

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Кубанский государственный университет»**

На правах рукописи



ШКИРСКАЯ СВЕТЛАНА АЛЕКСЕЕВНА

**ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН**

02.00.05 – электрохимия (химические науки)

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук**

**Научный консультант
д-р хим. наук, профессор
Кононенко Н.А.**

Краснодар

2019

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
ГЛАВА 1 Ключевая роль воды в ионообменных мембранах для эффективного применения в электромембранных процессах (литературный обзор).....	18
1.1 Модифицирование ионообменных мембран для улучшения их транспортных характеристик.....	25
1.2 Механизмы переноса воды в электромембранных системах.....	32
1.2.1 Особенности переноса воды с протоном.....	34
1.3 Равновесные и динамические гидратные характеристики ионообменных мембран.....	39
1.3.1 Взаимосвязь равновесных аспектов состояния воды в ионообменных мембранах с их транспортными свойствами.....	45
1.4 Экспериментальное определение и теоретическое описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах.....	53
Вывод из литературного обзора.....	69
ГЛАВА 2 Объекты и методы исследования.....	71
2.1 Объекты исследования.....	71
2.2 Определение физико-химических характеристик мембран.....	73
2.2.1 Определение равновесных гидратных характеристик мембран.....	75
2.2.2 Метод эталонной контактной порометрии.....	76
2.3 Методики измерения транспортных свойств ионообменных мембран.....	81
2.3.1 Определение удельной электропроводности.....	81
2.3.2 Определение электроосмотической проницаемости.....	82
2.3.3 Определение чисел переноса ионов.....	85
2.3.4 Определение диффузионной проницаемости.....	87

2.4 Влияние условий кондиционирования на транспортные и структурные характеристики перфторированных мембран.....	89
ГЛАВА 3 Способы модифицирования ионообменных мембран органическими и неорганическими компонентами.....	96
3.1 Получение композитных мембран с градиентным распределением полианилина	96
3.1.1 Экспрессный метод модифицирования сульфокатионитовых мембран полианилином.....	109
3.1.2 Влияния природы полимерной матрицы на свойства поверхностно-модифицированных композитов.....	114
3.2 Синтез композитов МФ-4СК/ПАН с фиксированной толщиной слоя полианилина.....	129
3.3 Синтез многослойной композитной мембраны Ф-4СФ/ПАН.....	136
3.4 Объемное модифицирование ионообменных мембран	141
3.4.1 Объемное модифицирование гомогенных мембран полианилином.....	141
3.4.2 Объемное модифицирование перфторированных мембран оксидом кремния.....	146
3.4.3 Объемное модифицирование перфторированных мембран нанотрубками галлуазита.....	148
ГЛАВА 4 Электроосмотические свойства и селективность ионообменных мембран, модифицированных органическими и неорганическими компонентами.....	152
4.1 Барьерные эффекты слоя полианилина в поверхностно-модифицированных мембранах МФ-4СК/полианилин.....	152
4.2 Влияние природы полимерной матрицы на электроосмотическую проницаемость поверхностно-модифицированных полианилином мембран.....	156
4.3 Влияние природы электролита на числа переноса воды в композитах МФ-4СК/ПАН.....	161

4.4	Электроосмотическая проницаемость объемно-модифицированных мембран полианилином.....	164
4.5	Особенности переноса воды с протоном в композитных мембранах МФ-4СК/ПАН.....	167
4.6	Электроосмотическая проницаемость гибридных мембран МФ-4СК, модифицированных оксидом кремния и галлуазитом.....	171
4.7	Оценка селективности ионообменных мембран и её взаимосвязь с числами переноса воды.....	176
4.7.1	Селективность мембраны Нафион, модифицированной гидратированным оксидом кремния.....	180
4.7.2	Селективность мембраны МФ-4СК, модифицированной нанотрубками галлуазита.....	186
4.7.3	Селективность композитных ионообменных мембран с полианилином.....	190
ГЛАВА 5 Равновесные и динамические гидратные характеристики композитов в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты.....		197
5.1	Равновесное распределение воды в мембранах, модифицированных полианилином, гидратированным оксидом кремния и нанотрубками галлуазита.....	197
5.2	Оценка модельного параметра, характеризующего распределение воды в гидратированном комплексе фиксированный ион – противоион в ионообменных мембранах.....	205
ГЛАВА 6 Модельное описание электроосмотической проницаемости и электропроводности ионообменных мембран с применением ячеечной модели на основе уравнений термодинамики неравновесных процессов		213
6.1	Расчет параметров по гомогенной модели тонкопористой мембраны.....	225
6.2	Сравнение гомогенной модели тонкопористой мембраны и ячеечной модели.....	228

6.3 Верификация ячеечной модели катионообменной мембраны на 1 : 1 электролитах.....	230
ГЛАВА 7 Применение модифицированных мембран в процессах электродиализного концентрировании растворов электролитов.....	236
7.1 Теоретическая оценка транспортных характеристик мембранных пар на основе экспериментальных данных, полученных в процессе электродиализного концентрирования.....	239
7.2 Экспериментальное определение общего, осмотического и электроосмотического потоков воды через индивидуальную мембрану.....	244
Заключение.....	251
Список литературы.....	254
Приложения.....	293
Приложение 1. Акт передачи технологии получения поверхностно-модифицированных перфторированных мембран полианилином в ООО «Инновационное Предприятие «Мембранная Технология» (г. Краснодар)	294
Приложение 2. Акт об использовании результатов диссертационной работы в ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург)	297
Приложение 3. Выписка из заседания комиссии по научной работе Ученого совета РГУ Нефти и газа имени И.М. Губкина (г. Москва)	298
Приложение 4. Акт об использовании результатов диссертационной работы в учебном процессе кафедры физической химии Кубанского государственного университета (г. Краснодар)	299

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Успешное развитие электромембранных технологий невозможно без оптимизации транспортных свойств ионообменных мембран. Вода является ключевым компонентом набухших ионообменных мембран (ИОМ), поэтому исследование равновесных и динамических аспектов состояния воды имеет фундаментальное значение для мембранной электрохимии. Глубокое понимание механизмов переноса воды имеет важное значение для поиска способов повышения эффективности работы электромембранных устройств: электродиализаторов-концентраторов (ЭДК) для концентрирования растворов электролитов; мембранных электролизёров для получения концентрированных щелочей; твердополимерных топливных элементов (ТЭ) для преобразования энергии химической реакции в электрическую. Основными характеристиками, определяющими эффективность работы электродиализатора-концентратора, являются производительность и солесодержание. Производительность определяется выходом по току, а солесодержание лимитируется электроосмотическим и осмотическим переносом воды и обратной диффузией концентрата из камеры концентрирования в камеру обессоливания.

Одним из наиболее перспективных методов повышения степени концентрирования солевых растворов в ЭДК является улучшение транспортно-структурных характеристик мембран путем их модифицирования допантами органической и неорганической природы. Такие мембраны должны, прежде всего, характеризоваться низкой электроосмотической проницаемостью для снижения объема воды, попадающей в камеры концентрирования в составе гидратных оболочек противоионов, и низкой осмотической проницаемостью для снижения переноса свободной воды. Для предотвращения обратной диффузии концентрата в камеры обессоливания необходимо снизить диффузионную

проницаемость мембран. Снижение электроосмотической, осмотической и диффузионной проницаемости мембран позволило бы достигать предельных концентраций раствора в камерах концентрирования. Аналогичным способом решается проблема повышения концентрации щелочи в мембранных электролизерах в процессе хлорно-щелочного электролиза.

Перенос воды с протоном является важным фактором и при использовании мембран в твердополимерных топливных элементах, поскольку чрезмерная потеря воды такой мембраной приводит к перекрыванию ее транспортных каналов для переноса протона. Поэтому состояние воды в мембране и так называемый «водный менеджмент», под которым понимают перенос воды с протоном и ее образование на катоде при электровосстановлении кислорода, оказывают определяющее влияние на эффективность работы топливных элементов. В связи с этим особенно актуальным является модифицирование перфторированных мембран влагоудерживающими компонентами для их применения в твердополимерных топливных элементах.

В литературе имеется информация по электроосмотической проницаемости ионообменных мембран, однако эти данные не позволяют предсказать ее изменение после модифицирования мембран компонентами различной природы. Этот факт, а также сложность экспериментального определения электроосмотической проницаемости мембран приводит к необходимости разработки математических моделей, позволяющих теоретически оценить эту характеристику. Таким образом, исследование и теоретическое описание электроосмотической проницаемости модифицированных ионообменных мембран является актуальной проблемой, имеющей фундаментальный характер и большое практическое значение для прогнозирования повышения эффективности электромембранных процессов.

Степень разработанности темы исследования

К настоящему времени большое количество работ (например, работы Sata T., Nagarale R., Ярославцева А.Б., Добровольского Ю.А., Заболоцкого

В.И., Сапуриной И.Ю с соавторами) посвящено изучению влияния модифицирования ионообменных мембран на их структурные и электротранспортные характеристики. Ионообменные мембраны, модифицированные полимерами, обычно называют композитами, а модифицированные неорганическими компонентами – гибридными материалами. Одним из перспективных и распространенных модификаторов является полианилин, так как обладает необычными физико-химическими свойствами, зависящими от параметров синтеза и степени его окисления. Преимуществами применения полианилина для модифицирования является простота его синтеза в матрице ионообменных мембран, возможность переноса тока за счет делокализованных электронов, электрохромные эффекты и стабилизация воды на внутренних межфазных границах. Это обеспечивает получение композитных мембран с уникальным набором структурных и транспортных свойств. Среди неорганических допантов для получения гибридных мембран особое внимание заслужил гидратированный оксид кремния, который способствует получению образцов, сохраняющих свою высокую электропроводность даже в условиях пониженной влажности и повышенных температур. Интересным модификатором является также галлуазит, который является распространенным природным минералом, который применяется для увеличения механической прочности и гидрофильности. В литературе достаточно полно исследованы электропроводящие свойства композитных и гибридных мембран в зависимости от степени насыщения модификатором, температуры, влажности и др. Однако работ, посвященных изучению электроосмотической проницаемости композитных мембран и выявлению взаимосвязи этой характеристики с проводящими и селективными свойствами исследуемых образцов, практически нет.

До сих пор перенос воды изучался преимущественно с ионами Na^+ и в меньшей степени с другими солевыми ионами. Это связано с применением гетерогенных мембран для водоподготовки и концентрирования растворов

электролитов, а перфторированных мембран – для получения хлора и щелочи. Однако расширение областей применения мембран потребовало изучать перенос воды с протоном. Анализ литературных данных показал, что основное внимание уделяется влиянию допантов различной природы на состояние воды в ионообменных мембранах в равновесных условиях, в то же время влияние модификатора на структуру гидратированного ион-дипольного ассоциата фиксированный ион - противоион до сих пор не исследовано. Согласно литературным данным для теоретической оценки электроосмотической проницаемости существуют различные модельные подходы. Однако до сих пор остается открытым вопрос о возможности применения ячеечной модели на основе уравнений термодинамики неравновесных процессов, которая показала свою высокую эффективность при расчете гидродинамической проницаемости сложнопористых мембран, что позволяет ожидать перспективность ее применения при расчете электропроводности и электроосмотической проницаемости ионообменных мембран различных структурных типов. Критический анализ литературных данных позволил сформулировать цель и задачи данной работы.

Целью работы являлось установление зависимости электроосмотической проницаемости композитных и гибридных мембран от природы модификатора, способа модифицирования, типа полимерной матрицы мембраны, природы электролита; выявление взаимосвязи между динамическими и равновесными характеристиками состояния воды в исследуемых материалах и теоретическое описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах.

Задачи:

1. Разработка способов и установление закономерностей процесса модифицирования гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран полианилином.
2. Экспериментальное изучение физико-химических характеристик исходных и модифицированных полианилином, гидратированным оксидом

кремния и галлуазитом мембран, получение концентрационных зависимостей электроосмотической и диффузионной проницаемости, чисел переноса противоионов, удельной электропроводности мембран в растворах электролитов различной природы.

3. Изучение механизма переноса воды с протоном в исходных и композитных мембранах, модифицированных компонентами органической и неорганической природы.

4. Исследование селективности модифицированных мембран и оценка истинных чисел переноса противоионов различными способами: по уравнению Скачарда; с использованием феноменологических коэффициентов проводимости противо- и коионов; на основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели и из данных контактной эталонной порометрии.

5. Изучение связи электроосмотической проницаемости с характеристиками пористой структуры модифицированных мембран, полученными методом эталонной контактной порометрии.

6. Оценка динамических гидратных характеристик модифицированных мембран на основании экспериментально полученных концентрационных зависимостей их электроосмотической проницаемости и влагосодержания, а также распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион в модифицированных мембранах в рамках двухфазной модели описания электроосмотических свойств.

7. Определение вклада электроосмотического и осмотического переноса воды в общий перенос воды через ИОМ в условиях, близких к реальным процессам электродиализного концентрирования.

8. Развитие и верификация ячеечной модели на основе уравнений термодинамики необратимых процессов для определения электроосмотической проницаемости и электропроводности ионообменных мембран.

Научная новизна основных результатов

В работе были впервые получены следующие результаты:

- Разработаны условия получения композитных ионообменных мембран на основе гомогенных или гетерогенных мембран и полианилина, которые защищены 6 патентами РФ;
- Определено влияние способов модифицирования ионообменных мембран на их электроосмотическую проницаемость. Показано, что, используя одну исходную мембрану, один и тот же модификатор, но применяя различные условия модифицирования можно достигать как увеличения, так и уменьшения электроосмотической проницаемости композитных мембран и таким образом управлять потоком воды в электрическом поле. Доказано, что одинаковые условия модифицирования приводят к различным эффектам изменения электроосмотической проницаемости гомогенных и гетерогенных мембран;
- Изучены особенности переноса воды с протоном в перфторированных мембранах и композитах на их основе и выявлен вклад миграционного механизма переноса протона в составе гидрониевых комплексов в общий перенос протона;
- Установлено влияние модификаторов различной природы на долю воды, переносимую с противоионами под действием внешнего электрического поля, от общего её содержания в мембране;
- Экспериментально разделен вклад осмотического и электроосмотического потока воды в общем переносе воды через индивидуальную мембрану в условиях близких к работе электродиализных установок, а также определено влияние модифицирования полианилином на эти величины;
- Оценено влияние модифицирования оксидом кремния на распределение воды в составе гидратированного комплекса «фиксированный ион – противоион» в перфторированных мембранах;
- Выполнена верификация ячеечной модели для расчета электроосмотической проницаемости и электропроводности гомогенных

ионообменных мембран МФ-4СК в растворах различных электролитов и показано, что полученные расчетные данные хорошо согласуются с экспериментом.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

Исследование электроосмотической проницаемости ионообменных мембран и композитов на их основе в растворах соляной кислоты позволило установить механизм переноса воды с протоном и определить вклад миграционного механизма переноса протона в общий перенос протона в мембране.

Определена структура гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион в модифицированных ионообменных мембранах с использованием двухфазной модели проводимости. Рассчитаны числа ближней гидратации противоионов Li^+ , Na^+ , K^+ и Cs^+ в мембране МФ-4СК. Выполнена верификация ячеечной модели для определения электроосмотической проницаемости и электропроводности перфторированных мембран в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты в широком диапазоне концентраций с использованием экспериментальных данных по электропроводности и электроосмотической проницаемости различных ионообменных мембран.

Разработанные в диссертационной работе способы модифицирования ионообменных мембран полианилином и развитые модельные подходы для оценки распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион и динамических чисел гидратации противоионов в мембранах включены в учебное пособие «Мембранная электрохимия», допущенное Федеральным учебно-методическим объединением в системе высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия, которое используется в учебном процессе факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (Акт об использовании).

Выявлена взаимосвязь электроосмотической проницаемости и селективности модифицированных ионообменных мембран. Установлено влияние модифицирования перфторированных мембран полианилином на общий перенос воды через мембрану в условиях работы реальных электродиализных установок и соотношение между осмотическим и электроосмотическим потоками воды. Определены условия синтеза композитов с полианилином МФ-4СК/ПАн, обладающих барьерными свойствами к переносу ионов и воды. Показано, что применение таких материалов в процессе электродиализного концентрирования приводит к увеличению предельной концентрации раствора электролита в 2 раза по сравнению с применением исходной мембраны МФ-4СК и на 20% по сравнению с МК-40. Результаты испытаний поверхностно-модифицированных МФ-4СК/ПАн в электродиализаторе-концентраторе лабораторного масштаба, а также технология получения таких композитов переданы в ООО «Инновационное Предприятие «Мембранная Технология» (г. Краснодар), что подтверждено актом передачи.

Полученные в диссертационной работе результаты исследований структурных и транспортных свойств перфторированных мембран МФ-4СК после различных условий предподготовки и модифицирования учитываются специалистами ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург) при изготовлении мембранных материалов, обладающих комплексом физико-химических и электротранспортных характеристик, которые отвечают требованиям различных потребителей таких материалов (Акт об использовании).

Результаты диссертационной работы используются специалистами РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина (г. Москва) при модифицировании перфторированных мембран галлуазитом для получения материалов с оптимальным набором электротранспортных характеристик, обеспечивающих их эффективное использование в топливных элементах (Выписка из заседания комиссии по научной работе Ученого совета РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина).

Методология и методы, использованные в диссертационной работе

Методологической основой диссертационного исследования послужили теоретические представления о явлениях переноса в мембранных системах и экспериментальное изучение способов получения композитных материалов, характеристики и описания их структурных и транспортных свойств, предложенных в работах отечественных и зарубежных ученых. При подготовке диссертации был использован комплекс современных общепринятых физико-химических методов анализа для изучения электротранспортных свойств и структурных характеристик мембранных материалов.

Положения, выносимые на защиту:

Получение композитных материалов с оптимальным набором транспортно-структурных характеристик для различных электромембранных процессов возможно за счет управляемого модифицирования гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран полианилином.

Расчет истинных чисел переноса противоионов с использованием различных теоретических подходов (по уравнению Скачарда, с использованием электродиффузионных коэффициентов противо- и коионов, на основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели и независимой оценки селективности модифицированных мембран из данных контактной эталонной порометрии) дает близкие результаты и позволяет оценить влияние модифицирования на селективность ионообменных мембран.

Метод оценки распределения воды в составе гидратированного комплекса «фиксированный ион-противоион» в перфторированных мембранах, модифицированных оксидом кремния, основанный на экспериментальных данных по числам переноса воды, обменной емкости и влагосодержанию.

Введение модификаторов различной природы в ИОМ приводит к изменению доли воды, переносимой с противоионами под действием внешнего электрического поля, от общего её содержания в мембране.

Методика расчета электропроводности и электроосмотической проницаемости с использованием ячеечной модели, построенной на основе термодинамики необратимых процессов, верифицированной на перфторированных мембранах в растворах электролитов щелочных металлов и соляной кислоты в широком диапазоне концентраций.

Личный вклад автора заключается в определении цели и задач исследования, постановке и реализации экспериментов, обработке полученных результатов, интерпретации полученных данных и формулировке выводов. Все эксперименты по модифицированию мембран полианилином, измерению диффузионной и электроосмотической проницаемости, электропроводности, кажущихся чисел переноса ионов выполнены лично автором. Перфторированные мембраны, модифицированные неорганическими компонентами, предоставлены соавторами. На основании известных теоретических моделей соискателем выполнена оценка селективности, определена структура гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион, найдены числа гидратации противо- и коионов в мембране, определен вклад миграционного и эстафетного механизма переноса протона в модифицированных ионообменных мембранах. Выполнена верификация ячеечной модели для определения электропроводности и электроосмотической проницаемости гомогенных мембран. Результаты физических методов исследования получены в аналитических центрах различных организаций, интерпретация этих результатов выполнена лично автором. Статьи и патенты написаны в соавторстве.

Степень достоверности и апробация работы

Работа выполнена на высоком научном и методическом уровне, достоверность полученных результатов подтверждается использованием

комплекса современных методов анализа, которые взаимно дополняют друг друга при характеристике мембранных материалов. Полученные результаты хорошо воспроизводимы и не противоречат известным из литературных источников. Экспериментальные данные коррелируют с прогнозируемыми зависимостями, полученными с помощью теоретических моделей.

По материалам диссертации опубликовано 28 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 6 патентов РФ, 110 тезисов докладов на конференциях разных уровней, 1 учебное пособие с грифом УМО. Основные результаты работы докладывались на Международных конференциях «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Россия, 2008-2018), International Frumkin Symposiums “Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century” (Россия, 2010, 2015); International Conference «Network Young Membrains» (Finland, 2010; Netherlands, 2011); Austrian Chemistry Days (Austria, 2013); Conference on Membrane and Electromembrane Processes (Czech Republic, 2014); International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials (Germany, 2015; Bulgaria, 2019); Conferences of The European Colloid and Interface Society (Italy, 2016; Spain, 2017); International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics (Санкт-Петербург, 2018), Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Россия, 2010, 2015, 2018); “МЕМБРАНЫ” (Россия 2007, 2010, 2016).

За разработку композитных мембран на основе МФ-4СК и полианилина для топливных элементов, сенсоров и электромембранных технологий были получены дипломы и медали на международных выставках и салонах изобретений: «Конкурс Лепин» (Париж, Франция, 2012); «INVENTION GENEVA» (Швейцария, Женева, 2012); «Архимед» (Москва, Россия 2012, 2014, 2016, 2017); «Новое время» (Севастополь, Россия 2017). Была получена медаль Российской Академии Наук и диплом за разработку

«Нанокompозитные мембраны нового поколения для топливных элементов, сенсоров и электромембранных технологий» в 2015 г.

Плановый характер работы

Работа выполнена в рамках грантов Российского фонда фундаментальных исследований: № 11-08-96514-р_юг_ц, № 13-08-00544-а, № 16-08-01117-а, № 19-08-00925-а; Российского научного фонда: № 14-13-00882; № 14-19-01045. Практическая часть работы послужила основой разработок, поддержанных Федеральной целевой программой г/к П1359 «Создание нанокompозитных мембран на основе перфторированных матриц для различных электрохимических устройств» в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы» и в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58617X0030). Диссертационное исследование являлось важной частью решений, выполненных в государственном задании №10.3091.2017/ПЧ «Разработка электромембранной технологии корректировки рН водных и водно-органических растворов».

Структура работы

Работа состоит из введения, 7 глав основного текста, заключения, списка литературы, включающего 322 наименования; изложена на 299 страницах, содержит 133 рисунка, 32 таблицы и 4 приложения.

ГЛАВА 1 Ключевая роль воды в ионообменных мембранах для эффективного применения в электромембранных процессах (литературный обзор)

Мембранная технология (МТ) используется в ряде промышленных применений, таких как пищевая промышленность [134, 154], химическая отрасль [80, 187], фармацевтические производства [291], водоочистка [284], комплексная обработка жидкости [43, 309], газоразделение [28, 294] и многое другое [25, 65, 76, 83, 84, 104, 237, 268, 301]. Все более широкое применение МТ обусловлено ее способностью удовлетворять требованиям интенсификации процессов: низким энергопотреблением, селективным переносом специфических соединений, ускорением реакционных процессов и др. [2, 50, 108, 123, 124]. В настоящее время существует большое число промышленно выпускаемых полимерных ионообменных мембран с разными фиксированными группами и полимерными матрицами, которые можно разделить на катионообменные и анионообменные по типу заряда обмениваемых ионов при контакте с растворами [25, 83, 101, 310]. С точки зрения строения и способа получения, ионообменные мембраны делят на гомогенные и гетерогенные. Часто в отдельную категорию выделяют биполярные мембраны, которые состоят из двух слоев мембранных материалов различного состава (чаще всего катионообменные и анионообменные) [41, 119, 309]. Преимущественно все ионообменные мембраны предназначены для работы в водных средах в качестве разделительных диафрагм в электролизных или электродиализных установках концентрирования, обессоливания или разделения различных компонентов раствора, или в потоках увлажнённых газов в качестве протонпроводящих твердых электролитов в твердополимерных топливных элементах.

Электродиализ (ЭД) был одним из первых промышленных электромембранных технологий [43, 76, 284] – это процесс

электрохимического разделения, основанный на селективном переносе ионов из одного раствора в другой через ионообменные мембраны под действием движущей силы градиента электрохимического потенциала (рис. 1.1). Он широко используется для производства концентрированных рассолов или соленых обедненных вод для промышленных или бытовых целей. Одним из первых направлений электродиализа было также получение питьевой воды из солоноватых и даже морских вод [171, 63, 276, 285,]. Преобразуя соленую воду природных источников в пресную с помощью электродиализа можно решить мировую проблему нехватки питьевой воды [277]. В 1960-х годах компанией Asahi Co было осуществлено первое производство соли из морской воды с использованием мембраны селективно проницаемой для одновалентных ионов. Развитие ИОМ с лучшей селективностью, более низким электрическим сопротивлением и улучшенными термическими, химическими и механическими свойствами, а также появление биполярной мембраны стимулировало развитие других применений ЭД, особенно в пищевой промышленности, производстве напитков, лекарств, очистке сточных вод [123, 202, 268, 283].

Электродиализный аппарат состоит из большого числа чередующихся катионо- и анионообменных мембран, которые образуют между собой камеру концентрирования или обессоливания (рис. 1.1). Концентрация электролита в канале зависит от характеристик мембранной пары, поэтому ряд работ посвящен изучению транспортных свойств ионообменных мембран, находящихся в канале электродиализного аппарата [51, 55, 171, 180]. Ионообменные мембраны, применяемые для электродиализа, должны иметь высокую электропроводность и селективность, обладать умеренной степенью набухания и достаточной механической прочностью. При этом они должны обладать низкой электроосмотической и осмотической проницаемостью для предотвращения разбавления рассола в камере концентрирования, а также низкой диффузионной проницаемостью, чтоб

избежать обратного потока ионов из камеры концентрирования в камеру обессоливания.

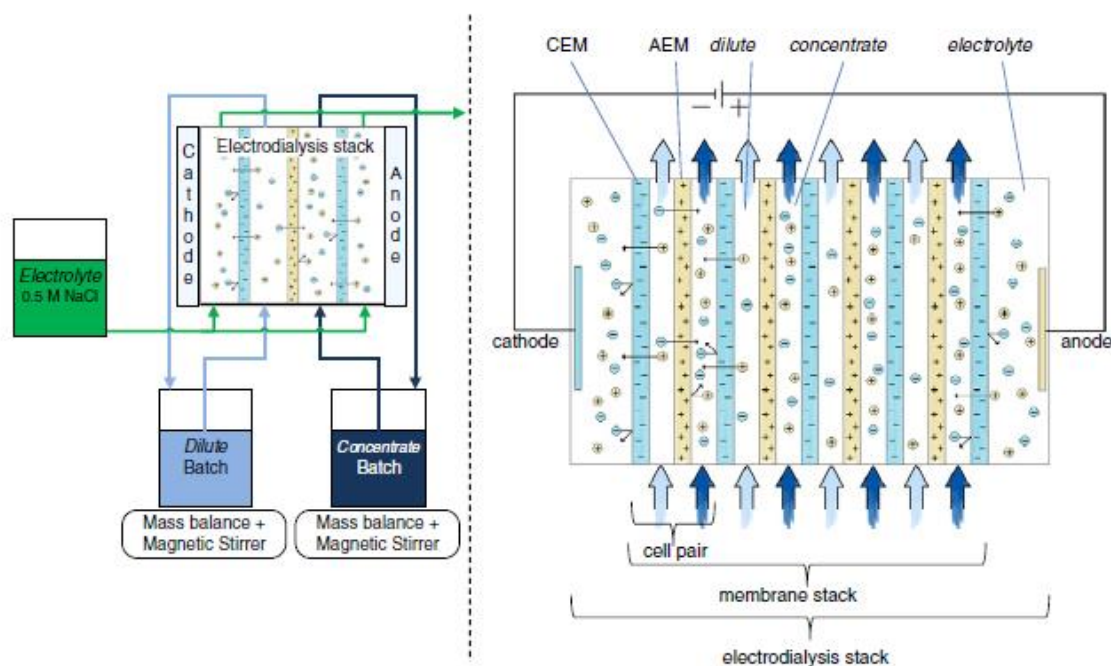


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение экспериментальной установки (слева) и принципа электродиализного стека (справа), где АЕМ – анионообменные мембраны, а СЕМ – катионообменные мембраны [171]

Известно, что в процессе электродиализной переработки растворов при переносе ионов вода также будет переноситься и, следовательно, влиять на эффективность процесса разделения или концентрирования [284]. Перенос воды может происходить как в виде свободной (осмос), так и в виде связанной воды вместе с ионами (электроосмос). Перенос свободной воды будет иметь место, особенно при больших разностях осмотического давления [284], вызванных разницей в концентрации растворов в каналах обессоливания и концентрирования. Перенос воды ионной гидратации и увлекаемой воды, известный как электроосмос (D_1 , мл/Кл) или число переноса воды (t_w , моль H_2O/F) [234], будет происходить в ЭД всякий раз, когда ионы проходят через мембрану, при этом минимальное количество воды соответствует воде, перенесенной в первичной гидратационной оболочке ионов. Очень важно уменьшить перенос воды вместе с ионами

через ионообменные мембраны и в процессе обратного электродиализа солевых растворов.

В последние годы ионообменные мембраны стали применять в процессе обратного электродиализа солевых растворов [186, 232, 258]. Эта технология имеет большой потенциал и широкое распространение, так как относится к технологиям получения возобновляемой энергии. Ключевыми компонентами системы являются ионообменные мембраны, окруженные растворами электролитов различной концентрации. Особенно перспективным является использование природных вод с различной соленостью, например морской и пресной речной воды. Катионы и анионы переносятся через катионо- и анионообменные мембраны в противоположных направлениях под действием градиента концентрации, в результате образуется потенциал окислительно-восстановительной реакции на электродах, который может быть преобразован в электричество (рис. 1.2).

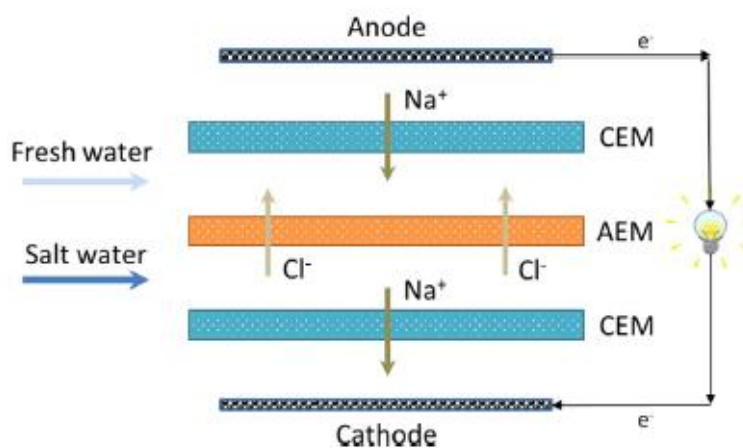


Рисунок 1.2 – Упрощенное схематическое представление ячейки обратного электродиализа [186]

В последнее время были предприняты некоторые усилия по разработке ионообменных мембран для обратного электродиализа [178, 179, 185]. Изучение основных электрохимических и физических свойств ИОМ, которые

непосредственно влияют на производительность обратного электродиализа, показали, что необходимы материалы с высокой обменной емкостью, селективностью и электропроводностью. Целью исследователей [322] являлось обратить внимание производителей мембран на важность учета переноса воды для повышения производительности обратного электродиализа солевых растворов и отмечалось, что для этого процесса выгодно иметь коэффициенты переноса воды как можно ближе к нулю. В работе [322] оценивается эффективность коммерчески доступных анионных и катионоселективных мембран для обратного электродиализа. Отмечается, что эффективность ИОМ часто описывается с помощью числа переноса иона, однако давно известно, что перенос воды вносит вклад в кажущееся число переноса.

В 1960-х годах была впервые синтезирована химически и термически устойчивая катионообменная мембрана на основе сульфированного политетрафторэтилена под названием Nafion, что привело к широкомасштабному использованию этой мембраны в хлорно-щелочной промышленности [13, 131, 237]. В ячейке мембранного реактора анод и катод разделены с помощью перфторированной катионообменной мембраны (рис. 1.3). В этом случае насыщенный раствор NaCl пропускается через анодную камеру, и на аноде образуется газообразный хлор. Ионы натрия (Na^+) переносятся через мембрану в катодную камеру, где они объединяются с ионами гидроксида (OH^-), выделяющимися на катоде, образуя гидроксид. Эффективность мембранного электролиза, получившего широкое распространение после появления перфторированных мембран, существенно зависит от транспортных характеристик мембраны, которая не только пропускает ионы, но и предотвращает смешение газообразных продуктов и электролитов. Для достижения высокой производительности хлорно-щелочного реактора необходимы мембраны с высокой электропроводностью, а также низкой влагоемкостью, диффузионной и электроосмотической проницаемостью.

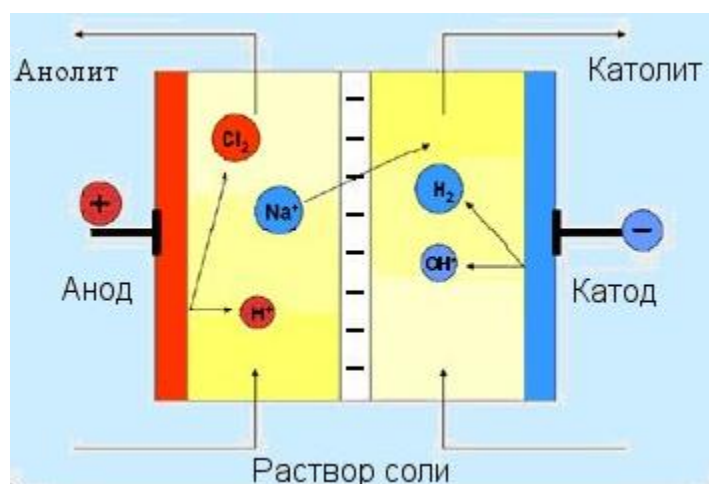


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение ячейки мембранного хлорно-щелочного электролиза

Создание перфторированных сульфокатионитовых мембран подтолкнуло к развитию ещё одного перспективного направления в мембранной технологии: альтернативной энергетике. При этом значимые усилия сосредоточены на создании твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ) [5, 281, 253], которые представляются оптимальными, в первую очередь с точки зрения экологии. Работа водород-воздушного ТЭ основана на реакции окисления водорода кислородом, в ходе которой не образуется никаких других продуктов кроме воды (рис. 1.4). Поэтому основные усилия мирового сообщества в настоящее время сосредоточены на развитии водородной энергетике, а изучение материалов для топливных элементов является приоритетным направлением современной науки [49, 61, 106, 123, 124, 95, 152, 236, 253, 311, 319]. Центральной частью топливных элементов являются мембранно-электродные блоки (МЭБ), которые состоят из пористых электродов (анода и катода), разделяемых твердым полиэлектролитом – протонпроводящей мембраной. В этой части протекают электрохимические реакции. Роль мембраны между электродами заключается в переносе протонов, от анода к катоду. В твёрдополимерных топливных элементах (ТПТЭ) обычно используются такие виды топлива, как водород, метанол, этанол и.т.д. [300, 303]. Для высокой эффективности ТПТЭ

перфторированные мембраны должны обладать [85, 281]: высокой протонной проводимостью для поддержки больших токов при минимальных электрических потерях; нулевой электронной проводимостью; достаточной механической прочностью; термической и химической стабильностью; низкой газопроницаемостью.

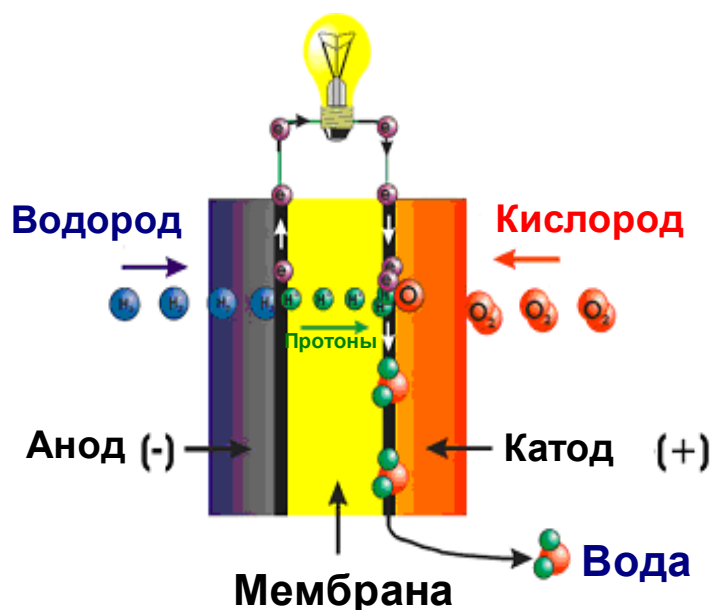


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение твердополимерного топливного элемента [адаптировано из 253]

Вода попадает в топливный элемент с потоком увлажнённых газов из газо-диффузионных электродов. Смесь водяного пара и жидкой воды проходит через каждый электрод к границе раздела электрод/мембрана, что обеспечивает необходимую степень гидратации мембраны. Дополнительным источником воды является катодная реакция восстановления кислорода. В результате в ячейках топливных элементов наблюдается накопление воды у катода. Достижение баланса между электроосмотическим и диффузионным переносом воды в условиях повышенных температур является важной проблемой при разработке топливных элементов (проблема «водного менеджмента»). Эффект обратного переноса «топлива», например, метанола,

(«кроссовер-эффект») от анода к катоду снижает производительность этой системы.

Таким образом, все перечисленные электромембранные процессы эффективно работают в водной среде, причем вода играет ключевую роль при формировании транспортных каналов набухших ионообменных мембран для обеспечения их высокой проводимости [24]. Свойства ионообменных мембран, такие как электропроводность, селективность, диффузионная и электроосмотическая проницаемость являются важнейшими показателями, характеризующим эффективность электромембранных процессов [83, 290].

На эффективность процессов электромембранных технологий оказывает влияние целый ряд технологических и физико-химических факторов. К технологическим факторам можно отнести влияние конструкции мембранного устройства [76], а к физико-химическим – свойства используемых мембран. Для каждого электромембранного процесса требуется определенный набор транспортно-структурных параметров применяемых мембран, однако существует ограниченное число промышленно-выпускаемых мембран, транспортные свойства которых заданы технологией их изготовления. Поэтому одним из перспективных направлений достижения высокой эффективности работы электромембранных устройств является использование в них модифицированных ИОМ.

1.1 Модифицирование ионообменных мембран для улучшения их транспортных характеристик

Эффективность любой мембранной технологии, не только электромембранных процессов, но и баромембранных и газоразделения, может быть увеличена путем использования модифицированных мембран. Варьирование условий модифицирования исходной мембраны позволяет управлять свойствами мембраны и получать материалы с требуемым

набором характеристик, необходимых для конкретного процесса [4, 20-23, 29, 47, 58, 59, 84, 77, 78, 99, 110, 127, 169, 211]. Модифицирование ионообменных мембран может осуществляться компонентами как органической, так и неорганической природы. Эти работы были начаты еще в 1970-е годы с целью предотвратить отравление ИОМ полизарядными ионами и органическими компонентами природных и сточных вод при их электродиализной переработке [43, 268]. В известных работах Т. Сата и сотрудников основное внимание уделялось модифицированию ИОМ на углеводородной матрице [269-271]. Однако в связи с бурным развитием водородной энергетики и твердополимерными топливными элементами в настоящее время все большее внимание привлекают вопросы, связанные с модифицированием ИОМ на перфторированной матрице [98, 151, 188, 236, 287, 303, 312].

Известно [85, 104, 196], что в топливных элементах требуется твердый полимерный электролит, обладающий хорошей протонной проводимостью, определенным уровнем влагосодержания и низкой диффузионной проницаемостью для топлива, например, метанола. Фундаментальной задачей является также исследование проводящих свойств в динамических условиях сорбции-десорбции воды в твердополимерных материалах в условиях повышенных температур [61, 106]. Основной проблемой, снижающей эффективность топливных элементов, является значительное уменьшение протонной проводимости мембран при их функционировании в условиях высоких температур (около 100⁰С), связанное с дегидратацией мембран. В связи с этим возникает необходимость модифицирования катионообменных мембран с целью получения более термически устойчивых полимеров или введение в полимерную матрицу влагоудерживающих и протонпроводящих модификаторов [264-266].

В качестве модифицирующей добавки многие исследователи используют неорганические компоненты: наночастицы платины и других благородных металлов, оксид кремния, оксид циркония, кислый фосфат

циркония, гетерополикислоты, цеолиты, глины [8, 102, 124, 126, 159, 194, 251, 255, 295, 302, 319]. Такие мембранные материалы на основе органической полимерной матрицы и неорганического модификатора называют *гибридными*. Преимуществом гибридных материалов с неорганическими добавками является механическая прочность, повышение протонной проводимости, термической устойчивости и удержание воды при высоких температурах [101]. В работе [64] исследованы условия, при которых внедрение платины в мембрану Нафион приводит к ее заметному "самоувлажнению" и показано, что модифицирование мембраны платиной в небольших количествах приводит к увеличению влагосодержания мембраны и ее термической стабильности. Авторы [58, 59] показали возможность насыщения катионообменной мембраны МК-40 наночастицами меди и серебра путем чередования циклов ионообменное насыщение – восстановление ионов металла. В результате электропроводящие композиты металл–ионообменник с высоким содержанием металлического компонента могут быть использованы как электрокатализаторы или электродные датчики, а композиты с низким содержанием металла – как катализаторы и материалы с бактерицидными свойствами. Некоторые гибридные материалы могут применяться в качестве гетерогенных катализаторов для наиболее известных органических синтезов и проявлять превосходную каталитическую активность [57].

В работе [199] были исследованы образцы композитных мембран Нафион/SiO₂, а также эти мембраны, дополнительно обработанные серной кислотой в течение различных промежутков времени. Было показано, что композитная мембрана Нафион/SiO₂ имеет наиболее высокую влагоемкость среди всех исследуемых образцов. Это обусловлено высокой гидрофильностью наночастиц SiO₂, поверхностные группы (ОН⁻) которых способны в значительной степени удерживать воду. В то же время мембраны дополнительно сульфированные при низкой влагоемкости (частичное элиминирование поверхностных ОН⁻ групп наночастицами SiO₂) обладают

более высокой протонной проводимостью, связанной с образованием химических связей между SO_3^- группами и поверхностью наночастиц SiO_2 .

Авторы [264] исследовали влагоемкость и протонную проводимость мембран МФ-4СК, модифицированных чистым оксидом кремния и оксидом кремния с гидрофобным компонентом на поверхности. Было показано, что мембрана, модифицированная оксидом кремния с гидрофобной поверхностью, имеет более низкую влагоемкость по сравнению с исходной немодифицированной мембраной и мембраной, модифицированной чистым оксидом кремния, в то время как ее проводимость выше. Явление увеличения ионной проводимости мембраны, модифицированной оксидом кремния с гидрофобным компонентом, авторы объяснили на основе модели ограниченной эластичности стенок пор.

Обобщенные результаты исследования проводящих и селективных свойств гибридной мембраны на основе МФ-4СК и наночастиц кремния с фрагментами различной природы (гидрофильные, гидрофобные) были представлены в работе [266]. Для этого была получена серия образцов гибридных мембран МФ-4СК/ SiO_2 , где поверхность 3% наночастиц оксида кремния наделялась гидрофобными (перфтордодецил) и гидрофильными (протон-акцепторные фрагменты, содержащие аминокруппы) свойствами. Авторами было показано, что введение в мембрану модификаторов как с гидрофильной (протон отдающий), так и с гидрофобной (протон принимающий) поверхностью приводит к увеличению ионной проводимости и селективности по сравнению с исходной мембраной. Введение в мембрану протон-акцепторных аминокрупп, напротив, приводит к ухудшению свойств гибридной мембраны, которое обусловлено способностью основных аминокрупп формировать сильные водородные связи с протонами сульфокислотных групп мембраны. Как следствие, это приводит к снижению концентрации переносчиков тока и влагоемкости.

Благодаря модифицированию мембраны Нафион оксидом кремния и бентонитом авторам [304] удалось в значительной степени снизить перенос

метанола через мембрану при сохранении достаточной проводимости, что подтвердило эффективность использования подобной модифицированной мембраны для метанольных топливных элементов.

