

Chế tạo và đánh giá các đặc tính của màng trao đổi ion dựa trên cơ sở màng Nafion

Trịnh Việt Dũng¹, Nguyễn Thị Tuyết Mai¹, Nguyễn Thị Lan¹, Trần Vĩnh Hoàng¹, Đặng Thị Minh Huệ¹, Huỳnh Đăng Chính¹

¹ Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1- Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

TỪ KHÓA

Màng trao đổi ion
màng ghép Nafion
Nafion-g-PMETAC
Nafion-g-NaPSS

TÓM TẮT

Thực nghiệm tiến hành chế tạo và đánh giá các đặc tính của màng trao đổi ion dựa trên cơ sở màng Nafion (màng ghép). Các đặc trưng tính chất của màng ghép đã được khảo sát như: phổ FT-IR, phổ NMR, Phân tích nhiệt trọng lượng (TG-DTG), hiển vi điện tử quét (SEM), khả năng trao đổi ion (IEC), tính hấp thụ nước (WU) và độ dẫn điện ion (σ). Kết quả khảo sát xác nhận được việc ghép thành công NaSS và METAC vào các phân tử Nafion. Sự thay đổi hình thái bề mặt của màng Nafion ghép so sánh với bề mặt rất nhẵn của màng Nafion thương mại đối chứng (N212). Các đặc tính hóa lý như khả năng trao đổi ion (IEC), độ hấp thụ nước (WU) cho thấy là được giảm khi lượng NaPSS giảm trong màng ghép. Độ dẫn điện ion (σ) cho khả năng vận chuyển ion của màng sẽ được thay đổi khi điều chỉnh hàm lượng monome trong màng.

KEYWORDS

Ion exchange membrane
Hybrid nafion membrane
Nafion-g-PMETAC
Nafion-g-NaPSS

ABSTRACT

This experiment has fabricated and evaluated the properties of ion exchange membranes based on Nafion membranes (hybrid membranes). The characteristic properties of the hybrid membrane were investigated such as: FT-IR spectroscopy, NMR spectroscopy, Thermogravimetric analysis (TG-DTG), scanning electron microscopy (SEM), ion exchange capacity (IEC), water absorption (WU) and ionic conductivity (σ). The survey results confirm the successful hybridization of NaSS and METAC into Nafion molecules. Changes in surface morphology of the hybrid Nafion membrane compared with the very smooth surface of the original commercial Nafion membrane (N212). Physicochemical properties such as ion exchange capacity (IEC), water absorption (WU) were shown to be reduced when the amount of NaPSS in the hybrid membrane was reduced. Ionic conductivity (σ) gives the ion transport capacity of the membrane will be changed when adjusting the monomer content in these membrane.

1. Giới thiệu

Hiện nay, ắc quy dòng chảy oxi hóa khử (RFB) đã được công nhận là một trong những hệ thống phù hợp nhất để đáp ứng yêu cầu lưu trữ năng lượng lưới điện ở quy mô lớn. Trong số tất cả các RFB, ắc quy dòng chảy oxi hóa khử toàn vanadium (VRB), được phát minh bởi M. Skyllas-Kazacos et al. [1], hiện đã thu hút đáng kể nghiên cứu do thiết kế linh hoạt, vòng đời dài, ít phát thải của các chất gây ô nhiễm, mật độ năng lượng và công suất tách rời, thời gian đáp ứng nhanh và chi phí thấp [2,3]. Là một ngăn chính trong VRB, màng không chỉ tách catholyte khỏi anolyte mà còn cho phép các ion dẫn điện (hầu hết là proton) chuyển từ bên này sang bên kia trong quá trình nạp điện và phóng điện. Do dung dịch VO_2^+ có thể oxi-khử dương cao và chất điện phân hỗ trợ H_2SO_4 có tính axit mạnh được sử dụng trong VRB, màng ngăn lý tưởng nên có tính ổn định hóa học cao, độ dẫn proton lớn, tính thấm vanadium thấp, chi phí thấp [4]. Cho đến nay, trao đổi ion và màng xốp là hai màng chính được sử dụng trong VRB. Màng trao đổi ion (IEM) có thể được phân loại thành cation, anion, và màng

