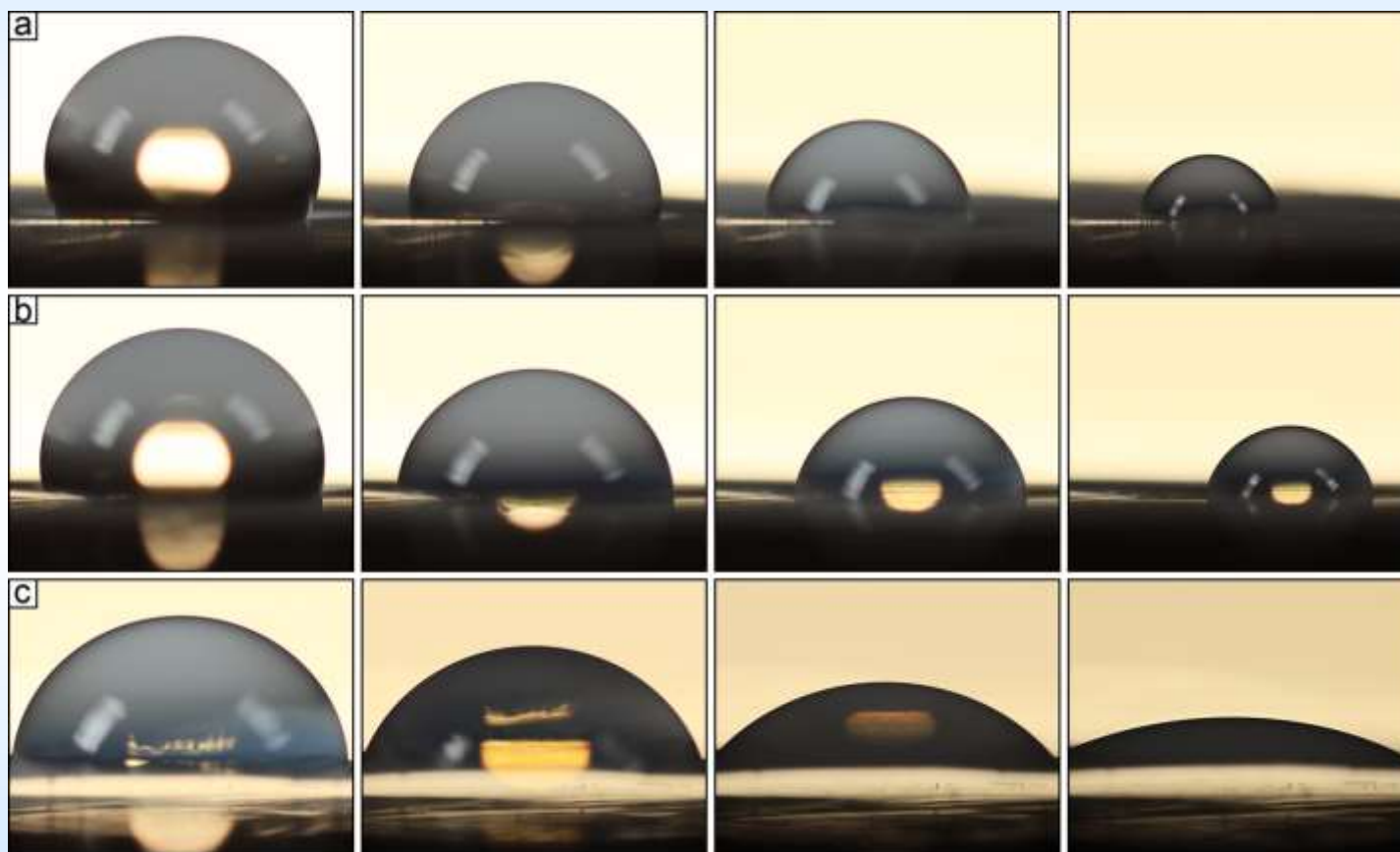
СЭМ, матрицы Celgard: (а) исходная, (б) предобработанная в пероксиугольной кислоте (400 атм) (в), с нанесенным слоем хитозана из угольной кислоты (50 г/л, 400 атм)

# Хитановое покрытие на пористых матрицах Celgard

A  
C  
M



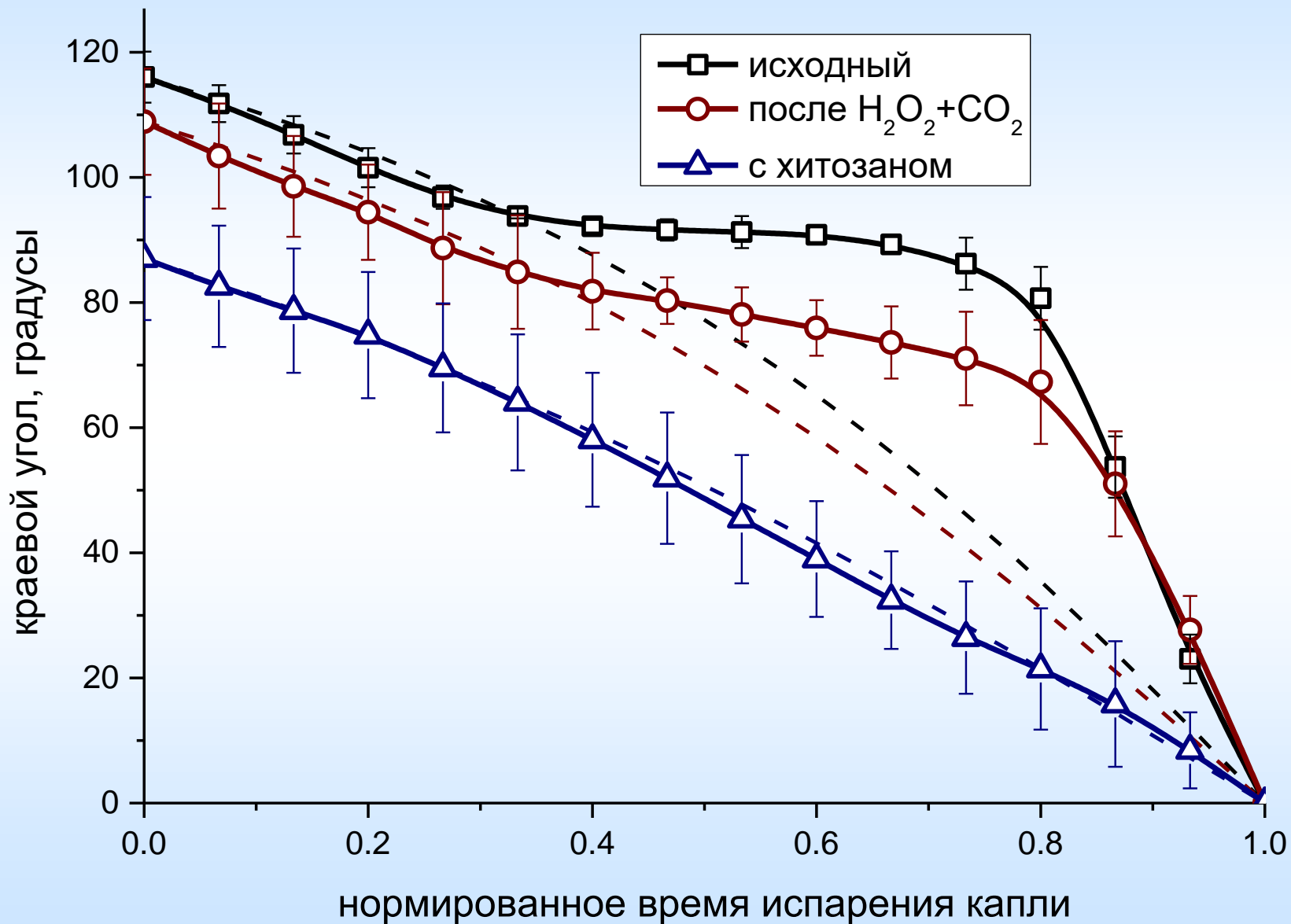
# Изменения смачиваемости ВОДОЙ



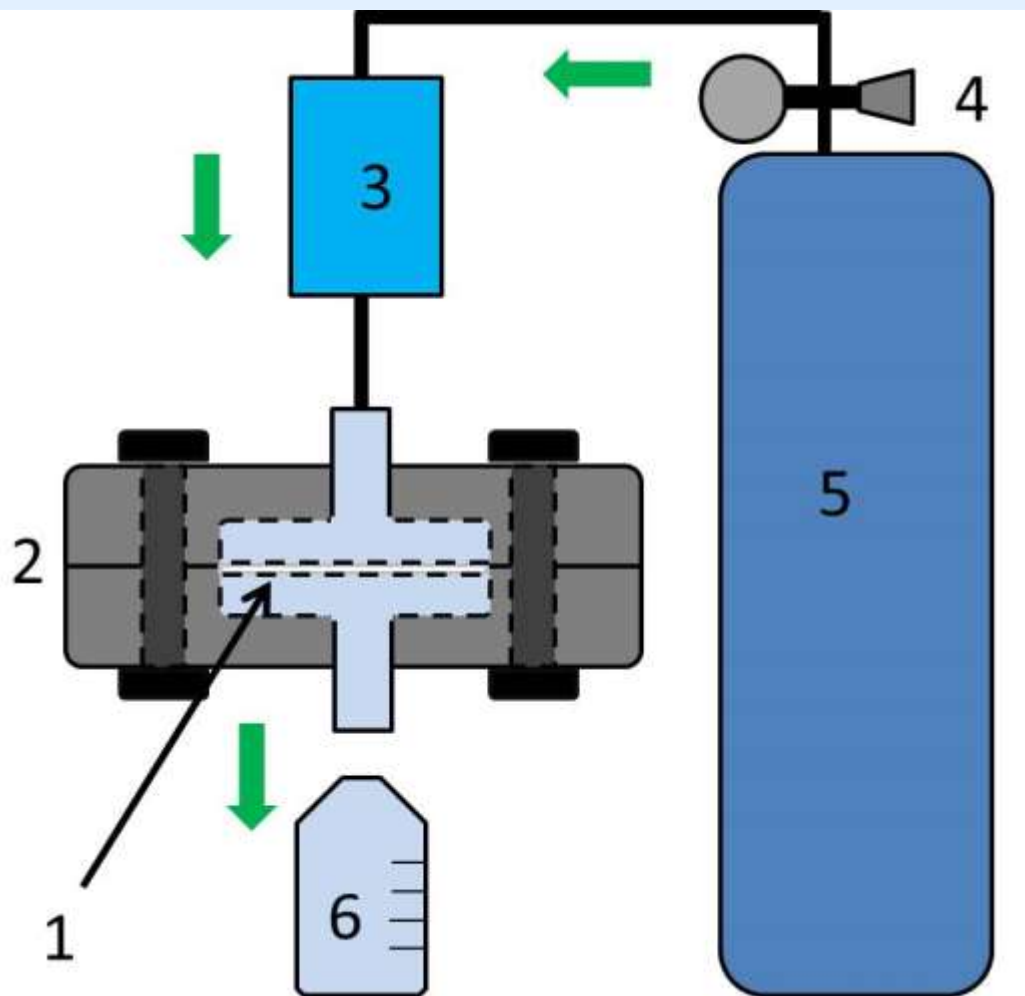
Матрицы Celgard: а) исходный образец, б) предобработанный пероксиугольной кислотой, с) с нанесенным слоем хитозана.

0,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$   $\tau$

# Динамика краевого угла



# Проницаемость по отношению к воде



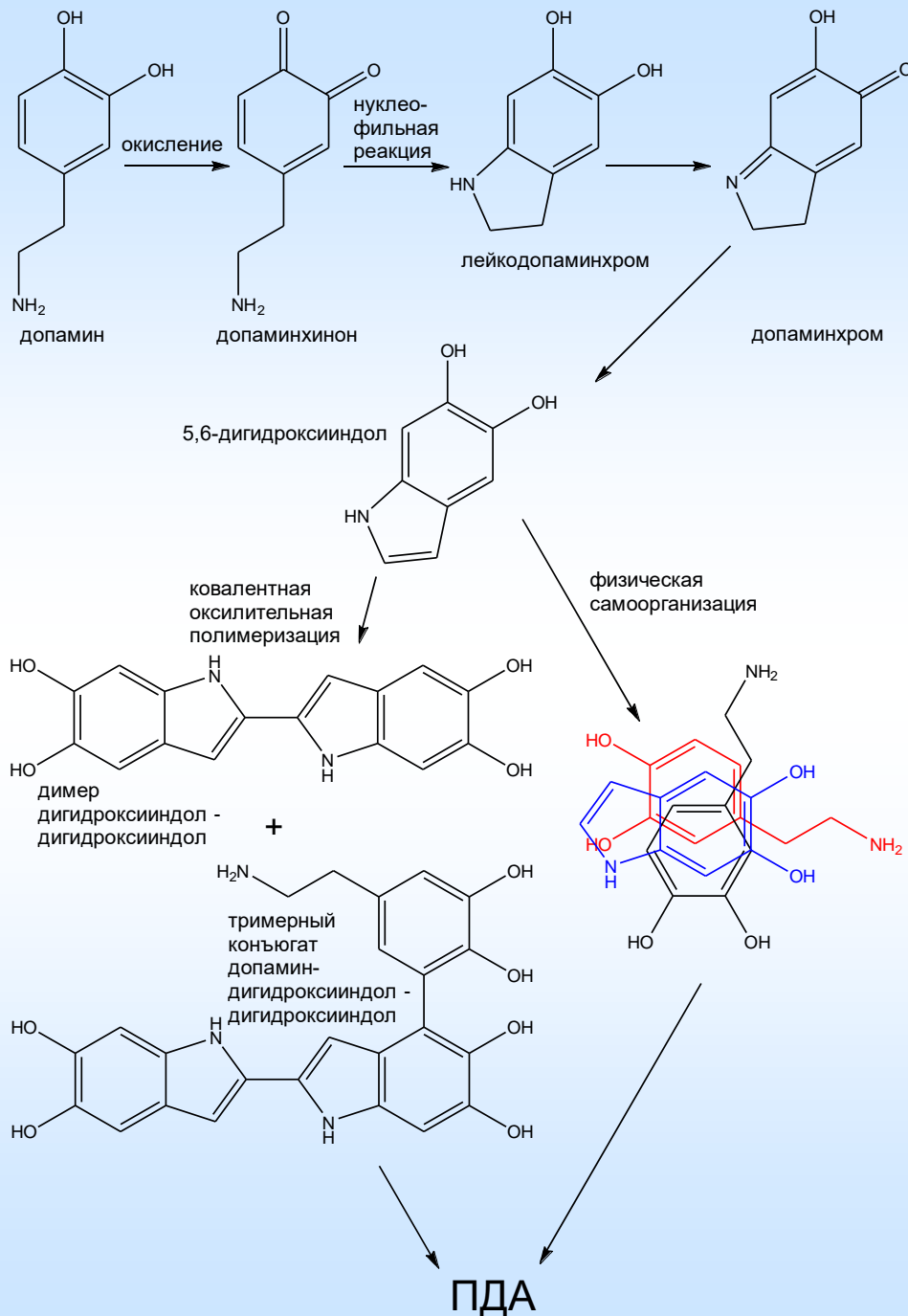
$P = V/(St)$ , где  $V$  – объем прошедшей воды,  $S$  – эффективная площадь мембраны,  $t$  – время протекания воды

матрица	проницаемость, л/(м <sup>2</sup> ч)
исходная	142 ± 8
предобработанная	183 ± 11
с хитозаном	210 ± 4

данные, скорректированные на диффузионное сопротивление подложки по модели последовательных сопротивлений

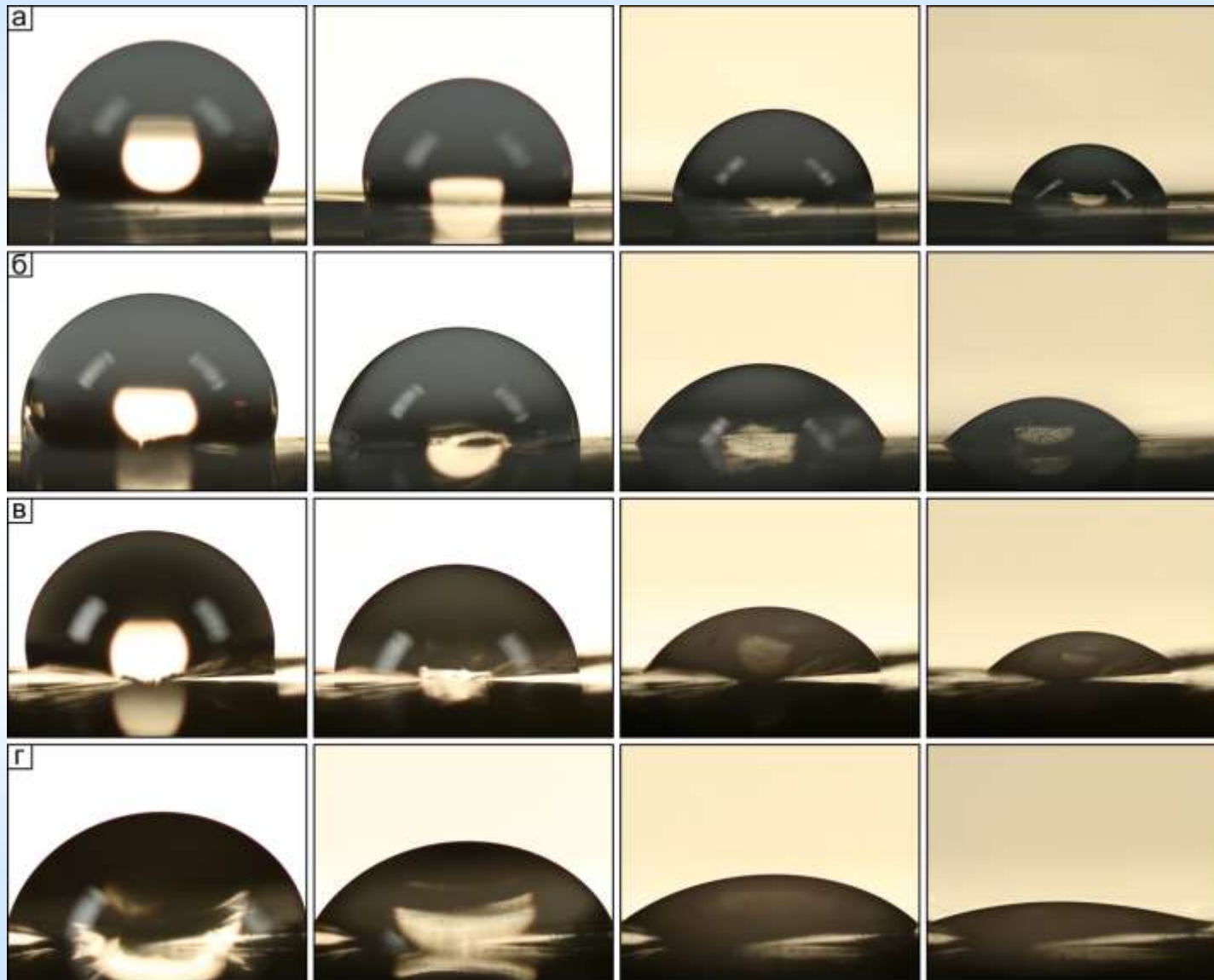
# Модификация матриц Celgard полидопамином

Биомиметический подход: сходный механизм используется рядом моллюсков для прочного закрепления с помощью формируемого слоя ПДА на субстратах произвольной природы, причем в водной среде