В последнее время появились работы по использованию в качестве модификатора нанотрубок галлуазита. Преимущество этих материалов заключается в возможности их использования в качестве контейнеров, в которые можно загружать различные вещества, например, наночастицы металлов, обладающих каталитическими свойствами [223, 224]. Установлено, что при добавлении галлуазита в растворы полимеров формируются гибридные материалы, обладающие повышенной термической и механической стабильностью [168].

Наряду с неорганическими допантами, для модифицирования ионообменных мембран могут быть использованы органические компоненты, такие как линейные электропроводящие полимеры и сверхразветвленные полимеры. Такие ионообменные полимерные мембраны, модифицированные органическими полимерами, часто называют *композитами*.

Согласно литературным данным, перспективным направлением исследований является использование полианилина в качестве модифицирующего агента для улучшения и стабилизации свойств ионообменных мембран. Введение полианилина в сульфокатионитовые перфторированные мембраны позволяет управлять их транспортными характеристиками при изменении энергетических и температурных режимов работы ячеек топливного элемента. Известно, что твердополимерный электролит из этих материалов должен обладать электропроводностью в пределах $10^{-1} - 10^{-3}$ См/см, стабильной и хорошей влагоёмкостью и термостойкостью [3, 48]. В работе [311] исследованы термические свойства и протонная проводимость композитных мембран Нафион/полианилин и показано, что протонная проводимость композитных мембран выше по сравнению с исходной мембраной при низкой влажности. Это объясняется

тем, что сопряженные связи полианилина облегчают перенос протона и, как следствие, увеличивают электропроводность.

Ряд исследований [98, 188, 303] показали, что композиты Нафион/полианилин эффективно уменьшают проницаемость метанола и могут работать в прямых метанольных топливных элементах при высоких концентрациях метанола, что является преимуществом для использования таких топливных элементов. Все эти исследования направлены на значительное уменьшение проницаемости метанола, которое сопровождается снижением протонной проводимости. Влияние степени окисления полианилина на физико-химические и транспортные свойства композитных мембран Нафион/полианилин были изучены и в работе [151]. Эти результаты показали, что мембраны Нафион/эмеральдин-соль проявляли повышенную селективность и лучшую производительность в прямом метанольном топливном элементе по сравнению с другими степенями окисления полианилина.

Композитные мембраны могут быть использованы в топливных элементах в связи с упрощением техники нанесения катализаторов [98, 103, 110]. Многие ученые [195, 220, 312] показали, что перспективным направлением исследований является нанесение каталитического слоя непосредственно на поверхность или в объем мембраны для дальнейшего применения в мембранно-электродных блоках топливных элементов. Установлено [98], что нанесение частиц платины на электропроводящий полимер полианилин [150], которым модифицирована перфторированная мембрана, способствует повышению каталитической активности за счет хорошей адгезии всех компонентов композитной мембраны.

Исследования по химическому модифицированию ионообменных мембран [242, 259] были также связаны и с потребностью придания зарядовой селективности ионообменным материалам. В работах Сата и сотр. [269, 270] было показано, что модифицирование мембран электроактивными полимерами, в частности полипирролом, приводит к появлению

зарядселективных свойств, что позволяет в процессе электродиализа эффективно разделять одно- и двухзарядные ионы. Такое модифицирование способствует большему электростатическому отталкиванию многозарядных ионов по сравнению с однозарядными. В работах Tan и Belanger [287 – 289] исследовалась протонная проводимость композитных пленок Нафион/полианилин. Авторы применили целый набор методов исследования структуры этих материалов. Результаты показали, что зависимость протонного переноса от условий синтеза полианилина объясняется изменениями кластерной морфологии базовой мембраны под влиянием полианилина. В результате [287 – 289] было показано, что слой полианилина на поверхности перфторированной мембраны приводит к повышению эффективности переработки растворов, содержащих полизарядные ионы. Использование таких материалов в электродиализных процессах концентрирования также дает определенные преимущества [77, 96].

Исходя из обзора литературных источников, можно сделать вывод, что полианилин является перспективным модификатором для оптимизации свойств ионообменных мембран: сохранения высокой электропроводности, избирательной селективности и стабильного влагосодержания при повышенных температурах, однако информация об изменении электроосмотической проницаемости таких композитов отсутствует. Разнообразные подходы к методам синтеза и обширная литература по модифицированию ИОМ полианилином оставляют открытым вопрос и о выборе оптимальных условий матричного синтеза и их влияния на транспортные и структурные свойства полученных композитов для конкретных целевых применений. Проблемы создания композитных материалов на основе ИОМ и полианилина с оптимальным набором электротранспортных и морфологических характеристик зависят от более ясного понимания явлений, которые происходят в базовой матрице. Решение указанных задач является практически важным, потому что позволяет

оценить перспективы новых применений композитов в мембранных технологиях.

1.2 Механизмы переноса воды в электромембранных системах

Еще в 1956 году были попытки разделить общий поток воды, переносимый через мембрану при наложении внешнего электрического поля на воду в составе сольватных оболочек ионов, и свободную воду [160]. Ионообменные мембраны характеризуются высокой концентрацией фиксированного заряда и соответственно высокой концентрацией противоионов. Поры ионообменных мембран имеют сложное строение, а радиусы пор обычно имеют молекулярные размеры. Такие системы приближаются к идеально селективной мембране, в которой есть два заряженных или ионных компонента, только один из которых, противоион, является подвижным. В соответствии с высокой проводимостью этих систем предполагается, что противоионы могут свободно мигрировать и что плоскость скольжения возникает на поверхности каждого фиксированного иона или, если он гидратируется, на поверхности его первичной гидратной оболочки. Однонаправленный поток противоионов вызывает однонаправленный поток растворителя, то есть электроосмос. В работе [160] сделано заключение, что прямое измерение электроосмоса в заряженных мембранах невозможно так как общий объем раствора, транспортируемого за один Фарадей, состоит из переноса «свободной» воды и примерно такой же объем транспортируемых ионов вместе с объемом их сольватных оболочек.

В работе [54] показано, что при электродиализном концентрировании растворов электролитов основной вклад в суммарный процесс вносит электроосмотический перенос воды. По оценкам авторов [54], если вклад диффузии составляет 5%, а осмоса 15%, то вклад электроосмоса достигает 80%. Такие расчеты выполнены для аппаратов с использованием мембранной пары МК-40/МА-40 с самой низкой электроосмотической проницаемостью

среди электродиализных мембран. Роль электроосмотического переноса еще больше увеличивается при использовании мембран других типов и переходе от водных растворителей к водно-органическим средам.

В работе [171] был также рассчитан перенос осмотической воды для мембранной пары CMS и ACS (Неосепта, Япония), который связан с разницей осмотического давления, вызванного градиентом ионной концентрации с двух сторон мембраны. Количество воды, переносимое с помощью осмотического потока Δm (моль) было рассчитано по следующему уравнению:

$$\Delta m = D_w \frac{A(C_c - C_d)}{\delta} t, \quad (1.1)$$

где D_w - коэффициент осмотического переноса воды ($\text{м}^2/\text{с}$), A - площадь мембраны (м^2), c_c и c_d - концентрация концентрата и разбавленного раствора соответственно ($\text{моль}/\text{м}^3$), δ - толщина мембраны (м) и t - время (с). Из измеренных данных коэффициент переноса осмотической воды для мембранной пары ACS / CMS $D_w = 2,04 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Это примерно на порядок ниже коэффициента диффузии воды в чистом растворе. Осмотический перенос воды зависит от времени работы и, как следствие, будет увеличиваться с уменьшением плотности тока и увеличением градиентов концентрации. Показано, что этот дополнительный перенос воды разбавляет концентрат и приводит к снижению уровня проводимости мембраны и электродиализного аппарата в целом. Перенос воды через электродиализный аппарат, использованный в работе [171], был смоделирован со значениями, которые были определены для электроосмотического и осмотического потоков. Общий перенос воды и электроосмотический вклад показаны на рис. 1.5. При плотностях тока ниже $23 \text{ А}/\text{м}^2$ осмотический перенос воды превышает количество воды, переносимое в результате электроосмоса.

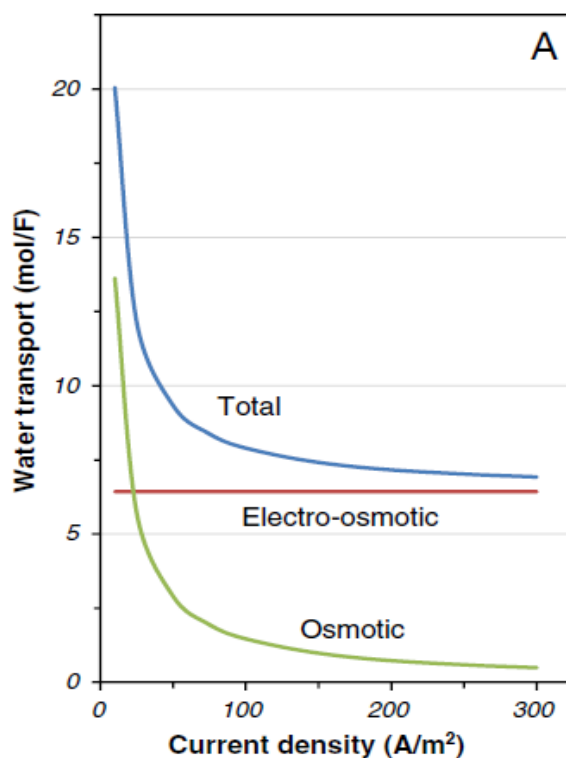


Рисунок 1.5 – Рассчитанные числа переноса воды (моль / F) на основе определенных значений электроосмотического и осмотического потоков в зависимости от плотности тока [171]

1.2.1 Особенности переноса воды с протоном

Перенос протона является очень важным для многих химических, физических и биологических процессов. Протонные проводники широко используются при производстве топливных элементов [104, 268], электролизеров [80, 235], сенсоров [88], электродиализных аппаратов [77] и других устройств. Протонная проводимость имеет основополагающее значение для топливных элементов, так как это одна из важнейших характеристик, принимаемая во внимание при оценке мембран для потенциального применения в топливных элементах. На молекулярном уровне, перенос протона в гидратированных полимерных матрицах описывается двумя основными механизмами: «прыжковый» механизм (или

«эстафетный» механизм Гротгуса) и миграционный механизм (или «экипажный» механизм) [214, 253].

Согласно первому механизму протон «перепрыгивает» от одного гидратированного центра к другому. В топливном элементе протон получается окислением увлажнённого водорода на аноде, гидратируется, в результате чего формируется ион гидроксония, и перемещается путем последовательных прыжков за счет вращения протон-содержащих группировок. Молекулярное вращение обеспечивает благоприятную ориентацию молекул воды, что необходимо для быстрого переноса протона [73, 125, 141], которому способствует набухание ионных кластеров в присутствии воды и формирование гидрофильного пути обеспечивающего «перколяционный» переход к проводящему состоянию. Простая схема механизма Гротгуса или «прыжкового» механизма показана на рис. 1.6 [156].

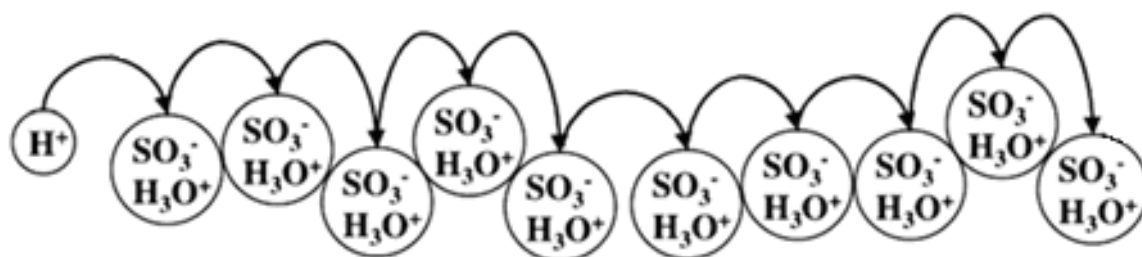


Рисунок 1.6 – Схема «прыжкового» механизма перемещения ионов водорода вдоль цепей ориентированных молекул воды в сульфокатионитовом полимере [156]

Вторым механизмом является «экипажный», в котором гидратированный протон (H_3O^+) диффундирует через водную среду за счет градиента концентрации протонов в разном электрическом состоянии. Протоны, связанные в комплекс $(H^+(H_2O)_x)$, в результате электроосмотического «прокачивания», переносят одну или несколько молекул воды через мембрану. Основная причина формирования

«экипажного» механизма – это наличие свободных объемов в полимерных цепях протонообменных мембран, которые допускают перенос гидратированного водорода через мембрану. Схема «экипажного» механизма протонной проводимости в исходной мембране показана на рисунке 1.7 [253]. В этом случае перенос протона аналогичен переносу других противоионов, например, ионов щелочных металлов. Последние перемещаются как в свободном растворе, так и через мембрану вместе с гидратными оболочками. Гидрофобная природа тефлоновой цепи облегчает перенос воды через мембрану из-за поверхности кристаллитных участков полимера, которые отталкивают молекулы воды. Но вклад этого механизма для протона мал, и его можно наблюдать только в случае измерения электроосмотического переноса в растворах соляной кислоты [16]. Следует отметить, что перенос воды через мембрану (сам по себе) может происходить как в виде электроосмотического переноса, так и путем диффузии, под влиянием градиента концентрации (этот перенос происходит для самоорганизованных водных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_y$).

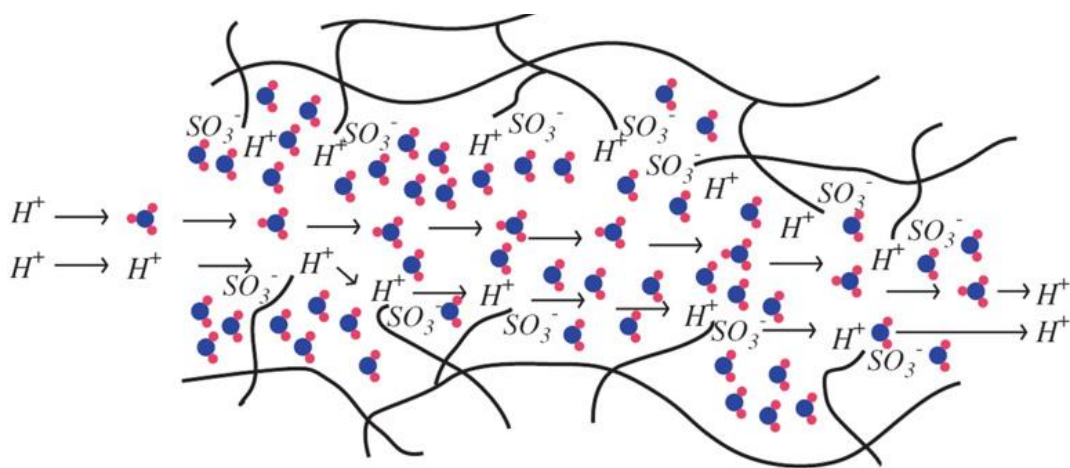


Рисунок 1.7 – Схема «миграционного» механизма перемещения ионов водорода в сульфокатионитовой мембране [253]

Управление переносом воды с протоном является критической проблемой в твердополимерном топливном элементе с протонообменной

мембраной, поскольку вода не только образуется в результате катодной реакции восстановления кислорода, но также транспортируется посредством электроосмотического переноса [3, 193, 196]. Эти явления могут привести к неравномерному состоянию гидратации в мембране (рис. 1.8), что иногда вызывает ухудшение работы топливных элементов. Другими словами, перфторированная мембрана имеет тенденцию к дегидратации со стороны анода, что приводит к потере протонной проводимости, в то время как затопление со стороны катода может затруднить подачу газа-реагента. Таким образом, регулирование переноса воды в протонпроводящей перфторированной мембране является важной проблемой в развитии стабильной работы топливных элементов [101, 106, 318].

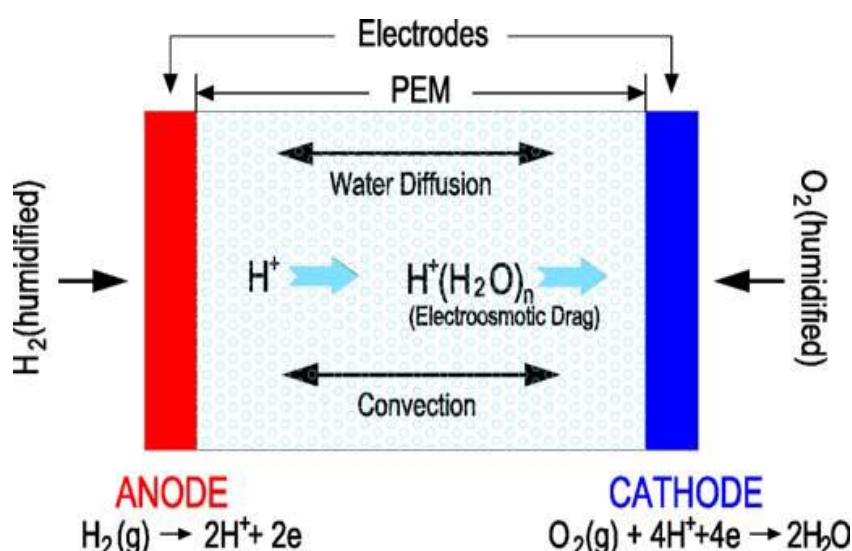


Рисунок 1.8 – Схематический перенос воды и электроосмотический поток через мембрану в ТПТЭ [196]

Для оценки перспективности перфторированных мембран в ТПТЭ необходимо также располагать количественными данными о взаимосвязи равновесных гидрофильных характеристик композита и его электроосмотических свойств. Из последних работ по теоретическому описанию электрокинетических явлений в топливных элементах с

перфторированной мембраной Нафион можно отметить статью Карими и Ли [196], которые рассмотрели электроосмос и потенциал течения в порах мембраны, но не рассматривали свойства модифицированных образцов. Хорошо известно, что варьирование условий синтеза композита оказывает существенное влияние на весь комплекс морфологических и транспортных свойств материала. Тем не менее, очень мало информации о том, какую роль играет вода в формировании интерполимерных и межионных взаимодействий в композитах.

Ряд работ, посвященных электроосмосу в ионообменных мембранных системах, рассматривался в монографии [217]. Было установлено, что экспериментальные данные зависят от многих факторов, таких, как плотность тока, перемешивание, различия в концентрации, которые возникают в ходе электролиза по обе стороны мембраны, а также от параметров мембраны: влагосодержания и обменной емкости. Уменьшение электроосмотической проницаемости при увеличении концентрации внешнего раствора обычно рассматривается как основное неоспоримое свойство для многих мембран и электролитов. Однако для растворов кислот в ряде работ наблюдались другие зависимости. Например, в работе [292] обнаружены постоянные значения электроосмотической проницаемости для гомогенных сульфокислотных мембран с высокой степенью сшивки и низким содержанием воды в растворах соляной кислоты. В работе [128] исследовали числа переноса протона и электроосмотический перенос через катионообменные мембраны в растворах серной кислоты и показано, что при достижении концентрации кислоты 5 моль-экв/л числа переноса воды (t_w) для всех исследуемых мембран составляет 1 моль/F.

Многие исследователи [274, 315] показывали важность изучения переноса воды с метанолом для прогнозирования эффективности применения ИОМ в твердополимерных топливных элементах. Для этого используют установки с ионообменными мембранами, через которые пропускают смесь спирта и воды (рис. 1.9). Ряд исследователей [145, 146, 176,320] показали, что

разделение водно-спиртовых смесей с использованием мембраны Nafion зависит от типа противоионов. Эксперименты показали, что через мембрану Nafion вода переносится лучше, чем спирт.

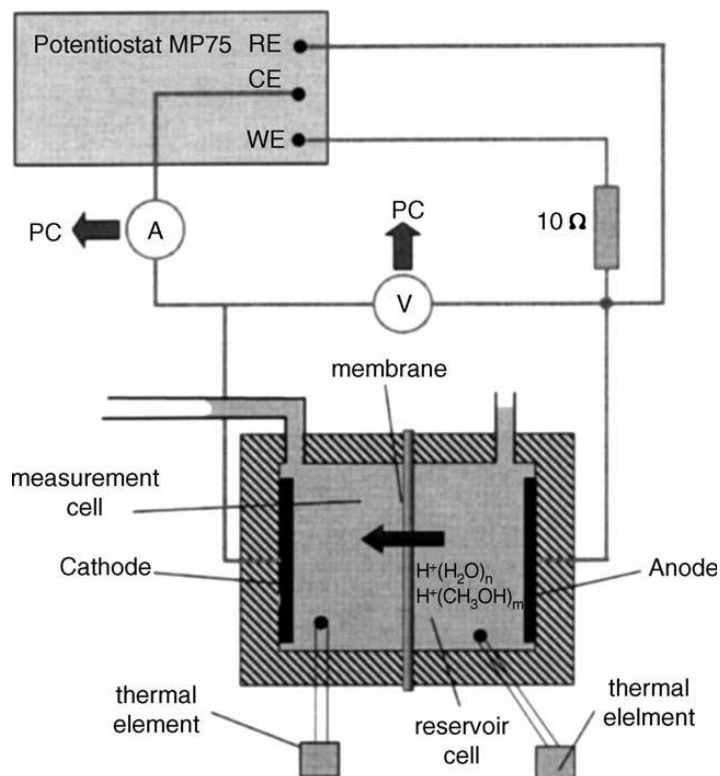


Рисунок 1.9 – Схема измерительной установки для определения коэффициента электроосмотической проницаемости мембран [274]

Однако, несмотря на многочисленные исследования, посвященные аномальному поведению проводящих свойств ионообменных мембран в растворах кислот, изучение переноса воды с протоном [128, 292] практически не проводилось и имеющейся в литературе информации недостаточно для понимания особенностей переноса воды с протоном.

1.3 Равновесные и динамические гидратные характеристики ионообменных мембран

О том, что количество воды, сопровождающее миграцию ионов под действием внешнего электрического поля, связано с числом гидратации этих

ионов не раз говорилось многими авторами [7, 53, 171, 132, 216, 306]. Зная числа гидратации, можно прогнозировать перенос воды и, следовательно, производительность ЭД. В литературе можно найти много значений чисел гидратации различных ионов в водных растворах, но эти значения отличаются друг от друга в зависимости от способа их определения [62, 97, 298]. В обзоре [247] сравниваются разные методы определения чисел гидратации для одно-, двух- и трехзарядных катионов, а также для анионов в растворах различных электролитов. В работе отмечены различия между числами гидратации, определенными в статических и динамических условиях, и упоминается, что исследование динамических гидратных характеристик является более сложной процедурой и менее изучено. Однако именно динамические числа гидратации являются очень важной величиной, определяющей эффективность многих электромембранных процессов.

В настоящее время интерес многих исследователей привлекает определение чисел гидратации ионов как в равновесном состоянии в структуре ионообменной мембраны [7, 15, 170, 173, 197, 198], так и при движении ионов через мембраны, так как это необходимо для прогнозирования эффективности электромембранных процессов. Определение чисел гидратации ионов, переносимых через мембрану, является сложным процессом и требует специального оборудования (для экспериментального определения) или различных модельных подходов (для теоретической оценки). При этом возможно определение чисел гидратации индивидуальных ионов [33, 280], или гидратации соли или даже смеси солей [51, 54, 180]. Поэтому практический интерес к электроосмотическим явлениям в ионообменных мембранах обусловлен тем, что необходимо знать перенос воды вместе с ионами из камеры обессоливания в камеру концентрирования, чтобы предсказать пригодность использования исследуемых мембран для предельного концентрирования электролитов при электродиализе или мембранном электролизе [42, 52, 54, 55]. В связи с этим определение динамических чисел гидратации противоионов в мембране

является очень важным вопросом, имеющим огромное практическое значение.

Перенос воды изучался еще в 1950-х годах Шмидом, Шпиглером, Одой и Яватайей [275, 244 – 246, 282]. В ряде работ [140, 215, 246, 292] были выполнены исследования электроосмотического переноса воды в диапазоне концентраций NaCl 0,05–4 М, которые могут быть в камерах электродиализатора. Было показано, что количество переносимой воды варьируется для разных мембран и зависит, главным образом, от содержания воды в мембране и концентрации внешней соли, а также от температуры, степени сшивки мембраны и ее обменной емкости.

В работе [180] было выполнено исследование переноса соли и воды во время электродиализа с использованием японских мембран Неосепта: АМХ и СМХ. Авторами предложена методика расчета чисел гидратации ионов, которая основана на экспериментальных измерениях переноса ионов и воды в различных условиях работы электродиализного аппарата: таких как состав соли, концентрация и сила тока. В работе предполагалось, что основная часть воды в электродиализной ячейке переносится по электроосмотическому механизму, а числа гидратации соли (n_h^s) рассчитывались по формуле:

$$n_h^s = \frac{j_w / V_w}{j_s}, \quad (1.2)$$

где j_w – поток воды; j_s – поток соли; V_w – мольный объем воды. Таким образом, в работе [180] были получены числа гидратации соли, а затем одновременно рассчитывались индивидуальные числа гидратации переносимых ионов (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}), которые равны: 6; 15–16; 8; 13–14 соответственно (рис. 1.10).

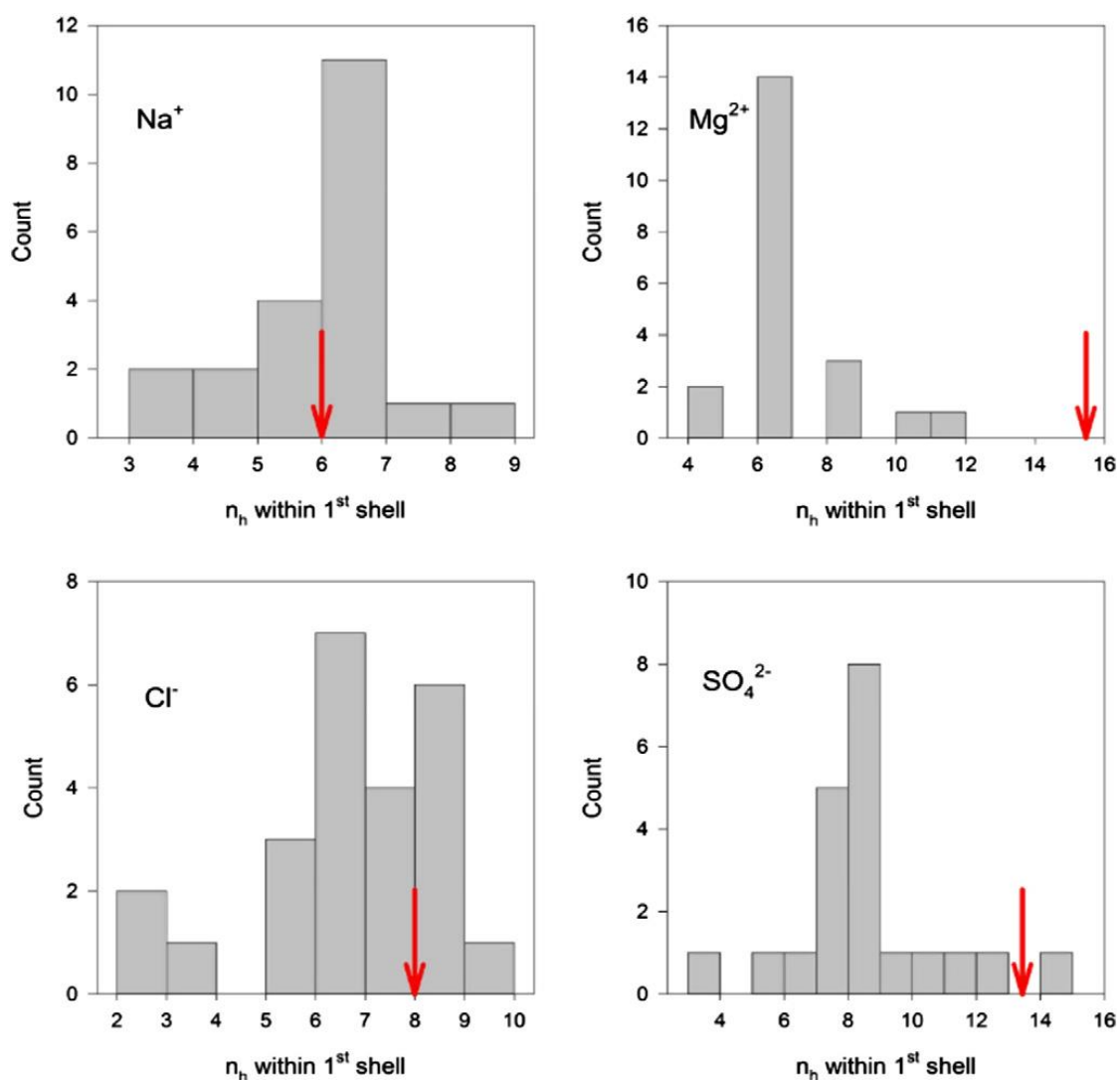


Рисунок 1.10 – Гистограмма распределения чисел гидратации ионов в первой гидратной оболочке [183, 247] (стрелки указывают значения, полученные в исследовании [180])

Показано, что в исследуемых условиях эти числа гидратации являются постоянными, независимыми от состава соли и силы тока. Числа гидратации моновалентных ионов оказалось ниже, чем у двухвалентных, для катиона и аниона соответственно. Зависимость чисел гидратации сравнивалась со значениями свободной энергией гидратации, характеризующей прочность связи иона с окружающей его водой, и показано, что энергия связи для Cl^- минимальна, а это не согласуется с полученными в работе данными. Сравнение с известными значениями чисел гидратации тех же ионов в растворе показало, что для одновалентных ионов числа гидратации близки, в

то время как для двухвалентных ионов получены гораздо более высокие значения.

В работе [171] было установлено, что электроосмотический перенос воды пропорционален приложенной плотности тока и не зависит от градиента концентрации через мембрану. Было установлено, что среднее число переноса воды мембранной пары CMS и ACS, составляет $6,4 (\pm 1,5)$ моль H_2O/F (рис. 1.11). Это число аналогично данным, полученным для катионообменных гомогенных мембран, число переноса воды для которых находится в диапазоне от 4 до 6 моль H_2O/F при внешних концентрациях $NaCl$ 0,1–4 М [34, 135, 140, 190, 215].

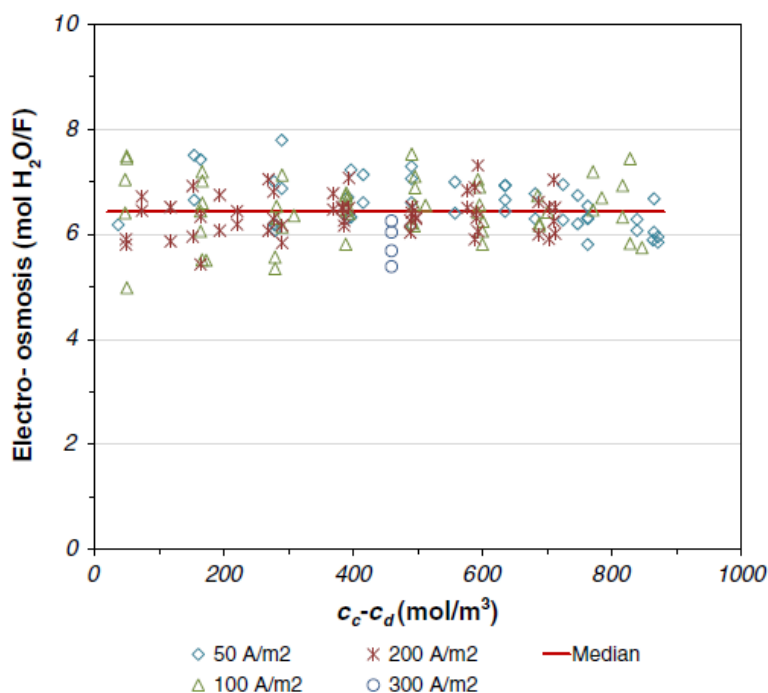


Рисунок 1.11 – Числа переноса воды t_w (моль H_2O / F), определенное при различном градиенте концентраций $NaCl$ в камере концентрирования и обессоливания при различных плотностях приложенного тока (50/100/200/300 A/m^2). Среднее значение дано сплошной линией [171]

В работе [160] определено число гидратации иона натрия в мембране, которое равно 9. Полученное завышенное значение было объяснено тем, что

оно не является первичным числом сольватации и относится к мембранной фазе. В работе [160] был сделан вывод, что таким образом определяется вся вода, которая мигрирует вместе с ионом при наложении внешнего электрического поля – динамическое число гидратации. Миграция иона вызывает движение «свободного» растворителя вокруг него, объем которого будет пропорционален вязкости растворителя, радиусу иона и скорости иона. Это наблюдается в любой системе, где один тип иона иммобилизован. Поэтому в любой такой системе растворитель делится на то, что движется со скоростью иона, т. е. как его сольватная оболочка, и то, что движется со скоростью, ограниченной скоростью трения, создаваемой мембранной структурой, и значительно меньшей чем у иона.

Для оценки динамических гидратационных характеристик в работе Н.П. Гнусина и соавторов [37] предложен подход, учитывающий потоки противоионов, коионов и растворителя:

$$t_w = t_+^* h_+^* - t_-^* h_-^* \quad (1.3)$$

$$t_w = t_+^* (h_+^* + h_-^*) - h_-^* , \quad (1.4)$$

где t_+^* , t_-^* – истинные числа переноса противо- и коионов соответственно; h_+^* и h_-^* – динамические числа гидратации соответствующих ионов в мембране. Особенностью этого подхода является то, что в уравнениях должны быть использованы истинные числа переноса ионов в мембранах, а числа гидратации ионов имеют физический смысл динамических гидратационных характеристик. Последние отличаются от гидратных чисел ионов в условиях равновесия мембраны и раствора электролита, потому что протекание электрического тока вызывает также перемещение дополнительных объемов воды. Для расчета динамических гидратных характеристик с помощью предложенного подхода необходимо провести следующие

экспериментальные исследования: определение удельной электропроводности, электроосмотической и диффузионной проницаемости ионообменных мембран в широкой области концентраций раствора электролита. В результате этот подход позволяет дополнить систему транспортно-структурных параметров мембраны динамическими гидратными числами переноса ионов в электрическом поле [135, 140]. Подобные исследования были проведены для ряда коммерческих ионообменных мембран, а также лабораторных образцов ИОМ на основе полисульфона, полиэфир-эфир-кетона [135, 140], однако для модифицированных мембран данный подход практически не использовался.

Из обзора имеющейся литературы можно сделать вывод, что продолжает сохраняться высокий интерес к исследованию гидратации ионов в мембранах как в равновесном состоянии, так и при наложении внешнего концентрационного и электрического полей, так как это имеет важное практическое значение для многих мембранных процессах. Это становится особенно актуальным в связи с возрастающим применением в электромембранных процессах модифицированных ИОМ.

1.3.1 Взаимосвязь равновесных аспектов состояния воды в ионообменных мембранах с их транспортными свойствами

Еще в 1981 году Гирке [175] изучал структуру перфторированных ионообменных мембран методом широко- и мало-углового рентгеновского рассеяния и установил кластерный характер морфологии Нафион (рис. 1.12). Он предложил модель, где абсорбированная водная фаза выделена в сферические домены диаметром 4-5 нм, соединенные каналами шириной 2 нм, а ионогенные группы внедрены в водную фазу.

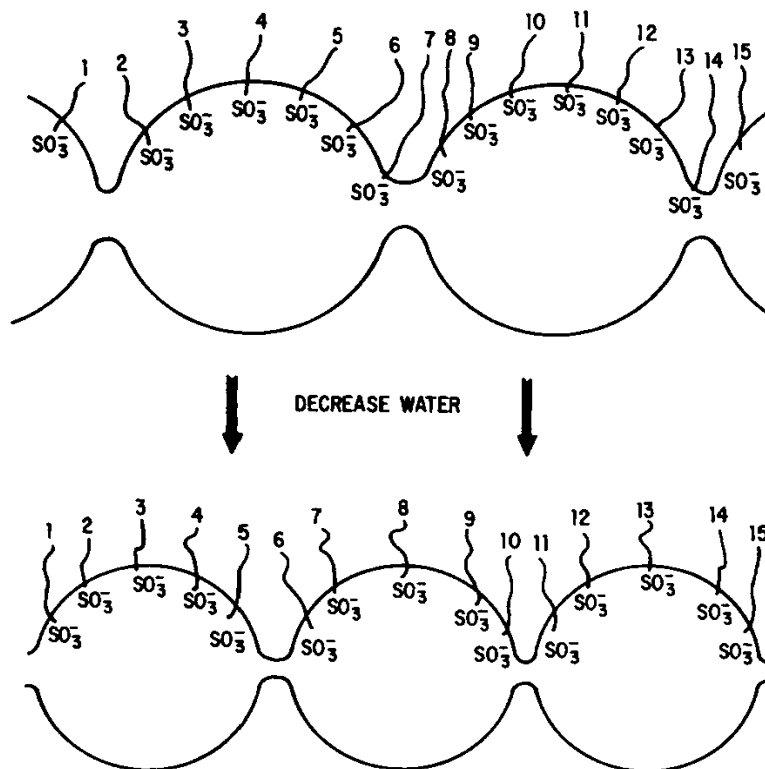


Рисунок 1.12 – Схематическое изображение перераспределения ионнообменных групп при дегидратации мембраны [175]

Такая структура [175] удовлетворяет сильной тенденции сульфогрупп к гидратации и в то же время минимизирует энергетически невыгодные взаимодействия между водой и фторуглеродной матрицей. Вследствие этого кластеры перфторированной мембраны имеют форму, близкую к сферической, и изменяют свои размеры при набухании или дегидратации, что существенно влияет на все транспортные свойства ионообменника. Модель Гирке получила широкое распространение и на ее основе многие современные авторы создавали свои структурные модели для объяснения изменения транспортных свойств ионообменных мембран, в том числе модифицированных ИОМ [86, 314]. Одним из таких примеров является модель ограниченной эластичности стенок пор [314] (рис. 1.13).

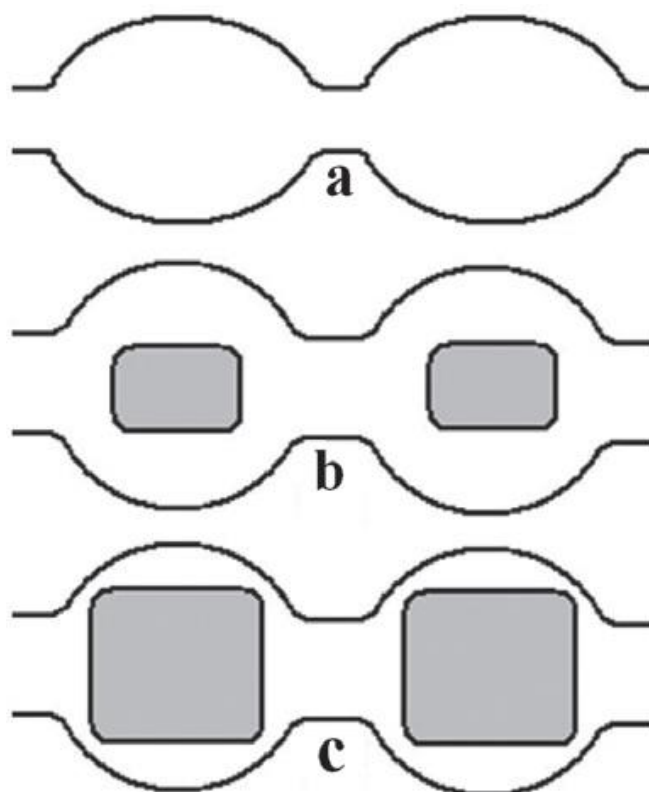


Рисунок 1.13 – Схема структуры пор для исходной (а) и модифицированной наночастицами (b, c) мембраны в случае модели ограниченной эластичности стенок пор [314]

Распределение воды в структуре ионного ассоциата фиксированный ион - противоион всегда привлекала внимание исследователей. В основе фундаментальной теории гидратации ионообменных мембран [191, 229, 230], развитой Маурицем и сотрудниками на примере сульфокатионитовой мембраны Nafion, лежит четырехстадийная модель гидратации. Эта модель включает следующие состояния ионов: 1 – полностью диссоциированная гидратированная ионная пара; 2 – ионная пара с нераспределенной гидратной оболочкой; 3 – внешнесферный комплекс; 4 – внутрисферный комплекс (рис. 1.14). Взаимодействие катион-фиксированная группа рассчитывалось по закону Кулона с учетом диэлектрической постоянной среды. Состояние иона в виде внутрисферного комплекса маловероятно даже при очень малых степенях гидратации; по мере увеличения гидратации ионита происходит

постепенный переход от внешнесферных комплексов к полностью гидратированным ионам. В перфторированных сульфокатионитовых мембранах совокупность ассоциатов фиксированный ион-вода-противоион представляет достаточно стабильную кластерную микрофазу. В структуре ион-дипольного кластера проявляются три типа взаимодействий: ион-ионное $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$, ион-дипольное $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3^-$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+$, а также имеет место ассоциирование молекул воды за счет водородных связей – диполь-дипольное $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Одно из вышеописанных состояний определяется равновесным *влажностью*, количественной характеристикой которого является *удельная влагоемкость* – среднее число молей воды на 1 моль фиксированных ионов.

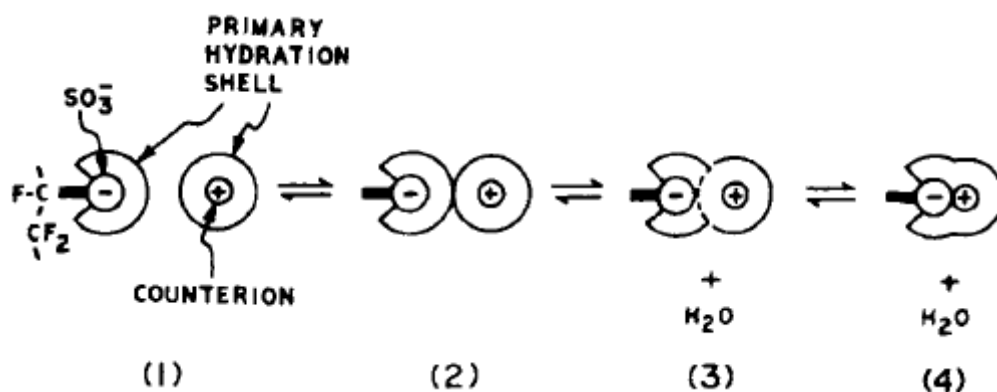


Рисунок 1.14 – Четырехстадийная модель гидратации противоионов и фиксированных групп [229]

В последние годы большое число публикаций посвящено экспериментальным и теоретическим исследованиям корреляции между гидратной микроструктурой, морфологией ионообменных мембран и их транспортными характеристиками [26, 135, 142, 164, 184, 209, 210, 222, 267, 278]. Было показано, что состояние воды и место её локализации в мембране существенно влияет на весь комплекс транспортных свойств исследуемых образцов. В работах Кроера [213, 214], рассмотрены эффекты гидратации

(рис. 1.15) и протонной проводимости ионообменных мембран и проведено сопоставление ион-дипольных взаимодействий в растворах обычных электролитов и мембранах. Показана прямая корреляция между влагосодержанием и транспортными свойствами ионообменной мембраны Нафион.

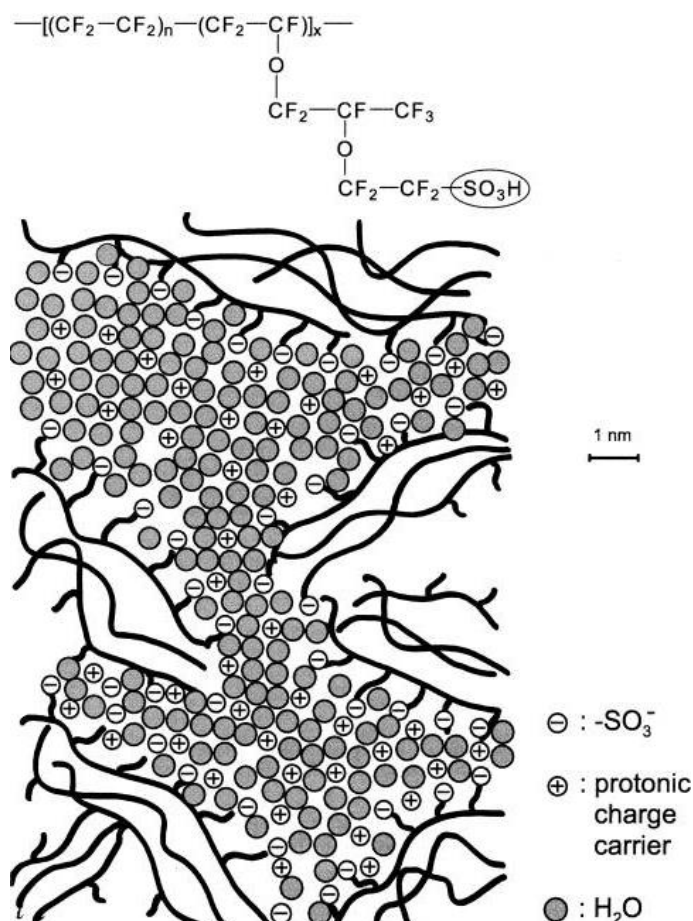


Рисунок 1.15 – Двумерная иллюстрация микроструктуры мембраны Нафион для промежуточного содержания воды [214]

В работах Сайто и сотрудников [267] было проведено исследование проводимости, коэффициентов переноса воды и водной проницаемости коммерческих перфторированных мембран Нафион, Асиплекс и Флемион в водных растворах HCl, LiCl и NaCl. Показано, что ионная проводимость для всех мембран увеличивается с увеличением влагосодержания в мембранах.

