= ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ =

УДК 544.72

ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МАТРИЦ CELGARD, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ РАСТВОРОВ АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА И. В. Эльманович^{1,2}, В. В. Зефиров^{1,2,*}, В. Е. Сизов¹, М. С. Кондратенко¹, М. О. Галлямов^{1,2}

Представлено акалемиком РАН А.Р. Хохловым 11.10.2018 г.

Поступило 19.10.2018 г.

Продемонстрирован метод получения полимер-неорганического композитного материала на основе полимерной матрицы Celgard с помощью внедрения в структуру полимера наночастиц кремнезёмной фазы с аминогруппами путём импрегнации пористой структуры растворами аминосиланового прекурсора в сверхкритическом CO₂. Присутствие наночастиц неорганической фазы позволило существенно повысить гидрофильность материала, а благодаря абсолютной смачивающей способности сверхкритического CO₂ удалось достичь равномерного распределения частиц в порах мембраны. Растущие в порах мембраны частицы позволили сократить размер этих пор, что открывает пути к регулированию селективности ионного транспорта.

Ключевые слова: Celgard, кремнезёмный наполнитель, высокодисперсные частицы, сверхкритический диоксид углерода, аминопропилтриэтоксисилан.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524854451-456

В последние годы, в том числе в связи с развитием альтернативной энергетики, стабильный исследовательский интерес вызывает создание и улучшение новых перспективных классов химических источников тока (ХИТ), в частности проточных ванадиевых батарей [1–3]. Одной из основных проблем, препятствующих их широкому внедрению, являются невысокие функциональные характеристики сепаратора — мембраны, обеспечивающей протонную проводимость и при этом ограничивающей кроссовер ионов ванадия [4]. Часто в качестве таких сепараторов используют мембраны на основе перфторированных сульфокислот, в частности Нафион (Nafion) и его аналоги [5]. Подобные мембраны отличаются высокой ценой.

Существует и другой класс сепараторов — пористые мембраны, работающие по принципу селективности ионов по размерам [6]. Для реализации подобного механизма селективности ионного транспорта можно взять за основу пористую полиолефиновую мембрану Celgard, отличающуюся низкой стоимостью и хорошей химической стабильностью. Тем не менее прямому применению данной мембраны в качестве сепаратора в проточных ванадиевых батареях мешают, во-первых, её исходная гидрофобность (невозможность протопить поры водным электролитом), а во-вторых, недостаточно малый начальный размер пор, что не позволит обеспечить требуемую селективность по ионам ванадия [7–9].

В нашем сообщении предлагается способ внедрения в структуру полиолефинового сепаратора Celgard гидрофильных высокодисперсных частиц SiO₂, содержащих аминогруппы. Это должно позволить повысить гидрофильность мембраны, т.е. её способность смачиваться водным электролитом. Кроме того, изменяя количество SiO_2 в мембране, можно уменьшать и оптимизировать размер пор для обеспечения искомой селективности ионного транспорта [10, 11]. При этом принципиальная новизна подхода состоит в том, что внедрение частиц SiO₂ предлагается проводить с помощью раствора аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) в сверхкритическом (СК) диоксиде углерода и последующей конденсации АПТЭС в порах мембраны. Благодаря уникальным свойствам среды СК СО2, а именно её абсолютной смачивающей способности и отсутствию других эффектов, вызванных поверхностным натяжением (в частности, устраняется деструктивное

¹ Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова

²Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук, Москва

^{*}E-mail: vv.zefirov@physics.msu.ru

воздействие капиллярных сил на пористый композит с включениями), подобный подход должен обеспечить исключительную равномерность распределения частиц SiO₂ по всей толщине мембраны, что, как ожидается, позволит повысить гидрофильность и селективность материала. Отчасти сходная схема экспериментов ранее использована в работе [12], где проводили синтез полипиррола из мономера в матрице микропористого полиэтилена, однако для силановых прекурсоров неорганических включений в полимерной матрице данный подход пока реализован не был.

