



УДК 541.64: 544.725

## Анализ структуры поверхности перфторированной сульфокатионообменной мембраны в водородной и лизиновой формах методом атомно-силовой микроскопии

Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Гречкина М.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 29.12.2009 г.

### Аннотация

Методом атомной силовой микроскопии исследована морфология поверхности ионообменной мембраны МФ-4СК в водородной и лизиновой формах. На поверхности мембраны визуализированы неровности различного масштаба, представляющие собой глобулы полимера и поры. При сорбции аминокислоты наблюдалось некоторое увеличение шероховатости поверхности мембраны, увеличилась доля мелких пор ( $d < 50$  нм) и уменьшилась доля крупных. Возможной причиной изменения структуры поверхности мембраны в аминокислотной форме является уменьшение влагосодержания. Полученные в режиме фазового контраста изображения позволили заключить, что на поверхности мембраны в аминокислотной форме присутствуют более крупные структурные единицы, чем в водородной форме.

**Ключевые слова:** гомогенная ионообменная мембрана, атомно-силовая микроскопия, лизин.

Surface morphology of cation-exchange membrane MF-4SK in hydrogen and lysine forms is studied by the method of atomic force microscopy. Jogs of various scale representing nodules of polymer and pores at the membrane surface are visualized. Some increase in the membrane surface roughness was observed after amino acid's sorption, the share of small pores ( $d < 50$  nanometers) has increased and the share of large pores has decreased. The possible reason of membrane surface structure change for amino acid form is a humidity decrease. Images obtained in a phase-contrast mode make it possible to conclude that there are larger structural units at the membrane surface in amino acid form, than in hydrogen form.

**Key words:** homogeneous cation-exchange membrane, atomic force microscopy, lysine

### Введение

Перфторированные сульфокатионообменные мембраны (ПСМ) широко применяются в топливных элементах и электрохимических сенсорах [1-2], в связи с чем исследование их свойств является актуальной задачей. В частности, важно иметь представление о состоянии поверхности мембран, поскольку межфазные границы играют важную роль в мембранном транспорте.

Методы сканирующей зондовой микроскопии дают возможность визуализации поверхностей с нанометровым разрешением, позволяют оценить их неоднородность [3-4]. При исследованиях методом атомно-силовой микроскопии

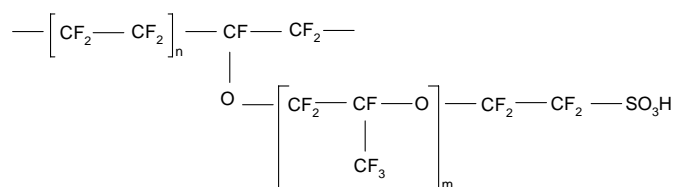
(АСМ) исходная информация представляет собой профили силового поля между чувствительным элементом микроскопа и поверхностью образца. При этом для исследования «мягких» образцов (полимеров, биомолекул) оптимальным является полуконтактный режим сканирования, поскольку использование контактного режима зачастую приводит к повреждению объекта [5]. Именно поэтому при получении АСМ-изображений ионообменных мембран предпочтительнее полуконтактный режим [6].

Цель данного исследования – установление влияния природы ионов, сорбированных ионообменной мембраной, на структуру ее поверхности.

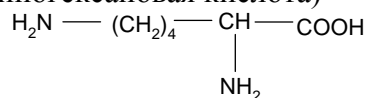
Методом атомной силовой микроскопии изучена морфология поверхности ионообменной мембраны МФ-4СК в водородной, а также в аминокислотной форме.

