

УДК 544.6.076.342

ПРЕДОБРАБОТКА МАТРИЦ Celgard С ПОМОЩЬЮ ПЕРОКСИУГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО НАНЕСЕНИЯ СЛОЯ ПОЛИДОПАМИНА

© 2019 г. Н. А. Гвоздик¹, В. В. Зефирова², И. В. Эльманович^{2, 3}, Е. А. Карпушкин⁴, К. Д. Стивенсон^{1, 4}, В. Г. Сергеев⁴, М. О. Галлямов^{2, 3, *}

¹Сколковский институт науки и технологий, Центр по электрохимическому хранению энергии
143026 Москва, ул. Нобеля, 3, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1–2, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

⁴Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1–3, Россия

*e-mail: glm@spt.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 03.08.2018 г.

Показано, что предобработка полиолефиновых мембран Celgard в присутствии пероксиугольной кислоты, образующейся при насыщении водного раствора пероксида водорода диоксидом углерода при высоком давлении, улучшает характеристики композитов, получаемых на их основе путем нанесения окислительной полимеризацией слоя полидопамина. В сравнении с не предобработанными, предобработанные матрицы после нанесения слоя полидопамина выигрышно сочетают лучшую смачиваемость полярными средами и, на фоне сохранения высокой ионной проводимости, привнесенную повышенную селективность ионного транспорта. Данный эффект достигается за счет уменьшения эффективного диаметра пор. Выявленное положительное влияние предобработки можно связать с окислительной активностью пероксиугольной кислоты, обеспечивающей образование на поверхности матрицы якорных функциональных групп, способствующих последующему равномерному осаждению полидопамина, в том числе, из-за приложенного высокого давления, в глубоких и мелких порах.

DOI: 10.1134/S0023291219010063

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что микропористые мембраны из полиолефинов (полиэтилена – ПЭ, полипропилена – ПП) широко используются в качестве материала полимерной матрицы-сепаратора, подлежащей затоплению жидким электролитом, в различных типах электрохимических источников тока, в том числе и уже широко представленных на рынке, таких, например, как литий-ионные аккумуляторы [1]. Типичным представителем этого класса материалов являются мембраны типа Celgard [1], хорошо изученная специфическая микропористая структура [2] которых делает их недорогим, но эффективным материалом сепаратора. Тем не менее, отмечается [1], что необходимо дальнейшее улучшение всего комплекса характеристик данного класса мембран, включая повышение их долговременной стабильности и свойства к электролитам, привнесение селективности ионного транспорта и т.п. Это важно как с точки зрения достижения прогресса в производительности уже коммерциализованных электрохи-

мических устройств, так и для создания новых, находящихся в стадии разработки. Например, большое внимание исследователей в последние годы уделяется окислительно-восстановительным проточным батареям [3–7] с водным и неводным [8] электролитами.

Однако исходный материал Celgard не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к мембране в плане эффективного функционирования в данном классе электрохимических источников тока. В частности, в литературе традиционно отмечается слишком большой размер пор этого материала, что не позволяет обеспечить требуемую селективность ионного транспорта при его использовании в проточных батареях (с неводным электролитом) [9, 10].

Было показано, что эту проблему можно решить, манипулируя размером пор: при понижении их эффективного диаметра возрастает искомая селективность [11–13]. В целом, подход, когда за основу берется матрица Celgard, затем в результате формирования композита той или иной природы эффективный диаметр пор умень-

шается, селективность ионного транспорта возрастает, и материал оказывается пригоден к использованию в проточных батареях, главным образом, с неводным электролитом, уже можно считать успешно апробированным [11–13].

В плане дальнейшего развития данного подхода внимание исследователей привлекают новые способы создания композитов. В частности, сравнительно недавно в литературе появились первые работы по биомиметической модификации поверхности материалов нанесением слоя полидопамина (ПДА) [14]. Тем не менее, полученные в рамках данного направления в последнее десятилетие результаты уже затрагивают самые различные области высокотехнологичных приложений [15–18], включая использование формируемых композитов в электрохимических устройствах [19, 20], а также создание композитных мембран в целом [21–23]. Биомиметичность этой перспективной концепции состоит в том, что сходный химический механизм окислительной полимеризации допамина [15–23] используется рядом моллюсков для прочного закрепления с помощью формируемого слоя ПДА на субстратах произвольной природы, причем в водной среде.

Лежащая в основе данной концепции реакция окислительной полимеризации допамина может быть проведена в водно-спиртовых смесях при щелочных значениях pH в присутствии растворенного кислорода, она удобна в реализации и позволяет получать материалы самого различного назначения [15–23]. Например, применительно к электрохимическим источникам тока, можно создавать материалы электродов, в том числе обладающие электрокаталитической активностью [24, 25]. Можно также получать материалы мембран с улучшенным ионным (протонным) транспортом [26–28].

Большое количество публикаций касается использования данной реакции для создания композитных мембран, включающих три и более функциональных компонента. Здесь ПДА играет роль связующего (адгезива) для прочного удержания неорганической или полимерной фазы в порах исходной матрицы с формированием композитов сложного (тройного и более) состава [29–33].

Однако и более простые двухкомпонентные системы на основе того или иного микропористого полимера, покрытого ПДА, также нашли широкое применение в качестве мембран электрохимических источников тока [34–37]. Как правило, в этих работах отмечают улучшенную общую стабильность, повышение сродства к электролиту, привнесенную селективность ионного транспорта получаемых композитов [34, 35], в том числе на основе микропористых матриц Celgard или их аналогов [36, 37]. В качестве критерия улучшения сродства к электролиту оценивают угол смачивания мембраны неводным электролитом, который после модификации уменьшается, зача-

стую, до нуля, что соответствует режиму полного смачивания поверхности каплей тестовой жидкости (растеканию) [38, 39].

Достижимые нулевые или просто весьма малые значения угла смачивания [38, 39] не позволяют проводить надежный сравнительный анализ и не являются удобным критерием при оптимизации процедуры модификации. Поэтому во многих случаях авторы статей оперируют также углом смачивания поверхности мембраны водой до и после модификации с помощью наносимого слоя ПДА. Это позволяет оценивать изменения общей гидрофильности поверхности композита, которая для исходно гидрофобных подложек стабильно и существенно возрастает в результате такой обработки. Таким образом, полярную жидкость, каковой является вода, можно рассматривать как некую удобную модель для оценки смачиваемости поверхности также полярным электролитом. Однако стоит отметить определенный разброс сообщаемых в литературе значений краевых углов, особенно при использовании исходно шероховатых гидрофобных подложек.