trao đổi ion lưỡng tính. Nói chung, màng trao đổi cation (CEM) có độ dẫn proton cao, nhưng chúng bị thấm vanadium cao khi được sử dụng trong VRB. Mặt khác, màng trao đổi anion (AEM) thường cho thấy tính thấm vanadium và độ dẫn ion thấp hơn nhiều so với màng CEM do hiệu ứng loại trừ Donnan. Kết quả là, các VRB với CEM thể hiện hiệu suất coulomb thấp và khả năng phóng sạc kém, trong khi VRB với AEM thường có hiệu suất điện áp thấp và khả năng phóng sạc ở tốc độ cao kém. Màng trao đổi ion lưỡng tính (AIEM) chứa cả nhóm cation và anion trong một cấu trúc đại phân tử duy nhất, và chúng là hiện là màng ngăn rất hứa hẹn để VRB đạt được cả độ dẫn proton cao và tính thấm vanadium thấp [5]. Gần đây, nhờ sự nỗ lực của các nhà nghiên cứu, một số màng hiệu suất cao với đặc biệt kiến trúc hoặc cấu trúc phân tử cho VRB đã được phát triển bao gồm cả màng xốp và màng trao đổi ion. Ví dụ, Ye và đồng sự [6] đã chuẩn bị một Nafion/màng composite lignin bằng phương pháp đúc từ dung dịch dễ dàng, và màng đã cho thấy khả năng duy trì chỉ ~52,8 % sau 1000 chu kỳ mặc dù CE (hiệu suất coulomb) của tế bào cao ~97,4 %. Lu và đồng nghiệp [7] đã chuẩn bị một màng polyvinyl clorua clo hóa

*Liên hệ tác giả: maibk73@gmail.com

Nhận ngày 19/06/2024, sửa xong ngày 09/08/2024, chấp nhận đăng ngày 16/08/2024

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.04.2024.738>

(CPVC) mới với điện trở diện tích thấp và hiệu suất phóng xạ tuyệt vời bằng cách sử dụng PVC với mức thấp chi phí, tính ổn định hóa học và tính chất cơ học cao. Zhou và cộng sự [8] đã chuẩn bị một SPES (poly(ether sulfone)) xốp bất đối xứng mới màng cho VRB với độ chọn lọc ion cao thông qua quá trình tách pha do ion-lồng cảm ứng. CE và EE của tế bào được trang bị màng xốp SPES (IL-30) có thể đạt tới 98,75% và 84,13% tương ứng ở 100 mA cm⁻². Các loại màng này đã thể hiện tính chọn lọc ion tuyệt vời và hiệu suất VRB tốt, và chúng sẽ là những ứng cử viên đầy triển vọng cho việc tách VFB. Nhưng cho đến nay, màng trao đổi ion perfluorosulfonated chẳng hạn như Nafion vẫn là lựa chọn tốt nhất cho ứng dụng VRB do sự ổn định hóa học và cơ học cực kỳ tuyệt vời của nó như cũng như độ dẫn proton cao [9]. Tuy nhiên, Nafion là cũng được biết là có tính thấm vanadium cao do sự xuất hiện của các cụm ion làm cho nó có hiệu suất coulomb tương đối thấp và tốc độ tự phóng điện cao. Hơn nữa, giá cao của Nafion làm cho nó thiếu khả năng cạnh tranh so với các màng hydrocarbon khác. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chọn hai loại monome, tức là monome cation [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimetylamonium clorua (METAC) và monome anion natri 4-styrenesulfonat (NaSS) để điều chế lần lượt Nafion-g-PMETAC và Nafion-g-NaPSS. Sau đó, nhựa Nafion ghép được sử dụng để chuẩn bị một màng Nafion lưỡng tính mới bằng cách pha trộn Nafion thuần với Nafion-g-PMETAC và Nafion-g-NaPSS, theo sau đó là phương pháp đúc dung dịch. Mục đích của công việc này là làm giảm tính thấm vanadium của Nafion trong khi vẫn giữ được độ ổn định cao cũng như duy trì độ dẫn ion cao bằng cách điều chỉnh tỷ lệ của METAC và NaSS trong màng. Hơn nữa, bằng cách sử dụng giải pháp phương pháp đúc, độ dày của IEM lưỡng tính Nafion đã chuẩn bị có thể được kiểm soát ở mức mỏng 50 μm, có thể giảm đáng kể mức tiêu thụ của Nafion và giảm chi phí màng.