## Эксперимент

Объектами исследования являлись гомогенная катионообменная мембрана МФ-4СК, изготовленная ОАО «Пластполимер», составное повторяющееся звено которой имеет вид:



и аминокислота лизин (2,6-диаминогексановая кислота)



Микроскопические исследования воздушно-сухих образцов мембраны проводили методом атомно-силовой микроскопии. АСМ-изображения получены с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro корпорации NT-MDT (Россия, Зеленоград) в полуконтактном режиме на воздухе при температуре  $25 \pm 1^\circ \text{C}$ . Применяли кантилеверы NSG20 (длина  $90 \pm 5$  мкм, резонансная частота - 260-630 кГц, радиус кривизны зонда - 20 нм). Поля сканирования составляли максимум  $10 \times 10$  мкм при перепаде высот рельефа не более 1 мкм. Чувствительность зонда и точность сканера давали возможность получения изображений поверхности с латеральным разрешением до 10 нм и вертикальным - до 5 нм.

Изучение поверхности ионообменных мембран проводили в двух режимах: топографии и фазового контраста. В режиме топографии фиксировали рельеф поверхности. Режим фазового контраста позволяет распознать области, отличающиеся по химическому составу, адгезионным и упругим свойствам. Обработка полученных данных осуществлялась с помощью программного обеспечения FemtoScan Online [7].

## Обсуждение результатов

Исследовано состояние поверхности гомогенной катионообменной мембраны МФ-4СК в водородной и лизиновой формах. На рис. 1 представлены трёхмерные изображения топографии поверхности мембраны МФ-4СК в водородной и лизиновой формах, а также изображения, полученные в режиме фазового контраста.

