

На правах рукописи

**Караванова Юлия Алексеевна**

**ПЕРЕНОС ПРОТОНОВ И КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ  
МЕТАЛЛОВ (Li, Na, K, Rb, Cs) В ПОВЕРХНОСТНО-  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ  
МЕМБРАНАХ МК-40**

02.00.04 –физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

**Научный руководитель:** Чл.-корр. РАН, профессор  
Ярославцев Андрей Борисович

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Данилов Вячеслав Петрович

доктор химических наук, профессор  
Волков Владимир Васильевич

**Ведущая организация:** Институт химии твердого тела  
Уральского отделения РАН.

Защита диссертации состоится «21» декабря 2010 г. В 11 часов  
на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при  
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института  
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.  
Автореферат см. на сайте [www.igic-ras.ru](http://www.igic-ras.ru)

Автореферат разослан « 19 » ноября 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент

Л.И. Очертянова

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы**

Исследование процессов диффузии в твердых телах является одной из важных задач физической химии. Диффузия лимитирует многие важные в практическом отношении физико-химические процессы, включая ионный обмен, твердофазные реакции, процессы формирования и структурной трансформации различных материалов, ионный перенос в различных электрохимических системах, среди которых следует отметить ионообменные мембраны.

Ионообменные и мембранные материалы находят широкое применение в таких областях как водоочистка, разделение веществ, создание альтернативных источников энергии, газовых сенсоров и т.д. Однако материалы с наилучшими транспортными характеристиками достаточно дороги, что ограничивает область их применения. В связи с этим особый интерес представляют исследования в области модификации мембранных материалов с целью улучшения их транспортных свойств. Значительных изменений в диффузионных характеристиках мембран удастся достичь внедрением в их поры неорганических частиц, однако этот метод оказывается неэффективным для модификации наиболее распространенных недорогих гетерогенных мембран МК-40 на основе сульфированного полистирола и полиэтилена.

Поскольку для многих транспортных процессов определяющим фактором является ионный перенос через поверхность мембраны, в качестве одного из перспективных подходов рассматривается модификация поверхности мембран. Так в Кубанском университете предложены методы профилирования поверхности мембран, повышающие эффективность их использования в процессах электродиализа. Увеличение селективности транспортных процессов может достигаться при модификации поверхности мембран аминами. Можно предположить, что покрытие поверхности катионообменных мембран МК-40 тонким слоем более дорогой гомогенной перфторированной мембраны МФ-4СК позволит повысить эффективность протекания в ней транспортных процессов. Кроме того, свойства этого слоя можно менять путем направленного внедрения в него наночастиц оксидных материалов.

Следует отметить, что важнейшую роль в диффузионных процессах играет состояние поверхности раздела фаз, на которой в ходе реакций

происходит формирование дефектов, наличие на ней примесей и формирование метастабильных фаз. Однако прямое исследование такого рода процессов в твердофазных системах затруднено. Поэтому особый интерес представляет изучение диффузионных характеристик материалов со сложной фазовой структурой, а также предсказание свойств полученных материалов в различных условиях. С этой точки зрения исследование процессов переноса в мембранах с модифицированной поверхностью может оказаться полезным для выяснения влияния фазовых границ и протяженных дефектов на протекание процессов диффузии.

**Целью настоящей работы** является синтез композиционных материалов на основе гетерогенных мембран МК-40 с модифицированной поверхностью и исследование диффузионных характеристик полученных мембран с применением различных физико-химических методов. Для выполнения этой цели представлялось необходимым решение следующих задач:

- Получить мембраны на основе МК-40, на поверхность которых нанесен тонкий модифицирующий слой гомогенной мембраны МФ-4СК с внедренными частицами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ ;
- Изучить влияние на свойства поверхности обработки низкотемпературной плазмой;
- Исследовать диффузионные характеристики полученных мембран, включая диффузионную проницаемость, коэффициенты взаимной диффузии ионов водорода и щелочного металла и ионную проводимость (на примере катионов H, Li, Na, K, Rb, Cs);
- Разработать методы оценки коэффициентов диффузии индивидуальных катионов в мембране с привлечением данных диффузионных экспериментов;
- Оценить влияние нанесенного слоя ионита и внедренных неорганических присадок на подвижность отдельных катионов.

### **Научная новизна**

В данной работе исследовано влияние нанесенного слоя и внедренных неорганических частиц на подвижности катионов в матрице мембраны. Показана возможность направленного влияния на транспортные процессы путем внедрения в тонкий поверхностный слой наночастиц оксидных

материалов. Предложены методы оценки коэффициентов диффузии индивидуальных катионов на основании данных по взаимной диффузии и ионной проводимости мембран в смешаннокатионной форме. Изучено влияние модификации низкотемпературной плазмой на диффузионные параметры мембраны.

### **Практическая ценность**

Разработаны методы поверхностной модификации мембран МК-40, позволяющие получить мембраны с улучшенными диффузионными характеристиками и эффектом асимметрии ионного переноса. Такие мембраны могут оказаться полезными в частности для процессов водоочистки. Изменение состояния поверхности, оказывающее влияние на диффузию ионов и газопроницаемость системы может оказаться полезным и для использования таких мембран в водородной энергетике.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Результаты исследования диффузионных характеристик мембран МК-40 с поверхностью, покрытой тонким слоем МФ-4СК с внедренными присадками оксидов кремния и циркония, и модифицированной обработкой низкотемпературной плазмой.
2. Данные по коэффициентам диффузии катионов для образцов мембран в смешаннокатионной форме, полученные на основании сведений о взаимной диффузии и ионной проводимости с использованием предложенных в работе подходов.
3. Сведения о влиянии нанесенного слоя полимера и внедренных частиц оксидов на подвижность различных катионов в полученных мембранах.

**Личный вклад автора** заключался в выборе методов и объектов исследования с учетом их специфики, планировании эксперимента, приготовлении образцов, проведении термогравиметрического анализа, экспериментах по измерению проводимости методом импедансной спектроскопии, экспериментах по изучению взаимной диффузии и диффузионной проницаемости мембран, обработке полученных данных и выводе уравнений для диффузии для мембран в смешаннокатионной форме, написании статей, подготовке докладов, формулировке выводов и написании диссертации.