Действительно, для различных гладких подложек сообщалось, что угол смачивания водой их поверхности, модифицированной нанесенным слоем ПДА, составляет около 60° , причем независимо от природы самой исходной подложки [14, 40]. В то же время, для исходно гидрофобных (микро)пористых шероховатых полимеров после нанесения слоя ПДА в ряде случаев отмечали близкие значения, равные 55° – 65° [41], но также сообщали как меньшие (менее 50°) [42–45], так и большие значения: 70° [46], 80° [47], 85° [48] и более 90° [49].

При этом изначально, до модификации, тестируемые исходные гидрофобные пористые полимеры, в том числе полиолефиновые (ПЭ, ПП), демонстрируют примерно одинаковые значения угла смачивания водой, лежащие в сравнительно узком диапазоне 110° – 120° [41–49]. Несколько меньшие значения (менее 95°) отмечены для поливинилиденфторида [41], несколько большие (более 130°) – для весьма гидрофобного политетрафторэтилена [43]. Таким образом, этот разброс до модификации существенно меньше, чем указанный выше разброс после модификации. Причина может быть связана с макроскопической неоднородностью самого процесса формирования покрытия на матрице в ходе окислительной полимеризации допамина. Действительно, стандартно используемая процедура модификации [15–23], требующая присутствия в реагенте растворенного кислорода, приводит к формированию газовых пузырьков, визуально наблюдаемых на поверхности пленок. В этих условиях можно ожидать также проблем с доступом водно-спиртового раствора реагента вглубь пор гидрофобной матрицы. Как следствие, поверхность окажется модифицированной локально неоднородно, что

может иметь следствием разброс данных по смачиванию, в том числе, — для одного и того же образца (при измерениях на разных участках его поверхности).

Повысить однородность модификации и обеспечить поступление реакционного раствора вглубь пор можно за счет надлежащей процедуры предварительной обработки. Например, используют предобработку плазмой, с целью привнесения кислородсодержащих групп на поверхность полимера и увеличения общей гидрофильности, а также реакционной способности поверхности пористой структуры [50]. Однако известно, что такая предобработка снижает механические свойства матрицы [50]. Конечно, эти потери будут в определенной степени компенсированы последующим нанесением слоя ПДА, который, согласно литературным данным, положительно влияет на механические свойства композитного материала [51].

Тем не менее, представляется интересным предложить и изучить более щадящий режим предобработки, чем плазменный, но также способствующий повышению однородности модификации поверхности наносимым затем слоем ПДА.

Одной из перспективных сред для проведения такой модификации представляется водный раствор пероксида водорода, насыщаемый углекислым газом под высоким давлением [52]. Известно, что эта среда характеризуется выраженной окислительной способностью, превосходящей таковую для исходного пероксида, за счет образования более сильного окислителя, пероксиугольной кислоты, по реакции



что уже нашло практическое применение при решении различных задач органического синтеза [52]. Приложенное высокое давление в сотни атмосфер обеспечивает проникновение водного раствора пероксиугольной кислоты вглубь даже самых мелких пор гидрофобного полимера, в результате чего их поверхность модифицируется однородно. При этом само по себе приложенное давление не влияет негативно на механические характеристики матрицы. Волокна полимера, формирующие матрицу, подвергаются лишь всестороннему сжатию, что не приводит к их разрушению, и после снятия нагрузки все существовавшие внутренние напряжения релаксируют. Также, в отличие от предобработки плазмой, эта технология может оказаться в большей степени применимой и удобной в промышленности. Действительно, промышленное оборудование для работ с высоким давлением, в том числе со сжатым диоксидом углерода, уже существует и не является слишком дорогим или сложным в эксплуатации [53]. Также необходимо подчеркнуть, что по завершении процедуры модификации пероксиугольная кислота, нестабильная при нормальном

давлении, спонтанно и полностью разлагается с образованием исходных пероксида водорода и диоксида углерода (1). Отсутствие необходимости нейтрализации кислоты по завершении процесса предобработки является технологически весьма выигрышным аспектом, поскольку исключает проблему утилизации отходов.

В настоящей статье мы анализируем перспективность предобработки полиолефиновых мембран Celgard в присутствии пероксиугольной кислоты (в автоклаве высокого давления, содержащем водный раствор пероксида водорода, насыщаемый диоксидом углерода) для повышения степени однородности последующей их модификации слоем ПДА, получаемым в рамках биомиметической реакции окислительной полимеризации допамина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали микропористый мембранный материал Celgard® 2325, который представляет собой трехслойную структуру ПП/ПЭ/ПП [1], и гидрохлорид допамина (Sigma-Aldrich, 99%). Следуя стандартной процедуре проведения реакции окислительной полимеризации допамина [15–23], использовали TRIZ-буфер (Trizma® Buffers) концентрацией 0.05 M, pH 8.5.

Пероксиугольную кислоту получали реакцией 30%-ного водного раствора пероксида водорода с диоксидом углерода (99.995%, Московский газоперерабатывающий завод).

Проницаемость и проводимость мембран анализировали, используя ацетилацетонат ванадия(III), далее обозначаемый V(acac)₃ (Sigma-Aldrich, 97%), а также гексафторфосфат тетрабутиламмония (ТБАФ, J&K Company).

Воду для приготовления растворов и тестирования смачиваемости получали с помощью системы Millipore Milli-Q Synthesis и всегда использовали свежеприготовленной.

Мембраны перед проведением экспериментов очищали ацетоном. ТБАФ очищали перекристаллизацией из изопропанола (90°C), остальные вещества дополнительной очистке не подвергали.

