

Г. Б. Мельникова, О. Г. Ледвиг\*, А. Л. Козлова-Козыревская\*

## ФОРМИРОВАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛБ-ПЛЕНОК НАФИОНА

**Введение.** Полимерные протонообменные мембраны (ПОМ) обеспечивают высокую эффективность в преобразовании энергии химических связей в электрическую за счет разделения происходящих электрохимических реакций в анодной и катодной областях и низкого омического сопротивления и являются основным компонентом низкотемпературных топливных элементов (ТЭ). Протонная проводимость в таких материалах определяется наличием гидрофильных каналов, по которым происходит транспорт подвижных протонов. Наиболее распространенными и коммерчески реализованными ПОМ являются перфторированные сульфокислотные ионообменные мембраны типа "Nafion". Основными преимуществами таких мембран является наличие перфторированных групп, что обеспечивает химическую (выдерживает кипячение в концентрированной азотной кислоте) и термическую (до 100 °С) стабильность, высокую протонную проводимость, достигаемую при высоком влагосодержании, и прочностные характеристики.

Перфторированный полимер с протоногенными сульфогруппами имеет неоднородную структуру на субмикронном и наноуровне. Гидрофобные области цепей политетрафторэтилена (фторуглеродные и эфирные цепи) пронизаны системой взаимосвязанных гидрофильных нанопор (функциональные сульфогруппы), содержащих кислотные группы и химически связанную воду [1]. Система связанных узкими каналами полостей, содержащих гидратированные катионы, представляет собой вторую гидрофильную фазу мембраны. Небольшие по размеру катионы могут легко переходить из одной полости в другую, тогда как движение анионов через узкие каналы затруднено из-за отталкивания от одноименно заряженных функциональных групп. Это свойство определяет возможность использования нафiona как ионселективных материалов. Высокая проницаемость нафiona к спиртам обусловлена хорошей гидратируемостью сульфогрупп. Процессы переноса воды обеспечивают и высокую протонную проводимость материала мембраны. Подавление транспорта воды, как правило, отрицательно сказывается на протонной проводимости нафiona [2].

Мембраны типа "Nafion" широко используются при электродиализе [3, 4], в сенсорных устройствах [5], для очистки воды [4]. Одной из ключевых сфер применения мембран является разработка топливных элементов (ТЭ) [6]. Тем не менее, использование нафiona в ТЭ имеет ряд недостатков, таких как неудовлетворительные характеристики протонного транспорта при низком влагосодержании, высокие значения проницаемости мембраны по топливу (водород и метанол), а также высокая стоимость мембран, что ограничивает их практическое применение [7], приводит к непрекращающемуся поиску новых мембран и модификации самого нафiona [8]. Создание новых типов мембран, лишенных этих недостатков, а также усовершенствование эксплуатационных характеристик ПОМ является актуальной и перспективной задачей.

Для предотвращения миграции носителя заряда через электролит (кроссовера топлива) исходные мембраны нафiona модифицируют как неорганическими добавками, прочно удерживающими адсорбированную воду (коллоидный силикагель [9], оксиды кремния, титана, циркония, алюминия, цеолиты), и твердыми протонопроводящими электролитами (гетерополикислоты, фосфаты циркония, кальция [10], гидросульфат цезия, гетерополикислоты [9, 10]), так и органическими аминокислотными соединениями [6], электропроводящими полиме-

\* Учреждение образования «Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка», г. Минск.

рами: полианилином и полипирролом [11–17]. Добавки локализуются в гидрофильных протонопроводящих каналах мембраны. Это приводит к снижению диффузии топлива, но одновременно несколько снижается и протонная проводимость материала мембраны. Серьезным недостатком использования низкомолекулярных модифицирующих агентов является также их интенсивное вымывание из мембраны в процессе эксплуатации.