### **Апробация работы**

Результаты исследований представлены на Российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Электромембранные технологии на базе фундаментальных исследований явлений переноса» (Краснодар, 2008), 9 Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2008), IV и V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН» (Воронеж, 2008, 2010), Международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Краснодар, 2009, 2010).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов»

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ, 7 докладов на Российских и международных конференциях.

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, и 3 глав, включая обзор литературы, описание экспериментальной части и обсуждение результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 123 страницах печатного текста, содержит 16 таблиц и 52 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 132 наименования.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обосновывается актуальность темы, выбор объектов и цели исследования.

**В первой главе** рассмотрены *литературные данные* по теории и методам исследования процессов диффузии в твердых телах, включая мембранные материалы, а также данные по различным методам модификации мембран. Раздел завершается формулировкой основных задач исследования.

**Во второй главе** изложены *методики* синтеза исследуемых соединений, а также описаны приборы, используемые для проведения физико-химических

исследований. Для синтеза мембран МК-40 с модифицированной поверхностью на образцы мембран наносили раствор МФ-4СК с прекурсором для синтеза модифицирующих присадок. После высушивания мембраны прекурсор подвергали гидролизу. Толщина нанесенного слоя не превышала 5% толщины мембраны.

Обработка мембран низкотемпературной плазмой проводилась в диэлектрическом барьерном разряде (ДБР). Электрическое питание разряда осуществлялось от высоковольтного генератора синусоидального напряжения с частотой  $f=100$  кГц. В качестве плазмообразующих газов использовались воздух и фреон-14 ( $CF_4$ ). Обработка проводилась в режиме цуга импульсов, при этом длительность отдельного импульса напряжения оставалась неизменной и равной 100мс, а количество импульсов варьировалось от 1 до 30. Период следования импульсов напряжения равнялся 1 с. Таким образом, общее время обработки мембран изменялось от 0.1с до 3 с, при этом плотность энергии, приведенная к единице площади мембраны, варьировалась в пределах 0.8 - 24Дж/см<sup>2</sup>.<sup>1</sup>

Анализ микроструктуры образцов проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке JEM-101 фирмы «Jeol» при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для исследования образцы подвергали ультразвуковому диспергированию. Анализ поверхности производился с использованием сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-840A (Jeol) с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа PGT IMIX.<sup>2</sup>

Спектры ЯМР регистрировали при комнатной температуре на ЯМР спектрометре высокого разрешения фирмы Bruker AVANCE III-500. Для ядер <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>23</sup>Na и <sup>133</sup>Cs частоты ЯМР составляли 500.0, 194.4, 132.3 и 65.6 МГц соответственно.<sup>3</sup>

Влагосодержание образцов определяли методом термогравиметрии с помощью термовесов «Netzsch TG 209 F1». Скорость нагрева составляла 10 °/мин, навески 10-20 мг, диапазон температур 25-150°C.

---

<sup>1</sup> Обработку мембран низкотемпературной плазмой осуществляли к.ф.-м.н. М. Е. Грушин, д.ф.-м.н. Н. И. Трушкин и д.ф.-м.н. проф. Ю.С.Акишев (ТРИНИТИ)

<sup>2</sup> Микроскопические исследования проводил д.т.н. Г. Ю. Юрков (ИМЕТ)

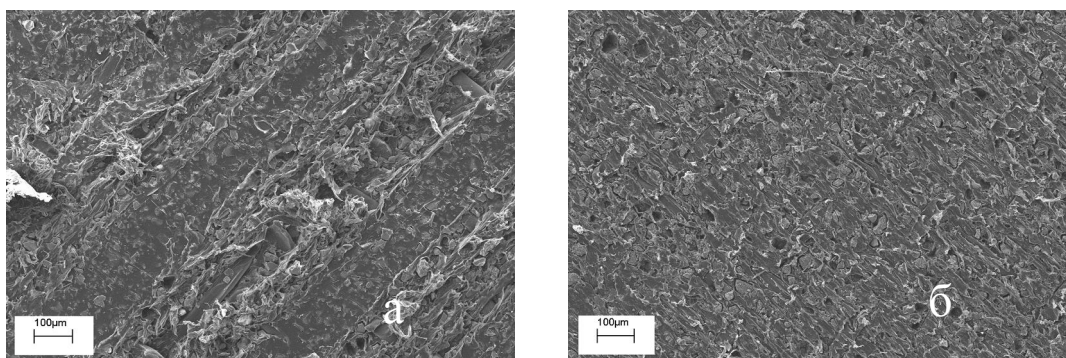
<sup>3</sup> ЯМР-исследования образцов проводил д.х.н. В.И. Волков (ИПХФ РАН)

Кондуктометрические измерения полученных мембран проводили с помощью моста переменного тока «2В-1» в интервале температур 20-100°C и диапазоне частот 10 Гц – 6 МГц. Величину ионной проводимости при каждой температуре находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Для изучения взаимной диффузии исследовали перенос ионов через мембрану, разделяющую два раствора с различными соотношениями концентраций ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  (с одной стороны 0,1М NaCl, с другой xМ HCl + (0,1-x)М NaCl). Для изучения диффузионной проницаемости исследовали перенос ионов через мембрану, разделяющую воду и раствор HCl или NaCl. Электрод, чувствительный к изменению pH или проводимости раствора, фиксировал изменение концентрации ионов в одном из растворов во времени. Изменение величины pH раствора определяли с помощью pH милливольтметра «Эконикс-Эксперт 001» с комбинированными pH электродами фирмы «Mettler Toledo». Концентрацию NaCl измеряли методом кондуктометрии на приборе «Эконикс Эксперт-002». Кондуктометр калибровали с использованием стандартных растворов NaCl. Длительность эксперимента определялась скоростью выхода процесса диффузии на стационарное состояние.