В работах [184] было показано, что протонная проводимость мембран Нафион возрастает с увеличением влагосодержания. Это связано с

расширением транспортных каналов ионообменных мембран при набухании (рис. 1.16).

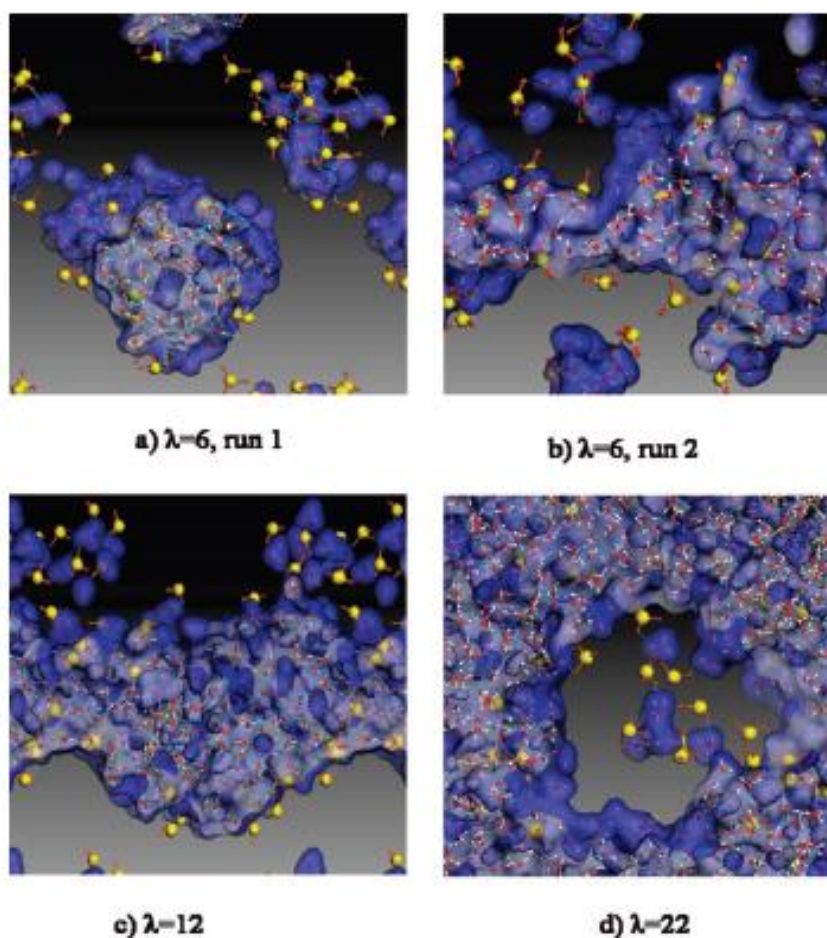


Рисунок 1.16 – Полярная фаза для разных уровней гидратации мембраны Нафион (λ , моль H_2O /моль SO_3^-) [184]

Из рисунка 1.16 видно, что мембрана Нафион с различным уровнем гидратации (λ , моль H_2O /моль SO_3^-) характеризуется различной морфологией. Мембрана Нафион с $\lambda = 6$ показывает почти изолированные водные кластеры с небольшим количеством воды в пересечениях. В мембранах с более высоким уровнем гидратации ($\lambda = 12$ и 22) водные кластеры соединены более широкими каналами. Это хорошо согласуется с экспериментальными результатами [173, 305], в которых установлено что водные кластеры в мембране Нафион соединяются между собой транспортными каналами только при $\lambda > 8$ моль H_2O /моль SO_3^- . В общем, полученная морфология водных доменов в Нафион (рис. 1.16) соответствует

установленным положениям [230], что водные агрегаты через которые происходит ионный транспорт в мембране, различны по форме и неоднородны по пространственному распределению. Обе формы водных кластеров объемный и удлиненный в случае $\lambda = 6$ моль H_2O /моль SO_3^- представлены на рисунке 1.16 а, б. Во всех моделях водные кластеры всегда окружены сульфогруппами, образующими отчетливо полярные фазы в мембранах Нафион [173, 184, 230, 305].

В работе [272] был измерен коэффициент самодиффузии воды в протонообменных мембранах на основе сшитых пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ) методом проницаемости воды, меченной тритием. Было установлено, что при увеличении плотности сшивки матрицы ПТФЭ происходило снижение содержания воды, определяемого как число молекул воды на фиксированную группу сульфокислоты ($-\text{SO}_3\text{H}$) и значение подвижности воды стало меньше. При этом предложенные авторами [272] модели водных транспортных каналов (рис. 1.17) показали, что большая часть молекул воды прочно связана с SO_3H группами при низкой влажности мембраны.

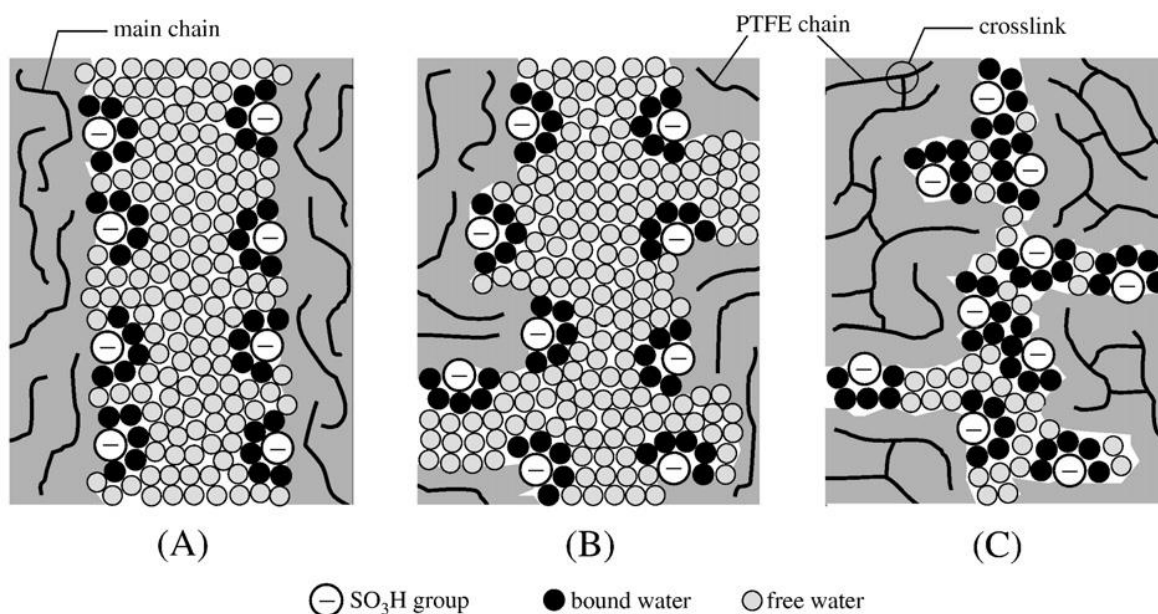


Рисунок 1.17 – Модели водных транспортных каналов в мембране Нафион (А), несшитых (В) и сшитых (С) протонообменных мембранах [272]

В работе [142] показано влияние длины боковых цепей перфторированных мембран на их транспортные свойства. Используя молекулярно-динамический (МД) метод, авторы определили различную длину боковых цепей мембран Нафион, Дау и Асиплекс при двух различных уровнях гидратации (5 и 15 моль H_2O / моль SO_3). Было показано, что высокий уровень гидратации Нафион приводит к наибольшей подвижности воды и гидрониевых ионов. Ряд исследователей [189, 296] предприняли попытку расчета степени гидратации протона для диссоциации полимерных кислот на основе различных матриц. В работах [197, 198] с помощью компьютерного расчёта было изучено влияние природы полимерной матрицы катионообменных мембран на термодинамическое состояния воды и транспортные характеристики противоионов (Na^+ и H^+). Различные уровни гидратации для ароматической мембраны МК-40 и перфторированной мембраны МФ-4СК, были рассчитаны, используя *ab-initio* квантово-химические методы расчета структуры и энергии связи воды (рис. 1.18).

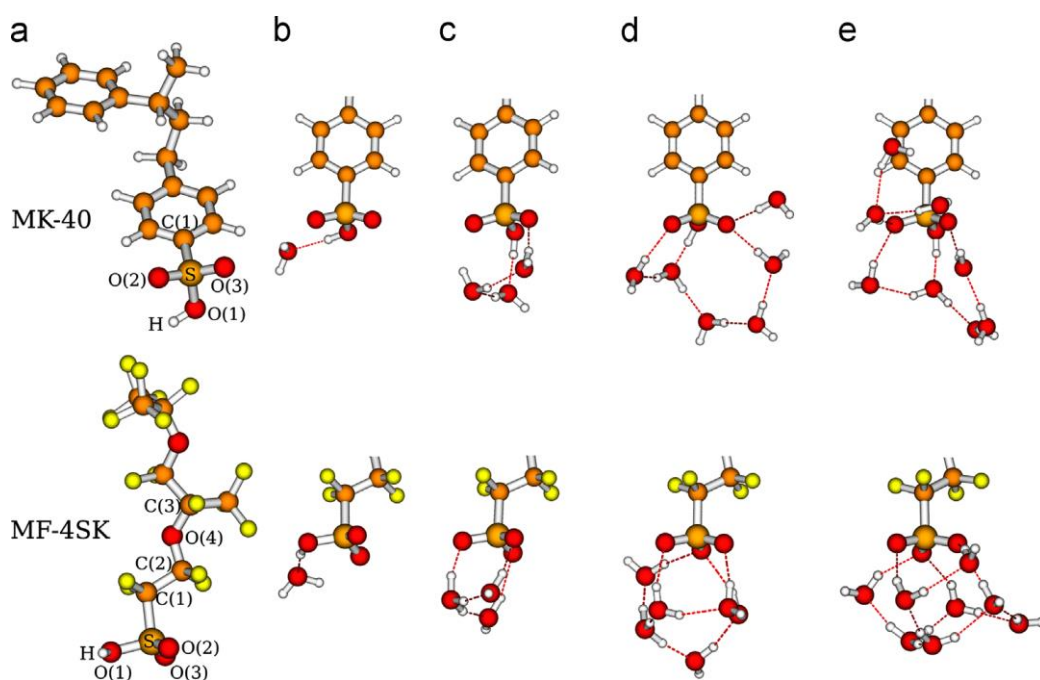


Рисунок 1.18 – Рассчитанная структура фрагментов сухих мембран (а) и гидратированных мембран (b – e) в H^+ -форме при различных уровнях гидратации (моль H_2O /моль SO_3^-): 1 (b); 3 (c); 6 (д); 8 (e) для МК-40 (вверху) и МФ-4СК (внизу) [198]

В перфторированной мембране МФ-4СК диссоциация $-\text{SO}_3\text{H}$ группы наблюдается на уровне гидратации ≥ 3 (моль H_2O /моль SO_3^-), тогда как в ароматической полистирольной мембране МК-40 диссоциация не наблюдается.

Исходя из ряда литературных источников можно заключить, что распределение воды вблизи фиксированной группы и противоиона всегда привлекало внимание как экспериментаторов, так и теоретиков. Следует отметить, что очень широко используют принцип молекулярной динамики для представления гидрофильных областей и формирования перколяционных переходов для образования проводящих каналов [153, 161, 163, 230, 297].

1.4 Экспериментальное определение и теоретическое описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах

Одним из способов измерения чисел переноса воды через ионообменные мембраны (t_w , моль $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$) является объемный метод, который заключается в определении изменения уровня жидкости в капиллярах [16, 133, 140, 204, 226]. Этот метод дает довольно точные значения чисел переноса воды различных катионов, но он является очень трудоемким и может быть реализован только в растворах, содержащих хлорид-ионы. Поэтому для анионообменных мембран можно определить числа переноса воды только с хлорид-ионами.

В основе другого метода определения чисел переноса воды лежит измерение потенциала течения [293]. Из термодинамики неравновесных процессов для мембраны окруженной двумя одинаковыми растворами справедливо соотношение для определения электрокинетического коэффициента (β), имеющего смысл электроосмотической проницаемости мембран:

$$\beta = \left(\frac{J_v}{I} \right)_{\Delta p=0} = - \left(\frac{E_s}{\Delta p} \right)_{I=0}, \quad (1.5)$$

где E_s – потенциал течения; Δp – разница давления; J_v – объемный электроосмотический поток; I – электрический ток. Однако природу потока воды, проходящего через мембрану, подвергающуюся механическому перепаду давления, трудно оценить. С кинетической и термодинамической точек зрения установлено [216], что тип потока зависит от размеров проникающих частиц и радиуса пор мембраны, а также от степени взаимодействия подвижных частиц с мембраной.

Ещё одним способом определения чисел переноса воды через ионообменные мембраны является весовой метод [128, 233, 245, 316]. Однако его применение сопряжено с необходимостью постоянного учета количества воды, разложившейся на платиновых поляризующих электродах и других химических реакций, протекающих на электродах.

Работы многих исследователей посвящены изучению влияния физико-химических свойств ионита, природы и концентрации равновесного раствора электролита, плотности тока и температуры на величину электроосмотической проницаемости мембран. Во многих работах [140, 147, 148, 157, 212, 215, 238, 244, 286, 293, 316, 317] было установлено, что электроосмотическая проницаемость гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран уменьшается с увеличением концентрации электролита. Это объясняется уменьшением набухания и снижением влагосодержания мембран с ростом концентрации равновесного раствора. Однако в некоторых работах [292, 293] было отмечено, что числа переноса воды не зависят от концентрации равновесного раствора электролита для некоторых гетерогенных катионо- и анионообменных мембран, обладающих низким влагосодержанием. Величина электроосмотической проницаемости определяется ионной формой мембраны: чем больше числа гидратации противоионов, тем больше перенос растворителя [7, 94, 132, 190, 204, 215,

246, 306]. Гидратация связана с плотностью заряда иона и уменьшается с увеличением их кристаллохимического радиуса [228]. Ионы щелочных металлов обладают кулоновской гидратацией, то есть молекулы воды прочно связаны с ионом электростатическими силами. Числа гидратации катионов щелочных металлов в литературных источниках представлены следующей последовательностью: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, хотя в самих величинах наблюдается значительное расхождение в зависимости от метода определения. Однако в случае органических ионов наблюдается аномально высокий электроосмотический перенос воды [17, 36, 56, 307]. В случае иона тетраалкиламмония его заряд экранирован, а плотность заряда сильно уменьшена, при этом на его поверхности располагаются сильно гидрофобные углеводородные группы. Высокие числа переноса воды с органическими ионами указывают на сильное возмущение гидрофобными ионами прилегающих участков структуры воды. В более поздних работах на примере электроосмотических свойств мембраны Нафион в растворах, содержащих ионы тетраалкиламмония, высокие числа переноса воды (20-25) были объяснены эффектом “прокачивания” [141, 307] объема воды через мембрану в электрическом поле.

Многочисленные работы, посвященные исследованию влияния плотности тока на перенос воды [56, 94, 111, 204, 292] показывают, что ЭО проницаемость мембран не зависит от плотности тока в широком диапазоне концентраций электролитов. Однако для сильно набухающих мембран в области малых плотностей тока наблюдается аномально высокая электроосмотическая проницаемость [182, 190, 216]. Наблюдаемое увеличение чисел переноса воды при малых плотностях тока в разбавленных растворах объясняют вкладом конвективного электроосмотического потока в измеряемую величину. Происхождение последнего связано с явлением концентрационной поляризации, происходящим на границе мембрана-раствор при прохождении через систему постоянного электрического тока. Возникающая у поверхности мембраны разность концентраций вызывает

дополнительный осмотический поток растворителя, влияющий на величину электроосмотической проницаемости.

Анализ электроосмотических экспериментов показал, что числа переноса воды связаны с эффективным радиусом пор той среды, через которую происходит перенос жидкости. Ряд исследователей применяли различные модели, устанавливающие связь между t_w и радиусом пор [143, 160, 210]. Обычно предполагается, что мембраны представляют собой пористую среду, заполненную внутренним раствором. Состав внутреннего раствора зависит от взаимодействия частиц раствора со стенками пор. Чтобы определить транспортные свойства мембран, пористую среду часто идеализируют, предполагая, что поры параллельны и имеют цилиндрическую форму, одинаковый радиус и однородный поверхностный заряд. Использование моделей капиллярного переноса позволяет оценить этот радиус, который обычно называют эквивалентным радиусом пор [210]. С. Котер в своей работе [210] предложил метод определения эквивалентного радиуса пор на основе электроосмотического числа переноса растворителя и предположил, что радиус не зависит от извилистости и лишь незначительно зависит от вязкости порового раствора. Был сделан вывод, что коэффициент извилистости значительно выше 1 (около 3–5), и им нельзя пренебрегать при прогнозировании транспортных свойств мембран.

В [257] экспериментально исследовался осмотический и электроосмотический перенос воды в случае электродиализа через специально приготовленные армированные полимерные катионо- и анионообменные мембраны. Авторы показали, что применение сетки внутри таких мембран может уменьшить осмотический перенос воды из-за уменьшения площади поверхности и более слабого набухания мембраны.

В связи с тем, что все экспериментальные способы определения электроосмотической проницаемости связаны с большими методическими трудностями, особенно важно иметь возможность теоретического расчета чисел переноса воды через мембраны в растворах электролитов любой

природы. Попытки теоретического описания электроосмотических свойств ионообменных мембран начаты достаточно давно. В соответствии с подходом, предложенным Лакшминараяна [216], электроосмотическая проницаемость должна быть пропорциональна эффективному радиусу пор в мембране и обратно пропорциональна плотности зарядов в порах мембраны. Бреслау и Миллер [143] развили гидродинамическую модель электроосмоса, рассматривая движение гидратированного иона в поре с плоскими или цилиндрическими стенками, и предложили уравнение для взаимосвязи чисел переноса воды с радиусом пор:

$$t_w = \frac{C_w}{z_i C_i} \left[1 - \frac{z_i^2 F C_i \cdot E(\xi)}{6\pi\eta r_i \bar{\kappa} f(\xi)} \right], \quad (1.6)$$

где C_w и C_i – концентрация воды и подвижного иона в мембране соответственно; $\bar{\kappa}$ – удельная электропроводность мембраны; z_i – заряд частицы; r_i – Стоксовский радиус иона; F – число Фарадея; η – вязкость раствора; $E(\xi)/f(\xi)$ – фактор фильтрации. Теория Бреслау и Миллер качественно верно отражает влияние ряда факторов на электроосмотическую проницаемость мембран и вид ее зависимости от концентрации внешнего раствора. Однако для количественных расчетов допускается широкий произвол в выборе необходимых параметров.

Задача теоретического описания электротранспорта воды в мембранах в широком диапазоне концентраций является очень сложной. Морфологические особенности заряженных мембран и структура растворителя (воды) в локальных электрических полях ионов даже в равновесных условиях создают много вопросов [100, 149, 170, 207], а при наложении внешнего электрического поля задача еще более усложняется. Поскольку, уже в первых работах по характеристике транспортных свойств мембран была отмечена важность учёта электротранспорта воды вместе с ионами, многими исследователями были предприняты попытки

теоретического описания электроосмотических свойств ионообменных мембран [31, 52, 172, 218, 219, 250, 273]. В ранних работах [246] по исследованию электроосмотической проницаемости в мембранах были развиты представления о механизме переноса воды с учетом прочности связи воды с ионами. Позднее [140, 143, 219, 215, 248] было доказано, что когда ионообменная мембрана находится во внешнем электрическом поле, то электрический ток переносится главным образом противоионами, которые переносят молекулы воды в своих гидратных оболочках и за счет фрикционных взаимодействий – этот поток воды называется электроосмотическим. Часть воды (гидратная вода) входит в гидратную оболочку ионов и движется вместе с ними. Вторая часть – “свободная” или “полусвободная” вода, которая проталкивается (или продвигается в узких каналах) в некотором направлении с движущимися ионами, но в общем случае с маленькой скоростью. Для описания этого явления применяются примерно одинаковые уравнения для описания чисел переноса воды [143, 248]:

$$t_w = t_{w(hyd)} + t_{w(vol)} \quad (1.7)$$

где $t_{w(hyd)}$ – вода гидратации; $t_{w(vol)}$ – вода за пределами воды гидратации, которая сопровождает катион. В работе [218] учитывается не только два способа переноса воды, но и связь с числом переноса противоионов (\bar{t}_+) и катионов (\bar{t}_-):

$$t_w = h_+ \bar{t}_+ - h_- \bar{t}_- + h_{vol} . \quad (1.8)$$

Суммарный перенос воды по второму механизму (h_{vol}) зависит скорее от объема гидратированного иона, чем от кулоновских или других взаимодействий. Сложно определить гидратные числа для катионов (h_+) и анионов (h_-), также, как и число молей проталкиваемой воды (h_{vol}). Описывая

h_{vol} , Бреслау и Миллер [143] использовали равенство электрической силы, действующей на ион во внешнем поле и силой вязкости, действующей между гидратными ионами и свободной водой. h_{vol} уменьшаются с увеличением концентрации внутреннего раствора, потому что количество свободной воды и степень набухания мембраны уменьшается. С увеличением концентрации внешнего раствора внутренняя концентрация тоже увеличивается, т.к. электролит проникает во внутренний раствор. Следовательно, h_{vol} уменьшается с увеличением концентрации внешнего раствора. Если концентрация фиксированных групп в мембране высокая, а влагосодержание достаточно низкое, то число переноса коионов маленькое (меньше 0,1), и тогда соответствующим членом в уравнении (1.8) можно пренебречь. Показано [219], что более гидратированные ионы переносят больше молекул воды не только в своих гидратных оболочках, но также больше и количество проталкиваемой ими воды, что обусловлено более развитой гидратированной оболочкой ионов. Однако подобное явление наблюдалось и для больших гидрофобных органических ионов, для которых наблюдался "эффект прокачивания" молекул воды [307].

В работе [219] была предложена очень приблизительная оценка нижней границы количества h_{vol} . Предполагалось, что в относительно высоких концентрациях, когда количество свободной воды становится маленьким и её перенос затрудняется по узким капиллярным порам, то одна молекула воды в первой гидратационной оболочке может проталкивать только одну молекулу свободной воды и сам противоион может проталкивать только одну молекулу воды. Если пренебречь количеством воды, перенесенной коионами, то авторы предложили совсем простое уравнение [219]:

$$t_{w(c \rightarrow \infty)} = 2\bar{h}_+ + 1. \quad (1.9)$$

В литературе имеется ряд работ о связи между электроосмотическими и селективными свойствами мембран, иными словами о связи чисел переноса

воды и чисел переноса ионов [12, 218]. Хорошо известно, что экспериментальное значение чисел переноса ионов (t_+) зависит от способа их измерения. Для экспериментального определения чисел переноса ионов обычно применяют либо потенциометрический метод (уравн. 1.10) либо электроаналитический метод Гитторфа (уравн. 1.11):

$$\bar{t}_{i(app)} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta E_{мб}}{\Delta E_{ид}^0} \right), \quad (1.10)$$

$$\bar{t}_{i(app)} = t_{i(p-p)} + \frac{\Delta CVF}{I\Delta\tau}, \quad (1.11)$$

где $\bar{t}_{i(app)}$ – число переноса противоионов в ионообменной мембране; $\Delta E_{мб}$ – мембранный потенциал, возникающий в системе, в которой мембрана окружена растворами электролита разной концентрации; $\Delta E_{ид}^0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$ – мембранный потенциал идеально селективной мембраны; $t_{i(p-p)}$ – число переноса ионов в растворе; ΔC – изменение концентрации в камере, объемом V , за время проведения эксперимента ($\Delta\tau$) при силе тока I . Оба эти подхода дают возможность определить “кажущиеся” числа переноса ионов, потому что включают в себя перенос воды вместе с ионами, проходящими через мембрану. Истинное, или электромиграционное число переноса очень сложно определить экспериментально. Для этого используют метод радиоактивных индикаторов. В этом случае оценивается доля тока, переносимая ионом относительно стенок полимерной матрицы, а не относительно слоёв жидкости. Более подробно проблема определения чисел переноса ионов рассмотрена в книге В.И. Заболоцкого и В.В. Никоненко [53]. В связи с тем, что для характеристики мембран очень важным параметром является селективность, количественной характеристикой, которой является именно истинные числа переноса, а их экспериментальное определение

является очень трудоемким, то многие исследователи разрабатывают различные подходы для теоретического нахождения истинных чисел переноса ионов через мембрану. На основании анализа уравнений для мембранного потенциала, Скачардом было предложено соотношение, которое устанавливает связь между истинным (\bar{t}_+), кажущимся числом переноса ионов в мембране и числом переноса воды:

$$\bar{t}_+ = \bar{t}_{+(app)} + 0.018m_{\pm}t_w, \quad (1.12)$$

где m_{\pm} – средняя моляльная концентрация внешнего раствора.

Следует отметить, что идея определения чисел переноса воды из измерений мембранного потенциала была предложена ещё в 1955 году в работе [177]. Авторами предложено уравнение связи измеренного потенциала ячейки с числом переноса воды:

$$E_c = E_1 - 2t_{c1} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} + t_w \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{w1}}{a_{w2}}, \quad (1.13)$$

где E_c – измеренный мембранный потенциал катионообменной мембраны, E_1 – мембранный потенциал идеально селективной мембраны, t_{c1} и t_w – количество моль хлорид-ионов и воды перенесенное через мембрану за 1 Фарадей электричества, a_1 и a_2 – активности электролита NaCl по разные стороны мембраны, a_{w1} и a_{w2} – активности воды по разные стороны мембраны.

Электрокинетические явления представляют собой пример сопряженных процессов соперееноса потоков заряженных частиц и воды. Эти явления рассматриваются в термодинамике неравновесных процессов, в рамках которой можно записать уравнения для потока жидкости (J_V) и электрического тока, как потока заряда (I) (уравн 1.14, 1.15) [132, 172].

$$J_v = L_{11}\Delta P + L_{12}\Delta\varphi \quad (1.14)$$

$$I = L_{21}\Delta P + L_{22}\Delta\varphi, \quad (1.15)$$

где J_v – объемный поток, I – электрический ток, ΔP – разность давлений, и $\Delta\varphi$ – разность электрического потенциала. Коэффициенты L_{11} и L_{22} – гидравлическая проницаемость и электрическая проводимость, соответственно. L_{12} , который должен быть равен L_{21} – электрокинетический коэффициент, согласно уравнению Онзагера. Из уравнений (1.14) и (1.15), при отсутствии разности давления ($\Delta P=0$), можно получить следующие уравнения:

$$\left(\frac{J_v}{\Delta\varphi}\right)_{\Delta P=0} = L_{12} \quad (1.16)$$

$$\left(\frac{J_v}{I}\right)_{\Delta P=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} = \beta \quad (1.17)$$

Уравнения (1.16) и (1.17) являются выражением для электрокинетических коэффициентов, L_{12} , и электроосмотической проницаемости, β , в терминах феноменологических коэффициентов.

Начиная с 1950-х годов термодинамическим подходом пользовались многие авторы для описания переноса ионов и воды в ионообменных мембранах [200, 231, 252, 238]. Используя соотношения термодинамики неравновесных процессов, Н.П. Гнусиным установлено [33], что истинные числа переносов ионов можно с хорошей точностью рассчитать на основе концентрационных зависимостей электропроводности и диффузионной проницаемости (κ_m -C и P-C) по формуле:

$$t_+^*(C) = \frac{z_+^2 L_+^*(C)}{z_+^2 L_+^*(C) + z_-^2 L_-^*(C)}, \quad (1.18)$$

где z_i – заряд ионов; L_+ , L_- – феноменологические электродиффузионные коэффициенты, которые можно записать как коэффициенты пропорциональности между потоком ионов и градиентом электрохимического потенциала: $(j_i = -L_i \text{grad} \hat{\mu})$. Этот подход дает возможность расчета истинных чисел переноса без экспериментального определения t_w . Зная истинное и кажущееся число переноса ионов, можно применить уравнение Скачарда и рассчитать t_w . Этот прием расчета электроосмотической проницаемости применялся в работе [219]. Знание “кажущегося” числа переноса противоионов, а также удельной электропроводности и дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости можно использовать для оценки чисел переноса коионов в мембране, в соответствии с уравнением, предложенным в работе [219]:

$$t_-^* = \frac{P^* F^2 c_s}{2RT\kappa \cdot \bar{t}_{+app} \pi_{\pm}} \quad (1.19)$$

Зная число переноса коионов, легко получить число переноса противоионов:

$$t_+^* = 1 - \bar{t}_- \quad (1.20)$$

Также термодинамический подход был использован в работе Оклера, Никоненко и соавторов [129], где приведено уравнение для электроосмотической проницаемости (β):

$$\beta = t_w \frac{V_w}{F} + \frac{t_+}{z_+ \nu_+} \frac{V_s}{F}, \quad (1.21)$$

где V_w и V_s – молярный объем воды и электролита соответственно; t_+ – числа переноса противоиона; z_+ и ν_+ – заряд и стехиометрическое число иона.

Соотношение для расчета β при $\Delta P=0$, является функцией числа переноса воды (t_w) и чисел переноса противоиона (t_+) ($\beta = \psi(t_w, t_+)$). Можно показать, что числа переноса воды достаточно строго определяет соотношение:

$$t_w = \left(\frac{J_w F}{i} \right)_{\Delta p, \Delta \pi = 0}, \quad (1.22)$$

где J_w – объемный поток воды; i – сила тока. Поэтому для характеристики мембран и мембранных процессов довольно часто используют числа переноса воды вместо электроосмотической проницаемости. Число переноса воды имеет смысл количества молей воды, переносимой при прохождении одного Фарадей электричества, или числа молекул воды, переносимой с одним противоионом через ионообменную мембрану, или числа молекул воды, переносимой с одной молекулой соли через мембранную пару.

В работе [322] с помощью термодинамики необратимых процессов описаны эксперименты по обратному электродиализу водных растворов NaCl, что позволило авторам связать селективность ионообменной мембраны с числами переноса соли и воды и моляльностью растворов по обе стороны мембраны.

Несмотря на то, что термодинамическим подходом пользовались многие исследователи [200, 231, 252, 238, 239], он имеет существенный недостаток – не учитываются морфологические особенности исследуемых мембран, то есть ИОМ рассматривается как «черный ящик». Этих недостатков лишены некоторые другие модели ионообменных мембран: микрогетерогенная [36, 140], капиллярная [52, 109] и ячеечная [112, 116, 117]. Для научного обоснования изменений транспортных свойств модифицированных мембран, а также выявления связи между физико-химическими, структурными и электрокинетическими свойствами ИОМ необходимо применять структурно-кинетические модели. В работе [32] было предложено учитывать специфику структуры ИОМ, введя допущение о том,

что эффективный коэффициент проводимости зависит от взаимного расположения проводящих фаз мембраны.

В одной из работ [227] представлена теория электроосмотического переноса через заряженные мембраны, структура которых представлена в виде периодической решетки, образованной фиксированными ионами. Модель предполагает, что перенос растворителя происходит в основном вдоль приложенного электрического поля. Решение уравнения Навье-Стокса с учетом внешнего электрического поля показало, что величина электроосмотического потока увеличивается с уменьшением концентрации соли в растворе. В работе показано лишь качественное совпадение с экспериментальными данными.

В некоторых теоретических подходах структура мембран представляется в виде пучка тонких изопористых капилляров с равномерно распределенными фиксированными ионами. Авторы [254, 308] использовали теорию функционала плотности в сочетании с уравнением Навье-Стокса для расчета профилей скорости электроосмотического потока внутри цилиндрической поры для разных типов электролитов с различными концентрациями. Результаты расчетов показали увеличение электроосмотической скорости у стенки пор в концентрированных растворах. В работе [313] капиллярная модель рассматривает только одну пору определенного размера и не учитывает реальное распределение пор по радиусам, имеющее место в гетерогенных мембранах. Авторы [52, 109, 120] учли этот фактор и получили уравнение, позволяющее рассчитать число переноса свободного растворителя через ионообменные мембраны различных структурных типов на основе их физико-химических и структурных характеристик и с использованием теории двойного электрического слоя (ДЭС). Однако в области малых концентраций раствора электролита (когда влияние ДЭС наиболее существенно) удалось получить лишь качественное совпадение результатов, а количественное совпадение имеет место только при концентрациях, превосходящих 1 моль/л.

В ряде работ Гнусина Н.П. и сотрудников кафедры физхимии КубГУ [36, 140] предложен подход для установления взаимосвязи между числом переноса воды и комплексом физико-химических характеристик мембран. Ионообменная мембрана моделируется в виде двухфазной системы [140]. Допускается, что такой подход в первом приближении справедлив как для гетерогенных, так и для гомогенных мембран. Поток воды переносится потоком противоионов через гелевую фазу, поток коионов и соответствующий поток воды в этой фазе пренебрежимо мал. В фазе межгелевого раствора потоки воды перемещаются с противоионами и коионами в противоположных направлениях (рис. 1.19) [11].

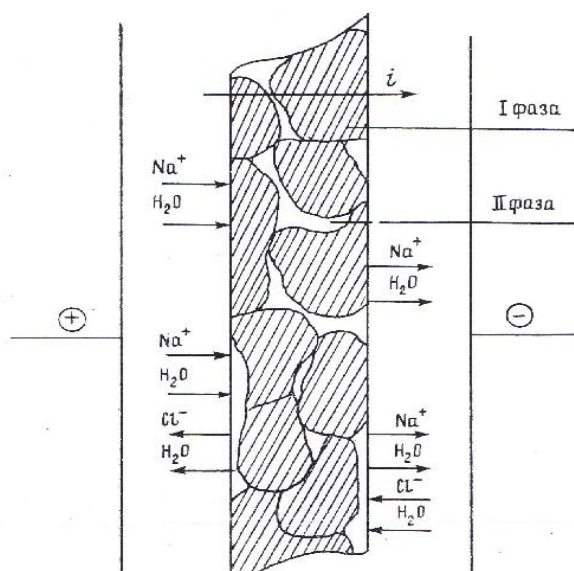


Рисунок 1.19 – Схематическое изображение потоков в мембране как в двухфазной системе

Таким образом число переноса воды аддитивно складывается из потоков воды через гелевую фазу и межгелевый раствор:

$$t_w = \bar{t}_w + \bar{\bar{t}}_w = \frac{j_i}{(1+A)} \bar{n} + (1-j_i) h_+ (t_+ - B t_-) \quad (1.23)$$

где $A = \frac{\bar{h}_-}{\bar{h}_+}$ – параметр, равный отношению числа гидратации фиксированного иона \bar{h}_- к противоиону \bar{h}_+ в гелевой фазе сульфокатионитовой мембраны; $B = \frac{h_-}{h_+}$ – параметр, равный отношению числа гидратации аниона h_- к катиону h_+ в растворе электролита, контактирующем с мембраной; t_+ , t_- – числа переноса ионов в растворе; j_i и $(1-j_i)$ – доли тока, протекающего через фазы геля и межгелевый раствор соответственно; \bar{n} – влагоемкость гелевой фазы:

$$\bar{n} = \frac{\left[W - f_2 \frac{\rho_w}{\rho_m} \right]}{QM_w} = \bar{h}_+ + \bar{h}_- \quad (1.24)$$

где ρ_m и ρ_w – плотность набухшей мембраны и воды соответственно; W – влагосодержание мембраны; f_2 – доля межгелевого раствора в мембране; Q – обменная емкость мембраны; M_w – молекулярная масса воды. В данном подходе очень важной величиной, которую можно рассчитать, является параметр A , на основании которого можно определить числа гидратации фиксированного иона и противоиона. С помощью данного подхода были выполнены оценки чисел гидратации фиксированного иона и противоиона в растворах хлорида натрия для ряда коммерческих и лабораторных образцов ионообменных мембран [135, 140], однако для модифицированных мембран данный подход не использовался.

Течение растворов в пористой среде также может быть успешно исследовано с использованием ячеечной модели, как это продемонстрировано в монографии Хаппеля и Бреннера [181]. Ячеечный метод способен дать конечный результат даже для случая совокупности наночастиц, поэтому в настоящее время он является эффективным инструментом для исследования течений нейтральных растворов и растворов электролитов в любых пористых средах, концентрированных дисперсиях и мембранах. Ячеечные модели успешно используются для

исследования электрокинетических явлений в концентрированных дисперсиях [321]. Основной проблемой ячеечного метода является формулировка граничных условий на внешней поверхности ячейки. Эти граничные условия определяют степень влияния окружающих частиц на фиксированную частицу в центре ячейки. В зависимости от структуры мембран их целесообразно моделировать либо системой сферических частично пористых частиц (глобулярные и глобулярно-ячеистые структуры), либо системой цилиндрических частично пористых частиц различной ориентации к потоку (фибриллярные и волокнистые структуры). В обзоре профессора А.Н. Филиппова и соавторов [299] были исследованы все известные типы граничных условий. Ячеечная модель показала свою высокую эффективность при расчете гидродинамической проницаемости сложнопористых мембран [158], что позволило ожидать ее перспективность и в расчете электроосмотической проницаемости перфторированных ионообменных мембран [117], рассматриваемых как совокупности заряженных пористых частиц сферической формы. Однако ячеечная модель не была применена для определения расчета электроосмотической проницаемости модифицированных мембран, а также не было выполнено исследований по определению чисел переноса воды через ионообменные мембраны в условиях, близких к реальным процессам электродиализного концентрирования растворов электролитов.

Таким образом, несмотря на возрастание интереса исследователей к электроосмотическим свойствам мембран в последние годы, нельзя считать, что теоретические представления являются завершенными. После критического обзора уравнений следует, что в настоящее время разработаны подходы для обработки экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости ионообменных мембран или для расчета чисел переноса воды из других свойств мембран. Однако, эти подходы до сих пор не нашли применения для оценки переноса воды через композитные материалы на

основе ионообменных мембран, из-за недостатка систематических экспериментальных данных.

Вывод из литературного обзора

Из обзора имеющейся литературы можно сделать вывод, что продолжает сохраняться высокий интерес к исследованию гидратации ионов в мембранах как в равновесном состоянии, так и при наложении внешнего концентрационного и электрического полей. Так как вода является основным компонентом для формирования гидрофильных транспортных каналов и обеспечения высокой проводимости ионообменных мембран, то содержание воды и перенос воды с ионами в ионообменных мембранах при наложении внешнего электрического поля имеет важное практическое значение для многих мембранных технологий. Для каждого электромембранного процесса требуется определенный набор транспортных характеристик применяемых мембран, однако существует ограниченное число промышленно-выпускаемых мембран, свойства которых заданы технологией их изготовления. Поэтому одним из перспективных направлений достижения высокой эффективности работы электромембранных устройств является использование в них модифицированных ИОМ. Однако согласно литературным данным чаще всего изучаются электропроводящие свойства и диффузионные характеристики мембран после их модифицирования компонентами органической и неорганической природы в то время, как равновесные и динамические аспекты состояния и распределения воды в их структуре изучены в меньшей степени. Особый интерес представляют исследования строения гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион, а также установление взаимосвязи между гидратными и электротранспортными характеристиками модифицированных мембран.

В последние годы вновь возрос интерес исследователей к электроосмотическим свойствам мембран в связи с проблемой "водного

менеджмента" в твердополимерных топливных элементах. Несмотря на многочисленные исследования, посвященные аномальному поведению проводящих свойств ионообменных мембран в растворах кислот, изучение особенностей переноса воды с протоном в ионообменных мембранах, а особенно модифицированных, практически не проводилось.

В связи с имеющимися экспериментальными трудностями определения электроосмотической проницаемости мембран, особенно актуальным является использование различных модельных подходов для описания явлений переноса воды. Однако обзор литературных источников показал, что нельзя считать теоретические представления завершенными. Разработанные в настоящее время подходы для теоретического описания электроосмотической проницаемости ионообменных мембран или для расчета чисел переноса воды из других свойств мембран имеют определенные ограничения и до сих пор не нашли применения для оценки переноса воды через модифицированные мембраны.

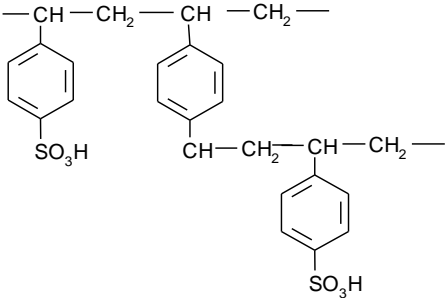
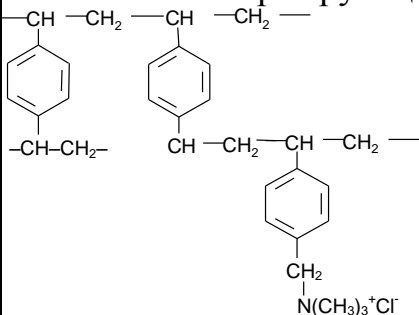
Проведенный критический анализ литературных источников показал, что особенно перспективным остается вопрос определения вклада электроосмотического и осмотического переноса воды в общий перенос воды через модифицированные ИОМ, так как это является необходимым для определения пригодности их использования в электромембранных технологиях.

ГЛАВА 2 Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

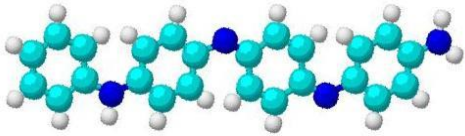

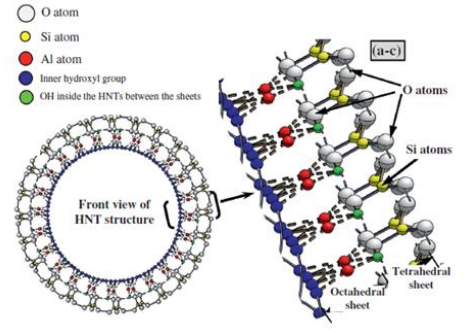
В качестве объектов исследования в данной работе использовались гомогенные и гетерогенные катионо- и анионообменные мембраны (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Объекты исследования

Мембрана / производитель	Тип мембраны/ химическое строение полимерных матриц	Функциональные группы
МФ-4СК «Пластполимер» (Россия)	Сополимер тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира $-(CF_2 - CF_2)_n - CF - CF_2 -$	$-SO_3^-$
Нафион Дюпон де Немур (США)	$\begin{array}{c} \\ O-(CF_2-CF-O)_m-CF_2-CF_2-SO_3^- Na^+ \\ \\ CF_3 \end{array}$	
МК-40 «Щекиноазот» (Россия)	Полимерная композиция из катионообменной смолы КУ-2 (полистирол, сшитый дивинилбензолом (ДВБ)), полиэтилена и армирующей ткани 	$-SO_3^-$
МА-41 «Щекиноазот» (Россия)	Полимерная композиция, состоящая из анионообменной смолы АВ-17 (полистирол, сшитый ДВБ), полиэтилена и армирующей ткани 	$-N^+(CH_3)_3$

Гомогенные перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК и Нафион были модифицированы компонентами органической и неорганической природы: полианилином, оксидом кремния и галлуазитом (табл. 2.2). Для сравнения исследовались также гетерогенные мембраны МК-40 и МА-41 на полистирольной матрице, модифицированные полианилином.