Широко используется метод модификации нафiona электропроводящим полимером, суть которого состоит в насыщении мембраны водным раствором мономера и проведении полимеризации в ее объеме [18]. Полимер формируется непосредственно в протонопроводящих каналах и прочно удерживается материалом мембраны. Диффузия топлива снижается, но одновременно падает и протонная проводимость. В качестве дополнительного положительного эффекта отмечается также повышение термостабильности нафiona, модифицированного проводящим полимером [19]. Использование таких мембран позволяет повысить параметры метанольных и этанольных топливных элементов, работающих при высоких концентрациях топлива и в условиях повышенных температур, где кроссовер наиболее интенсивен [20].

Существуют немногочисленные работы, посвященные, в основном, получению модифицированных ПОМ смешением полимерных компонентов на стадии формирования мембраны, а методы модифицирования ПОМ высокомолекулярными соединениями *in situ* – путем полимеризации виниловых мономеров в матрице мембраны. Другим перспективным подходом является создание новых мембран, в частности, введением протоногенерирующих добавок в матрицу фторированных полимеров (поливинилиденфторид, тефлон и др.) путем иницируемой прививки мономеров, в основном стирола, с последующим сульфированием привитого материала. Широкое распространение получили методы иницируемой прививки ( $\gamma$ -излучения, пучки ускоренных электронов и т. д.). При этом отсутствуют работы по более простому методу термического иницирования полимеризации мономеров в матрице мембран. Методом ионного обмена в ТПЭ можно внедрять как простые, так и достаточно крупные комплексные катионы типа  $[\text{Ru}(2,2'\text{-бипиридин})_3]^{2+}$ . Один из способов модифицирования – пропитка пористых политетрафторэтиленовых мембран растворами нафiona, содержащими различное количество поверхностно-активных веществ. Показано, что добавление к раствору нафiona 1–3% Triton X-100 приводит к улучшению ионной проводимости и понижению газопроницаемости композиционных мембран [21].

Один из методов создания ионообменных мембран с применением нафiona является метод Ленгмюра – Блуджетт (ЛБ) [22]. Модифицирование полиэлектролитной пленкой нафiona различных типов подложек позволяет создавать ионселективные электроды, сенсоры.

На основании изложенного выше считаем, что модифицирование поверхности материалов пленками нафiona и изучение их свойств являются актуальной задачей.

Цель работы – изучить структурно-морфологические свойства ЛБ-пленок нафiona на пористой полимерной поверхности методом атомно-силовой микроскопии.

**Материалы и методы исследования.** Для формирования монослойных пленок нафiona использовали коммерческий продукт “Nafion” (Sigma-Aldrich), который представляет собой 5%-ю суспензию (плотность  $0,874 \text{ г/см}^3$ , эквивалентный вес (EW) 1100 г на 1 г сульфокислоты) полимера в низших алифатических спиртах и воде. Использовали как раствор сополимера (Nafion 117), так и перфторированной смолы (Nafion 1100 EW). Структурная формула нафiona представлена на рис. 1.

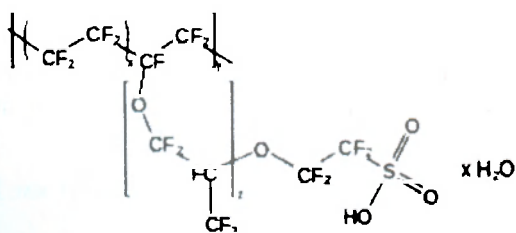


Рис. 1 Структурная формула нафiona

Формирование ЛБ-пленки нафiona на водной поверхности субфазы осуществляли сжатием монослоя при одновременном движении двух барьеров. Использовали горизонтальный способ выделения монослоя на планарную подложку. Экспериментальные исследования проводили на установке «Автоматизированный комплекс для модифицирования поверхностей мембран молекулярными и ультратонкими слоями» (Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси) (рис. 2). В качестве подложек использовали предварительно гидрофилизированные [23] пластины кремния (111) и полисульфоновые мембраны [24].