**Третья глава** содержит *обсуждение результатов*.

**В разделе 3.1** рассмотрены мембраны на основе МК-40 с поверхностью, модифицированной обработкой низкотемпературной плазмой. В силу специфики процессов промышленного производства поверхность коммерчески доступных мембран МК-40 покрыта тонким гидрофобным слоем полиэтилена. При обработке мембран низкотемпературной плазмой воздуха происходит перестройка этого поверхностного слоя полиэтилена и его частичная окислительная деструкция, в результате чего мембрана гидрофилизуется. Этот эффект хорошо виден на микрофотографиях мембраны МК-40 с поверхностью, обработанной наждачной бумагой, и той же мембраны после обработки низкотемпературной плазмой воздуха (рис.1). При этом данные электронно-зондового анализа показывают возрастание доли атомов кислорода на поверхности на 10%.





**Рис. 1.** Микрофотографии мембраны МК-40 до (а) и после (б) обработки плазмой воздуха

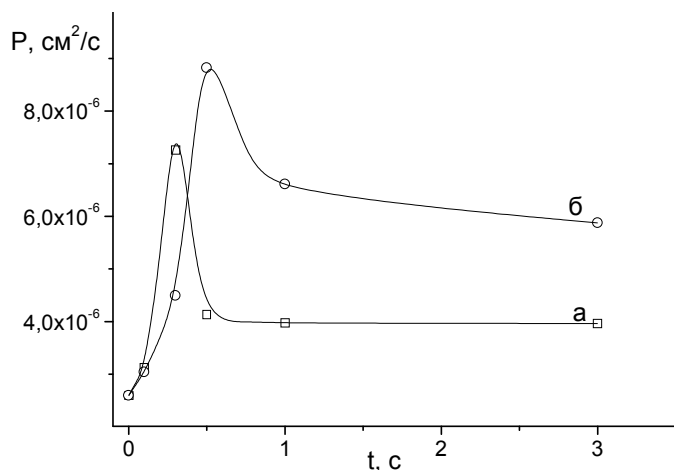
Для мембран, обработанных плазмой воздуха, диффузионная проницаемость в растворах соляной кислоты возрастает почти в пять раз (табл. 1), в то время как диффузионная проницаемость в растворах хлорида натрия и коэффициент взаимной диффузии  $H^+/Na^+$  изменяются существенно меньше. Это свидетельствует о понижении селективности ионного переноса, что может быть обусловлено гидрофилизацией поверхности.

Таблица 1.

Диффузионная проницаемость и коэффициенты взаимной диффузии ( $cm^2/s$ ) мембран МК-40 с поверхностью, модифицированной обработкой плазмой.

Исходный раствор в ячейке:		Исходная МК-40	МК-40, обработанная плазмой	
1	2		воздуха	CF <sub>4</sub>
0,1M HCl	H <sub>2</sub> O	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$
0,1M NaCl	H <sub>2</sub> O	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
0,1M HCl	0,1M NaCl	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$

Более перспективной представляется обработка материалов плазмой CF<sub>4</sub>, которая, согласно литературным данным, приводит к гидрофобизации поверхности материалов. В случае мембран это, в первую очередь, должно было бы привести к росту селективности переноса. Однако для мембраны МК-40, обработанной плазмой CF<sub>4</sub> наблюдается эффект, аналогичный таковому для мембран, обработанных воздушной плазмой. Диффузионная проницаемость в растворах HCl также возрастает, хотя данный эффект выражен в меньшей степени. При этом диффузионная проницаемость в растворах NaCl и коэффициент взаимной диффузии  $H^+/Na^+$  остаются практически неизменными.



**Рис. 2.** Зависимость диффузионной проницаемости мембран МК-40 в растворах HCl от времени обработки плазмой CF<sub>4</sub>. Обработке подвергались сухие (а) и кондиционированные (б) мембраны.

Проведено исследование влияния времени обработки плазмой CF<sub>4</sub> на диффузионные параметры системы (рис. 2). Для всех растворов значения диффузионной проницаемости проходят через максимум при времени обработки 0,3-0,5 секунд. Первичный рост диффузионной проницаемости может быть вызван частичным разрушением приповерхностного слоя полиэтилена. Последующее снижение вероятно связано с частичным разрушением кристаллитов полиэтилена, лежащих в приповерхностных слоях, ростом подвижности полимерных цепей и дополнительным выходом их на поверхность. Для мембран, обработанных в сухом состоянии наблюдаемый эффект чуть слабее, однако максимум диффузионной проницаемости наблюдается при меньшем времени обработки.

**Раздел 3.2** посвящен модификации поверхности мембраны МК-40 тонким слоем МФ-4СК либо МФ-4СК с внедренными частицами оксидов кремния и циркония. Двухслойные мембраны МК-40/МФ-4СК характеризуются повышенной диффузионной проницаемостью (табл. 2) по сравнению с немодифицированными образцами. При этом они демонстрируют асимметрию диффузионных параметров. Полученные образцы состоят из двух неравноценных ионообменных материалов, концентрации переносимых ионов в которых существенно различаются. По сути, это сходно с градиентным распределением носителей электричества в «р-п» переходах для полупроводников, в которых при небольшой разности потенциалов, как известно, возможно протекание тока лишь в одном направлении. В данном случае носителем электричества являются ионы, а градиент их концентрации существенно ниже. Это может приводить к разнице в скорости переноса

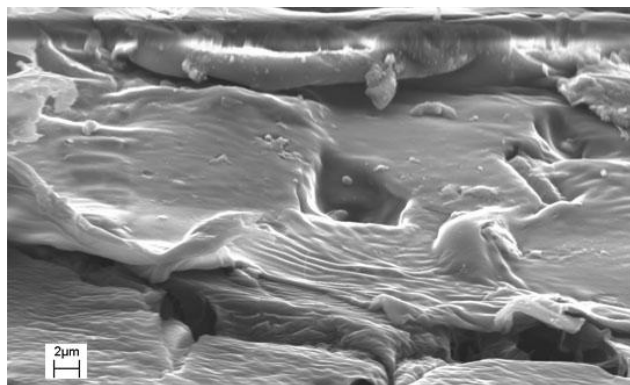
ионов в разных направлениях. Из приведенных в таблице 2 данных видно, что скорости диффузии в полученных образцах при различной ориентации мембраны в ячейке различаются на 10-50%. Также для них наблюдается существенное увеличение скорости диффузионного переноса.

Таблица 2.