Таблица 2.2 – Модификаторы ионообменных мембран

Базовая мембрана	Модификатор	Изображение структуры модификатора
МФ-4СК; МК-40; МА-41	Полианилин	
Нафион 115, МФ-4СК	Оксид кремния	
МФ-4СК	Нанотрубки галлуазита	

Выбор модификаторов был обусловлен расширением областей применения перфторированных мембран. Использование полианилина обеспечивает получение композитных мембран с уникальным набором структурных и транспортных характеристик и позволяет эффективно применять их не только в электролизёрах, но и в электродиализаторах, и в топливных элементах. Для оценки влияния структуры мембраны на

результат модифицирования было выполнено сравнение исследуемых характеристик композитов с полианилином на перфторированной и полистирольной матрице.

Выбор в качестве модификатора SiO_2 обусловлен его способностью сохранять высокую электропроводность мембран даже в условиях пониженной влажности и повышенных температур, что важно для применения в ТЭ. Нанотрубки галлуазита являются распространенным природным модификатором, который интересен не только как гидрофильный компонент, но и как носитель каталитических добавок.

2.2 Определение физико-химических характеристик мембран

Определение статической обменной ёмкости (Q , ммоль/г) мембран осуществлялось методом смещения равновесия с избытком титранта по стандартной методике [39]. Величина Q рассчитывалась по формуле:

$$Q = \frac{\Delta n \cdot V}{m_n} = \frac{\Delta C \cdot V}{m_n} \quad (2.1)$$

где Δn и ΔC – разность количества вещества и концентраций раствора HCl до и после контакта с мембраной, которая находится из результатов титрования; V – объем раствора HCl , в который поместили образец мембраны; m_n – масса мембраны в набухшем состоянии.

Определение плотности ионообменных мембран выполнялось методом гидростатического взвешивания [82]. Для этого собирают специальную установку на весах (рис. 2.1) и выполняют взвешивание набухшей мембраны в воде и на воздухе. Для предотвращения высыхания мембраны в процессе взвешивания на воздухе, измерения производят в закрытом бюксе.

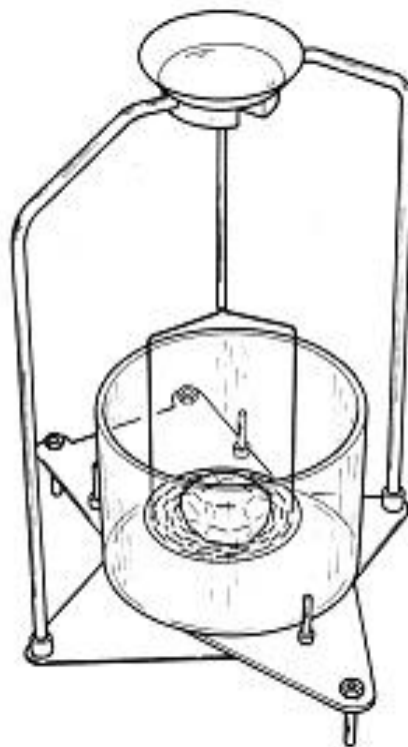


Рисунок 2.1 – Изображение установки для гидростатического взвешивания

Плотность образца в набухшем состоянии определяют по формуле:

$$\rho_{мб} = \frac{m_n}{m_n - m_w} \cdot \rho_w, \quad (2.2)$$

где $\rho_{мб}$ – истинная плотность мембраны в набухшем состоянии; m_w – масса мембраны в подвешенном состоянии в жидкости; m_n – масса мембраны в набухшем состоянии на воздухе; ρ_w – плотность воды, равная 0,998 г/см³.

Истинную плотность можно также определить на основании данных по массе образца в сухом состоянии. Для нахождения массы мембраны в сухом состоянии m_c этот же образец помещают в предварительно высушенный и взвешенный бюкс и высушивают до постоянной массы. Истинная плотность мембраны $\rho_{мб}$ рассчитывается по формуле:

$$\rho_{мб} = m_c / V_{тв}, \quad (2.3)$$

где m_c – масса мембраны в сухом состоянии; $V_{тв}$ – объем твердой фазы полимера, величина которого определяется из формулы:

$$m_w = m_c - V_{тв} \rho_{ж}. \quad (2.4)$$

2.2.1 Определение равновесных гидратных характеристик мембран

Содержание воды в ионообменных мембранах в равновесных условиях может быть охарактеризовано несколькими способами [82]: *влажностью, удельной влагоемкостью, гидратной емкостью гелевой фазы* и *порометрической кривой* распределения воды по энергиям связи и радиусам пор [70, 71, 207].

Массовую долю воды или *влажностью* (W) определяли методом воздушно-тепловой сушки [40] и вычисляли по формуле:

$$W = \frac{m_n - m_c}{m_n} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

где m_n – масса мембраны в набухшем состоянии; m_c – масса мембраны в сухом состоянии. Перед измерениями образцы либо отмывали водой для определения влагосодержания в нужной ионной форме, либо приводили в равновесие с раствором заданной концентрации для нахождения концентрационной зависимости влагосодержания в нужном электролите.

С использованием данных по влагосодержанию и обменной ёмкости рассчитывалась удельная влагоемкость мембраны (n_m , моль H_2O /моль SO_3^-), представляющая собой усредненное количество молей воды, приходящееся на одну функциональную группу.

$$n_m = \frac{W}{M_w Q}, \quad (2.6)$$

где M_w – масса одного моля воды, 18 г/моль.

Гидратная емкость гелевой фазы (\bar{n} , моль H_2O /моль SO_3^-) характеризует количество молей воды, приходящееся на ионный ассоциат фиксированная группа–противоион. Формула для нахождения \bar{n} :

$$\bar{n} = \frac{\left[W - f_2 \frac{\rho_w}{\rho_m} \right]}{QM_w}, \quad (2.7)$$

где f_2 – доля межгелевого раствора в мембране; ρ_m - плотность мембраны; ρ_w – плотность воды.

2.2.2 Метод эталонной контактной порометрии

Информацию о распределении воды в мембране по эффективным радиусам пор и энергиям связи позволяет получить исследование пористой структуры исходных и модифицированных образцов методом контактной эталонной порометрии [27, 70, 71, 207]. В настоящее время этот метод успешно применен для исследования как гетерогенных мембран на углеводородной матрице [70, 135], так и для различных модификаций гомогенных перфторированных мембран [72, 122, 208, 256].

Принцип метода эталонной порометрии заключается в измерении равновесной кривой относительного влагосодержания для образца, находящегося в контакте с эталоном, для которого порометрическая кривая предварительно получена независимым методом. Для получения порометрической кривой все исследуемые мембраны (до 10 образцов) в набухом состоянии помещаются в прижимное устройство между эталонами (рис. 2.2).

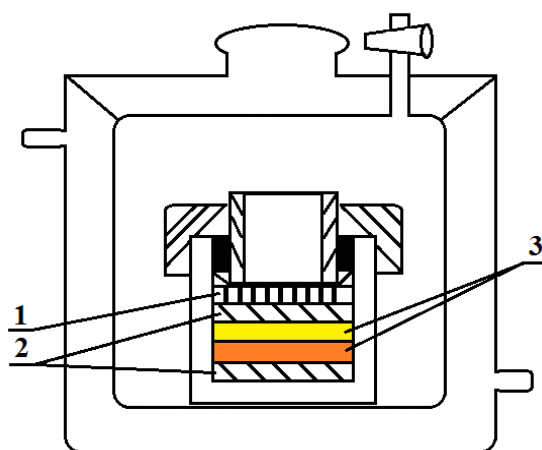


Рисунок 2.2 – Прижимное устройство для измерения порометрических кривых мембран: 1 – фильера (диск с отверстиями), 2 – эталоны, 3 – исследуемые образцы

Одновременное использование нескольких эталонов даёт возможность с достаточной надёжностью исследовать интервал радиусов пор от 1 до 10^5 нм. Очень важно, чтобы все пористые тела в комплекте находились в равновесии. Контроль установления равновесия осуществляется с помощью эталонов, верхний из которых расположен у открытой поверхности комплекта, а нижний – у закрытого торца. Испарение воды осуществляется только через открытую поверхность при нахождении всех образцов в комплекте. После испарения порции воды комплект разбирается, образцы и эталоны раскладываются по индивидуальным бюксам, после чего взвешиваются. Объем воды в каждом эталоне и образце, фактически равный объему пор, заполненных водой (V_i), рассчитывается по формуле:

$$V_i = \frac{m_i - m_{\bar{n}}}{m_{\bar{n}}}, \quad (2.8)$$

где m_n – масса набухшего образца; m_c – масса сухого образца. Масса сухого эталона известна в начале эксперимента, однако для исследуемых мембран значение m_c определяется лишь после их полного высушивания.

По полученным значениям V_i для верхнего и нижнего эталонов находятся значения соответствующих эффективных радиусов пор r_i , которые не должны отличаться между собой, если по всему комплексу пористых тел имеет место капиллярное равновесие. Найденное значение r_i соответствует границе между порами, из которых вода уже испарилась, и порами, заполненными жидкой водой. Повторяя эксперимент с некоторым шагом, можно получить кривую распределения пор по эффективным радиусам r или энергиям связи воды с материалом мембраны (A) в соответствие с уравнением:

$$A = 2V_m \sigma \frac{\cos \theta}{r}, \quad (2.9)$$

где V_m – мольный объем воды; σ - поверхностное натяжение; θ - краевой угол смачивания.

Из порометрической кривой можно определить максимальную пористость (V_0) и рассчитать ряд важных структурных характеристик: величину внутренней удельной поверхности в мембране (S , м²/г) и расстояние между фиксированными группами на внутренней поверхности (L , нм).

Площадь внутренней удельной поверхности макро- и мезопор с эффективным радиусом более 1 нм (S_1) рассчитывается по формуле [71]:

$$S_1 = 2 \int_{r=1}^{r_{\max}} \frac{1}{r^2} \left(\frac{dv}{d \ln r} \right) dr = 2 \int_{r=1}^{r_{\max}} \frac{dv}{r}. \quad (2.10)$$

Нижней границей применимости метода эталонной порометрии являются поры с $r=1$ нм. Однако микропоры с $r \leq 1$ нм вносят существенный вклад в общую площадь внутренней поверхности. Их площадь внутренней удельной поверхности (S_2) приблизительно оценивается по формуле [208]:

$$S_2 = \frac{2V_{\min}}{r_{\min}}, \quad (2.11)$$

где $r_{\min} = 1$ нм, V_{\min} – соответствующий объем пор.

Общая площадь внутренней удельной поверхности складывается из этих двух слагаемых: $S = S_1 + S_2$.

Расстояние между фиксированными группами на внутренней поверхности мембраны рассчитывается с привлечением данных по ее обменной емкости Q :

$$L = \sqrt{\frac{S}{QN_A}}, \quad (2.12)$$

где N_A – число Авогадро.

С помощью порометрической кривой можно также оценить степень гетерогенности мембраны и ее селективность, используя представления о существовании свободной и связанной воды в структуре мембраны [24]. Вопрос о границе между свободной и связанной водой является дискуссионным из-за наличия так называемой пограничной воды (рис. 2.3). В соответствие с классификацией ЮПАК [262] к микропорам относятся поры с радиусом менее 1,5 нм. Вода в этих порах является связанной, а двойные электрические слои (ДЭС), формирующиеся на противоположных стенках этих пор, перекрываются. Этот радиус пор соответствует энергии связи воды со стенками пор $A \geq 1.7$ кДж/моль [207]. Поэтому эти поры обладают идеальной селективностью, являясь проницаемыми только для противоионов мембраны. Мезопоры имеют радиус от 1,5 нм до 25 нм, толщина ДЭС в этих порах соизмерима с их размерами. В разбавленных растворах они являются также достаточно селективными. Поскольку микро- и мезопоры находятся в гелевой фазе мембраны, их условно можно назвать гелевыми, обозначив их суммарный объем через $V_{\text{гель}}$. Доля этих пор в общем объеме пор мембраны $(\frac{V_{\text{гель}}}{V_0})$ может быть использована как критерий ионной селективности

мембраны. В отличие от этого макропоры мембраны с эффективным радиусом более 25 нм заполнены свободной водой. При контакте с раствором электролита в этих порах могут находиться как противоионы, так и коионы. Объем этих пор ($V_{\text{макро}}$), найденный из порометрической кривой, фактически характеризует степень гетерогенности мембраны. Объемная доля макропор в общем объеме пор мембраны ($\frac{V_{\text{макро}}}{V_0}$) имеет тот же смысл, что и параметр $(1 - f)$, соответствующий объёмной доле свободного раствора в набухшей мембране ($\frac{V_{\text{своб}}}{V_{\text{н.мб}}}$) в рамках модели структурно-неоднородной мембраны как двухфазной системы.

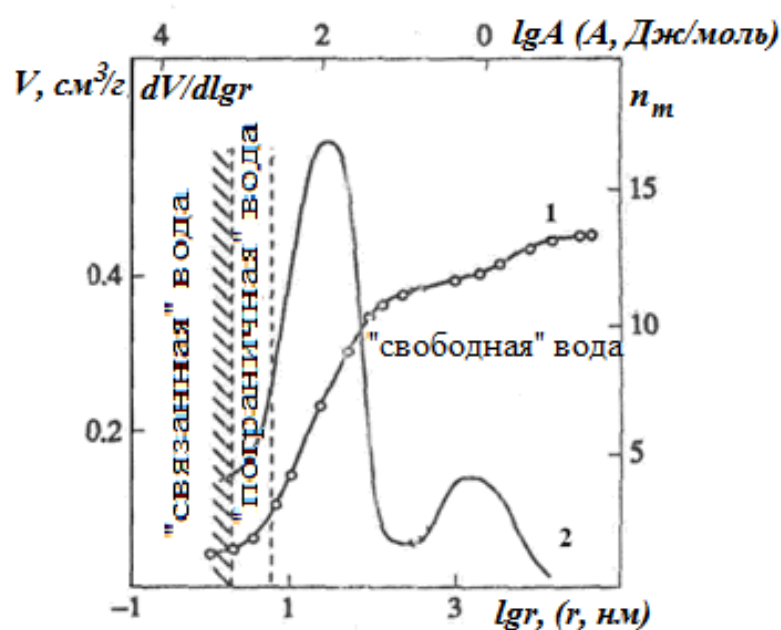


Рисунок 2.3 – Кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор ионообменной мембраны в интегральном и дифференциальном виде [71]

В связи с тем, что структура мембран определяет их свойства, структурные характеристики модифицированных мембран, рассчитанные из порометрической кривой, позволяют прогнозировать их транспортные свойства. Очевидно, что чем больше объемная доля макропор в общем

объеме пор мембраны, тем выше ее диффузионная и электроосмотическая проницаемость и тем более выражена зависимость электропроводности от концентрации равновесного раствора; чем выше доля гелевых пор в общем объеме пор мембраны, тем выше ее селективность.

2.3 Методики измерения транспортных свойств ионообменных мембран

2.3.1 Определение удельной электропроводности

Удельная электропроводность (κ , См/м) рассчитывалась на основании измерения их электросопротивления двумя методами: ртутно-контактным и разностным. Измерение сопротивления образцов в ртутно-контактной ячейке (рис. 2.4 а) проводилось с помощью импедансметра на частоте переменного тока 150 – 250 кГц. Частота тока, обеспечивающая равенство мнимой составляющей импеданса ячейки нулю, подбиралась индивидуально для каждого образца и каждой концентрации равновесного раствора [63]. Электропроводность мембраны (κ) рассчитывалась по формуле:

$$\kappa = \frac{l}{SR}, \quad (2.13)$$

где l – толщина мембраны, S – площадь мембраны, R – сопротивление.

При определении проводимости ионообменных пленок разностным методом использовалась ячейка-пинцет (рис. 2.4 б) и измерялось сопротивление ячейки с мембраной, находящейся в равновесном растворе ($R_{p-p+mб}$), и сопротивление ячейки с этим же раствором, но без мембраны (R_{p-pa}). Разность этих двух измерений дает сопротивление мембраны (R) и не включает переходных границ электрод – раствор:

$$R = R_{p-p+mб} - R_{p-pa} \quad (2.14)$$

Измерение сопротивления в ячейке проводилось с помощью моста переменного тока на частоте переменного тока 1 кГц.

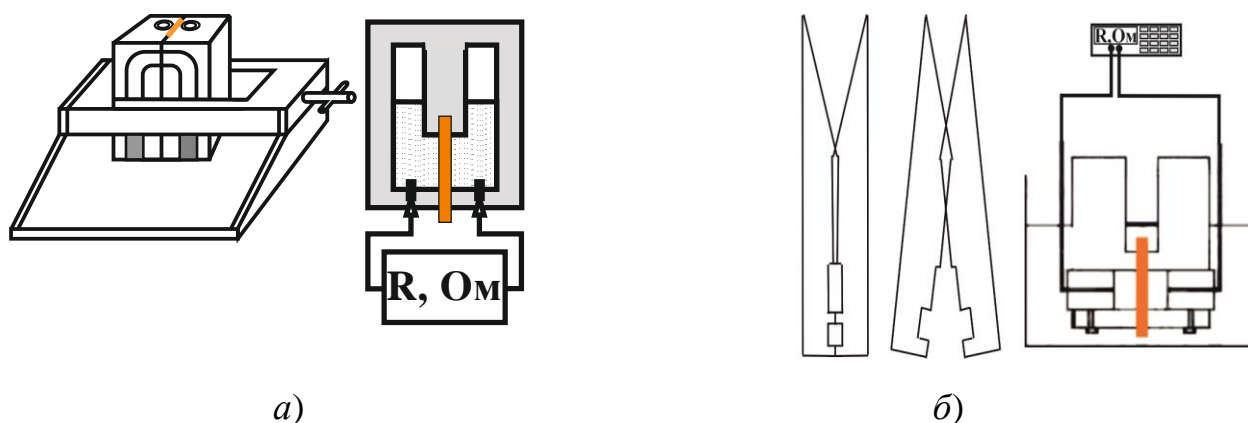


Рисунок 2.4 – Ячейки для измерения электросопротивления мембран контактным (а) и разностным (б) методами на переменном токе

Опыты проводились в изотермических условиях при температуре 25⁰С. Погрешность определения всех характеристик не превышает 5-8 %. Толщины образцов измерялись микрометром типа МК с погрешностью не более 3%.

2.3.2 Определение электроосмотической проницаемости

В данной работе электроосмотическая проницаемость мембран (D_I) и число переноса воды (t_w) определялись объемным методом в двухкамерной ячейке с обратимыми хлоридсеребряными электродами (рис. 2.5). Ячейка состоит из двух полукламер емкостью 100 мл каждая, изготовленных из оргстекла [9, 16, 140]. Камеры снабжены горизонтально расположенными измерительными капиллярами и воронками для заполнения ячейки рабочим раствором. В камерах находятся поляризующие хлоридсеребряные электроды, изготовленные из серебряной пластины, покрытой слоем хлорида серебра. Герметичность установки обеспечивают резиновые прокладки, между которыми зажимается мембрана. При заполнении ячейки особое внимание уделяется удалению пузырьков воздуха,

образующихся на стенках камер, так как они вносят ошибку в измерения изменений объема жидкости. Ячейка проверяется на герметичность после каждой сборки и заполнения ячейки раствором путем выдерживания без наложения внешнего электрического поля в течение 15-20 минут. После этого подается ток от выпрямителя, измеряемый миллиамперметром, и устанавливается стационарное состояние (в течение 10-60 минут). Стационарное состояние считается достигнутым при получении стабильных, воспроизводимых значений измеряемых объемов в обоих капиллярах. При проведении эксперимента, направление тока в цепи изменяют на противоположное после наступления стационарного состояния. Объемы измеряют каждые 1 – 3 мин в зависимости от плотности тока. Для устранения концентрационной поляризации растворы в ячейке перемешивались магнитными мешалками.

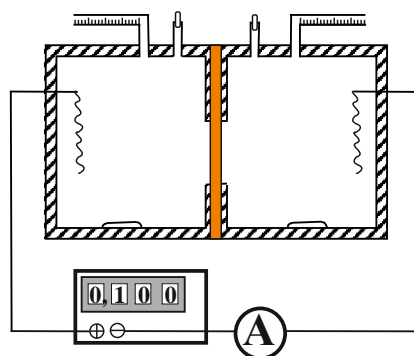


Рисунок 2.5 — Электрическая схема и ячейка для определения электроосмотической проницаемости мембран

Во время опытов необходимо следить за тем, чтобы, кроме основных процессов осаждения и растворения серебра, на электродах не протекали побочные реакции с образованием газообразных продуктов, которые могут привести к искажению измеряемых объемов. Для того чтоб поверхность электродов была более развитой, им придавали специальную форму в виде спиралей (рис. 2.6) и покрывали слоем хлорида серебра путем хлорирования

электродов в 0,1 М растворе HCl или NaCl при силе тока от 5 до 50 мА в течении 60-90 минут (табл. 2.3).

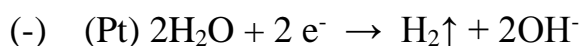
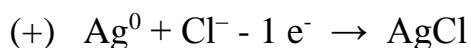


Рисунок 2.6. – Схематическое изображение геометрической формы электродов в ячейке для измерения электроосмотической проницаемости

Таблица 2.3 – Токковый режим хлорирования электродов

I, мА	5	10	20	30	40	50
t, мин	5	10	20	30	10	10

Таким же образом проводится регенерация электродов, если начинают появляться пузырьки газа при проведении эксперимента. Анодом является электрод, который хлорируют, а катодом – платиновый электрод, который вводится в ячейку через отверстие для заполнения раствором. Реакции на электродах:



Перед каждым следующим повышением силы тока в течении 2-3 минут необходимо немного растворить образовавшийся слой AgCl, реверсируя ток.



Наращивание избыточного количества осадка на электроде может также вызывать выделение пузырьков газа. В этом случае следует провести растворение избытка AgCl.

Полученные значения изменения объема раствора (V) в ячейке при каждой заданной плотности тока (i) за время τ использовались для расчета электроосмотической проницаемости D_i , которая является количественной характеристикой электроосмоса. Она имеет размерность $\text{см} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и вычисляется по формуле:

$$D_i = \frac{V}{Si\tau}, \quad (2.15)$$

где S – рабочая площадь мембраны.

Наряду с этой величиной используют число переноса воды t_w , представляющее собой число молей воды, перенесенных при прохождении одного фарадея электричества [моль $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$] или одного моля эквивалентов противоионов [моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль-экв. ионов}$]. Число переноса воды связано с D_i соотношением:

$$t_w = \frac{FV}{v_{\text{H}_2\text{O}}Si\tau} = \frac{F}{v_{\text{H}_2\text{O}}} D_i \quad (2.16)$$

где $v_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ – мольный объем воды (18 мл/моль H_2O).

Относительная ошибка определения не превышает 10%. Измерения выполнялись в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты.

2.3.3 Определение чисел переноса ионов

Определение кажущихся чисел переноса противоионов проводили потенциометрическим методом с помощью двухкамерной ячейки, изготовленной из органического стекла (рис. 2.7). Исследуемую мембрану, помещали между камерами, снабженными измерительными хлоридсеребряными электродами.

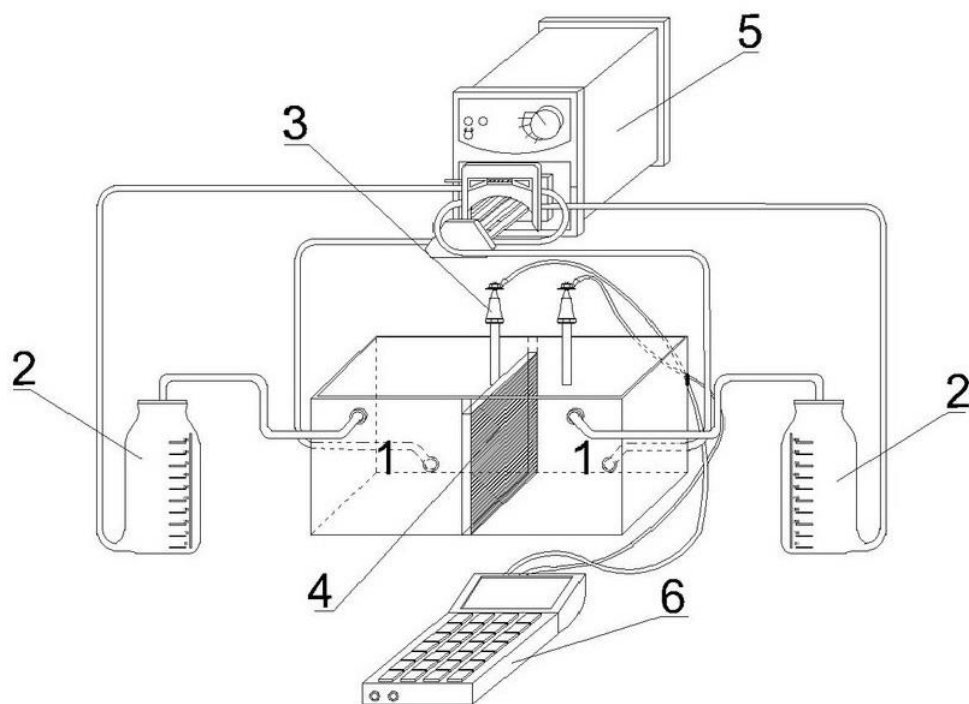


Рисунок 2.7 – Установка для измерения потенциметрических чисел переноса противоионов в ионообменной мембране: 1 – камеры измерительной ячейки; 2 – сосуды для растворов; 3 – измерительные хлоридсеребряные электроды; 4 – мембрана; 5 – перестальтический насос; 6 – иономер

Для устранения ошибок, связанных с концентрационной поляризацией, опыты проводили при циркуляции раствора в камерах ячейки со скоростью 200 мл/мин. Концентрации по обе стороны мембраны отличались в 2 раза. ЭДС ячейки измеряли с помощью иономера при температуре $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Стационарное состояние считали достигнутым, если измеряемый потенциал изменялся в течение 5 минут не более, чем на $0,05 \cdot 10^{-3}$ В. Чтобы исключить ошибки, связанные с наличием потенциалов асимметрии измерительных электродов, измерения проводили при изменении их полярности. Для этого после регистрации величины ЭДС (E_1) электроды меняли местами и измерения повторяли до наступления стационарного состояния (E_2).

Измеренный мембранный потенциал определяли как среднее значение полученных значений:

$$\Delta E_{мб} = \frac{E_1 + E_2}{2}. \quad (2.17)$$

Расчет кажущегося числа переноса противоионов (t_{+app}) осуществляли по формуле:

$$t_{+app} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta E_{мб}}{\Delta E_{ид}} \right), \quad (2.18)$$

где $\Delta E_{мб}$ – измеряемое значение ЭДС мембраны; $\Delta E_{ид}$ – мембранный потенциал идеально селективной мембраны, который рассчитывали по уравнению:

$$E_{ид} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(m\gamma_{\pm})}{(m\gamma_{\pm})}, \quad (2.19)$$

где m – моляльная концентрация раствора; γ_{\pm} – средние ионные коэффициенты активности растворов, взятые из [105, 107]. Погрешность определения чисел переноса ионов не превышала 5 %.

2.3.4 Определения диффузионной проницаемости

Исследование диффузионной проницаемости мембран проводилось в непроточной двухкамерной ячейке (рисунок 2.8). Контроль интенсивности нарастания концентрации электролита в камере с водой осуществлялся кондуктометрическим методом. В одной из камер, заполненной водой, содержатся два платинированных платиновых электрода для регистрации сопротивления в данной камере. Вторая камера заполнялась раствором электролита, с которым предварительно была уравновешена мембрана. Для точности полученных результатов эксперимент проводился не менее 3 раз с

относительной погрешностью измерения не более 5%. Ячейка термостатировалась в воздушном термостате при температуре 25°С.

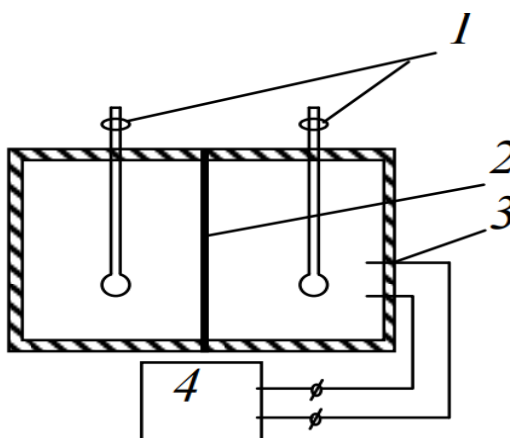


Рисунок 2.8 – Схематическое изображение ячейки для измерения диффузионной проницаемости: 1 – мешалка; 2 – мембрана; 3 – измерительные платиновые электроды; 4 – кондуктометр

Из полученных экспериментальных данных были рассчитаны интегральный коэффициент диффузионной проницаемости (P_m) и величина плотности диффузионного потока электролита (j_m) через мембрану:

$$j_m = \frac{V}{S} \frac{dC}{d\tau} \quad (2.20)$$

$$P_m = \frac{lV}{SC} \frac{dC}{d\tau}, \quad (2.21)$$

где l – толщина мембраны; V – объем приэлектродной камеры; S – рабочая площадь мембраны; C – концентрация электролита; $dC/d\tau$ – интенсивность нарастания концентрации в камере с водой, которая определяется по формуле:

$$\frac{dC}{d\tau} = K \frac{d\left(\frac{1}{R}\right)}{d\tau}, \quad (2.22)$$

где коэффициент пропорциональности K – константа ячейки, R – сопротивление раствора в камере с водой.

2.4 Влияние условий кондиционирования на транспортные и структурные характеристики перфторированных мембран

Перфторированная матрица является чувствительной к условиям подготовки, которые влияют на формирование её внутренней структуры. Подготовка (или кондиционирование) позволяет регулировать размер структурных полостей и каналов в несшитой матрице перфторполимеров, и это влияет на весь комплекс электротранспортных свойств. Кондиционирование перфторированных мембран является одним из существенных этапов при подготовке этих материалов к модифицированию. В этой работе применялись различные способы подготовки. Одним из способов являлся окислительно-термический (ОТП) – для удаления следов мономеров или олигомеров после синтеза мембран, который приводит к стабилизации структуры и свойств образцов. Такие кондиционированные мембраны имеют более совершенную структуру для получения композитных или гибридных материалов. Другим способом является выдерживание мембран в этиленгликоле, этаноле или изопропиловом спирте, которое приводит к расширению межцепных расстояний и увеличению размеров водных кластеров, что обеспечивает введение большего количества модификатора. В некоторых работах такую подготовку, выполненную путем выдерживания готовой пленки определенное время в этиленгликоле при температуре 105°C, используют для получения мембраны МФ-4СК в «расширенном» состоянии, что позволяет варьировать влагосодержание в интервале значений от 13-34% [136, 140].

Некоторые образцы перфторированные мембраны изначально находились в набухом состоянии и не проходили специальной подготовки. В этом случае они сразу выдерживались в растворе соли с целью перевода в нужную ионную форму для дальнейшего исследования. Такое состояние мембран называют «as received» или солевая подготовка. В таблице 2.4 представлены физико-химические свойства исследуемых перфторированных мембран в зависимости от условий подготовки. Можно заметить, что влагосодержание и толщина мембран после термической обработки или после выдерживания в спирте больше, чем у мембраны без подготовки.

Таблица 2.4 – Физико-химические свойства исследуемых перфторированных сульфокатионитовых мембран в H^+ - форме

№	мембрана	l , см	Q , ммоль/ $\Gamma_{наб}$	W , $\Gamma_{H_2O}/\Gamma_{наб}$	n_m , моль H_2O / моль SO_3^-
1.	МФ-4СК п.56 (ЭГ)	0,022	0,86	0,26	16,7
2.	МФ-4СК п.56 (ОП)	0,020	0,86	0,22	14,2
3.	МФ-4СК п.29 (ОП)	0,019	0,73	0,25	19,0
4.	МФ-4СК п.29 (спирт)	0,018	0,65	0,24	20,5
5.	МФ-4СК п.29 (солевая)	0,013	0,65	0,22	18,8
6.	МФ-4СК (из Ф-4СФ)	0,020	0,57	0,19	18,5
7.	МФ-4СК (поливная)	0,014	0,67	0,30	24,8
8.	Нафион	0,015	0,69	0,21	16,9
	Погрешность	$\pm 0,03 l$	$\pm 0,05 Q$	$\pm 0,05 W$	$\pm 0,05 n_m$

Методом контактной эталонной порометрии были исследованы изменения в распределении воды в мембране после различных условий

предподготовки. Кривые распределения воды по эффективным радиусам пор для мембраны МФ-4СК до и после окислительно-термической подготовки (ОТП) были сравнены с данными для мембраны, имеющей расширенное состояние структуры после кипячения её в этиленгликоле (ЭГ). Результаты представлены на рисунке 2.9. Как видно из полученных данных, ОТП мембран и "спиртовая" подготовка приводит к возрастанию максимального влагосодержания на 30-40% за счёт увеличения объёма крупных пор $r > 100$ нм. Совпадение порометрических кривых в области нано- и мезопор ($r < 25$ нм) свидетельствует о том, что кипячение мембран не затрагивает их микроструктуры, и подтверждает, что при окислительно-термической подготовке формируется так называемое «расширенное» состояние (рис. 2.10) только за счёт увеличения объёма крупных пор.

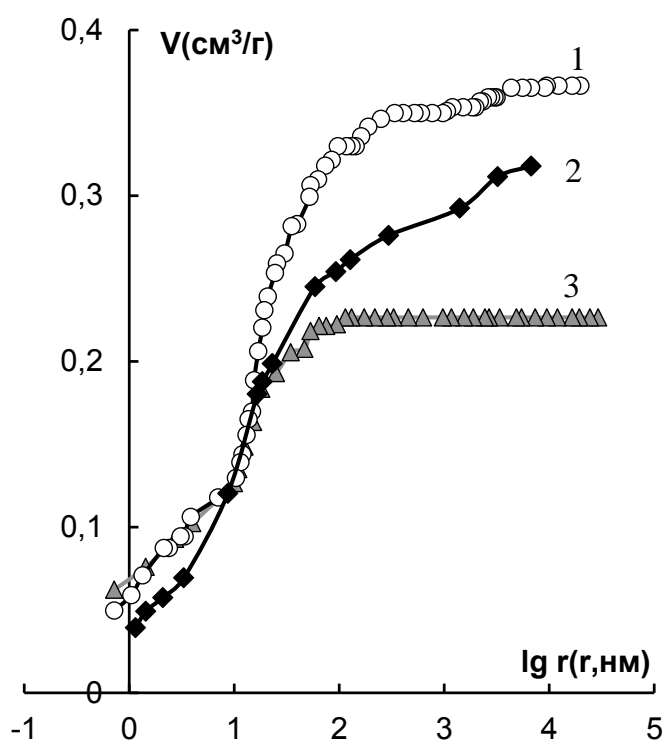


Рисунок 2.9 – Влияние условий кондиционирования на распределение воды по эффективным радиусам пор в мембране МФ-4СК: 1 – МФ-4СК п.56 (ЭГ), 2 – МФ-4СК п.29 (ОТП), 3 – МФ-4СК п.29 (солевая)

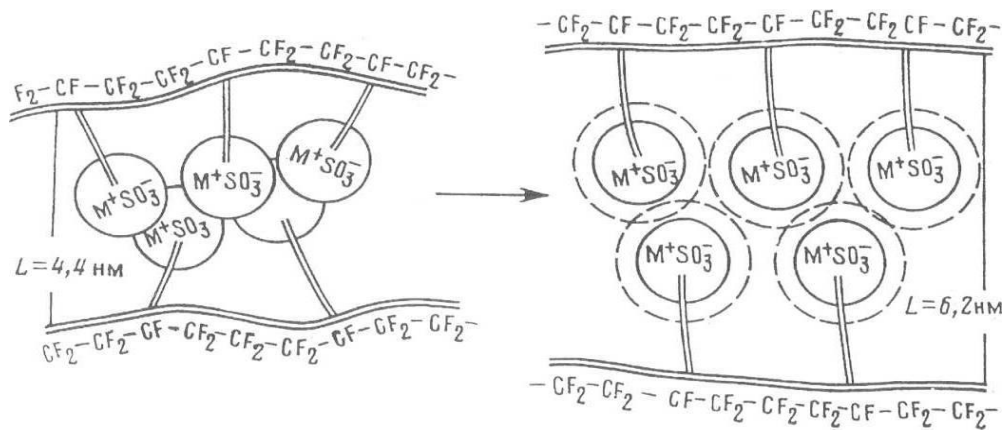


Рисунок 2.10 – Изменение структуры перфторированной мембраны после окислительно-термической подготовки [10]

На рисунке 2.11 приведено сравнение значений удельной электропроводности перфторированных мембран после различной подготовки.

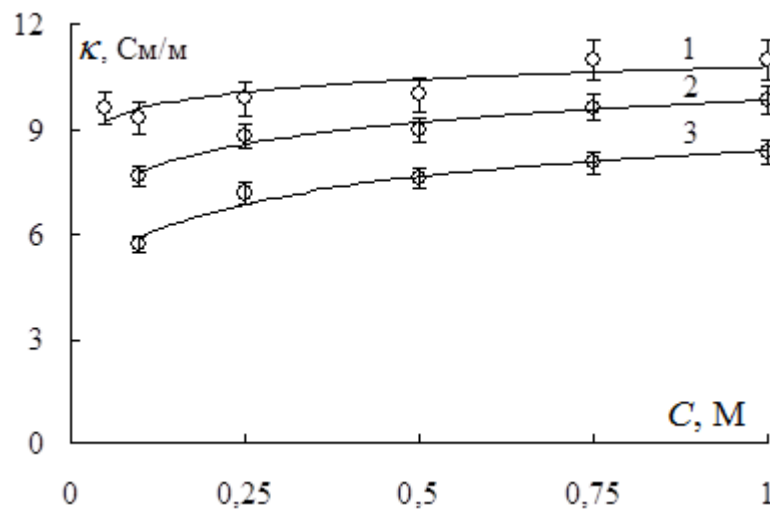


Рисунок 2.11 – Концентрационная зависимость удельной электропроводности мембран МФ-4СК (разностным методом): 1 – МФ-4СК п.56 (ЭГ), 2 – МФ-4СК п.29 (ОТП), 3 – МФ-4СК п.29 (солевая)

Из полученных данных следует, что электропроводность после ОТП увеличилась на 15 – 20 % по сравнению с исходной МФ-4СК. Значения электропроводности для мембраны МФ-4СК п. 56, расширенной кипячением

в этиленгликоле в производственных условиях выше на 10 – 15% по сравнению с исследуемой нами мембраной после ОТП, что говорит о ещё большем расширении структуры при кипячении в органическом растворителе. В ряде работ нашей исследовательской группы [17, 138] было обнаружено изменение транспортно-структурных параметров мембран после ОТП, что сопровождается увеличением проводящих свойств. На рисунке 2.12 для сравнения приведены значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости МФ-4СК п. 29 до и после ОТП.

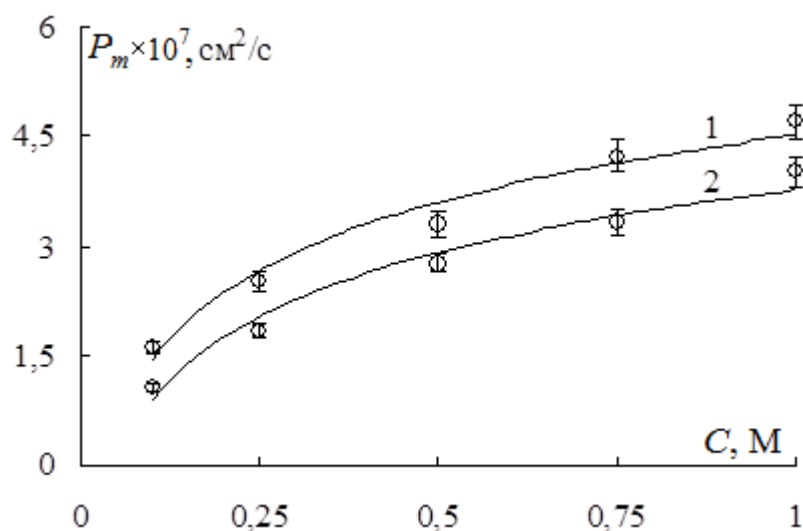


Рисунок 2.12 – Концентрационная зависимость диффузионной проницаемости исходной мембраны МФ-4СК п.29 до (2) и после ОТП (1)

Из рисунка 2.12 видно, что окислительно-термическая подготовка перфторированной мембраны приводит также и к увеличению диффузионной проницаемости на 20 %, что подтверждает расширение транспортных каналов после кипячения мембран (рис 2.9, 2.10). На рисунке 2.13 представлены значения чисел переноса воды для образцов МФ-4СК после различной подготовки в растворах NaCl. Как следует из рисунка, наиболее высокие значения чисел переноса воды наблюдаются для мембран МФ-4СК п.56 (ЭГ) и МФ-4СК п.29 (ОТП). Полученные результаты подтверждают, что переход мембран в расширенное состояние, сопровождается более высокими значениями t_w .

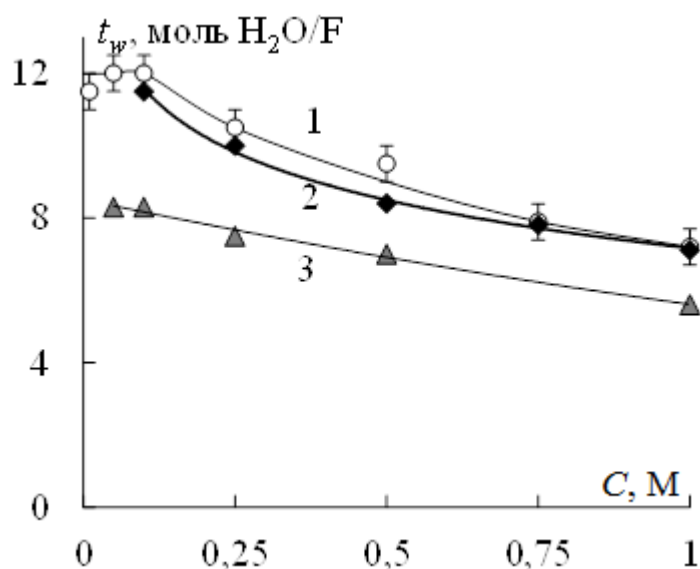


Рисунок 2.13 – Концентрационные зависимости чисел переноса воды в перфторированных сульфокатионитовых мембранах в растворе NaCl: 1 – МФ-4СК п.56 (ЭГ), 2 – МФ-4СК п.29 (ОТП), 3 – МФ-4СК п.29 (солевая)

Возрастание электропроводности и электроосмотической проницаемости образцов после ОТП и после химической обработки ЭГ указывает на то, что в расширенных мембранах открываются дополнительные транспортные пути для переноса ионов, потому что объем водных кластеров и ширина узких каналов увеличиваются. Это согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, представленными в работе [75], в которой было установлено, что размеры водных кластеров мембраны МФ-4СК п.56 (ЭГ) увеличиваются от 2 до 3,7 нм.

Данные о симбатном увеличении транспортных характеристик и влагосодержания после термической и спиртовой обработки согласуются с результатами исследования перфторированной мембраны Нафион 117 в работах [260, 261], где показано, что увеличение содержания воды в мембране Нафион 117 способствует снижению активационного барьера для переноса зарядов в узких каналах ($d = 1,5$ нм), соединяющих наноразмерные кластеры Нафион 117 ($d = 5$ нм) (рис. 2.14).