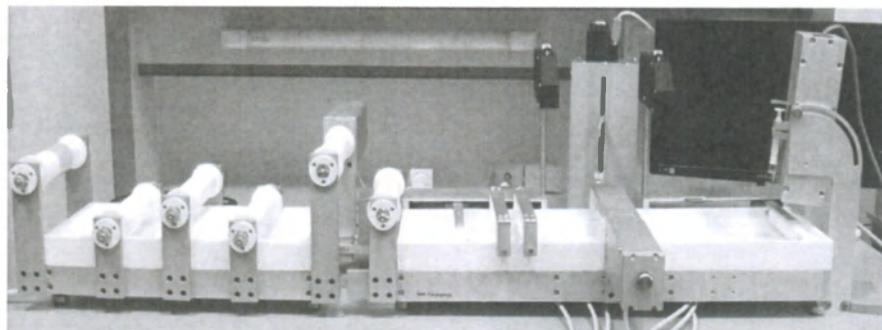


Рис. 2. Автоматизированный комплекс для модифицирования поверхностей мембран молекулярными и ультратонкими слоями

Исследование структуры сформированных пленок проводили на кремниевых подложках методом атомно-силовой микроскопии на приборе NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Республика Беларусь) с использованием стандартных кремниевых кантилеверов NSC 11 A («Mickromasch», Эстония), жесткостью 3 Н/м и радиусом кривизны не более 10 нм.

**Результаты исследования.** ЛБ-пленки нафiona формировали при различных давлениях выделения, которые определяли на основании фазовых переходов, наблюдаемых на изотермах сжатия монослоя (рис. 3). Установлено, что нафion на поверхности водной субфазы образует монослойную пленку. Следует отметить, что образование плотного монослоя нафiona происходило при 40 мН/м в случае Nafion 117 и 9 мН/м для Nafion 1100 EW; фазовый переход последнего при сжатии монослоя более пологий.

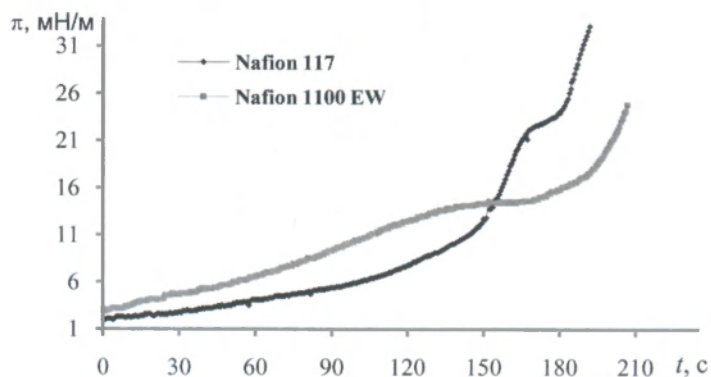


Рис. 3. Изменение поверхностного давления при сжатии монослоя Nafion 117 и Nafion 1100 EW (субфаза – дистиллированная вода)

При давлении выделения 40 мН/м толщина монослоя нафiona на кремниевой подложке из суспензии Nafion 117 составляет не более 5 нм (определяли методом АСМ, увеличивая нагрузку на иглу атомно-силового микроскопа при сканировании малого участка поверхности пленки). Для ЛБ-пленки характерна плотноупакованная пористая структура с размером пор, не превышающим 50 нм. Наличие нафiona на пористой поверхности, ПС-мембране, возможно установить только на основании уменьшения значений среднеквадратичной шероховатости исследуемой поверхности [25].

Для выделения пленки нафiona с использованием суспензии Nafion 1100 EW рабочими являются более низкие давления. Методом АСМ было показано, что пленка нафiona, выделенная при давлении 5 мН/м, не образует плотного слоя на поверхности кремниевой подложки. При увеличении давления выделения до 9 мН/м формируется плотный монослой, характеризующийся однородной плотноупакованной пористой структурой, на поверхности подложки (рис. 4). Толщина монослоя нафiona составляет порядка 100 нм. Высокое значение толщины монослоя связано со способом приготовления суспензии Nafion 1100 EW, которую получают растворением в спиртах перфторированной сульфоновой смолы.

