

06

Устойчивость к свободнорадикальным атакам нанокомпозита ионообменный полимер Nafion-малослойный графен

© А.Г. Касцова, А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова, А.О. Пелагейкина, А.О. Краснова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: akastsova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 3 марта 2025 г.
В окончательной редакции 3 мая 2025 г.
Принято к публикации 20 июня 2025 г.

Гравиметрическим методом исследована свободнорадикальная атака —ОН радикалов, образующихся в реакции Фентона, на подложки из различных материалов (полиэтилен, стекло, кремний, силикон) и пленки композита Nafion/малослойный графен на них. На основе экспериментов и статистического анализа массива экспериментальных данных установлены условия (материал подложки, погрешность, чувствительность) применимости метода измерения стабильности композита по убыли массы. Приводятся данные исследования стабильности композитов Nafion/малослойный графен различного компонентного состава.

Ключевые слова: сульфополимер, гравиметрия, реакция Фентона, стабильность.

DOI: 10.61011/JTF.2025.11.61601.28-25

Введение

Ионообменные полимерные материалы типа Nafion, включая его модификации, широко и давно используются для различных технических целей [1]. К наиболее известным областям использования относятся:

- 1) мембраны в устройствах хранения энергии, например в проточных батареях [2];
- 2) мембраны в химической промышленности для отделения примесей при производстве полупроводников и особо чистых материалов [3];
- 3) использование в качестве кислотного катализатора [4];
- 4) утилизация отходов: мембраны Nafion сокращают количество отходов при обслуживании и очистке гальванических ванн, а также при рекуперации отработанных растворов и промывных вод [5];
- 5) использование в жестких условиях производства хлора и щелочи: мембраны Nafion обеспечивают высокий КПД электрохимического процесса, высокую надежность производства, высокое качество продукта [6];
- 6) ионный обмен: гранулы Nafion служат долговечными перфторированными катионообменными смолами, которые в отличие от других нефторированных смол могут работать при экстремальных температурах и химических средах [7];
- 7) использование в качестве мембран и протонпроводящей среды в водородной энергетике [8], в электролизерах воды при производстве водорода и кислорода [9];
- 8) применение в биосенсорах [10];
- 9) использование Nafion в качестве антимикробной добавки [11].

Очевидно, что устойчивость Nafion к различным воздействиям играет важную роль в практическом приме-

нении полимера и содержащих его материалов [12–14]. Одним из видов такого воздействия является свободнорадикальная атака полимера в электрохимических устройствах из-за образования и разложения перекиси водорода или по другим причинам [15,16]. Для оценки устойчивости полимерных мембран к этому воздействию (свободнорадикальная атака) принято использовать реакцию Фентона [17], в результате которой образуются свободные радикалы —ОН, которые и воздействуют на тестируемый материал. При этом степень деградации Nafion, как правило, определяют по концентрации перешедшего в результате разложения в раствор фторид-иона. Для этого зачастую используют потенциометрический метод с фтор-селективным электродом или другие физические и физико-химические методы детектирования [18–21]. Большинство работ, опубликованных в научной литературе, посвящено исследованию деградации Nafion именно в форме мембран. Для таких объектов относительно хорошо отработаны методики ускоренных тестов. При этом для композитных материалов, содержащих Nafion в качестве одного из компонентов, подобное направление разработано существенно менее. Спецификой таких объектов является наличие других (кроме Nafion) компонентов. Эти компоненты также могут быть подвержены коррозионному воздействию или просто эмитировать из композита при разрушении Nafion. Оценка устойчивости таких композитов требует иных подходов, поскольку измерение концентрации F^- -ионов дает представление лишь о доле разложившегося полимера (Nafion), т.е. только одного из компонентов композита, и не отражает общей картины. Метод не позволяет определить, сколько вымывается из композита

остальных его компонентов, т.е. как разрушается весь композит.

Одним из подходов к оценке стабильности композита является измерение убыли его массы при обработке реактивом Фентона. Комбинирование этих двух подходов (измерение эмиссии фтора и убыли массы) позволяет комплексно оценить происходящую деградацию. В научной литературе исследования устойчивости протонообменных полимеров с использованием гравиметрии в основном сосредоточены на объемных мембранах с достаточной массой [22–24]. Метод предусматривает взвешивание образца до и после обработки. Поскольку в этих случаях масса объекта исследования может быть достаточно большой, не возникает особых сложностей в исполнении метода и в получении достоверных значений убыли массы (они хорошо измеряются в силу достаточной величины). Когда же речь идет о композитах, многокомпонентных системах, возникают два вопроса, которые необходимо решить перед использованием метода гравиметрии. Первый — как обеспечить монолитность исследуемого образца композита в процессе эксперимента? Второй — как обеспечить достаточно низкую погрешность результатов при использовании малых количеств композита?

Для исследований небольших количеств композитных материалов целесообразно формировать их монолитные пленки на инертных подложках, что обеспечит удобство в обращении с подобными структурами. При этом для обеспечения хорошей воспроизводимости экспериментальных данных по убыли массы пленки композита воздействие агрессивной среды на подложку должно быть либо несущественным по отношению к воздействию на пленку композита, либо точно контролируемым. Кроме того, материал подложки должен обеспечивать формирование равномерной пленки композита, пленка должна иметь высокую адгезию к подложке и не отслаиваться в процессе эксперимента. Желательно, чтобы подложка не содержала фтора для возможности использования комбинированного метода, включающего измерение потери массы и концентрации фторид-ионов, перешедших в раствор.