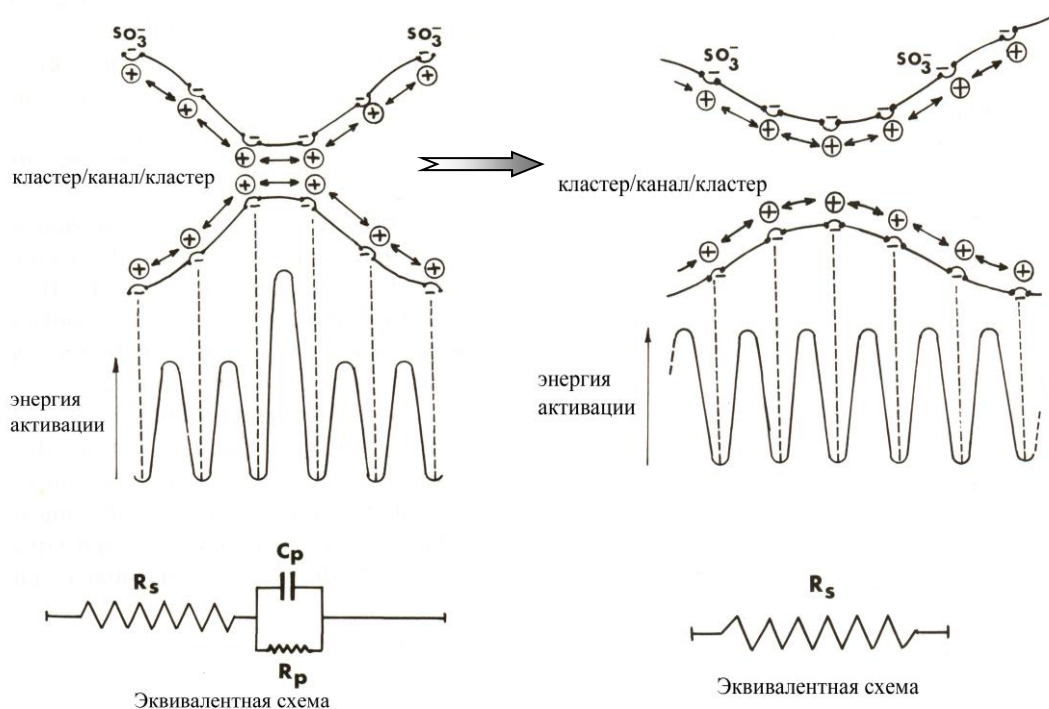


Рисунок 2.14 – Снижение активационного барьера для переноса ионов в кластерно-канальной структуре Нафион при увеличении влагосодержания

[261]

Таким образом, выбор условий кондиционирования полимерных мембран имеет решающее значение для получения воспроизводимых результатов при экспериментальных исследованиях. Применение окислительно-термической подготовки перфторированных мембран необходимо для стабилизации структуры и свойств образцов. Можно заключить также, что при этом реорганизуется строение водно-кластерной фазы мембран за счет удаления мономерных органических компонентов на границе гидрофобных и кластерных участков, что способствует более полной кластеризации ион-дипольных ассоциатов и снижает активационные барьеры для транспорта ионов и воды. Такие кондиционированные мембраны имеют более совершенную структуру, что особенно важно при их модифицировании для получения композитных или гибридных материалов.

ГЛАВА 3 Способы модифицирования ионообменных мембран органическими и неорганическими компонентами

3.1 Получение композитных мембран с градиентным распределением полианилина

В настоящее время существенные успехи достигнуты при модифицировании полианилином перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК и Нафион, обладающих высокой химической и термической устойчивостью и способных работать в агрессивных средах и при повышенных температурах. В то же время в электродиализных аппаратах экономически целесообразно применение гетерогенных мембран, однако их модифицирование полианилином изучено в меньшей степени. Важно отметить, что гомогенные и гетерогенные мембраны отличаются как природой полимерной матрицы, так и степенью неоднородности их структуры. В отличие от перфторированных мембран, в которых ионообменник образует сплошную непрерывную фазу, гетерогенные мембраны содержат ионообменный компонент, который диспергирован в инертном связующем (полиэтилене).

В качестве исходной мембраны была выбрана гомогенная перфторированная мембрана МФ-4СК ОАО «Пластполимер» (Россия), обладающая расширенной структурой за счет обработки этиленгликолем, и гетерогенная мембрана МК-40 на полистирольной матрице. Для подготовки сульфокатионитовых мембран к модифицированию их предварительно выдерживали в растворе 1 М HCl для перевода в H⁺-форму. Затем мембрану закрепляли между камерами ячейки (рис. 3.1). Химический матричный синтез полианилина (ПАН) проводился методом последовательной диффузии в воду растворов мономера – протонированного соляной кислотой анилина (1 М C₆H₅NH₃⁺Cl⁻), и окислителя реакции полимеризации – персульфата

аммония (0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Химическая реакция, протекающая в ходе синтеза в матрице мембраны, представлена на рисунке 3.2.

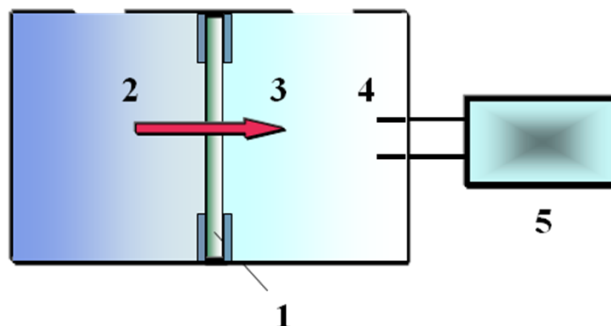


Рисунок 3.1 – Схема двухкамерной ячейки для синтеза полианилина в матрице мембраны методом последовательной диффузии: 1 – мембрана; 2 – камера, последовательно заполняемая рабочими растворами при синтезе; 3 – камера с дистиллированной водой; 4 – платинированные платиновые электроды; 5 – кондуктометр

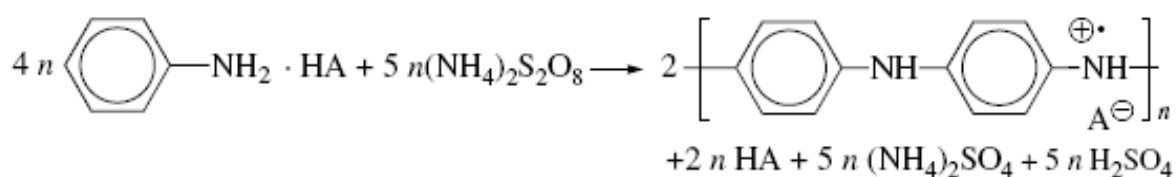


Рисунок 3.2 – Химическая реакция в процессе матричного синтеза полианилина [98]

Структура композитной перфторированной мембраны МФ-4СК/ПАН и способ её получения подробно представлены в патенте на изобретение РФ №2411070 Композиционная ионообменная мембрана [90] (авторы Шкирская С.А., Сычева А.А.-Р., Березина Н.П., Тимофеев С.В., Криштопа М.В.; патентообладатель Кубанский государственный университет). При этом стадия насыщения мономером всегда составляла 1 час, а время контакта с окислителем варьировалось и составляло 1, 2 и 3 часа [18, 137].

Кинетические закономерности протекания процесса модифицирования изучались кондуктометрическим методом (рис. 3.3 а-в) путём измерения проводимости в камере с водой в ячейке для модифицирования (рис. 3.1). На рисунке 3.3 результаты представлены на примере получения композита в течение 1 часа воздействия окислителя. Здесь же приведены значения интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости (P_m), рассчитанные на основании полученных кинетических зависимостей в соответствии с уравнением (2.22).

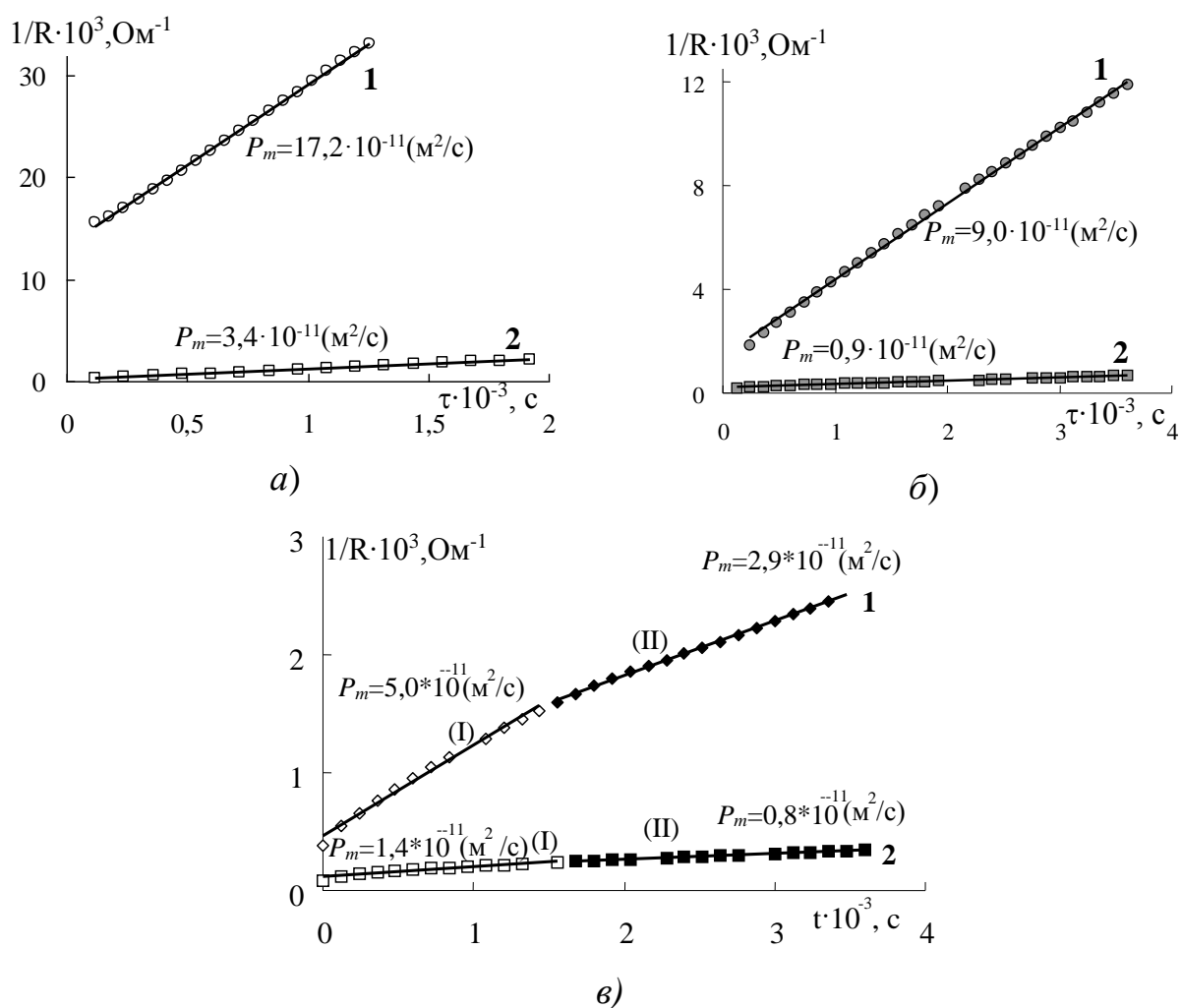


Рисунок 3.3 – Кинетика диффузионного переноса рабочих растворов в процессе химического синтеза полианилина в мембране МФ-4СК и МК-40: до модифицирования в растворе 1М HCl (а); в растворе 1 М солянокислого анилина (б); при диффузии окислителя 0,1 М (NH₄)₂S₂O₈ (в):

1 – МФ-4СК; 2 – МК-40

Из рисунков видно, что кинетика диффузионного переноса растворов электролитов: HCl (рис. 3.3а), HCl + An (рис. 3.3б), (NH₄)₂S₂O₈ (рис. 3.3в) во всех случаях существенно заторможена для мембраны МК-40 по сравнению с МФ-4СК. Расчет интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости (P_m) в 1М HCl показывает, что он примерно в 5 раз ниже в гетерогенной мембране МК-40, что согласуется с данными [44], где показано меньшее значение диффузионной проницаемости для мембраны МК-40 по сравнению с Нафион в растворе соляной кислоты. Это различие связано с технологией изготовления этих мембран и их структурными особенностями. Электродиализная мембрана МК-40 представляет собой гетеропористую полимерную композицию, в которой участки катионообменной смолы распределены в инертном связующем (полиэтилене), причем, как показано в работе [79], на поверхности гетерогенной мембраны доля полиэтилена может достигать 90%. Это существенно снижает перенос электролита, так как полиэтилен перекрывает транспортные пути. Мембрана МФ-4СК относится к несшитым полимерам, без инертного наполнителя и в данном случае ее структура расширена этиленгликолем на стадии подготовки. На первом этапе модифицирования происходит распределение ионов фениламмония в объеме мембраны в процессе диффузии солянокислого анилина, что вызывает снижение диффузионной проницаемости обеих мембран по сравнению с диффузией кислоты, в 2-3 раза (рис. 3.3б). Обе мембраны переходят в форму органического противоиона фениламмония, что также уменьшает диффузионный перенос в мембранах. На рисунке 3.3в представлены кинетические зависимости процесса получения композитов МФ-4СК/ПАН и МК-40/ПАН при воздействии окислителя (NH₄)₂S₂O₈ на мембрану в форме фениламмония. В этом случае происходит формирование ароматических цепей полианилина из-за инициирования реакции полимеризации ионов мономера электронами окислительно-восстановительной системы S₂O₈²⁻/SO₄²⁻. Из рисунка 3.3в видно, что эти зависимости имеют двухступенчатый характер. Первая ступень (I) соответствует диффузии раствора

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ через мембраны в смешанной форме ионов протона и фениламмония. Через 25 – 30 минут после начала синтеза диффузионная проницаемость мембран снижается в 1,5-2 раза (стадия II) как для гомогенной, так и для гетерогенной мембраны за счет образования слоя полианилина на поверхности мембран [138].

Образование полианилина преимущественно в поверхностных слоях композитов обусловлено тем, что $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ион является коионом по отношению к базовой катионообменной мембране, и в соответствии с законом доннановского исключения его концентрация в объеме мембраны мала. После синтеза композитные мембраны МФ-4СК/ПАн и МК-40/ПАн имеют черно-зеленую окраску и характерный металлический блеск на модифицированной стороне, которая подвергалась контакту с рабочими растворами. Немодифицированная сторона в случае мембраны МФ-4СК не обладала металлическим блеском, а в случае мембраны МК-40 сохранила желтоватую окраску, присущую исходной мембране (рис. 3.4). Физико-химические характеристики исследуемых мембран представлены в таблице 3.1.

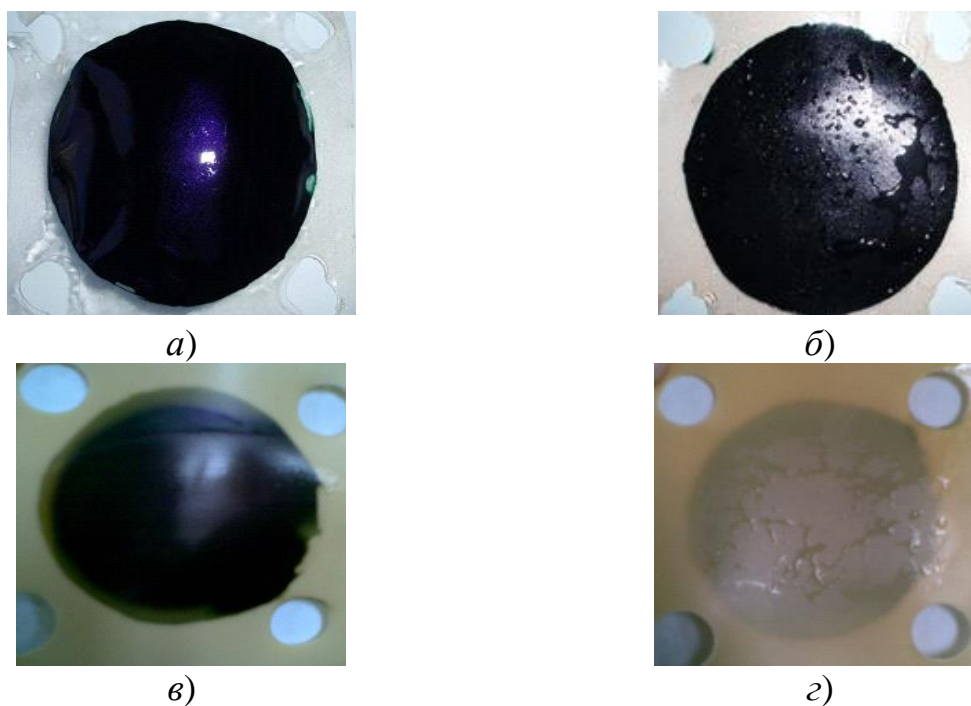


Рисунок 3.4 – Фотографии поверхности композитных мембран МФ-4СК/ПАн (а, б) и МК-40/ПАн (в, з) модифицированной (а, в) и немодифицированной (б, з) стороной

Таблица 3.1 – Физико-химические характеристики исследуемых мембран

Мембрана	l , см	Q , ммоль/Г _{наб}	W , Г _{H₂O} /Г _{наб}	n_m , моль H ₂ O/ моль SO ₃ ⁻
МК-40	0,053	1,41	0,36	14,2
МК-40/ПАн-1	0,054	1,85	0,36	10,8
МФ-4СК п.56 (ЭГ)	0,022	0,86	0,26	16,7
МФ-4СК/ПАн-1	0,022	0,66	0,21	17,6
МФ-4СК/ПАн-2	0,022	0,74	0,21	15,7
МФ-4СК/ПАн-3	0,022	0,79	0,26	18,3

МФ-4СК/ПАн- x , где x – время воздействия окислителя, в часах.

Толщина модифицирующего слоя определялась на основании изучения фотографий микросрезов¹ [18]. Срезы мембран готовились на микротоме МС-2 из фрагментов, предварительно зафиксированных в полиэтиленовой капсуле. Анализ микросрезов проводили с помощью оптического микроскопа Д1У11, снабжённого цифровой камерой-окуляром ДСМ-300, позволяющей проводить компьютерную обработку изображений с помощью программы ScorePhoto. На рисунке 3.5 приведены полученные фотографии с увеличением в 100 раз, которые демонстрируют появление слоя полианилина (темный слой) в поверхностно модифицированных мембранах (*б*, *в*, *г*) по сравнению с исходным образцом (*а*). Из рисунка 3.5 видно, что с ростом времени полимеризации наблюдается увеличение толщины слоя полианилина. При этом можно рассчитать, что толщина слоя полианилина, прорастающего в мембрану, увеличивается примерно от 20 до 75 мкм при средней толщине образца 230 мкм. С ростом времени диффузии окислителя (0,1 н (NH₄)₂S₂O₈) видимая толщина полианилинового слоя растет со средней скоростью ≈ 20 мкм/час. Можно отметить, что в применяемых условиях синтеза достигается интенсивное градиентное распределение полианилина в объеме мембраны, при этом толщина мембраны существенно не изменяется. Этот факт связан, по-видимому, с применением расширенной структуры базовой пленки МФ-4СК и поэтому полианилин встраивается в имеющуюся

¹ Результаты получены в Институте проблем химической физики РАН, г.Черноголовка

матрицу мембраны. В работе [139] было показано, что интеркаляция полианилина в нерасширенную этиленгликолем матрицу мембраны МФ-4СК сопровождается ростом толщины мембран за счет расклинивающего действия жестких ароматических цепей полианилина. Анализ среза композитной мембраны МК-40/ПАН (рис. 3.6) показал, что слой полианилина внутри мембраны занимает примерно 1/3 всей толщины образца.

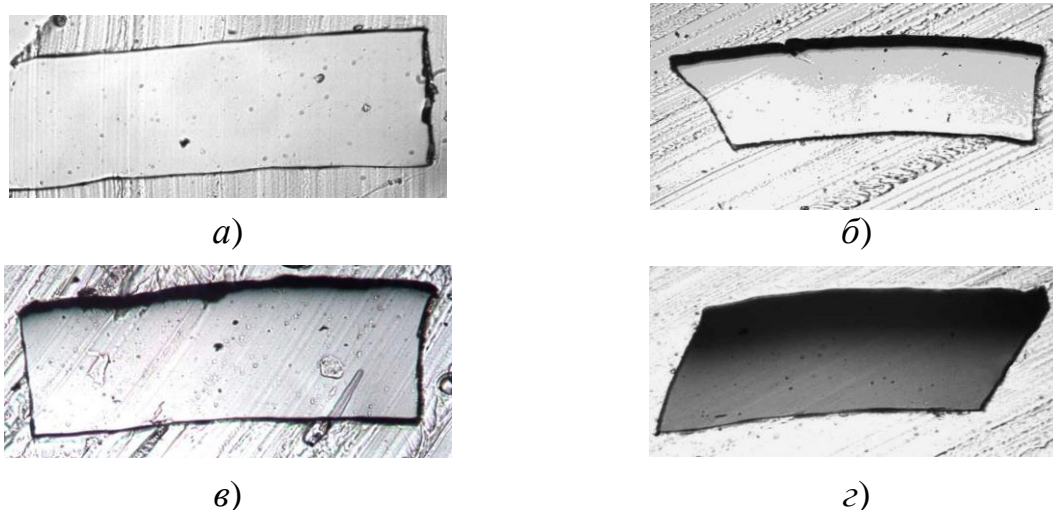


Рисунок 3.5 – Фотографии микросрезов исходной мембраны МФ-4СК (а) и композитных мембран МФ-4СК/ПАН после 1, 2 и 3 часов полимеризации анилина (б, в и г соответственно)

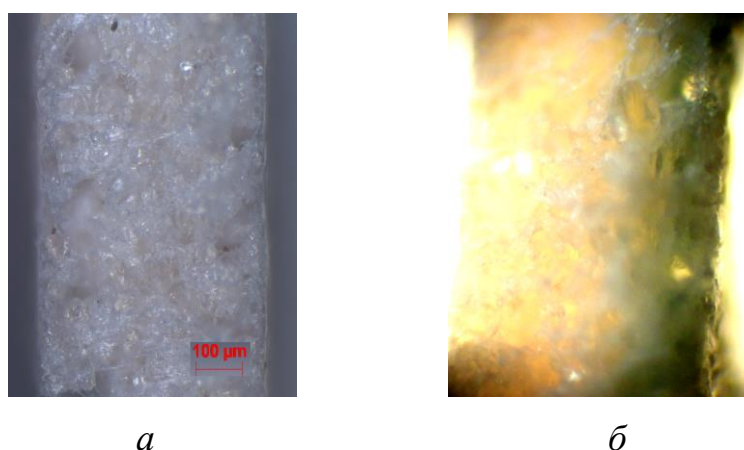


Рисунок 3.6 – Фотография микросреза мембраны МК-40² (а) и композита МК-40/ПАН (б) после 1 часа полимеризации

² Фотография микросреза получены с помощью оптического микроскопа AxioCam MRc5 ZEISS с насадкой ES Epiplan_neofluar 10*/0.25 HD DIC в институте Химии и Материалов Париж-Восток, город Тье, Франция

Для изучения морфологии поверхности применялся метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)³. Анализ исходных и поверхностно-модифицированных полианилином композитных мембран проводился на сканирующем электронном микроскопе марки Hitachi S-4800 (Япония). Перед анализом образцы в H⁺-форме сушились в течение суток при температуре 105°C. Затем на поверхность мембран напылялся слой золота толщиной не более 70 нм для обеспечения высокой проводимости сухих образцов и исключения эффектов заряжения поверхности мембран при сканировании.

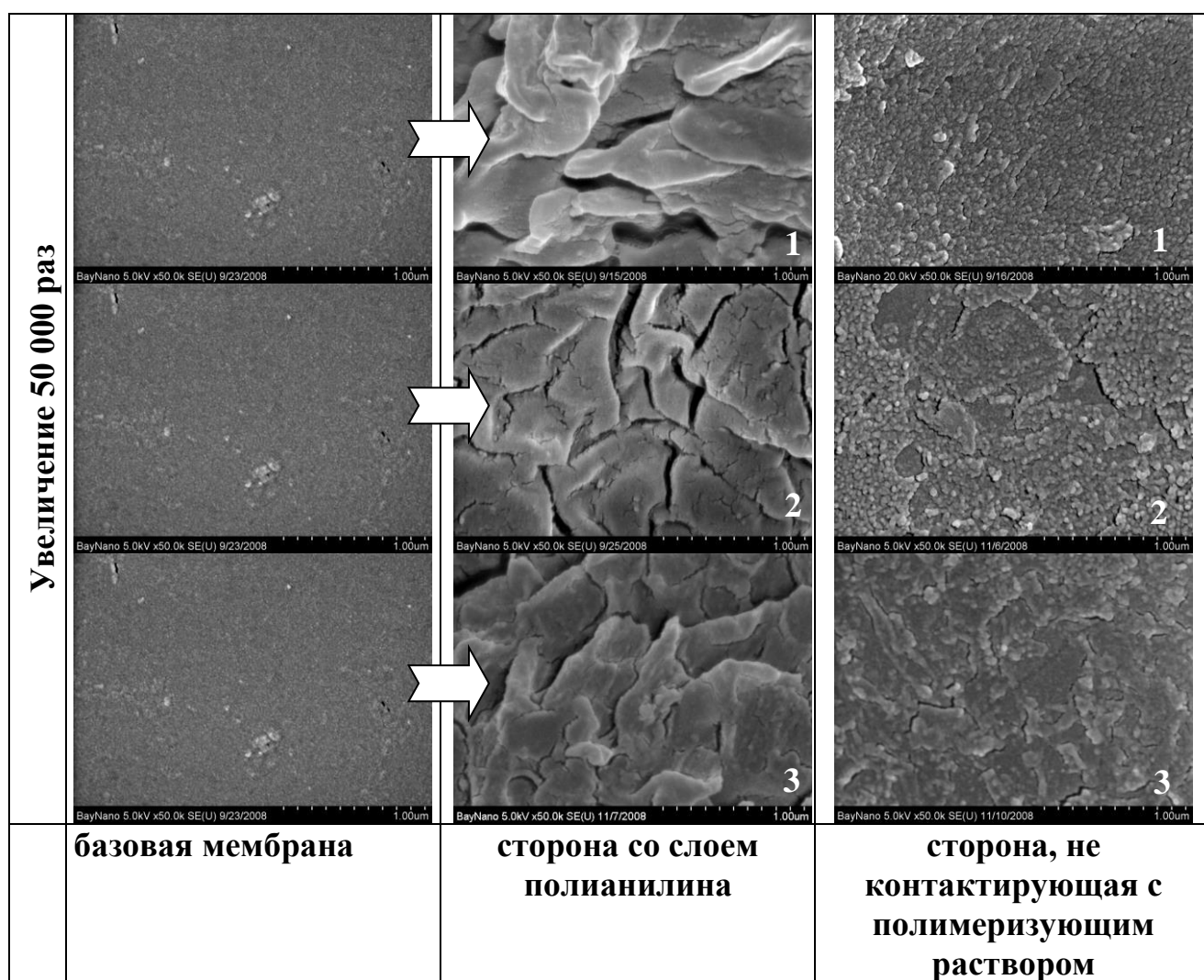


Рисунок 3.7 – СЭМ микрофотографии поверхности исходной мембраны МФ-4СК и анизотропных композитов МФ-4СК/ПАН (номера на рисунках соответствуют времени воздействия окислителя в часах)

³ Снимки СЭМ получены в Институте нанотехнологий им. Баи Золтана, г. Мишкольц, Венгрия

Изучение композитных мембран МФ-4СК/ПАн этим методом показало, что уже после 1 часа синтеза на модифицированной стороне образуется микроразмерный слой полианилина (0,3-2,3 мкм), имеющий чешуйчатую структуру (рис. 3.7). Этот слой формируется на наноразмерной подложке из полианилина встроенной в структуру мембраны (рис. 3.8), которая образуется на начальных стадиях полимеризации. Анализ немодифицированной стороны показывает, что включения полианилина появляются и на этой стороне мембраны, но имеют другой уровень неоднородности (рис. 3.7). Эта сторона мембраны покрыта гранулами полианилина размером не более 20-60 нм, “проросшего” через мембрану в процессе модифицирования. Таким образом, можно наблюдать морфологический переход полианилина от микроразмерного покрытия (чешуйки среднего диаметра 1-1,5 мкм) со стороны воздействия модифицирующих растворов до наноразмерных гранул (20-60 нм) на обратной стороне.

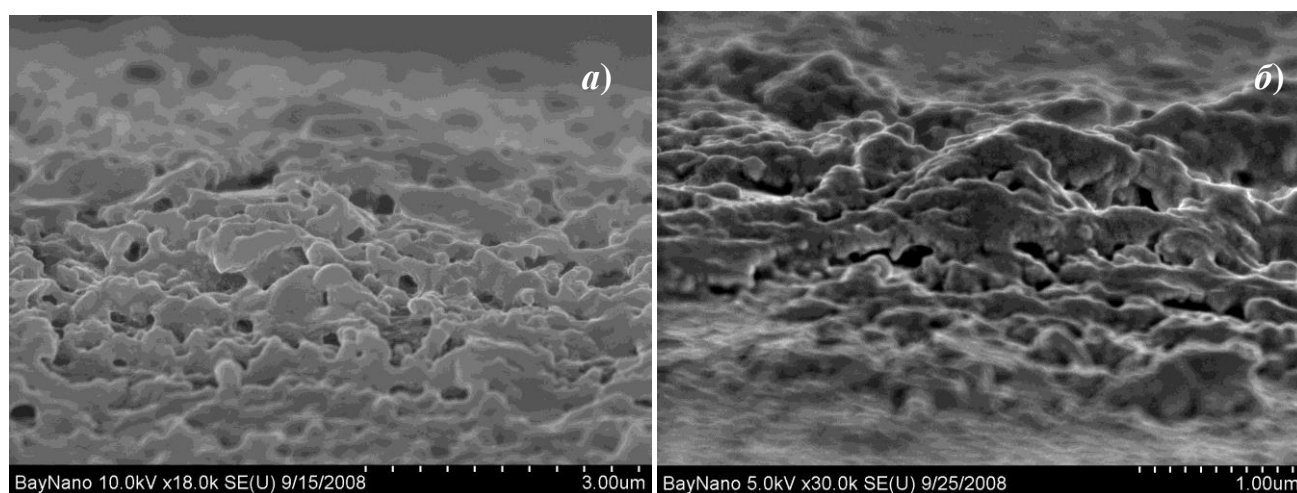


Рисунок 3.8 – СЭМ микрофотографии поверхности, рассмотренной под углом для мембраны МФ-4СК/ПАн после разного времени синтеза: а), б) – после 1 и 2 ч. полимеризации анилина соответственно

Можно предположить (рис. 3.8), что микроразмерные слои (на модифицируемой поверхности) характеризуются образованием

микрогетерогенных областей, состоящих из фибрилл полианилина и дефектов, заполненных раствором электролита. Пути переноса зарядов, воды и электролита в наносистеме композитов определяются геометрией и состоянием цепей ПАН. Таким образом, можно представить полученные нами композиты МФ-4СК/ПАН в виде анизотропной мембраны. Модифицированная сторона представляет собой полислоистую структуру на подложке из наноразмерных кластеров полианилина. При этом цепи полианилина прорастают на другую сторону мембраны в виде тонких волокон, образуя поверхность с наноразмерной морфологией. Такая анизотропная структура полученных композитов приводит к асимметрии их транспортных свойств, что было показано в наших работах [6, 18, 69, 137, 206]. Роль полианилина в структурных изменениях базовой матрицы заключается в уплотнении кластерных зон исходной мембраны и перекрытии транспортных путей. Именно поэтому электропроводность всех композитов получаемых путем модифицирования поверхности, всегда ниже, чем для исходной мембраны. Особенности морфологии анизотропных композитов определяют барьерные функции поверхностных слоев композитов МФ-4СК/ПАН [6, 96].

Для лучшего понимания изменений структуры сульфокатионитовых мембран после поверхностного модифицирования полианилином, использовали метод эталонной контактной порометрии (рис. 3.9). Анализ полученных порометрических кривых, для мембран МФ-4СК и МК-40 и композитов с полианилином на их основе после 1 часа полимеризации показал, что ароматические цепи полианилина снижают гидрофильность базовой мембраны МФ-4СК на 20% в области эффективных радиусов пор более 100 нм. При этом аналогичное модифицирование гетерогенной мембраны МК-40 приводит к уменьшению максимального влагосодержания (V_0) не превышающему 5%. Остальные характеристики пористой структуры, такие как удельная площадь внутренней поверхности (S), доля селективных,

гелевых микро- и мезопор в общем объеме пор мембраны ($\frac{V_{гель}}{V_0}$) и доля макропор в набухшей мембране ($\frac{V_{макро}}{V_{н.мб}}$) практически не изменились после модифицирования полианилином мембраны МК-40 (табл. 3.2).

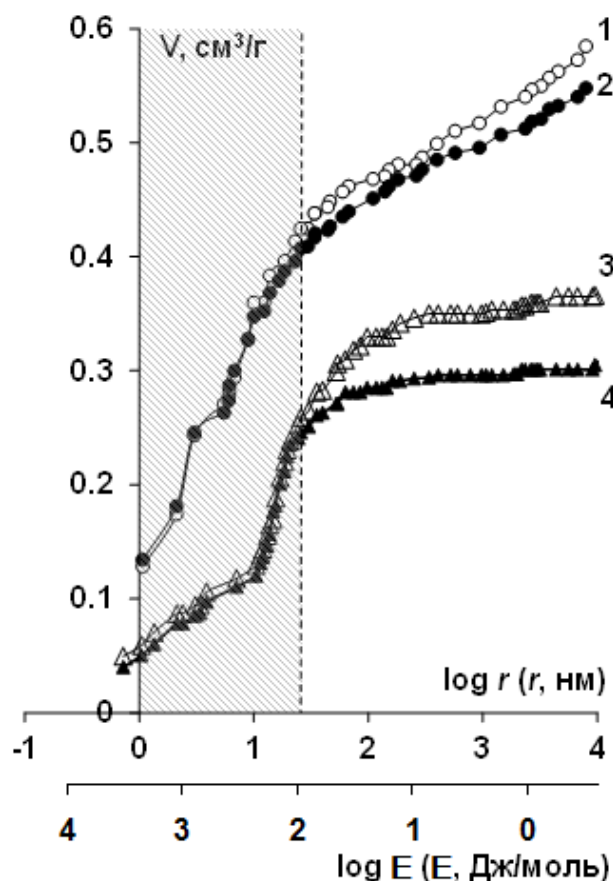


Рисунок 3.9 – Интегральные кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в исходной и поверхностно-модифицированной мембране: 1 – МК-40, 2 – МК-40/ПАн, 3 – МФ-4СК (ЭГ), 4 – МФ-4СК/ПАн

Таблица 3.2 – Характеристики пористой структуры исследуемых мембран

Мембрана	$V_0, \text{см}^3/\text{г}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$\frac{V_{гель}}{V_0}$	$\frac{V_{макро}}{V_{н.мб}}$
МК-40	0.58	421	0.72	0.12
МК-40/ПАн	0.55	426	0.74	0.11
МФ-4СК п.56 (ЭГ)	0,37	196	0.69	0.13
МФ-4СК/ПАн	0,30	176	0.76	0.10

Для перфторированной мембраны площадь внутренней удельной поверхности уменьшается примерно на 11% и уменьшается доля макропор в набухшей мембране. По-видимому, полианилин встраивается в структурные полости расширенной перфторированной мембраны, вытесняя при этом воду, находящуюся в кластерных зонах. Кроме того, из рис. 3.9 видно, что наноструктура полимера (при $r < 50\text{нм}$) не претерпевает существенных изменений.

На основе имеющегося опыта модифицирования катионообменных мембран был разработан способ модифицирования полианилином поверхности анионообменных мембран. На данный способ модифицирования был получен патент на изобретение [93]. Композитные мембраны МА-41/ПАН были получены в ячейке 3.1 методом последовательной диффузии рабочих растворов в воду через анионообменную мембрану. В отличие от способа модифицирования катионообменных мембран, менялся порядок воздействия рабочими растворами: сначала мембрана насыщалась ионами окислителя реакции полимеризации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 1 М HCl), а затем подвергалась воздействию ионов мономера (1 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ + 1 М HCl), которые в случае анионообменной мембраны являются коионами, поэтому полимеризация происходит преимущественно на поверхности мембраны МА-41. Каждый этап модифицирования осуществляется в течение 30 минут.

Исследование кинетики полимеризации анилина путём изменения проводимости в камере с водой показало, что при пропускании персульфата аммония в воду (рис. 3.10 *a*) мы видим изменение наклона кривой через 10 минут. Диффузия раствора на первом этапе проходит медленнее в 1,8 раз, чем на втором этапе, что можно объяснить процессом ионного обмена между противоионами хлора и ионами персульфата, диффундирующими через мембрану, поэтому диффузия раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ заторможена.

Далее протекает обычный процесс диффузии без дополнительных затормаживающих эффектов, в результате чего скорость процесса

значительно выше. Как видно из рис. 3.10 б, процесс диффузии раствора солянокислого анилина также протекает с изменением скорости. Сначала происходит обмен противоионов персульфата на ионы хлора, сопровождающийся необменной сорбцией коионов фениламмония (первый участок на кривой). Далее, через 10 минут, скорость процесса падает в результате того, что образуется полианилин на поверхности гетерогенной мембраны МА-41, который оказывает блокирующее действие на перенос электролита. В результате модифицирования гетерогенной мембраны МА-41 получали композит МА-41/ПАН, имеющий анизотропную структуру: темно-зеленый слой полианилина наблюдался только с одной стороны мембраны.

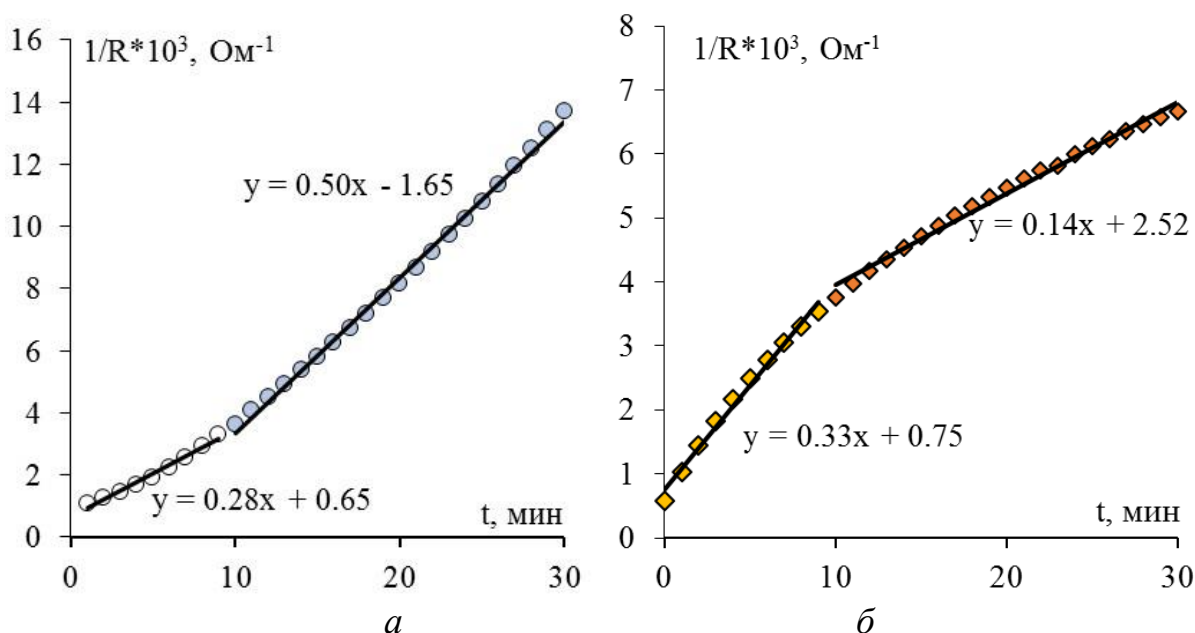


Рисунок 3.10 – Кинетика изменения проводимости раствора в камере с водой в процессе диффузии раствора $0,5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1 \text{ M HCl}$ (а) и $1 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 1 \text{ M HCl}$ (б) через мембрану МА-41

Кривые распределения воды по энергиям связи и радиусам пор для исходной и поверхностно-модифицированной мембраны МА-41/ПАН (рис. 3.11) показали увеличение максимального объема пор на 25 %, при этом микроструктура мембраны не затрагивается. Это свидетельствует о появлении

рыхлого слоя полианилина на анионообменной подложке, содержание воды в котором вносит вклад в общее влагосодержание.

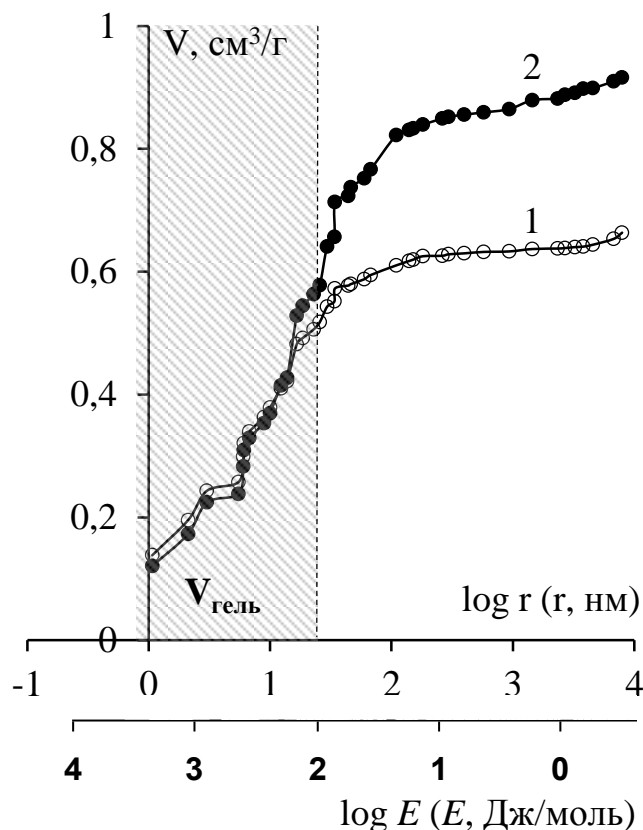


Рисунок 3.11 – Интегральные кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембранах: 1 – МА-41, 2 – МА-41/ПАн

3.1.1 Экспрессный метод модифицирования сульфокатионитовых мембран полианилином

В связи с длительностью описанного выше метода синтеза, был разработан новый экспресс-метод полимеризации анилина. В предложенном экспрессном синтезе использовали тот же метод последовательной диффузии рабочих растворов в воду (рис. 3.1), однако концентрация мономера увеличивалась в 10 раз, окислителя - в 5 раз, но растворы готовились на кислоте, а не на воде, как в длительном методе. При этом время контакта мембраны с рабочими растворами сокращалось минимум в 5 раз и составляло 25 минут. Для модифицирования использовались мембраны МФ-

4СК п. 29 (солевая) и МФ-4СК п. 29 (ОТП). Композиты, полученные экспрессным методом, визуально не отличались от модифицированных образцов, полученных в результате длительного синтеза, и также имели интенсивную темно-зеленую окраску, слой полианилина был плотным, с хорошей адгезией к поверхности мембраны (рис. 3.4).

Для изучения особенностей кинетики реакции полимеризации анилина в мембранах МФ-4СК п.29 (солевая) и МФ-4СК п.29 (ОТП) были выполнены кондуктометрические измерения в ячейке для модифицирования мембран (рис. 3.1). Из кинетической зависимости проводимости раствора в камере с водой для мембраны МФ-4СК п.29 (рис. 3.12 а) в процессе синтеза видно, что насыщение мембраны мономером (An^+) (кривая 1) состоит из двух участков, характеризующих различные стадии процесса. Стадия I соответствует насыщению мембраны ионом фениламмония, а на стадии II мы видим резкое увеличение проводимости раствора, что соответствует появлению $C_6H_5NH_3^+$ и H^+ в камере с водой. Кривая проводимости раствора при диффузии персульфата аммония колеблется в небольшом интервале (рис. 3.12 а, кривая 2). Это говорит о том, что смешанный раствор не проходит полностью сквозь мембрану в течение 20 мин. Это подтверждает тот факт, что кислый раствор $(NH_4)_2S_2O_8$ расходуется на формирование ароматических цепей полианилина в базовой матрице мембраны, и поэтому его диффузия через узкие поры перфторированной матрицы заторможена. Существенным отличием в кинетике диффузии персульфата аммония через МФ-4СК после окислительно-термической подготовки является резкое возрастание проводимости раствора в камере с водой после 14 мин (рис. 3.12 б). Из рисунка видно, что для МФ-4СК с расширенной структурой после ОТП, возрастание проводимости в камере с водой для полимеризующих растворов происходит раньше, чем для МФ-4СК п. 29 (солевая). Транспортные каналы МФ-4СК (ОТП) расширены, что способствует более быстрому переносу полимеризующих растворов и образованию более протяженного слоя

полианилина. Это было подтверждено при изучении срезов композитных мембран МФ-4СК/ПАН и МФ-4СК/ПАН (ОТП) (рис. 3.13).