Диффузионная проницаемость и коэффициенты взаимной диффузии ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) двухслойных мембран МК-40/МФ-4СК (модифицированный слой обращен к указанному раствору, немодифицированный – к раствору в скобках).

Состав контактирующих водных растворов	МК-40	МК-40/МФ-4СК	МК-40/МФ-4СК + $\text{ZrO}_2$
0,1 М $\text{HCl}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$
$\text{H}_2\text{O}$ (0,1 М $\text{HCl}$ )		$2,5 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$
0,1 М $\text{NaCl}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$
$\text{H}_2\text{O}$ (0,1 М $\text{NaCl}$ )		$8,9 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$
0,1 М $\text{HCl}$ (0,1 М $\text{NaCl}$ )	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
0,1 М $\text{NaCl}$ (0,1 М $\text{HCl}$ )		$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$

Внедрение в нанесенный слой МФ-4СК заранее приготовленных наночастиц неорганических оксидов приводит к существенному изменению диффузионных характеристик. Так, наблюдается существенный рост диффузионной проницаемости в растворах  $\text{HCl}$ , и снижение – в растворах  $\text{NaCl}$ . При этом, как и для мембран без оксидных частиц, наблюдается ярко выраженная асимметрия взаимной диффузии.



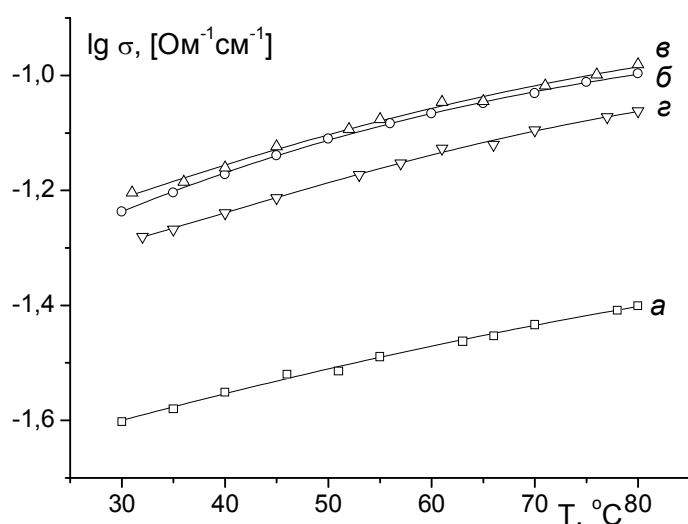
**Рис. 3.** Микрофотография поверхности двухслойной мембраны МК-40/МФ-4СК с внедренными частицами оксида циркония после нескольких измерений.

Однако размеры частиц вследствие агрегации заметно превышают размер пор мембраны, что в совокупности с низкой адгезией нанесенного слоя приводит к его достаточно низкой прочности и быстрому старению за счет растрескивания и деформации поверхностного слоя (рис. 3). Некоторого

улучшения механических свойств нанесенного слоя, однако, удается достичь обработкой поверхности низкотемпературной плазмой.

Для того, чтобы избежать деструкции поверхности на следующей стадии частицы оксидов синтезировали непосредственно в нанесенном слое. В результате такого синтеза в мембране происходит формирование наноразмерных (2-5 нм) частиц, встроенных в систему пор и каналов. Их образование показано с использованием просвечивающей электронной микроскопии.

На рис. 4 представлены данные импедансной спектроскопии полученных образцов. Значения ионной проводимости для модифицированной мембраны МК-40 существенно выше, чем для немодифицированной мембраны, и практически совпадают с аналогичными величинами для МФ-4СК. При этом вся мембрана приобретает свойства, характерные для тонкого модифицирующего слоя. Для мембран с включениями оксида циркония или кремния ионная проводимость несколько понижается по сравнению с образцами, в которых отсутствовали эти включения, но существенно выше, чем для немодифицированной мембраны.



**Рис. 4.** Удельная ионная проводимость мембран МК-40 (а), МФ-4СК (б), МК-40, модифицированных слоем МФ-4СК (в), МФ-4СК с частицами  $ZrO_2$  (г) при различных температурах

В таблице 3 представлены значения диффузионной проницаемости и коэффициенты взаимной диффузии  $H^+/Na^+$  полученных мембран. Для мембран с нанесенным слоем МФ-4СК наблюдается рост диффузионной проницаемости во всех растворах. Однако при включении неорганических добавок диффузионная проницаемость заметно снижается. Коэффициенты взаимной диффузии  $H^+/Na^+$  для мембран с частицами оксидов, напротив,

возрастают. Данный эффект связан с тем, что внедрение неорганических частиц в матрицу мембраны приводит к уменьшению количества внутрипорового раствора, по которому протекает перенос анионов, что уменьшает скорость анионного транспорта. При этом частицы оксидов сами по себе обладают высокими сорбционными свойствами и способностью к переносу катионов по поверхности, что приводит к росту скорости катионного транспорта.

Таблица 3.

Диффузионная проницаемость и коэффициенты взаимной диффузии (см<sup>2</sup>/с) двухслойных мембран (модифицированный слой обращен к указанному раствору соли/кислоты, немодифицированный – к раствору в скобках).

Состав контактирующих водных растворов	МК-40	МК-40/МФ-4СК	МК-40/МФ-4СК +SiO <sub>2</sub>	МК-40/МФ-4СК +ZrO <sub>2</sub>
0,1 М HCl (H <sub>2</sub> O)	2,6·10 <sup>-7</sup>	6,8·10 <sup>-7</sup>	3,6·10 <sup>-7</sup>	2,6·10 <sup>-7</sup>
H <sub>2</sub> O (0,1 М HCl)		4,9·10 <sup>-7</sup>	2,1·10 <sup>-7</sup>	1,2·10 <sup>-7</sup>
0,1 М NaCl (H <sub>2</sub> O)	1,4·10 <sup>-7</sup>	2,1·10 <sup>-7</sup>	2,2·10 <sup>-7</sup>	2,9·10 <sup>-7</sup>
H <sub>2</sub> O (0,1 М NaCl)		1,5·10 <sup>-7</sup>	1,7·10 <sup>-7</sup>	1,7·10 <sup>-7</sup>
0,1 М HCl (0,1 М NaCl)	1,2·10 <sup>-5</sup>	9,3·10 <sup>-6</sup>	1,4·10 <sup>-5</sup>	1,7·10 <sup>-5</sup>
0,1 М NaCl (0,1 М HCl)		8,9·10 <sup>-6</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	1,5·10 <sup>-5</sup>

В данных образцах, как и для ранее полученных, наблюдается существенная анизотропия ионного переноса в различных направлениях, достигающая для некоторых случаев 50%. Анизотропия транспортных свойств, в сочетании с хорошими механическими характеристиками, открывает перспективы использования таких материалов, например, в процессах водоочистки для снижения затрат энергии.