Композит Nafion-графен (G) интересен своей термической устойчивостью [12]. В этом композите полимер Nafion начинает терять сульфогруппы при значительно более высоких температурах, чем в чистом виде. Однако работы по исследованию устойчивости композита к радикальным атакам практически отсутствуют в поле научных публикаций.

Целью настоящей работы явилось установление условий (материал подложки, масса пленки, чувствительность, погрешность) применимости метода измерения стабильности композита по убыли массы и исследование стабильности композитов системы Nafion-G-Pt/C различного компонентного состава.

1. Материалы и методы

В качестве прекурсоров для приготовления композита использовали следующие реактивы и материалы:

- 1) водный раствор Nafion DE1021 (DuPont™, Wilmington, Delaware, USA);
- 2) изопропанол (99.80 %, АО „ЭКОС-1“, Россия);
- 3) терморасширенный графит (TEG) (ООО НПО „Графеновые материалы“, Россия), полученный по технологии, описанной в патенте [25];
- 4) платинированная углеродная сажа E-TEK (40 % Pt) [26].

Для тестирования химической стабильности использовали 10%-ный раствор перекиси водорода, приготовленный из 30 % раствора перекиси водорода марки 8–4 („Лега“, Россия) путем разбавления водой. Использовали деионизированную воду с удельным сопротивлением при комнатной температуре $\rho \geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

2. Характеристики носителей для формирования пленок исследуемых материалов

В качестве подложек для формирования пленок опробованы: кремниевые пластины (Si КДБ 7.5 (100)), предметные стекла типа TEGET 76 × 26 mm, полиэтиленовая пленка (полиэтилен высокого давления), силиконовая пленка.

В табл. 1 приведены характеристики использованных носителей для формирования пленок исследуемых материалов.

3. Приготовление дисперсии

Для исследования готовили дисперсии систем Nafion-G и Nafion-G-Pt/C с различным соотношением компонентов (табл. 2), которые задавали гравиметрически.

В пробирку вместимостью 10 см³ из полистирола с крышкой помещали 2–8 mg TEG, расчетное количество mg 2 % рабочего раствора Nafion (рабочий раствор

Таблица 1. Некоторые характеристики подложек, использованных для формирования пленок композитного материала Nafion-G

Материал	Размеры, см ²	Толщина, μm	Масса, g
Полиэтилен	3.08 (14 × 22(±0.5) mm)	35	0.0076–0.012
Стекло	17.5 (26 × 76(±0.5) mm)	1000	4.80–4.85
Кремний	3.08 (14 × 22(±0.5) mm)	350	0.210–0.230
Силикон	3.08 (14 × 22(±0.5) mm)	480	0.177–0.180

Таблица 2. Составы исследованных композитов

Исходный состав: Nafion:TEG:Pt/C, %	Полученный композит
100:0:0	Nafion
20:80:0	Nafion-G
50:50:0	
80:20:0	
10:45:45	Nafion-G-Pt/C
14:56:30	
35:35:30	
40:30:30	
46:24:30	
60:20:20	
80:10:10	

получали разбавлением 20 % коммерческого раствора в деионизованной воде), расчетное количество Pt/C (E-TEK 40 % Pt) (если требовалось), 10 см³ смеси изопропанол–вода, взятых в отношении 1:1. Пробирку закрывали крышкой, помещали в ультразвуковую (УЗ) ванну типа Branson 3510 и проводили УЗ диспергирование до получения однородной дисперсии, не расслаивающейся в течение 3 min. Периодически отбирали часть (1 капля) дисперсии для исследований процесса диспергирования методом ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии.

4. Приготовление образцов для исследования

Подложки предварительно промывали в изопропиловом спирте, смеси перед нанесением диспергировали в течение 15 min. На поверхность подложки, термостатированной на плите нагревательной марки „С-MAG HP 7“ при 80 °C–85 °C, пипеткой по каплям наносили дисперсию заданного состава. Последующую порцию наносили после высыхания предыдущей. Формировали слой массой 2–3 mg. Количество нанесенного материала контролировали гравиметрически.

Для нанесения пленки отбирали часть дисперсии и разбавляли примерно 1 к 3 в смеси изопропанол–вода (1:1) по объему. При нанесении оставляли пустой край на подложке, чтобы брать подложку пинцетом.

5. Проведение измерений

5.1. Микроскопические исследования

Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [27]. Перед съемкой дисперсии образцов высушивали на медной сетке

диаметром 3 mm, которые закрепляли в специальном держателе. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-STEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 30 kV.

5.2. Регистрирование УФ-видимых спектров поглощения дисперсий

Спектры поглощения регистрировали в кварцевой кювете с длиной поглощающего слоя 1 cm на двухлучевом спектрофотометре типа Specord 210 (Analytik Jena) с программным обеспечением WinAspect. В качестве раствора сравнения использовали смесь изопропанол–вода, взятых в объемном отношении 1:1. Использовали следующие условия регистрирования спектров: шаг 0.1 nm; скорость сканирования 5 nm/s. Спектральная ширина щели составляла 1 nm. Переключение источника света с дейтериевой лампы на лампу накаливания проводили при 370 nm. Измерения проводили при комнатной температуре ~ 25 °C и атмосферном давлении.

