Получено: 23.10.2023 г. | Принято: 30.10.2023 г. | DOI: https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.7-8.416.425
Научная статья

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН С АСИММЕТРИЕЙ ПРОВОДИМОСТИ МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Л.И.Кравец[1], к.т.н., ст. науч. сотр., *ORCID: 0000-0001-8468-4259* / ***kravets@jinr.ru***
В.А.Алтынов[1], к.ф.-м.н., науч. сотр., *ORCID: 0000-0001-6247-8884*
Р.В.Гайнутдинов[2], к.ф.-м.н., ст. науч. сотр., *ORCID: 0000-0002-5384-4026*
Е.В.Шестериков[3, 4], к.т.н., ст. науч. сотр., *ORCID: 0000-0003-4844-8376*
И.В.Кулинич[3, 4], ст. науч. сотр., *ORCID: 0009-0001-0768-3495*
С.И.Твердохлебов[5], к.ф.-м.н., доц., *ORCID: 0000-0002-2242-6358*

Аннотация. Проведено исследование поверхностных и электрохимических свойств трековой мембраны из полиэтилентерефталата, на одну из сторон которой методом плазмохимического осаждения из газовой фазы смеси силана и закиси азота наносили наноразмерные покрытия из диоксида кремния. Показано, что осаждение слоя диоксида кремния на поверхность мембраны приводит к созданию композиционных мембран, обладающих в растворах электролитов асимметрией проводимости.

Ключевые слова: полиэтилентерефталатная трековая мембрана, модифицирование, плазмохимическое осаждение из газовой фазы, диоксид кремния, композиционные мембраны, асимметрия проводимости

Для цитирования: Л.И. Кравец, В.А. Алтынов, Р.В. Гайнутдинов, Е.В. Шестериков, И.В. Кулинич, С.И. Твердохлебов. Формирование композиционных мембран с асимметрией проводимости методом плазмохимического осаждения наночастиц диоксида кремния. НАНОИНДУСТРИЯ. 2023. Т. 16, № 7–8. С. 416–425. https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.7-8.416.425

Received: 23.10.2023 | Accepted: 30.10.2023 | DOI: https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.7-8.416.425
Original paper

FORMATION OF COMPOSITE MEMBRANES WITH ASYMMETRY OF CONDUCTIVITY BY PLASMA CHEMICAL DEPOSITION OF SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES

L.I.Kravets[1], Cand. of Sci. (Tech), Senior Researcher, *ORCID: 0000-0001-8468-4259* / ***kravets@jinr.ru***
V.A.Altynov[1], Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Researcher, *ORCID: 0000-0001-6247-8884*

1 Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н.Флерова, Дубна, Россия / Joint Institute for Nuclear Research, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Dubna, Russia
2 Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова, Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия / A.V.Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Research Centre "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, Russia
3 ФГБОУ ВО "Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники", Томск, Россия / Federal State-Funded Institution of Higher Education Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia
4 ФГБОУН "Институт оптики атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН", Томск, Россия / V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics of Siberian Branch of the RAS (IAO SB RAS)
5 Томский политехнический университет, Томск, Россия / Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

R.V.Gainutdinov[2], Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Senior Researcher, *ORCID: 0000-0002-5384-4026*
E.V.Shesterikov[3, 4], Cand. of Sci. (Tech), Senior Researcher, *ORCID: 0000-0003-4844-8376*
I.V.Kulinich[3, 4], Senior Researcher, *ORCID: 0009-0001-0768-3495*
S.I.Tverdokhlebov[5], Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Docent, *ORCID: 0000-0002-2242-6358*

Abstract. The surface and electrochemical properties of a poly(ethylene terephthalate) track-etched membrane, one side of which was coated with nanoscale silicon dioxide coating by plasma chemical deposition from the gas phase of the silane and nitrous oxide mixture, have been investigated. It is shown that the deposition of the silicon dioxide layer on the membrane surface leads to the creation of composite membranes that exhibit in electrolyte solutions conductance asymmetry.

Keywords: poly (ethylene terephthalate) track-etched membrane, modification, plasma chemical deposition from the gas phase, silicon dioxide, composite membranes, conductance asymmetry

For citation: L.I. Kravets, V.A. Altynov, R.V. Gainutdinov, E.V. Shesterikov, I.V. Kulinich, S.I. Tverdokhlebov. Formation of composite membranes with asymmetry of conductivity by plasma chemical deposition of silicon dioxide nanoparticles. NANOINDUSTRY. 2023. V. 16, no. 7–8. PP. 416–425. https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.7-8.416.425.

ВВЕДЕНИЕ

В публикациях последних лет неоднократно рассматривались вопросы, связанные с массопереносом под действием электрического тока в трековых мембранах (ТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Технология изготовления таких мембран позволяет получать в исходных ПЭТФ-пленках (толщиной, как правило, от 10 до 23 мкм) поры цилиндрической формы [1]. Это дает уникальную возможность для их использования в качестве модельных систем при теоретическом описании процессов массопереноса через ионообменные мембраны, то есть такие мембраны, на поверхности которых находятся фиксированные функциональные группы. В ряде работ исследовали электротранспортные свойства ТМ, модифицированных методом плазмохимической полимеризации, в процессе которой на поверхности происходило осаждение тонкой полупроницаемой пленки полимера. Так, в работе [2] были исследованы свойства ПЭТФ ТМ, модифицированных в плазме пиррола, а в работе [3] – в плазме тиофена. Особенностью строения таких мембран является наличие двух полимерных слоев с различными по химической структуре и свойствам функциональными группами. Действительно, если исходная трековая мембрана характеризуется наличием на поверхности карбоксильных групп [4], которые проявляют в водных растворах электролитов катионообменные свойства, то в слое, синтезированном полимеризацией пиррола в плазме, присутствуют анионообменные азотсодержащие группы. А в слое, синтезированном полимеризацией тиофена в плазме, присутствуют серосодержащие группы, которые также проявляют анионообменные свойства. Контакт ионообменных мембран противоположных зарядов, как известно [5], приводит к асимметрии проводимости – эффекту выпрямления тока. Подобным свойством обладают типичные биполярные мембраны, которые в простейшем случае получают прессованием или сшивкой катионо- и анионоактивных элементов [6].