**Раздел 3.3** посвящен разработке методов определения коэффициентов диффузии индивидуальных катионов исходя из данных по ионной проводимости и взаимной диффузии катионов в мембранах в смешаннокатионной форме.

Ионная проводимость в системах с несколькими видами носителей заряда может быть описана следующим выражением:

$$\sigma = \sum n_i q_i u_i, \quad (1)$$

где  $n_i$  – число носителей заряда сорта  $i$ ,  $q_i$  и  $u_i$  – их заряд и подвижность.

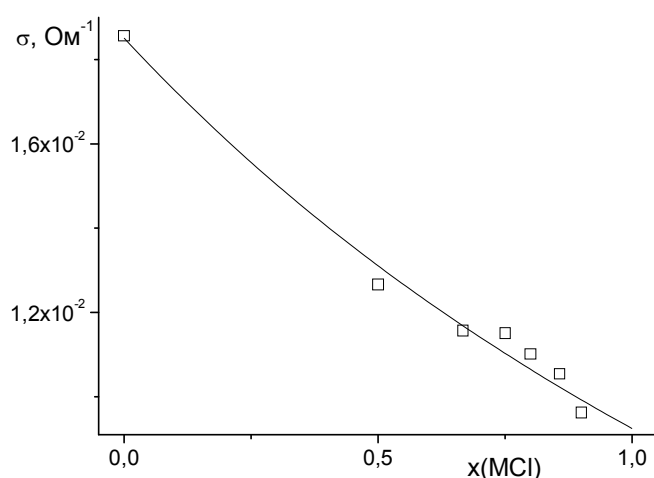
Используя соотношение Нернста-Планка для мембран в смешаннокатионной форме данное выражение можно записать следующим образом:

$$\sigma = \frac{q^2 E}{kT} \left( \frac{D_M K_{обм} \eta}{K_{обм} \eta + 1} + \frac{D_H}{K_{обм} \eta + 1} \right), \quad (2)$$

где  $\eta$  – соотношение концентраций катиона металла и протона в растворе. где  $E$  – полная обменная ёмкость катионообменной мембраны, а  $K_{обм}$  – константа процесса ионного обмена (3).



Уравнение (2) позволяет выразить проводимость мембраны через такие ее характеристики как ионообменная емкость, константа обмена, величины коэффициентов диффузии и соотношение концентраций ионов в контактирующем растворе. Однако сверхэквивалентная Донановская сорбция может привести к некоторому изменению  $K_{обм}$ , кроме того, величины  $D_H$  и  $D_M$  в мембранах со смешаннокатионным составом могут несколько меняться за счет полищелочного эффекта. Учесть эти изменения можно, вводя величину эффективной константы обмена ( $K_{эфф}$ ).



**Рис. 5.** Зависимость ионной проводимости мембраны МК-40 от мольной доли NaCl в растворе.

На рис. 5 представлена экспериментальная зависимость катионной ( $M^+ + H^+$ ) проводимости мембраны МК-40 от мольной доли NaCl в растворе. Полученные значения хорошо описываются теоретической кривой и позволяют рассчитать значения коэффициентов диффузии катионов металлов и водорода, которые приведены в таблице 4.

Из полученных данных видно, что для крупных катионов расчётные коэффициенты диффузии изменяются слабо, причем прослеживается тенденция к их понижению с ростом радиуса катиона, что, вероятно, связано со стерическими затруднениями, возникающими при переносе крупных катионов.

Таблица 4.

Значения коэффициентов диффузии катионов через мембрану, эффективных и реальных констант обмена катионов в мембране МК-40.

$M^+$	$D(M^+), \text{см}^2/\text{с}$	$D(H^+), \text{см}^2/\text{с}$	$K_{\text{обм}} H^+/M^+$	$K_{\text{эфф}}$
$Li^+$	$(7,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$0,84 \pm 0,01$	$0,5 \pm 0,1$
$Na^+$	$(1,39 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	$(2,78 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	$1,4 \pm 0,03$	$1,4 \pm 0,3$
$K^+$	$(1,20 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	$(2,63 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	$2,27 \pm 0,07$	$1,2 \pm 0,2$
$Rb^+$	$(1,19 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	$(2,96 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	$2,1 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,5$

Единственным исключением оказывается катион лития, коэффициент диффузии которого существенно ниже. Это явление связано с малым размером катиона лития, что приводит к высокой прочности образуемых им связей. При этом активационный барьер, который необходимо преодолеть для отрыва катиона, оказывается намного выше, чем для других катионов. Другой причиной этого эффекта может быть высокая степень гидратации небольшого катиона лития, вследствие чего его эффективный радиус оказывается выше, чем у более крупных, но менее гидратированных катионов. Этой же причиной может объясняться не столь быстрое снижение подвижностей крупных катионов калия и рубидия, которые гидратируются заметно слабее натрия.

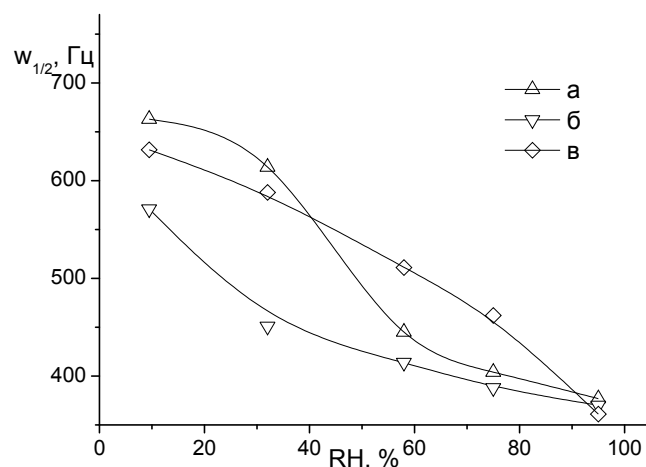
Таблица 5.