5.3. Исследование устойчивости к радикальным атакам

Для исследования возможностей метода и выбора подложки для формирования пленок композитного материала использовали многократную обработку реактивом Фентона чистых подложек. На втором этапе работы формировали пленки композита на выбранной подложке.

Обработку образцов в реактиве Фентона проводили следующим образом. Непосредственно перед экспериментом готовили раствор Фентона, как описано в [28]. Для этого в мерный цилиндр вместимостью 50 cm³ отбирали 0.2 cm³ раствора соли Мора концентрацией 7 g/l. Добавляли 40 cm³ дистиллированной воды, 5 cm³ 30 % раствора H₂O₂ и доводили раствор до 50 cm³. Таким образом, получали 50 cm³ 3 % раствора H₂O₂, содержащего 4 ppm Fe.

Для исследования стабильности к радикальным атакам в стеклогуглеродный стакан наливали свежеприготовленный раствор Фентона, термостатировали его при 80 °C и помещали в него образцы на 2 h. После этого образцы промывали водой и высушивали на воздухе. Взвешивание образцов проводили на аналитических весах Mettler Toledo XP 205 („Mettler-Toledo International Inc“, Greifensee, Switzerland).

6. Вычисления

6.1. Вычисление пористости

Толщину пленок измеряли толщиномером с разрешением 0.5 μm в 10 точках слоя. За результирующее значение толщины принимали среднее арифметическое.

Площадь электродов составляла 1 cm^2 . Пористость пленок вычисляли, исходя из известного компонентного состава, толщины и площади, по соотношению

$$P = 1 - \frac{\sum_{i=0}^n \frac{\omega_i G}{d_i}}{V}, \quad (1)$$

где P — пористость (объемная доля пор) пленки; V — объем пленки (в данном случае при длине и ширине пленки по 1 cm объем численно равен толщине); ω_i — массовая доля i -го компонента; G — масса электрода; d_i — плотность i -го компонента.

6.2. Статистическая обработка результатов

Стандартное отклонение (SD) и стандартную ошибку (SE) вычисляли по известным соотношениям

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{N}}, \quad (2)$$

$$SE = SD / \sqrt{N}, \quad (3)$$

где x_i — текущее значение убыли массы; μ — среднее убыли массы; N — размер выборки.

Убыль массы образца пленки Δm на подложке вычисляли, исходя из общей убыли массы Δm_{sum} подложки с пленкой и заранее установленной убыли массы чистой (без пленки) подложки при аналогичном времени обработки в реактиве Фентона Δm_{sub} :

$$\Delta m = \Delta m_{sum} - \Delta m_{sub} / 2. \quad (4)$$

7. Обсуждение результатов

7.1. УФ-спектроскопия

Для контроля над процессом эксфолиации TEG в приготовленных дисперсиях использовали УФ спектроскопию [29–32].

На рис. 1 приведен характерный спектр поглощения образца дисперсии Nafion-G после УЗ обработки.

Из рисунка видно, что спектр содержит пики поглощения, при ~ 230 , ~ 265 и $\sim 310 \text{ nm}$, характерные для малослойного G и его оксида [32]. Более коротковолновый пик отвечает за $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход, в то время как более длинноволновый (310 nm) — за $n \rightarrow \pi^*$. Пик при $\sim 265 \text{ nm}$ характерен для восстановленного оксида G (GO); в статье [29] отмечено, что на спектрах поглощения водной дисперсии GO в УФ-видимой области имеется пик при 235 nm , который соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ электронному переходу sp^2 -связей C=C. Этот пик смещается в сторону большей длины волны (265 nm) после восстановления GO до G. Этот эффект объясняется увеличением π -сопряжения [30]. По мере увеличения π -сопряжения требуется меньше энергии, необходимой для перехода, что соответствует наблюдаемому сдвигу поглощения в более длинноволновую область.

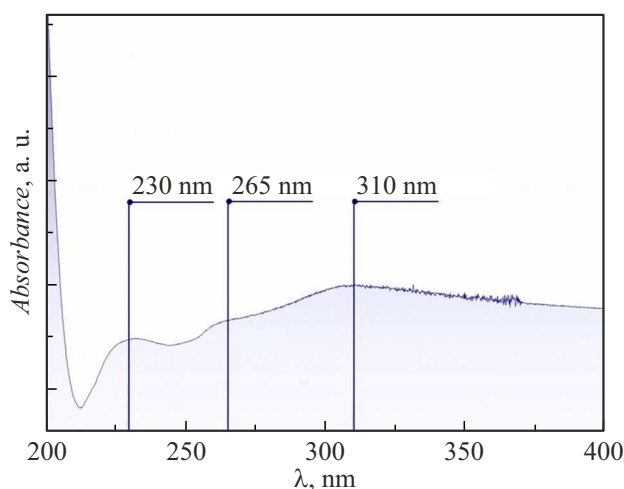


Рис. 1. Спектр поглощения дисперсии Nafion-G в среде изопропанол-вода в объемном отношении 1:1; концентрация Nafion 0.33 g/l.

В статье [31] показано, что дисперсии, содержащие малослойный (1–3 слоя) GO, можно отличить от дисперсий, содержащих многослойный (4–10 слоев) и GO с большим количеством слоев (> 10) по интенсивному пику в их УФ-видимых спектрах при 230 nm . GO с 1–3 слоями имеет единичный пик, а GO с 4–10 слоями — слабый пик в виде плеча. При увеличении количества слоев интенсивность плеча многослойного GO имеет тенденцию к снижению. Пик или плечо не наблюдается для GO с большим (> 10) количеством слоев. В нашем случае пик при 230 nm хорошо выражен. Таким образом, наша система содержит смесь G и частично окисленного G (т.е. GO) с небольшим количеством слоев (1–3).