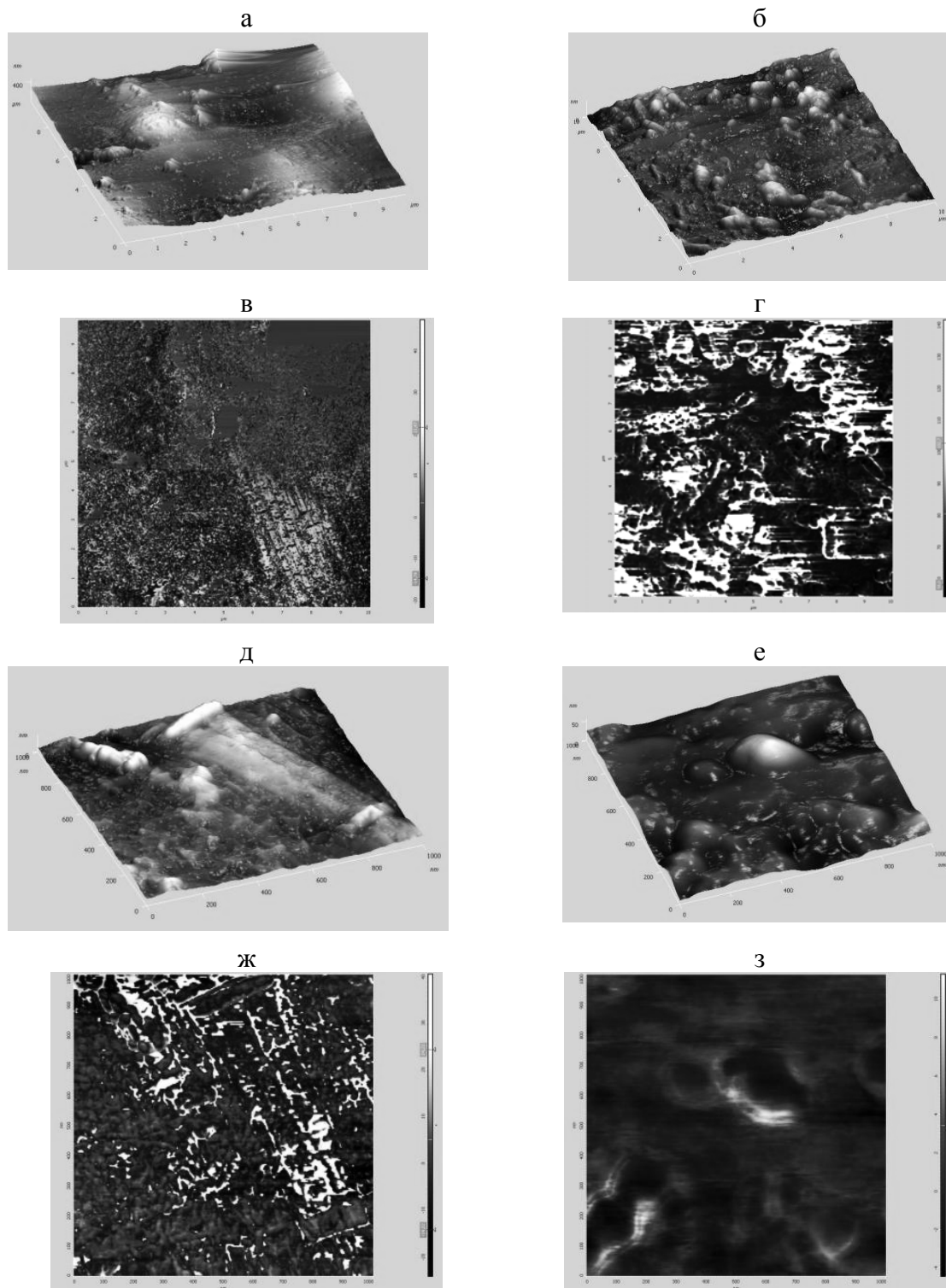


Рис.1. АСМ-изображения поверхности катионообменной мембраны МФ-4СК в водородной (а,в,д,ж) и лизиновой (б,г,е,з) формах в режиме топографии (а,б,д,е) и фазового контраста (в,г,ж,з) при различных масштабах сканирования.  
а-г)  $10 \times 10$  мкм, д-з)  $1 \times 1$  мкм

На топографических изображениях мембраны МФ-4СК видно, что ее поверхность не является плоской, на ней имеются неровности различного масштаба,

представляющие собой глобулы полимера и поры. При площади сканирования  $10 \times 10$  мкм заметны достаточно крупные фрагменты рельефа. Уменьшение площади сканирования до  $1 \text{ мкм}^2$  позволяет различить более тонкую структуру поверхности мембраны, становятся видны мелкие неровности, которые распределены хаотично и имеют неправильную форму, они представляют собой нанопоры и глобулы полимера [8].

Анализ изображений позволяет сделать вывод, что поверхность гомогенной ионообменной мембраны МФ-4СК как в водородной, так и в лизиновой форме геометрически неоднородна. Отдельные неоднородности рельефа мембраны МФ-4СК в воздушно-сухом состоянии имели модуляции по высоте 609 нм в  $\text{H}^+$ -форме и 919 нм в лизиновой форме, а средняя квадратичная шероховатость поверхности  $R_q$  характеризовалась размером 61.5 нм в  $\text{H}^+$ -форме и 97.9 нм в лизиновой форме (площадь сканирования  $10 \times 10$  мкм). Возможной причиной некоторого увеличения шероховатости поверхности мембраны в аминокислотной форме является меньшее влагосодержание. Из литературы [8,9] известно, что набухшие образцы ПСМ имеют менее выраженный рельеф, чем высушенные.

Проведено сравнение изображений поверхности мембраны в двух исследуемых ионных формах, полученных в режиме фазового контраста. Следует отметить, что водородная форма мембраны имеет более гомогенную структуру, в то время как на поверхности мембраны в аминокислотной форме можно различить более крупные структурные единицы.

На рис. 2 представлены гистограммы распределения пор по размерам для МФ-4СК в водородной и лизиновой формах.