2. Thử nghiệm và các phương pháp nghiên cứu

2.1. Thử nghiệm chế tạo màng trao đổi ion trên cơ sở Nafion

Dung dịch Nafion 5 wt% được tự pha bằng cách hòa tan màng Nafion 117 thương mại (DuPont) trong nồi hấp polytetrafluoroethylene (PTFE) có lớp lót và phương pháp chi tiết có thể tìm thấy trong tài liệu [10]. Màng Nafion 117 đầu tiên được làm sạch trong 3% H₂O₂, sau đó ngâm trong dung dịch 1 mol.L⁻¹ H₂SO₄ và tráng bằng nước cất trước khi hòa tan trong autoclave [11]. Dimethyl sulfoxide (DMSO), 2,2'-dipyridyl (Bpy), CuBr, NaSS và METAC được mua từ Aladdin Co., Ltd (Thượng Hải, Trung Quốc).

Tiền chất lưỡng tính Nafion được điều chế thông qua phương pháp ATRP [12-14]. Ngắn gọn như sau, dung dịch 5% khối lượng Nafion được làm bay hơi ở 60 °C trong một thời gian nhất định để thu được nhựa Nafion khô. Sau đó, nhựa Nafion, NaSS, Bpy và CuBr đã được thêm vào trong DMSO theo tỷ lệ mole 20:100:1:1 để tạo thành dung dịch hỗn hợp trong bình ba cổ. Bình sau đó được thổi Ar, sau đó là hút chân không ít nhất ba lần để làm cho hệ thống chứa đầy Ar tinh khiết. Phản ứng được giữ ở 50 °C trong 24 giờ và sản phẩm được kết tủa trong lượng dư nước khử ion dưới khuấy tốc độ cao. Cuối cùng

chất kết tủa được thu thập và sấy khô trong chân không ở 80 °C để thu được nhựa Nafion-g-NaPSS. Tỷ lệ ghép của NaPSS là 10,3 % theo khối lượng tính theo chênh lệch trọng lượng trước và sau phản ứng ATRP. Nafion-g-PMETAC được chuẩn bị theo quy trình tương tự như Nafion-g-NaPSS ngoại trừ việc NaSS được thay thế bằng METAC. Tỷ lệ ghép của PMETAC là 15,5 % theo khối lượng, trong đó được đo bằng phương pháp tương tự như NaPSS.