Методы

Процедура предобработки в пероксиугольной кислоте. Перед проведением обработки в автоклаве (материал крышки и стакана автоклава — нержавеющая сталь, материал рубашки автоклава — титан) образец подлежащей модификации исходной мембраны Celgard размером 2 см × 2 см помещали в изопропанол и выдерживали в нем в течение 1 ч. Это приводило к заполнению пор мембраны спиртом. Далее, данный образец мембраны, не удаляя спирт высушиванием, помещали в нижнюю часть автоклава

объемом 10 мл, заполненного 2.5 мл 30%-го раствора пероксида водорода и 2.5 мл воды качества Milli-Q. Таким образом, автоклав был заполнен водным раствором пероксида водорода наполовину, и именно в этот раствор оказывалась погруженной мембрана. Следы спирта в порах замещались компонентами раствора, в силу существенного различия в количествах, присутствием спирта в итоговом растворе и порах можно было пренебречь. Затем автоклав закрывали и при температуре 25°C заполняли жидким диоксидом углерода с помощью генератора давления #81-5.75-10 (High Pressure Equipment Co., США) до достижения в автоклаве давления 300 атм (что соответствовало плотности жидкого диоксида углерода 0.968 г/мл). Поскольку при таких параметрах плотность CO_2 оказывается несколько меньшей плотности водного раствора пероксида водорода и образующейся в ходе реакции (1) пероксиугольной кислоты, неполярная фаза CO_2 локализуется в верхней части автоклава. В то же время образец мембраны остается в нижней части автоклава, т.е. погруженным в полярную фазу (насыщенный CO_2 под высоким давлением водный раствор пероксида водорода с образующейся пероксиугольной кислотой [52]). Закрытый автоклав помещали в жидкостной термостат Lauda Eco Silver (Германия) при температуре 45°C и выдерживали при этой температуре 3 ч. При этом, при неизменной плотности, давление диоксида углерода в герметичном автоклаве составляло 470 атм (расчетные данные получены с помощью программы NIST Chemistry WebBook). Затем автоклав извлекали из термостата и проводили декомпрессию в течение примерно 1 мин. После декомпрессии автоклав открывали и извлекали из него преобразованную описанным способом мембрану.

Синтез слоя ПДА. Модифицируемую мембрану фиксировали между двумя вертикальными рамками, помещаемыми в реакционную смесь. Именно при таком положении мембраны реакция полимеризации допамина протекала равномерно и слой ПДА покрывал обе поверхности мембраны однородно. В противном случае, без использования рамок, мембрана всплывала на поверхность, и одна ее сторона оставалась немодифицированной, а на другой стороне модификация протекала неоднородно. Покрытие создавали по стандартной процедуре [15–23]. Для этого навеску допамина (0.019 г, 0.1 ммоль) растворяли в 5 мл метанола. Полученный раствор добавляли в резервуар с мембраной, мембрана пропитывалась раствором. Через 5 мин добавляли 5 мл TRIZ-буфера для инициирования реакции. Таким образом, концентрация мономера в реакционной смеси составляла 0.01 М. Полимеризацию проводили при активном перемешивании раствора в течение 24 ч при комнатной температуре. После этого полученные мембраны промывали водой, чтобы удалить не закрепившийся на них ПДА, и проводили исследования полученных образцов.

Измерения углов смачивания. Гидрофильность/гидрофобность поверхности образцов оценивали, измеряя динамику медленно (квазистатически) отступающего краевого угла испаряющейся при нормальных условиях капли воды с использованием установки “Фемтоскан Радиан” (Центр перспективных технологий, Россия). Измерения угла проводили с помощью открытой программы ImageJ и открытого плагина LBADSA для этой программы, предназначенного для измерения краевого угла на изображениях с помощью аппроксимации формы капли уравнением Юнга–Лапласа [54]. Исходный объем капель составлял около 10 мкл. Для проверки воспроизводимости результатов независимо тестировали три участка поверхности образца. Проводили нормировку на полное время испарения капли, после чего результаты трех измерений усредняли; при анализе и сопоставлении использовали полученные средние величины, а также определяли статистический разброс как стандартное отклонение от среднего арифметического.

Анализ ионного транспорта и селективности. Ионную проводимость измеряли, следуя стандартной процедуре [55], в 0.5 М растворе ТБАФ в ацетонитриле. Мембраны перед измерениями выдерживали в данном неводном электролите в течение не менее чем 3 ч. Использовали платиновые электроды (0.675 см²), между которыми зажимали образцы мембран с фиксированной нагрузкой, задаваемой пружинами. Измерения электрохимического импеданса проводили на приборе Autolab PGSTAT302N (Нидерланды) с амплитудой возмущающего сигнала 0.01 В по напряжению в диапазоне частот 80 кГц–1 Гц. Результаты измерений проводимости в неводном электролите коррелировали с литературными данными [9]. Проницаемость мембран по отношению к соединению ванадия измеряли, следуя процедуре, описанной в работе [56], также в неводном электролите с 0.5 М ТБАФ по стандартной диффузионной схеме [57, 58] при наличии градиента $V(\text{асас})_3$ с электрохимическим контролем количества прошедшего через мембрану электрохимически-активного компонента.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Визуализация поверхности образцов методом СЭМ была проведена в рамках оптимизированного описанного ранее подхода [59]. Перед исследованиями образцы фиксировали с помощью электропроводящего адгезива, наполненного дисперсным углеродным материалом, на поверхности алюминиевого столика и затем покрывали проводящим слоем металла (Pt/Pd) толщиной 20 нм с помощью магнетронного распыления [60]. СЭМ-изображения получали в микроскопе Hitachi SU8000 с автоэлектронным эмиссионным холодным катодом в режиме регистрации вторич-