Модифицированные мембраны получали по следующей схеме. Сначала образец пористой коммерческой мембраны Celgard 2325, представляющей собой трёхслойную ПП/ПЭ/ПП структуру (размером 2 на 4 см), помещали в изопропиловый спирт и выдерживали в нём на протяжении часа, что приводило к начальному протоплению пор мембраны спиртом. Затем образец помещали в реактор высокого давления, заполненный 30%-й перекисью водорода H₂O₂ на половину своего объёма (10 мл). Далее реактор закрывали и нагнетали в него 300 атм СО2 при 25 °С. После чего реактор помещали в термостат при температуре 40 °С (при этом давление в нём достигало 425 атм) и экспонировали в таких условиях в течение 3 ч. При высоком давлении СО₂, насыщающего раствор H2O2, в реакторе образуется пероксиугольная кислота H₂CO₄, способная частично окислить полимерные цепи на стенках пор матрицы. В результате такой предобработки повышается гидрофильность материала, что необходимо для формирования якорных групп в пористой структуре и лучшего удерживания формируемой впоследствии кремнезёмной фазы в композите. Более детально данная процедура предобработки обсуждена в статье [13].

Для формирования частиц включений предобработанную мембрану непосредственно после процедуры предобработки помещали в реактор высокого давления вместе с 100 или 300 мг АПТЭС. Реактор закрывали и нагнетали в него 300 атм CO_2 при 25 °C. После чего реактор помещали в термостат при температуре 45 °C и экспонировали в течение 3 ч. В этих условиях формируемый раствор АПТЭС в СК CO_2 однородно пропитывает пористую матрицу. При этом в порах мембраны за счёт остаточных количеств водного раствора перекиси водорода и наличия функциональных групп, сформированных в порах во время процедуры предобработки, проходил гидролиз и конденсация АПТЭС с формированием частиц кремнезёма. В результате для указанных разных концентраций раствора прекурсора в СК CO₂ получили соответственно образцы двух типов, отмеченные ниже как m100 и m101.

Исследование морфологии полученных типов образцов проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа Carl Zeiss LEO 912 AB OMEGA (Германия) с ускоряющим напряжением 100 кВ и сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 40 (Германия) с ускоряющим напряжением 10 кВ. Экспериментальные изображения представлены на рис. 1 и 2 соответственно. На изо-



Рис. 1. ПЭМ-изображения ультратонких срезов образцов типа m100 (а) и m101 (б), полученных с помощью ультрамикротома. Здесь и на рис. 2 справа и слева для образцов каждого типа приведены изображения разного масштаба.



Рис. 2. СЭМ-изображения свежих сколов образцов типа m100 (а) и m101 (б), полученных с помощью разлома в жидком азоте.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 4 2019

бражениях, полученных с помощью просвечиваюшего микроскопа (рис. 1), видно, что в обоих случаях в порах мембраны действительно наблюдается формирование наночастиц SiO₂, причём при трёхкратном увеличении концентрации прекурсора в растворе в СК СО₂ количество наночастиц SiO₂ в структуре мембраны заметно возрастает. Таким образом, количеством неорганической фазы в композите можно легко управлять. Кроме того, можно отметить структурированность расположения наночастиц и их агломератов, повторяющую хорошо известную из литературы структуру пор исходной мембраны Celgard [14]. На изображениях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 2) также можно наблюдать наночастицы SiO₂ в структуре материала, при этом их концентрация в образцах типа m101 также заметно выше, чем в образцах типа m100.

Для идентификации внедрённых в структуру мембраны наночастиц SiO₂ с помощью спектрометра Nexus Thermo Nicolet (США) получены ИКспектры в области 650–4000 см⁻¹. Каждый спектр

получен усреднением 32 независимых измерений с разрешением 0.5 см⁻¹. На рис. 3 представлены полученные спектры для образцов типа m100 и m101, а также для немодифицированного образца мембраны. Как можно видеть, в спектрах образцов типа m100 и m101 в области 1000-1100 см⁻¹ появляются пики, относящиеся к деформационным и валентным колебаниям Si-OR-групп. При этом интенсивность этих пиков для образца типа m101 значительно выше, чем для образца типа m100, что косвенно подтверждает увеличение количества наночастиц SiO₂ и согласуется с результатами микроскопии. Кроме того, для образцов типов m100 и m101 можно идентифицировать пики в области 1550 и 1650 см⁻¹, соответствующие деформационным колебаниям NH₂-групп. Наличие этих групп в структуре полученного материала связано с их присутствием в аминосилановом прекурсоре наночастиц SiO₂, использованном при синтезе.

Кроме того, для демонстрации изменения гидрофильных/гидрофобных свойств материала проведены измерения краевого угла смачивания поверх-



Рис. 3. ИК-спектры, полученные для образцов модифицированных внедрением неорганической фазы мембран Celgard m100 и m101, а также исходной немодифицированной мембраны Celgard. Слева приведены обзорные спектры, справа показаны участки спектров от 500 до 1700 см⁻¹, на которых видны существенные различия между образцами.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 4 2019

ности квазистатически высыхающей каплей воды как для образцов типа m100 и m101, так и для исходного немодифицированного образца мембраны. Измерения квазистатически отступающего краевого угла проводили с помощью открытой программы ImageJ (National Institutes of Health, США) и открытого плагина LBADSA для этой программы, предназначенного для измерения краевого угла на изображениях с помощью аппроксимации формы капли уравнением Юнга—Лапласа [15]. Исходный объём капель составлял около 10 мкл.