Влагосодержание мембран МК-40 в различных катионных формах.

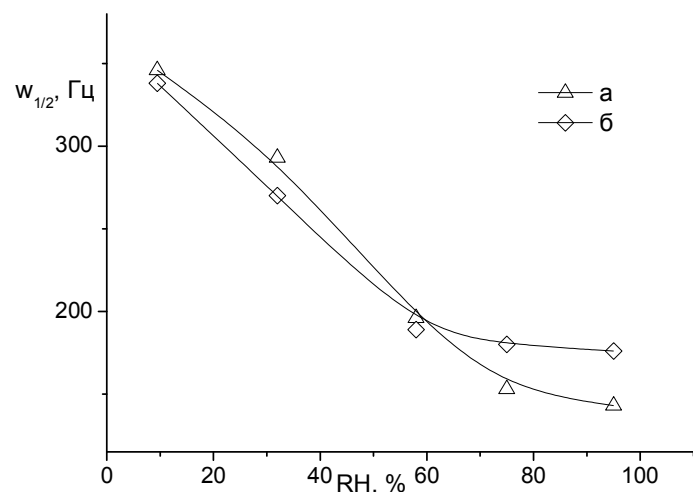
форма	$\omega(H_2O), \%$		
	Li	Na	K
$H^+$	30,0	30,0	30,0
$H^+:M^+ = 1:1$	30,0	26,9	21,3
$M^+$	28,5	25,3	18,1

Значения эффективных констант ионного обмена для ионов лития и калия оказываются несколько ниже определенных независимым методом, что может быть наглядно представлено как завышение скорости ионного переноса в смешаннокатионном состоянии. Данный эффект связан с ростом влагосодержания мембран в присутствии дополнительных протонов, что подтверждается данными термогравиметрического анализа (табл. 5). Именно для мембран в литиево-водородной и калиево-водородной формах наблюдается существенный рост влагосодержания по сравнению с соответствующими металлическими формами.

Приведенные наблюдения о подвижности катионов в матрице мембран подтверждаются данными ЯМР-спектроскопии (рис. 6). Полуширины линий спектров ЯМР<sup>1</sup>H характеризуют подвижность молекул воды в матрице мембран. Для всех катионов подвижность воды понижается с ростом относительной влажности. Это свидетельствует о том, что координационные связи с катионом и, возможно, водородные связи с анионом фиксируют молекулы воды. В то же время повышение степени гидратации приводит к разрушению этих связей и формированию сетки водородных связей между молекулами воды. Несмотря на большую прочность последних в такой матрице вода проявляет более высокую подвижность. Следует заметить, что максимальной подвижностью характеризуются молекулы воды в натриевой форме мембран. Вероятнее всего это связано с большей прочностью координационных связей Li-OH<sub>2</sub> и существенно меньшей степенью гидратации мембран в цезиевой форме. Аналогично, с увеличением степени гидратации мембран растет и подвижность катионов (рис.7).



**Рис. 6.** Зависимость полуширины сигналов ЯМР-<sup>1</sup>H мембран МК-40 в катионных формах (а – Li<sup>+</sup>, б – Na<sup>+</sup>, в – Cs<sup>+</sup>) от влажности.



**Рис. 7.** Зависимость полуширины сигналов ЯМР металла мембран МК-40 в катионных формах (а – Li<sup>+</sup>, б – Cs<sup>+</sup>) от влажности.



В качестве альтернативного варианта описания коэффициентов диффузии для ионообменных мембран в смешаннокатионной форме был предложен анализ данных по взаимной диффузии катионов натрия и водорода. При этом приведенный поток ионов через мембрану  $J_i$  можно описать следующим образом:

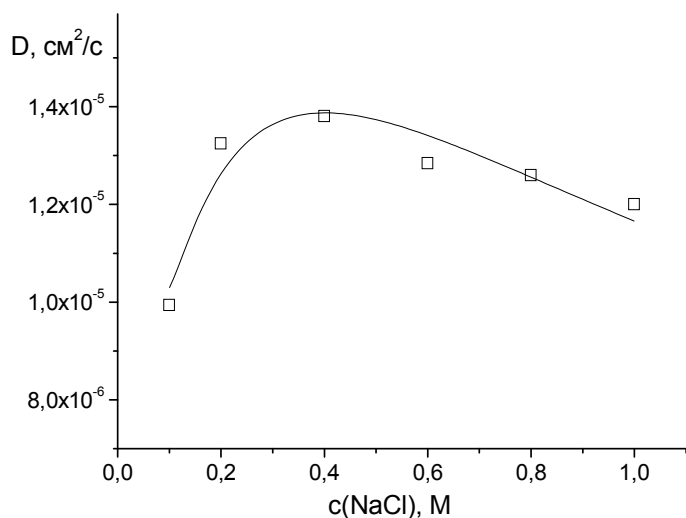
$$J_i = \frac{\bar{c}_i D_i}{RT} \Delta\mu_i, \quad (4)$$

где  $\bar{c}_i$  – концентрация иона в мембране,  $D_i$  – его коэффициент диффузии через мембрану, а  $\Delta\mu_i$  – разность химических потенциалов этого иона по разные стороны мембраны. С учетом дополнительного градиента электрохимического потенциала результирующий поток ионов после выхода на квазистационарный режим (в котором соблюдается равенство встречных потоков катионов) может быть описан следующим соотношением:

$$J_{\text{вз}} = \left( (\bar{c}_1 D_1)^{-1} + (\bar{c}_2 D_2)^{-1} \right)^{-1} \cdot \ln \frac{c_1^1 \cdot c_2^0}{c_1^0 \cdot c_2^1}, \quad (5)$$

где  $c_i$  и  $D_i$  – концентрация и коэффициент диффузии  $i$ -го иона в мембране.