7.2. Формирование пленок композитного материала системы Nafion-G-Pt/C на различных подложках

На рис. 2 показаны микроизображения композита системы Nafion-G-Pt/C с различной степенью увеличения. Высушенный образец (рис. 2, а) представляет собой пористый материал, состоящий из отдельных агломератов. При большем увеличении (рис. 2, б) видны частицы графенового материала латеральным размером порядка $50 \mu\text{m}$. На рис. 2, в видны сферические частицы платинированной углеродной сажи, расположенные на графеновом листе.

Пленки композита на различных подложках представлены на рис. 3. Образцы на полиэтиленовой подложке (рис. 3, а) представляли собой структуры с чередованием покрытых и непокрытых материалом областей. Образцы на стекле продемонстрировали расслаивание дисперсии с сегрегацией частиц G в форме отдельных скоплений по краям области покрытия, пленки получались визуально неоднородными (рис. 3, б). Пленки на

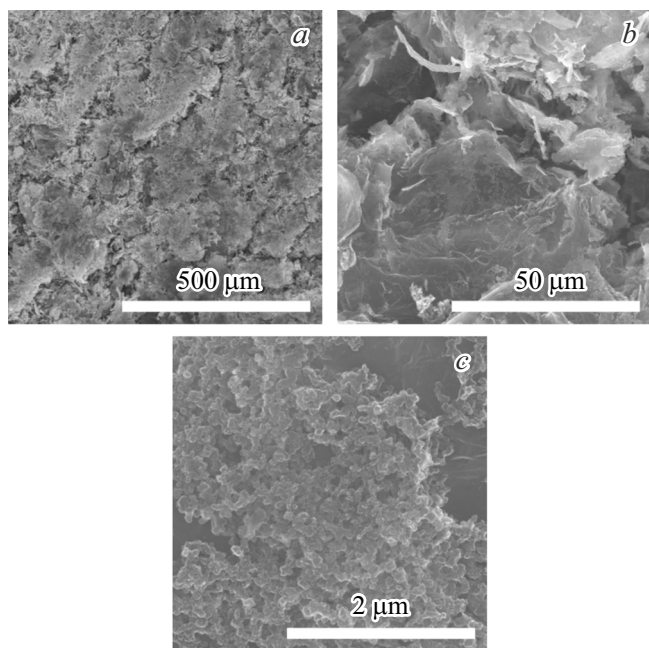


Рис. 2. Микроизображения композита Nafion-G-Pt/C исходного состава 40:30:30 (*a-c*).

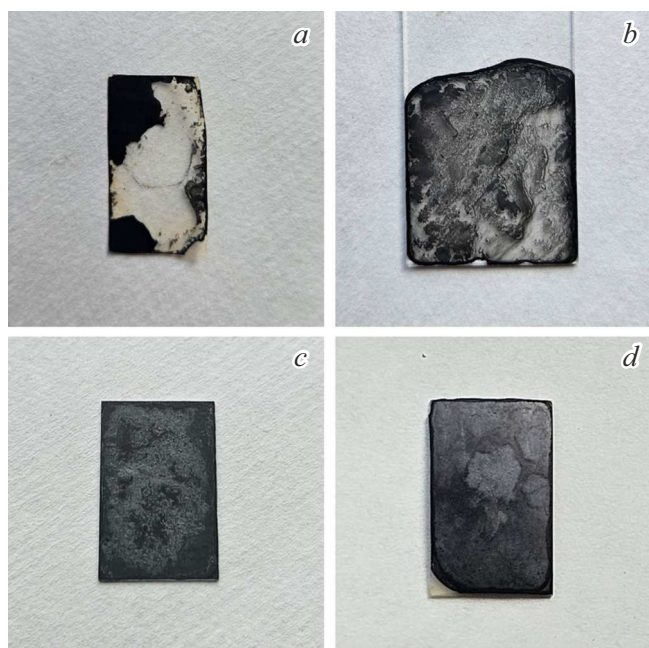


Рис. 3. Внешний вид образцов композита Nafion-G на подложках различного типа: *a* — полиэтилен; *b* — стекло; *c* — кремний; *d* — силикон.

поверхности силиконовой подложки (рис. 3, *d*) формировались визуально однородно и имели хорошую адгезию (при последующей обработке в реактиве Фентона не отслаивались). Формирование пленок композита на поверхности кремния приводило вначале к образованию островковой структуры, которая впоследствии сливалась

Таблица 3. Данные о пористости композитов состава

Исходный состав Nafion:TEG:Pt/C, %	Пористость, %
10:45:45	62
40:30:30	59
60:20:20	16
80:10:10	< 5

в единую пленку при увеличении количества наносимого материала (рис. 3, *c*).

При последующей обработке образцов на кремнии в растворе Фентона происходило отслаивание пленки композита от подложки, что делало невозможным измерения убыли массы образца после обработки. В связи с этим подложки из кремния и стекла были отбракованы как не обеспечивающие однородности исследуемых образцов и возможности измерения убыли массы за счет радикальной атаки материала.