IEM lưỡng tính Nafion được điều chế bằng phương pháp đúc dung dịch. Đầu tiên, Nafion-g-NaPSS, Nafion-g-PMETAC và nhựa Nafion nguyên chất được hòa tan trong DMSO và được khuấy liên tục để thu được dung dịch polymer đồng nhất. Các dung dịch hỗn hợp sau đó được đổ trên một tấm kính sạch và đặt trên thiết bị bay hơi ở 90 °C trong khoảng 3 giờ. Sau phần lớn dung môi đã bay hơi, tấm kính được đưa vào lò chân không để loại bỏ bọt khí nhỏ tiếp theo là ủ ở 140 °C trong 3 giờ. Cuối cùng, màng được bóc ra và xử lý trong 3 wt% H₂O₂, sau đó là 1 mol.L⁻¹ H₂SO₄ ở 80 °C trong 1 giờ [11]. Thành phần của Nafion-g-NaPSS và Nafion-g-PMETAC đối với toàn bộ màng là 10% trọng lượng và tỷ lệ mol của Nafion-g-NaPSS so với Nafion-g-PMETAC được kiểm soát là 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, và 0:1 trong màng ghép tương ứng. Theo đó, các màng đã chuẩn bị được đặt tên là M-1:0, M-3:1, M-1:1, M-1:3 và M-0:1 tương ứng. Độ dày của tất cả các vật đúc màng được kiểm soát là khoảng 50 μm. Để so sánh, màng Nafion 212 thương mại có tính năng tương tự độ dày của màng mẫu đã chuẩn bị được chọn là mẫu đối chứng và ký hiệu là N212.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Phổ FT-IR của các mẫu được ghi trên máy TENSOR II Máy quang phổ (Bruker Optics, Đức) được trang bị phụ kiện bạch kim ATR (tổng phản xạ suy giảm). Các phép đo được tiến hành trong dải tần của 4000-400 cm⁻¹ với độ phân giải được đặt là 4 cm⁻¹. Phổ 1H NMR (cộng hưởng từ hạt nhân) được chụp trên máy Bruker (Đức) Thiết bị 400 MHz với DMSO làm dung môi. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của Nafion tinh khiết và nhựa Nafion ghép được tiến hành với NETZSCH Dụng cụ STA 449F5 (Đức). Các mẫu được đưa vào một chảo Al₂O₃ và được nung nóng với tốc độ 10 K min⁻¹ từ phòng nhiệt độ đến 800 °C dưới sự bảo vệ N₂. Hình thái bề mặt được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường Zeiss (FE-SEM, Đức). Và các mẫu đã phủ vàng trước khi phân tích SEM. Khả năng trao đổi ion (IEC) của các mẫu được xác định bằng phương pháp chuẩn độ truyền thống. Mẫu khô với cố định trọng lượng lần đầu tiên được ngâm trong dung dịch 1 mol.L⁻¹ NaCl cho 24 h để lọc hết H⁺ tự do trước khi xét nghiệm. Sau đó, H⁺ được chuẩn độ bằng dung dịch NaOH chuẩn với chất chỉ thị là phenolphthalein. IEC được tính toán như sau phương trình:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{m_{dry}} \quad (1)$$

Trong đó m_{dry} là khối lượng mẫu khô; V_{NaOH}, C_{NaOH} là thể tích và nồng độ NaOH tiêu thụ tương ứng.

Độ hút nước (WU) của các mẫu được xác định bằng ngâm màng khô trong nước khử ion trong 24 h. Tỷ lệ hút nước và trương nở được

tính bằng phương trình sau:

$$WU = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100\% \quad (2)$$

Trong đó m_{wet} và m_{dry} lần lượt là khối lượng của màng khô và ướt.

Độ dẫn ion của các mẫu được đo bằng cách sử dụng Phương pháp quang phổ trở kháng điện hóa (EIS) sử dụng một trạm điện hóa CHI660e (Shanghai Chenhua, Trung Quốc). Các mẫu được đặt trên hai mảnh lá Pt được kết nối với CHI660e và toàn bộ tế bào được kẹp bằng hai miếng tấm acrylic. Độ dẫn ion được tính theo phương trình sau:

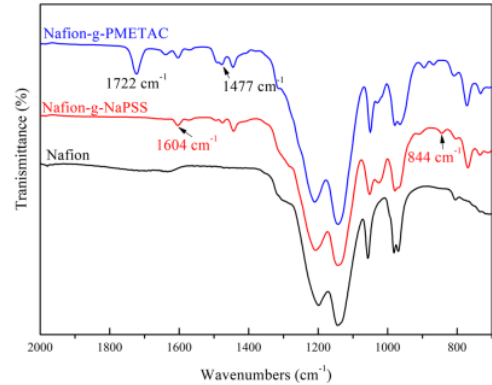
$$\sigma = \frac{L}{R \times S} \quad (3)$$

Trong đó σ , L, R và S có nghĩa là độ dẫn ion, khoảng cách giữa hai điện cực Pt, điện trở màng và diện tích mặt cắt ngang của các mẫu tương ứng.