Таким образом, наблюдая поток ионов через мембрану при разных соотношениях концентраций катионов в контактирующем растворе, можно оценить индивидуальные коэффициенты диффузии различных катионов через мембрану.



**Рис. 8.** Наблюдаемые значения коэффициентов взаимной диффузии катионов натрия и водорода в мембране МК-40 в системах с различной концентрацией NaCl.

Экспериментальная зависимость (рис. 8) хорошо описывается теоретической кривой и позволяет оценивать значения коэффициентов диффузии отдельных катионов. Для описанной зависимости они составляют соответственно  $D_{H^+} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ ;  $D_{Na^+} = 9,1 \cdot 10^{-7}$ , что несколько ниже, чем значения, полученные из данных импедансной спектроскопии, однако соотношение аппроксимированных значений остается тем же.

Метод оценки коэффициентов диффузии отдельных ионов с помощью исследования взаимной диффузии может рассматриваться как достаточно перспективный и простой подход, представляющий высокую ценность при исследовании мембран с неоднородной концентрацией неорганических наполнителей, так как может позволить оценить вклад конкретных катионов при разнонаправленном движении. Особую ценность описанные методы представляют для решения обратной задачи – предсказания эффективности процессов переноса при различных соотношениях концентраций ионов.

**В разделе 3.4** представлены результаты исследования описанными методами мембран на основе МК-40 с модифицированной поверхностью. Изучение ионной проводимости смешаннокатионных форм мембран показало, что нанесение поверхностного слоя МФ-4СК приводит к существенному изменению диффузионных параметров (таблица 6). В первую очередь наблюдается рост коэффициента диффузии протона.

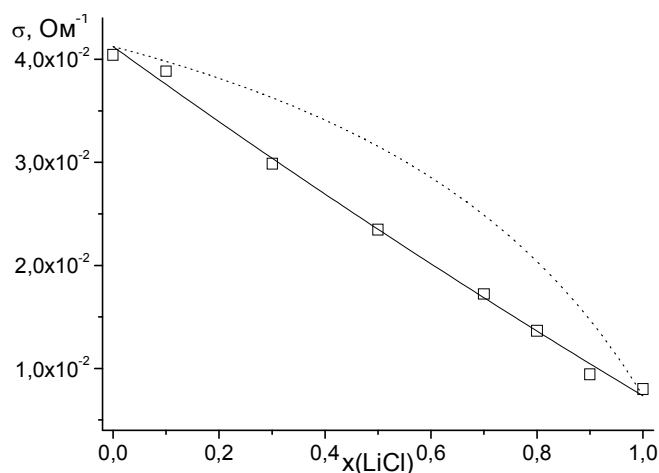
Таблица 6.

Значения коэффициентов диффузии катионов через мембрану, эффективных и реальных констант обмена катионов в модифицированных мембранах.

$M^+$	$D(M^+), \text{см}^2/\text{с}$	$D(H^+), \text{см}^2/\text{с}$	$K_{\text{обм}} H^+/M^+$	$K_{\text{эфф}}$
<b>МК-40/МФ-4СК</b>				
<b>Li<sup>+</sup></b>	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(7,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$0,44 \pm 0,05$	$1,3 \pm 0,2$
<b>Na<sup>+</sup></b>	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(6,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$1,5 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$
<b>K<sup>+</sup></b>	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(6,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$1,8 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
<b>МК-40/МФ-4СК+ZrO<sub>2</sub></b>				
<b>Li<sup>+</sup></b>	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(8,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$0,50 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,3$
<b>Na<sup>+</sup></b>	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(6,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$1,5 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$
<b>K<sup>+</sup></b>	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(6,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$1,7 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$
<b>МК-40/МФ-4СК+SiO<sub>2</sub></b>				
<b>Li<sup>+</sup></b>	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(6,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$0,40 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,1$
<b>Na<sup>+</sup></b>	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(6,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$1,65 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,3$
<b>K<sup>+</sup></b>	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(6,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$1,8 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,3$

Внедрение неорганических присадок в тонкий нанесенный слой МФ-4СК, без сомнения, не может принципиально изменить свойства полученных мембран. Действительно, из приведенных данных видно, что внедрение неорганических присадок практически не оказывает влияния на коэффициент диффузии ионов водорода в мембранах. С другой стороны, оно приводит к некоторому снижению коэффициента диффузии катионов лития и росту коэффициента диффузии катионов натрия и калия. Понижение подвижности ионов лития может отчасти объясняться его существенно более прочной сорбцией атомами кислорода внедренных частиц оксидов. Следует отметить завышение эффективных констант ионного обмена для иона лития.

Наблюдаемые значения проводимости для всех мембран в смешанокатионной форме оказываются существенно ниже расчетных (рис. 9). Подобное поведение достаточно хорошо укладывается в рамки упомянутого выше полищелочного эффекта (снижение подвижности катионов щелочных металлов в присутствии других катионов). Причиной того, что этот эффект проявляется именно для лития является то, что литий имеет заметно меньший ионный радиус по сравнению с калием и натрием. Поэтому его ионы наиболее прочно связывают координированные им молекулы воды, препятствуя перемещению протона. И, напротив, протоны, прочно связывающие воду, препятствуют формированию новых координационных полиэдров, подходящих для размещения лития. Движению существенно более крупных ионов натрия и калия это препятствует в меньшей степени.



**Рис. 9.** Зависимость ионной проводимости мембраны МК-40/МФ-4СК+SiO<sub>2</sub> от мольной доли LiCl в растворе. Пунктиром обозначена теоретическая кривая для  $K_{\text{обм}}=0,40$ .

Как было отмечено ранее, метод исследования взаимной диффузии дает возможность оценки анизотропии ионного переноса для асимметричных

односторонне модифицированных мембран. Представленные значения коэффициентов диффузии (таблица 7) отличаются от полученных методом импедансной спектроскопии, но отмеченные ранее закономерности сохраняются. Для всех мембран модифицирующий слой в первую очередь оказывает влияние на величину коэффициента диффузии ионов, движущихся со стороны этого слоя. Так скорость переноса ионов натрия и протонов с модифицированной стороны превышает таковую при их переносе с немодифицированной.

Таблица 7.