Для проверки воспроизводимости результатов независимо тестировали три участка поверхности образца, затем проводили нормировку на полное время испарения капли, после чего результаты трёх измерений усредняли. Полученные результаты представлены на рис. 4 в форме графика зависимости угла от времени высыхания капли (рис. 4, слева) и изображений капель на разных подложках в фиксированные моменты времени, нормированного на полное время высыхания капли (рис. 4, справа). Показанный статистический разброс на графиках, полученный по результатам усреднения, определяется стандартным отклонением среднего арифметического. Начальный краевой угол немодифицированной мембраны составляет 120°, в то время как для обеих модифицированных мембран это значение равно 80°, а для предобработанной в пероксиугольной кислоте мембраны этот угол составляет 102°,

что свидетельствует о повысившейся гидрофильности образца после предобработки (подробнее изменение гидрофильных свойств мембраны после предобработки в насыщенной диоксидом углерода перекиси водорода описано в работе [13]). Как можно видеть, гидрофильность материала после формирования полимер-неорганического композита весьма выраженно увеличилась: на протяжении всего процесса испарения капли значения краевых углов для модифицированной поверхности на 40°-50° меньше, чем для исходной.

Таким образом, предложенная процедура действительно позволяет выраженно усилить гидрофильность исходно гидрофобной полимерной матрицы. Различия же гидрофильных свойств образцов m100 и m101 являются несущественными: графики совпадают в пределах статистического разброса. Очевидно, для смачивания внешней поверхности мембраны водой важен факт присутствия кремнезёмной фазы в порах, а её количество играет меньшую роль.

Таким образом, в данной работе успешно продемонстрирован метод получения полимер-неорганического композитного материала на основе полимерной матрицы Celgard с помощью внедрения в структуру полимера наночастиц кремнезёмной фазы с аминогруппами путём импрегнации пористой структуры растворами аминосиланового прекурсора в СК СО₂. Присутствие наночастиц неор-



Рис. 4. Слева: зависимость квазистатически отступающего краевого угла смачивания для высыхающих капель воды на поверхностях, модифицированных внедрением неорганической фазы мембран Celgard m100 и m101, а также исходной немодифицированной мембраны Celgard и мембраны Celgard, предобработанной в среде $CO_2 + H_2O_2$. Справа: макрофотографии капель воды (начальный объем 10 мкл, размер кадра 2,9 × 3,7 мм), соответствующие графику слева, на различных этапах высыхания (начальный, 1/4, 1/2, 3/4 от полного времени высыхания) на поверхностях образцов мембран Celgard: исходного (а) образца после предобработки в присутствии перокисугольной кислоты (б), m100 (в), m101 (г).

ганической фазы позволило существенно повысить гидрофильность материала, а благодаря абсолютной смачивающей способности СК СО₂ удалось достичь равномерного распределения частиц в порах мембраны. Кроме того, растущие в порах мембраны частицы позволили сократить размер этих пор, что открывает пути к регулированию селективности ионного транспорта. Подобные композиты могут быть интересны как для проточных батарей, так и иных перспективных классов ХИТ.

Источник финансирования. Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 16–13–10338).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Leung P., Xiaohong L., Ponce de Leo'n C., Berlouis L., Low J., Walsh F. Progress in Redox Flow Batteries, Remaining Challenges and their Applications in Energy Storage // RSC Adv. 2012. V. 2. № 27. P. 10125– 10156. DOI: 10.1039/c2ra21342g.
- Skyllas-Kazacos M., Chakrabarti M., Hajimolana S., Mjalli F., Saleem M. Progress in Flow Battery Research and Development // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158. № 8. P. R55–R79. DOI: 10.1149/1.3599565.
- Winsberg J., Hagemann T., Janoschka T., Hager M., Schubert U. Redox-Flow Batteries: From Metals to Organic Redox-Active Materials // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 3. P. 686–711. DOI: 10.1002/ anie.201604925.
- Mohammadi T., Skyllas-Kazacos M. Characterisation of Novel Composite Membrane for Redox Flow Battery Applications // J. Memb. Sci. 1995. V. 98. № 1/2. P. 77–87. DOI: 10.1016/0376-7388(94)00178-2.
- Wei X., Li B., Wang W. Porous Polymeric Composite Separators for Redox Flow Batteries // Polym. Rev. 2015. V. 55. № 2. P. 247–272. DOI: 10.1080/ 15583724.2015.1011276.
- Oriji G., Katayama Y., Miura T. Investigations on V(IV)/V(V) and V(II)/V(III) Redox Reactions by Various Electrochemical Methods // J. Power Sources. 2005. V. 139. № 1/2. P. 321–324. DOI: 10.1016/j. jpowsour.2004.03.008.
- Doan T.N.L., Hoang T.K.A., Chen P. Recent Development of Polymer Membranes as Separators for All-Vanadium Redox Flow Batteries // RSC Adv. 2015.