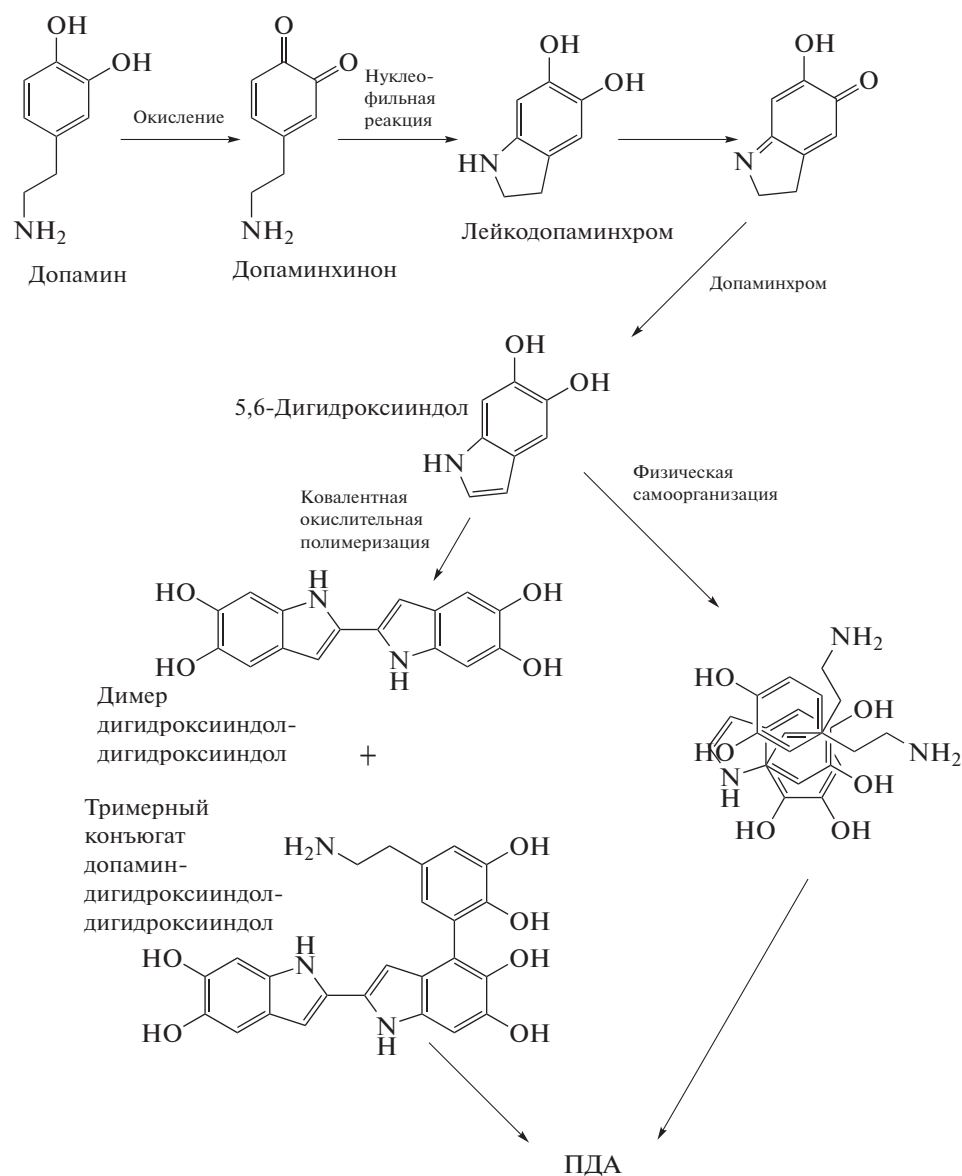
ных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 8–10 мм.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ). Исследования морфологии поверхности образцов методом АСМ проводили на приборе MultiMode SPM с контроллером Nanoscope-IIIa (Digital Instruments, США). Использовали кремниевые кантилеверы NCH (длина 125 мкм, типичный радиус кривизны кончика иглы менее 8 нм) производства Nanoworld Instruments, Швейцария. Запись изображений проводили одновременно как в режиме топографии по измерению сигнала обратной связи, поддерживающей фиксированную амплитуду колебаний кантилевера, так и в режиме измерения сдвига фаз между вынуждающей силой и установившимися колебаниями кантилевера. Второй тип сигнала традиционно более чув-

ствителен к мелким особенностям рельефа поверхности. АСМ-изображения были получены с плотностью записи информации 512×512 точек при частоте строчной развертки 1 Гц. Анализ и построение изображений проводили с использованием программ Nanoscope (Digital Instruments, США) и Femtoscan Online (Центр перспективных технологий, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно имеющимся литературным данным, процесс формирования слоя ПДА является сложным, многостадийным, включающим как химические реакции с увеличением молекулярной массы продуктов, так и их физическую самоорганизацию [15–23]. Один из основных имеющих место и детектируемых механизмов [61] показан на схеме, приведенной ниже.



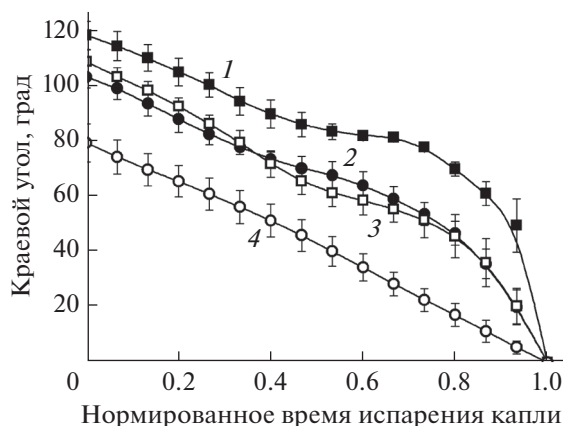


Рис. 1. Зависимости от времени квазистатически отступающего краевого угла испаряющихся капель воды на поверхностях образцов мембран Celgard: 1 – исходный образец, 2 – образец, предобработанный в присутствии пероксиугольной кислоты, 3 – образец, без предобработки, но покрытый слоем ПДА, 4 – образец, предобработанный в присутствии пероксиугольной кислоты и затем покрытый слоем ПДА. По оси абсцисс отложено нормированное время испарения капель (т.е. 1 соответствует времени полного испарения). Указан статистический разброс значений углов.

Таким образом, продукт окислительной полимеризации допамина, ПДА, следует рассматривать не как традиционно понимаемый полимер с фиксированным составом мономерных звеньев, а как сложный высокомолекулярный продукт, где между отдельными строительными блоками (различной природы) формируются как химические (ковалентные) связи, так и физические (образование ассоциатов) [61].

На рис. 1 представлены результаты сравнительного анализа смачиваемости водой поверхности различных образцов мембран. А именно: исходной мембраны Celgard (кривая 1), мембраны, обработанной пероксиугольной кислотой ($H_2O_2 + CO_2$) (2), мембраны, не подвергавшейся такой обработке, но покрытой слоем ПДА (3), и, наконец, мембраны, обработанной пероксиугольной кислотой и затем покрытой слоем ПДА (4). На рисунке показаны значения краевого угла для указанных четырех типов образцов в различные моменты испарения смачивающей капли воды, вплоть до полного ее высыхания. Статистический разброс в виде значений погрешностей величин углов, отложенных на графике, был определен по результатам трех независимых измерений для различных участков поверхности образцов. Соответственно, сами приведенные величины углов представляют собой результат усреднения по трем измерениям. На рис. 2 для наглядности показаны макрофотографии капель воды в выбранные моменты их испарения (0, 1/4, 1/2, 3/4 от полного времени высыхания), соответствующие графику рис. 1.

Физический смысл имеет сопоставление значений краевого угла для разных образцов на том или ином этапе испарения капли. Так, на графике рис. 1 видно, что для образца, экспонирован-

шегося под высоким давлением CO_2 в присутствии пероксиугольной кислоты, достигнута заметная гидрофилизация в сравнении с исходным образцом – угол смачивания водой его поверхности на всех этапах испарения капли оказывается меньше примерно на 20° .

Та же тенденция наглядно прослеживается на макрофотографиях капель воды, приведенных на рис. 2: видно, что капли в ряду изображений (б) лучше смачивают поверхность, чем капли в ряду изображений (а).