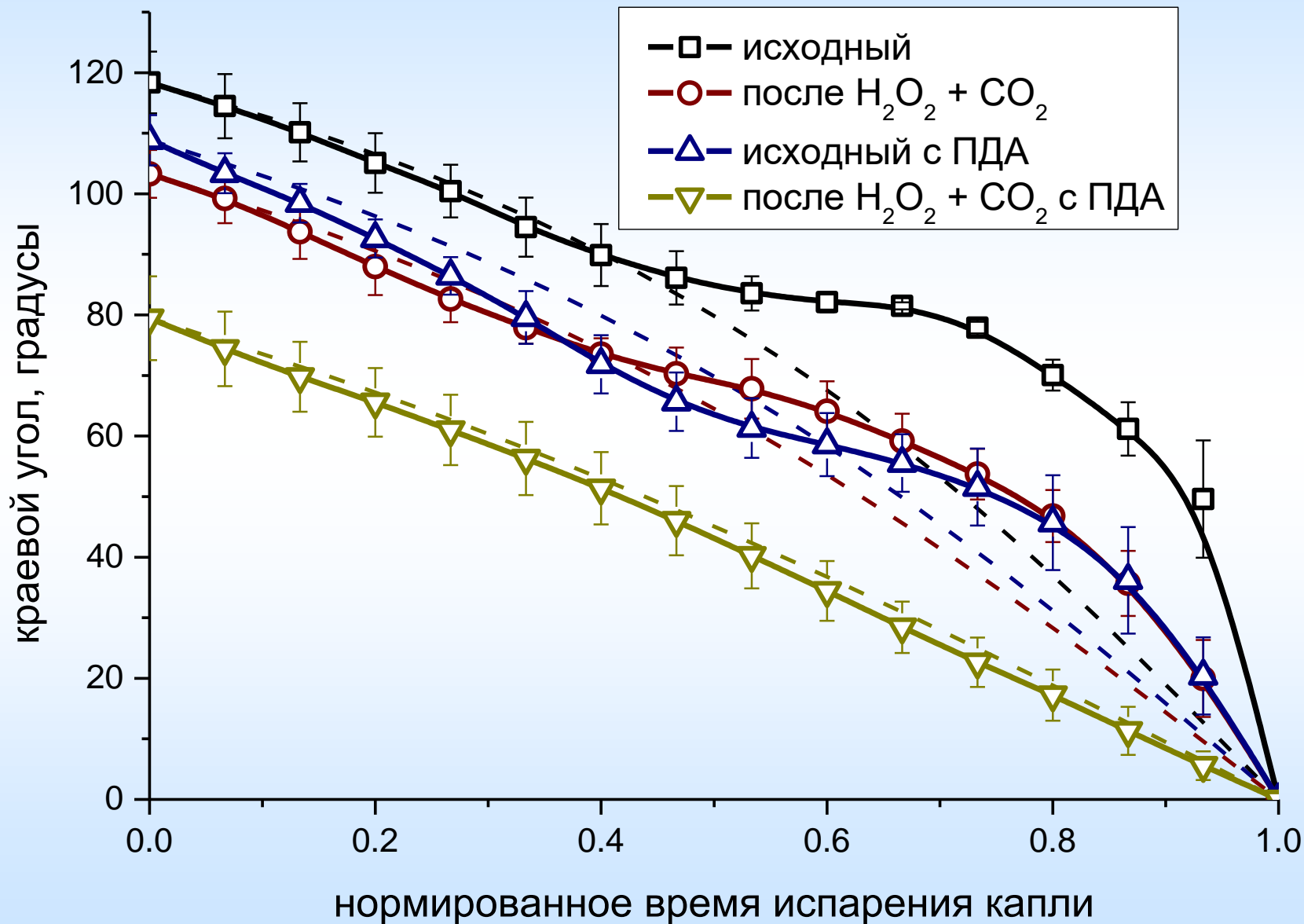
# Изменения смачиваемости водой



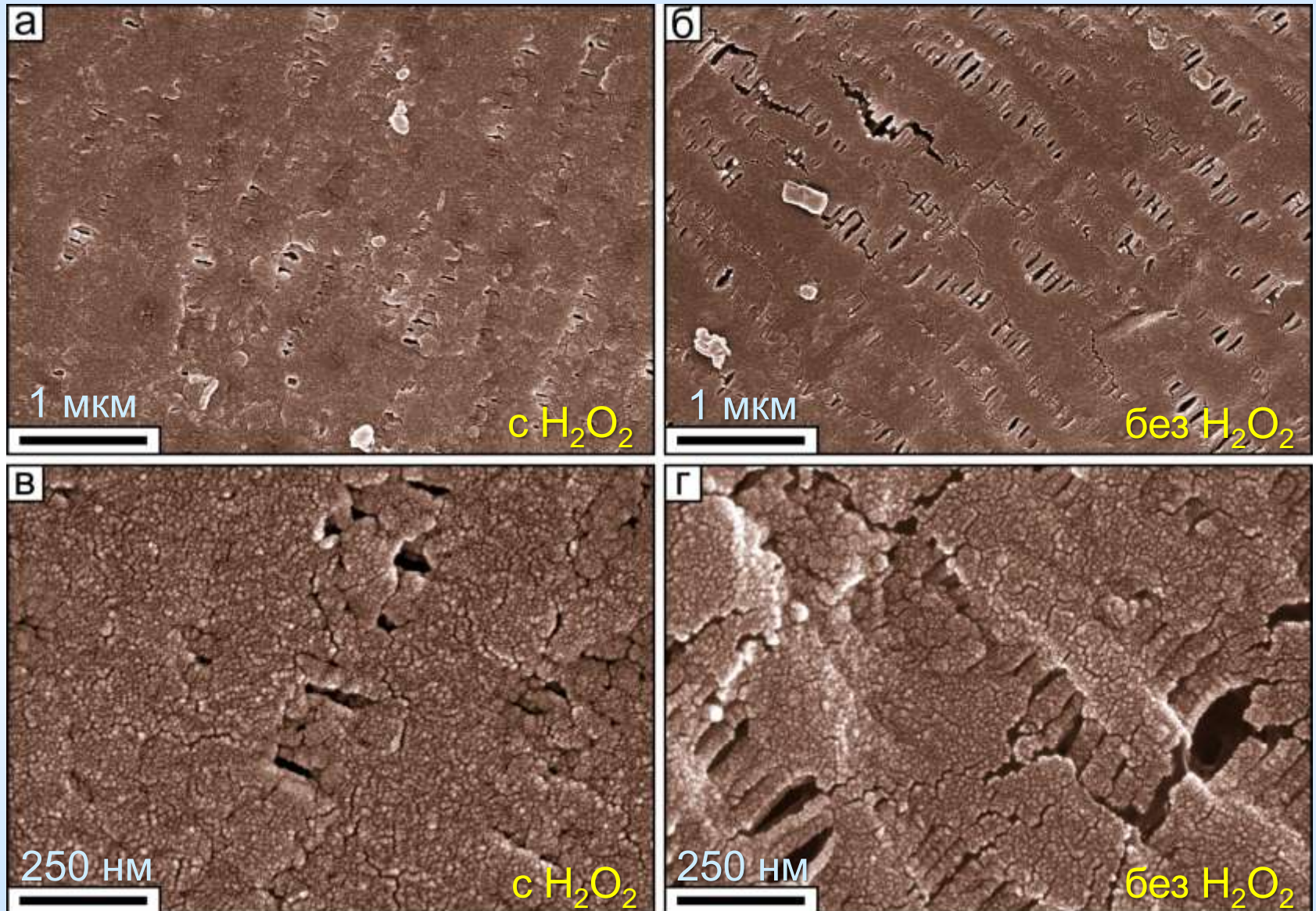
а) исходный образец Celgard 2325,  
б) образец, предобработанный пероксиугольной кислотой,  
в) образец без предобработки, но с ПДА,  
г) образец, с предобработкой и с ПДА.

0,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$   $\tau$

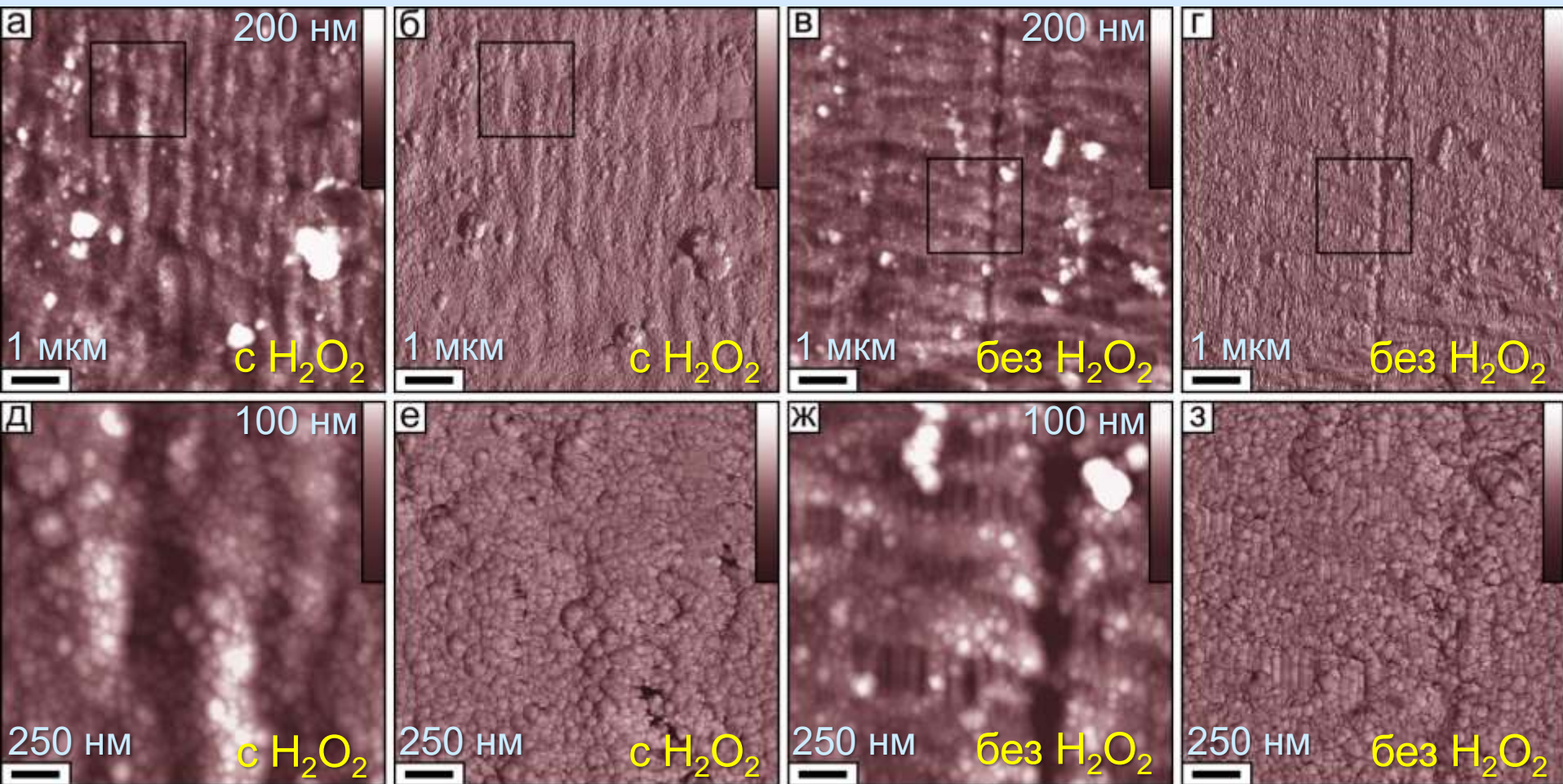
# Динамика краевого угла



# Морфология поверхности, СЭМ



# Морфология поверхности, АСМ



топография

фаза

топография

фаза

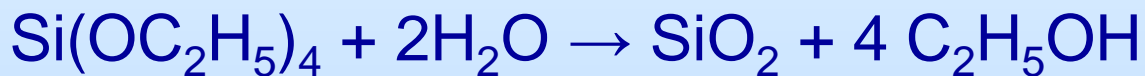
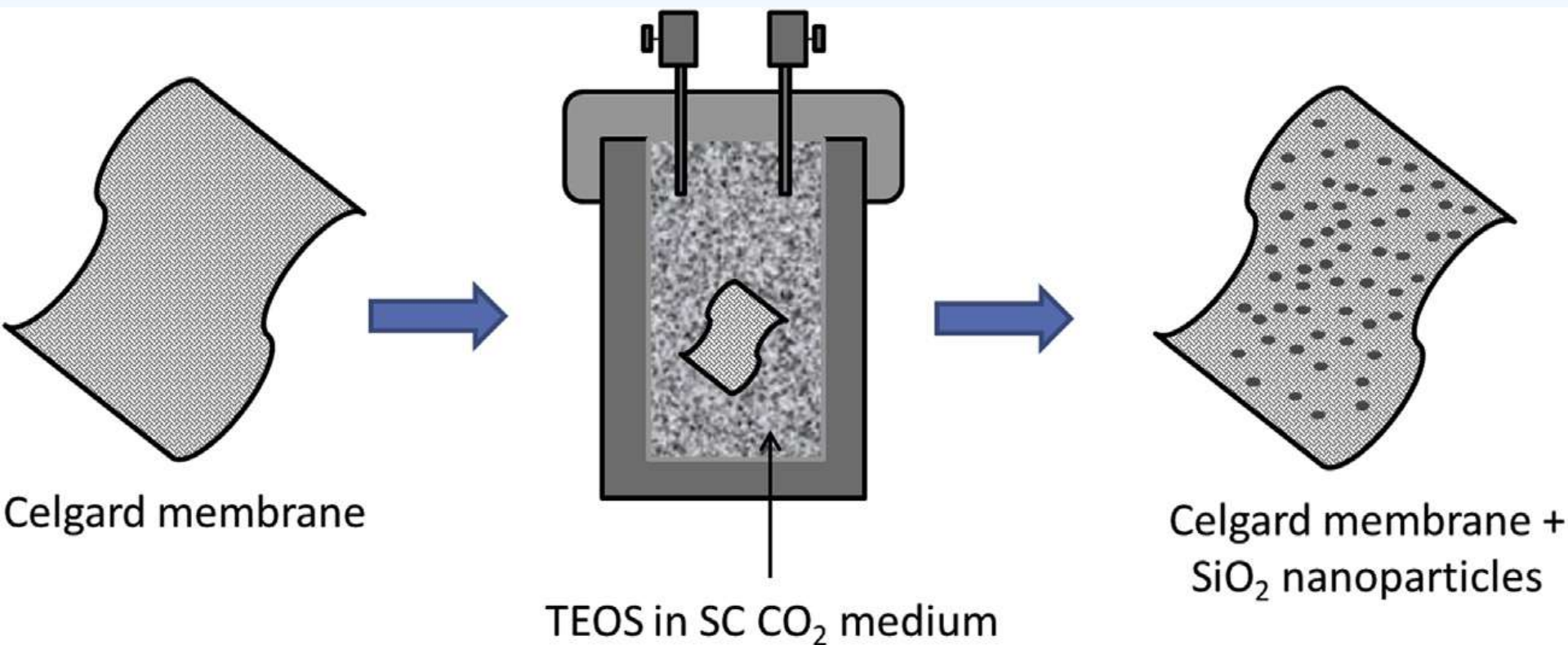
размер кадра: 8×8 мкм (верхний ряд),  
2×2 мкм (нижний ряд)

# Транспортные свойства матриц Celgard, модифицированных ПДА

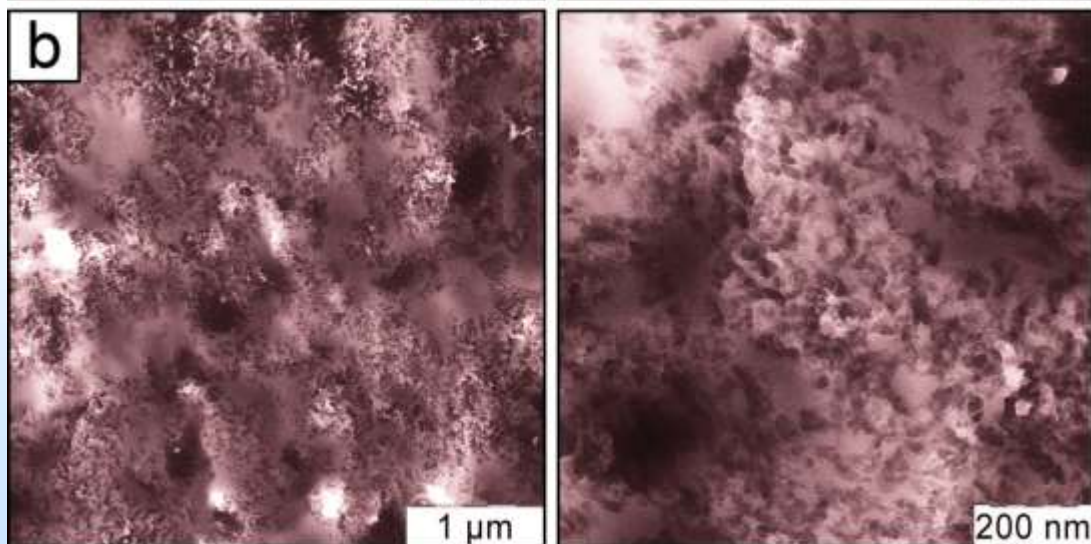
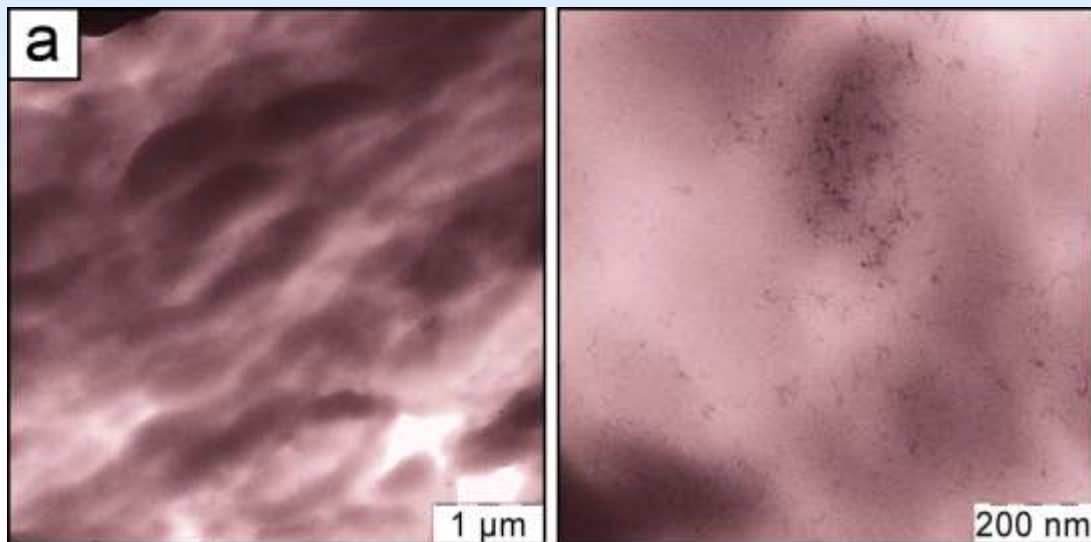
Образец	Ионная проводимость, мСм/см	Проницаемость по V, см <sup>2</sup> /мин
Мембрана Celgard без предобработки с нанесенным слоем ПДА	5.8	$10.7 \times 10^{-5}$
Мембрана Celgard, предобработанная в пероксиугольной кислоте, с нанесенным слоем ПДА	6.1	$5.9 \times 10^{-5}$

в 0.5 М растворе ТБАФ в ацетонитриле

# Матрицы Celgard с кремнеземными включениями



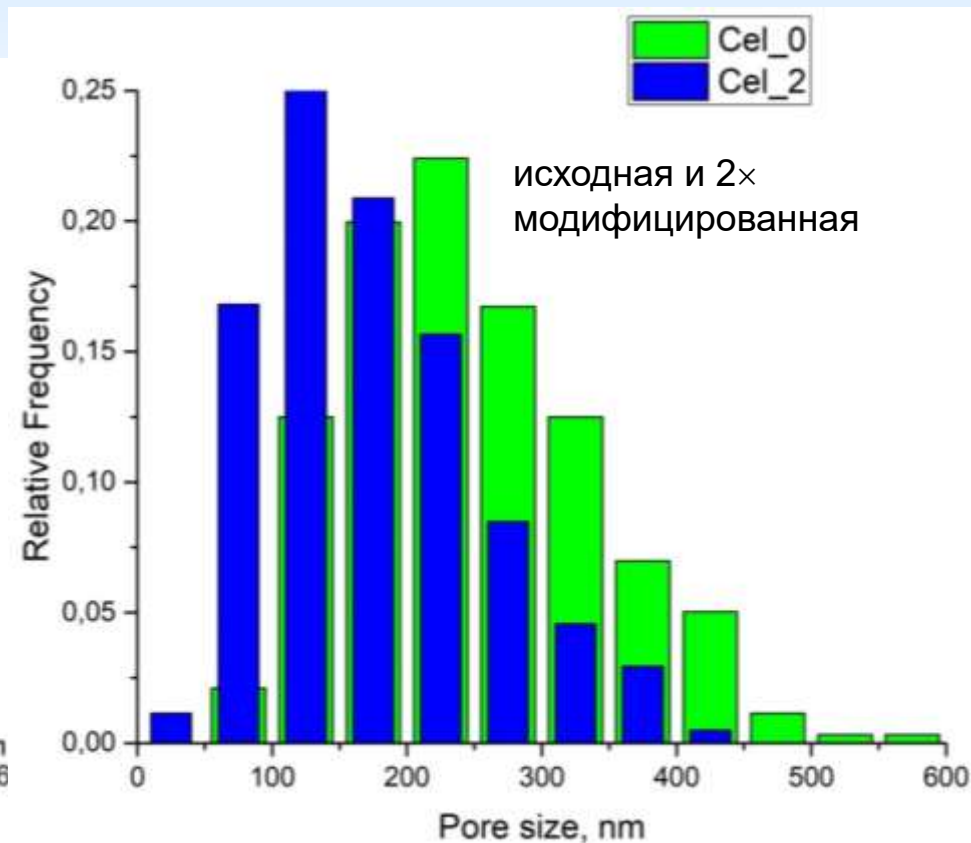
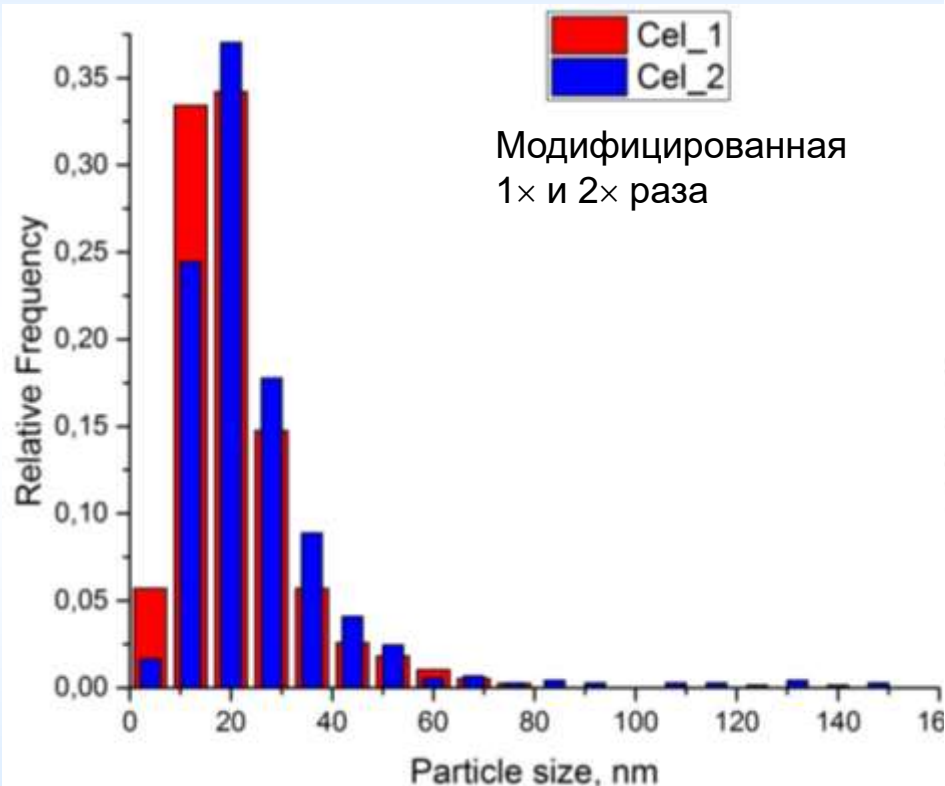
# Матрицы Celgard с кремнеземными включениями



ПЭМ: предобработанные в пероксиугольной кислоте матрицы; импрегнация **ТЭОС** в СК CO<sub>2</sub>; гидролиз / конденсация **ТЭОС**:

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   
(1 и 2 процедуры); ультратонкие срезы, ПЭМ (вверху – 1 процедура (a), внизу – 2 процедуры (b))