3. Kết quả thực nghiệm

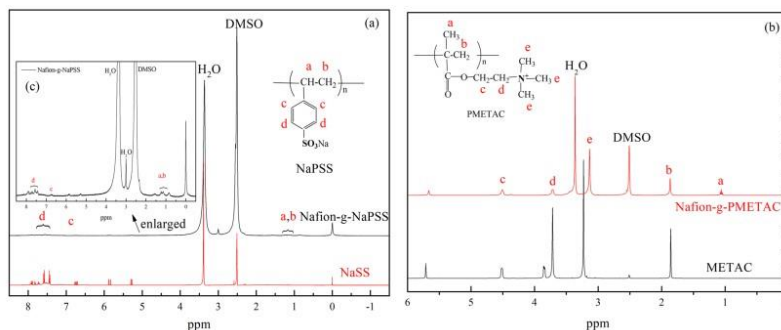
Phổ FT-IR của Nafion, Nafion-g-NaPSS (M-1:0) và Nafion-g-PMETAC (M-0:1) đã được tiến hành và trình bày trong Hình 1. Theo như Bành và cộng sự [14] chứng minh rằng sự thay đổi liên kết C-F thành liên kết C-Br của Nafion trong điều kiện ATRP là khó khăn và các vị trí hoạt động cho các phản ứng ATRP của Nafion là các nhóm C-F bậc ba của cả hai phân đoạn chính và phụ cùng với - Các nhóm CF_2^- gần các liên kết C-F bậc ba của chuỗi chính Nafion [14]. Phong và cộng sự. [13] tiếp tục phát hiện ra rằng các nhóm CF khác trong chuỗi bên Nafion cũng hoạt động cho phản ứng ATRP và một số nhóm CF bên là các vị trí ghép khá chiếm ưu thế. Nhờ các vị trí phản ứng hiệu quả đó của Nafion, do đó có thể kết hợp NaSS hoặc METAC với chuỗi Nafion. Theo đó, để xét xem NaSS và METAC có được ghép vào Nafion hay không thì sẽ dựa trên kết quả phổ FT-IR đã đưa ra ở Hình 1. Trêm hình phổ có thể thấy, Nafion có các dải đặc trưng điển hình của CF_2 kéo dài không đối xứng ở $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, CF_2 kéo dài đối xứng ở $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$, kéo dài đối xứng S-O ở $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$, C-F kéo dài ở $\sim 980\text{ cm}^{-1}$ và C- kéo dài đối xứng O-C tại $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ [15,16]. So với Nafion, Nafion-g-PMETAC đã cho thấy hai dải đặc trưng mới ở 1722 cm^{-1} và 1477 cm^{-1} , được gán cho các nhóm este C=O kéo dài và kéo dài C-N của các nhóm amide trong PMETAC [17,18]. Những kết quả này xác nhận rằng METAC đã được ghép thành công vào Nafion. Hai

dải đặc trưng mới ở 1604 cm^{-1} và 844 cm^{-1} cũng có thể được quan sát thấy trong phổ của Nafion-g-NaPSS trong Hình 1, được gán cho sự hấp thụ của các vòng thơm [12] và dao động biến dạng của C-H liên kết trong vòng benzen [19], tương ứng. Kết quả chứng minh rằng NaSS cũng đã được ghép thành công vào các phân tử Nafion.



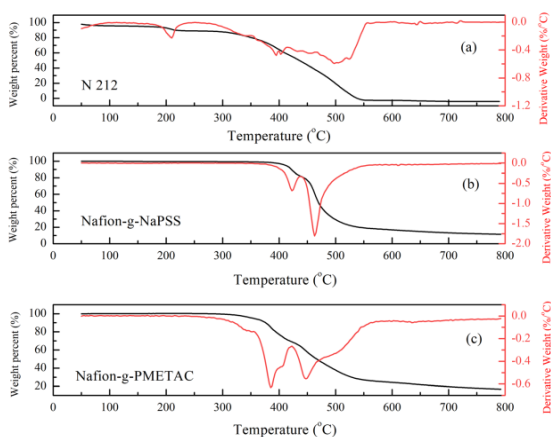
Hình 1. Phổ FT-IR của Nafion, Nafion-g-PMETAC và Nafion-gNaPSS.