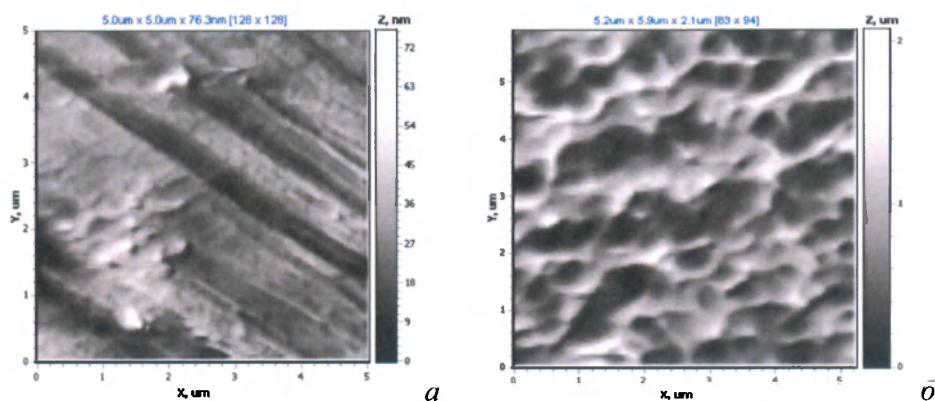


Рис. 4. Структура монослойных пленок нафiona на кремниевых подложках, полученных при различных давлениях выделения: *a* – 5 мН/м; *б* – 9

В результате нанесения пленок на поверхность ПС-мембран поры и структурные полимерные неоднородности полимерной мембраны закрываются монослоем нафiona. Значения среднеквадратичной шероховатости уменьшаются, что свидетельствует об образовании однородной поверхности с плотным монослоем, огибающим исходную структуру пористой поверхности (рис. 5).