# Матрицы Celgard с кремнеземными включениями

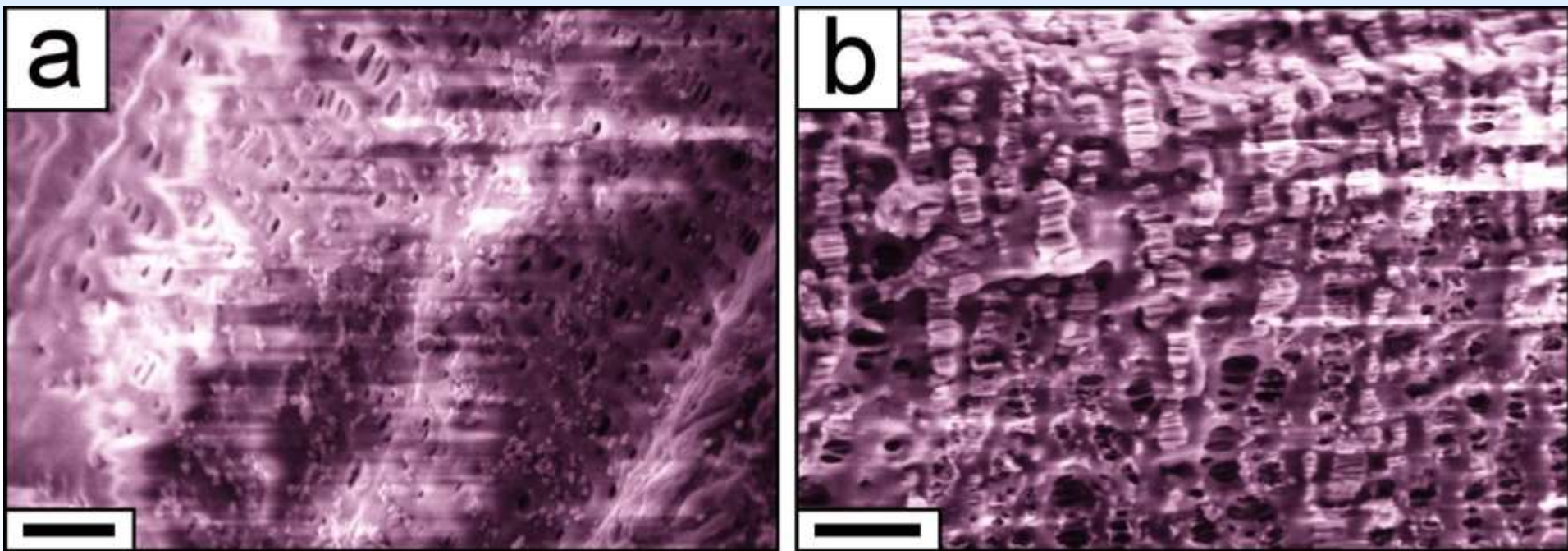


Синтез из ТЭОС  
Размер частиц SiO<sub>2</sub> (диаметр Ферета) из данных ПЭМ

Синтез из ТЭОС  
Размер пор (диаметр Ферета) из данных ПЭМ

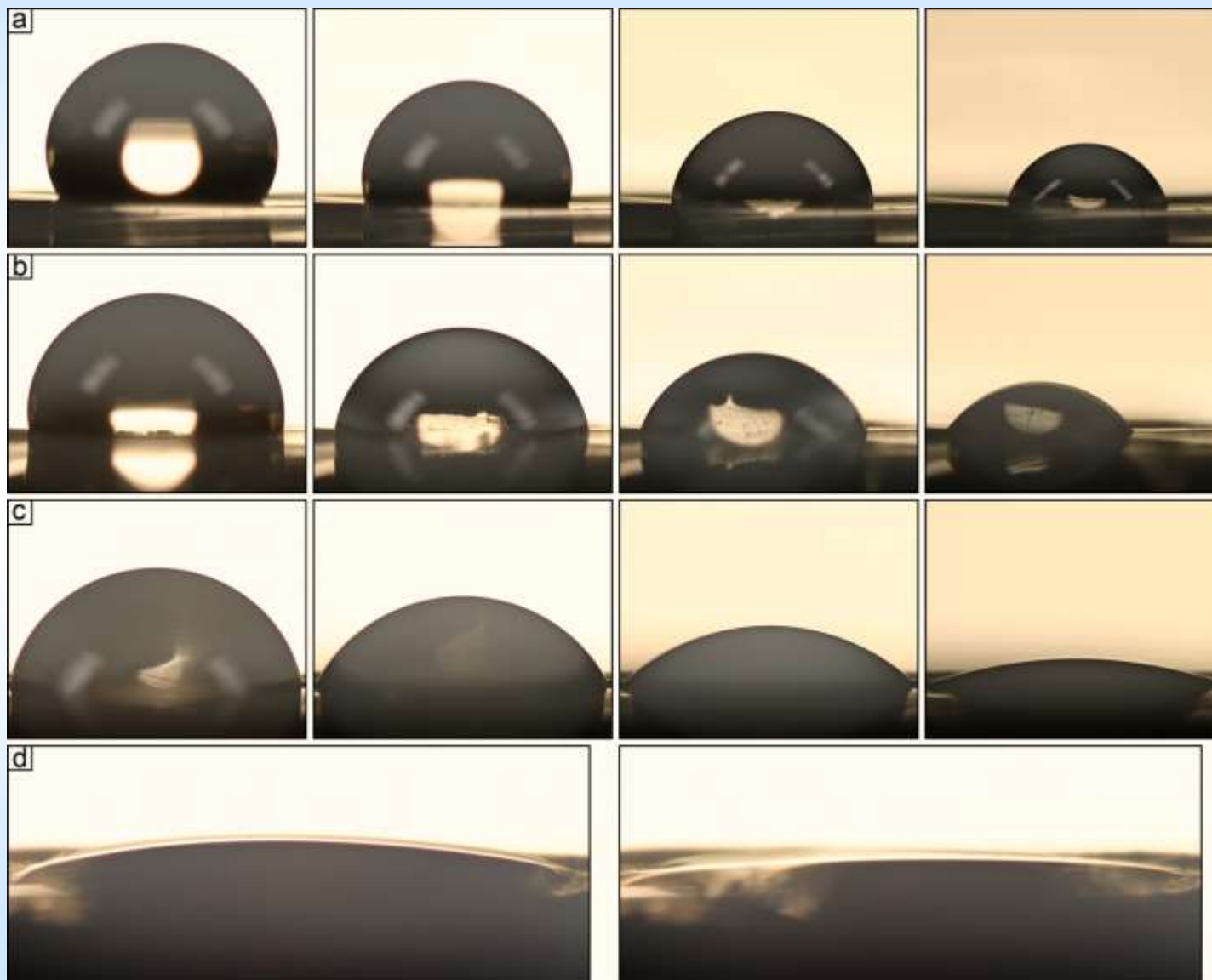


# Матрицы Celgard с кремнеземными включениями



СЭМ: морфология скола мембраны  
а) одна процедура синтеза (ТЭОС),  
б) две процедуры синтеза (ТЭОС),  
Масштабная линия 1 мкм

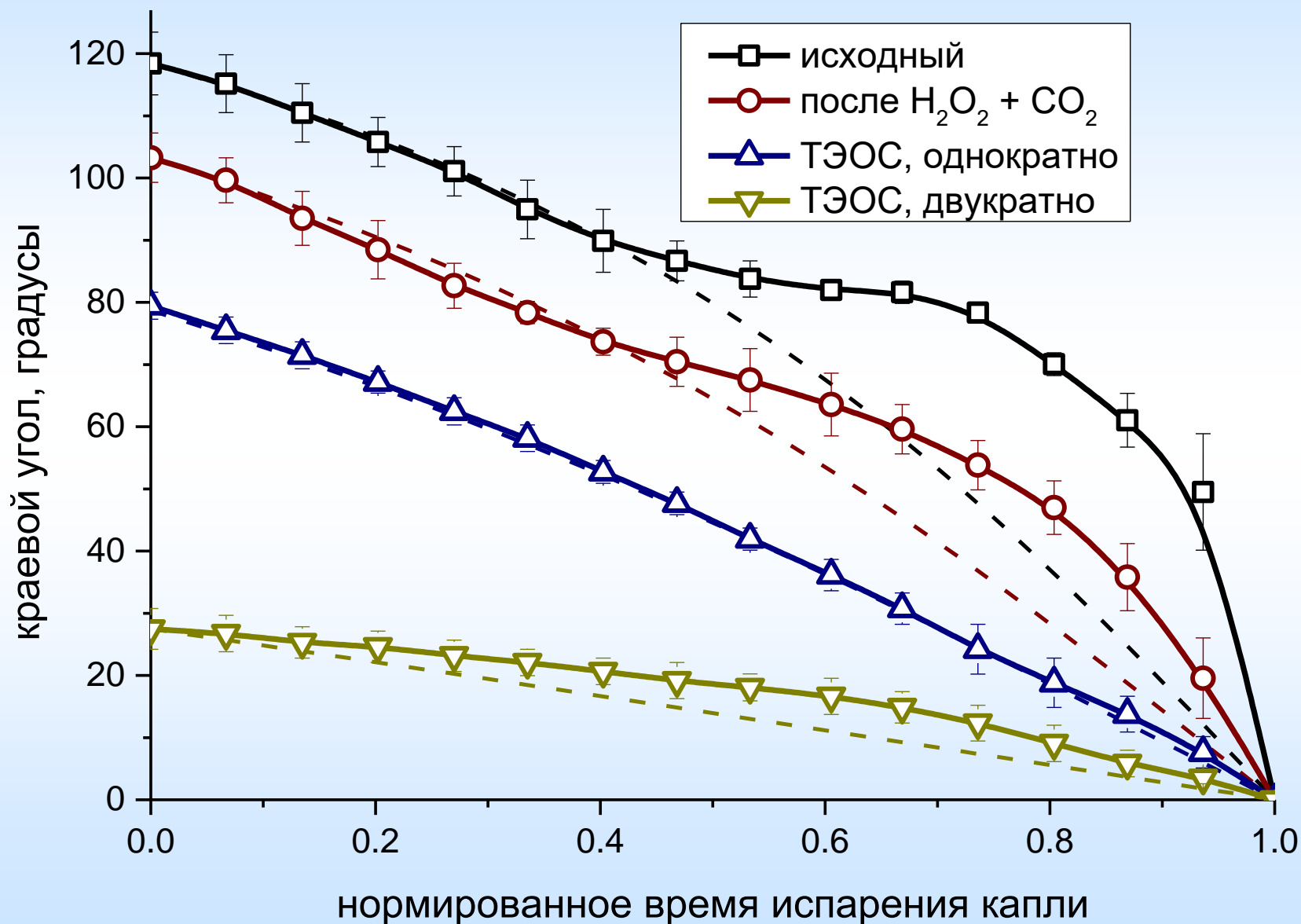
# Изменения смачиваемости водой



a) исходный образец Celgard 2325,  
b) образец, предобработанный пероксиугольной кислотой,  
c) образец с  $\text{SiO}_2$  (одна процедура, ТЭОС),  
d) образец с  $\text{SiO}_2$  (две процедуры, ТЭОС).  
 $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \tau$

$0, \frac{1}{2} \tau$

# Динамика краевого угла



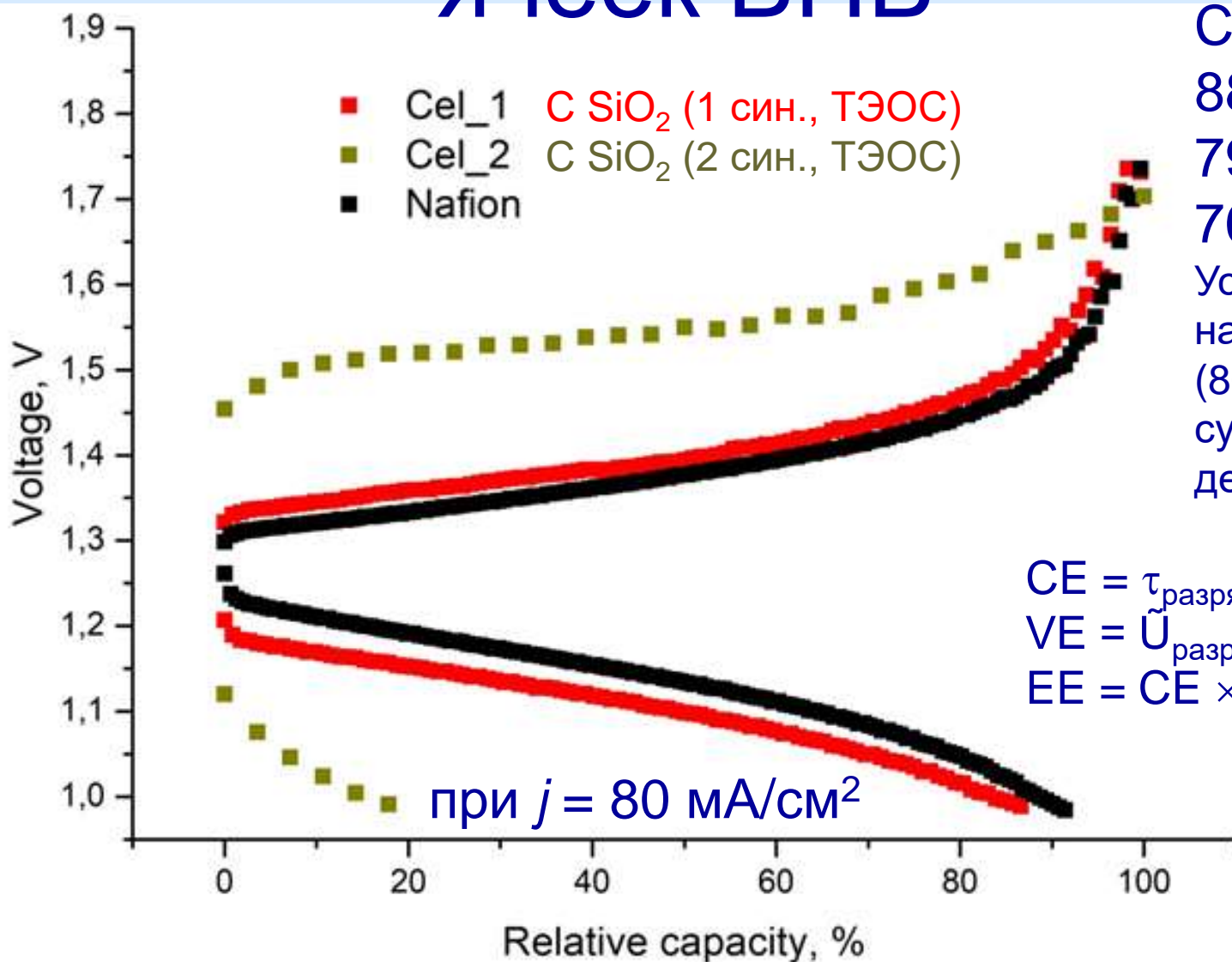
# Транспортные свойства матриц Celgard, модифицированных SiO<sub>2</sub>

Образец	Протонная проводимость, мСм/см	Проницаемость по ванадил-иону, см <sup>2</sup> /мин
Исходный Celgard	$7 \times 10^{-4}$	не детект. (24 ч)
После H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-3}$	не детект. (24 ч)
C SiO <sub>2</sub> (1 синтез, ТЭОС)	$9.6 \pm 0.8$	$(2.1 \pm 0.2) \times 10^{-6}$
C SiO <sub>2</sub> (2 синтеза, ТЭОС)	$0.5 \pm 0.2$	$(3.1 \pm 0.4) \times 10^{-7}$
Нафион (для сравв.*)	70	$3.7 \times 10^{-6}$
АБПБИ (для сравв.*)	7	$1.7 \times 10^{-9}$

\* Из работы Sizov et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2018, 135, 46262

В ВОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

# Зарядные и разрядные кривые ячеек ВПБ



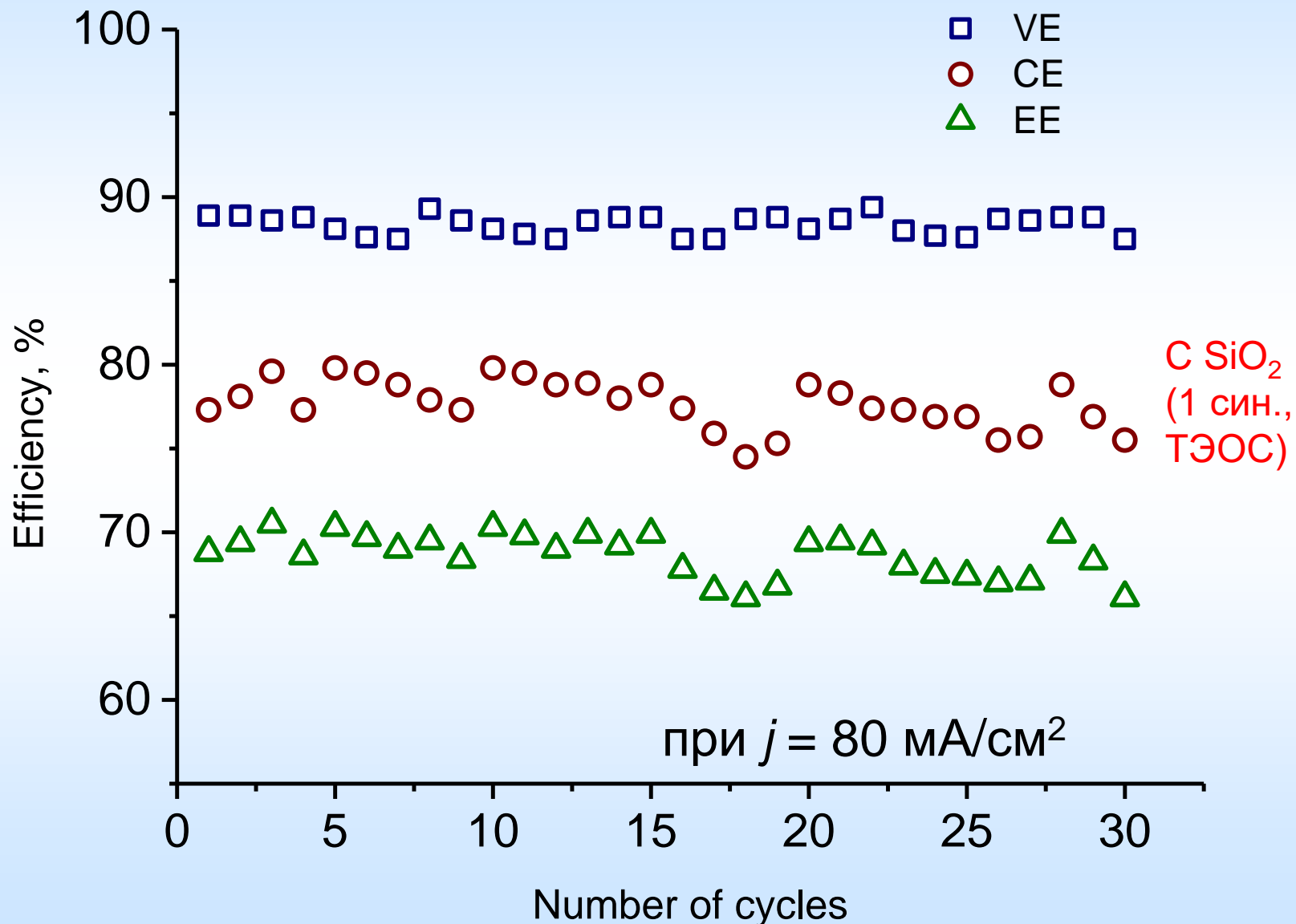
Cel 1:  
 88% CE,  
 79% VE,  
 70% EE.  
 Уступают  
 нафиону  
 (80%EE), но  
 существенно  
 дешевле

$$CE = \tau_{\text{разряда}} / \tau_{\text{заряда}}$$

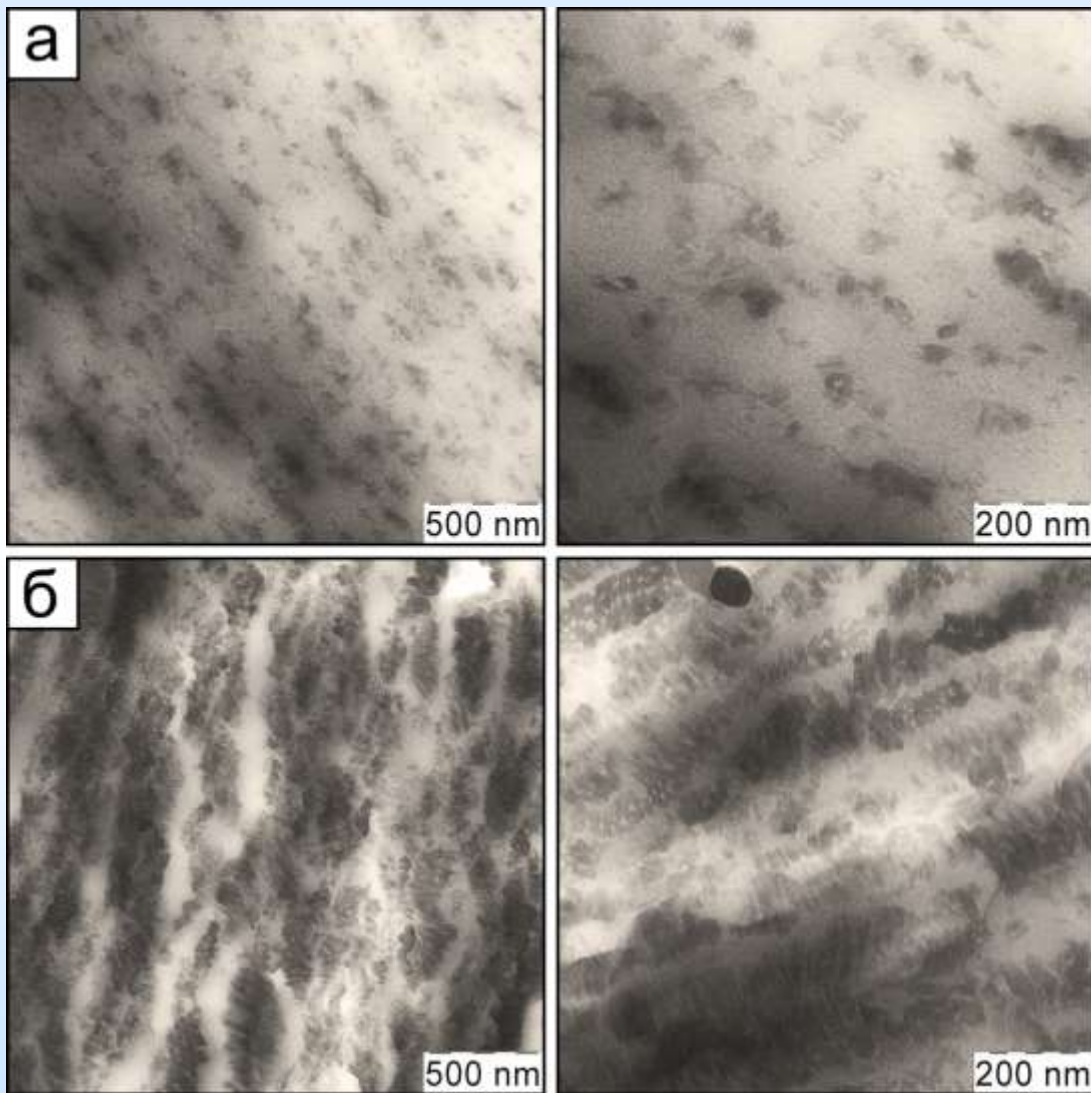
$$VE = \bar{U}_{\text{разряда}} / \bar{U}_{\text{заряда}}$$