7.3. Зависимость пористости образцов композита Nafion-G-Pt/C от содержания Nafion

Отдельные образцы композитов разного состава были изготовлены с целью исследования зависимости пористости образцов от процентного содержания Nafion в них. В табл. 3 сведены данные о пористости образцов системы Nafion-G-Pt/C. Приведенные в табл. 3 значения указывают на то, что полимер Nafion сильно влияет на пористость. При увеличении содержания полимера происходит образование монолитных структур, содержащих очень малое количество пор. Такие структуры, очевидно, труднодоступны для радикальных атак в толще пленки и атакуются лишь с поверхности.

В случае же относительно небольшой доли Nafion в композите (первый и второй образец с долей полимера 10 и 40 %), пористость достаточно большая и составляет 62 и 59 % соответственно. Это делает весьма развитую внутреннюю поверхность пленки доступной для реактива Фентона.

7.4. Исследование стабильности подложек из полиэтилена и силикона

На рис. 4 показаны фотографии подложек до и после обработки в реактиве Фентона.

На полученных изображениях видно, что полиэтиленовая подложка сильно испортилась, исходная же форма силиконовой подложки после обработки практически не изменилась. При этом изменился цвет обеих подложек, появился желтоватый оттенок, что свидетельствует о заметном воздействии реактива Фентона на обе подложки.

Для оценки чувствительности используемого метода и воспроизводимости получаемых результатов проведены

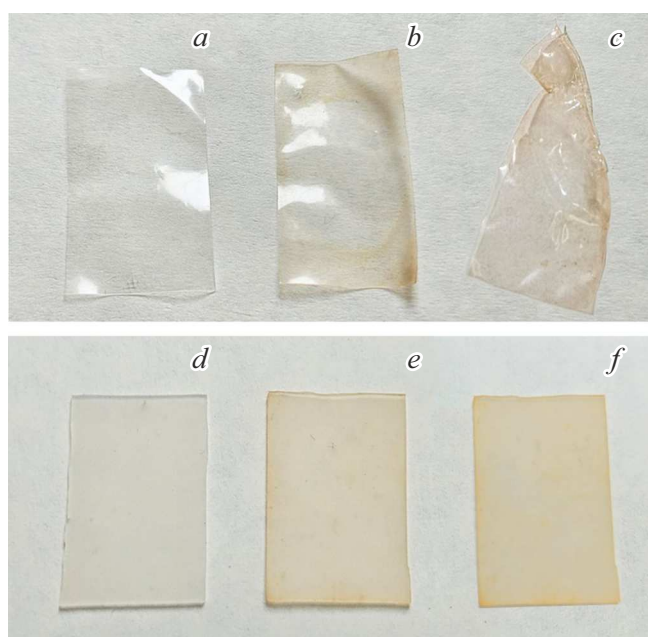


Рис. 4. Внешний вид подложек после обработки в реактиве Фентона. Полиэтилен: *a* — до обработки; *b* — после одной обработки; *c* — после пяти обработок. Силикон: *d* — до обработки; *e* — после одной обработки; *f* — после пяти обработок.

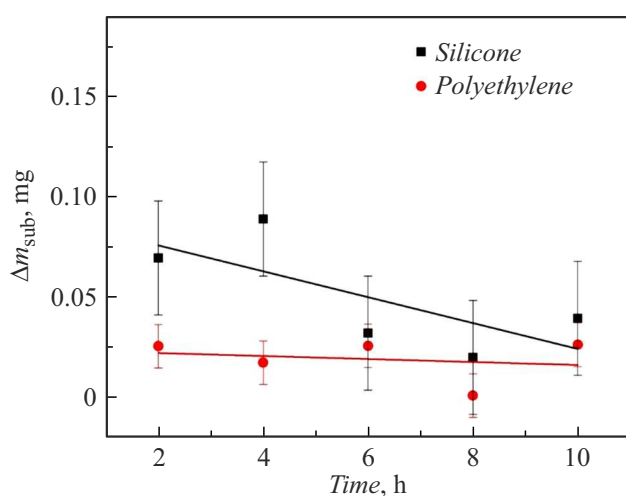


Рис. 5. Зависимости убыли массы подложек из полиэтилена и силикона и от количества этапов обработки реактивом Фентона. Продолжительность одного этап обработки — 2 h.

серии параллельных экспериментов обработки подложек в реактиве Фентона.

Данные об убыли массы подложек в результате обработки в реактиве Фентона приведены на рис. 5.

Зависимости убыли массы подложек (рис. 5) аппроксимируются прямыми с небольшим отрицательным наклоном. При этом начальное значение и наклон больше для силиконовых подложек. Это можно объяснить большей их толщиной и массой. При десятичасовой сум-

марной обработки убыли массы этих двух материалов практически сравниваются.

Кривые распределения величин убыли массы (Δm_{sub}) в массивах данных многократных параллельных экспериментов представлены на рис. 6. Из рисунка видно, что случайная величина Δm имеет характер распределения, близкий к нормальному. Это делает возможным использовать по отношению к ней дисперсионную статистику.

В табл. 4 приведены результаты статистической обработки данных убыли массы при многократном воздействии реактива Фентона для двух типов подложек.

Для оценки чувствительности метода использовали критерий „трех сигма“. На рис. 7 представлены зависимости трех стандартных отклонений от количества обработок подложек реактивом Фентона. Точки хорошо аппроксимируются прямыми.