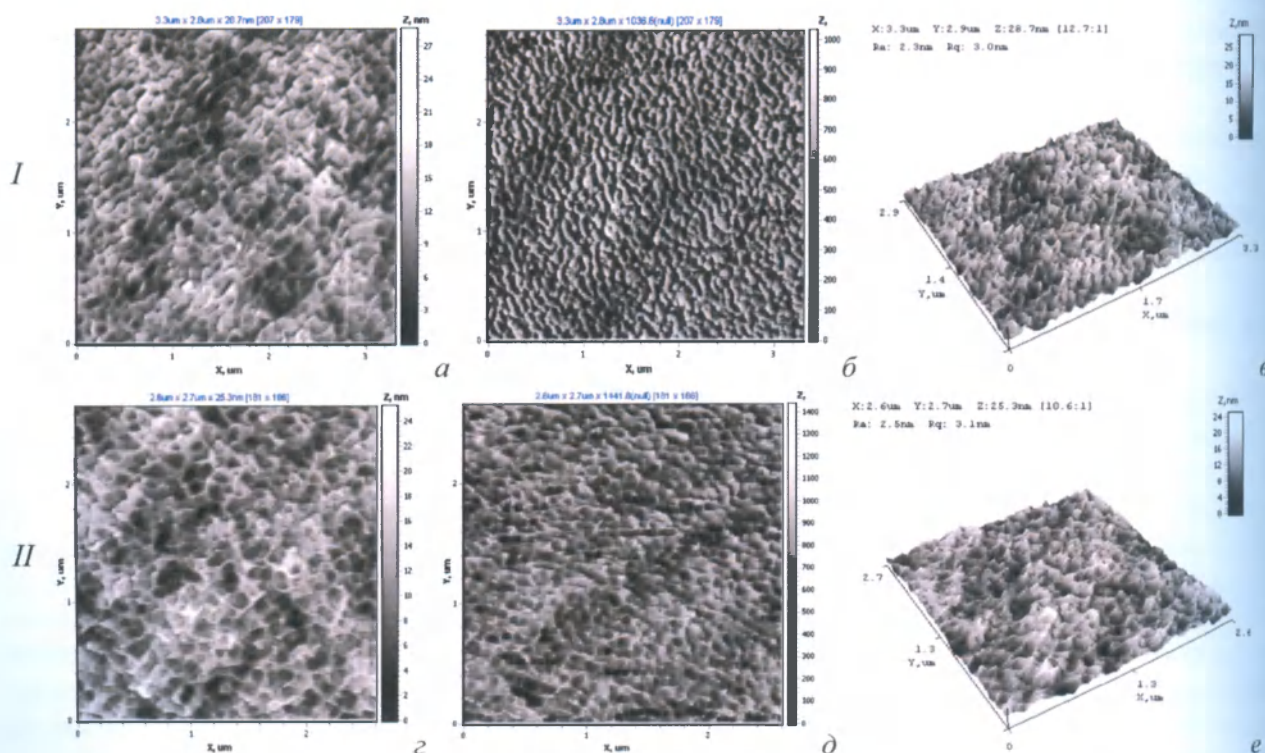


Рис. 5. Структура исходной ПС-мембраны (*I*) и модифицированной пленкой нафiona (*II*): *a*, *с* – 2D АСМ-изображение в режиме «топография»; *б*, *д* – 2D АСМ-изображение в режиме латеральных сил; *е*, *е* – 3D АСМ-изображение

Таким образом, проведено сравнительное исследование структурно-морфологических свойств сформированных двух типов монослойных пленок нафiona. Показано, что из раствора нафiona, полученного растворением перфторированной смолы, формируется плотная однородная пленка большей толщины по сравнению с монослоем из суспензии сополимера. При выборе суспензии для формирования тонкого монослоя, используемого для модифицирования поверхностей различного назначения, следует учитывать не только молекулярный вес полимера, но и способ приготовления суспензии, так как толщины формируемых пленок существенно различаются.

Работа выполнена в рамках задания 2.26 ГПНИ «Энергетические системы, процессы и технологии» подпрограммы «Эффективные теплофизические процессы и технологии».

## Литература

1. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран / Ю. А. Добровольский, П. Джаннаш, Б. Лаффит [и др.] // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 515–527.
2. Experimental and computational study of proton and methanol permeabilities through composite membranes / X. Zhang, L. P. Filho, C. Torras [et al.] // J. Power Sources. – 2005. – Vol. 145, Is. 2. – P. 223–230.
3. Electrochemical behavior of MF-4SK / polyaniline composites as investigated by membrane voltammetry / N. P. Brerzina, N. A. Kononenko, N. V. Loza [et al.] // Rus. J. Electrochem. – 2007. – Vol. 43, No. 12. – P. 1340–1349.
4. Sata, T. Composite membranes prepared from cation exchange membranes and polyaniline and their transport properties in electro dialysis / T. Sata // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol. 146. – P. 585–591.
5. Investigations of the polyaniline and nation bilayer sensor structure in SAW system / W. P. Jakubik, M. Urbanczyk, E. Maciak [et al.] // J. De Physicue. – 2006. – Vol. 137. – P. 99–102.
6. Kreuer, K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells / K. D. Kreuer // J. Membrane Sci. – 2001. – Vol. 185. – P. 29–39.
7. Jones, D. J. Inorganic / organic composite materials / D. J. Jones, J. Roziere // Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications – 2003. – Vol. 3. – P. 447–455.
8. Lin, C. W. Preparation and characterization of high selectivity organic-inorganic hybrid-laminated Nafion 115 membranes for DMFC / C. W. Lin, K. C. Fan, R. Thangamuthu // J. Membr. Sci. – 2006. – Vol. 278, Is. 1–2. – P. 437–446.
9. Staiti, P. Hybrid Nafion–silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells / P. Staiti // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 145, No. 1. – P. 101–107.
10. Kim, H.-J. Sulfonic-functionalized heteropolyacid–silica nanoparticles for high temperature operation of a direct methanol fuel cell / H.-J. Kim, Y.-G. Shul, H. Han // J. Power Sources. – 2006. – Vol. 158. – P. 137–142.
11. Sungpet, A. Reduction of alcohol permeation through Nafion by polypyrrole / A. Sungpet // J. Membrane Sci. – 2003. – Vol. 226. – P. 131–134.
12. Characterisation of Nafion 117 membrane modified chemically with a conducting polymer: An application to the demineralisation of sodium iodide organic solutions / M. Kameche, F. Xu, C. Innocent [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2007. – Vol. 52. – P. 497–503.
13. Tan, S. Characterization and Transport Properties of Nafion/Polyaniline Composite Membranes / S. Tan, D. Belanger // J. Phys Chem. B. – 2005. – Vol. 109 (49). – P. 23 480–23 490.
14. Moravcova, S. Modification and characterization of a novel composite material based on a Nafion membrane and polypyrrole / S. Moravcova, K. Bouzek // J. Electrochem. Soc. – 2005. – Vol. 152 A. – P. 2080–2090.