$$EE = CE \times VE$$

# Ресурсные испытания

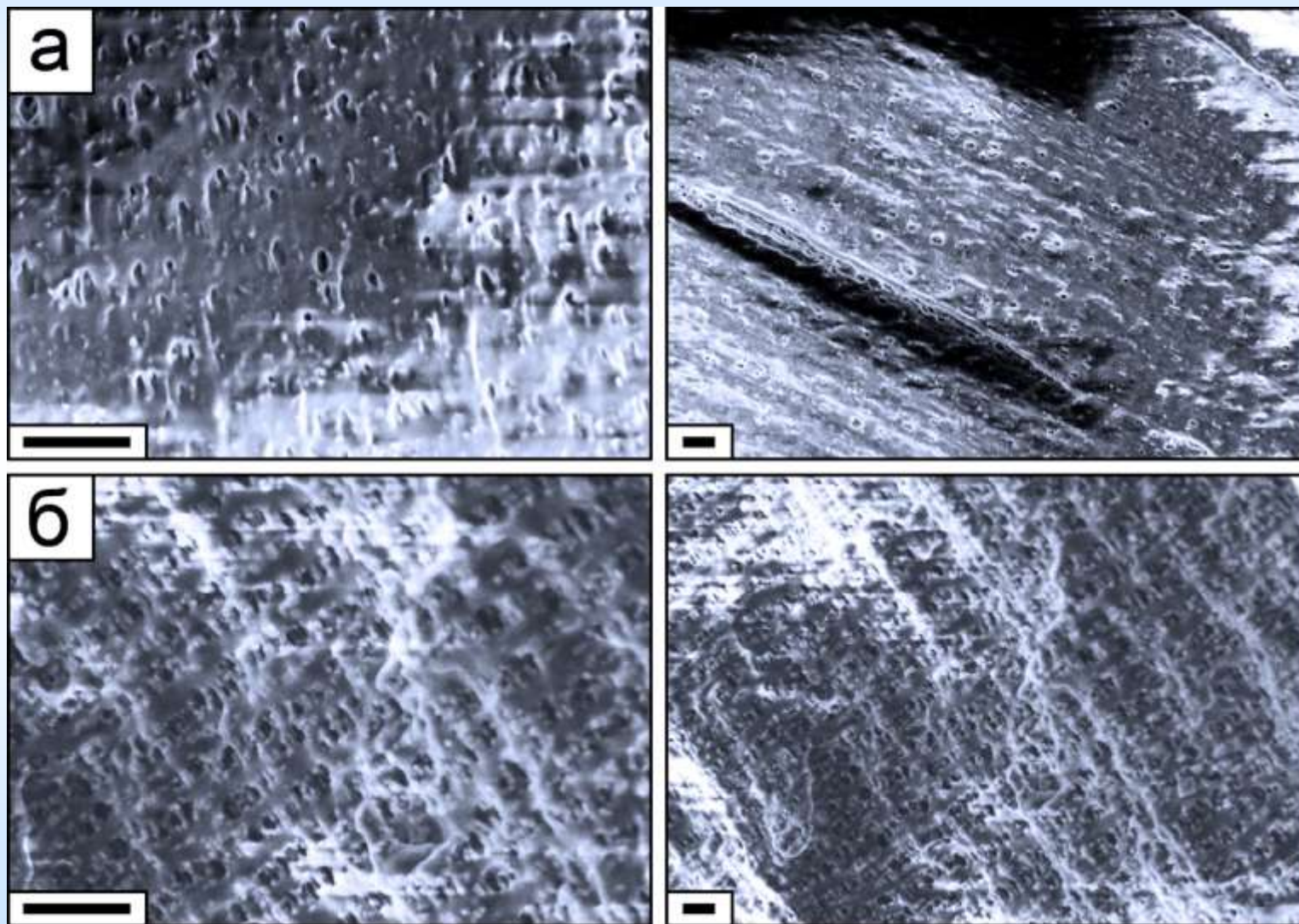


# Матрицы Celgard с кремнеземными включениями



ПЭМ:  
предобработанные в пероксиугольной кислоте матрицы;  
импрегнация АПТЭС в СК CO<sub>2</sub>; гидролиз / конденсация АПТЭС.  
Разные концентрации АПТЭС в растворе в СК CO<sub>2</sub>: 10 мг/мл (а), 30 мг/мл (б)

# Матрицы Celgard с кремнеземными включениями

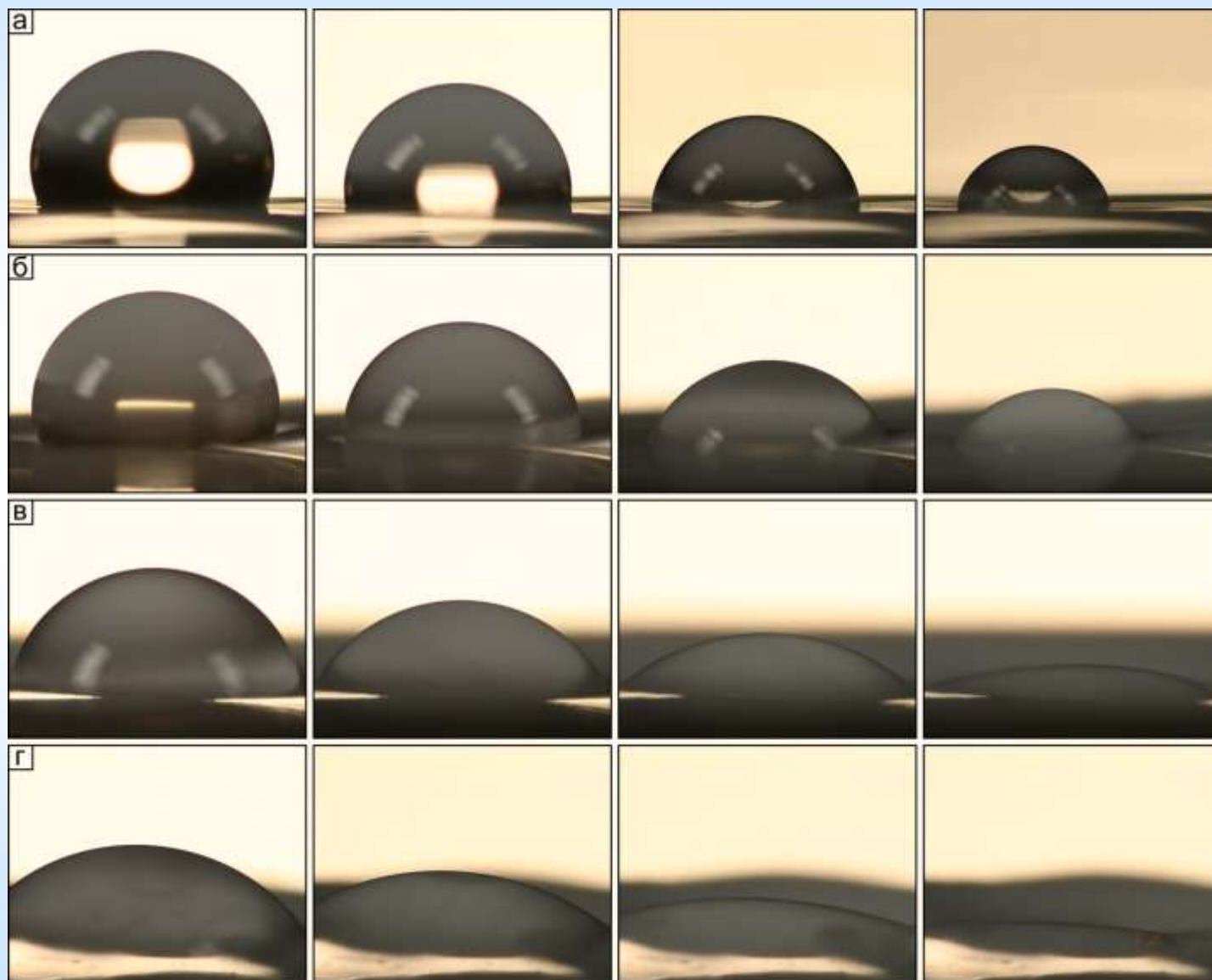


СЭМ:  
**АПТЭС**  
из раствора в СК  $\text{CO}_2$ , гидролиз / конденсация, 10 мг/мл (а), 30 мг/мл (б), скол мембраны

Масштабная линия 1 мкм

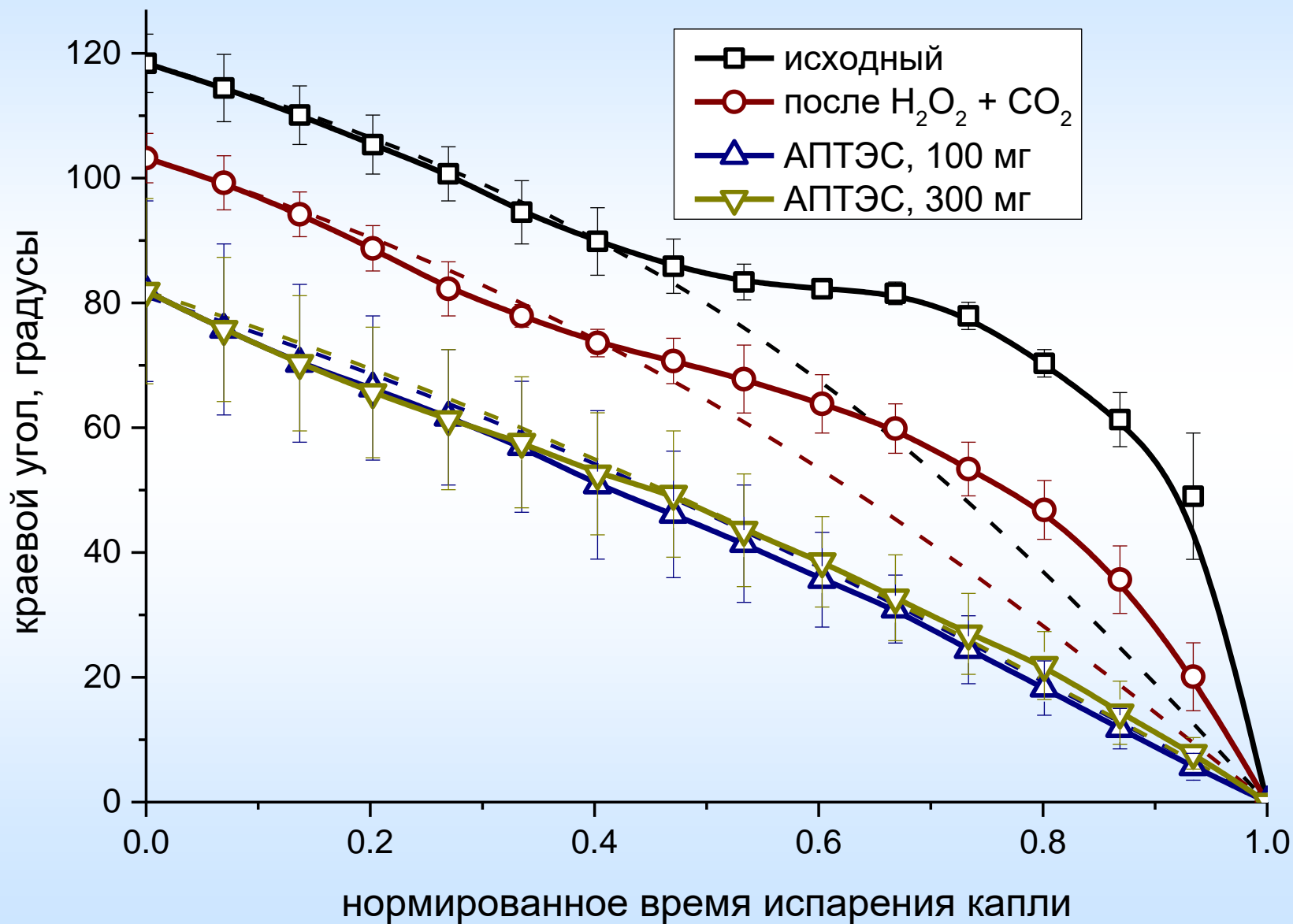


# Изменения смачиваемости водой

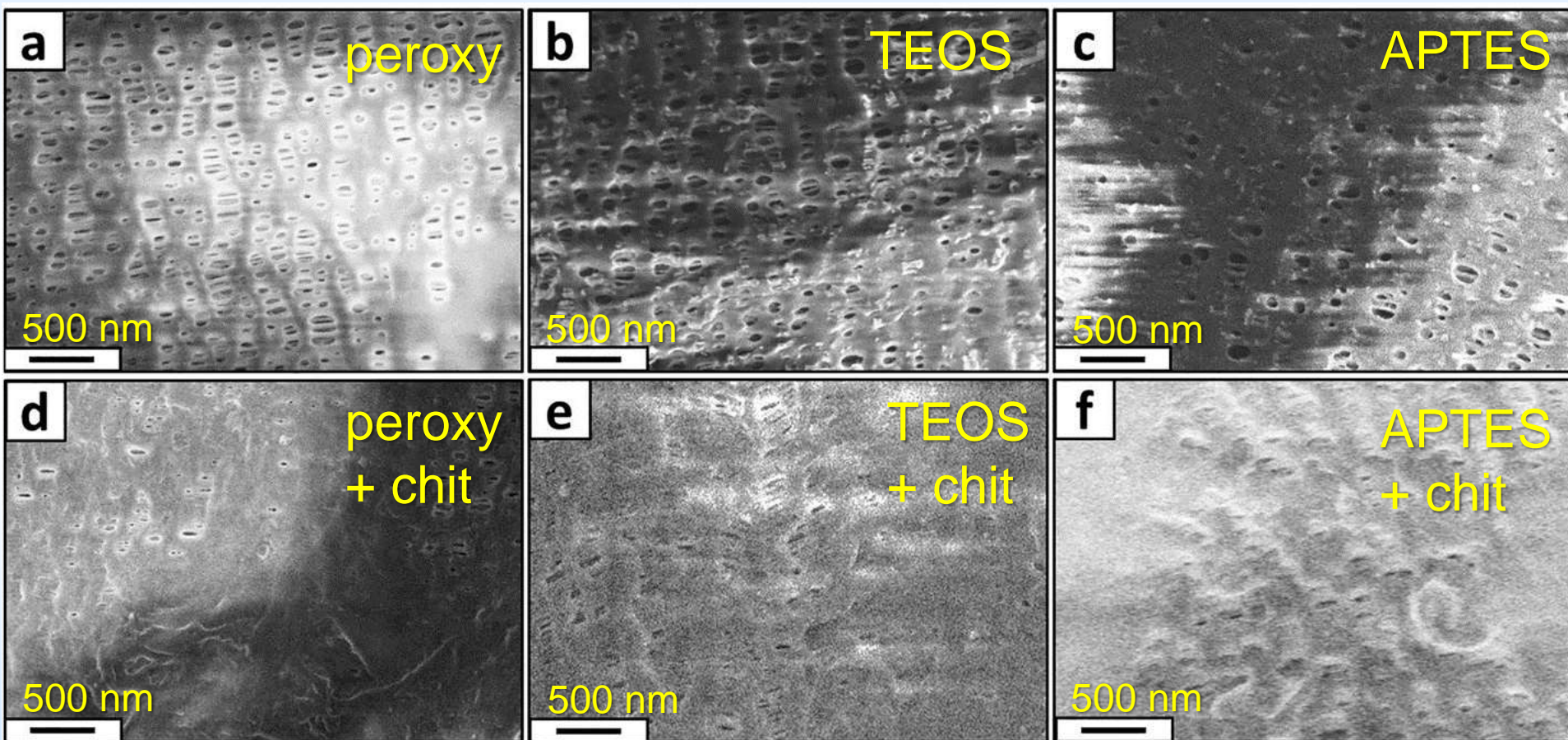


а) исходный образец Celgard 2325,  
б) образец, предобработанный пероксиугольной кислотой,  
в) образец с кремнеземом (АПТЭС, 10 мг/мл),  
г) образец с кремнеземом (АПТЭС, 30 мг/мл).  
0,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$   $\tau$

# Динамика краевого угла

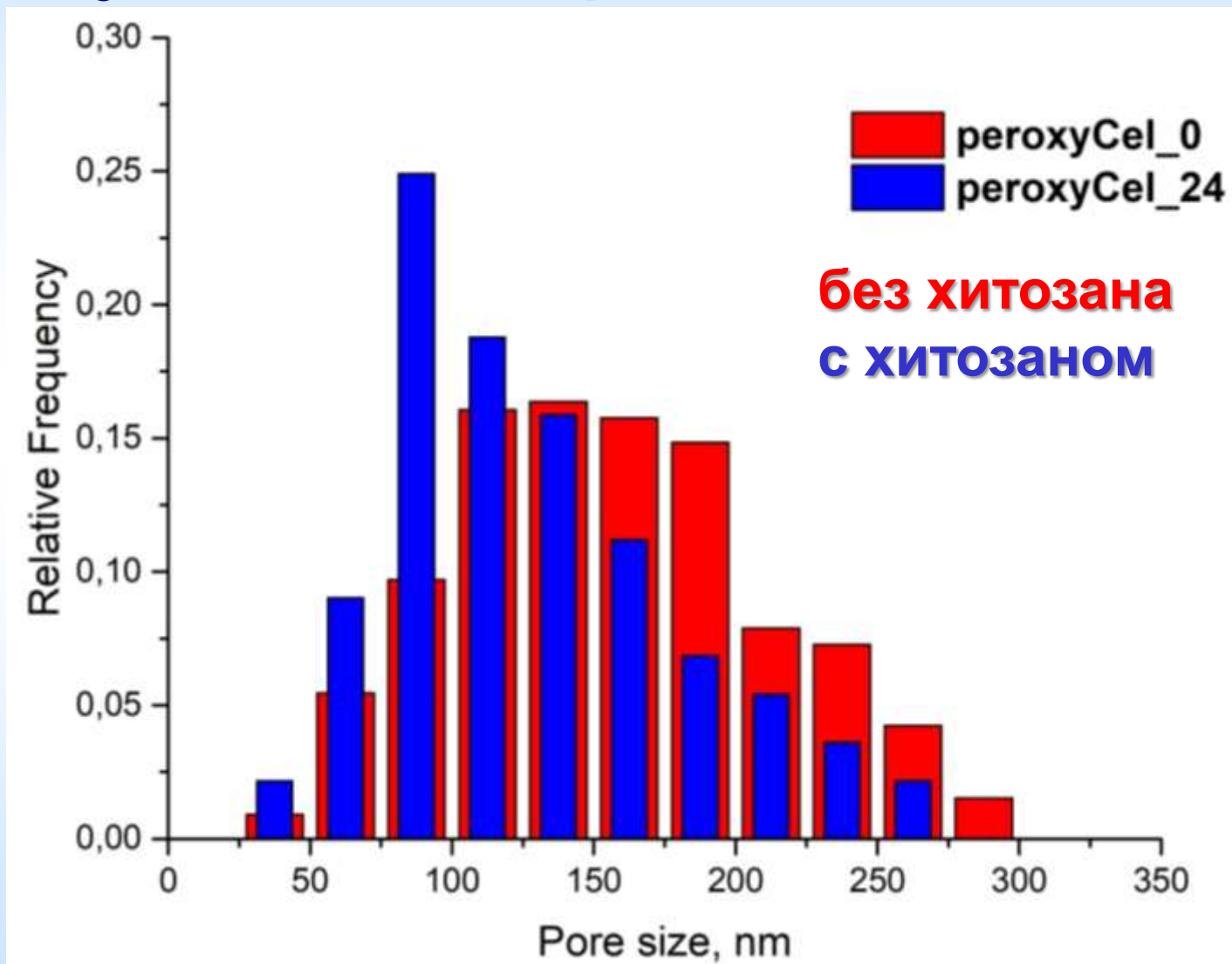


# Матрицы Celgard с кремнеземом и хитозаном



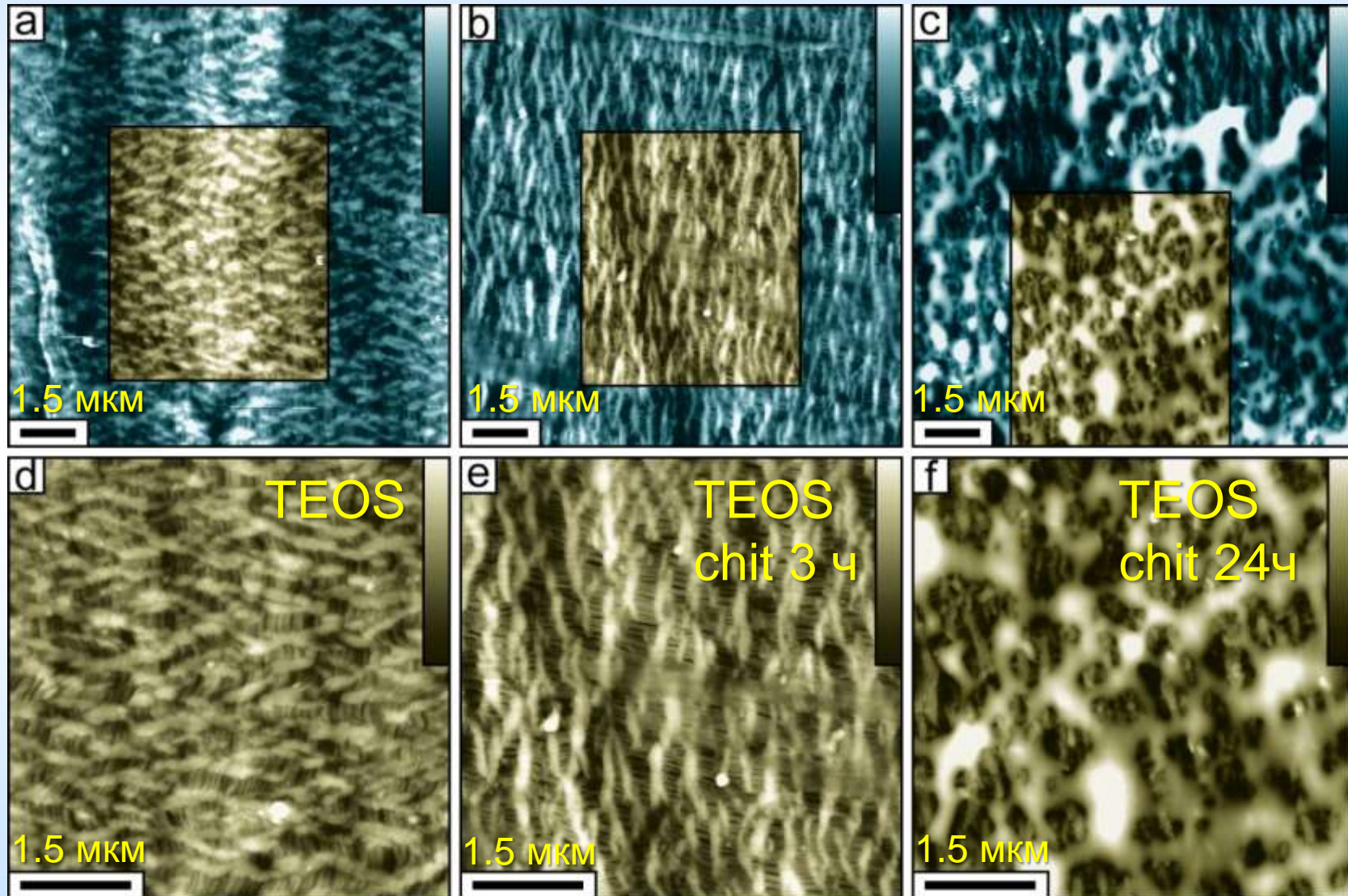
СЭМ, нанесение 24 ч.