Осаждение слоя полимера на поверхности ПЭТФ ТМ путем полимеризации в плазме органических соединений приводит к образованию полимерных двухслойных мембран, изучению свойств которых в настоящее время уделяется значительное внимание. Это обусловлено широким распространением таких систем. Например, к двухслойным мембранам относятся биологические мембраны, биполярные мембраны, мембраны с модифицированной поверхностью, ионитовые мембраны, состоящие из двух катионитовых или двух анионитовых слоев различной природы и т.д. Главной отличительной особенностью двухслойных мембран является анизотропия их структуры, что приводит к эффектам асимметрии транспортных свойств.

Появление асимметрии проводимости наблюдали также у металлополимерных композиционных мембран, полученных путем нанесения на одну из сторон ПЭТФ ТМ методом термического испарения в вакууме тонких слоев алюминия [7]. Эффект асимметрии транспортных свойств у мембран данного типа также объясняется наличием двух слоев с противоположно заряженными функциональными группами на поверхности. Один из них характеризуется наличием на поверхности концевых карбоксильных групп. Это исходная полимерная матрица. Второй слой представляет собой нанокластеры алюминия, поверхность которых в растворах сильных электролитов имеет положительный заряд,

обусловленный наличием алюмогидратных функциональных групп [8]. В этой связи, большой интерес представляет разработка методов создания и исследование композиционных мембран, один из слоев которых представляет собой диэлектрик. Проведение работ подобного рода обусловлено возможностью расширения области применения существующих полимерных мембран.

Целью настоящей работы являлось исследование поверхностных и электрохимических свойств трековой мембраны из полиэтилентерефталата, на одну из сторон которой методом плазмохимического осаждения из газовой фазы смеси силана и закиси азота в индуктивно связанной плазме осаждали наноразмерные покрытия из диоксида кремния.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ толщиной 10,0 мкм с эффективным диаметром пор 65 нм (плотность пор $3 \cdot 10^9$ см$^{-2}$), которую получали облучением пленки Лавсан (ГОСТ 24234-80, Россия) ускоренными на циклотроне У-400 ионами криптона (энергия ~ 3 МэВ/нуклон) с последующей физико-химической обработкой по методике [1].

Формирование покрытий из диоксида кремния (SiO_2) на поверхности трековой мембраны осуществлялось методом плазмохимического осаждения из газовой фазы смеси силана (SiH_4) и закиси азота (N_2O) в индуктивно связанной плазме на установке STE ICP 200 D (ЦКП "Импульс," г. Томск) при мощности разряда 600 Вт. Для осаждения покрытий образец мембраны закреплялся на кварцевой подложке диаметром 100 мм, после чего загружался в рабочую камеру и фиксировался на рабочем столе. Предварительное вакуумирование рабочей камеры проводили до давления 1,5 Па, а нагрев рабочего стола до температуры 120 °С. После чего производилась подача газовой смеси SiH_4 и N_2O, скорость потоков которых составляла 120 см^3/мин (sccm) и 20 см^3/мин (sccm) соответственно. Скорость осаждения покрытия из диоксида кремния составляла 60 нм/мин.

Характеристики исходной ПЭТФ трековой мембраны и мембран с нанесенным слоем диоксида кремния определяли при помощи ряда взаимодополняющих методик. Газопроницаемость мембран (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при заданном перепаде давления с помощью поплавкового расходомера. На основании полученных значений, используя формулу Кнудсена [9], рассчитывали эффективный диаметр пор. Исследование микроструктуры образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) высокого разрешения "HITACHI" SU-8020 (Japan). Перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота. Смачиваемость поверхности мембран характеризовали значениями краевых углов водой, измеренными с помощью установки Easy Drop DSA100 (KRUSS, Germany) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14. Для измерений использовали деионизованную воду.

Морфологию поверхности мембран изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью прибора NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия). Сканирование проводили в прерывисто-контактном режиме с использованием кремниевых зондов HA_FM (Tipsnano, Estonia). Поле сканирования составляло 2×2 мкм^2 с разрешением 512×512 точек на изображение. Основным определяемым параметром являлась поверхностная шероховатость R_{ms} – среднеквадратичное отклонение высот поверхности от среднего значения, рассчитанное по всем точкам скана. Спектры РФЭС получали с помощью прибора K-Alpha Thermo Scientific (USA), оснащенного полусферическим анализатором. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода (AlK_α = 1486,6 эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику C1s (284,6 эВ) [10]. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью программы Avantage.

Измерение вольт-амперных характеристик мембран проводили на постоянном токе в диапазоне от –1 до +1 В по методике [11] при помощи потенциостата Elins P-8S (ООО "Элинс", Россия), управляемого компьютером. Скорость сканирования составляла 50 мВ/с. Для измерений была использована двухкамерная ячейка с хлорсеребряными электродами, содержащая водный раствор хлористого калия одинаковой концентрации справа и слева от мембраны. Объем каждой камеры составлял 2,5 мл, рабочая площадь мембраны – 0,5 см^2. Электроды были погружены в раствор электролита каждой из камер на расстоянии 7 мм от поверхности мембраны. Концентрацию раствора хлористого калия варьировали в диапазоне от 10^{-4} до 1 моль/л. До начала измерений образцы выдерживали в растворе электролита в течение 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения характеристик исходной ПЭТФ ТМ и композиционных мембран, полученных путем нанесения на ее поверхность покрытий из диоксида кремния методом плазмохимического осаждения из газовой фазы смеси силана и закиси азота, приведены в табл.1. Из представленных данных следует, что по мере увеличения толщины осажденного слоя диоксида кремния происходит более значительное уменьшение потока воздуха, проходящего через мембрану, и, как следствие этого, более

Таблица 1. Изменение характеристик полиэтилентерефталатной трековой мембраны при нанесении слоя диоксида кремния на ее поверхность

Table 1. Variation of polyethylene terephthalate track membrane characteristics when a silicon dioxide layer is deposited on its surface