Phổ NMR của Nafion-g-NaPSS và Nafion-g-PEMTAC lần lượt được đo và so sánh với NaSS và METAC thuần túy. Các pic ở khoảng 3,3 ppm và 2,5 ppm lần lượt thuộc về H_2O và dung môi DMSO. Có báo cáo rằng NaPSS hút ẩm và khó loại trừ H_2O khỏi mẫu; do đó luôn có thể quan sát thấy một đỉnh lớn và nhọn. Hơn nữa, tất cả các thành phần hóa học điển hình của NaSS hoặc METAC tinh khiết đều có thể được tìm thấy trong quang phổ của Nafion-g-NaPSS và Nafion-g-PMETAC được ghép tương ứng. Trong Hình 2(a), các đỉnh từ 1 đến 2 ppm (a,b) là các proton béo trong khung của Na_2S . Các đỉnh ở khoảng 7,5 ppm (d) là tín hiệu của các proton thơm liền kề với các carbon thơm liên kết với các nhóm $-SO_3^-$ của vòng benzen. Đỉnh ở khoảng 6,7 ppm (c) là cộng hưởng của các proton thơm bên cạnh chuỗi chính của NaS. Trong Hình 2(b), đỉnh ở khoảng 3,3 ppm (e) thuộc về các nhóm $-CH_3$ liên kết với nguyên tử nitơ tích điện dương trong các phân đoạn amoni bậc bốn. Đỉnh c và d là methylene trong chuỗi bên của METAC, trong khi các đỉnh của a và b được gán cho các nhóm methyl và methylene trong xương sống của PMETAC. Kết quả chứng minh thêm rằng NaSS và METAC đã được ghép thành công vào các phân tử Nafion.



Hình 2. Phổ NMR của mẫu (a) Nafion-g-NaPSS và NaSS; (b) Nafion-g-PMETAC và METAC.

Phân tích TG (đo nhiệt lượng) đi kèm với kỹ thuật DTG (đo nhiệt lượng dẫn xuất) thường được sử dụng để xác định sự khác biệt về thành phần và độ ổn định nhiệt của vật liệu. Hai hoặc ba quá trình phân hủy cho Nafion thương mại. Hình 3(a) cho thấy rằng ba quá trình phân hủy riêng biệt đã được quan sát đối với màng N212. Sự mất mát khối lượng ở khoảng 200 °C có thể được quy cho chủ yếu là do sự mất mát của các phân tử nước của các mẫu. Giai đoạn phân hủy khoảng 300–400 °C nên được quy cho quá trình khử lưu huỳnh. Giai đoạn khoảng 400–580 °C có thể là do sự xuống cấp kết hợp của chuỗi bên và chuỗi chính của Nafion do đỉnh DTG của sự xuống cấp của chuỗi bên thường rất nhỏ. Hình 3(b) cho thấy Nafion-g-NaPSS cũng thể hiện hai quá trình giảm trọng lượng, nhưng nhiệt độ phân hủy đầu tiên của nó cao hơn nhiều so với N212. Lý do là do sự tương tác gia tăng giữa các nhóm axit sulfonic của Nafion và các nhóm sulfonate của chuỗi NaPSS [12]. Tuy nhiên, đối với Nafion-g-PMETAC (Hình 3(c)), có thể quan sát được ít nhất 5 giai đoạn phân hủy. Khác với Nafion-g-NaPSS, giai đoạn phân hủy đầu tiên của Nafion đã thay đổi một chút và quá trình giảm trọng lượng chính diễn ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với Nafion và Nafion-g-NaPSS. Lý do có thể là METAC là một loại monome lớn hơn và phức tạp hơn nhiều so với NaSS, và thiếu sự tương tác giữa các nhóm axit sulfonic của nhóm Nafion và $-NR^{4+}$.

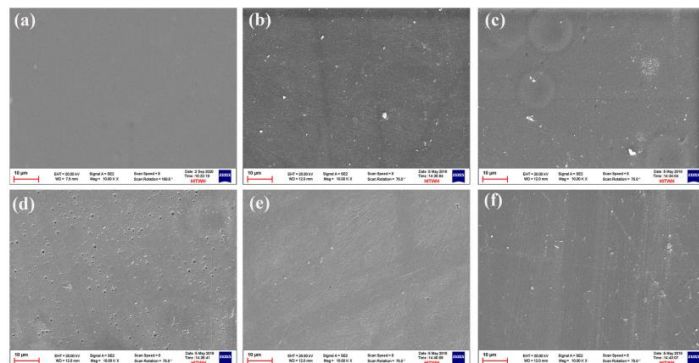


Hình 3. (a)- Đường cong TG và DTG của N 212; (b)- Nafion-g-NaPSS và (c)- Nafion-g-PMETAC.