Одновременно контрольный эксперимент показал, что экспозиция матрицы Celgard в течение того же времени, но в водном растворе пероксида водорода той же концентрации (т.е. в отсутствие насыщающего водную фазу CO_2 под высоким давлением) приводит к существенно менее выраженной гидрофилизации поверхности: краевой угол на всех этапах испарения капли оказывается меньше лишь на единицы градусов. Это свидетельствует о большей окислительной способности пероксиугольной кислоты в сравнении с пероксидом водорода, что согласуется с литературными данными [52].

Также сравнительный анализ (см. рис. 1, 2) показывает, что если полимеризация допамина производится на поверхности образца без предобработки, то получаемый композит смачивается водой не слишком хорошо – примерно так же, как образец без ПДА, предобработанный в пероксиугольной кислоте. Начальный краевой угол составляет более 100° , что, впрочем, соответствует некоторым из представленных в литературе данных [49], характеризующихся, в целом, как обсуждалось во Введении, значительным разбросом.

Наилучшей смачиваемостью водой с наименьшими на всех этапах испарения капли значения-

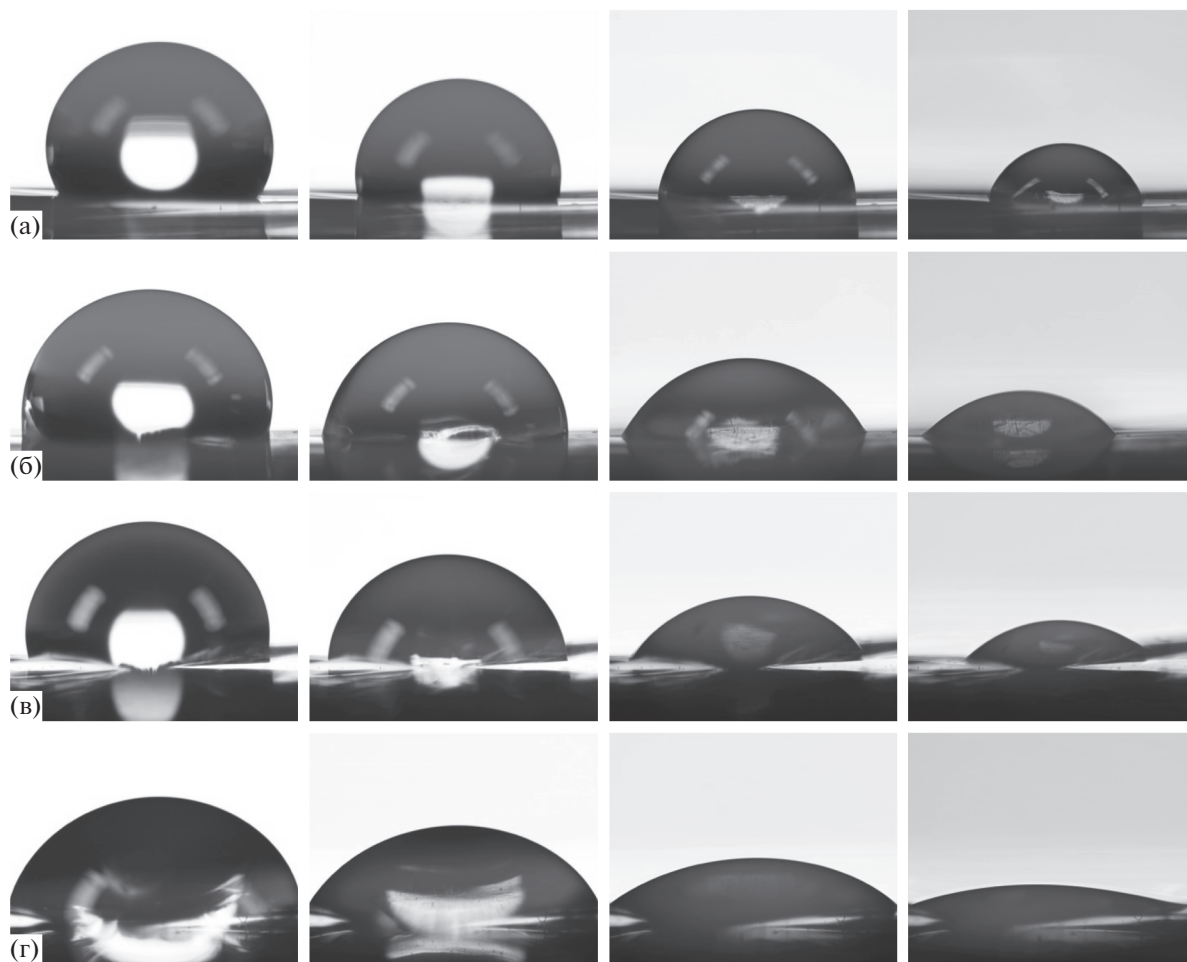


Рис. 2. Макрофотографии капель воды на разных этапах их испарения (слева направо – начальный момент, 1/4, 1/2, 3/4 от полного времени высыхания) на поверхностях образцов мембран Celgard. (а) Исходный образец, (б) образец, предобработанный в присутствии пероксиугольной кислоты, (в) образец без предобработки, но покрытый слоем ПДА, (г) образец, предобработанный в присутствии пероксиугольной кислоты и затем покрытый слоем ПДА. Начальный объем капель 10 мкл; размер кадров 2.9 мм × 3.7 мм.

ми краевого угла характеризуется образец мембраны, сначала обработанный в пероксиугольной кислоте и затем покрытый слоем ПДА. Для данного композита начальный краевой угол составляет около 80° (рис. 1), что также соответствует литературным данным [47]. Заметно меньшие углы смачивания на всех этапах эволюции испаряющейся капли наглядно прослеживаются в ряду изображений (г) в нижней части рис. 2.

Очевидно, что совокупность этих результатов наглядно показывает выигрешность процедуры предобработки мембраны в пероксиугольной кислоте, позволяющей достичь наибольшей гидрофильности получаемого в итоге композита при прочих равных фиксированных условиях и параметрах (концентрация мономера, температура, время полимеризации и др.).