Параметры Parameters	Исходная ПЭТФ ТМ Initial PET TM	Толщина осажденного слоя диоксида кремния, нм Thickness of deposited silica layer, nm		
		25	75	100
Поток воздуха при $\Delta P = 4 \cdot 10^4$ Па, мл/мин·см^2 Air flow at $\Delta P = 4 \cdot 10^4$ Pa, ml/min·cm^2	210,0	12,0	5,0	2,0
Эффективный диаметр пор, нм Effective pore diameter, nm	65,0	25,0	19,0	14,0
Поверхностная шероховатость, нм (площадь сканирования 2×2 мкм^2) Surface roughness, nm (scanning area 2×2 μm^2)	7,5	21,6	18,7	19,8
Средний размер осажденных наночастиц диоксида кремния, нм Average size of deposited silica nanoparticles, nm	—	164,2	147,8	164,7
Угол смачивания, град Wetting angle, grad	65	22	19	15

значительное уменьшение эффективного диаметра пор композиционных мембран, рассчитываемого из величины газопроницаемости. Так, при осаждении слоя диоксида кремния толщиной 25 нм эффективный диаметр пор мембраны уменьшается на 40 нм, а при осаждении слоя толщиной 75 нм – на 46 нм. Увеличение толщины слоя диоксида кремния до 100 нм вызывает уменьшение эффективного диаметра пор мембраны до 14 нм. Электронно-микроскопическое исследование композиционных мембран показало, что поверхность исходной мембраны покрывается тонким слоем диоксида кремния, который имеет глобулярный характер (рис.1b–d). Глобулы, составляющие пористую систему слоя, представляют собой нанокластеры диоксида кремния, имеющие неправильную форму, а их размер колеблется в диапазоне от 50 до 350 нм.

Исследование методом атомно-силовой микроскопии морфологии поверхностного слоя композиционных мембран показывает (рис.2), что осаждение слоя диоксида кремния приводит к изменению шероховатости поверхностного слоя исходной мембраны. Так, для исходной ПЭТФ ТМ величина R_{ms}, рассчитанная по всем точкам скана площадью 2×2 мкм^2,

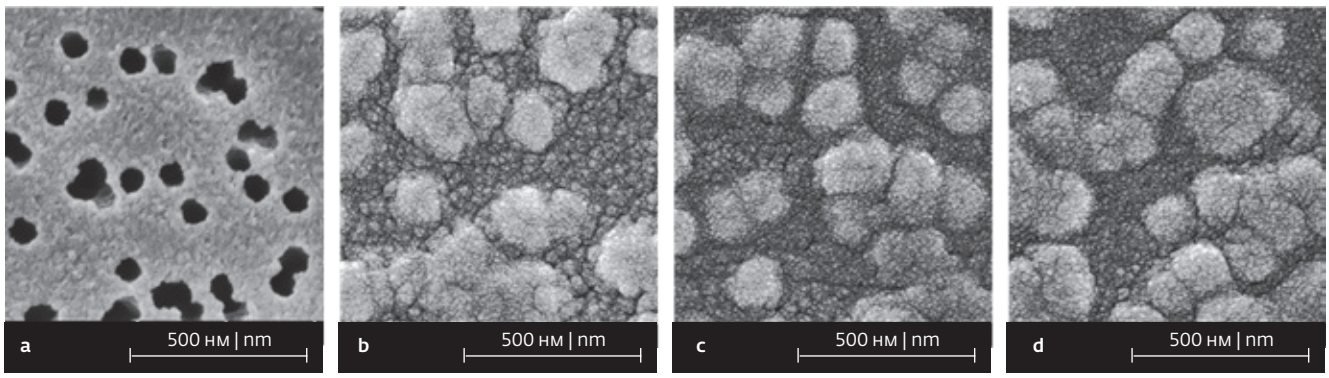

Рис.1. Изображения поверхности, полученные с помощью метода РЭМ, исходной ПЭТФ ТМ (a) и мембран после осаждения на ее поверхность слоя диоксида кремния толщиной 25 (b), 75 (c) и 100 нм (d)

Fig.1. SEM images of the surface of the original PET PM (a) and the membranes after deposition of a silica layer of 25 (b), 75 (c) and 100 nm (d) thickness on its surface