Значения коэффициентов ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) диффузии катионов через мембрану МК-40 с модифицированной поверхностью, модифицированная сторона обращена к раствору соли (1), или кислоты (2).

Образец	$D (\text{Na}^+)$	$D (\text{H}^+)$
<b>МК-40/МФ-4СК (1)</b>	$(4,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
<b>МК-40/МФ-4СК (2)</b>	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(4,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
<b>МК-40/МФ-4СК+SiO<sub>2</sub> (1)</b>	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
<b>МК-40/МФ-4СК+SiO<sub>2</sub> (2)</b>	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(6,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$
<b>МК-40/МФ-4СК+ZrO<sub>2</sub> (1)</b>	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	$(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
<b>МК-40/МФ-4СК+ZrO<sub>2</sub> (2)</b>	$(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$

Следует отметить, что перенос катионов со стороны модифицированного слоя заметно быстрее, чем для немодифицированного. Это свидетельствует о наличии некоторого дополнительного барьера для переноса катионов через поверхность мембраны МК-40, который практически устраняется при покрытии поверхности слоем МФ-4СК. Ранее было отмечено, что при нанесении на МК-40 тонкого слоя немодифицированной МФ-4СК транспортные свойства полученной мембраны заметно меняются, приближаясь к свойствам гомогенной мембраны МФ-4СК. Поскольку наличие столь тонкого дополнительного слоя с более высокой проводимостью не может привести к столь значимому изменению скорости ионного транспорта во всем объеме мембраны, предположение о наличии дополнительного барьера при переносе катионов через поверхность мембраны МК-40, можно рассматривать как единственно возможное.

## **Выводы**

1. Разработаны методы модификации мембран МК-40 поверхностным слоем МФ-4СК с внедренными неорганическими присадками. Показано, что полученные образцы демонстрируют существенно лучшую ионную проводимость и более высокую диффузионную проницаемость, чем мембраны МК-40.
2. Исследованы образцы мембран МК-40 с поверхностью, обработанной низкотемпературной плазмой. Показано, что оптимальных характеристик удается достигнуть при обработке кондиционированных мембран плазмой  $\text{CF}_4$ , при этом показана неоднородность изменения диффузионной проницаемости при изменении времени обработки.
3. Разработаны методы оценки коэффициентов диффузии индивидуальных катионов из данных по взаимной диффузии и ионной проводимости мембран в смешаннокатионной форме на примере мембран, содержащих  $\text{H}^+$  и один из катионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ .
4. С использованием разработанных методов исследовано влияние поверхностной модификации и внедрения неорганических присадок на коэффициенты диффузии катионов. Показано, что нанесение поверхностного слоя способствует резкому увеличению скорости транспорта катиона через модифицированную поверхность, что приводит к асимметрии диффузионных параметров мембраны.

## **Основные результаты были опубликованы в следующих изданиях:**

1. Караванова Ю.А., Акишев Ю.С., Грушин М.Е., Трушкин Н.И., Ярославцев А.Б. Диффузионные свойства мембран МК-40 с поверхностью, модифицированной обработкой плазмой // Вестник МГПУ (Естественные науки), 2008, Т.2 (24), С 126-130.
2. Караванова Ю.А., Каськова З.М., Вересов А.Г., Ярославцев А.Б. Диффузионные свойства двухслойных мембран на основе МК-40 и МФ-4СК, модифицированной оксидами кремния и циркония // Ж. неорган. химии. 2010, Т 55, № 4, С 531–536.
3. Караванова Ю.А., Ярославцев А.Б. / Диффузионные характеристики ионообменных мембран со смешаннокатионным составом / Неорган. Материалы, 2010, том 46, № 7, с. 880–884
4. Караванова Ю.А., Заболоцкий В.И., Акишев Ю.С., Трушкин Н.И. Диффузионные свойства мембран МК-40 с поверхностью, модифицированной обработкой плазмой // Материалы российской конференции с международным участием «Ионный перенос

- в органических и неорганических мембранах. Электромембранные технологии на базе фундамен-тальных исследований явлений переноса». Краснодар. 2008. С. 136.
5. Караванова Ю.А., Лоза Н.В., Ярославцев А.Б. Диффузионные свойства двухслойных мембран на основе МК-40 и модифицированной МФ-4СК // Материалы российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Электромембранные технологии на базе фундамен-тальных исследований явлений переноса». Краснодар. 2008. С. 137.
  6. Караванова Ю.А., Ярославцев А.Б. Диффузионные свойства мембран МК-40 с поверхностью, модифицированной слоем МФ-4СК// Труды 9-ого Международного совещания. Черноголовка. 2008. С. 105, С.326.
  7. Караванова Ю.А., Каськова З.М., Ярославцев А.Б. Диффузионные свойства двухслойных мембран на основе МК-40 и МФ-4СК, модифицированной оксидами кремния и циркония// IV Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах». Материалы конференции. Т.1. Воронеж. 2008. С. 759.
  8. Karavanova Yu.A., Yaroslavtsev A.B. Determination of diffusion characteristics of МК-40 membranes modified by MF-4SC // Book of abstracts of International conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”. Krasnodar. 2009. P. 72
  9. Karavanova Yu.A., Yaroslavtsev A.B. Determination of diffusion characteristics of МК-40 membranes in mixed alkali forms // Book of abstracts of International conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”. Krasnodar. 2010. P. 68
  10. Караванова Ю.А., Ярославцев А.Б. Диффузионные характеристики мембран МК-40 в смешаннокатионных формах // IV Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах». Материалы конференции. Т.1. Воронеж. 2010. С. 723.

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность д.т.н. Г.Ю Юркову. (ИМЕТ РАН, Москва) за данные по электронной микроскопии, д.х.н. Н.Д. Письменской (КубГУ, Краснодар) за ценные рекомендации по поверхностной модификации мембран, д.ф.-м.н. Н.И. Трушкину, к.ф.-м.н. М. Е. Грушину и д.ф.-м.н. проф. Ю.С.Акишеву (ТРИНИТИ, Троицк) за обработку образцов мембран низкотемпературной плазмой и д.х.н. В.И. Волкову (ИПХФ РАН, Черноголовка) за проведение исследования образцов методом ЯМР.