С точки зрения потенциального использования получаемых композитов в качестве мембран

проточных батарей важными характеристиками являются их общая способность к ионному транспорту и селективность этого транспорта. При тестировании образцов мембран Celgard с нанесенным в идентичных условиях слоем ПДА, как подвергнутых предварительной обработке в присутствии пероксиугольной кислоты, так и без такой предобработки, было выявлено следующее (см. табл. 1). Общая ионная проводимость мембран обоих типов сопоставима и близка к проводимости исходной немодифицированной мембраны Celgard (около 6 мСм/см). В то же время проницаемость по ванадию (измерена для $V(\text{асас})_3$) заметно снижена для предобработанного образца. Это позволяет ожидать подавления кроссовера электрохимически активных соединений в реальных ячейках проточных батарей и, как следствие, улучшения характеристик ячеек в

Таблица 1. Ионная проводимость и проницаемость по ванадию мембран Celgard с нанесенным в идентичных условиях слоем ПДА с предобработкой и без предобработки подложки в присутствии пероксиугольной кислоты

Образец	Ионная проводимость, мСм/см	Проницаемость по V, см ² /мин
Мембрана Celgard без предобработки с нанесенным слоем ПДА	5.8	10.7E-05
Мембрана Celgard, предобработанная в пероксиугольной кислоте, с нанесенным слоем ПДА	6.1	5.9E-05

плане зарядовой и, в целом, энергетической эффективности.

Таким образом, предобработка в пероксиугольной кислоте при прочих равных условиях позволяет получать в итоге композиты с ПДА, характеризующиеся большей гидрофильностью (и, как следствие, бóльшим сродством к электролиту, представляющему собой сравнительно полярную фазу), высокой ионной проводимостью и улучшенной селективностью ионного транспорта.

Для выявления причин различия характеристик композитов Celgard + слой ПДА, получаемых с использованием и без использования пре-

добработки в присутствии пероксиугольной кислоты, была изучена морфология их поверхности. Наблюдения с помощью СЭМ показали, что предобработанный образец характеризуется большей закрытостью пор осажденным на поверхность слоем ПДА (рис. 3а). Действительно, в образце без предобработки (рис. 3б) видны остаточные поры, формирующие характерную текстуру образцов Celgard (их структура хорошо изучена, см., например, [1, 2]). Более того, наблюдаются трещиноподобные дефекты в ПДА-покрытии, способные стать центрами его деламинации при долговременных ресурсных испытаниях. На СЭМ-изображениях с бóльшим увеличением

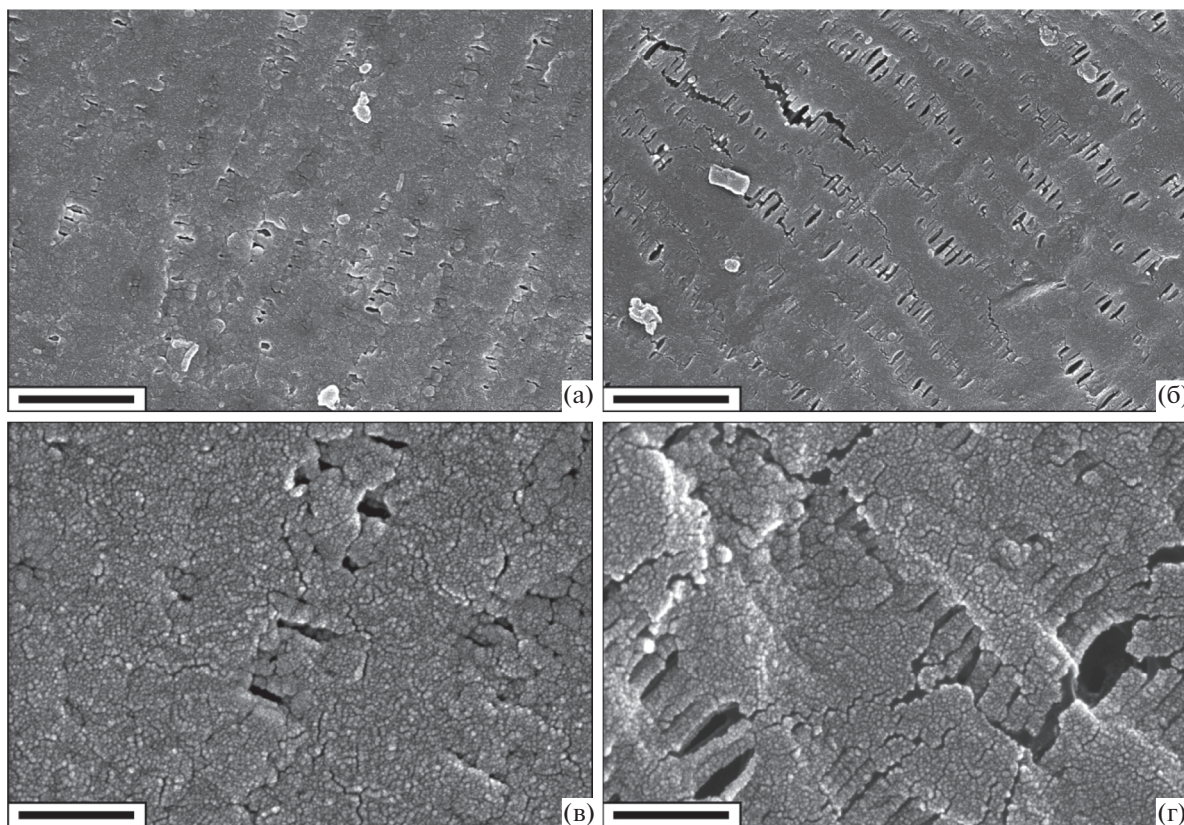


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхностей мембран Celgard с нанесенным в идентичных условиях слоем ПДА с предобработкой (а, в) и без предобработки (б, г) мембран в присутствии пероксиугольной кислоты. Увеличение: $\times 25000$ (а, б) и $\times 100000$ (в, г); размеры масштабной метки 1 мкм (а, б) и 250 нм (в, г).