V. 5. № 89. P. 72805-72815. DOI: 10.1039/ C5RA05914C.

- Zhang H., Zhang H., Li H., Mai Z., Zhang J. Nanofiltration (NF) Membranes: the Next Generation Separators for All Vanadium Redox Flow Batteries (VRBs). Chem. Soc. Rev. 2011. P. 1676–1679. DOI: 10.1039/ c1ee01117k.
- Lu W., Yuan Z., Zhao Y., Zhang H., Zhang H., Li X. Porous Membranes in Secondary Battery Technologies // Chem. Soc. Rev. Roy. Soc. Chem. 2017. V. 46. № 8. P. 2199–2236. DOI: 10.1039/c6cs00823b.
- Zhang H., Zhang H., Li X., Mai Z., Wei W. Silica Modified Nanofiltration Membranes with Improved Selectivity for Redox Flow Battery Application // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 4. P. 6299–6303. DOI: 10.1039/c1ee02571f.
- Wei X., Nie Z., Luo Q., Li B., Chen B., Simmons K., Sprenkle V., Wang W. Nanoporous Polytetrafl Uoroethylene/Silica Composite Separator as a High-Performance All-Vanadium Redox Flow Battery Membrane // Adv. Energy Mater. 2013. V. 3. № 9. P. 1215– 1220. DOI: 10.1002/aenm.201201112.
- Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Николаев А.Ю., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Букалов С.С., Магдануров Г.И., Волков В.В., Штыкова Э.В., Дембо К.А., Ельяшевич Г.К. Структура композитов, полученных формированием полипиррола в сверхкритическом СО₂ на микропористом полиэтилене // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2006. Т. 48. № 8. С. 1431–1447.
- Гвоздик Н.А., Зефиров В.В., Эльманович И.В., Карпушкин Е.А., Стивенсон К.Д., Сергеев В.Г., Галлямов М.О. Предобработка матриц Celgard с помощью пероксиугольной кислоты для последующего нанесения слоя полидопамина // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 1. С. 31–41. DOI: 10.1134/ S0023291219010063.
- 14. Sarada T., Sawyer L.C. Three Dimensional Structure of Celgard ®* // Microporous Membranes. 1983.
 V. 15. P. 97–113. DOI: 10.1016/S0376-7388(00) 81364-2.
- Stalder A.F., Melchior T., Müller M., Sage D., Blu T., Unser M. Low-Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis for Surface Tension and Contact Angle Measurements of Sessile Drops // Colloids Surfaces. A. Physicochem. Eng. Asp. 2010. V. 364. № 1–3. P. 72–81. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.04.040.

POLYMER-INORGANIC COMPOSITES BASED ON CELGARD MATRICES OBTAINED USING SOLUTIONS OF (AMINOPROPYL) TRIETHOXYSILANE IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE I. V. Elmanovich^{1,2}, V. V. Zefirov^{1,2}, V. E. Sizov¹, M. S. Kondratenko¹, M. O. Gallyamov^{1,2}

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation ²Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS A.R. Khokhlov October 11, 2018

Received October 19, 2018

A method has been developed for the fabrication of a polymer-inorganic composite material based on the Celgard polymer matrix by means of the introduction of silica nanoparticles with amino groups into the polymer structure through impregnation of porous structure with solutions of the aminosilane precursor in supercritical CO_2 . The presence of inorganic nanoparticles made it possible to noticeably enhance the hydrophilicity of the material, and the absolute wetting ability of supercritical CO_2 was favorable for uniform particle distribution in membrane pores. The particles growing in membrane pores allowed one to reduce the pore size, which opens ways to control ion-transport selectivity.

Keywords: Celgard, silica filler, highly dispersed particles, supercritical carbon dioxide, (aminopropyl)triethoxysilane.