Hình thái bề mặt của N212 và màng Nafion ghép được hiển thị trong Hình 4. Như có thể thấy, bề mặt của N212 rất nhẵn, trong khi bề mặt của tất cả các màng khác thô ráp và hơi khác với tỷ lệ NaPSS và PMETAC đã thay đổi. Kết quả này chứng minh thêm rằng cả NaPSS và PMETAC đã được ghép thành công vào Nafion và hình thái của nó đã bị thay đổi.

Các đặc tính hóa lý bao gồm IEC (khả năng trao đổi ion), WU (hấp thụ nước) và độ dẫn ion (σ) của tất cả các màng được tóm tắt trong Bảng 1. Được biết, IEC và WU phụ thuộc nhiều vào hàm lượng các nhóm SO_3H trong màng. Có thể thấy, cả IEC và WU đều giảm khi NaPSS giảm, đó là do sự giảm nhóm $-SO_3H$ và tăng nhóm $-NH_4^+$ trong màng ghép. Trong khi đó, độ dẫn ion của màng ghép giảm khi tăng

PMETAC. Kết quả chỉ ra rằng độ dẫn proton của các màng ghép có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi hàm lượng monome và do đó có thể thu được các màng có khả năng vận chuyển ion khác nhau.



Hình 4. Hình SEM của màng (a)- N212; (b)- M-1:0; (c)- M-3:1; (d)- M-1:1; (e)- M-1:3 và (f)- M-0:1.

Bảng 1. Tính chất hóa lý của N212 và các mẫu màng khác nhau.

Membranes	IEC (mmol g ⁻¹)	WU (%)	σ (mS cm ⁻¹)
N 212	0.729	26.97	48.44
M-1:0	1.042	25.89	59.71
M-3:1	0.846	22.39	42.97
M-1:1	0.823	22.87	39.46
M-1:3	0.863	23.41	34.86
M-0:1	0.810	21.03	20.18

4. Kết luận

Thực nghiệm đã thực hiện thành công chế tạo và đánh giá các đặc tính của màng trao đổi ion dựa trên cơ sở màng Nafion. Phổ FT-IR đã được khảo sát cho thấy hai dải đặc trưng mới ở 1722 cm⁻¹ và 1477 cm⁻¹ được quan sát trong phổ Nafion-g-PMETAC, và hai dải đặc trưng mới ở 1604 cm⁻¹ và 844 cm⁻¹ được quan sát trong phổ của Nafion-g-NaPSS chứng minh METAC, NaSS đã được ghép thành công vào các phân tử Nafion. Phổ NMR cũng được khảo sát và cho xác nhận thêm với phổ FT-IR về việc ghép thành công NaSS và METAC vào các phân tử Nafion. Phân tích TG, DTG cho thấy khảo sát 5 giai đoạn phân hủy Nafion-g-PMETAC với giai đoạn phân hủy đầu tiên của Nafion là quá trình giảm trọng lượng diễn ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với Nafion và Nafion-g-NaPSS, do METAC là một loại monome lớn hơn và phức tạp hơn nhiều so với NaSS. Hình SEM cho quan sát được hình thái bề mặt thay đổi của màng Nafion ghép so sánh với bề mặt rất nhẵn của màng N212. Các đặc tính hóa lý IEC, WU xác nhận là giảm khi lượng NaPSS giảm trong màng ghép. Khảo sát độ dẫn điện ion σ cho thấy khả năng vận chuyển ion của màng sẽ thay đổi khi điều chỉnh hàm lượng monome trong màng.