Как следует из табл. 4 и рис. 7, зависимости $3SD(N)$ имеют небольшой отрицательный наклон. В случае силиконовых подложек наклон больше, т.е. чувствительность метода при использовании как полиэтиленовых,

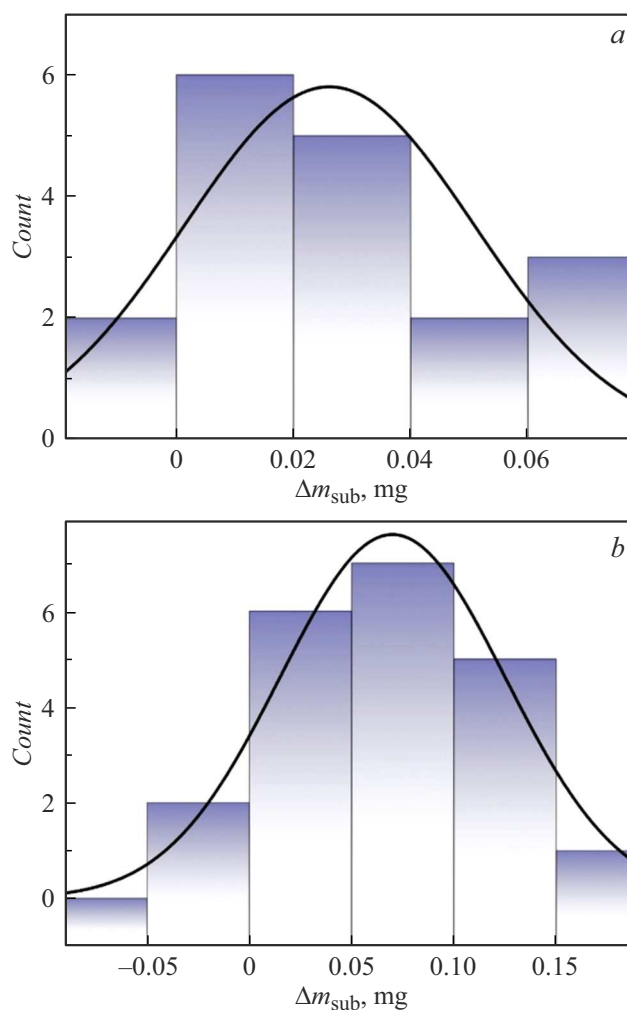


Рис. 6. Кривые распределения выборки данных ($N \sim 20$) по убыли массы подложек после первой обработки в течение 2 h в реактиве Фентона: *a* — полиэтилен; *b* — силикон.

Таблица 4. Статистические характеристики выборки данных (N 20) убыли массы подложек при последовательной обработке реактивом Фентона по 2 h каждая

Образец	Номер обработки	N	Убыль массы, g	Стандартное отклонение (SD)	Стандартная ошибка (SE)	3SD, g
Полиэтилен	1	18	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$
	2	19	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$
	3	19	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$
	4	20	$2 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$
	5	19	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Силикон	1	21	$7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-4}$
	2	19	$9 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
	3	19	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	10^{-4}
	4	19	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$
	5	19	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$

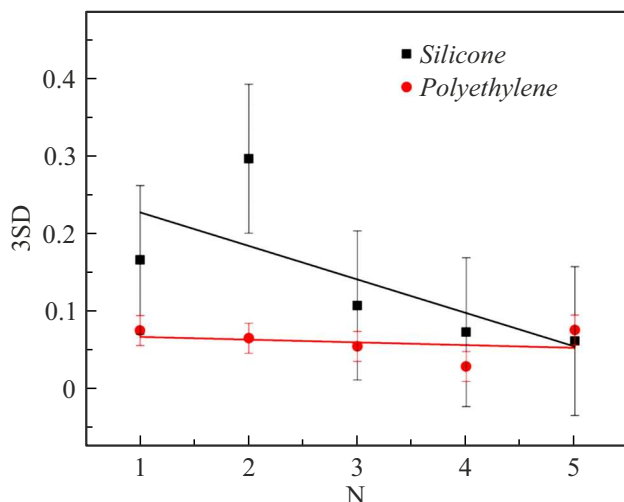


Рис. 7. Зависимости трех стандартных отклонений (3SD) убыли массы при одной обработке в течение 2 h от количества обработок реактивом Фентона для различных подложек (полиэтилен, силикон).

так и силиконовых подложек несколько увеличивается с ростом количества предварительных обработок. При проведении пяти предварительных обработок подложек чувствительность составила около $8 \cdot 10^{-5}$ g. Вероятно, это связано с вымыванием наиболее активного компонента подложки. Из этого следует, что предварительная обработка пустых подложек в реактиве Фентона необходима для стабилизации результатов исследования и для получения более воспроизводимых данных.

7.5. Исследование устойчивости композитов Nafion-G и Nafion-G-Pt/C

Внешний вид пленки композита состава Nafion-G-Pt/C до и после обработки реактивом Фентона представлен



Рис. 8. Фотографии пленки композита Nafion-G-Pt/C исходного состава 14:56:30 до (a) и после (b) обработки реактивом Фентона.

на рис. 8. Видно, что пленка после обработки сохраняет адгезию к подложке, однако присутствуют локальные деформации.

В табл. 5 и на рис. 9 приведены данные по разрушению пленок различного состава в результате воздействия реактива Фентона.