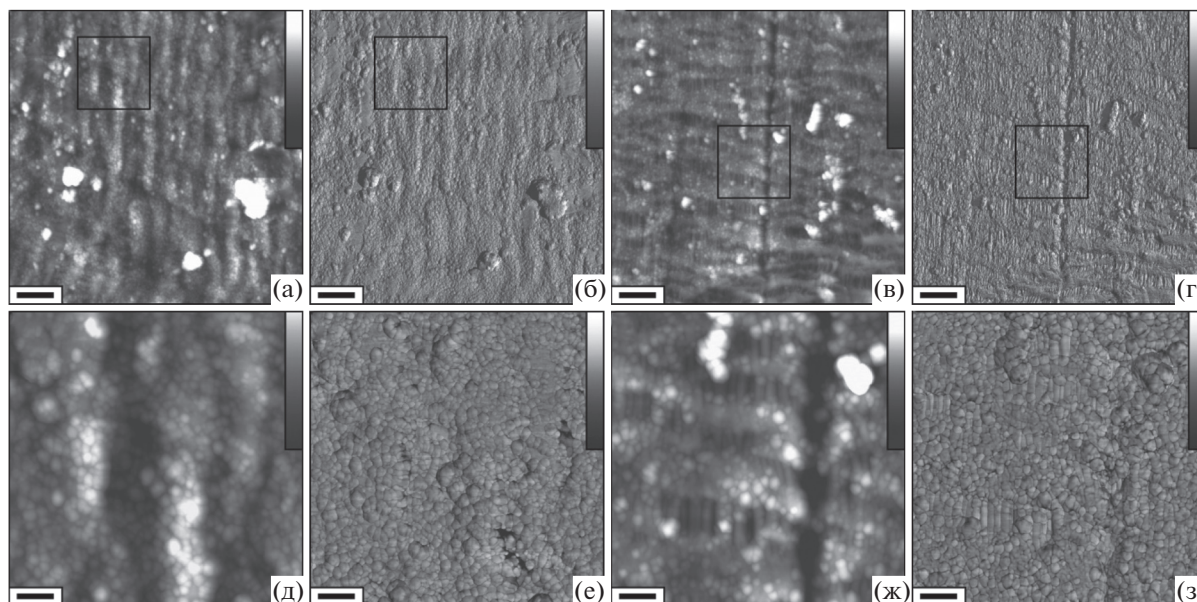


Рис. 4. АСМ-изображения поверхностей мембран Celgard с нанесенным в идентичных условиях слоем ПДА с предобработкой (а, б, д, е) и без предобработки (в, г, ж, з) мембран в присутствии пероксиугольной кислоты. Размеры области сканирования: $8\ \mu\text{м} \times 8\ \mu\text{м}$ (а–г) и $2\ \mu\text{м} \times 2\ \mu\text{м}$ (д–з). Приведены топографические изображения (а, в, д, ж) со шкалами высот 200 нм (а, в) и 100 нм (д, ж), а также соответствующие изображения, полученные в режиме сдвига фаз (б, г, е, з), со шкалой 50° . Квадратами на изображениях верхнего ряда показаны участки, отсканированные повторно с большим разрешением и представленные в нижнем ряду под соответствующими исходными изображениями. Размеры масштабной метки 1 мкм (а–г) и 250 нм (д–з).

(рис. 3в и 3г) видна сходная в обоих случаях микроразернистая структура поверхности слоя ПДА, явно отличная от структуры поверхности исходной пористой полиолефиновой мембраны [1, 2], однако морфология зерен может быть искажена нанесением пленки металла.

Для анализа морфологии диэлектрической поверхности композитов без напыления слоя металла была использована АСМ, которая выявила, в целом, те же закономерности (см. рис. 4). Образец, предобработанный в пероксиугольной кислоте (рис. 4, две первых колонки), также демонстрирует большую степень закрытости пор в матрице слоем ПДА. На АСМ-изображениях, полученных при сканировании с большим увеличением (нижний ряд изображений на рис. 4), также видна зернистая структура поверхности слоя ПДА. Эту зернистость уже, конечно, нельзя приписать влиянию пленки металла (отсутствующей), однако латеральный размер зерен может быть существенно завышен в силу известной проблемы конволюции геометрии иглы и геометрии поверхности на получаемых АСМ-изображениях [62].

По итогам наблюдений морфологии поверхности композитов с помощью СЭМ и АСМ можно сделать согласованный вывод, что предварительная обработка мембран Celgard в пероксиугольной кислоте позволяет нанести более

однородное зернистое ПДА-покрытие, в наибольшей степени, при прочих одинаковых условиях синтеза, закрывающее поры матрицы. Именно с этим можно связать детектируемую улучшенную смачиваемость таких мембран водой, а также достигаемую повышенную селективность ионного транспорта при сохранении высокой ионной проводимости. По-видимому, воздействие сравнительно сильного окислителя, каковым является пероксиугольная кислота, приводит к образованию якорных функциональных групп на поверхности модифицируемой матрицы, обеспечивающих фиксацию растущего слоя ПДА, в том числе, из-за приложенного высокого давления, в глубоких и мелких порах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложенная нами процедура предварительной обработки полиолефиновых мембран Celgard в присутствии пероксиугольной кислоты (в реакторе высокого давления, содержащем водный раствор пероксида водорода, насыщаемый диоксидом углерода) действительно оказывает положительное влияние на характеристики композитов, получаемых последующим нанесением слоя ПДА. В сравнении с образцами мембран, не подвергавшихся такой предобработке, при тождественных условиях синтеза слоя ПДА удается достичь более высокого сродства

получаемых композитов к полярным жидким средам (в частности, к воде, моделирующей растворы электролитов). При этом, сохранив высокую ионную проводимость мембран, можно уменьшить эффективный диаметр пор и за счет этого повысить селективность ионного транспорта. Можно ожидать высокой производительности ячеек проточных батарей с разработанными мембранами за счет подавления эффектов кроссовера электрохимически активных компонентов через такой композитный сепаратор.