15. Moravcova, S. Preparation of a novel composite material based on a Nafion membrane and polypyrrole for potential application in a PEM fuel cell / S. Moravcova, Z. Cilova, K. Bouxhek // *J. App. Electrochemistry*. – 2005. – Vol. 35. – P. 991–997.

16. Kubaisy, A. Mixed conductivity of composites based on perfluorinated membrane incorporating polyaniline / A. Kubaisy, R. Smolka, A. Sukhatskiy // *Desalination*. – 2006. – Vol. 200. – P. 443–445.

17. A modified Nafion membrane with in situ polymerized polypyrrole for the direct methanol fuel cell / M. A. Smit, A. L. Ocampo, M. A. Espinosa-Medina [et al.] // *J. Poser Sources*. – 2003. – Vol. 124. – P. 59–64.

18. Pei, H. Effects of polyaniline chain structures on proton conduction in a PEM host matrix / H. Pei, L. Hong, J. Y. Lee // *J. Membr. Sci.* – 2008. – Vol. 307. – P. 126–135.

19. Park, B.-C. Improvement of structural and electrochemical properties of AlF<sub>3</sub>-coated Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> cathode materials on high voltage region / B.-C. Park // *J. Power Sources*. – 2008. – Vol. 178. – P. 826–831.

20. Chemical modification of perfluorosulfonated membranes with pyrrole for fuel cell application: preparation, characterisation and methanol transport / F. Xu, C. Innocent, B. Bonnet [et al.] // *Fuel Cells*. – 2005. – Vol. 5, Is. 3. – P. 398–405.

21. Effect of Triton-X on the preparation of Nafion / PTFE composite membranes / Lin Hsiu-Li, T. Leon Yu, Kun-Sheng Shen [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2004. – Vol. 237, No. 1–2. – P. 1–7.

22. Fabrication and physico-chemical properties of Nafion Langmuir–Schaefer films / P. Bertonecello, Manoj Kumar Ram, Andrea Notargiacomo [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – Vol. 4. – P. 4036–4043.

23. Modeling of the process of superhydrophobic surface formation / G. K. Zhavnerko, V. E. Agabekov, A. E. Solomynsky [et al.] // *Proc. of SPIE*. – 2009. – P. 294–298.

24. Structure and mechanical properties of ultrafiltration membranes modified with Langmuir–Blodgett films / G. B. Melnikova, G. K. Zhavnerko, S. A. Chizhik [et al.] // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – Vol. 55, Is. 5. – P. 406–412.

25. Мельникова, Г. Б. Наноструктурированные мономолекулярные пленки для модификации поверхностей микрофльтрационных мембран / Г. Б. Мельникова, Г. К. Жавнерко, С. А. Чижик [и др.] // *Материалы. Технологии. Инструменты*. – 2014. – Т. 19, № 4. – С. 61–66.