Как следует из табл. 5 и рис. 9, наибольшую устойчивость имеют материалы с малым и большим содержанием полимера Nafion. При содержании полимера около 50% убыль массы (доля разрушаемой пленки) наибольшая. Это можно объяснить влиянием структуры композита на уязвимость перед реактивом Фентона. В случае соизмеримых количеств компонентов формируется пористая структура с хорошей доступностью поверхности полимера атакующим радикалам. При малом содержании полимера даже при полном разрушении он вносит небольшой вклад в потерю массы пленкой.

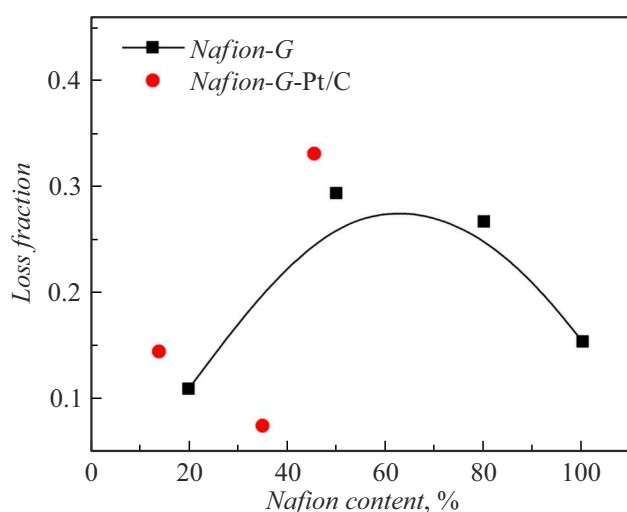


Рис. 9. Зависимость степени разрушения пленок композитов реактивом Фентона от содержания полимера Nafion.

Таблица 5. Убыли массы пленок композитов различного состава при обработке реактивом Фентона

Исходный состав Nafion: TEG: Pt/C, %	Масса пленки, mg	Убыль массы пленки после обработки, mg	Доля потери массы пленкой
100:0:0	2.28	0.35	0.15
20:80:0	2.2	0.24	0.11
50:50:0	2.15	0.63	0.29
80:20:0	2.29	0.61	0.27
14:56:30	2.15	0.31	0.14
35:35:30	2.15	0.16	0.074
46:24:30	2.18	0.72	0.33

Из рис. 9 также следует, что содержание платинированной углеродной сажи не сильно влияет на устойчивость пленки к радикальным атакам. Довольно сильный разброс точек можно объяснить небольшими значениями аналитического сигнала, измеряемые величины убыли массы недалеко от чувствительности метода (~ 0.1 mg).

Заключение

Предложен гравиметрический метод исследования устойчивости небольших образцов композитов на основе протонообменного полимера типа Nafion к свободнорадикальным атакам.

Из опробованных подложек для формирования пленок композита системы Nafion-G-Pt/C более всего подходит подложка из силикона. Она обладает наиболее стабиль-

ной формой в процессе воздействия реактива Фентона и проявляет хорошую адгезию к пленке композита.

Гравиметрическое измерение убыли массы имеет предел чувствительности около 0.1 mg, предварительная обработка подложки реактивом Фентона приводит к уменьшению скорости потери массы подложкой при обработке и уменьшению ее дисперсии.

Исследованные композиты системы Nafion-G-Pt/C показали следующие закономерности. Материалы с малым и большим содержанием полимера Nafion демонстрируют наибольшую устойчивость. При содержании полимера примерно 50 % наблюдается наибольшая степень разрушения пленки. Это объясняется тем, что структура композита в этом случае делает его особенно подверженным воздействию реактива Фентона. Когда содержание компонентов соизмеримо, формируется пористая структура, характеризующаяся хорошей доступностью поверхности полимера атакующим радикалам. При низком содержании полимера даже при полном разрушении он вносит небольшой вклад в потерю массы пленкой. Введение платинированной углеродной сажи не оказывает существенного влияния на устойчивость пленки к радикальным атакам.

Благодарности

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

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-10176, <https://rscf.ru/project/24-73-10176/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Heitner-Wirguin. J. Membr. Sci., **120** (1), 1 (1996). DOI: 10.1016/03767388(96)00155-X
- [2] F. Lulay, C. Weidlich, M. Valtiner, C.M. Pichler. Green Chem. Lett. Rev., **16** (1), 2274529 (2023). DOI: 10.1080/17518253.2023.2274529
- [3] A.J. Seen, K.J. Cavell, A.M. Hodges, A.W.-H. Mau. J. Chem. Soc., Dalton Trans., **8**, 1381 (1992). DOI: 10.1039/dt9920001381
- [4] K.-L. Huang, T.M. Holsen, J.R. Selman. J. Membr. Sci., **221** (1-2), 135 (2003). DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00254-0
- [5] M.E.I. Ahmed, K.-L. Huang, T.M. Holsen. Ind. Eng. Chem. Res., **48** (14), 6805 (2009). DOI: 10.1021/ie900149a
- [6] R. Kuwertz, I. Gonzalez Martinez, T. Vidaković-Koch, K. Sundmacher, T. Turek, U. Kunz. Electrochem. Commun., **34**, 320 (2013). DOI: 10.1016/j.elecom.2013.07.035