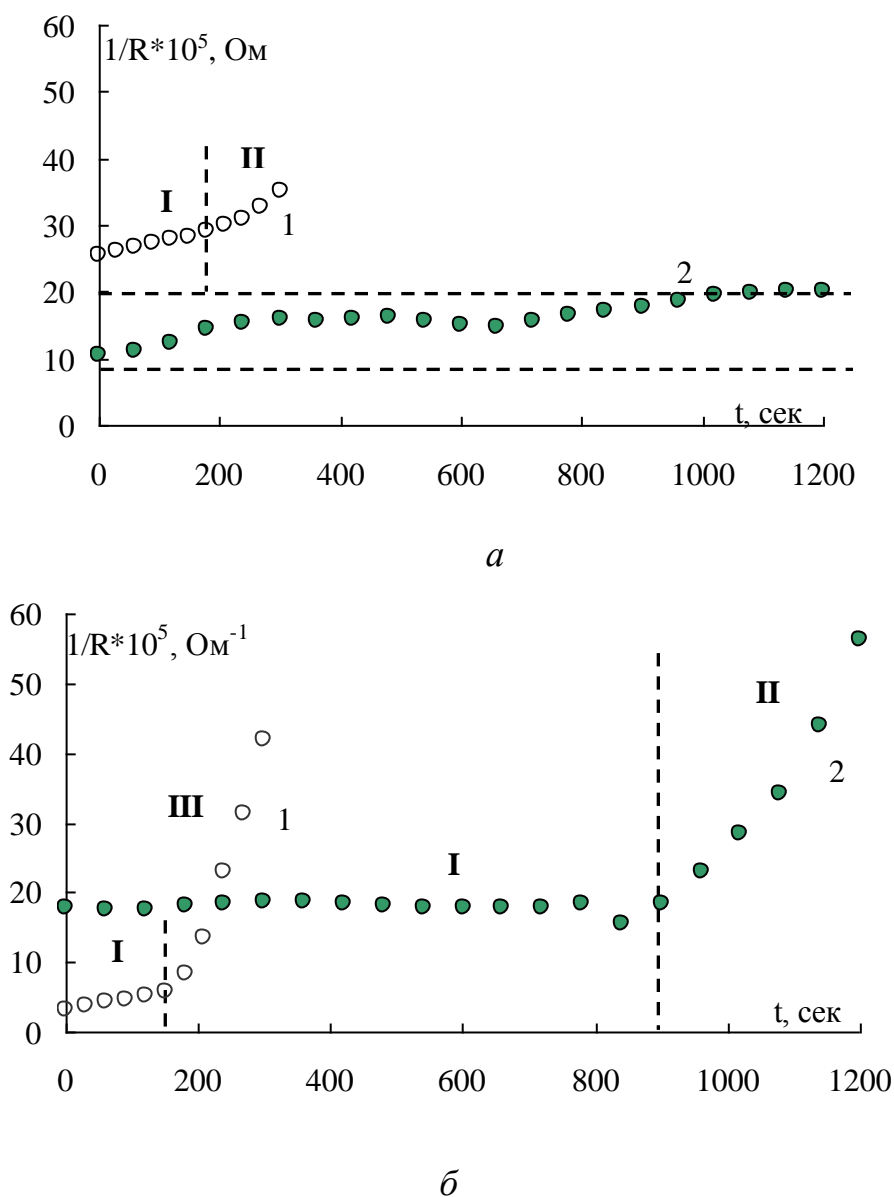


Рисунок 3.12 – Кинетика изменения проводимости растворов в процессе полимеризации анилина в МФ-4СК п. 29 (солевая) (а) и МФ-4СК (ОТП) (б):
1– 1 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ + 1 М HCl , 2 – 0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 1 М HCl

Из рисунка 3.13 видно, что толщина слоя в композитной мембране, полученной путём модифицирования МФ-4СК п. 29 (солевая), равна 25 – 30 мкм. Это составляет 1/3 от толщины исходной мембраны. Для МФ-4СК/ПАН (ОТП) толщина слоя полианилина составила 130 мкм, что составляет 2/3 от

толщины исходного образца (рис. 3.13 *в*). Эти данные согласуются с результатами, наблюдаемыми в процессе синтеза, по кинетике диффузионного переноса рабочих растворов, т.к. в расширенной структуре наблюдалось лучшее проникновение рабочих растворов через перфторированную мембрану. Можно предположить, что размер структурных полостей МФ-4СК (ОТП) увеличен \approx в 1,5 раза после окислительно-термической подготовки (рис. 2.9), что и обеспечивает большую толщину слоя полианилина. Результаты исследования физико-химических свойств полученных композитных материалов по сравнению с исходными мембранами представлены в таблице 3.3.

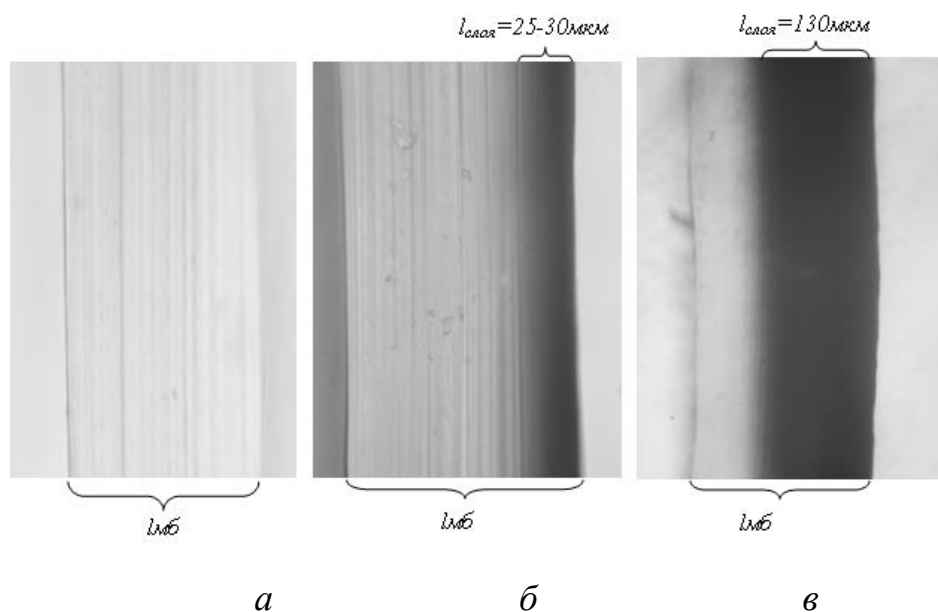


Рисунок 3.13 – Фотографии микросрезов мембран МФ-4СК (*а*) и МФ-4СК/ПАН, на основе МФ-4СК п. 29 (солевая) (*б*) и МФ-4СК (ОТП) (*в*)

Таблица 3.3 – Физико-химические и электротранспортные характеристики композитной мембраны МФ-4СК/ПАН и исходной мембраны МФ-4СК

Мембрана	l , мкм	Q , ммоль/ $\Gamma_{\text{наб}}$	W , $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}/\Gamma_{\text{наб}}$	n_m , моль $\text{H}_2\text{O}/$ моль SO_3^-
МФ-4СК п.29 (ОТП)	190	0,73	0,25	19,0
МФ-4СК/ПАН	190	0,51	0,22	23,6
МФ-4СК п.29	130	0,65	0,22	18,8
МФ-4СК/ПАН (солевая)	130	0,49	0,20	22,7

Из таблицы видно, что обменная ёмкость мембран после модифицирования полианилином в данных условиях снижается на 25 и 30% для МФ-4СК п. 29 (солевая) и МФ-4СК (ОТП) соответственно. Это связано с тем, что в структуре полианилина содержатся атомы азота с локализованными на них положительными зарядами, которые в соответствии с условием электронейтральности стабилизируют отрицательно заряженные сульфогруппы. Следовательно, чем больше полианилина находится в матрице МФ-4СК, тем ниже обменная емкость синтезированного композита, измеренная как для поликислоты. Влагосодержание для композитных мембран МФ-4СК/ПАн снижается на 10 – 12 % по сравнению с исходной мембраной. Аналогичное снижение обменной ёмкости и влагосодержания для композитной мембраны МФ-4СК/ПАн по сравнению с исходной, наблюдалось ранее в условиях более длительного матричного синтеза (табл. 3.1). Анизотропная структура полученных композитов позволила предположить наличие асимметричных транспортных свойств модифицированных мембран МФ-4СК/ПАн, существование которых подтвердилось при изучении их диффузионной проницаемости (рис. 3.14).

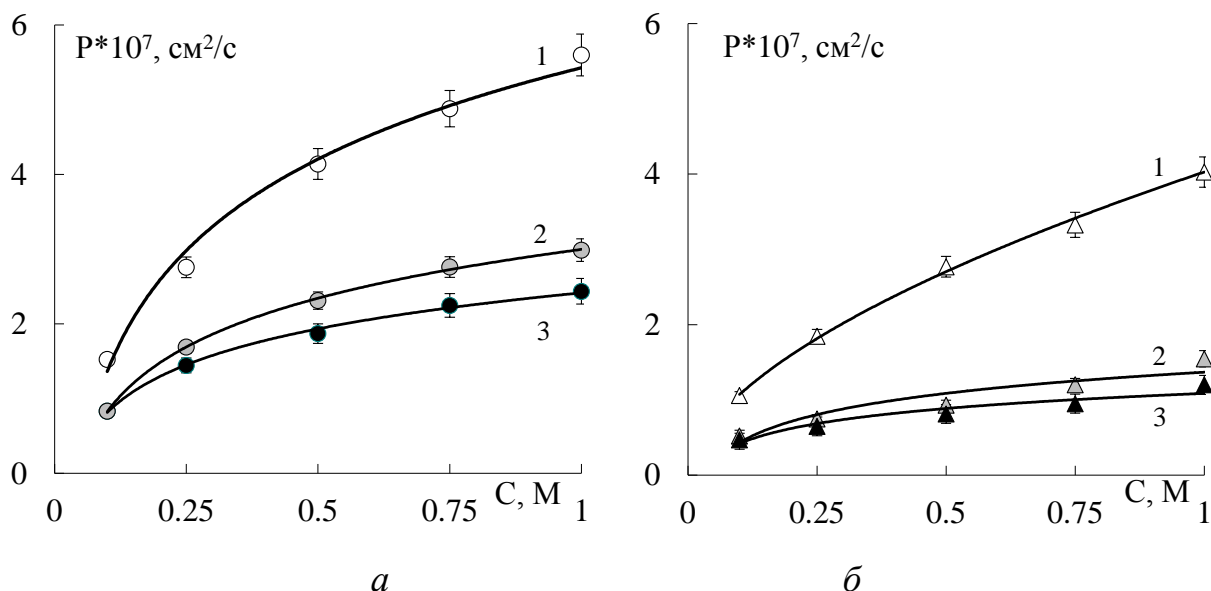


Рисунок 3.14 – Концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран в растворе HCl для МФ-4СК (ОТП) (а) и МФ-4СК (солевая) (б): 1 – МФ-4СК; 2, 3 – МФ-4СК/ПАн при ориентации немодифицированной и модифицированной стороной к потоку электролита соответственно

При детальном изучении диффузионной проницаемости поверхностно-модифицированных мембран с градиентным распределением полианилина обнаружена асимметрия этой величины при различной ориентации композита к потоку электролита (рис. 3.14). Установлено, что диффузионный поток раствора HCl через композит МФ-4СК/ПАН при ориентации модифицированным слоем к потоку электролита ниже на 15-20 % чем при обратной ориентации. При этом диффузионная проницаемость композитов МФ-4СК/ПАН снижается в 2-3 раза по сравнению с исходным образцом.

3.1.2 Влияния природы полимерной матрицы на свойства поверхностно-модифицированных композитов

Для изучения влияния природы полимерной матрицы на свойства полученных композитов, в аналогичных условиях было выполнено сравнение характеристик поверхностно-модифицированных гомогенных и гетерогенных мембран, полученных как экспрессным, так и более длительным методом. Составы рабочих растворов и условия проведения матричного синтеза полианилина указаны в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Исследуемые образцы и условия получения композитов на основе сульфокатионитовых мембран

№ образца	Композитные мембраны	Время контакта с рабочими растворами, мин		Составы рабочих растворов	
		I стадия	II стадия	мономер	окислитель
1	МК-40	-	-	-	-
2	МК-40/ПАН (экспресс-синтез)	5	20	1M C ₆ H ₅ NH ₂ + 1M HCl	0.5M (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + 1M HCl
3	МК-40/ПАН	60	120	0.1M C ₆ H ₅ NH ₂ + 1M HCl	0.1M (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
4	МФ-4СК	-	-	-	-
5	МФ-4СК/ПАН (экспресс-синтез)	5	20	1M C ₆ H ₅ NH ₂ + 1M HCl	0.5M (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + 1M HCl
6	МФ-4СК/ПАН	60	120	0.1M C ₆ H ₅ NH ₂ + 1M HCl	0.1M (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈

Для сравнения морфологии поверхности композитов на основе перфторированной гомогенной мембраны и гетерогенной мембраны на полистирольной матрице, применялся метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 3.15 представлены СЭМ микрофотографии модифицированной поверхности мембран МК-40 и МФ-4СК.

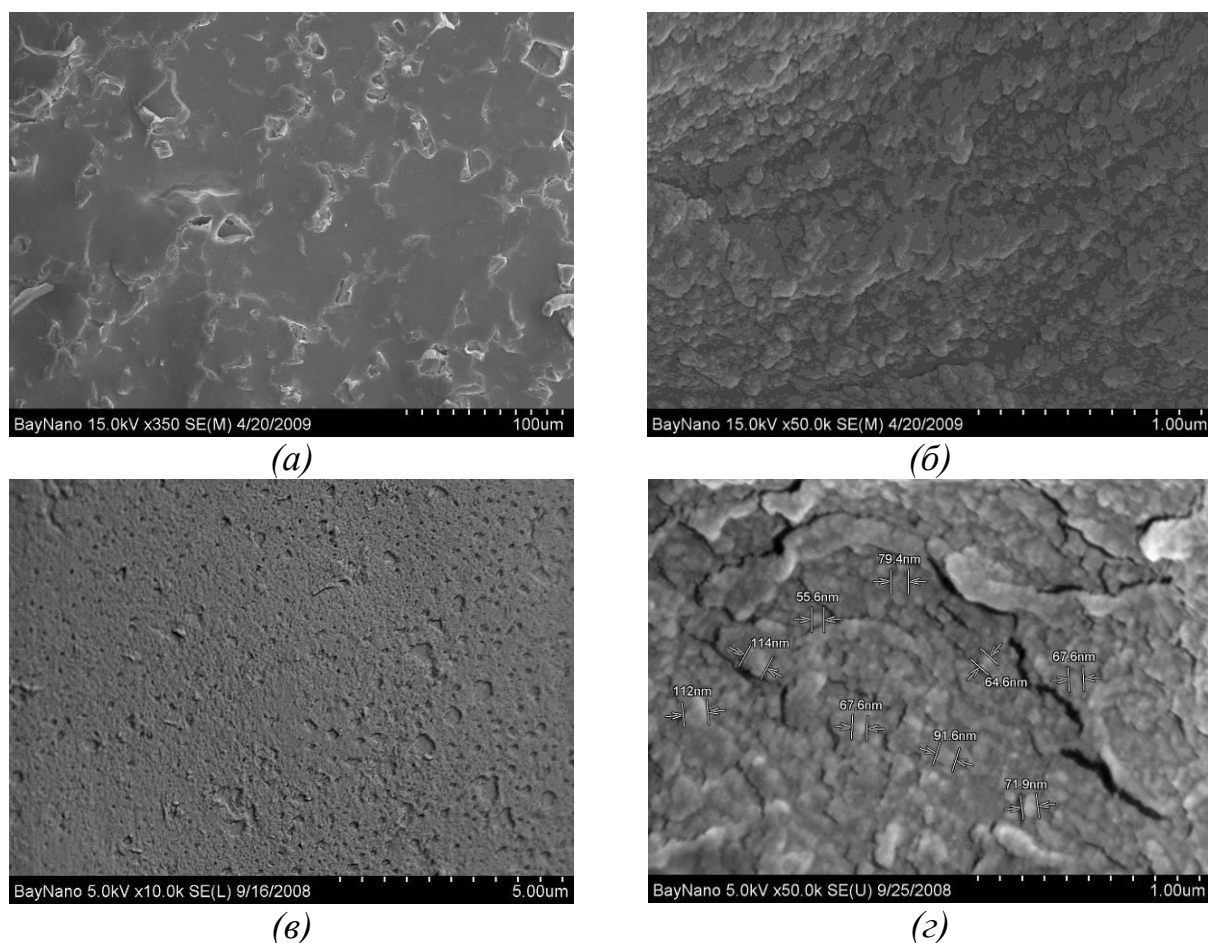


Рисунок 3.15 – СЭМ микрофотографии поверхности мембраны МК-40/ПАН (а, б) и МФ-4СК/ПАН (в, г) при различном увеличении

Сравнение изображений при разном увеличении позволяет выявить различия в распределении полианилина на поверхности исследуемых композитов. В объеме мембраны МК-40, имеются микроразмерные структурные полости на стыке гелевых участков смолы и полиэтилен. Полиэтилен блокирует доступ мономера к сульфогруппам, перекрывая транспортные пути для растворов модификаторов. Это приводит к образованию цепей полианилина только на гелевых участках ионообменной

смолы в мембране МК-40 (рис. 3.15 а). На рис. 3.15 б при более сильном увеличении изображено зерно ионита со сплошным слоем полианилина. В то же время в композитной мембране МФ-4СК/ПАн образуется плотный слой модификатора на поверхности образца (рис. 3.15 в), причем морфология полианилина имеет такую же структуру, как и на зерне ионита, что видно при большем увеличении (рис. 3.15 г). Сравнение снимков модифицированной поверхности композитов, полученных с помощью оптического микроскопа Альтами БИО-2, снабжённого цифровой окулярной USB камерой UCMOSO5100KPA, подтверждает разное место локализации полианилина в сульфокатионитовых мембранах на полистирольной и перфторированной матрице (рис. 3.16) В случае МК-40 формирование цепей полианилина происходит только на участках ионообменной смолы, в то время как композиты МФ-4СК/ПАн имеют непрерывно распределенный слой полианилина на их поверхности.

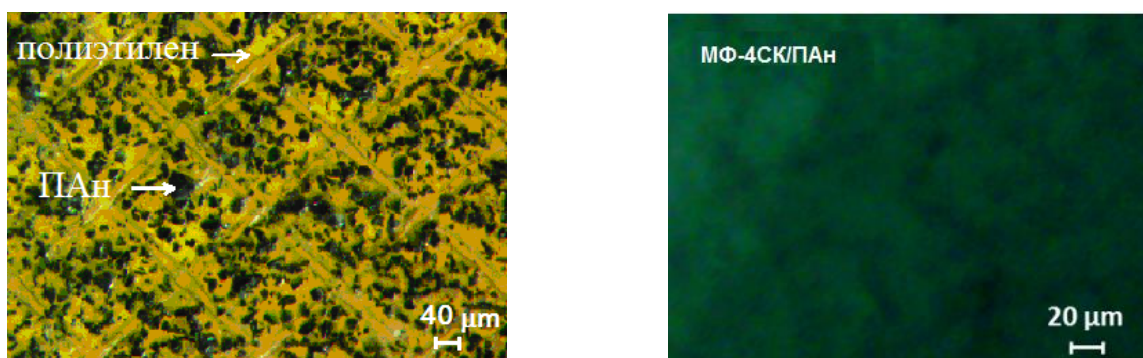


Рисунок 3.16 – Фотографии поверхности композитов⁴. МК-40/ПАн (а) и МФ-4СК/ПАн (б)

Разное влияние модифицирующего слоя полианилина на свойства сульфокатионитовых мембран МК-40 и МФ-4СК подтвердили исследования термостабильности композитов. Для оценки термостабильности композитных мембран применяли метод термогравиметрического анализа (ТГА). Исследования проводили с использованием анализатора TGA Q500

⁴ Фотографии получены канд. хим. наук М.А. Андреевой.

(TA Instruments, США) и открытых платиновых тиглей в атмосфере аргона при скоростях нагрева $w^+ = 2.5, 5, 10$ и 20 К/мин в диапазоне температур $25\div 600^\circ\text{C}$. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью пакета программ TA Universal Analysis 2000 (v.4.5A)⁵. Как видно из рис. 3.17, в случае исходной мембраны МК-40 деструкция протекает в три стадии, в то время как для модифицированных образцов имеет место только одна. Изменения ТГА-кривых для модифицированных мембран свидетельствует об изменении механизма деструкции мембраны после введения полианилина. Для исходной мембраны МК-40 (образец №1) первая стадия деструкции ($230\text{--}350^\circ\text{C}$), связана с десульфированием функциональных групп и с выделением SO_2 . Вторая ($350\text{--}420^\circ\text{C}$) и третья ($420\text{--}500^\circ\text{C}$) ступени на термограммах соответствуют деструкции матрицы [74]: отщеплению бензольных колец с последующим разрушением углеводородного скелета ионообменной смолы и цепей полиэтилена. Из рис. 3.17 видно, что введение полианилина в мембрану существенно повышает температуру начала её деструкции. Так, если принять температуру, соответствующую 5% потере массы (T_5) за начало деструкции, то для образца МК-40/ПАН, полученного в результате экспресс-синтеза (образец №2) термостабильность возрастает примерно на 120°C . Для образца МК-40/ПАН №3, полученного с использованием более разбавленных полимеризующих растворов, термостабильность возрастает на 75°C . Эффект увеличения термостабильности гетерогенной мембраны после модифицирования её полианилином отмечался на ТГА-кривых вне зависимости от значений w^+ .

⁵ Данные предоставлены зав. лаборатории физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН им. Фрумкина, канд. хим. наук И.Н. Сенчихиным

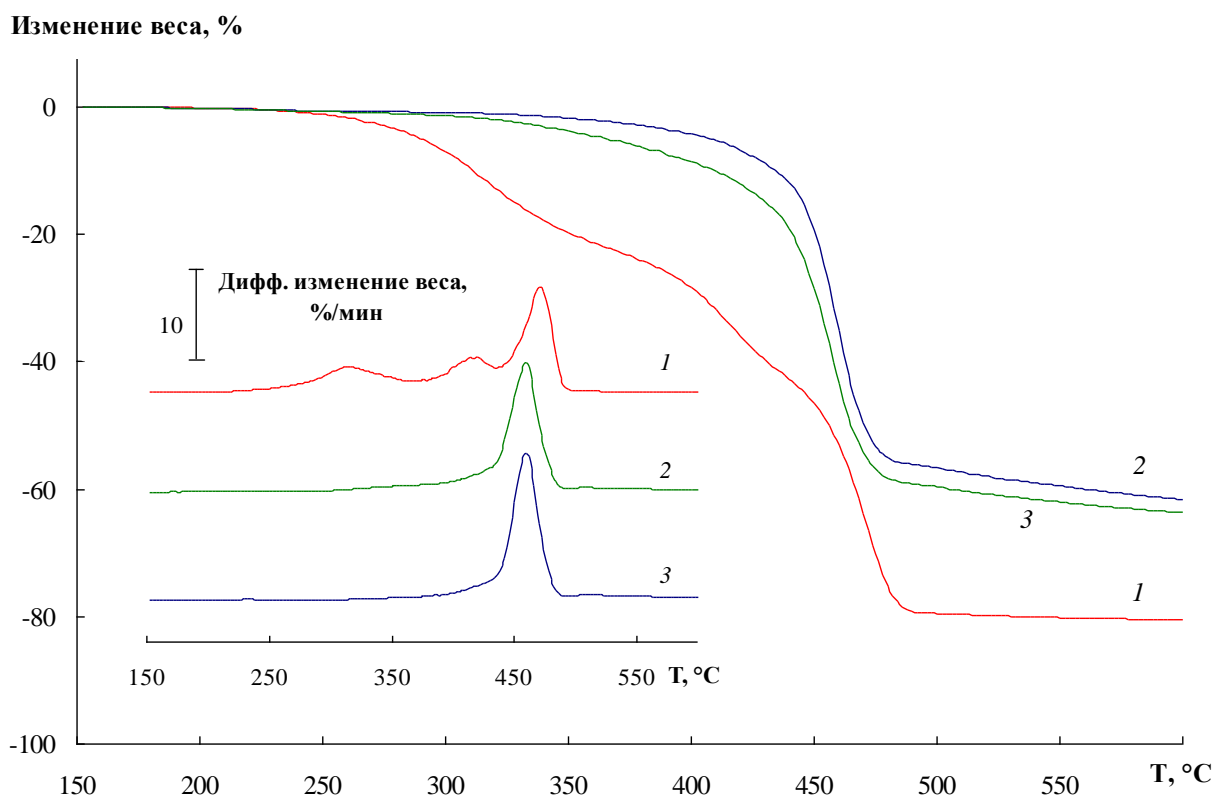


Рисунок 3.17 – Интегральные ТГА-кривые, полученные при скорости нагрева 10 К/мин для мембраны МК-40 и композитов МК-40/ПАН. На вставке приведены термограммы в дифференциальной форме. Номер кривой соответствует номеру образца в табл. 3.4

Из термограмм (рис. 3.17) было определено содержание сухого остатка в исходной и модифицированных мембранах (табл. 3.5). Из таблицы видно, что массовая доля сухого остатка мембраны МК-40 составляет 19.5%, в то время как для композитных образцов МК-40/ПАН она во всех случаях больше. Можно сделать предположение, что это увеличение происходит в основном за счёт присутствия ПАН в мембране, и рассчитать его содержание в композитных образцах по разнице остатков исходной и модифицированной мембран. Полученные результаты, свидетельствуют о том, что, несмотря на разные условия синтеза ПАН в структуре гетерогенной мембраны МК-40, его содержание примерно одинаково (17–19 мас. %).

Таблица 3.5 – Доля сухого остатка исследуемых мембран и содержание ПАН в композитах по данным ТГА

№ образца соответствует табл. 3.4	Мембрана	Доля сухого остатка, масс. %	Содержание ПАН, масс. %
1	МК40	19.5	–
2	МК40/ПАН (экспресс синтез)	38.4	18.9
3	МК40/ПАН	36.5	17.0
4	МФ-4СК	2.1	–
5	МФ-4СК/ПАН (экспресс синтез)	5.5	3.3
6	МФ-4СК/ПАН	3.0	0.9

Типичные термограммы для базовой и композитных мембран на основе перфторированной матрицы МФ-4СК представлены на рис. 3.18. Анализ термостабильности образцов показал, что для модифицированных мембран деструкция начинается на 15–20 °С раньше и протекает в два этапа, которые для всех образцов лежат в диапазонах температур 230–350°С и 350–550°С. Однако, в отличие от базовой мембраны, для всех модифицированных образцов переходы более выражены. По всей видимости, это связано с тем, что температура деструкции ПАН ниже, чем термостабильной перфторированной матрицы мембраны. Вместе с тем, на дифференциальной ТГА-кривой (рис. 3.18) для базовой мембраны можно видеть слабо выраженное плечо в области 440°С, которое не наблюдается для модифицированных образцов. Если изменения в этой области связаны с разрушением эфирных групп С–О–С на боковых цепях перфторированного полимера [74, 287], то обнаруженные эффекты означают, что введение ПАН стабилизирует эти фрагменты матрицы. Полученные результаты о повышении температуры деструкции фрагмента связи С–О–С в модифицированных образцах МФ-4СК/ПАН позволили сделать вывод о

локализации цепей полианилина не только в кластерных зонах вблизи сульфогрупп, но и вокруг кислородных мостиков боковых фрагментов.

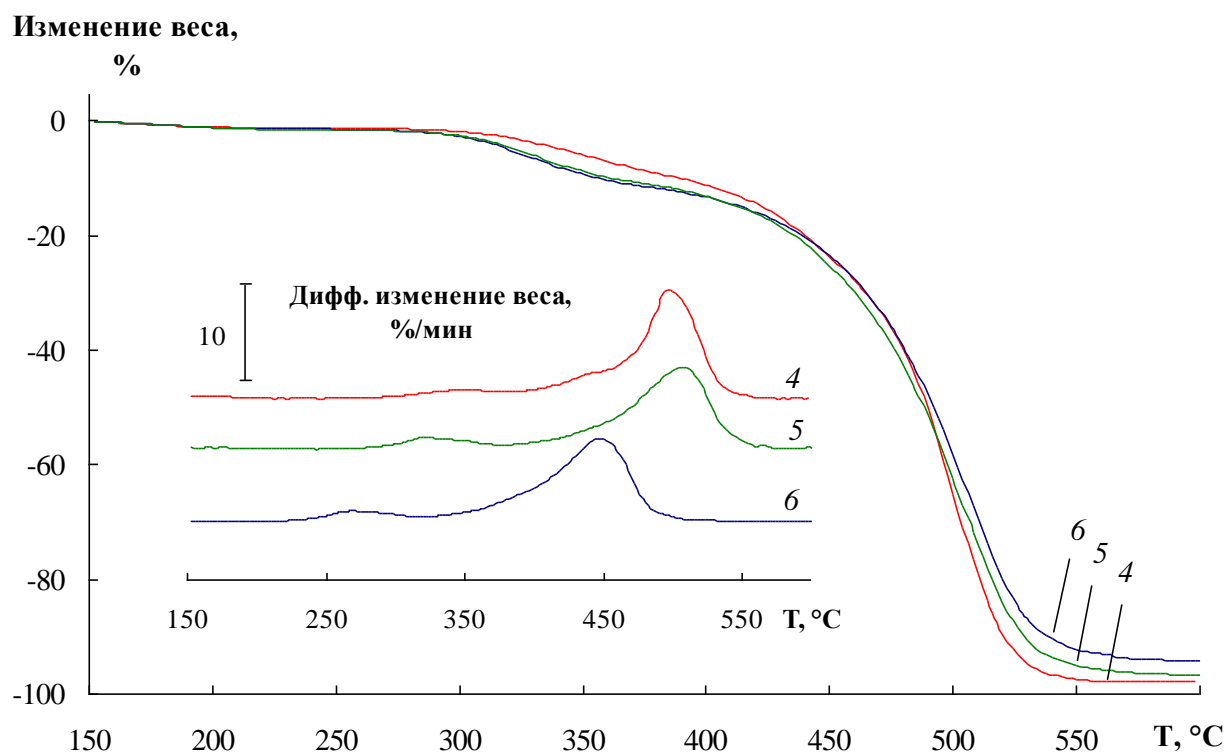


Рисунок 3.18 – Интегральные ТГА-кривые, полученные при скорости нагрева 10 К/мин для мембраны МФ-4СК и композитов МФ-4СК/ПАН. На вставке приведены термограммы в дифференциальной форме. Номер кривой соответствует номеру образца в табл. 3.4.

Как видно из рисунка 3.18, присутствие ПАН изменяет ход процесса деструкции композита по сравнению с исходной мембраной, однако не приводит к повышению ее термостабильности. Полианилин, по-видимому, не оказывает влияние на разрушение фторэтиленовых цепей, поскольку соответствующие этому процессу максимумы высокотемпературных пиков (в области 500°C) для всех образцов довольно близки. Изменения общей потери массы образцов и сухого остатка для перфторированных мембран после введения полианилина не выходят за пределы погрешности эксперимента (табл. 3.5). Это связано с тем, что перфторированная матрица имеет больший удельный вес, чем полистирольная матрица мембраны МК-

40, и модифицирование более лёгким полимером практически не влияет на сухой остаток материала.

Дополнительную информацию о влиянии полианилина на свойства композитных мембран может дать оценка эффективной (кажущейся) энергии активации E_a для различных этапов термодеструкции. Для этого были применены интегральные методы Флинна-Уолла и Озавы и Киссинджера [203, 205, 249] в соответствии с уравнениями:

$$\ln(w^+) = C_{FWO} - \frac{E_{a,FWO}}{R} \frac{1}{T_{\max}}, \quad (3.1)$$

$$\ln\left(\frac{w^+}{(T_{\max})^2}\right) = C_K - \frac{E_{a,K}}{R} \frac{1}{T_{\max}}, \quad (3.2)$$

где C_{FWO} и C_K – константы, $E_{a,FWO}$ и $E_{a,K}$ – кажущаяся энергия активации по Флинну–Уоллу–Озаве (FWO) и Киссинджеру (К), соответственно, а T_{\max} – температура максимума пика.

Полученные значения энергий активации для различных температурных диапазонов приведены в табл. 3.6 и 3.7. Из таблиц видно, что значения, полученные методами FWO и К, отражают одну и ту же тенденцию, а модификация, в общем, приводит к повышению энергии активации, т.е. введение ПАН способствует стабилизации структуры композитов и препятствует его быстрому разрушению.

Таблица 3.6 – Значения кажущейся энергии активации (кДж/моль) для различных этапов деструкции мембраны МК-40 и композитов на ее основе

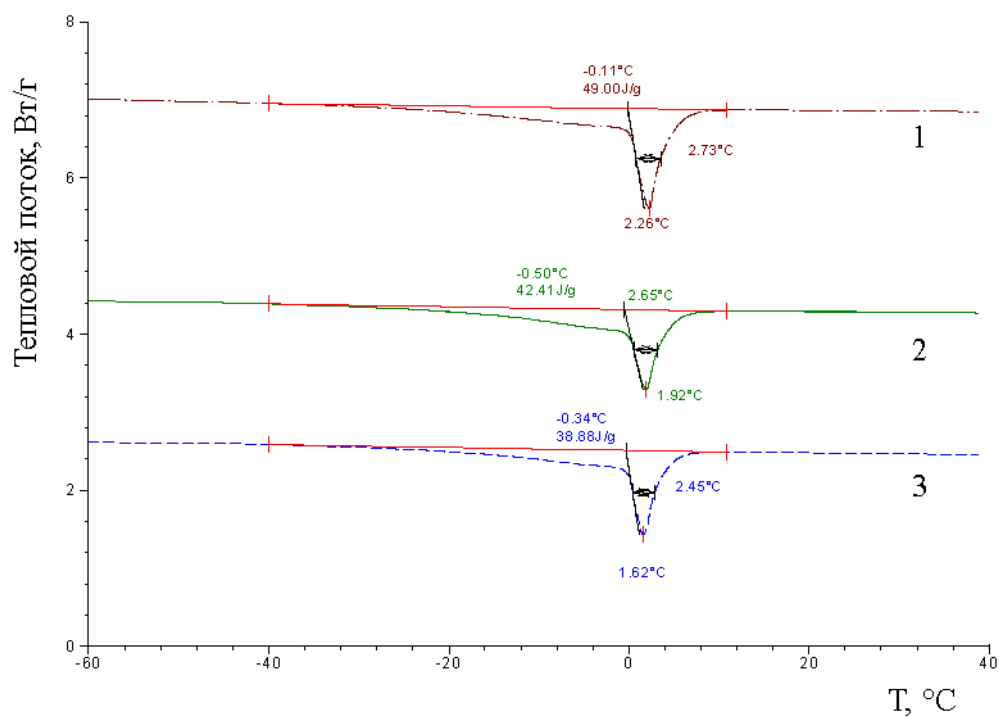
№ образца в табл. 3.4	Мембрана	E_{aFWO1} / E_{aK1} (230–350°C)	E_{aFWO2} / E_{aK2} (350–420°C)	E_{aFWO3} / E_{aK3} (420–500°C)
1	МК-40	154 / 144	204 / 192	228 / 215
2	МК-40/ПАН (экспресс синтез)	- / -	- / -	260 / 248
3	МК-40/ПАН	- / -	- / -	236 / 224

Таблица 3.7 – Значения кажущейся энергии активации (кДж/моль) для различных этапов деструкции мембраны МФ-4СК и композитов на ее основе

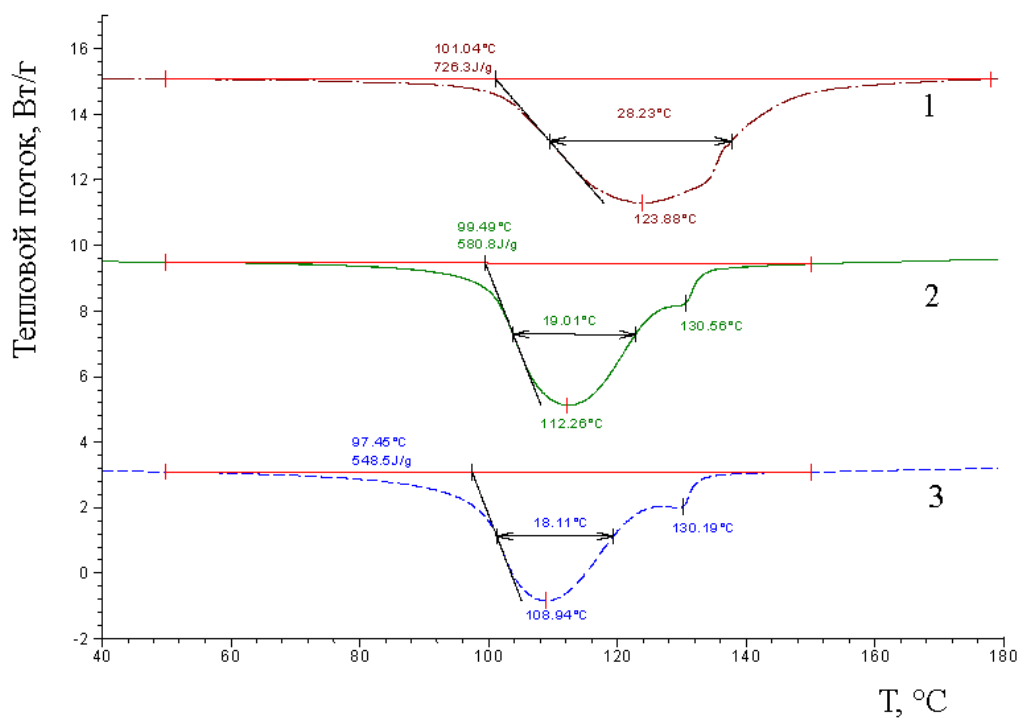
№ образца в табл. 3.4	Мембрана	E_{aFWO1} / E_{aK1} (230–350°C)	E_{aFWO2} / E_{aK2} (350–550°C)
4	МФ-4СК	141 / 131	181 / 169
5	МФ-4СК/ПАн (экспресс синтез)	160 / 149	281 / 268
6	МФ-4СК/ПАн	146 / 136	225 / 212

Для получения информации о влиянии модифицирования мембран полианилином на их теплофизические свойства использовался также метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC Q100 (TA Instruments). Образцы мембран, предварительно выдержанных в деионизованной воде, помещали в стандартные алюминиевые тигли и взвешивали. Эксперимент проводили в атмосфере аргона при скорости нагрева $w^+ = 10$ К/мин в диапазоне температур $-85 \div 250^\circ\text{C}$. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью пакета программ TA Universal Analysis 2000 (v.4.5A)⁶. Термограммы, полученные методом ДСК для гетерогенной сульфокатионитовой мембраны МК-40 и композитов на ее основе, представлены на рис. 3.19. Для оценки степени влияния ПАн на состояние воды в базовой мембране и композитах были количественно охарактеризованы низкотемпературные пики (рис. 3.19 а), соответствующие плавлению воды, и высокотемпературные пики (рис. 3.19 б), связанные с испарением воды. Полученные характеристики температурных переходов для исследованных образцов представлены в таблице 3.8. Как видно из таблицы, тепловой эффект, связанный с плавлением воды в композитах, немного ниже, чем в базовой мембране.

⁶ Данные предоставлены зав. лаборатории физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН им. Фрумкина, канд. хим. наук И.Н. Сенчихиным



a)



б)

Рисунок 3.19 – ДСК-термограммы в низко- (а) и высокотемпературной (б) областях. Номер кривой соответствует номеру образца в табл. 3.4

Таблица 3.8 – Характеристики температурных переходов для мембраны МК-40 и композитов МК-40/ПАн по данным ДСК

№ образца в табл. 3.4	Мембрана	Тепловой эффект, Дж/г	Температура начала процесса T_0 , °С	Температура максимума пика T_{max} , °С	Ширина пика на полувысоте, К
низкотемпературные переходы					
1	МК-40	49.0	-0.1	2.3	2.7
2	МК-40/ПАн	42.4	-0.5	1.9	2.6
3	МК-40/ПАн	38.9	-0.3	1.6	2.4
высокотемпературные переходы					
1	МК-40	726.3	101.0	123.9	28.2
2	МК-40/ПАн	580.8	99.5	112.3	19.0
3	МК-40/ПАн	548.5	97.5	108.9	18.1

Полученные методом ДСК результаты согласуются с данными ТГА об уменьшении количества свободной воды в гетерогенной мембране за счет вытеснения ее из межгелевых промежутков полианилином, который синтезируется на поверхности частиц ионообменной смолы. Интенсивный высокотемпературный пик в области 120°С, связанный с испарением воды, расположен в той же самой области температур, где на кривых ТГА наблюдается первая значимая потеря массы. Это свидетельствует о хорошей корреляции результатов, полученных методами ТГА и ДСК. Как видно из рис. 3.19, в отличие от исходной мембраны, для композитов МК-40/ПАн на правом плече в области 130°С наблюдается подпик, причем он наиболее выражен на термограмме для образца №3. Наличие данного эффекта в композитах, по всей видимости, обусловлено перестройкой кластеров в гелевой фазе за счет присутствия воды, входящей в ион-дипольный ассоциат сульфогруппа мембраны – положительно заряженный азот на полианилине [287]. Величины соответствующих тепловых эффектов для мембран №2 и №3 довольно близки и составляют 8.6 Дж/г и 11.4 Дж/г

соответственно. Это может быть связано с практически одинаковым содержанием ПАН в модифицированных образцах, полученных экспрессным методом и в длительном синтезе.

Тепловой эффект в области 100°C для модифицированных мембран существенно меньше, чем в случае исходной мембраны. Эти результаты свидетельствуют о меньшем количестве воды в модифицированных мембранах, что также согласуется с данными ТГА. Как видно из табл. 3.8, температура начала процесса, как плавления, так и испарения воды практически одинакова для базовой мембраны МК-40 и композитов МК-40/ПАН, однако для модифицированных образцов наблюдается небольшое смещение низко- и высокотемпературных пиков в область более низких температур (уменьшение T_{max}).

Ширина пика на полувысоте позволяет косвенно охарактеризовать степень однородности образца, поскольку хорошо известно, что энергетическое состояние воды в мембране зависит от размера поры, в которой она находится. Чем меньше ширина пика на термограмме, тем в более узком интервале радиусов пор сосредоточена вода в мембране и образец более однороден. Возможность получения из данных ДСК информации о распределении пор по радиусам в различных пористых материалах на основании известного уравнения Гиббса-Томсона описана в работах [144, 241]. Однако ионообменные мембраны не относятся к типичным пористым телам. Согласно данным, полученным методом контактной эталонной порометрии [135, 207], эти материалы имеют неоднородности на различных пространственных масштабах: от нанопор до микродефектов между частицами смолы, полиэтилена и армирующей тканью в гетерогенных мембранах. Форма или геометрия пор в данном случае является условным понятием, а под радиусом поры понимается некоторый среднестатистический размер каналов или полостей, беспорядочно распределенных в трехмерном полимерном каркасе. В связи с этим оценка распределения пор по радиусам в таких материалах из данных ДСК может

иметь только приближенный характер [207]. Наблюдаемое для композитов МК-40/ПАн незначительное уменьшение ширины пика на полувысоте (табл. 3.8) свидетельствует о некотором упорядочении системы. Следовательно, структура композитов является более однородной по сравнению с немодифицированной мембраной за счет вытеснения цепями полианилина воды из межгелевых промежутков гетерогенной мембраны.

Для более однородных гомогенных мембран на перфторированной матрице подобных эффектов в изменении их характеристик температурных переходов не обнаружено. Термограммы, полученные методом ДСК для базовой и композитных мембран на основе перфторированной матрицы, представлены на рис. 3.20.