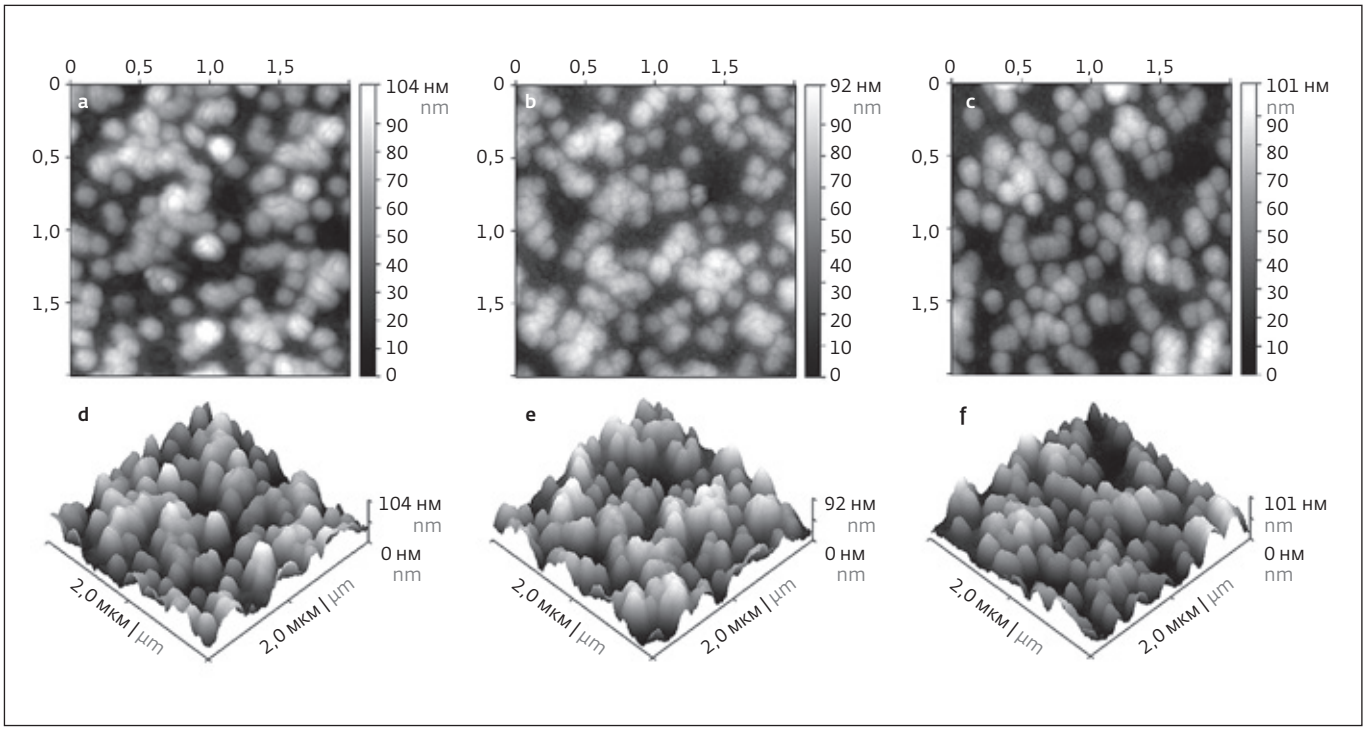

Рис.2. АСМ двухмерного (a-c) и трехмерного (d-f) изображения поверхности ПЭТФ ТМ после осаждения на ее поверхность слоя диоксида кремния толщиной 25 (a, d), 75 (b, e) и 100 нм (c, f); площадь сканирования 2×2 мкм²

Fig.2. AFM two-dimensional (a-c) and three-dimensional (d-f) images of the PET PM surface after deposition of a silica layer with thicknesses of 25 (a, d), 75 (b, e) and 100 nm (c, f); scanning area 2×2 µm²

составляет 7,5 нм (табл.1). Относительно высокое значение этой величины обусловлено как наличием пор на мембранной поверхности, так и способом изготовления трековой мембраны, включающим химическое травление. Наличие пор оказывает более заметное влияние на величину шероховатости. На это указывает определение таких параметров, как средняя высота пика шероховатости R_{pm} и средняя глубина впадины шероховатости R_{vm} профиля поверхности. Оценка данных параметров для исходной мембраны приводит к следующим результатам. Величина R_{vm} составляет 80,5 нм, в то время как значение R_{pm} равно 22,5 нм, что значительно ниже.

Осаждение слоя диоксида кремния вызывает повышение шероховатости поверхностного слоя исходной ПЭТФ ТМ. Величина R_{ms} модифицированных образцов мембран, рассчитанная по всем точкам скана площадью 2×2 мкм², заметно возрастает (табл.1). Так, для композиционной мембраны с осажденным слоем диоксида кремния толщиной 25 нм величина R_{ms} составляет 21,6 нм, со слоем диоксида кремния толщиной 75 нм R_{ms} = 18,7 нм, а со слоем толщиной 100 нм R_{ms} = 19,8 нм. Определение размеров наночастиц с помощью программы SPIP показывает, что увеличение времени проведения процесса осаждения покрытия мало изменяет размер осаждаемых наночастиц (рис.3). Так, средний размер наночастиц диоксида кремния при осаждении слоя толщиной 25 нм составляет 164,2 нм; их максимальный размер достигает 325 нм (рис.3a). При осаждении слоя толщиной 75 нм средний размер наночастиц диоксида кремния несколько меньший (табл.1), но их максимальный размер, также как и в случае осаждения слоя толщиной 25 нм, составляет 325 нм (рис.3b). При более длительном проведении процесса осаждения средний размер наночастиц диоксида кремния равен 164,7 нм, а их максимальный размер возрастает до 400 нм (рис.3c), то есть в этом случае наблюдается некоторое укрупнение наночастиц.

В наших экспериментах, по данным методов РЭМ и АСМ, диаметр пор композиционных мембран на стороне, не подвергавшейся обработке, остается неизменным. Это означает, что осаждение диоксида кремния происходит лишь на модифицированной поверхности мембраны. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ покрытий из диоксида кремния методом плазмохимического осаждения из газовой фазы силана и закиси азота в индуктивно связанной плазме приводит, таким образом, к формированию композиционных мембран, имеющих асимметричную форму пор – диаметр пор на необработанной стороне мембраны не изменяется, а на

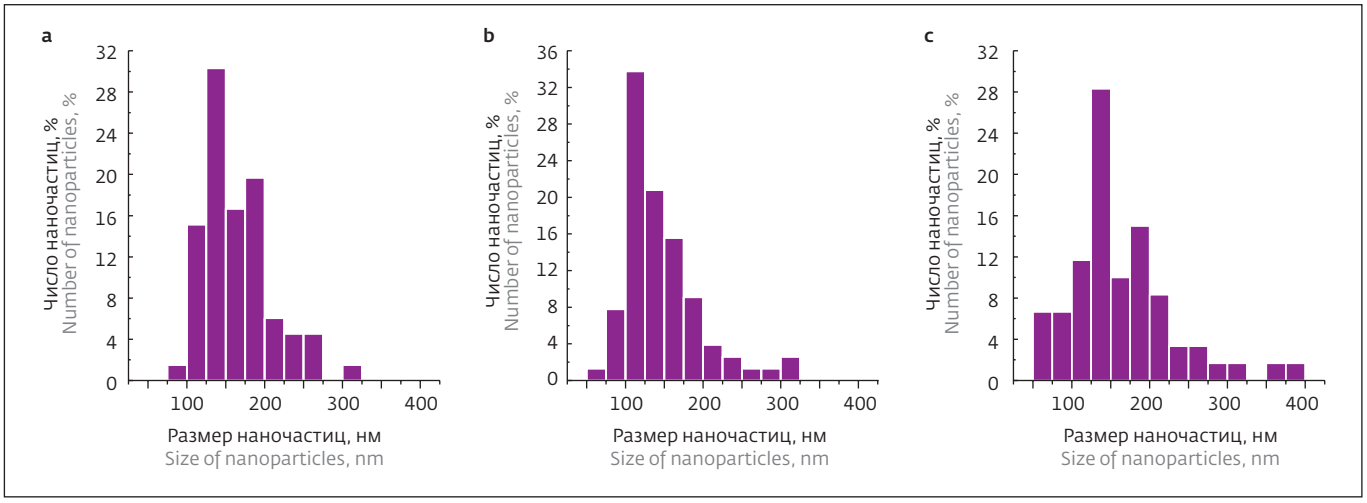

Рис.3. Гистограммы распределения наночастиц диоксида кремния по размерам при толщине покрытия 25 (a), 75 (b) и 100 нм (c); площадь сканирования 2×2 мкм²

Fig.3. Size distribution histograms of silica nanoparticles at coating thicknesses of 25 (a), 75 (b) and 100 nm (c); scan area 2×2 μm²

модифицированной стороне происходит его существенное уменьшение. Об этом свидетельствует уменьшение эффективного диаметра пор композиционных мембран. Этот результат коррелирует с данными, полученными нами ранее при исследовании процесса модифицирования ПЭТФ ТМ методом полимеризации органических соединений в плазме [12].