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 16-13-10338).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arora P., Zhang Z. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4419.
2. Sarada T., Sawyer L.C., Ostler M.I. // J. Membr. Sci. 1983. V. 15. P. 97.
3. Skyllas-Kazacos M., Chakrabarti M.H., Hajimolana S.A., Mjalli F.S., Saleem M. // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158. P. R55.
4. Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., Ross P.N., Gostick J.T., Liu Q. // J. Appl. Electrochem. 2011. V. 41. P. 1137.
5. Leung P., Li X., de León C.P., Berlouis L., Low C.T.J., Walsh F.C. // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 10125.
6. Alotto P., Guarnieri M., Moro F. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2014. V. 29. P. 325.
7. Soloveichik G.L. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 11533.
8. Shin S.-H., Yun S.-H., Moon S.-H. // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 9095.
9. Hudak N.S., Small L.J., Pratt H.D., Anderson T.M. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. P. A2188.
10. Li C., Ward A.L., Doris S.E., Pascal T.A., Prendergast D., Helms B.A. // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 5724.
11. Bang H.S., Kim D., Hwang S.S., Won J. // J. Membr. Sci. 2016. V. 514. P. 186.
12. Cho E., Won J. // J. Power Sources. 2016. V. 335. P. 12.
13. Gong S.-J., Kim D., Cho E., Hwang S.S., Won J. // Chemistry Select. 2017. V. 2. P. 1843.
14. Lee H., Dellatore S.M., Miller W.M., Messersmith P.B. // Science. 2007. V. 318. P. 426.
15. Dreyer D.R., Miller D.J., Freeman B.D., Paul D.R., Bielawski C.W. // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 3796.
16. Liu Y., Ai K., Lu L. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 5057.
17. Barclay T.G., Hegab H.M., Clarke S.R., Ginic-Markovic M. // Adv. Mater. Interf. 2017. V. 4. P. 1601192.
18. Ryu J.H., Messersmith P.B., Lee H. // ACS Appl. Mater. Interf. 2018. V. 10. P. 7523.
19. Son E.J., Kim J.H., Kim K., Park C.B. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 11179.
20. Jeong Y.K., Park S.H., Choi J.W. // ACS Appl. Mater. Interf. 2018. V. 10. P. 7562.
21. Yang H.-C., Luo J., Lv Y., Shen P., Xu Z.-K. // J. Membr. Sci. 2015. V. 483. P. 42.
22. Yang H.-C., Hou J., Chen V., Xu Z.-K. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 9716.
23. Yang H.-C., Waldman R.Z., Wu M.-B., Hou J., Chen L., Darling S.B., Xu Z.-K. // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. P. 1705327.
24. Lee H.J., Kim H. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. P. A1675.
25. Yin X.-n., Wang J., Zhou J.-j., Li L. // Chinese J. Polym. Sci. 2015. V. 33. P. 1721.
26. Wang J., Bai H., Zhang H., Zhao L., Chen H., Li Y. // Electrochim. Acta. 2015. V. 152. P. 443.
27. Zhang H., He Y., Zhang J., Ma L., Li Y., Wang J. // J. Membr. Sci. 2016. V. 505. P. 108.
28. Zhang B., Cao Y., Jiang S., Li Z., He G., Wu H. // J. Membr. Sci. 2016. V. 518. P. 243.
29. Kang S.M., Ryou M.-H., Choi J.W., Lee H. // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 3481.
30. Dai J., Shi C., Li C., Shen X., Peng L., Wu D., Sun D., Zhang P., Zhao J. // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 3252.
31. Luo Z., Gong Y., Liao X., Pan Y., Zhang H. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 13618.
32. Pi J.-K., Wu G.-P., Yang H.-C., Arges C.G., Xu Z.-K. // ACS Appl. Mater. Interf. 2017. V. 9. P. 21971.
33. Yu L., Lin F., Xiao W., Luo D., Xi J. // J. Membr. Sci. 2018. V. 549. P. 411.
34. Sureshkumar M., Lee P.-N., Lee C.-K. // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 5127.
35. Xu Q., Kong Q., Liu Z., Zhang J., Wang X., Liu R., Yue L., Cui G. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 7845.
36. Xi J., Dai W., Yu L. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 33400.
37. Zhang Z., Zhang Z., Li J., Lai Y. // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. P. 1709.
38. Shi C., Dai J., Huang S., Li C., Shen X., Zhang P., Wu D., Sun D., Zhao J. // J. Membr. Sci. 2016. V. 518. P. 168.
39. Shi C., Dai J., Li C., Shen X., Peng L., Zhang P., Wu D., Sun D., Zhao J. // Polymers. 2017. V. 9. P. 159.
40. Wei Q., Zhang F., Li J., Li B., Zhao C. // Polym. Chem. 2010. V. 1. P. 1430.
41. Jiang J., Zhu L., Zhu L., Zhu B., Xu Y. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 14180.
42. Ryou M.-H., Lee Y.M., Park J.-K., Choi J.W. // Adv. Mater. 2011. V. 23. P. 3066.
43. Oh K.-H., Choo M.-J., Lee H., Park K.H., Park J.-K., Choi J.W. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 14484.
44. Lee Y., Ryou M.-H., Seo M., Choi J.W., Lee Y.M. // Electrochim. Acta. 2013. V. 113. P. 433.
45. Xie M., Wang J., Wang X., Yin M., Wang C., Chao D., Liu X. // Macromol. Res. 2016. V. 24. P. 965.
46. Ma H., Gao P., Zhang Y., Fan D., Li G., Du B., Wei Q. // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 25291.
47. Cao C., Tan L., Liu W., Ma J., Li L. // J. Power Sources. 2014. V. 248. P. 224.
48. Wang D., Zhao Z., Yu L., Zhang K., Na H., Ying S., Xu D., Zhang G. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 40543.

49. *Chao C.-Y., Feng Y.-F., Hua K., Li H., Wu L.-J., Zhou Y.-S., Dong Z.-W.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. P. 46478.
50. *Fang L.-F., Shi J.-L., Jiang J.-H., Li H., Zhu B.-K., Zhu L.-P.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 22501.
51. *Thakur V.K., Vennerberg D., Kessler M.R.* // *ACS Appl. Mater. Interf.* 2014. V. 6. P. 9349.
52. *Pigaleva M.A., Elmanovich I.V., Kononevich Y.N., Gallyamov M.O., Muzafarov A.M.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 103573.
53. *Зефи́ров В.В., Любимцев Н.А., Стаханов А.И., Эльманович И.В., Кондратенко М.С., Галлямов М.О.* // Территория “НЕФТЕГАЗ”. 2018. Вып. 4. С. 38.
54. *Stalder A.F., Melchior T., Müller M., Sage D., Blu T., Unser M.* // *Colloids Surf. A.* 2010. V. 364 P. 72.
55. *Halim J., Büchi F.N., Haas O., Stamm M., Scherer G.G.* // *Electrochim. Acta.* 1994. V. 39. P. 1303.
56. *Karpushkin E.A., Gvozdk N.A., Levitskiya O.A., Sergeyev V.G., Magdesieva T.V.* // *Colloid Polym. Sci.* (в печати).
57. *Sizov V.E., Kondratenko M.S., Gallyamov M.O.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. P. 46262.
58. *Sizov V.E., Kondratenko M.S., Gallyamov M.O., Stevenson K.J.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2018. V. 137. P. 111.
59. *Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П.* // *Успехи химии.* 2013. Т. 82. С. 648.
60. *Кашин А.С., Анаников В.П.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. С. 2551.
61. *Hong S., Na Y.S., Choi S., Song I.T., Kim W.Y., Lee H.* // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. P. 4711.
62. *Андреева А.С., Галлямов М.О., Пышкина О.А., Сергеев В.Г., Яминский И.В.* // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. С. 2062.