# Сужение пор в композите

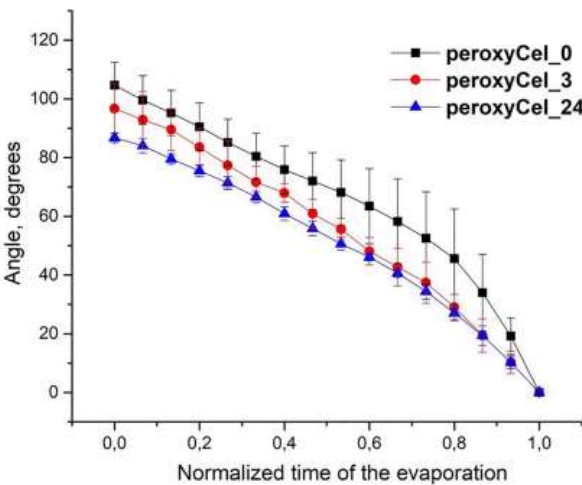


# Матрицы Celgard с кремнеземом и хитозаном

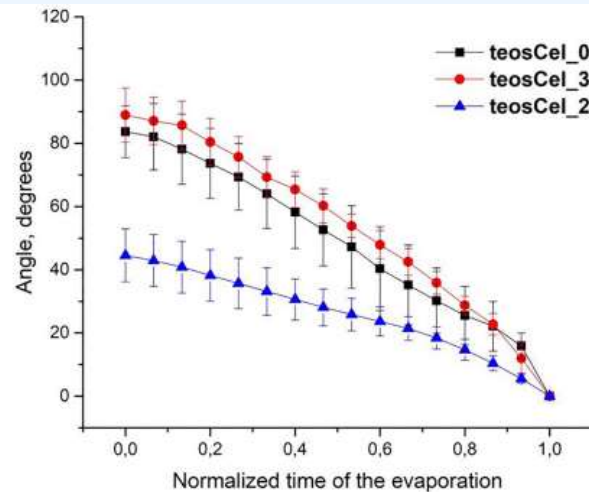
А  
С  
М



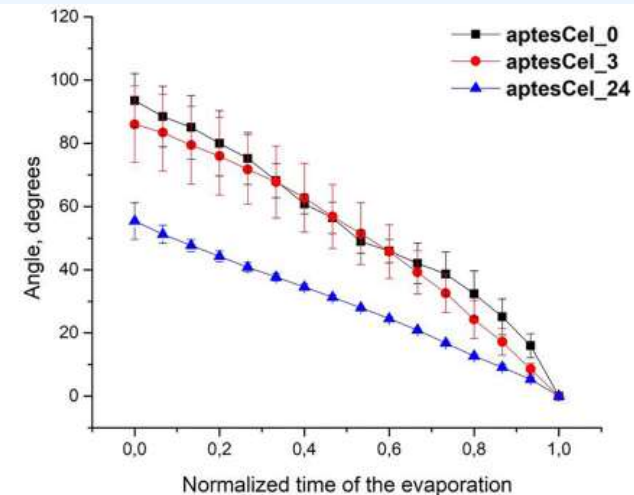
# Динамика краевого угла



$H_2O_2 + CO_2$ ,  
ХИТОЗАН  
(0 ч, 3 ч, 24 ч)

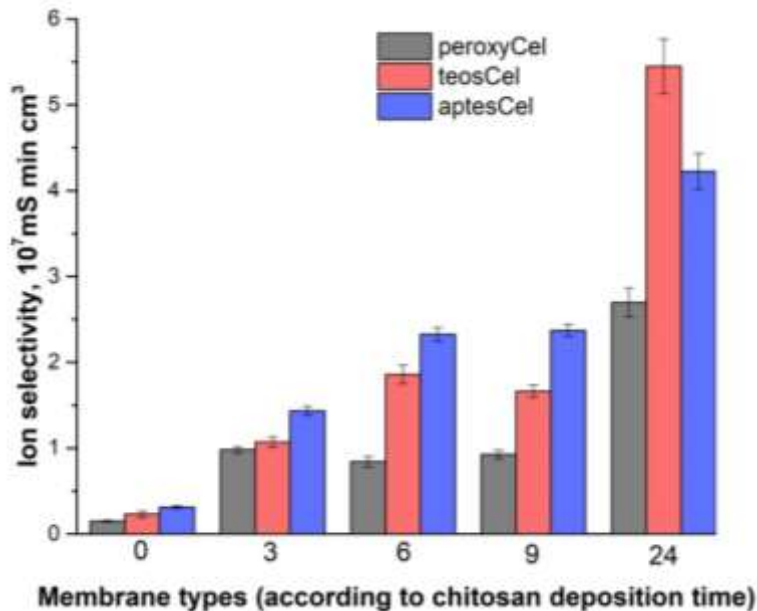
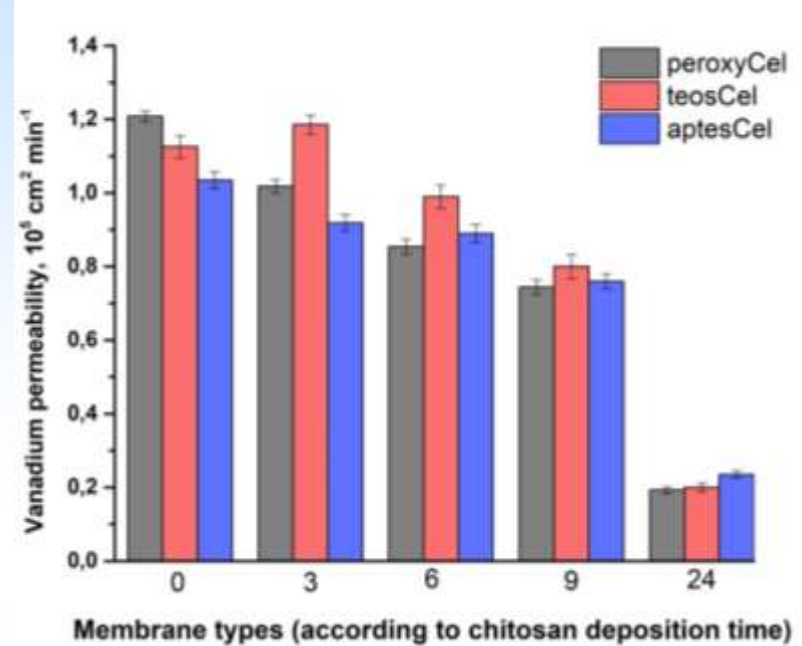
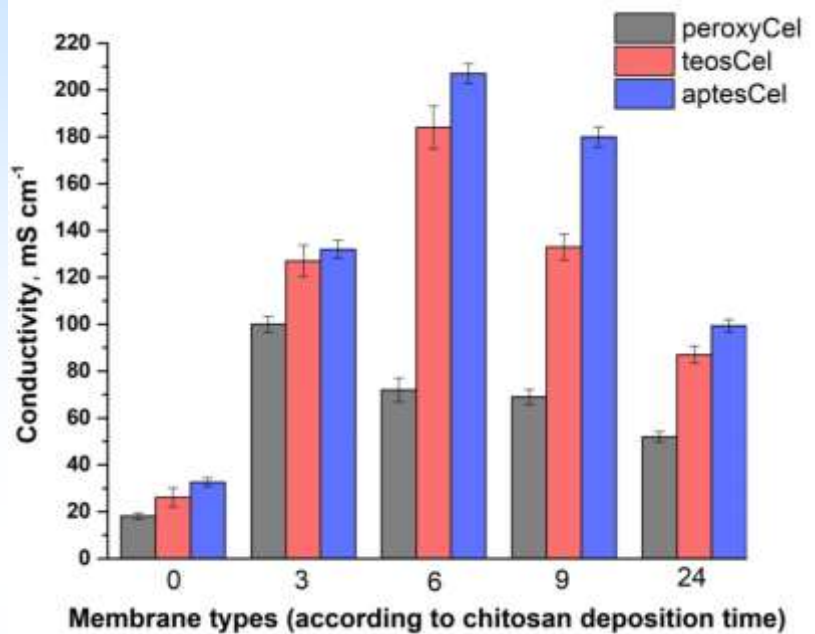


$H_2O_2 + CO_2$ ,  
ТЭОС,  
ХИТОЗАН  
(0 ч, 3 ч, 24 ч)



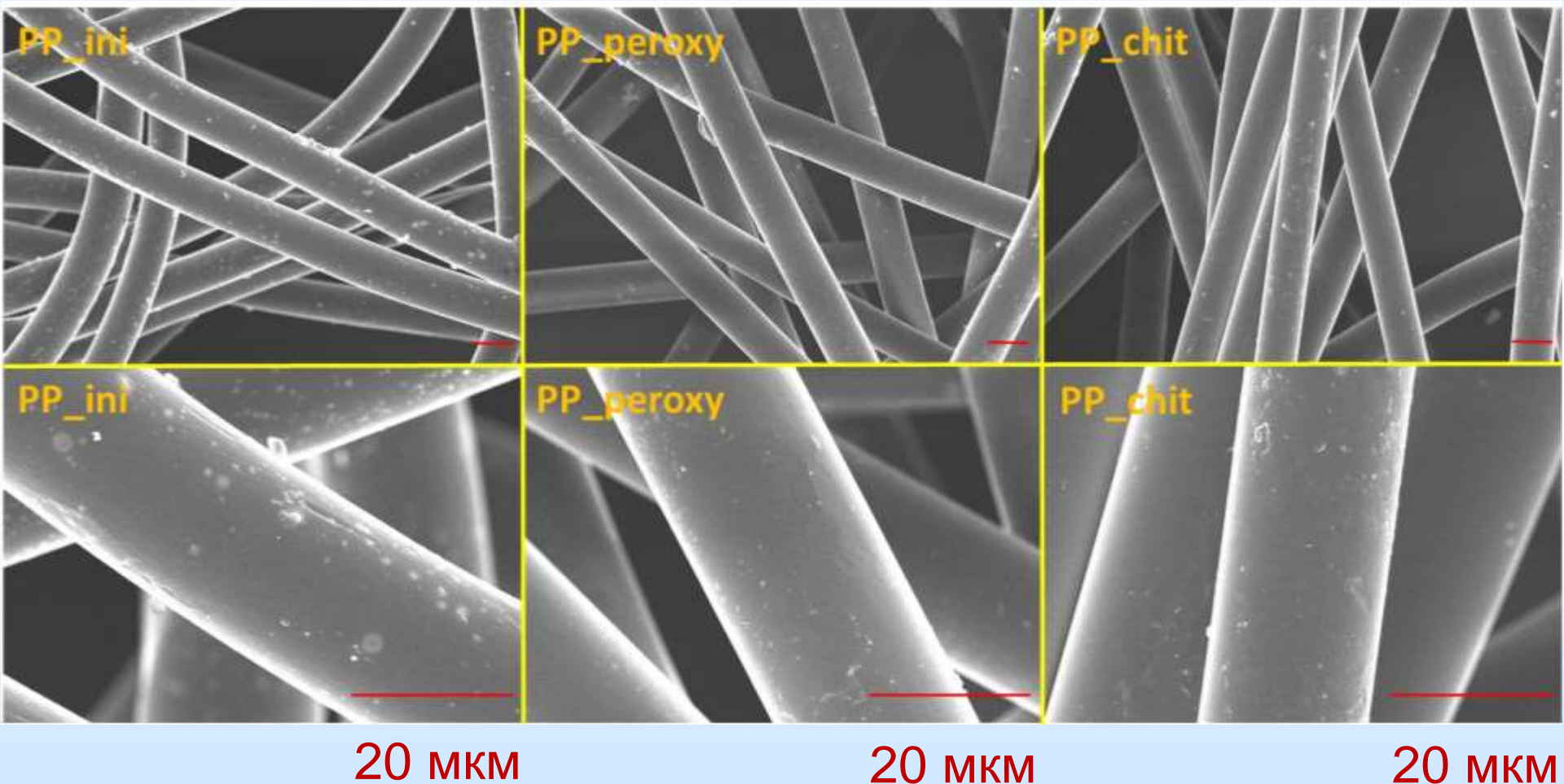
$H_2O_2 + CO_2$ ,  
АПТЭС,  
ХИТОЗАН  
(0 ч, 3 ч, 24 ч)

# Транспортные свойства



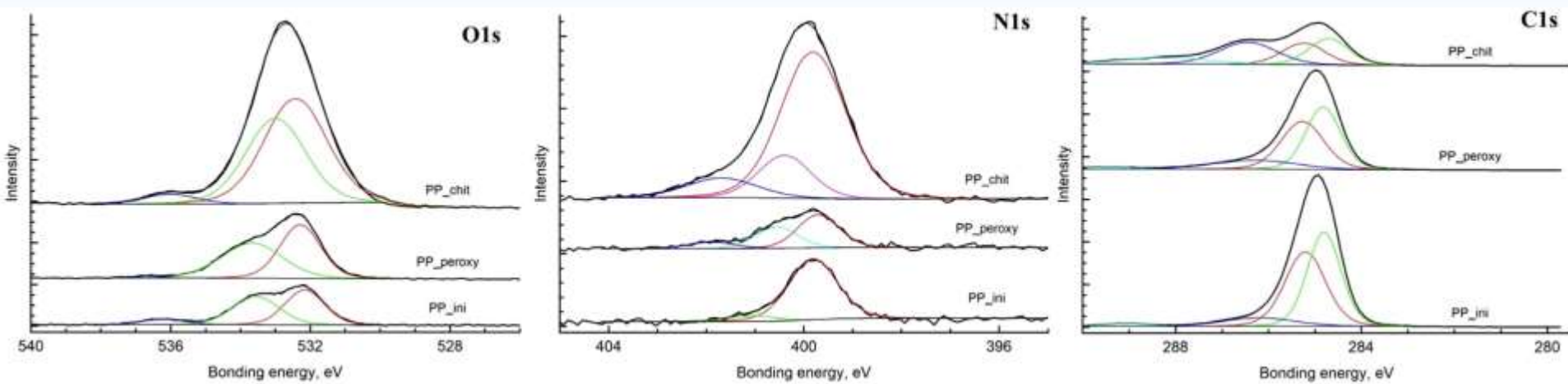
протонная проводимость,  
проницаемость по V-  
содержащим ионам,  
селективность;  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>, ТЭОС/АПТЭС,  
хитозан (0, 3, 6, 9, 24 ч)