Исследование поверхностных свойств композиционных мембран показывает, что при нанесении слоя диоксида кремния на поверхность ПЭТФ ТМ происходит существенная гидрофилизация. Действительно, если исходная мембрана характеризуется величиной угла смачивания (Θ), равной 65°, то для ПЭТФ ТМ со слоем диоксида кремния на поверхности значения Θ составляют в среднем 19° (табл.1). Нанесение диоксида кремния на поверхность ПЭТФ ТМ методом плазмохимического газофазного осаждения приводит, таким образом, к образованию композиционных мембран, состоящих из двух слоев, один из которых имеет средний уровень гидрофильности. Это исходная ПЭТФ трековая мембрана. Второй слой, представляющий собой нанокластеры диоксида кремния, вследствие высокой плотности поверхностных силанольных функциональных групп (≡Si–OH) обладает большей степенью гидрофильности по сравнению с полимерной матрицей ПЭТФ.

Для выявления изменений в химическом составе поверхностного слоя мембран, происходящих в процессе осаждения покрытий из диоксида кремния на поверхности исходной трековой мембраны, были проведены измерения спектров РФЭС. Анализ спектра РФЭС поверхностного слоя ПЭТФ ТМ показывает присутствие линий, связанных с атомами углерода и кислорода, атомные концентрации которых составляют 74,5 и 25,5%, соответственно (табл.2). Для установления природы функциональных групп на поверхности мембраны был подробно исследован спектр атома углерода. Разложение линии спектра C1s на компоненты показывает, что он имеет сложный характер (рис.4a). Наиболее интенсивный компонент спектра с максимумом на энергии связи 284,6 эВ, относительный вклад которого составляет 66,0%, соответствует углероду в составе связей C–C и C–H. Компоненты с максимумами на энергии связи 286,3 и 288,7 эВ отвечают углероду в составе кислородсодержащих функциональных групп: C–O(H) с концентрацией 18,3% и O=C–O, концентрация которых составляет 15,7%. Значительная концентрация кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое исходной ПЭТФ трековой мембраны определяет гидрофильность ее поверхности. pK_{COOH} для полиэтилентерефталата составляет 3,6–3,7, то есть в растворах хлорида калия (pH = 6,0) происходит их диссоциация, приводящая к появлению анионных звеньев на макромолекулах полимера. Наличие отрицательного заряда на сегментах макромолекул вызывает набухание поверхностного слоя мембраны и образование полиэлектролитного геля.

Анализ спектров РФЭС покрытий из диоксида кремния толщиной 75 и 100 нм показывает присутствие линий, связанных с атомами кремния, кислорода, азота и углерода, атомные концентрации которых в среднем составляют 29,9; 57,2; 3,3 и 9,6%, соответственно (табл.2). Детальный анализ линии Si2p (рис.4b) показывает, что в спектре присутствует

Таблица 2. Данные РФЭС по элементному составу исходной ПЭТФ ТМ и покрытий из диоксида кремния различной толщины
Table 2. RFES data on the elemental composition of the initial PET TM and silica coatings of different thicknesses

Образец Sample	Содержание атомов, ат. % Atomic content, at. %				Отношение атомов O/Si O/Si atom ratio
	C	O	Si	N	
ПЭТФ ТМ PET TM	74,5	25,5	—	—	—
Покрытие из диоксида кремния толщиной 75 нм Silicon dioxide coating 75 nm thick	10,4	57,7	30,0	1,9	1,9
Покрытие из диоксида кремния толщиной 100 нм Silicon dioxide coating 100 nm thick	8,8	56,6	29,8	4,8	1,9

компонент с максимумом на энергии связи 103,9 эВ, который соответствует высшему оксиду кремния SiO_2 [10]. Как видно из данных табл.2, отношение атомарных концентраций кислорода к кремнию составляет 1,9. Это указывает на возможное присутствие небольшого количества субоксидов кремния SiO_X (где x < 2). Кроме того, присутствие линии азота в обзорном спектре покрытия позволяет предполагать наличие некоторого количества оксинитрида кремния (SiO_XN_{1-X}). Анализ линии O1s (рис.4c) показывает, что в спектре присутствует компонент с максимумом на энергии связи 533,3 эВ, который соответствует химическому состоянию кислорода в оксиде кремния SiO_2 [10].

На рис.4d представлен подробный спектр линии углерода C1s покрытия из диоксида кремния. Видно, что спектр имеет три максимума. Низкоэнергетический максимум при энергии связи 285,3 эВ соответствует состояниям углерода в углерод-углеродных (C–C) и углерод-водородных связях (C–H). Интегральная площадь этого компонента составляет 70,1%. Максимумы на энергии связи 286,9 и 288,5 эВ, по-видимому, соответствуют состояниям углерода в одинарных (C–O) и двойных (C=O) углерод-кислородных химических связях. Интегральные площади данных компонентов составляют 19,0 и 10,9% соответственно. Углерод в данных химических состояниях присутствует на поверхности исходной трековой мембраны. Практически идентичное соотношение компонентов спектров C1s для ПЭТФ ТМ и покрытия из диоксида кремния дают основание для предположения о том, что наличие углерода на поверхности последнего обусловлено сигналом от незакрытой покрытием поверхности исходной трековой мембраны.