Lời cảm ơn. Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của Đại học Bách khoa Hà nội (HUST) theo đề tài khoa học và công nghệ cấp Bộ mã số CT2022.04. BKA.05.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Skyllas-Kazacos M, Rychcik M, Robins RG, Fane AG, Green MA (1986) New all-vanadium redox flow cell. *J Electrochem Soc* 133(5):1057-1058.
- [2]. Teng X, Yu C, Wu X, Dong Y, Gao P, Hu H, Zhu Y, Dai J (2018) PTFE/SPEEK/PDDA/PSS composite membrane for vanadium redox flow battery application. *J Mater Sci* 53(7):5204-5215.
- [3]. Wei X, Liu S, Wang J, He Z, Zhao K, Yang Y, Liu B, Huang R, He Z (2020) Boosting the performance of positive electrolyte for VRFB by employing zwitterion molecule containing sulfonic and pyridine groups as the additive. *Ionics* 26:3147-3159.
- [4]. Zheng L, Wang H, Niu R, Zhang Y, Shi H (2018) Sulfonated poly(ether ether ketone)/sulfonated graphene oxide hybrid membrane for vanadium redox flow battery. *Electrochim Acta* 282:437-447.
- [5]. Shi Y, Eze C, Xiong B, He W, Zhang H, Lim TM, Ukil A, Zhao J (2019) Recent development of membrane for vanadium redox flow battery applications: a review. *Appl Energy* 238:202-224.
- [6]. Ye J, Yuan D, Ding M, Long Y, Long T, Sun L, Jia C (2021) A cost-effective Nafion/lignin composite membrane with low vanadium ion permeation for high performance vanadium redox flow battery. *J Power Sources* 482:229023.
- [7]. Lu W, Shi D, Zhang H, Li X (2021) Advanced poly(vinyl pyrrolidone) decorated chlorinated polyvinyl chloride membrane with low area resistance for vanadium flow battery. *J Membrane Sci* 620:118947.
- [8]. Zhou X, Xue R, Zhong Y, Zhang Y, Jiang F (2020) Asymmetric porous membranes with ultra-high ion selectivity for vanadium redox flow batteries. *J Membrane Sci* 595:117614.
- [9]. Li A, Wang G, Quan Y, Wei X, Li F, Zhang M, Ur RI, Zhang J, Chen J, Wang R (2020) Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyimide acid-base hybrid membranes for vanadium redox flow battery applications. *Ionics* 26(5):2467-2475.
- [10]. D. Chen, S. Kim, L. Li, G. Yang, M.A. Hickner *RSC Adv.*, 2 (2012), pp. 8087-8094.
- [11]. D. Chen, M.A. Hickner, S. Wang, J. Pan, M. Xiao, Y. Meng *J. Membr. Sci.*, 415-416 (2012), pp. 139-144.
- [12]. Peng K, Lai J, Liu Y (2017) Preparation of poly(styrenesulfonic acid) grafted Nafion with a Nafion-initiated atom transfer radical polymerization for proton exchange membranes. *RSC Adv* 7(59):37255-37260.
- [13]. Feng K, Liu L, Tang BB, Li NW, Wu PY (2016) Nafion-initiated ATRP of 1-vinylimidazole for preparation of proton exchange membranes. *ACS Appl Mater Inter* 8(18):11516-11525.
- [14]. Peng K, Wang K, Hsu K, Liu Y (2015) Atom transfer radical addition/polymerization of perfluorosulfonic acid polymer with the C-F bonds as reactive sites. *ACS Macro Lett* 4(2):197-201.
- [15]. S. Kim, J. Yan, B. Schwenzer, J. Zhang, L. Li, J. Liu, G. Yang, M.A. Hickner *Electrochem. Commun.*, 12 (2010), pp. 1650-1653.
- [16]. D. Chen, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng *Energy Convers. Manage.*, 51 (2010), pp. 2816-2824.
- [17]. S. Xue, G. Yin *Polymer*, 47 (2006), pp. 5044-5049.
- [18]. H. Jung, J. Park *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009), pp. 3915-3921.
- [19]. K.A. Sung, W. Kim, K. Oh, M. Choo, K. Nam, J. Park, *J. Power Sourc.*, 196 (2011), pp. 2483-2489.