# Хитозановое покрытие на ПП нетканом материале





# Хитозановое покрытие на ПП нетканом материале

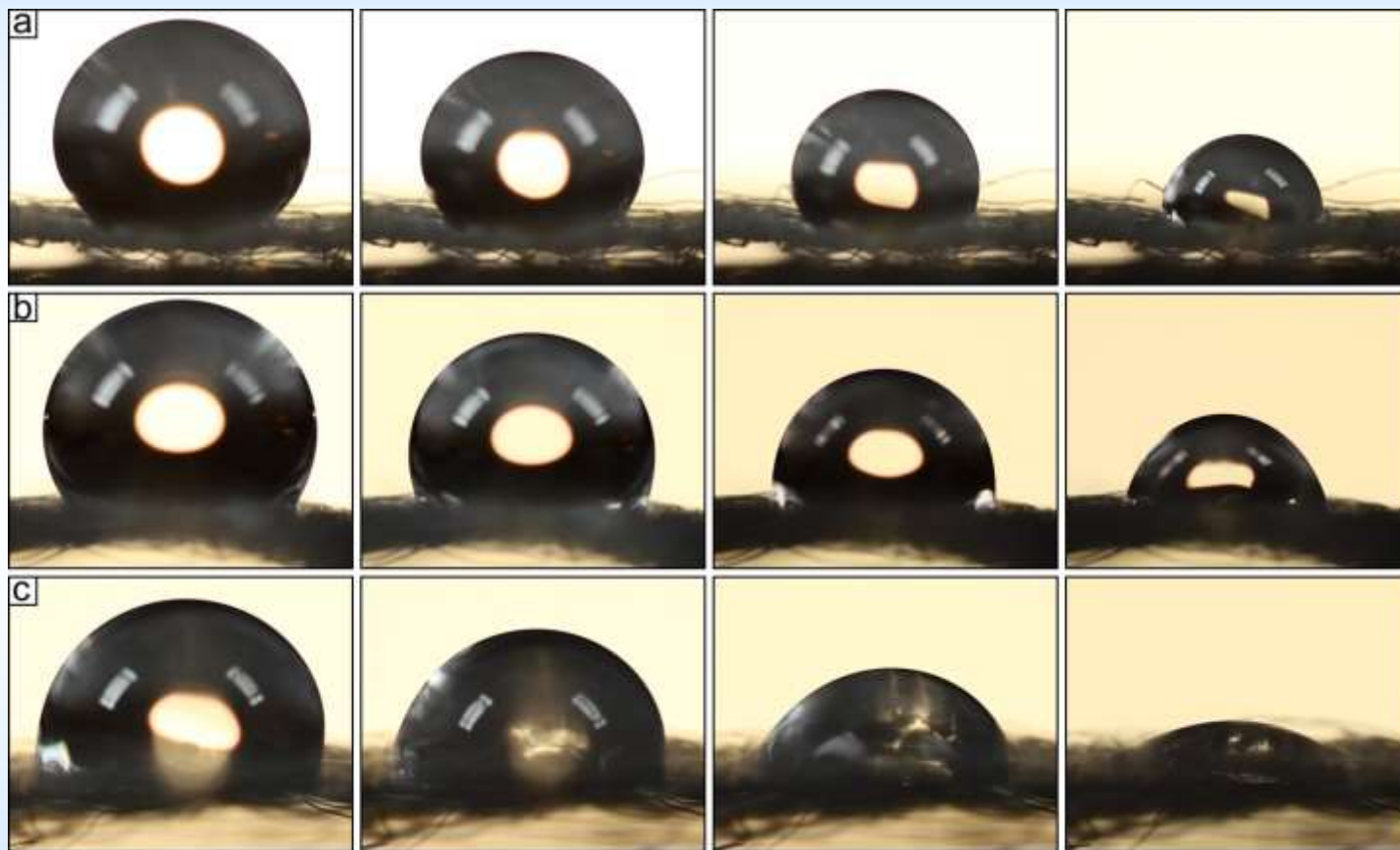


рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

# Хитозановое покрытие на ПП нетканом материале

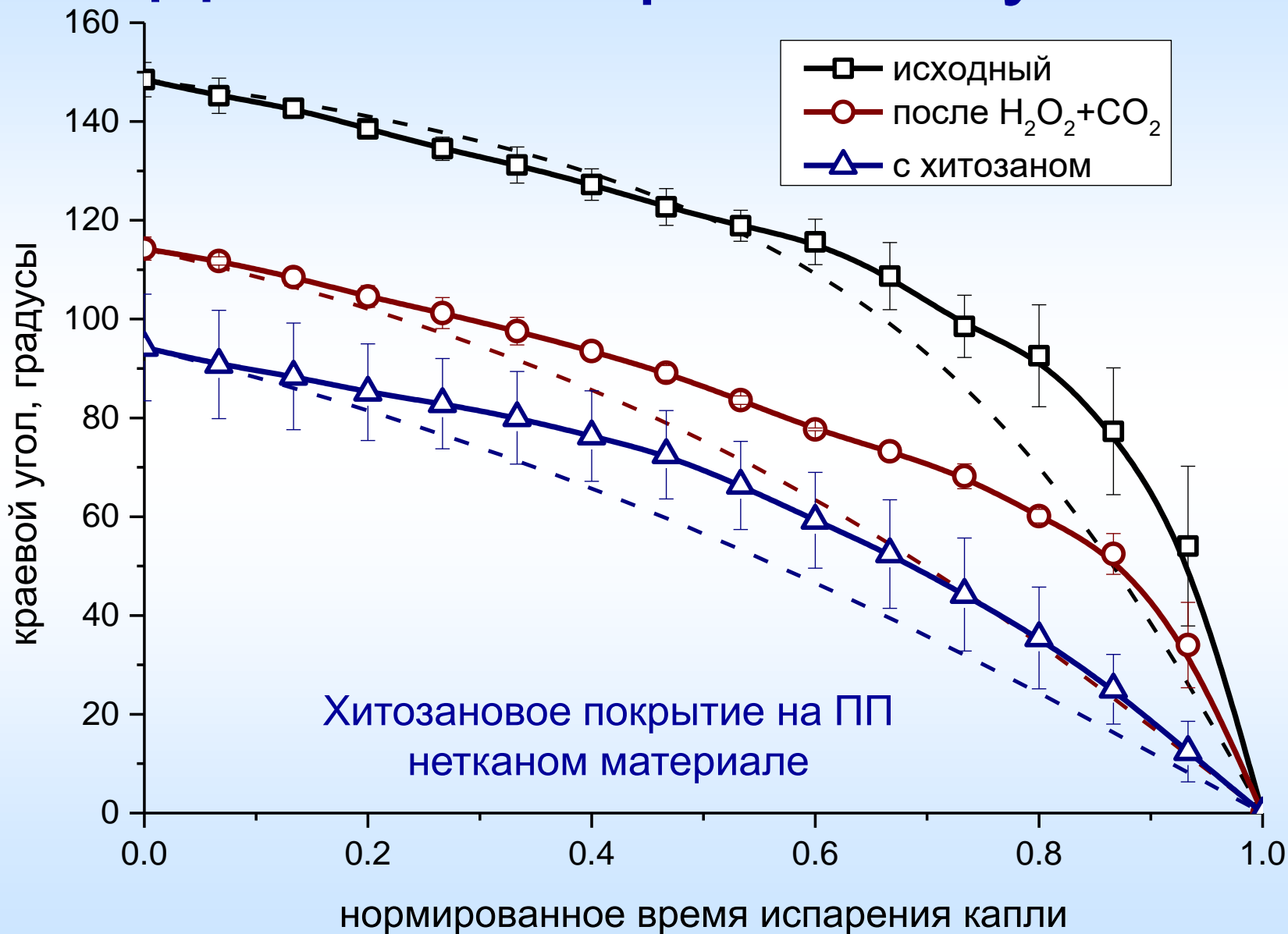
РФЭС	элемент	O		N			C			
	СВЯЗИ		O-(C=O)				C-H		CN C=O	C(O)O
		O-C	C-O-C	C-NH <sub>2</sub>	C(O)NH	C-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C-C	C-(C-O)	C-OH	C(O)N...
	пик	O1	O2	N1	N2	N3	C1	C2	C3	C4
исход.	E, eV	532.2	533.6	399.8	401.1	–	284.8	285.2	286.2	289.1
	дол,ат.%	1.8	1.7	0.6	0.1	–	43.9	41.8	8.3	1.6
	сум,ат%	<b>3.5</b>		<b>0.7</b>			<b>95.6</b>			
перокс	E, eV	532.3	533.7	399.7	400.6	401.9	284.8	285.3	286.3	289.4
	дол,ат.%	3.7	3.6	0.4	0.2	0.1	39.7	37.0	13.2	2.0
	сум,ат%	<b>7.3</b>		<b>0.7</b>			<b>91.9</b>			
хитоз.	E, eV	532.4	533	399.8	400.4	401.7	284.7	285.2	286.5	288.2
	дол,ат.%	11.9	9.2	2.9	0.7	0.4	20.7	18.2	24.6	10.5
	сум,ат%	<b>21.1</b>		<b>4.0</b>			<b>74.0</b>			

# Изменения смачиваемости ВОДОЙ

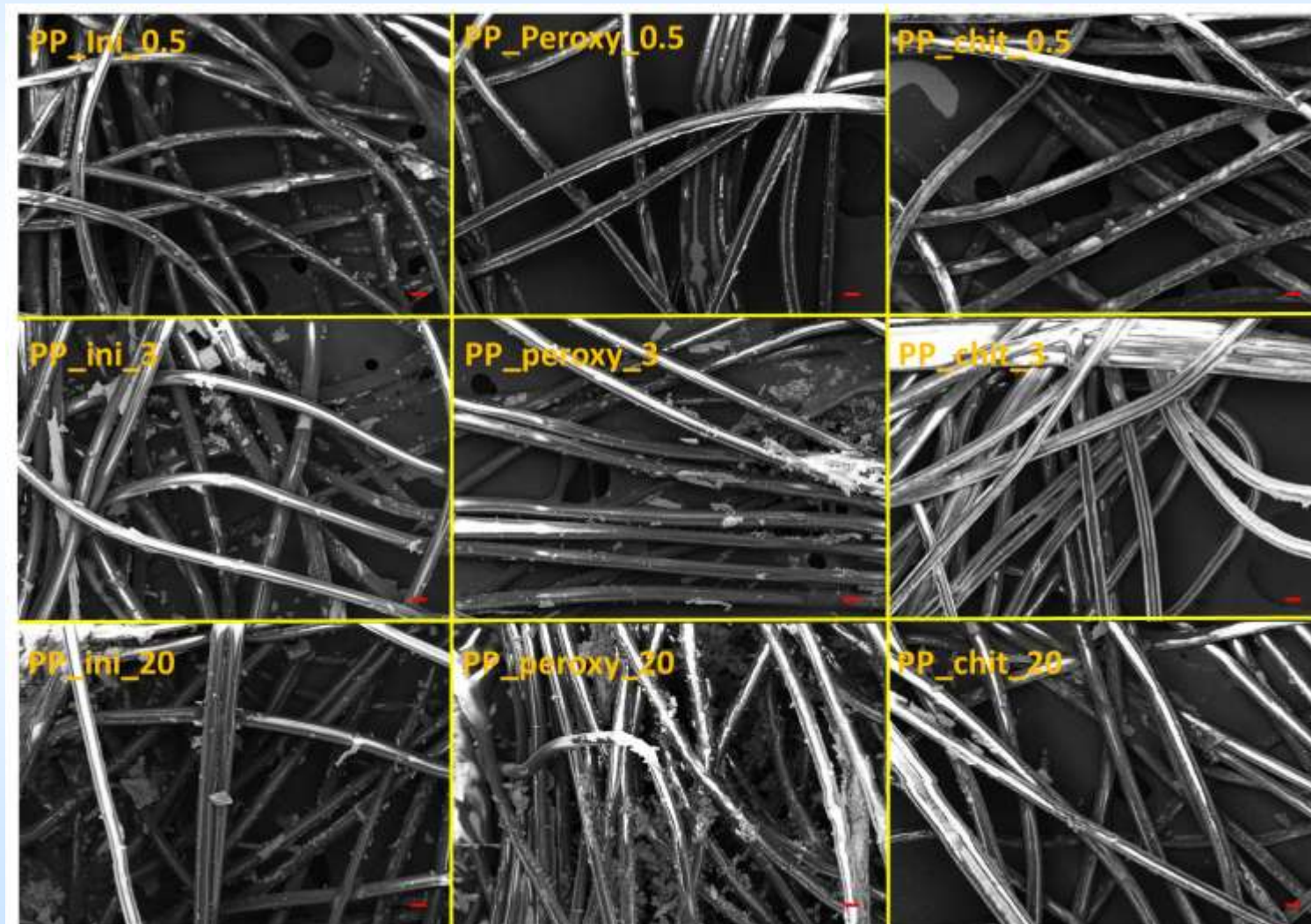


Хитозановое покрытие на ПП нетканом материале: а) исходный образец, б) предобработанный пероксиугольной кислотой, с) с нанесенным слоем хитозана. 0,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$   $\tau$

# Динамика краевого угла

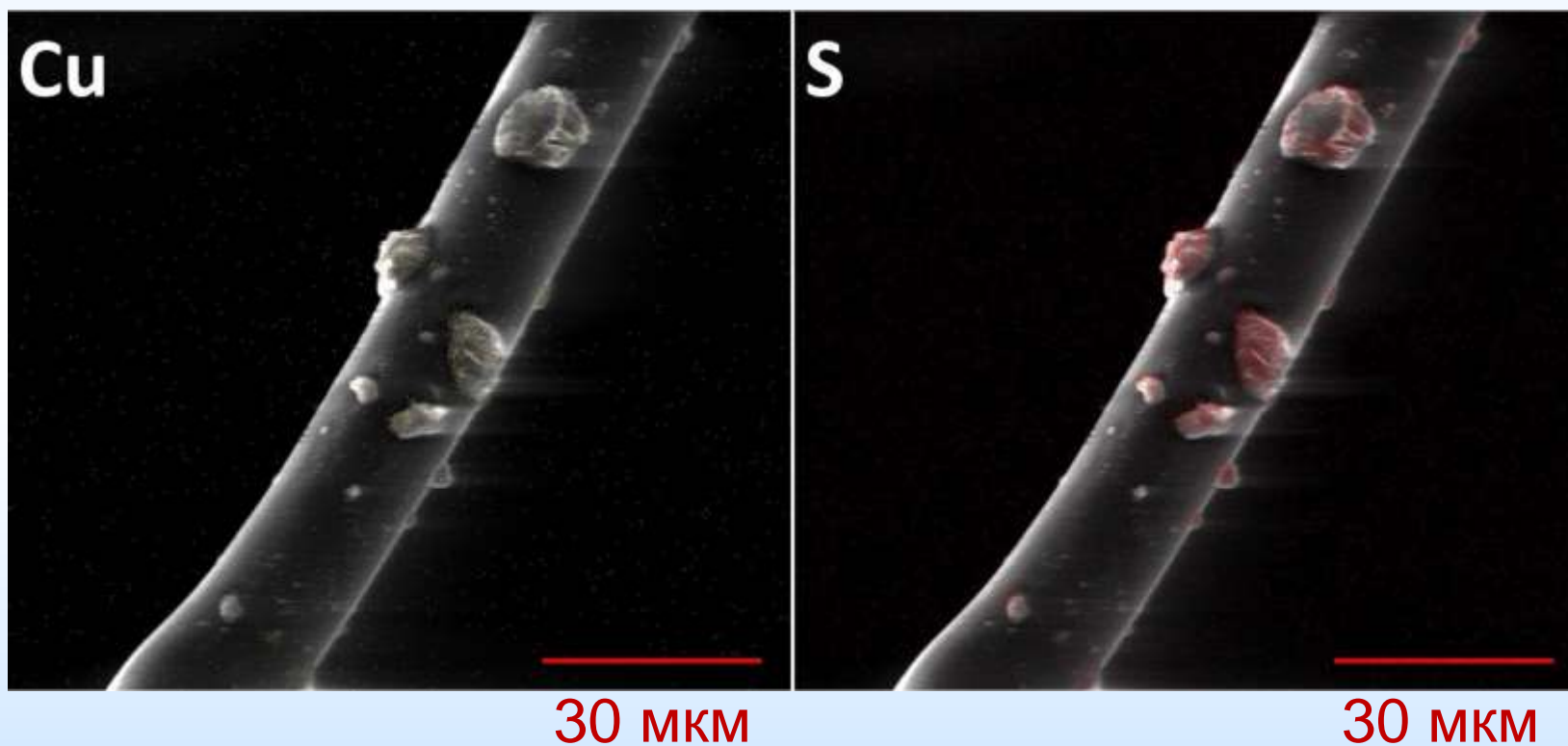


# Способность ПП матрицы сорбировать ионы меди

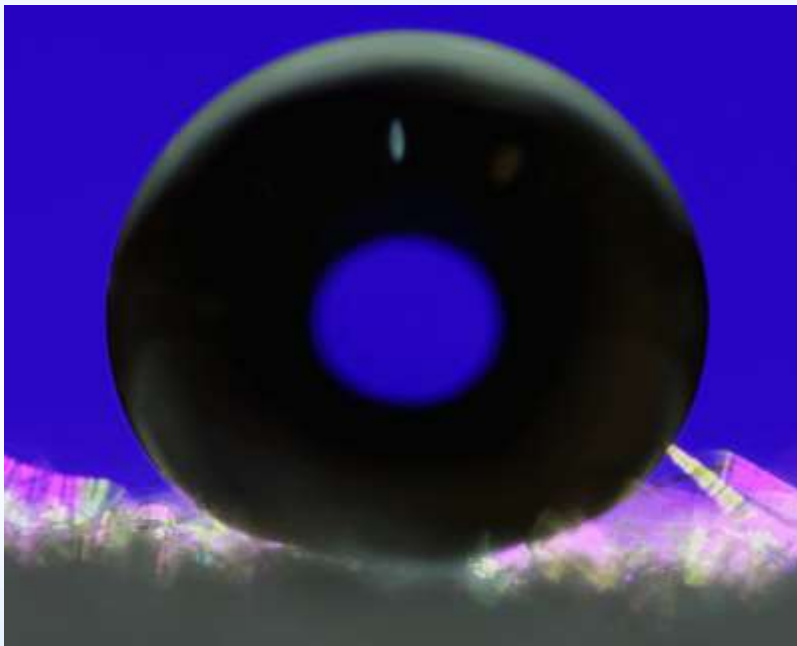


20 мкм

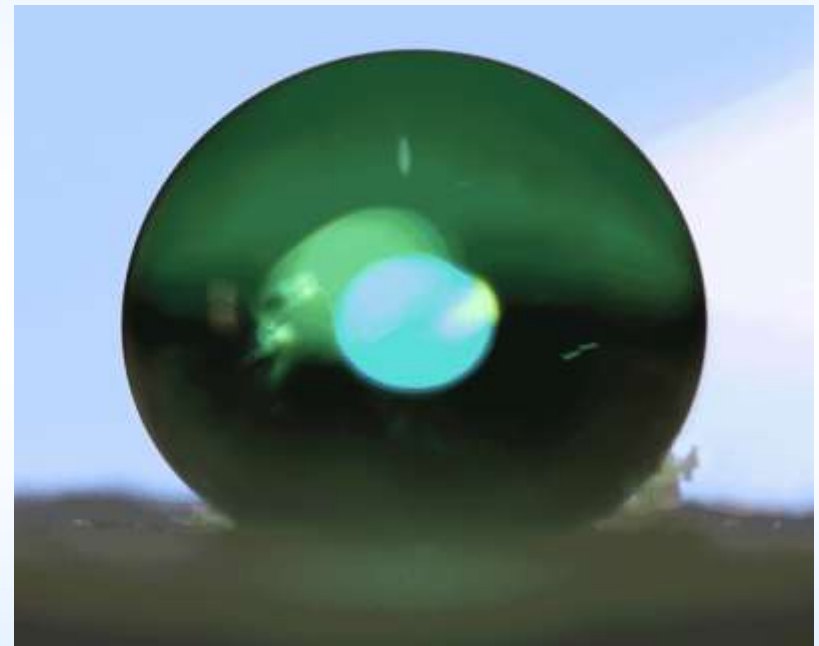
# Способность ПП матрицы сорбировать ионы меди



# Вехи дальнейшего развития методики



Капля воды на ткани,  
гидрофобизованной  $\text{C}_8\text{-OH}$  со  
сшивателем

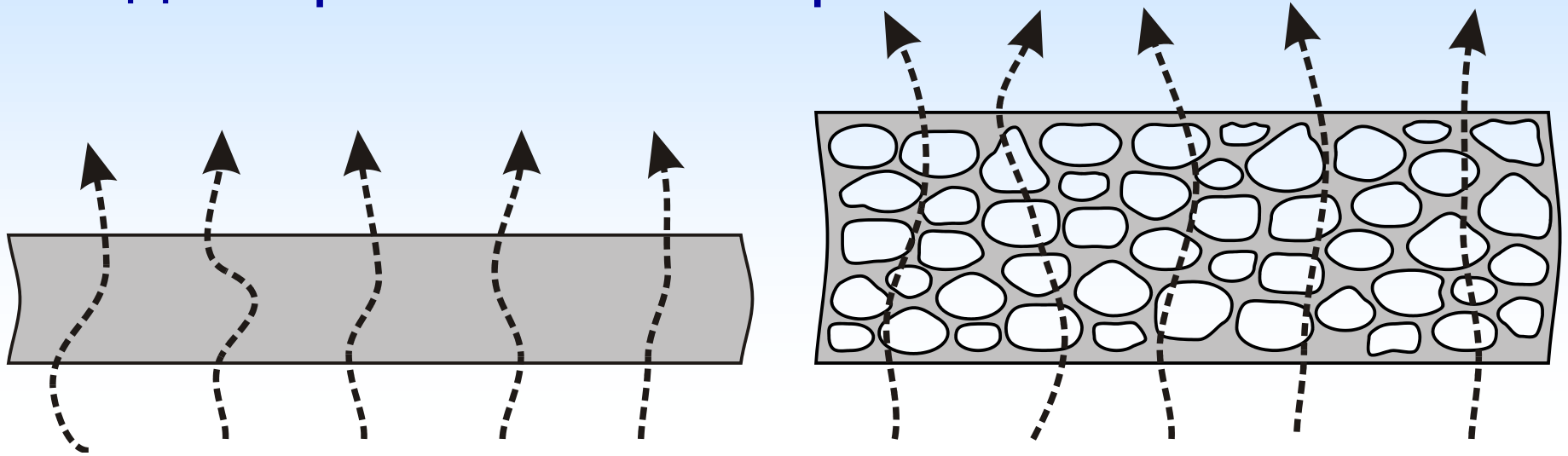


Кристаллизация сульфата  
никеля на  
кремнийорганическом  
аэрогеле

Создание пористости в  
полимерных мембранах как  
резервуара для электролита



# Ионный транспорт в пористых мембранах для проточных батарей

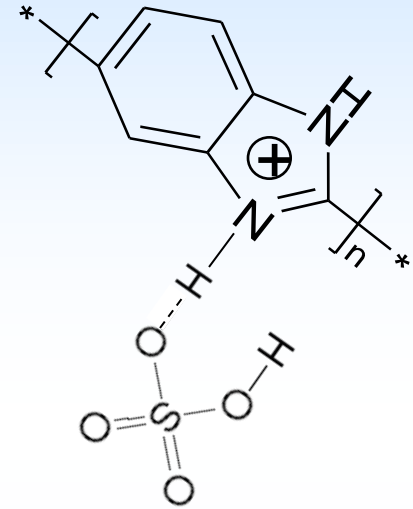
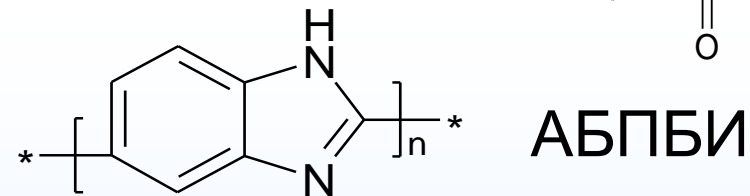
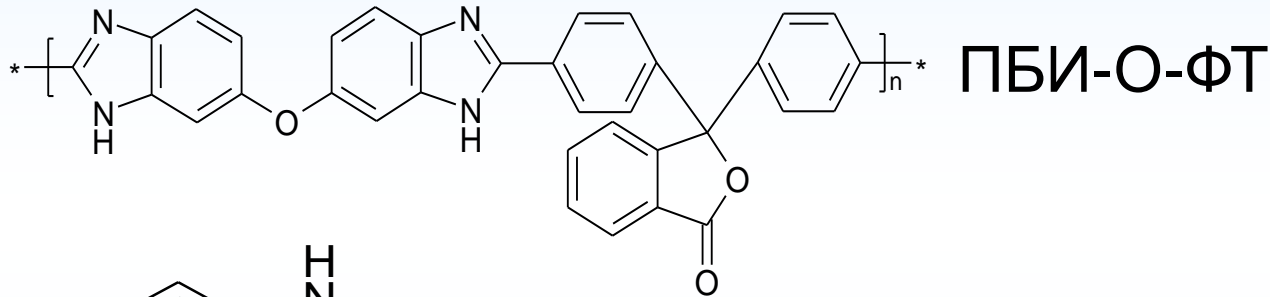
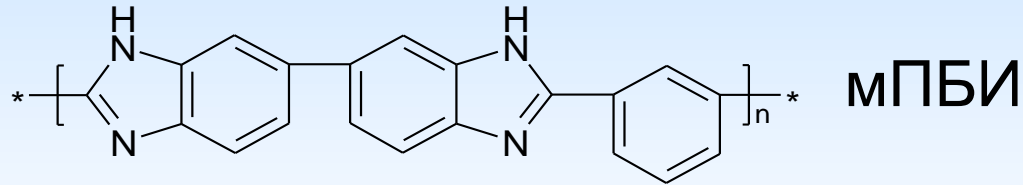