Таким образом, осажденный слой диоксида кремния, как показывают исследования химической структуры методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), содержит кислородсодержащие (в том числе, карбоксильные) функциональные группы. Поверхность этого слоя имеет высокий уровень гидрофильности. Угол смачивания покрытия из диоксида кремния в среднем составляет 19°. В растворах хлористого калия диссоциация карбоксильных групп в этом случае также приводит к появлению анионных звеньев на поверхности диоксида кремния, что вызывает образование полиэлектролитного геля. Следует предположить, что объем геля в этом случае несколько больше, чем объем геля на поверхности ПЭТФ ТМ, поскольку степень гидрофильности слоя диоксида кремния выше.

Результаты измерения вольт-амперных характеристик мембран приведены на рис.5. Из представленных данных следует, что электрическая проводимость исходной ПЭТФ ТМ не зависит от направления тока (рис.5a). Напротив, анализ вольт-амперных характеристик композиционных мембран с покрытием из диоксида кремния, осажденным плазмохимическим методом, показывает, что их проводимость зависит от направления тока (рис.5b–d). Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом. При образовании двухслойных композиционных мембран, состоящих из ПЭТФ ТМ и слоя диоксида кремния, как мы видели выше, последний не содержит анионообменных функциональных групп. Это означает, что в данном случае формирования типичной биполярной мембраны, то есть имеющей два слоя с противоположно заряженными функциональными группами, не происходит, и причина возникновения асимметрии проводимости, по-видимому, заключается в ином. Мы полагаем, что основной причиной появления асимметрии проводимости у мембраны со слоем диоксида кремния на поверхности

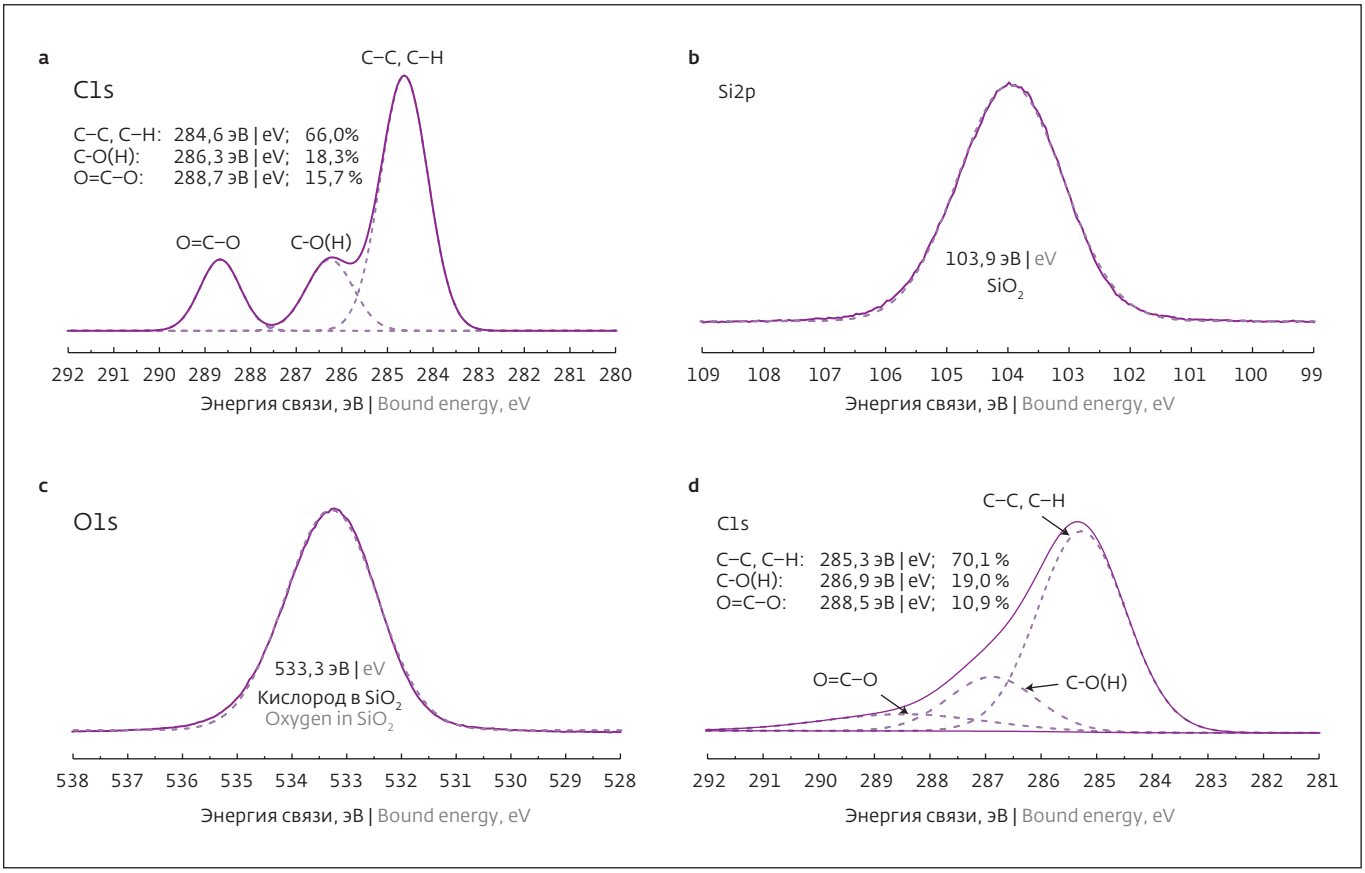

Рис.4. Спектры РФЭС линий C1s исходной ПЭТФ ТМ (a) и линий Si2p (b), O1s (c), C1s (d) осажденного на ее поверхности покрытия из диоксида кремния толщиной 75 нм

Fig.4. XPS spectra of C1s lines of the initial PET TM (a) and Si2p (b), O1s (c), C1s (d) lines of the 75 nm thick silicon dioxide coating deposited on its surface

является изменение геометрии пор: поры ПЭТФ ТМ, имеющие цилиндрическую форму, в процессе обработки в плазме приобретают асимметричную форму. Нельзя также полностью исключить влияния на электротранспортные свойства композиционных мембран наличия в них межфазной границы между исходной трековой мембраной и покрытием из диоксида кремния. Эффект асимметрии проводимости для ПЭТФ ТМ с покрытием из диоксида кремния, таким образом, может быть обусловлен как существенным уменьшением диаметра пор в осажденном слое диоксида кремния, приводящем к изменению геометрии пор, так и существованием в порах межфазной границы раздела между исходной трековой мембраной и покрытием из диоксида кремния, имеющих различную концентрацию кислородсодержащих функциональных групп.