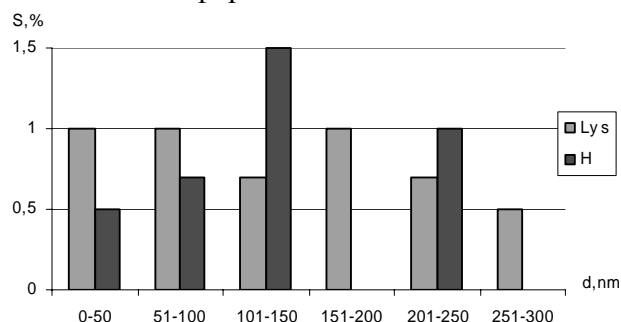


Рис. 2. Гистограммы распределения пор по размерам для мембраны МФ-4СК в водородной и лизиновой формах (площадь сканирования  $5 \times 5$  мкм)

Гистограммы позволяют увидеть изменения структуры поверхности мембраны. Так, при сорбции аминокислоты увеличивается доля мелких пор ( $d < 50$  нм) и уменьшается доля более крупных.

## Выводы

Анализ АСМ-изображений поверхности мембраны МФ-4СК в водородной и лизиновой формах приводит к следующим выводам:

1. На трехмерных изображениях мембраны МФ-4СК видно, что ее поверхность не является плоской, на ней имеются неровности различного масштаба, представляющие собой глобулы полимера и поры.

2. Возможной причиной некоторого увеличения шероховатости поверхности мембраны в аминокислотной форме является меньшее влагосодержание.

3. На изображениях, полученных в режиме фазового контраста видно, что водородная форма мембраны имеет гомогенную структуру, в то время как на поверхности мембраны в аминокислотной форме можно различить более крупные структурные единицы.

4. Анализ гистограмм позволяет констатировать, что при сорбции аминокислоты несколько увеличивается доля мелких пор ( $d < 50$  нм) и уменьшается доля крупных.

АСМ-изображения получены в Центре коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

### Список литературы

1. Heitner-Wirgin C. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 120. P. 1-33.

2. Бобрешова О.В., Агупова М.В., Паршина А.В. Потенциометрическое определение лизина в водных растворах с использованием модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК // *Журн. аналит. химии.* 2009. Т. 6, № 6. С. 660–665.

3. Рыков С.А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур / С.А. Рыков; под ред. В.И. Ильина, А.Я. Шика. – С-Пб. : Наука, 2001. 53с.

4. Зяблов А.Н., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф., Крисилова Е.В. Метод сканирующей зондовой микроскопии в исследовании физиологически активных веществ // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2003. Т.3, Вып.3. С.303-308

5. Федотов Г.Н., Иткис Д.М., Путляев В.И. и др. Исследование почвенных гелей методом атомно-силовой микроскопии // *Доклады АН.* 2008. Т. 421, №2. С. 202-205.

6. Khulbe K. C., Feng C.Y., Takeshi Matsuura. Synthetic Polymeric Membranes. Characterization by Atomic Force Microscopy. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2008. – 197 pp.

7. Scanning Probe Microscopy Software “FemtoScan Online”. – Moscow : Advanced Technologies Center, [www. Nanoscopy.net](http://www.Nanoscopy.net)

8. Lehmani A., Durand-Vidal S., Turg P. Surface Morphology of Nafion 117 Membrane by Tapping Mode Atomic Force Microscope // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 68. P. 503–508.

9. Зайченко Н.А., Васильева В.И., Григорчук О.В. и др. Анализ шероховатости поверхности ионообменных мембран методом атомно-силовой микроскопии // *Вестник Воронежского Государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация.* 2009. №1. С. 5-14.

---

**Крисилова Елена Викторовна** – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ, тел.: (4732) 208-932

**Елисеева Татьяна Викторовна** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, тел.: (4732) 208-932

**Гречкина Маргарита Владимировна** – ведущий инженер кафедры физики полупроводников и микроэлектроники ВГУ

**Krisilova Elena V.** – post-graduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: [elena.vsu@mail.ru](mailto:elena.vsu@mail.ru)

**Eliseeva Tatyana V.** – lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: [tatyanaeliseeva@yandex.ru](mailto:tatyanaeliseeva@yandex.ru)

**Grechkina Margarita V.** – leading engineer, Department of Semiconductor Physics and Microelectronics, Voronezh State University, e-mail: [nanoscop@phys.vsu.ru](mailto:nanoscop@phys.vsu.ru)