Длина траектории для пористой мембраны,  $l$ :

$$l = h \times \sqrt[3]{1 + \frac{n^3 a^3}{h^3}} - na < h$$

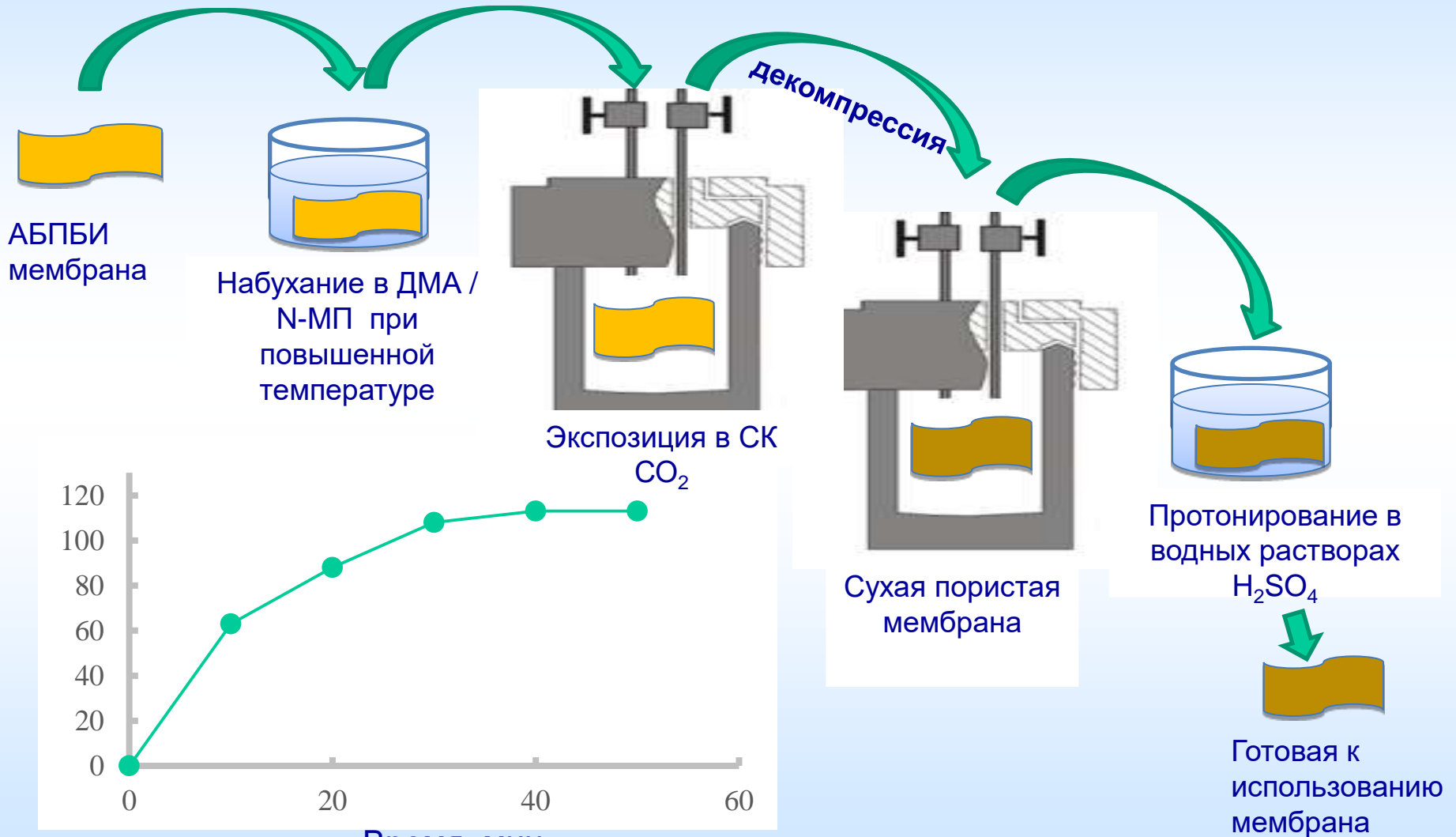
где  $h$  – толщина изначально гомогенной мембраны,  $a$  – характерный латеральный размер пор,  $n$  – число пор на единицу длины  $h$

# ПБИ мембраны для проточных батарей с водным электролитом

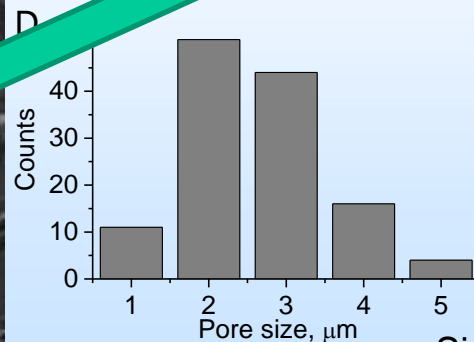
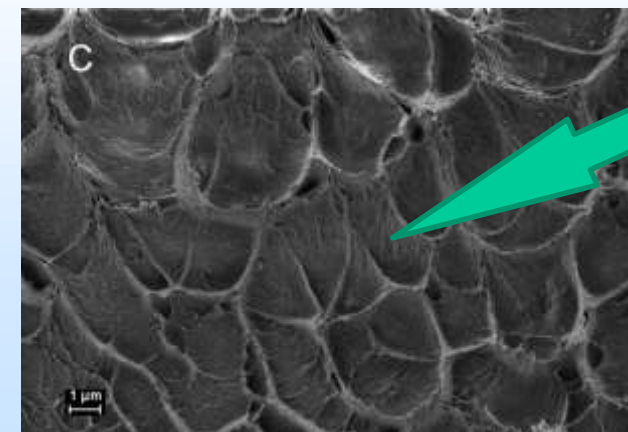
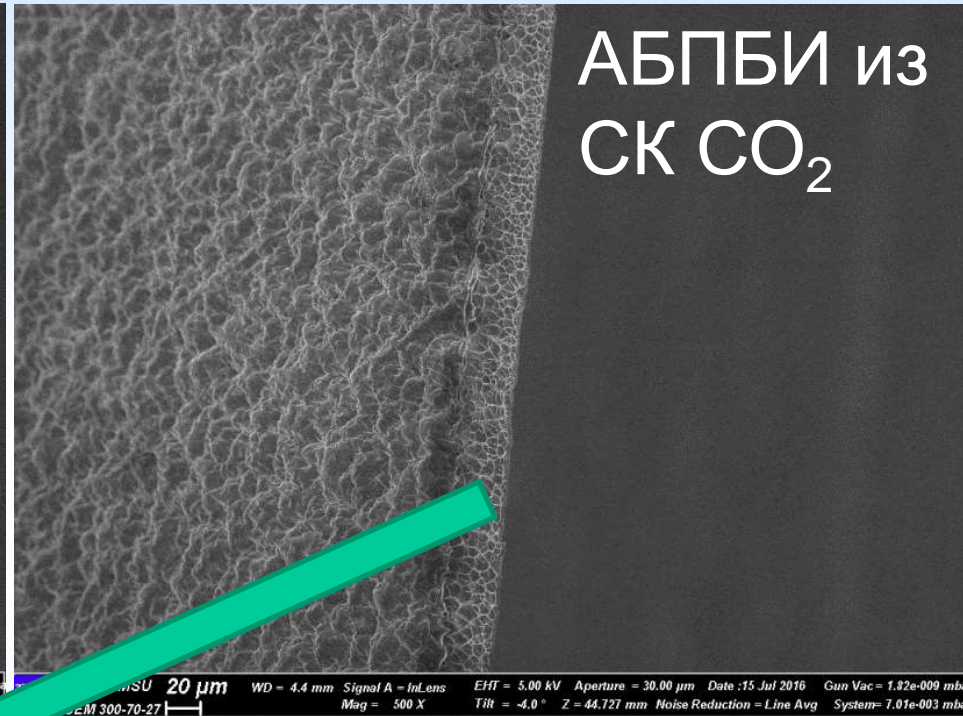
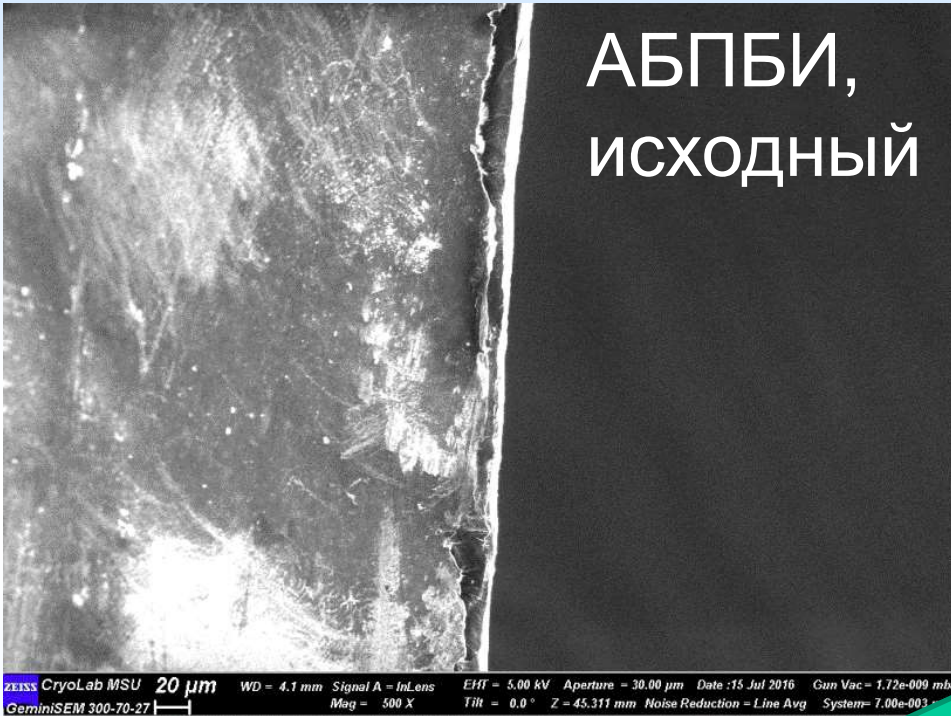


- Поликатионы в протонированной форме, низкая проницаемость по катионам ванадия
- Стабильны в водных растворах  $\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$
- Существенно дешевле Нафiona
- Основной недостаток – низкая протонная проводимость: 10 мСм/см

# Получение пористых ПБИ мембран путем индуцированного СК $\text{CO}_2$ фазового разделения

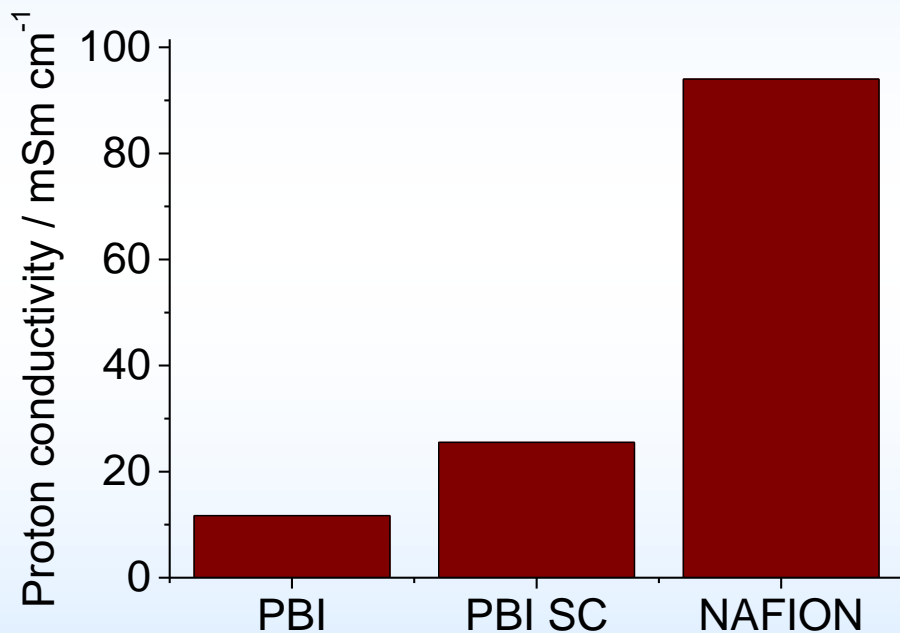


# Морфология, СЭМ

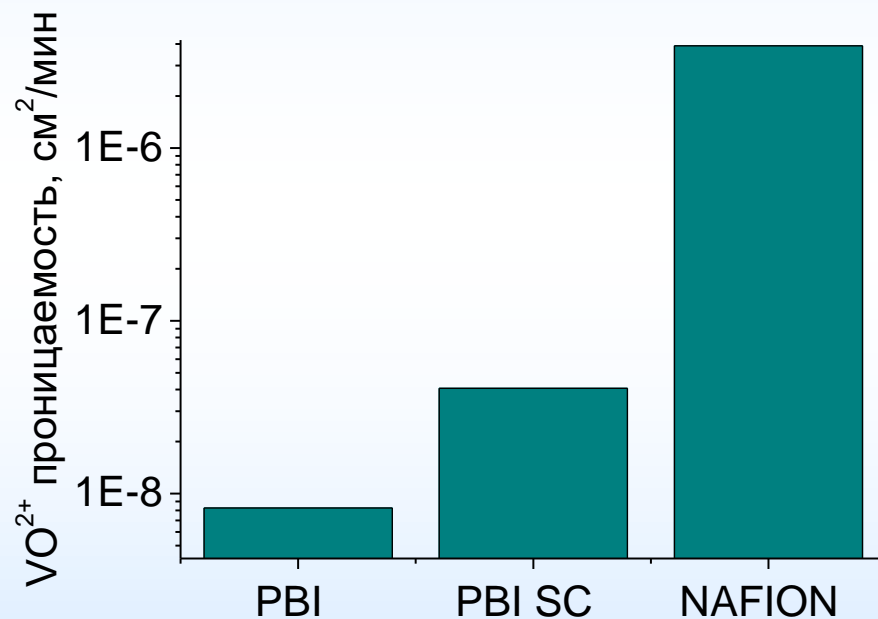


N,N-диметилацетамид,  
сколы (жидкий азот),  
средний размер пор ~  
2,7 мкм

# Ионный транспорт

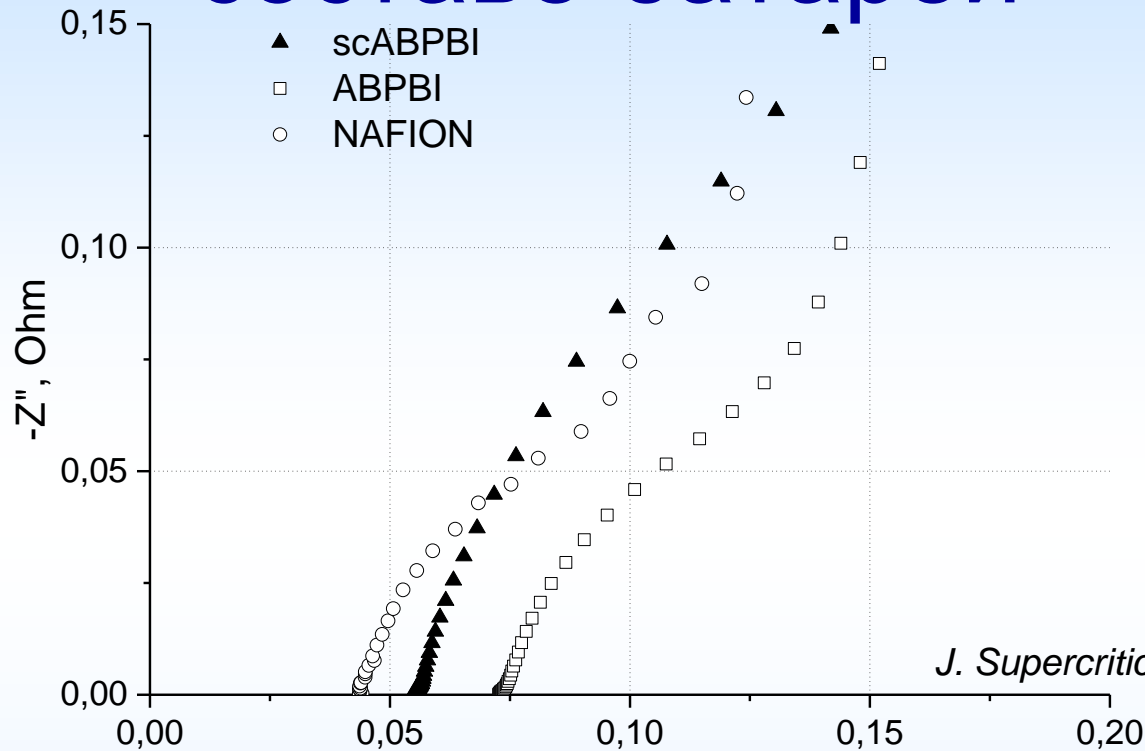


4-х электродные  
измерения



спектрофотометрия

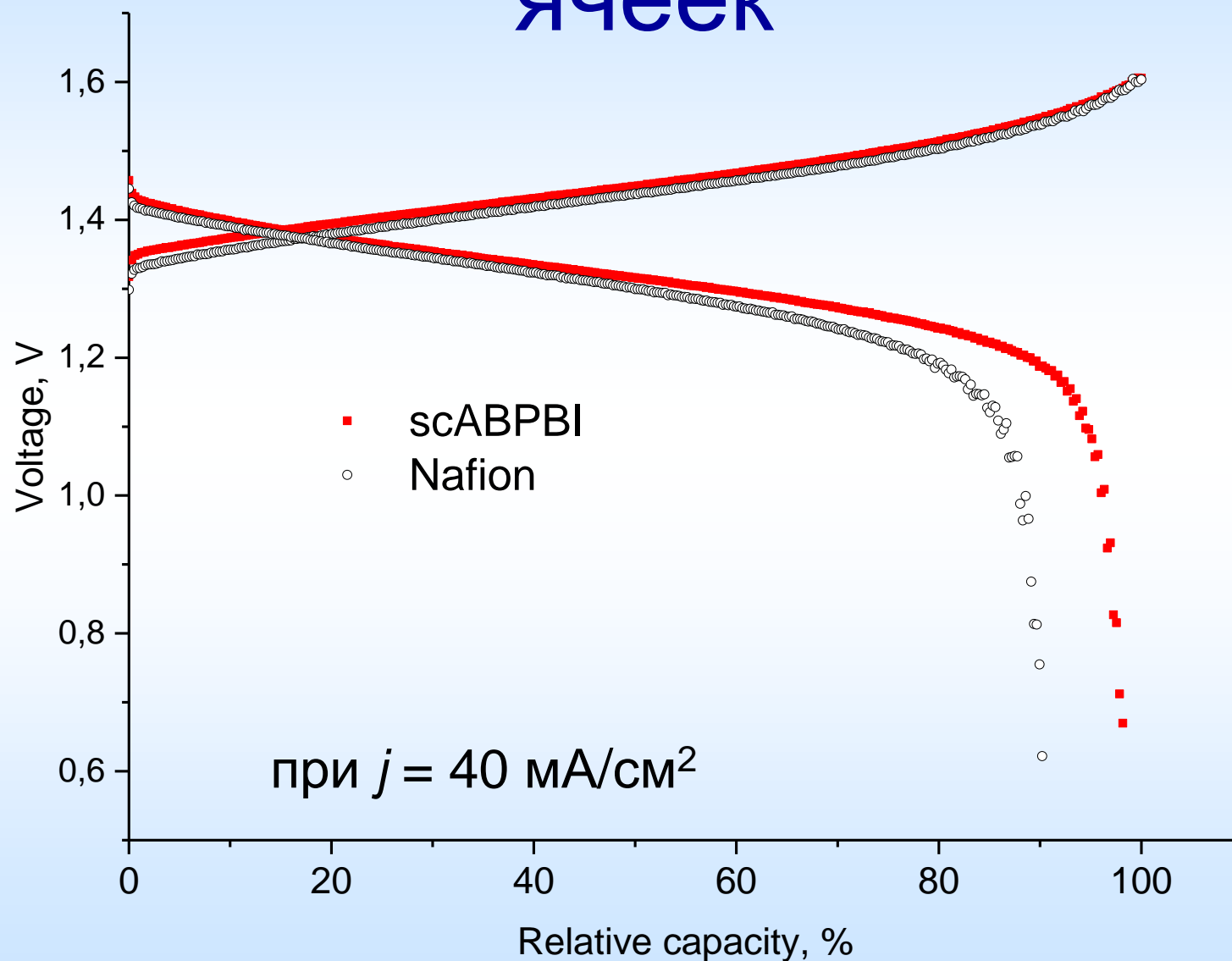
# Протонная проводимость в составе батарей



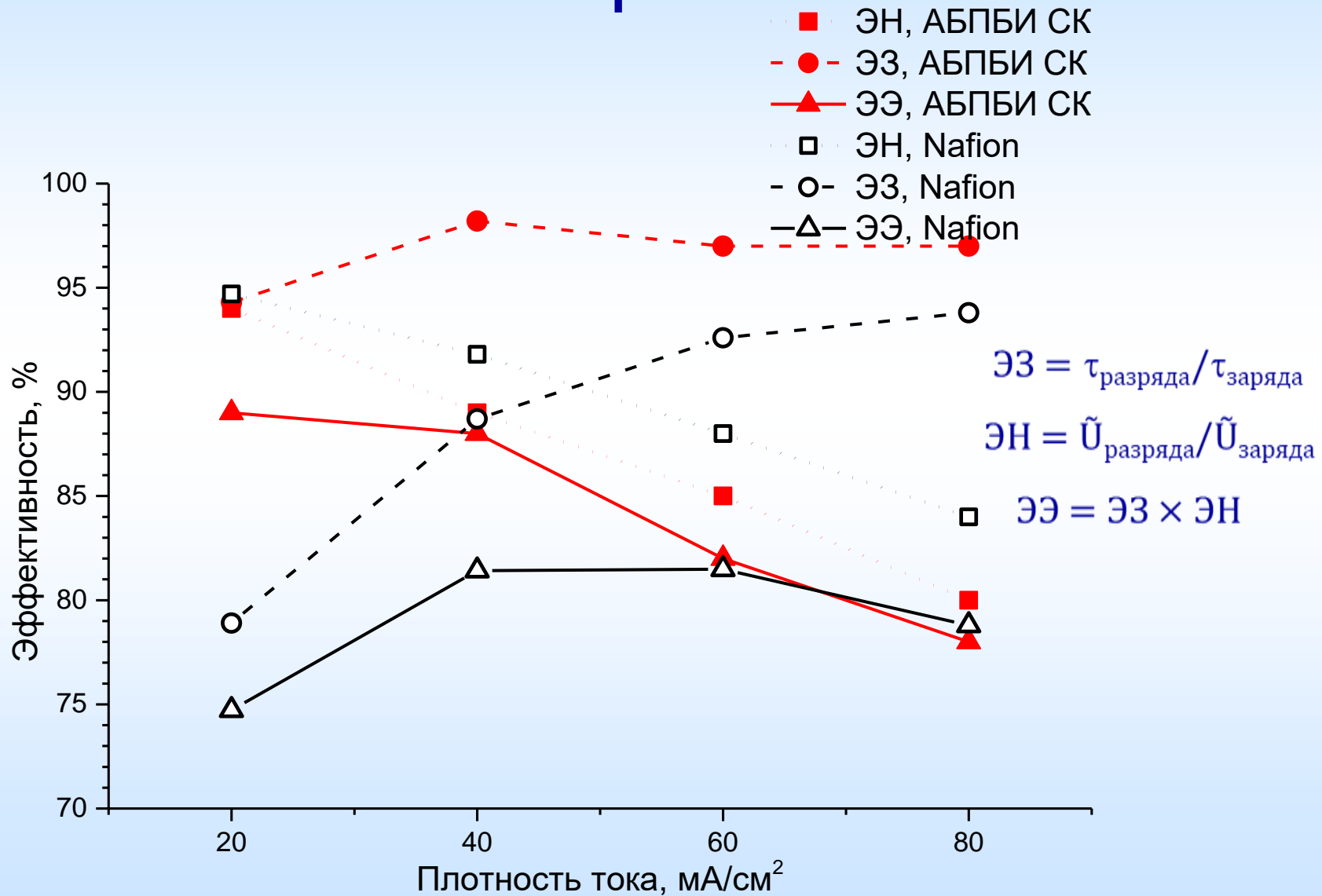
Sizov et al. // *J. Supercritical Fluids* **2018**, 137, 111