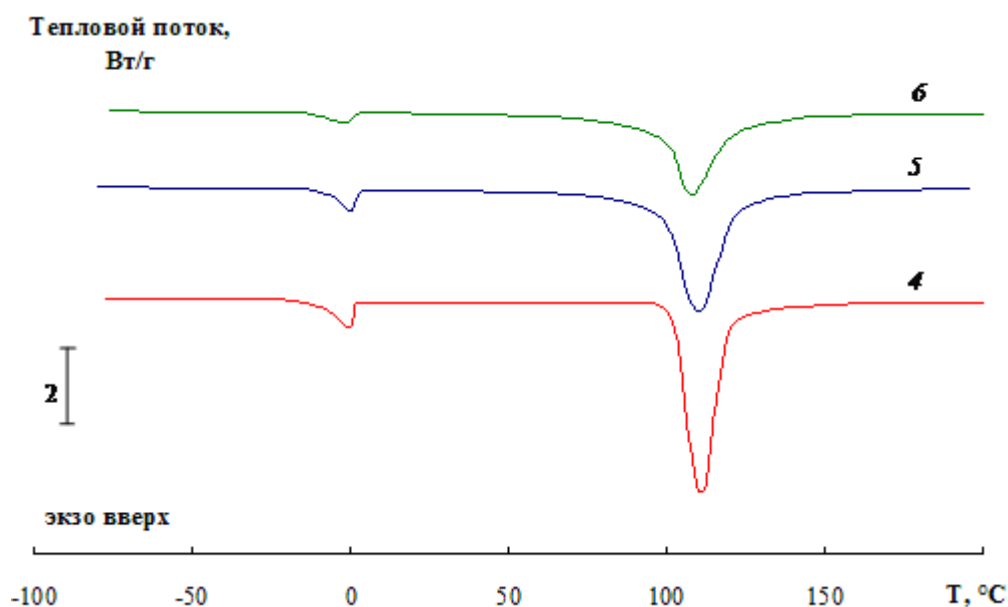


Рисунок 3.20 – Термограммы базовой и композитных мембран на основе МФ-4СК. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 3.4

В таблице 3.9 приведены определенные из термограмм характеристики низко- и высоко температурных переходов, из которой видно, что изменение этих параметров незначительно превышает погрешность эксперимента. Как и в случае гетерогенных мембран, для композитов на основе перфторированной мембраны тепловые эффекты плавления воды, а также ее испарения немного ниже, чем для исходной мембраны МФ-4СК.

Следовательно, условия матричного синтеза ПАН оказывают влияние на теплофизические свойства композитов как на основе гетерогенной мембраны МК-40, так и гомогенной мембраны МФ-4СК.

Таблица 3.9 – Характеристики эндотермических пиков для МФ-4СК и композитов по данным ДСК

№ образца в табл.3.4	Мембрана	Тепловой эффект, Дж/г	Температура начала процесса $T_0, ^\circ\text{C}$	Температура максимума пика $T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Ширина пика на полувысоте, К
низкотемпературный					
4	МФ-4СК	34.0	-9.5	-1.5	6.9
5	МФ-4СК/ПАН	28.1	-6.9	1.0	6.0
6	МФ-4СК/ПАН	13.6	-12.2	-1.7	8.2
высокотемпературный					
4	МФ-4СК	363.6	102.5	110.8	10.2
5	МФ-4СК/ПАН	355.3	99.3	110.0	13.7
6	МФ-4СК/ПАН	273.1	99.3	107.8	13.3

Таким образом, на основании информации, полученной из анализа теплофизических свойств сульфокатионитовых мембран и композитов с полианилином на их основе, выявлена взаимосвязь между условиями синтеза полианилина в матрице мембраны, количеством и состоянием воды в их структуре, термостабильностью образцов и содержанием в них полианилина. Показано, что, существенное влияние на характеристики температурных переходов оказывает структурная неоднородность мембраны. Для более однородных гомогенных мембран с перфторированной матрицей эффекты в изменении их теплофизических свойств после модифицирования полианилином менее существенны. Обнаружено существенное увеличение термостабильности гетерогенной мембраны после модифицирования ее полианилином, что подтверждено расчетом кажущейся энергии активации для различных этапов ее деструкции. Полученные результаты подтверждают целесообразность модифицирования гетерогенных мембран полианилином,

так как это позволяет расширить рабочий диапазон температур при их эксплуатации в электродиализных аппаратах.

На примере композитных мембран с градиентным распределением полианилина установлено влияние структуры мембраны на транспортные свойства получаемых композитов. Показано, что использование разных условий для получения композитных образцов МК-40/ПАн (табл. 3.4) не приводит к различиям в проводящих свойствах полученных материалов (рис. 3.21 а). В то же время модифицирование гетерогенной мембраны полианилином не снижает электропроводность мембраны в концентрированных растворах, а в разбавленных наблюдается незначительное уменьшение на 10%.

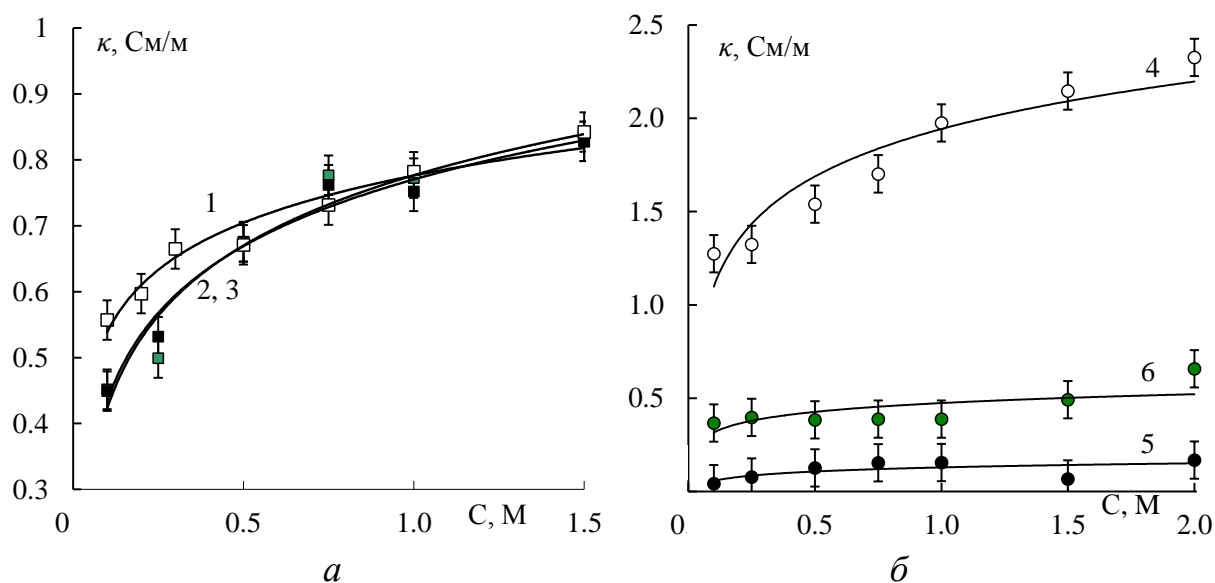


Рисунок 3.21 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МК-40 (а) и МФ-4СК (б) и композитов с полианилином на их основе в растворе хлорида натрия. Номер кривой соответствует номеру образца в табл. 3.4

Условия синтеза полианилина в перфторированной сульфокатионитовой мембране оказывают сильное влияние на электропроводность полученных композитов. Модифицирование мембраны

МФ-4СК более концентрированными рабочими растворами приводит к снижению электропроводности композитной мембраны МФ-4СК/ПАн более чем на порядок (рис. 3.21 б, кривая 5) по сравнению с исходной мембраной. Электропроводность композита МФ-4СК/ПАн, при изготовлении которого использовали менее концентрированный (в 5 раз) раствор окислителя полимеризации, выше на 60–70% по сравнению с композитом МФ-4СК/ПАн (образец 5). Использование разбавленных растворов реагентов и длительного времени синтеза, приводит к образованию более протяженных и проводящих цепей полимера, чем при использовании концентрированных растворов окислителя полимеризации, который способствует образованию олигомеров полианилина и, как следствие, уменьшению его проводящей способности. Это позволяет заключить, что разные эффекты в изменении электропроводности гомогенных и гетерогенных мембран обусловлены разной степенью неоднородности их структуры, что приводит к формированию различной морфологии слоя полианилина. Отсутствие влияния условий синтеза полианилина на электропроводность композитов на основе МК-40 свидетельствует о том, что гетерогенность мембраны является более существенным фактором, чем условия синтеза полианилина: концентрация мономера и окислителя, а также время контакта мембраны с рабочими растворами.

3.2 Синтез композитов МФ-4СК/ПАн с фиксированной толщиной слоя полианилина

Описанные в главе 3.1 способы поверхностного модифицирования мембран МФ-4СК полианилином приводили к «прорастанию» полианилина через объем мембраны, которое сопровождалось морфологическим переходом от микро- до наноразмерных масштабов [18, 121]. Прорастание цепей полианилина может приводить к утечке электронов через цепи полианилина в мембране, что является негативным фактором для

применения в топливных элементах. В связи с этим, одной из задач работы являлось формирование слоя полианилина фиксированной толщины в поверхностных слоях перфторированной мембраны и получение композита МФ-4СК/ПАН с высоким значением протонной проводимости. На разработанный способ получения и структуру композитной мембраны с контролируемой толщиной модифицированного слоя был получен патент на изобретение [91].

Для получения композитных мембран с контролируемой толщиной модифицированного слоя использовали прекурсор мембраны МФ-4СК – непористую гидрофобную плёнку сополимера тетрафторэтилена и перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида (Ф-4СФ)⁷. Структура такого полимера представлена на рисунке 3.22 [80, 87].

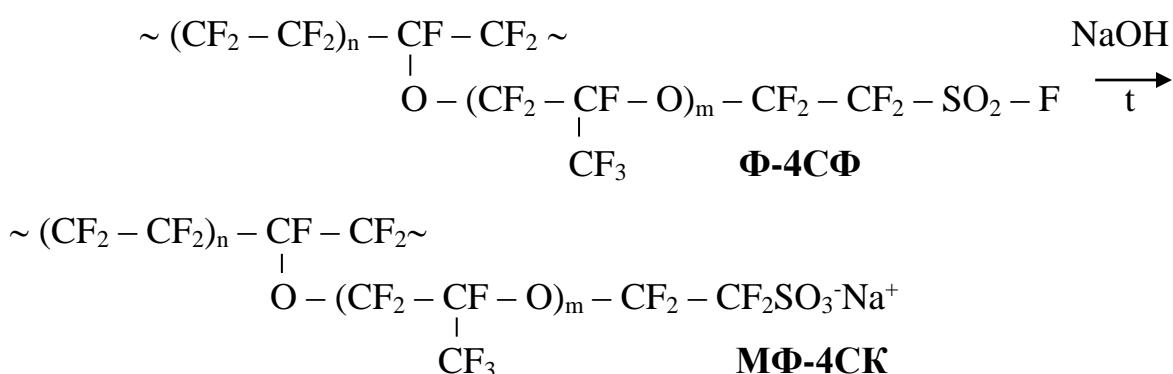


Рисунок 3.22 – Схема получения перфторированной сульфокатионитовой мембраны из полимера Ф-4СФ [80, 87]

Ф-4СФ не обладает ни ионообменными, ни ионпроводящими свойствами (является диэлектриком), но имеет хорошую механическую, термическую и химическую устойчивость. В процессе щелочного гидролиза сульфонилфторидных групп (–SO₂F) полимера Ф-4СФ осуществляется синтез перфторированных сульфокатионитовых мембран – МФ-4СК, содержащих ионогенные сульфогруппы (–SO₃⁻Na⁺) (рис.3.22). На первой стадии послойно-заряженные плёнки были получены при кипячении

⁷ Образцы предоставлены канд. хим. наук С.В. Тимофеевым, ОАО "Пластполимер", г. Санкт-Петербург.

незаряженных гидрофобных плёнок Ф-4СФ в 10 % растворе NaOH в течение 10, 20, 30 и 40 минут. Как было установлено при изучении срезов образцов, плёнки имели разную толщину сульфированного слоя после разного времени кипячения. На рис.3.23 а, б схематически представлены результаты по образованию сульфированных слоёв в течение разного времени.

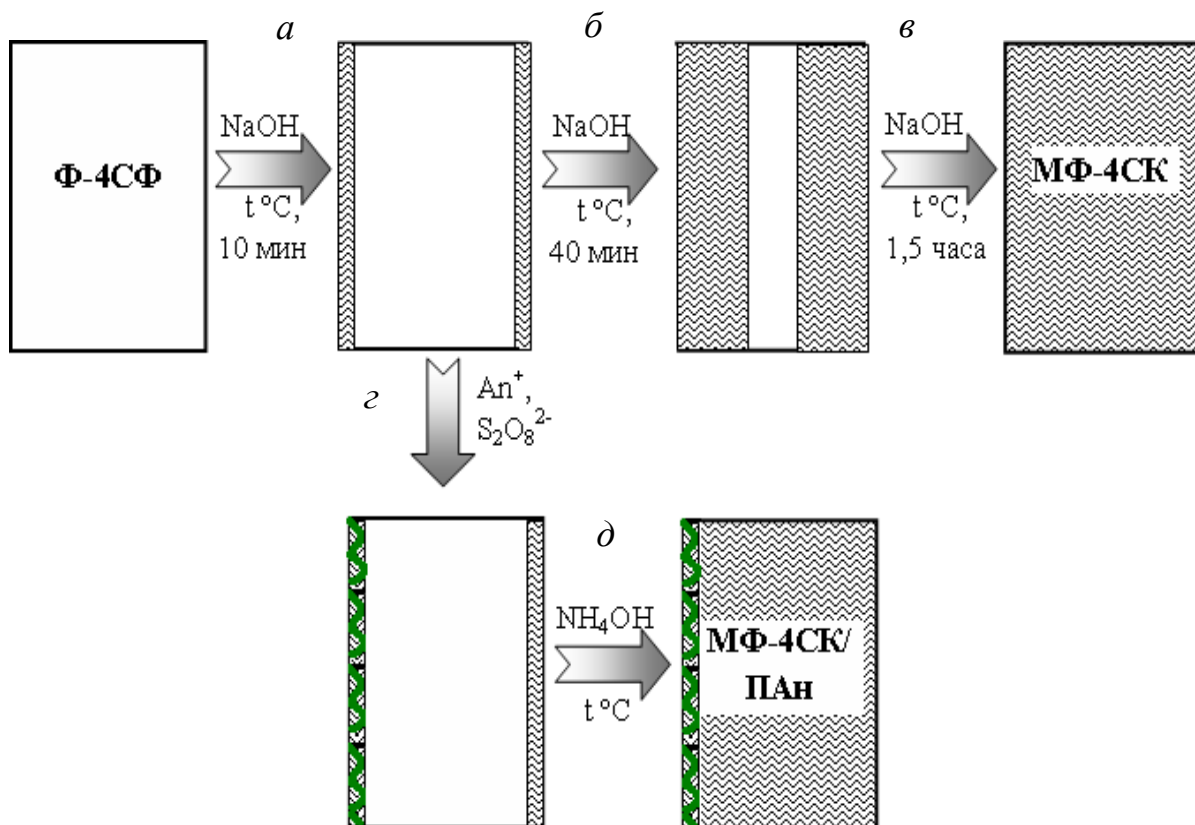


Рисунок 3.23 – Схема синтеза композитной мембраны из полимера Ф-4СФ:

□ – Ф-4СФ, ▨ – МФ-4СК

Следует отметить, что через 1,5 часа кипячения Ф-4СФ в 10 % растворе NaOH происходит полное превращение всех сульфонильфторидных групп ($-\text{SO}_2\text{F}$) в сульфогруппы (SO_3^-) и превращение незаряженной пленки в ионообменную мембрану МФ-4СК. Далее образцы были отмыты дистиллированной водой и переведены в H^+ -форму, для последующего проведения матричного синтеза полианилина в заряженном

сульфокатионитовом слое матрицы. В этом случае модифицированию полианилином подвергалась одна из сторон гидролизованного образца в двухкамерной ячейке (рис. 3.1, глава 3.1). В качестве рабочих растворов последовательно воздействовали сначала мономером 0,1 М анилином на 1 М HCl 1 час, а затем окислителем 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 час. В результате полианилин занимал весь заряженный слой, причём дальнейшего прорастания цепей полианилина в объём мембраны не происходило, т.к. плотная гидрофобная незаряженная матрица Ф-4СФ в центре образца не пропускала модифицирующие растворы (рис.3.23 з). Это подтверждается кинетическими кривыми изменения проводимости растворов в камере с водой в процессе модифицирования мембраны (рис. 3.24). Из рисунка видно, что проводимость в камере с водой остаётся постоянной в течение всего процесса синтеза, по сравнению с кинетикой полимеризации в сульфокатионитовых мембранах (рис. 3.3 , 3.10 и 3.12).

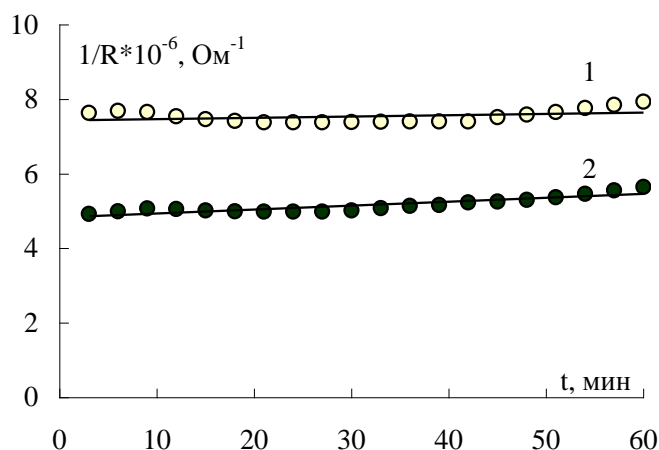


Рисунок 3.24 – Кинетика изменения проводимости растворов в камере с водой в процессе диффузии раствора анилина (0,1 М) на фоне 1 М соляной кислоты (1) и окислителя 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2) через Ф-4СФ

Появление зелёного окрашивания плёнки Ф-4СФ указывает на образование полианилина в слое МФ-4СК. Это говорит о локализации

полианилина исключительно в сульфированном слое, так как в оставшейся части несульфированной плёнки Ф-4СФ нет транспортных каналов для прохождения полимеризующих растворов. Сульфогруппы мембраны, образованные в ограниченном поверхностном слое после щелочного гидролиза, являются допантами для ароматических цепей полианилина. Далее полученные модифицированные образцы кипятили в водном растворе аммиака, для мягкого щелочного омыления оставшейся незаряженной плёнки (рис. 3.23 д). После кипячения в щелочной среде полианилин менял окраску на фиолетово-синюю, что свидетельствует о переходе ПАН из формы соли в основание. Затем полученный композит МФ-4СК/ПАН отмывали дистиллированной водой и выдерживали в растворах кислоты для дальнейших измерений равновесных или транспортных свойств. Исходная мембрана МФ-4СК для этой серии образцов (для сравнения транспортных и структурных свойств) была получена кипячением плёнки Ф-4СФ в водном растворе аммиака в течение 6 часов (рис. 3.23 в) [66, 68].

Для визуализации слоя полианилина и определения его толщины было проведено изучение срезов композитных образцов МФ-4СК/ПАН (рис. 3.25). Анализ фотографий срезов МФ-4СК/ПАН в зависимости от времени щелочного гидролиза исходной матрицы Ф-4СФ показал, что с увеличением толщины заряженного слоя увеличивается и толщина слоя модифицированного полианилином, т.к. ПАН занимает весь объём заряженного сульфокатионитового слоя. Полученные срезы позволили определить толщину модифицированного слоя в композите, который увеличивается от 20 до 40 мкм и достигает 25% от толщины всего образца при времени гидролиза равном 40 минутам. Для исходной мембраны и мембран, модифицированных полианилином, были определены физико-химические характеристики, которые представлены в таблице 3.10.

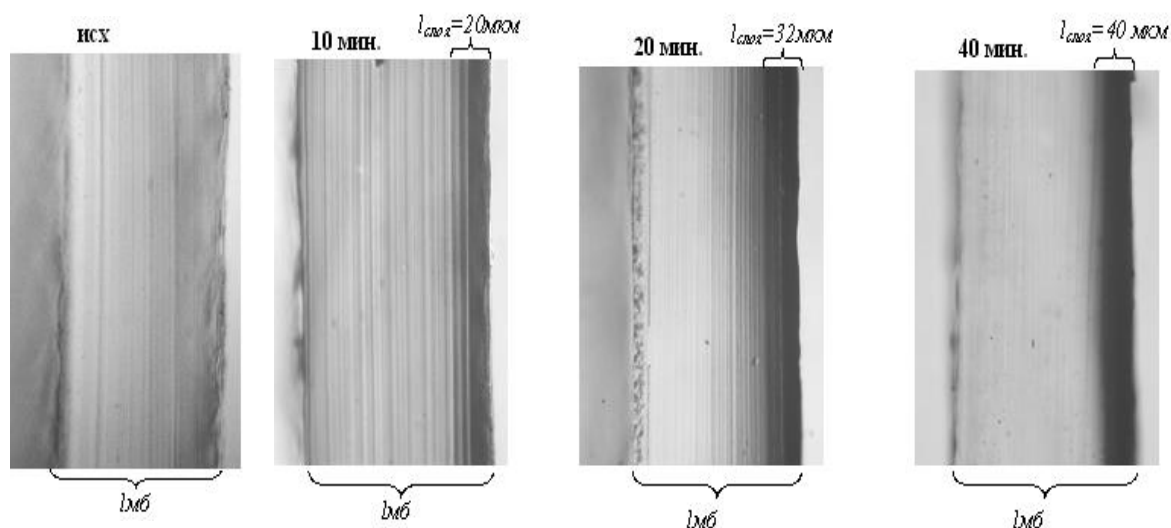


Рисунок 3.25 – Фотографии поперечных срезов МФ-4СК и мембран после интеркаляции полианилина в слои, полученные с разным временем гидролиза

Таблица 3.10 – Физико-химические свойства исследуемых мембран

мембрана	l , мкм	l слоя ПАН, мкм	Q , ммоль/ $\Gamma_{\text{наб}}$	W , $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}/\Gamma_{\text{наб}}$	n_m , моль $\text{H}_2\text{O}/$ моль SO_3^-
МФ-4СК (из Ф-4СФ)	200	–	0,57	0,19	18,5
МФ-4СК/ПАН 10 мин*	200	20	0,59	0,19	17,9
МФ-4СК/ПАН 20 мин	200	32	0,60	0,19	17,6
МФ-4СК/ПАН 30 мин	190	36	0,60	0,20	17,6
МФ-4СК/ПАН 40 мин	180	40	0,64	0,20	15,6

*время гидролиза пленки Ф-4СФ перед модифицированием

Для определения химического состояния полианилина, были записаны спектры поглощения в УФ и видимой области (рис. 3.26). На рисунке видны характерные пики в области 300 – 350 нм и 550 – 600 нм, которые связаны с электронными переходами хинониминных и аминных фрагментов ПАН. Эти пики свидетельствует о наличии полианилина в композитном образце в форме эмералдин-основание [19, 98, 192, 221].

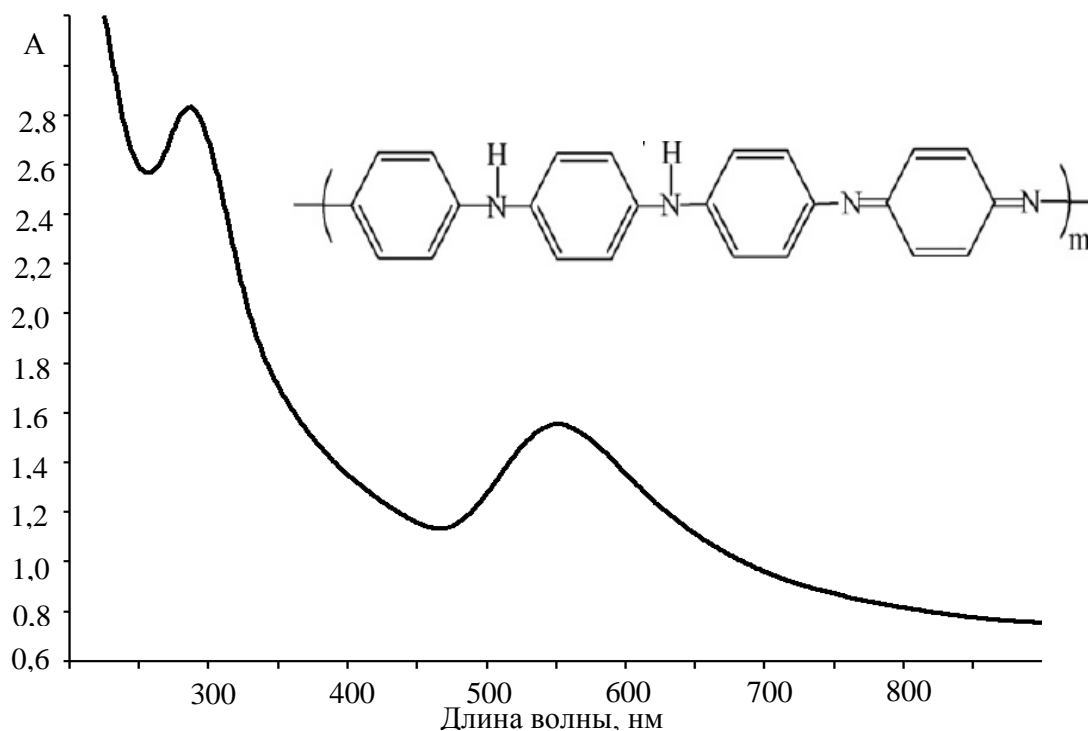


Рисунок 3.26 – Спектр поглощения в УФ и видимой области для композита МФ-4СК/ПАн

Для композитов МФ-4СК/ПАн с контролируемой толщиной модифицированного слоя ожидаемого эффекта асимметрии диффузионной проницаемости в зависимости от ориентации к потоку электролита не было обнаружено (рис. 3.27 а). В рамках модели “бислоистой заряженной мембраны” нами было объяснено отсутствие асимметрии диффузионной проницаемости тем, что эффективные плотности объемного заряда в модифицированном и немодифицированном слое равны [68]. Показано, что с увеличением толщины слоя полианилина в мембране и диффузионная проницаемость и удельная электропроводность (рис. 3.27) уменьшаются на 30 % при толщине слоя 40 мкм по сравнению с исходной мембраной. Однако полученные композиты МФ-4СК/ПАн сохраняют удельную электропроводность 2 – 3 См/м, что является одним из условий для применения в топливных элементах. Таким образом, контролируя толщину модифицированного слоя, можно управлять потоком ионов через композитный образец.

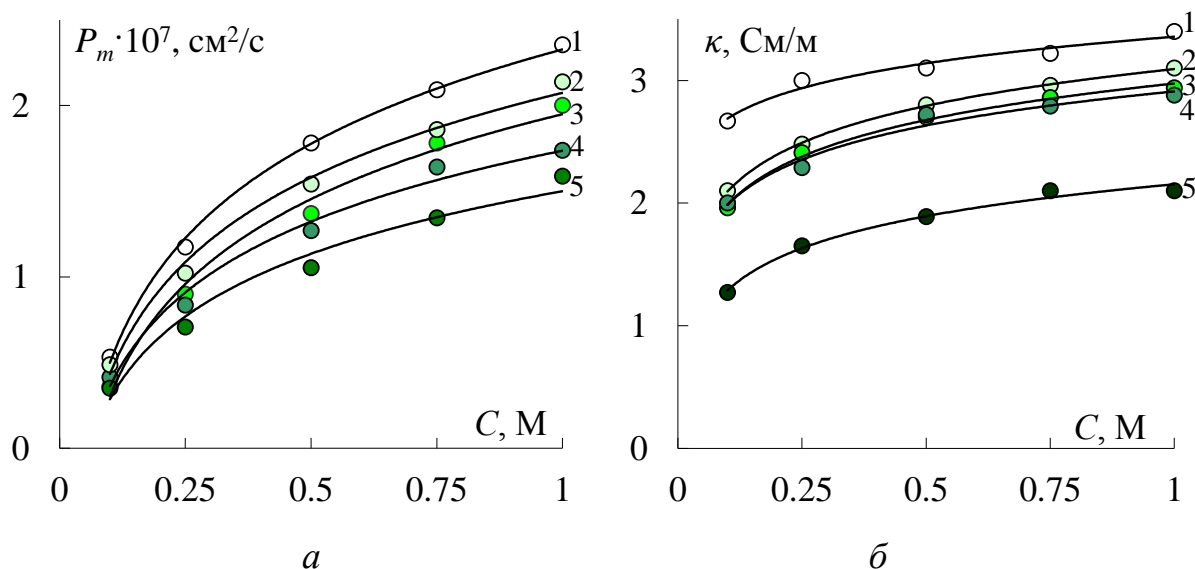


Рисунок 3.27 – Концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (а) и удельной электропроводности (б) исследуемых образцов в растворах HCl: 1 – МФ-4СК из Ф-4СФ и 2, 3, 4, 5 – МФ-4СК/ПАН после 10, 20, 30 и 40 мин. гидролиза соответственно

Таким образом, предложен оригинальный метод получения композитов МФ-4СК/ПАН, с контролируемой толщиной модифицированного слоя от 20 до 40 мкм путём послойного сульфирования плёнки Ф-4СФ с последующим матричным синтезом полианилина в этом слое. Возможность создания композитных мембран с управляемой структурой приводит к возможности регулировать их транспортные свойства и получать образцы с необходимым набором транспортно-структурных характеристик для конкретных целевых применений. Такие материалы могут быть перспективны в качестве твёрдополимерного электролита в ячейках топливных элементов.

3.3 Синтез многослойной композитной мембраны Ф-4СФ/ПАН

В данной работе найдены условия полимеризации анилина на инертной подложке Ф-4СФ, в результате чего синтезированы многослойные композитные мембраны Ф-4СФ/ПАН, которые характеризуются высокой чувствительностью и обратимостью к изменению рН-среды. Способ

получения, свойства и строение таких композитных мембран подробно описан в патентах и статьях [67, 89, 92, 279].

Полимерная плёнка Ф-4СФ представляет собой плотный, гидрофобный материал, не смачиваемый водой и водными растворами мономера и окислителя полимеризации, что не позволяет осуществить матричный синтез ПАН без предварительной подготовки плёнки. В связи с этим была разработана методика синтеза Ф-4СФ/ПАН, включающая предварительное выдерживание плёнки Ф-4СФ в органическом растворителе и в неводном растворе мономера, с целью обеспечения диффузии реагентов в полимерную матрицу. Таким образом, на 1 и 2 стадиях синтеза полимер не контактировал с водными растворами, и только после этого применялись водные растворы солянокислого анилина и персульфата аммония, взаимодействие которых приводило к образованию равномерно окрашенного в изумрудно-зелёный цвет композита Ф-4СФ/ПАН. Это является визуальным признаком образования полианилина в форме эмеральдин-соль.

Можно предложить следующий механизм образования полианилина: обработка плёнки Ф-4СФ растворителями позволяет расширить межцепные каналы на поверхности гидрофобной матрицы. Возможно, этому способствуют сольватация сульфонилфторидных групп, а также эфирных кислородов в боковых сегментах перфторированной матрицы молекулами полярных органических растворителей. Образовавшиеся каналы являются теми нанореакторами, в которые могут войти водные растворы мономера и инициатора полимеризации, при этом необходимо, чтобы стенки каналов были покрыты анилином. Особенностью реакции полимеризации является то что она протекает в микрообъемах гидрофобных каналов, предварительно сформированных растворителем. Процесс модифицирования происходит без участия ионообменных реакций, а только вследствие реакций между сорбированными реагентами, что отличает его от полимеризации анилина в каналах заряженной матрицы МФ-4СК.

Поперечный срез композита Ф-4СФ/ПАН был исследован на оптическом микроскопе ERGAWAL (увеличение 120 раз). На срезе Ф-4СФ/ПАН (рис. 3.28) видны интенсивно окрашенные модифицированные полианилином поверхностные слои с двух сторон полимерной незаряженной плёнки. Толщина мембраны Ф-4СФ/ПАН существенно не отличается от исходной пленки Ф-4СФ и составляет в среднем 150 мкм, что свидетельствует об отсутствии значительных по толщине слоёв полианилина на поверхности образца. Из рис. 2.3 видно, что модифицированный полианилином слой составляет 6 – 7% от толщины всего образца, что соответствует ≈ 10 мкм. Композитный материал приобретает ионообменные свойства – обменная ёмкость по аниону Cl^- ($Q = 0,18$ мг-экв/ $\Gamma_{\text{наб}}$), и слабые гидрофильные свойства (влагосодержание $W = 6$ %).

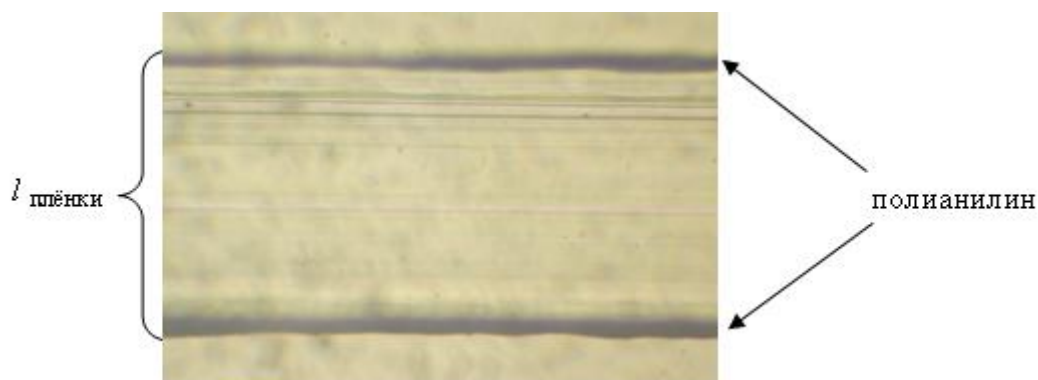


Рисунок 3.28 – Фотография поперечного среза полимера Ф-4СФ/ПАН

Было отмечено, что поверхностные слои полианилина при изменении рН-среды характеризуются отчетливыми переходами окраски (в кислой среде изумрудно-зеленая, в нейтральной – васильковая, в щелочной – фиолетовая), малым временем отклика и хорошей обратимостью электрохромных переходов (рис. 3.29).

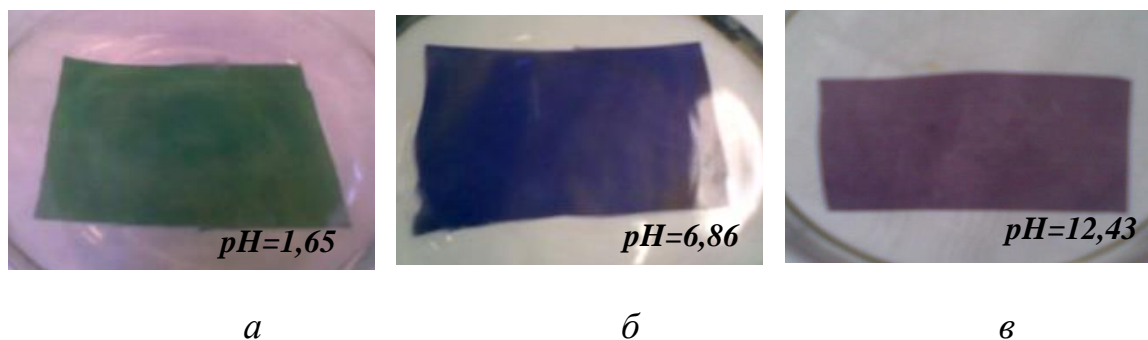


Рисунок 3.29 – Фотографии композита Ф-4СФ/ПАН: а) кислая среда; б) нейтральная среда; в) слабощелочная среда

Принимая во внимание изменение окраски полианилина в зависимости от рН-среды, были исследованы сенсорные свойства композита Ф-4СФ/ПАН. Для этого композит Ф-4СФ/ПАН помещался в растворы с различным значением рН в диапазоне от 1,65 до 12,43 и для него снимались спектры поглощения в УФ и видимой областях (рис. 3.30).

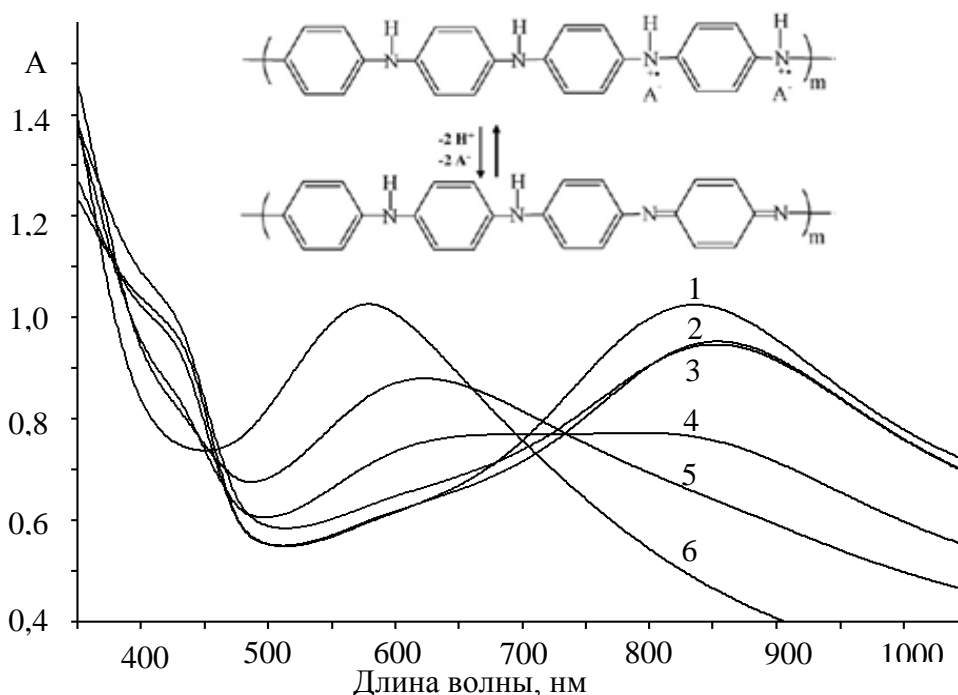


Рисунок 3.30 – Спектры поглощения в УФ и видимой области в зависимости от рН среды: 1 – 1,65; 2 – 3,56; 3 – 4,01; 4 – 6,86; 5 – 9,18; 6 – 12,43

Смещение максимумов поглощения в зависимости от рН-среды объясняется изменением соотношения хинониминных и катион-радикальных фрагментов в полианилине [19, 60]. Из рисунка 3.30 видно, что при переходе из кислой среды (рН = 1,65) к щелочной (рН = 12,43) максимум поглощения смещается от 850 нм, что соответствует полианилину в форме протонированного эмеральдина, к 570 нм, что соответствует форме эмеральдин-основание. На рисунке 3.31 представлены зависимость величины поглощения от рН-среды для композита Ф-4СФ/ПАН.

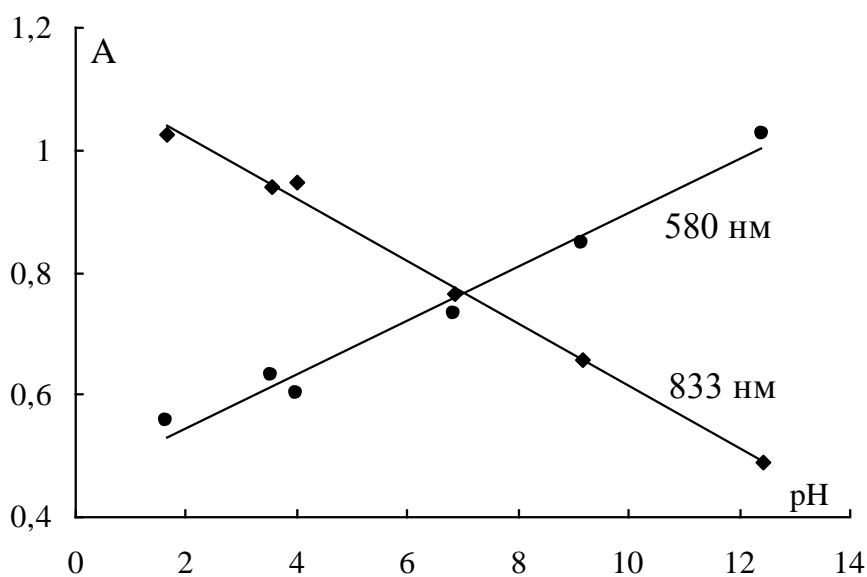


Рисунок 3.31 – Зависимость величины поглощения от рН среды для композитного образца Ф-4СФ/ПАН

Из рисунка видно, что кривые имеют резко-возрастающий и убывающий характер. Композитный образец с полианилином в форме эмеральдин-соль начинает дедопироваться уже при рН = 2. Также полианилин в форме эмеральдин-основание начинает редопироваться при рН = 12. Процесс дедопирования/редопирования является обратимым. Таким образом, полученные плёнки Ф-4СФ/ПАН можно использовать в качестве датчика для определения рН растворов в широком диапазоне от 2 до 12. Эти эффекты связаны с доступностью слоёв полианилина на поверхности плёнки, обеспечивающей быстрое насыщение слоя

контактирующим раствором. Подобные исследования выполнены авторами [130] на сульфатных плёнках с полианилином, однако синтезированные ими образцы применимы для определения рН в интервале от 5 до 8.

Таким образом, в данной работе найдены условия для нанесения анионообменных слоёв полианилина на поверхность гидрофобной незаряженной плёнки Ф-4СФ. Показано, что слои полианилина характеризуются высокой чувствительностью и обратимостью к изменению рН среды, поэтому полученные композиты Ф-4СФ/ПАН могут служить перспективным материалом для применения в сенсорных системах для определения рН среды от 2 до 12.

3.4 Объемное модифицирование ионообменных мембран

3.4.1 Объемное модифицирование гомогенных мембран полианилином

Объемно-модифицированные мембраны МФ-4СК/ПАН были получены в статических условиях (без воздействия концентрационного и электрического полей) в две стадии. Сначала исходную мембрану МФ-4СК выдерживали в течение суток в растворе мономера анилина, приготовленного на серной кислоте. Затем мембрану заливали окислителем реакции полимеризации FeCl_3 . Время контакта с окислителем варьировалось от 5 часов до 30 суток. Подробно метод синтеза описан в работах нашей исследовательской группы [9, 16, 138, 139]. Процесс сопровождается электрохромными эффектами – появлением окрашивания мембраны. Таким образом, в зависимости от способа подготовки образца и времени синтеза, были получены композиты с различной интенсивностью окрашивания – от светло-голубого (1 ч синтеза) до изумрудно-зелёного (5 ч синтеза). Увеличение времени синтеза до 24 ч и более приводило к получению непрозрачных плёнок чёрно-зелёного цвета, что свидетельствует об изменении не только содержания, но и степени окисления полианилина в

мембране. т.к. интенсивность окраски определяется соотношением окисленной (допированной) и восстановленной (дедопированной) форм полианилина, которое зависит от времени выдержки в рабочих растворах.

Изучение поверхности и объема композитных образцов позволило заключить, что полианилин изменяет свою морфологию от нитевидных включений к глобулярным, или зернистым при увеличении времени синтеза (рис. 3.32).