- [7] Электронный ресурс. *Nafion Resins: Novel Device Applications* Режим доступа: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/Instructions/nafion_resins.pdf?srsltid=AfmBOorqZHjMz6VHFJGW_k7-Wq6xdHA1km-2IZKdvrj3LshIYk-L_hie
- [8] S. Ahmad, T. Nawaz, A. Ali, M.F. Orhan, A. Samreen, A.M. Kannan, Int. J. Hydrog. Energy, **47** (44), 19086 (2022). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.099
- [9] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, H. Takenaka. Int. J. Hydrog. Energy, **36** (17), 10527 (2011). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.127
- [10] R.M. Kakhki. Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater., **73** (17), 1470 (2024). DOI: 10.1080/00914037.2023.2297436
- [11] Y. Cheng, C.I. Moraru. Colloids Surf. B Biointerfaces, **162**, 16 (2018). DOI: 10.1016/j.colsurfb.2017.11.016
- [12] A.O. Krasnova, N.V. Glebova, A.G. Kastsova, M.K. Rabchinskii, A.A. Nechitailov. Polymers, **15** (9), 2070 (2023). DOI: 10.3390/polym15092070
- [13] A.A. Nechitailov, P. Volovitch, N.V. Glebova, A. Krasnova. Membranes, **13** (3), 342 (2023). DOI: 10.3390/membranes13030342
- [14] N.V. Glebova, A.S. Mazur, A.O. Krasnova, I.V. Pleshakov, A.A. Nechitailov. Nanosystems: Phys. Chem. Math., **14** (2), 202 (2023). DOI: 10.17586/2220-8054-2023-14-2-202-207
- [15] Z.A.R. Gautama, Y.A. Hutapea, B. Hwang, J. Matsuda, A. Mufundirwa, T. Sugiyama, M. Ariyoshi, S. Fujikawa, S.M. Lyth, A. Hayashi, K. Sasaki, M. Nishihara. J. Membr. Sci., **658**, 120734 (2022). DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120734a
- [16] F.C. Teixeira, A.P.S. Teixeira, C.M. Rangel. Int. J. Hydrog. Energy, **48** (96), 37489 (2023). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.04.063
- [17] K. Hongsirikarn, X. Mo, J.G. Goodwin, S. Creager. J. Power Sources, **196** (6), 3060 (2011). DOI: doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.133
- [18] M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe. Electrochem. Commun., **8** (9), 1509 (2006). DOI: 10.1016/j.elecom.2006.07.017
- [19] C. Chen, T.F. Fuller. Polym. Degrad. Stab., **94** (9), 1436 (2009). DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.016
- [20] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi. Electrochim. Acta, **51** (26), 5746 (2006). DOI: 10.1016/j.electacta.2006.03.008
- [21] V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton. J. Electrochem. Soc., **154**, B652 (2007). DOI: 10.1149/1.2734869
- [22] H. Jang, T. Ryu, S.C. Sutradhar, F. Ahmed, K. Choi, H. Yang, S. Yoon, W. Kim. Int. J. Hydrog. Energy, **42** (17), 12768 (2017). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.112
- [23] F. Ahmed, S.C. Sutradhar, T. Ryu, H. Jang, K. Choi, H. Yang, S. Yoon, Md.M. Rahman, W. Kim. Int. J. Hydrog. Energy, **43** (10), 5374 (2018). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.175
- [24] T.S. Mayadevi, B.-H. Goo, S.Y. Paek, O. Choi, Y. Kim, O.J. Kwon, S.Y. Lee, H.-J. Kim, T.-H. Kim. ACS Omega, **7** (15), 12956 (2022). DOI: 10.1021/acsomega.2c00263
- [25] В.И. Мазин, Е.В. Мазин. Способ получения пористого углеродного материала на основе высокорасцепленного графита (Патент РФ № 2581382, публ. 20.04.2016)
- [26] Электронный ресурс: *Pt electrocatalysts. 40 % Pt on Vulcan XC-72* (2025). Режим доступа: <https://premetek.com/product/40-pt-on-vulcan-xc-72/>
- [27] В.В. Качала, Л.Л. Хемчан, А.С. Кашин, Н.В. Орлов, А.А. Грачев, С.С. Залесский, В.П. Анаников. Успехи химии, **82** (7), 648 (2013). DOI: 10.1070/RC2013v082n07ABEH004413 [V.V. Kachala, L.L. Khemchyan, A.S. Kashin, N.V. Orlov, A.A. Grachev, S.S. Zaleskiy, V.P. Ananikov. Russ. Chem. Rev., **82** (7), 648 (2013). DOI: 10.1070/RC2013v082n07ABEH004413]
- [28] Электронный ресурс. *EU harmonized protocols for testing of low temperature water electrolysis* (2021). Режим доступа: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/bbbeba00-ee82-11eb-a71c-01aa75ed71a1>
- [29] F.T. Johra, J.-W. Lee, W.-G. Jung. J. Ind. Eng. Chem., **20** (5), 2883 (2014). DOI: 10.1016/j.jiec.2013.11.022
- [30] Y. Zhou, Q. Bao, L.A.L. Tang, Y. Zhong, K.P. Loh. Chem. Mater. **21** (13), 2950 (2009). DOI: 10.1021/cm9006603
- [31] Q. Lai, S. Zhu, X. Luo, M. Zou, S. Huang. AIP Advances, **2** (3), 032146 (2012). DOI: 10.1063/1.4747817
- [32] А.Г. Касцова, Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, А.О. Краснова, А.О. Пелагейкина, И.А. Елисеев. Письма в ЖТФ, **48** (12), 23 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.24.54019.19268 [A.G. Kastsova, N.V. Glebova, A.A. Nechitailov, A.O. Krasnova, A.O. Pelageikina, I.A. Eliseyev. Tech. Phys. Lett., **48** (12), 61 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.12.54950.19268]