Влияние изменения геометрии пор на электрохимические свойства двухслойных полимерных мембран, образованных в процессе модифицирования трековых мембран из полиэтилентерефталата в плазме, неоднократно обсуждалось нами [2, 3, 12]. Поэтому в данной работе мы не приводим теоретического описания процесса переноса ионов через мембрану под воздействием электрического поля. Здесь же мы хотели бы представить лишь объяснение наблюдаемого нами явления, которое заключается в следующем. При наложении на композиционную мембрану, находящуюся в растворе электролита под действием постоянного электрического тока, отрицательных потенциалов (слой диоксида кремния в этом случае обращен к аноду), наблюдается значительное снижение сопротивления системы. Это обусловлено изменением чисел переноса противоионов в каждом из слоев мембраны и возникновением эффекта концентрационной поляризации. Так, ионы K^+ в этом случае легко проходят гелевую фазу слоя диоксида кремния, поскольку число переноса катионов в геле с анионными звеньями выше, чем в растворе. Это приводит к их накоплению на границе раздела этого слоя и полимерной матрицы ПЭТФ ТМ. Ионы Cl^-, движущиеся в противоположном направлении, также накапливаются на границе раздела слоев композиционной мембраны, так как число переноса анионов

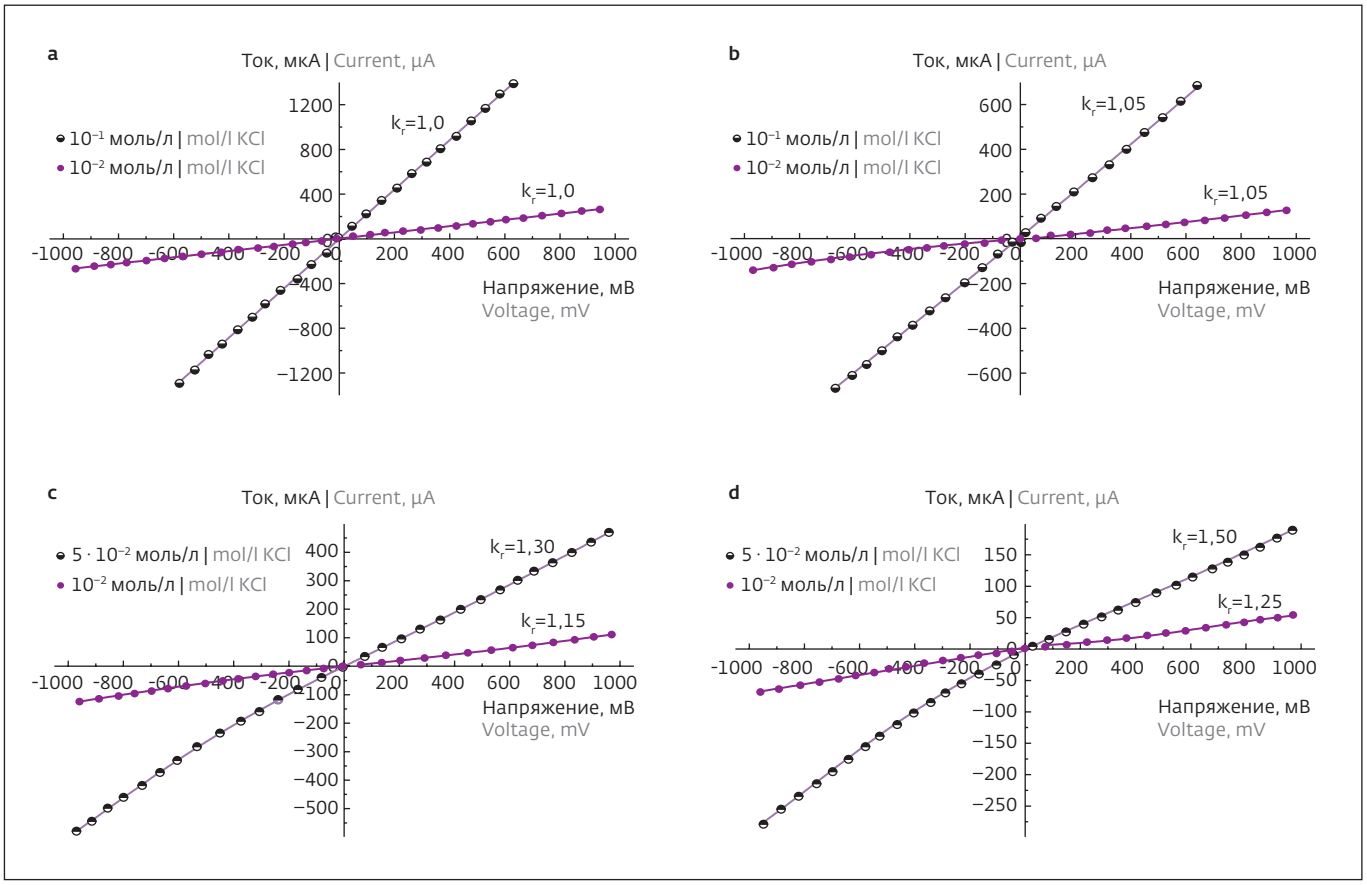

Рис.5. Вольт-амперные характеристики исходной ПЭТФ ТМ (a) и мембран с нанесенным слоем диоксида кремния толщиной 25 (b), 75 (c) и 100 нм (d) в растворах KCl с различной концентрацией

Fig.5. Volt-ampere characteristics of the original PET TM (a) and membranes with applied silica layer of 25 (b), 75 (c) and 100 nm (d) thickness in KCl solutions with different concentrations

через гелевую фазу с анионными звеньями ниже, чем в растворе электролита. Повышение локальной концентрации KCl в области границы раздела слоя диоксида кремния и полимерной матрицы ПЭТФ ТМ способствует переносу тока.