	Z', Ohm АБПБИ	АБПБИ СК	NAFION 115
Уд. сопротивление, Ом/см <sup>2</sup>	0.51 ± 0.12	0.34 ± 0.06	0.19 ± 0.03
Проводимость в бат., мСм/см	<b>6 ± 2</b>	<b>19 ± 4</b>	<b>70</b>
Проводимость 4-эл. изм., мСм/см	12 ± 1	27 ± 4	95
Толщина, мкм	24 ± 2	65 ± 4	130

# Зарядные и разрядные кривые ячеек

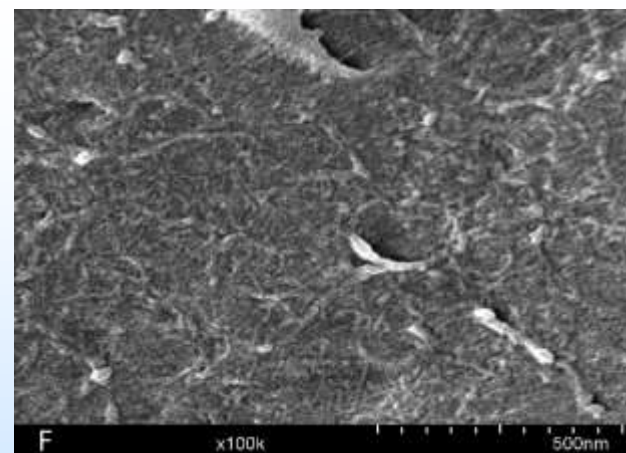
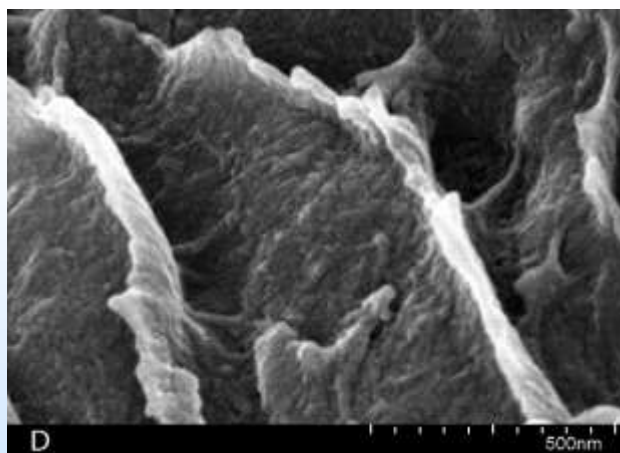
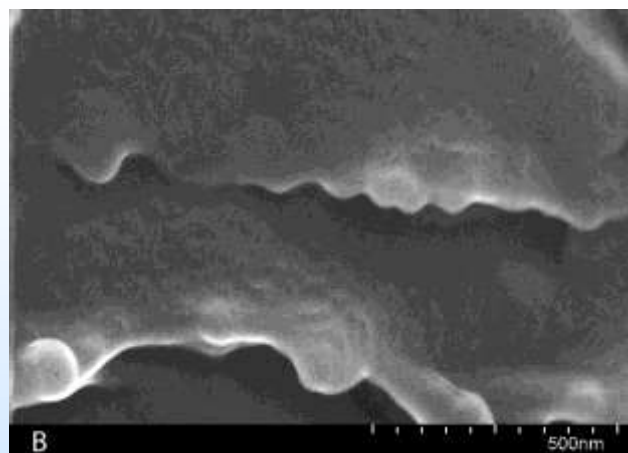
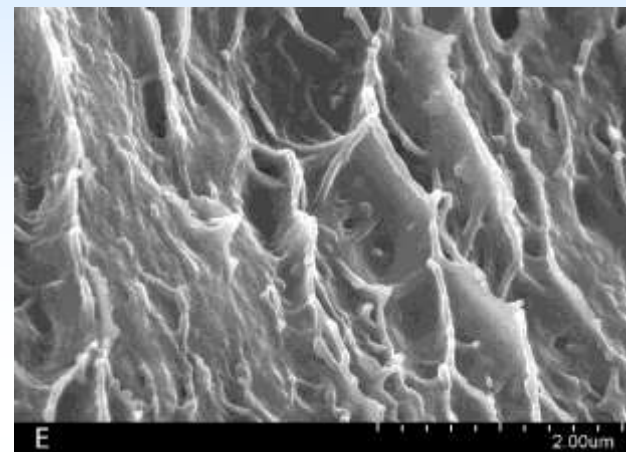
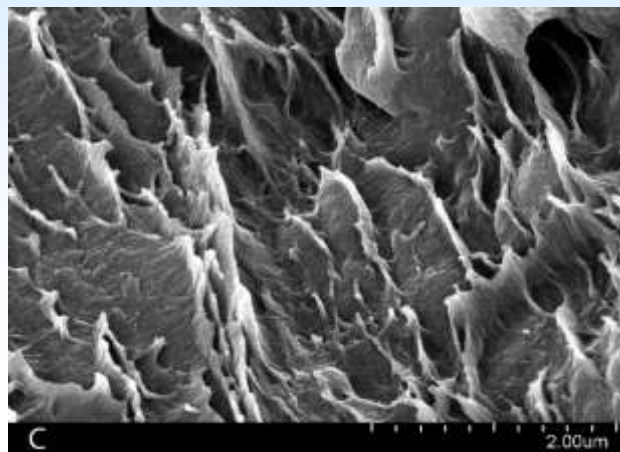
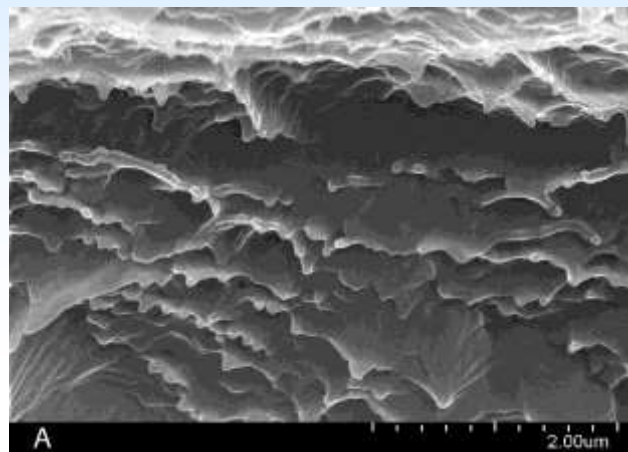


# Эффективности проточных батарей





# Преднабухание в различных растворителях, замена на СК CO<sub>2</sub>



N,N-диметилформаид

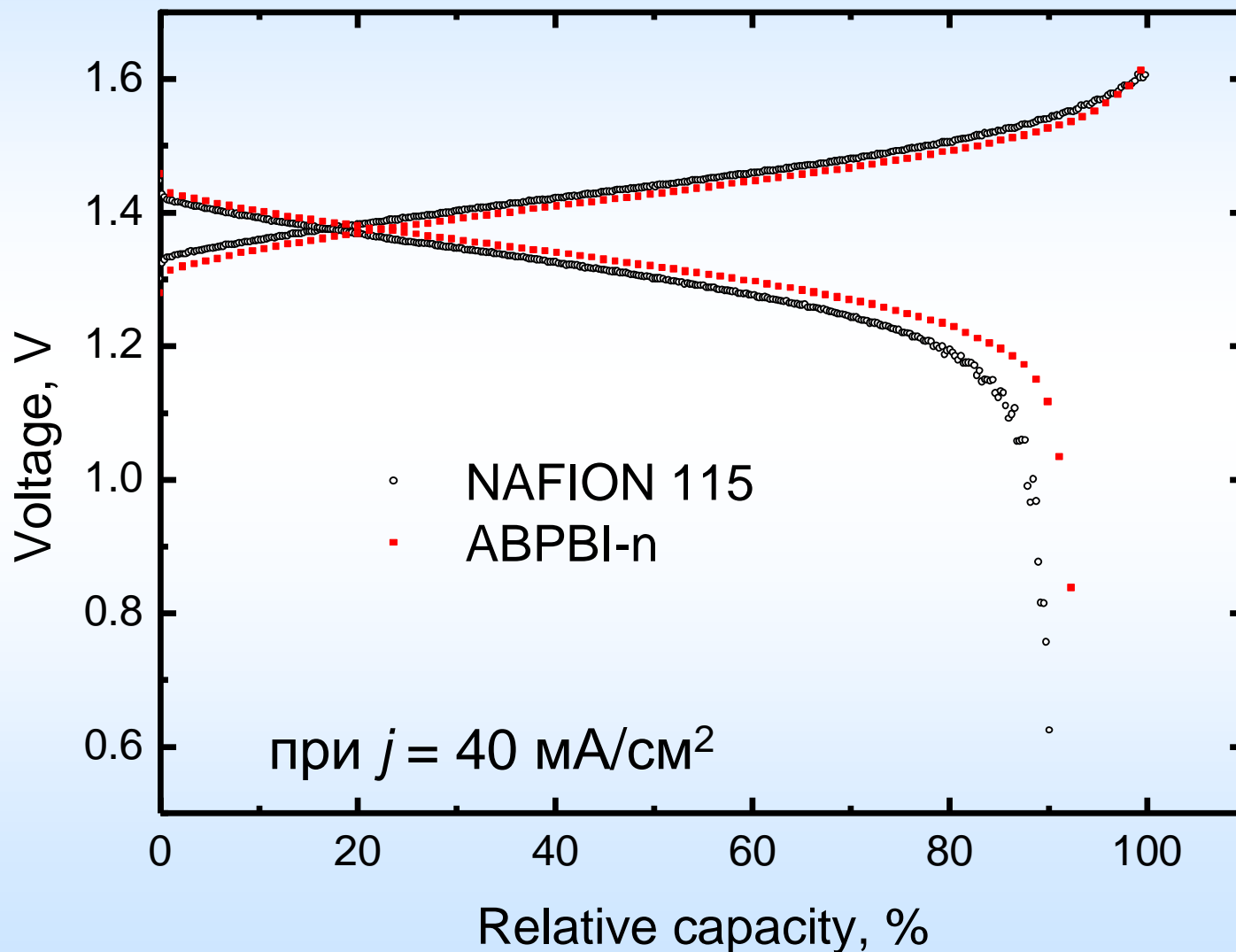
N,N-диметилацетаид

N-метил-2-пирролидон

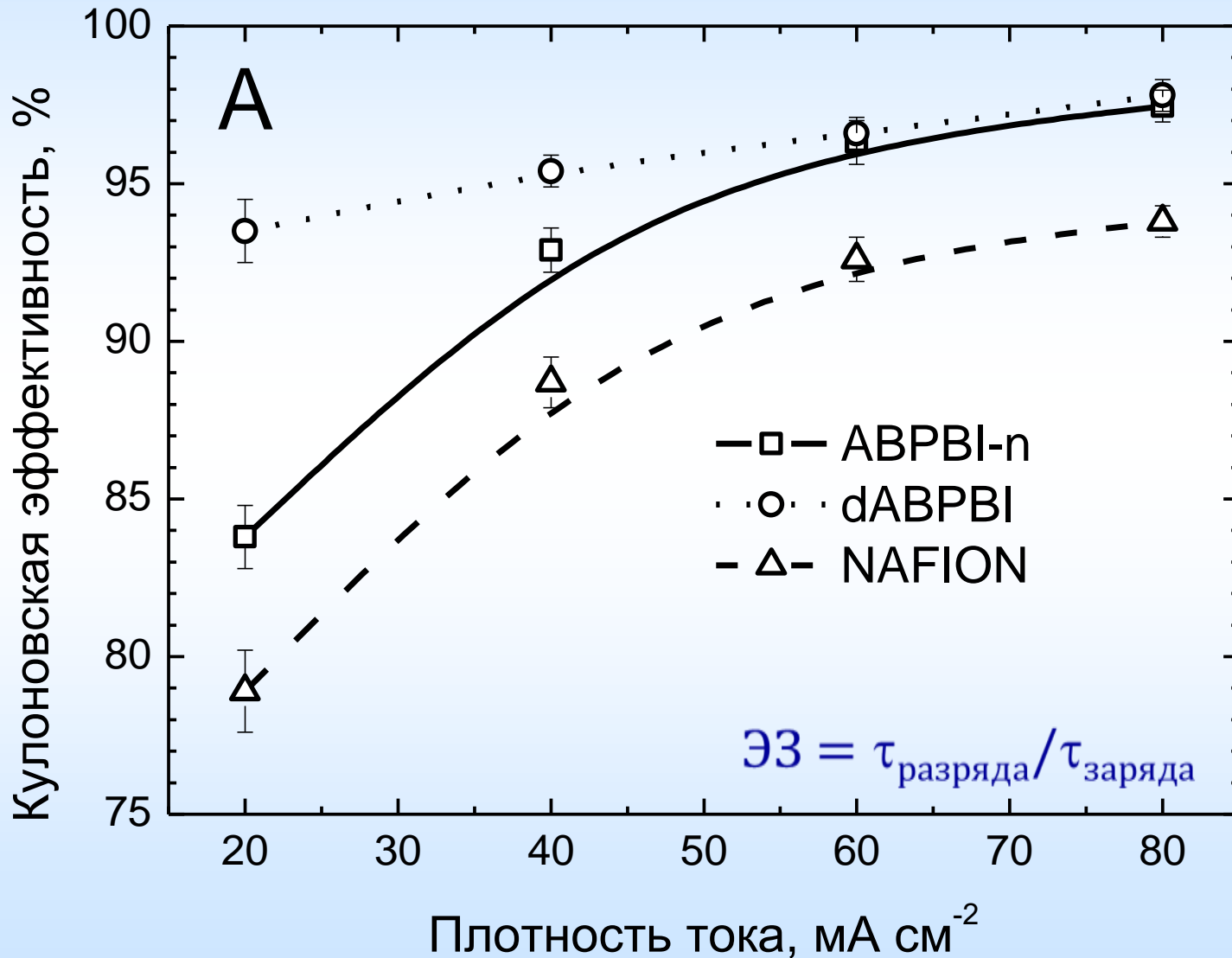
# Протонная проводимость и проницаемость мембран

мембрана	протонная проводимость (2.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), $\sigma_{SA}$ , мСм/см	протонная проводимость (1 M VOSO <sub>4</sub> + 2.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), $\sigma_{VS}$ , мСм/см	проницаемость, ванадил-ион, P, см <sup>2</sup> /мин
АБПБИ-исходный	7	5	$1,7 \times 10^{-9}$
АБПБИ-ДМФА	14	11	$1,6 \times 10^{-8}$
АБПБИ-ДМА	20	15	$3,2 \times 10^{-8}$
АБПБИ-НМП	27	19	$4,0 \times 10^{-8}$
нафион 115	79	63	$3,7 \times 10^{-6}$

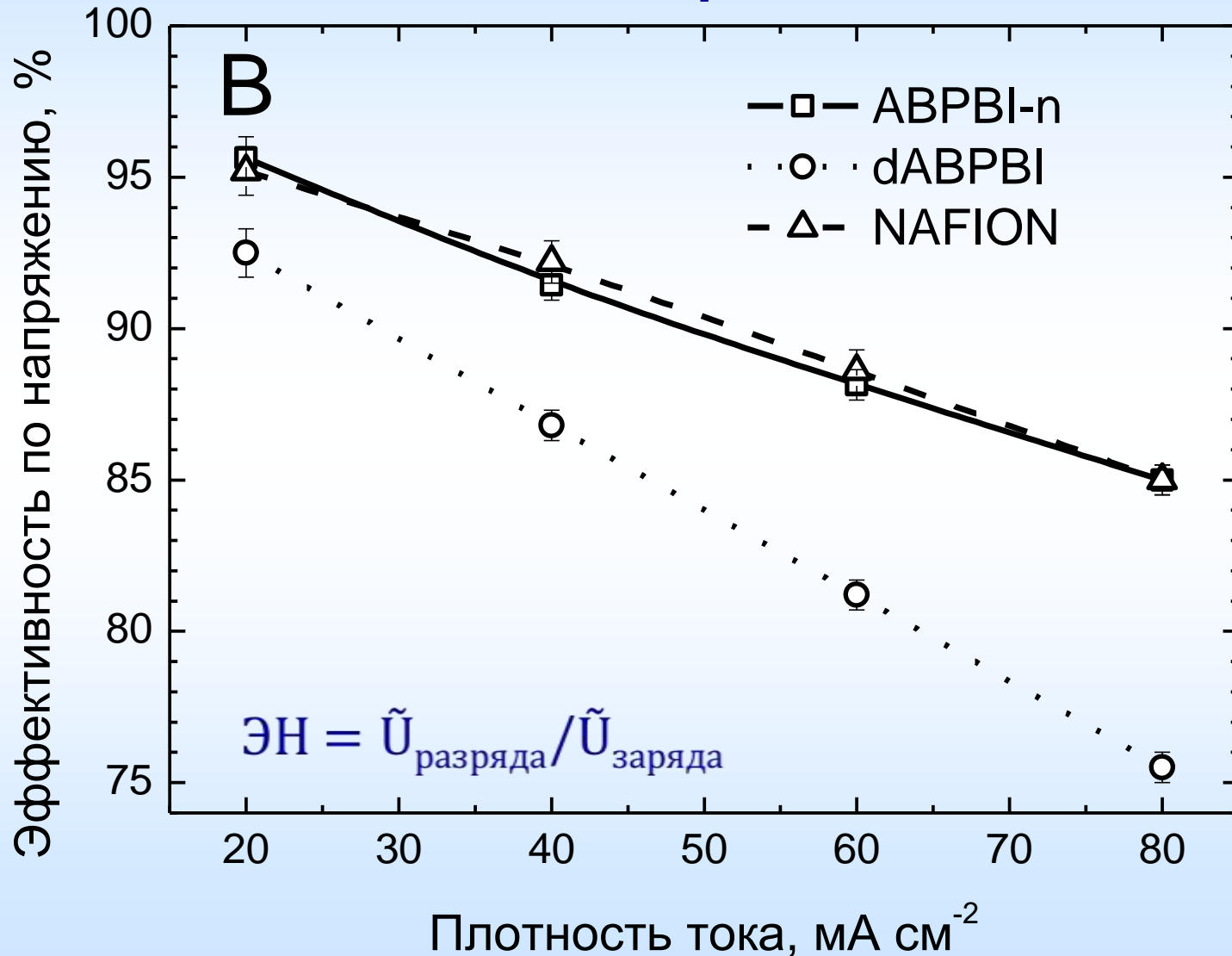
# Зарядные и разрядные кривые ячеек



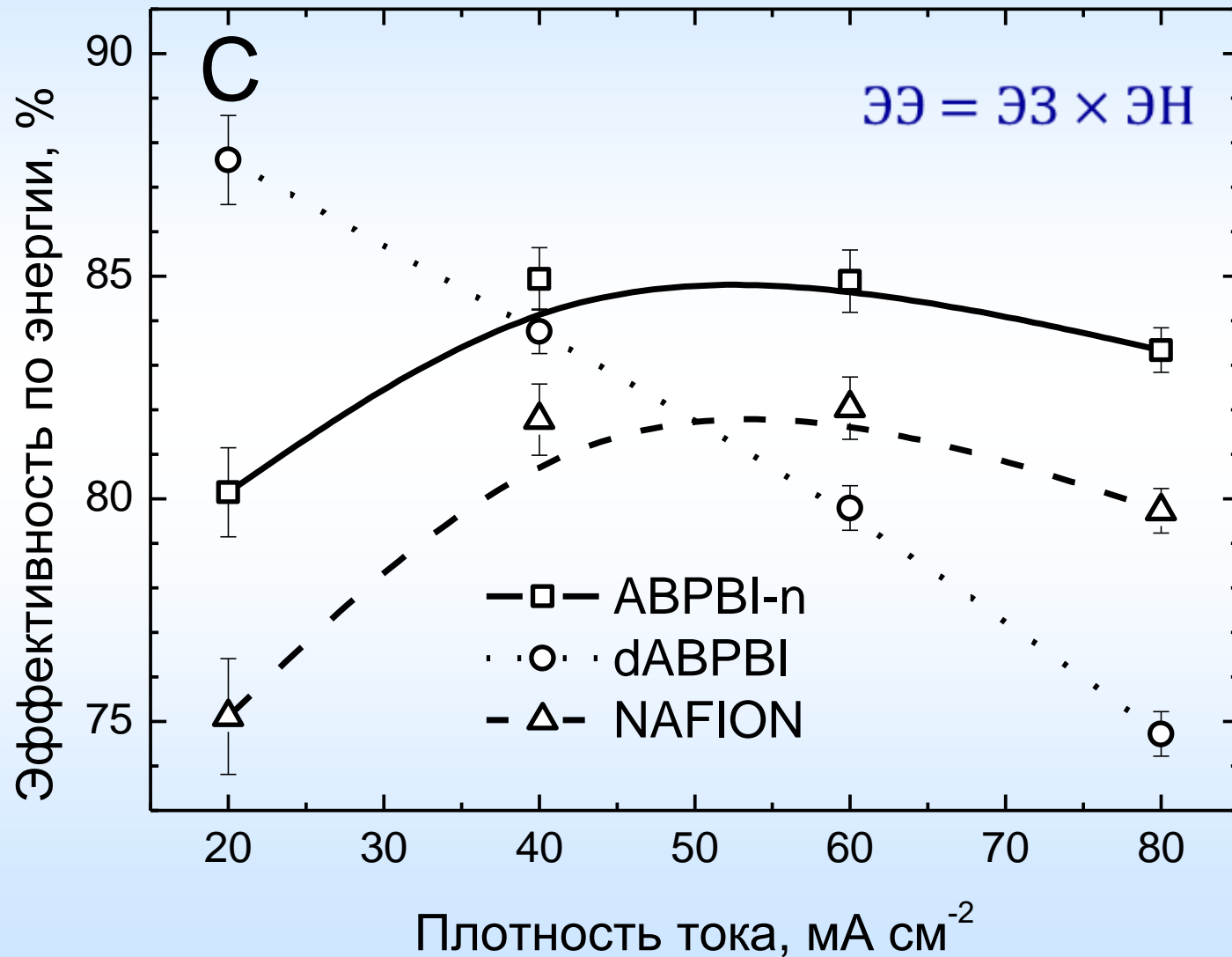
# Эффективности проточных батарей



# Эффективности проточных батарей



# Эффективности проточных батарей



# Ресурсные испытания