При наложении на композиционную мембрану, находящуюся в растворе электролита под действием постоянного электрического тока, положительных потенциалов, когда слой диоксида кремния обращен к катоду, наблюдается повышение сопротивления системы. Обусловлено это следующим. При такой ориентации мембраны происходит быстрое перемещение ионов K^+ через гелевую фазу слоя диоксида кремния, что ведет к снижению локальной концентрации этих ионов на границе раздела этого слоя и ПЭТФ ТМ. Восполнения же их из объема раствора электролита, находящегося в порах ПЭТФ ТМ, затруднено, так как число переноса ионов K^+ в порах исходной мембраны несколько ниже, чем число переноса этих ионов в гелевой фазе слоя диоксида кремния. Движение ионов Cl^- к аноду также приводит к снижению их концентрации в порах мембраны, восполнения же их из объема раствора электролита через гелевую фазу слоя диоксида кремния затруднено. Это вызывает понижение локальной концентрации ионов Cl^- на границе раздела этого слоя и полимерной матрицы ПЭТФ ТМ, что ведет к снижению тока в системе.

Появление асимметрии проводимости (выпрямляющего эффекта) у ПЭТФ ТМ при осаждении на одну из ее сторон слоя диоксида кремния обусловлено, таким образом, существенным уменьшением диаметра пор в осажденном слое диоксида кремния, приводящем к изменению геометрии пор, а также существованием в порах межфазной границы раздела между исходной мембраной и покрытием из диоксида кремния. Для количественной оценки данного эффекта применяют коэффициент выпрямления (k_r), который рассчитывается как отношение значений тока (взятых по абсолютной величине) в двух взаимно

противоположных направлениях при потенциалах +1 и –1 В. Проведенные исследования показывают, что коэффициент выпрямления для композиционной мембраны с толщиной слоя диоксида кремния 25 нм в растворе KCl с концентрацией 10^{-1} и 10^{-2} моль/л равен 1,05. Коэффициент выпрямления для мембраны с толщиной слоя диоксида кремния 75 нм в растворе KCl с концентрацией 10^{-2} моль/л составляет 1,15, а в растворе с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л – 1,30; для мембраны с толщиной слоя диоксида кремния 100 нм коэффициент выпрямления в растворе KCl с концентрацией 10^{-2} моль/л равен 1,25, а в растворе с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л – 1,50. Проведенные исследования также показывают, что коэффициент выпрямления для композиционных мембран этого типа зависит от концентрации электролита, и эта зависимость имеет максимум в области концентраций 10^{-2}–10^{-1} моль/л. Подобную зависимость коэффициента выпрямления от концентрации электролита имеют полимерные двухслойные мембраны при осаждении на поверхность ПЭТФ ТМ слоя полимера, образованного в плазме [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя полученные результаты, можно заключить, что если проводимость исходной ПЭТФ ТМ в растворах электролита не зависит от направления тока, то нанесение на одну из ее сторон наноразмерных слоев диоксида кремния методом плазмохимического осаждения из газовой фазы смеси силана и закиси азота в индуктивно связанной плазме приводит к созданию композиционных мембран, обладающих в растворах электролитов асимметрией проводимости. Это обусловлено изменением геометрии пор в композиционных мембранах, а также существованием межфазной границы раздела между исходной мембраной и покрытием из диоксида кремния, имеющих различную концентрацию кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое.

БЛАГОДАРНОСТИ / ACKNOWLEDGEMENTS

Авторы благодарят Н.Е.Лизунова за помощь в исследовании мембран методом РЭМ и Н.М.Иванову за проведение исследований смачиваемости поверхности мембран. Работа выполнена в рамках госзадания № АААА-А19-119110690036-9.

ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

Декларация о конфликте интересов. *Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.*

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. **Apel P.Yu.**, **Dmitriev S.N.** Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams // Adv. Natur. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2011. Vol. 2. No. 013002.
2. **Kravets L.**, **Dmitriev S.**, **Lizunov N.**, **Satulu V.**, **Mitu B.**, **Dinescu G.** Properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes with a polymer layer obtained by plasma polymerization of pyrrole vapors // Nucl. Instr. and Meth. B. 2010. Vol. 268. PP. 485–492.
3. **Kravets L.**, **Dmitriev S.**, **Dinescu G.**, **Satulu V.**, **Gilman A.**, **Yablokov M.** Polymer composite nanomembranes with asymmetry of conductivity // Materials Science Forum. 2010. Vol. 636–637. PP. 812–818.
4. **Апель П.Ю.**, **Кравец Л.И.** Деструкция полиэтилентерефталата при облучении высокоэнергетичными тяжелыми ионами: выход и концентрация карбоксильных групп в треках // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 2. С. 138–143.
5. **Bassignana I.C.**, **Reiss H.** Nonequilibrium effects due to ion transport at the forward biased interface between an electrolyte solution and an infinitely thick ion-exchange membrane // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. PP. 136–149.
6. **Mafe S.**, **Ramirez P.** Electrochemical characterization of polymer ion-exchange bipolar membranes // Acta Polymerica. 1997. Vol. 48. PP. 234–250.
7. **Кравец Л.И.**, **Гильман А.Б.**, **Яблоков М.Ю.** Получение композитных металлополимерных мембран с асимметрией проводимости // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 3. С. 230–240.
8. **Bockris J.O'M.**, **Kang Y.** The protectivity of aluminum and its alloys with transition metals // J. Solid State Electrochem. 1997. Vol. 1. PP. 17–35.
9. **Мулдер М.** Введение в мембранную технологию / Пер. с англ. под ред. Ямпольского Ю.П., Дубяги В.П. М.: Мир, 1999. 514 с.
10. Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Eds by Briggs D., Grant J.T. Chichester: IM Publ. 2003. 505 p.
11. **Лукомский Ю.Я.**, **Гамбург Ю.Д.** Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 424 с.
12. **Кравец Л.И.**, **Гильман А.Б.**, **Satulu V.**, **Mitu B.**, **Dinescu G.** Формирование 'diode-like' композитных мембран методом полимеризации в плазме // Перспективные материалы. 2017. № 9. С. 5–21.