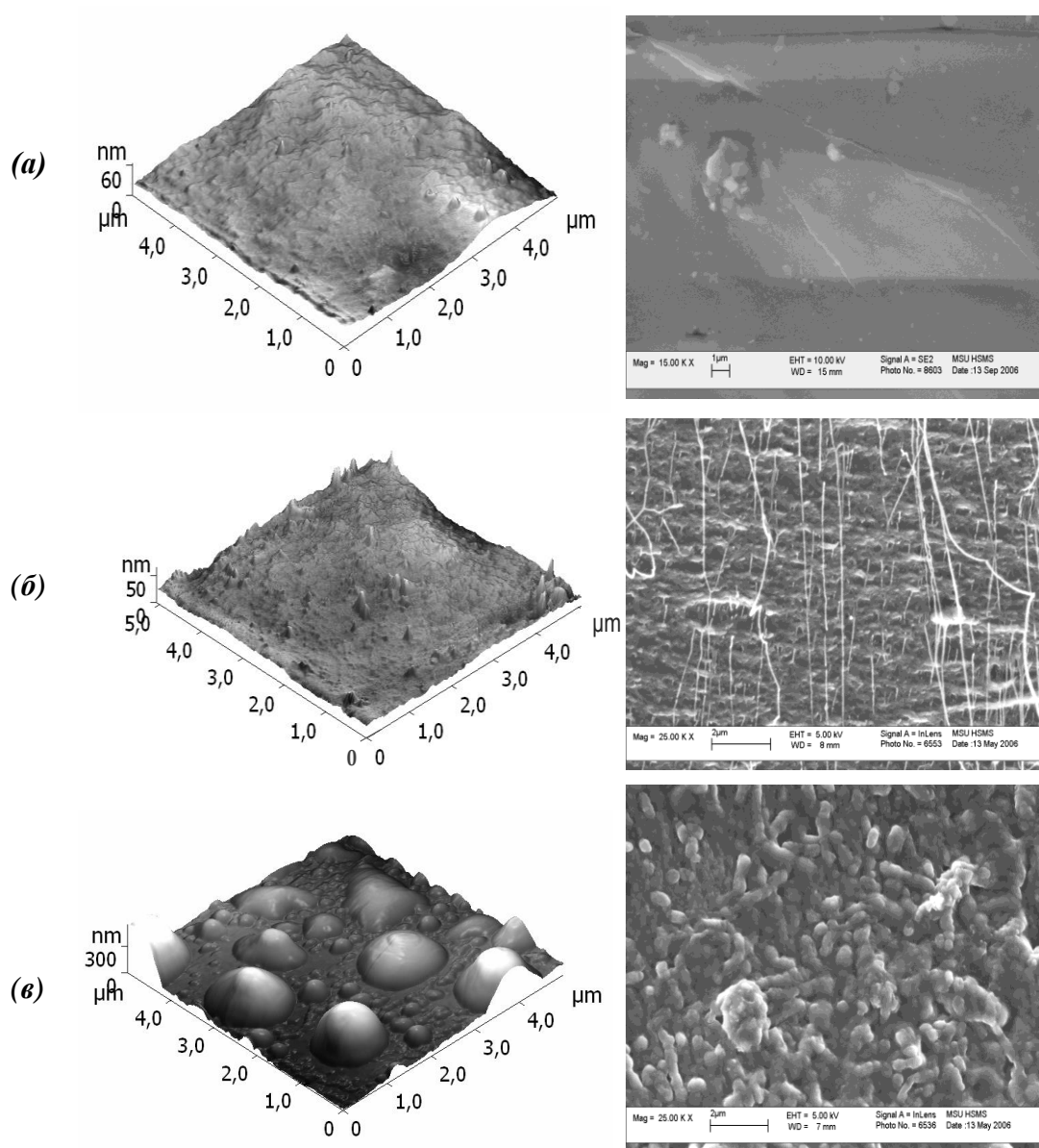


Рисунок 3.32 – АСМ изображения⁸ поверхности мембран (слева) и СЭМ микрофотографии поперечных срезов (справа): а – МФ-4СК, б, в – МФ-4СК/ПАн 5 ч и 30 сут. синтеза соответственно [16]

⁸ Результаты получены в Институте нанотехнологии им. Баи Золтана, г. Мишкольц, Венгрия

Этот переход от нано- до микроразмерных включений полианилина рассматривается как изменение уровня микрогетерогенности плёнки. На рис. 3.32 б можно видеть нитевидные белые образования на темном фоне перфторированной матрицы. По-видимому, это фибриллярные включения полианилина. При увеличении времени синтеза полианилина до 30 суток изменяется пространственная конфигурация полимерных молекул. На рис. 3.32 в видна структура, включающая в себя полианилин в виде светлых глобул. Изучение влияния полианилина, синтезированного в объеме мембраны МФ-4СК, на структуру исходной мембраны выполнено также методом контактной эталонной порометрии (рис. 3.33).

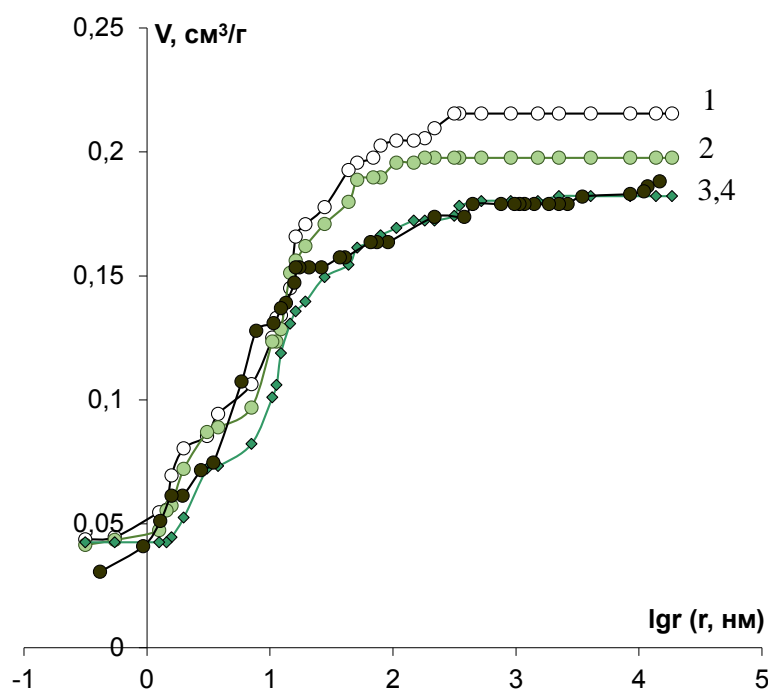


Рисунок 3.33 – Интегральные кривые распределения воды по эффективным радиусам пор для мембран: 1 – МФ-4СК, 2,3,4 – МФ-4СК/ПАн после полимеризации в течении 5 ч, 26 ч и 30 суток соответственно

Из рисунка видно, что если время полимеризации анилина в базовой мембране не превышает 5 часов, то изменения в порометрических кривых незначительные, что подтверждает формирование наноразмерных включений полианилина внутри мембраны, обнаруженное методом СЭМ. Изменения в

структурных характеристиках композитов начинают наблюдаться после 24 часов синтеза ПАН и становятся особенно существенными после 30 суток. Как видно из интегральных порометрических кривых, появление в структуре мембраны ПАН оказывает влияние на величину максимального влагосодержания (таблица 3.11), которая снижается на 8-15% с увеличением времени синтеза полианилина до 30 суток.

Таблица 3.11 – Структурные характеристики МФ-4СК п. 56

Время полимеризации анилина	V_0 , $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}/\Gamma_c$	Q , ммоль/ Γ_c	W , $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}/\Gamma_{\text{H}}$	n_m , моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль } \text{SO}_3^-$	S , $\text{м}^2/\Gamma$	L , нм	$\frac{V_{\text{гель}}}{V_0}$
0	0,22	0,86	0,17	10,98	167	0,57	0,95
5 ч	0,20	0,93	0,17	10,15	156	0,46	0,99
26 ч	0,18	-	0,15	8,96	129	0,45	0,93
30 сут	0,19	1,11	0,16	8,01	207	0,51	0,91

Из таблицы видно, что после 26 ч полимеризации анилина модификатор начинает оказывать расклинивающее действие на структуру исходной мембраны, что сопровождается увеличением внутренней удельной поверхности полученного образца МФ-4СК/ПАН из-за образования глобулярных структур полианилина (рис. 3.32).

Таким образом, результаты исследования показали, что матричный синтез композитов на основе ионообменных мембран МФ-4СК и полианилина является многостадийным процессом, в котором можно выделить несколько стадий как для объёмно-, так и для поверхностно-модифицированных мембран (рис. 3.34). На первой стадии происходит сорбция противоионов фениламмония (An^+) по ионообменному механизму ($\text{R-SO}_3^-\text{H}^+ + \text{An}^+ \rightarrow \text{R-SO}_3^-\text{An}^+ + \text{H}^+$) и его самоорганизация вблизи заряженных центров перфторированной матрицы и необменная сорбция вблизи кислородных групп на боковых сегментах матрицы (рис. 3.34 а, б). Далее происходит иницирование полимеризации мономера фениламмония электронами редокс-систем окислителя $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ или $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}$ и образование центров нуклеации для роста полимерных цепей ПАН. При этом,

если редокс-система является противоионом, то происходит объемное модифицирование мембраны, а если коионом, то поверхностное модифицирование.

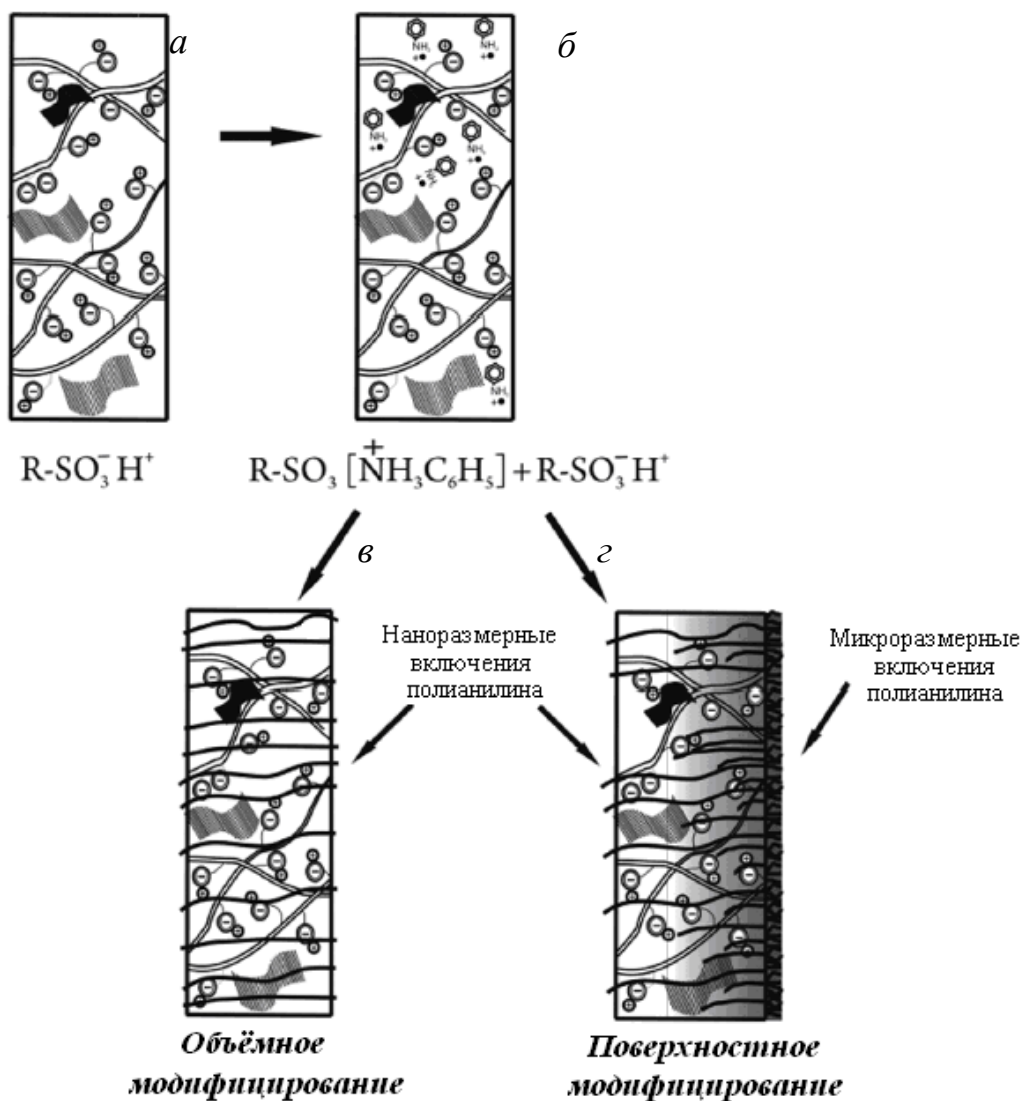


Рисунок 3.34 – Схема получения объемно- и поверхностно-модифицированных композитных мембран МФ-4СК/ПАн [137]

На заключительной стадии происходит полимеризация ионов фениламмония с образованием цепочек полианилина в наноразмерных структурных полостях темплатной матрицы (рис. 3.34 в, г).

3.4.2 Объемное модифицирование перфторированных мембран оксидом кремния

Модифицирование мембраны Нафион (Dupont, США) гидратированным оксидом кремния проводили путем введения модификатора в матрицу готовой мембраны (метод *in situ*)⁹ [174, 243]. В результате модификации методом *in situ* формирование частиц допантов происходит непосредственно в порах мембраны, как в своеобразном нанореакторе. Стенки пор ограничивают их рост и препятствуют агломерации, позволяя получать частицы размером 3–5 нм. Малый размер частиц допантов обуславливает чрезвычайно большую их поверхность и введение даже совсем малой концентрации добавки приводит к значимому изменению свойств. Содержание модификатора составляло около 3%.

Для синтеза частиц SiO₂ в качестве прекурсора использовали раствор тетраэтоксисилана (Si(OC₂H₅)₄ ТЕОС, Fluka, ≥98%) в 96%-ном этиловом спирте (VEtOH/VТЕОС=4). Мембрану в течение 3 часов выдерживали в растворе тетраэтоксисилана в этаноле (1:4) при комнатной температуре при перемешивании, затем ее подвергали гидролизу для перевода сорбированных ионов в гидроксид. Гидролиз ТЕОС проводили в щелочной среде (раствор аммиака 12 wt. %) в течение 30 мин. Полученные мембранные материалы Нафион/SiO₂ помещались в 10% раствор HCl на 3 часа при комнатной температуре для перевода в протонную форму и затем отмывались деионизованной водой.

Другой способ модифицирования перфторированной мембраны оксидом кремния заключался в выдерживании мембраны МФ-4СК в спиртовом растворе тетраэтоксисилана (ТЕОС) (в объемных соотношения ТЕОС:C₂H₅ОН = 1:2) в течение 72 часа [51]. После насыщения в раствор с

⁹ Модифицирование мембран Нафион 115 выполнено Сафроновой Е.Ю. в ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН.

мембраной при интенсивном перемешивании добавляли воду для гидролиза тетраэтоксисилана ($\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O} = 1:4$) и соляную кислоту (до pH 1 – 2) для инициирования реакции поликонденсации и оставляли на 24 часа при комнатной температуре. Для снижения влагосодержания мембраны ее подвергали дополнительной термической обработке до постоянной массы при 100 °С. После синтеза мембраны отмывались водой и уравнивались с растворами электролитов для дальнейшего исследования.

Исследования порометрических кривых исходных перфторированных мембран и модифицированных оксидом кремния в различных условиях представлены на рисунке 3.35. Рассчитанные характеристики их пористой структуры (табл. 3.12).

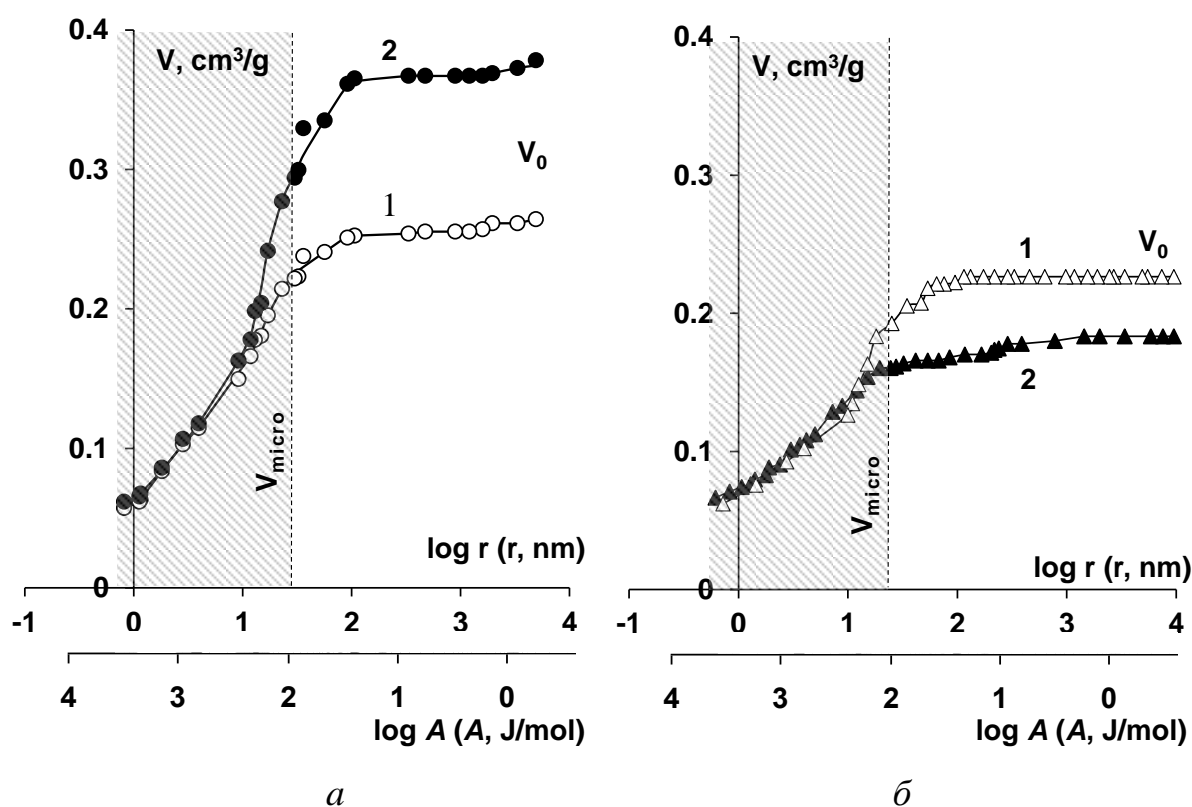


Рисунок 3.35 – Интегральные кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор для мембран Нафийон (а) и МФ-4СК (б) исходных (1) и модифицированных SiO_2 (2)

Таблица 3.12 – Физико-химические и структурные характеристики исследуемых мембран

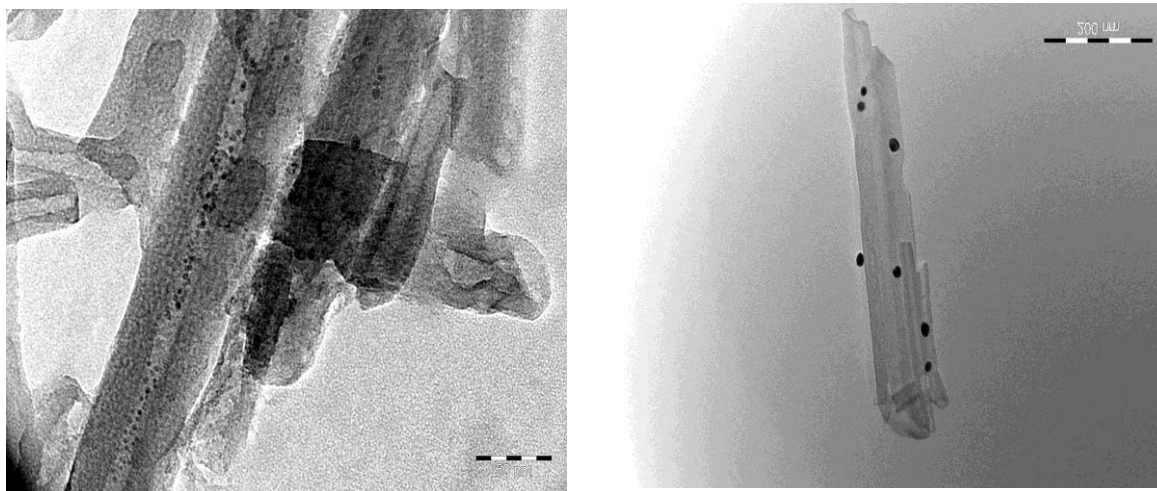
Мембрана	Q , ммоль/Г _H	V_0 , см ³ /Г	$\frac{V_{macro}}{V_{sw.m}}$	$\frac{V_{micro}}{V_0}$	S , м ² /Г	ρ , г/см ³
Нафион	0.69	0.26	0.06	0.82	85.8	1.76
Нафион/SiO ₂	0.63	0.37	0.10	0.74	94.9	1.60
МФ-4СК (спирт)	0.65	0.23	0.08	0.85	69.3	1.62
МФ-4СК/ SiO ₂	0.61	0.18	0.03	0.88	45.9	1.67

Поскольку исходные мембраны МФ-4СК и Нафион имеют близкие физико-химические и структурные характеристики, а полученные после введения допанта одинаковой природы гибридные мембраны существенно отличаются по структуре, это свидетельствует о существенном влиянии условий модификации перфторированных мембран на свойства получаемых материалов.

3.4.3 Объемное модифицирование перфторированных мембран нанотрубками галлуазита

Гибридные мембраны на основе МФ-4СК и галлуазита были получены методом полива из раствора полимера в диметилформамиде¹⁰ [115]. Количество галлуазита составляло 2%. Нанотрубки галлуазита были предварительно модифицированы наночастицами платины или железа, при этом частицы Pt находились на поверхности трубок, а частицы Fe – внутри трубок (рис. 3.36). Физико-химические характеристики исследуемых мембран представлены в таблице 3.13, из которой видно, что введение нанотрубок галлуазита в пределах погрешности эксперимента не приводит к изменению обменной емкости. Однако влагосодержание мембраны уменьшается при введении неорганического допанта.

¹⁰ Мембраны получены Д.С. Афоным в РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина



a)

б)

Рисунок 3.36 – Электронные микрофотография нанотрубок галлуазита, модифицированных наночастицами Fe на внутренней поверхности (*a*) и Pt на внешней поверхности (*б*)¹¹

Таблица 3.13 – Физико-химические характеристики исходной и модифицированной мембран в 0,1 М растворах HCl

Мембрана	l , мкм	ρ , г/см ³	Q , ммоль/г _{наб}	W , г H ₂ O/г _{наб}	n_m , $\frac{\text{моль H}_2\text{O}}{\text{моль SO}_3^-}$
МФ-4СК (поливная)	130-150	1,61	0,67	0,30	21,4
МФ-4СК+2%Hall+Fe	200-240	1,59	0,73	0,25	20,4
МФ-4СК+2%Hall+Pt	320-330	1,67	0,73	0,21	17,3

Для независимой оценки влияния нанотрубок галлуазита на структуру перфторированной мембраны МФ-4СК были получены кривые распределения пор по эффективным радиусам методом контактной эталонной порометрии (рис. 3.37). Рассчитанные из порометрических кривых структурные характеристики представлены в таблице 3.14.

¹¹ Данные получены в РГУ нефти и газа им. Губкина

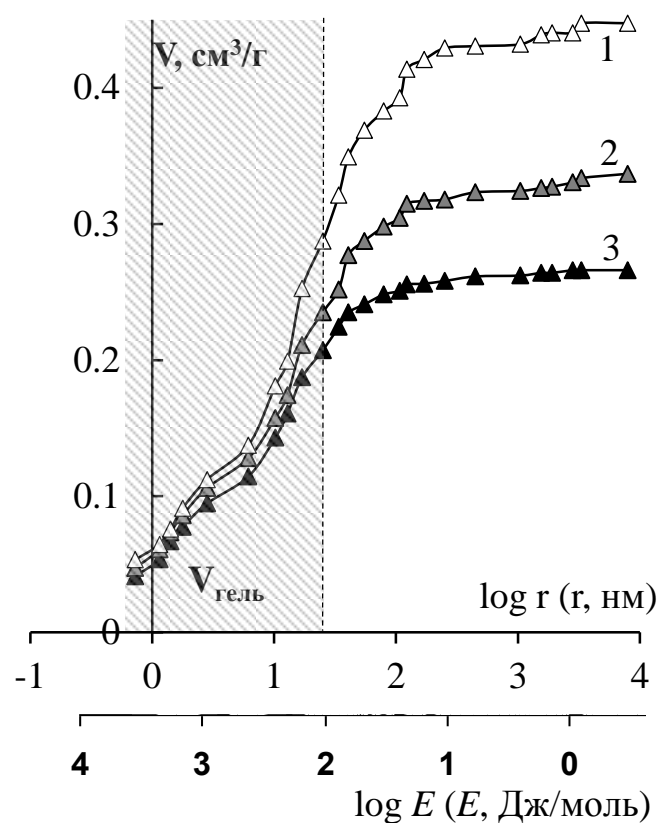


Рисунок 3.37 – Интегральные кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в исходной мембране МФ-4СК и модифицированной нанотрубками галлуазита: 1 – МФ-4СК, 2 – МФ-4СК/Hall+Fe, 3 – МФ-4СК/Hall+Pt

Таблица 3.14 – Структурные характеристики мембраны МФ-4СК, модифицированной нанотрубками галлуазита

Образец	V_0 , см ³ /Г	$V_{\text{макро}}$, см ³ /Г	$\frac{V_{\text{своб}}}{V_{\text{н.мб}}}$	$\frac{V_{\text{гель}}}{V_0}$	S , м ² /Г	L , нм
МФ-4СК	0,44	0,26	0,18	0,65	255	0,79
МФ-4СК+2%Hall+Fe	0,34	0,18	0,12	0,70	241	0,74
МФ-4СК+2%Hall+Pt	0,27	0,12	0,06	0,78	216	0,70

Анализ структурных характеристик исходной и модифицированных мембран показывает, что после введения галлуазита, модифицированного железом и платиной, происходит уменьшение общего влагосодержания на 20 и 40 % соответственно. При этом расстояние между фиксированными группами L уменьшается примерно на 10 %. Такие структурные перестройки перфторированной матрицы должны привести к изменению их транспортных свойств.

Таким образом, описанные в данной главе способы модифицирования перфторированных мембран допантами различной природы применялись к образцам, прошедшим различную подготовку, полученным как методом экструзии, так и полива из раствора полимера:

- для модифицирования оксидом кремния использовались коммерческие образцы мембраны Нафион или МФ-4СК, полученные методом экструзии;

- мембрана с нанотрубками галлуазита отлита из раствора полимера в диметилформамиде;

- для модифицирования полианилином использовались мембраны МФ-4СК после подготовки в различных условиях;

- для установления влияния природы полимерной матрицы синтез полианилина проводился в мембранах МФ-4СК, МК-40 и МА-41.

Это позволило проследить влияние способа получения базовой перфторированной мембраны (экструзия или полив), условий ее подготовки (ОТП, солевая, ЭГ), природы полимерной матрицы мембраны (перфторированная или полистирольная), природы модификатора (оксид кремния, галлуазит и полианилин), а также условий модифицирования на структуру и свойства получаемых материалов. Показано, что, используя одну и ту же полимерную матрицу, один и тот же модификатор, но применяя различные условия модифицирования можно получать композиты с разными транспортными свойствами для конкретных целевых применений.

ГЛАВА 4 Электроосмотические свойства и селективность ионообменных мембран, модифицированных органическими и неорганическими компонентами

Важность учета электроосмотических свойств ионообменных мембран (чисел переноса воды) отмечается многими исследователями [162, 196, 201, 268, 284] и имеет практический интерес, связанный с применением мембран в качестве твердых полимерных электролитов в топливных элементах, в процессах хлорно-щелочного электролиза, электродиализного разделения и концентрирования солей и кислот. В то же время эти характеристики тесно связаны с селективностью ионообменных мембран является одним из важнейших свойств, определяющих эффективность всех электромембранных процессов [225]. Для количественной характеристики селективности используют числа переноса ионов через мембрану. Однако перенос ионов через мембраны в водных растворах электролитов невозможно представить без их гидратной оболочки, поэтому изучение взаимосвязи переноса ионов и воды, особенно в модифицированных ионообменных мембранах является актуальным вопросом, волнующим экспериментаторов и теоретиков.

4.1 Барьерные эффекты слоя полианилина в поверхностно-модифицированных мембранах МФ-4СК/полианилин

Как было показано в главе 3, варьирование условий синтеза полианилина в полимерных сульфокатионитовых мембранах позволяет получить композитные мембраны с управляемой структурой и свойствами. Представляло интерес определить электроосмотическую проницаемость композитных мембран МФ-4СК/ПАн в солевых растворах в зависимости от времени и условий синтеза, потому что в этом случае транспортные явления не осложнены эстафетным механизмом движения протона и реакциями протонирования заряженных групп модификатора. Поверхностное

модифицирование перфторированных мембран полианилином вызывает существенное снижение чисел переноса воды во всей области концентраций для модифицированных образцов с градиентным слоем ПАН, полученным по методике, описанной в главе 3.1 (рис. 4.1).

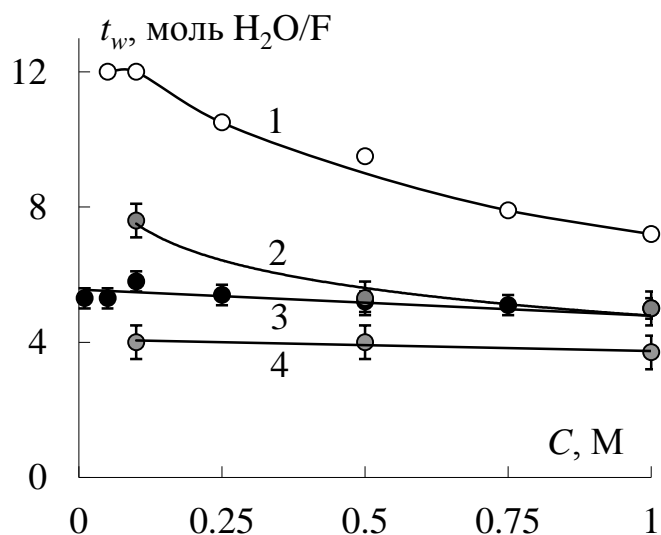


Рисунок 4.1 – Концентрационные зависимости чисел переноса воды для мембран в растворах NaCl: 1 – МФ-4СК; 4, 3, 2 – МФ-4СК/ПАН после 1, 2 и 3 ч полимеризации анилина соответственно

Как видно из рисунка 4.1, самые низкие значения чисел переноса воды наблюдаются для мембраны после 1 часа полимеризации анилина, а дальнейшее градиентное прораствание полианилина приводит к расклинивающему действию на структуру мембраны и, как следствие, к росту электроосмотической проницаемости. На рисунке 4.2 приведены зависимости транспортных свойств композитных мембран от времени полимеризации анилина в безразмерном виде. Безразмерные величины Y рассчитаны как отношение транспортных характеристик композитов (t_w , P_m , κ) к аналогичным характеристикам базовой мембраны. Полученные зависимости имеют экстремальный характер, причем минимум наблюдается для мембраны после 1 часа полимеризации анилина для всех транспортных свойств: диффузионная проницаемость для такого композита снижается на

40%, числа переноса воды – на 70%, а электропроводность уменьшается в 10 раз по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК.

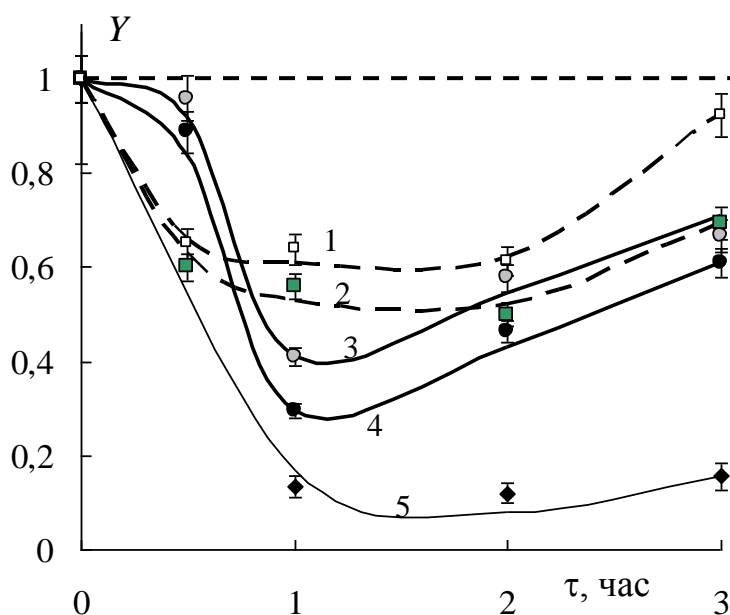


Рисунок 4.2 – Транспортные свойства композитов МФ-4СК/ПАн в безразмерном виде в зависимости от времени синтеза: 1, 2 – диффузионная проницаемость для 0,5 М раствора HCl при ориентации мембраны модифицированным слоем к воде (1) и раствору электролита (2); 3, 4 – числа переноса воды в 0,5 М растворе LiCl и NaCl соответственно; 5 – электропроводность мембран в 0,5 М растворе HCl

Из этих данных следует, что после одного часа модифицирования полученный композит обладает наибольшим задерживающим действием для переноса ионов и для переноса воды. Снижение электропроводности модифицированных мембран МФ-4СК/ПАн по сравнению с исходной мембраной свидетельствует о том, что полианилин перекрывает транспортные каналы исходной мембраны МФ-4СК, образуя плотный слой на модифицированной стороне, как было показано при изучении морфологии поверхности методом СЭМ (рис. 3.7). Роль модификатора заключается в формировании слоя полианилина на поверхности исходной мембраны, что способствует торможению электропереноса ионов и соответственно деформирует их гидратную оболочку. Такой эффект в литературе называется

барьерным [84], и он подобен задержке солей в обратноосмотических, ацетатцеллюлозных мембранах. Если гидратная оболочка иона является многослойной за счёт диполь-дипольных взаимодействий, то она деформируется, как только гидратированный ион начинает проходить через поверхность композитной мембраны. Как известно, свободная энергия диполь-дипольного взаимодействия ($-1,8$ Ккал/моль) примерно на порядок меньше, чем свободная энергия гидратации SO_3^- – групп (-18 Ккал/моль) или свободная энергия образования диполя ($\text{SO}_3^- \text{Na}^+$) ($-48,3$ Ккал/моль). По данным [108], свободная энергия гидратации иона Na^+ составляет $-13,8$ Ккал/моль, поэтому противоионы Na^+ переносятся через барьерный слой с наиболее связанной водой «ближней гидратации». Таким образом, создаётся «гидрофобный» барьер, препятствующий переносу гидратной оболочки иона.

Дальнейшее увеличение толщины слоя полианилина, которое пропорционально времени полимеризации анилина, приводит к росту электропроводности и электроосмотической проницаемости. Подобное поведение может быть связано с расклинивающим действием растущих цепей и глобул полианилина на матрицу базовой мембраны.

Сравнение полученных данных по электроосмотической проницаемости поверхностно-модифицированных композитов, полученных экспресс-синтезом (глава 3.1.1) и длительным синтезом (глава 3.1) позволило выявить интересный факт, который заключался в совпадении значений t_w для МФ-4СК/ПАН (рис. 4.3). Следует отметить, что исходные мембраны МФ-4СК были различных партий и различной толщины (п. 29 (ОТП) $l = 200$ мкм и п. 56 (ЭГ) $l = 220$ мкм), однако имели близкие значения электроосмотической проницаемости. Это позволяет сравнивать влияние только условий синтеза ПАН на изменение свойств композитов, не учитывая тот факт, что исходные мембраны были различных партий.

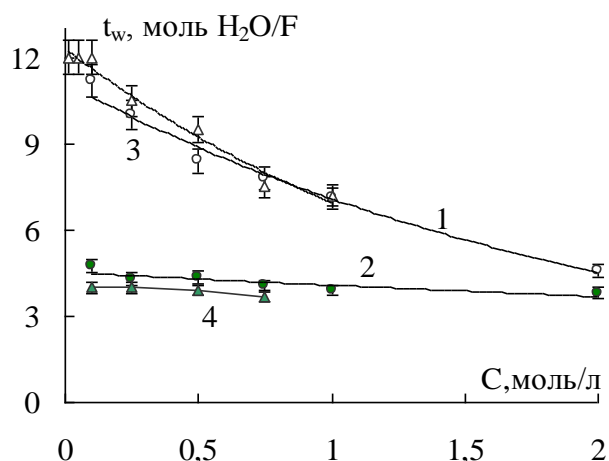


Рисунок 4.3 – Концентрационная зависимость чисел переноса воды в растворе NaCl: 1, 3 –МФ-4СК п.29 (ОТП) и МФ-4СК п.56 (ЭГ) соответственно; 2, 4 – МФ-4СК/ПАН, полученные на их основе соответственно

Из рисунка видно, что, применяя экспрессный метод модифицирования за 25 мин, мы достигаем характеристик, присущих композитам, полученным при 2 ч синтеза полианилина: числа переноса воды уменьшаются примерно в 2 раза в растворе NaCl. По-видимому, как в условиях экспресс-синтеза, так и длительного синтеза полианилина глубина его проникновения в объём мембраны не имеет решающего значения, а определяющим фактором является наличие слоя ПАН на поверхности композита, который обладает барьерным эффектом к переносу ионов и воды. Пониженное число переноса воды синтезированных мембран МФ-4СК/ПАН свидетельствует о перспективности применения их для электродиализного концентрирования и хлорно-щелочного электролиза

4.2 Влияние природы полимерной матрицы на электроосмотическую проницаемость поверхностно-модифицированных полианилином мембран

В главе 3 было показано, что одинаковые условия модифицирования полианилином по-разному влияют на структурные и термохимические свойства гомогенных и гетерогенных сульфокатионитовых мембран.

Представляло интерес сравнить электроосмотическую проницаемость композитов МФ-4СК/ПАн и МК-40/ПАн, полученных в одинаковых условиях экспресс-синтеза (рис. 4.4).

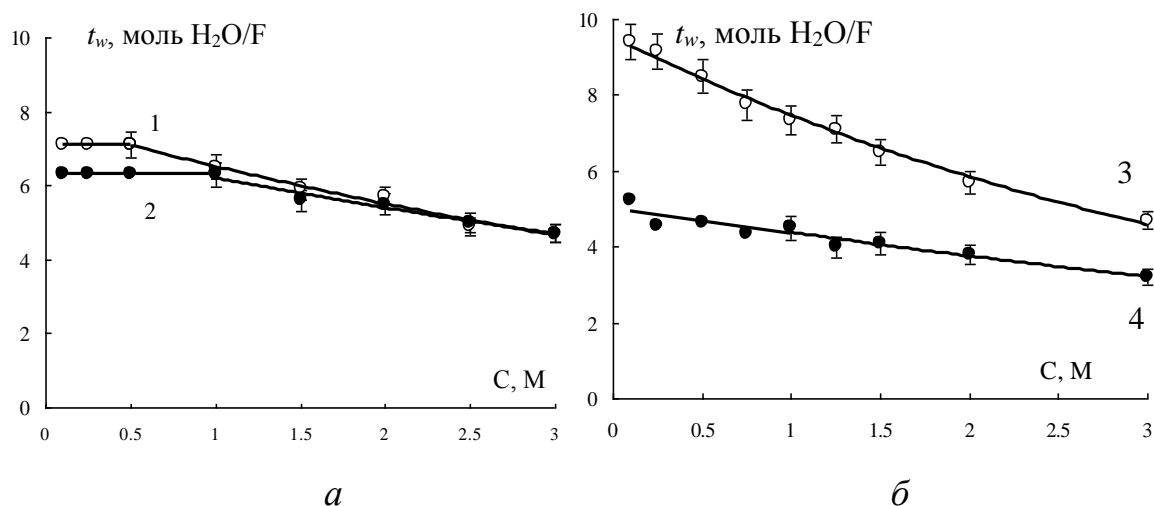


Рисунок 4.4 – Концентрационные зависимости чисел переноса воды в мембранах МК-40 (а) и МФ-4СК (б) в растворах NaCl: 1 – МК-40; 2 – МК-40/ПАн; 3 – МФ-4СК; 4 – МФ-4СК/ПАн

Из рисунка 4.4 видно, что концентрационные зависимости чисел переноса воды имеют типичный характер для исходных мембран: для МК-40 плато в области разбавленных растворов, связанное с постоянным значением влагосодержания в этой области концентраций, а для МФ-4СК, влагоёмкость которых более чувствительна к концентрации раствора, монотонное уменьшение чисел переноса воды. В разбавленном растворе NaCl (до 0.5 М) для композита МК-40/ПАн наблюдается лишь незначительное снижение величины t_w на 10–15% по сравнению с исходной мембраной МК-40. Однако модифицирование полианилином гомогенной мембраны МФ-4СК, в тех же условиях, что и гетерогенной мембраны МК-40, приводит к более существенному снижению чисел переноса воды: практически в 2 раза во всем исследованном интервале концентраций.

Различные эффекты в изменении электроосмотических характеристик композитов на основе мембран МК-40 и МФ-4СК, как и в случае электропроводности, связаны с разной степенью их неоднородности. По данным эталонной контактной порометрии (рис. 3.9) и результатам изучения поверхности с помощью оптической и электронной микроскопии (рис. 3.15 и 3.16) было установлено различное место локализации полианилина: формирование однородного сплошного слоя полианилина на поверхности мембраны МФ-4СК и островной характер распределения ПАН на поверхности мембраны МК-40. ПАН образуется только на частицах ионообменной смолы, при этом микроразмерные структурные полости на стыке гелевых участков смолы и полиэтилена не перекрываются цепями полианилина, в результате чего сохраняется более высокая электроосмотическая проницаемость.

Исследование концентрационных зависимостей чисел переноса воды в гетерогенных анионообменных мембранах МА-41 и поверхностно-модифицированных композитах на их основе МА-41/ПАН (рис. 4.5) показало, что модифицирование полианином привело к небольшому увеличению чисел переноса воды через композитную мембрану. Это возрастание не превышает 10 % относительно исходной мембраны МА-41 в диапазоне концентраций от 0,1 М до 0,75 М NaCl. При дальнейшем увеличении концентрации до 3 М различия в значениях чисел переноса воды для исходной и модифицированной мембраны не выходят за пределы погрешности эксперимента. Увеличение электропроводности после поверхностного модифицирования полианилином гетерогенной анионообменной мембраны также не превышает 10% в исследуемом диапазоне концентраций (рис. 4.5 б). Это согласуется с изменением структурных характеристик, полученных методом эталонной контактной порометрии: увеличение влагосодержания композита МА-41/ПАН на 20 % по сравнению с исходной мембраной (рис. 3.11).

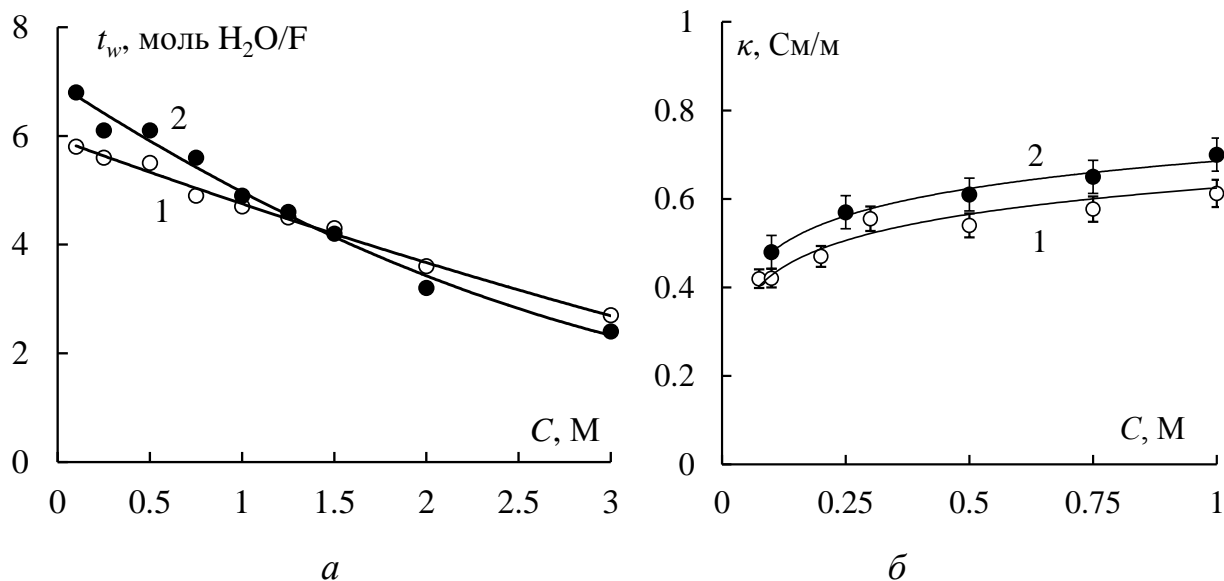


Рисунок 4.5 – Концентрационные зависимости чисел переноса воды (а) и электропроводности (б) в мембранах: 1 – МА-41; 2 – МА-41/ПАн

В главе 3 была отмечена анизотропная структура полученных поверхностно-модифицированных композитов, однако при измерении электросопротивления мембраны на переменном токе эффект асимметрии обнаружить невозможно. В то же время при определении электропроводности на постоянном токе этот эффект проявляется. Об этом свидетельствуют различные наклоны омического участка вольтамперной кривой электромембранной системы. Измерения омического участка для мембран МК-40 и МА-41, а также композитов с полианилином на их основе, проводилось в двухкамерной ячейке с платиновыми поляризуемыми электродами и подведенными к поверхности мембраны стандартными хлоридсеребряными электродами в 0.1 М растворе NaCl в условиях естественной конвекции¹². Эксперименты проводились в потенциостатическом режиме от -15 В до 15 В с шагом в 1 В (рис. 4.6).

¹² Эксперименты выполнены в ИФХЭ РАН в лаборатории тонких слоев жидкостей

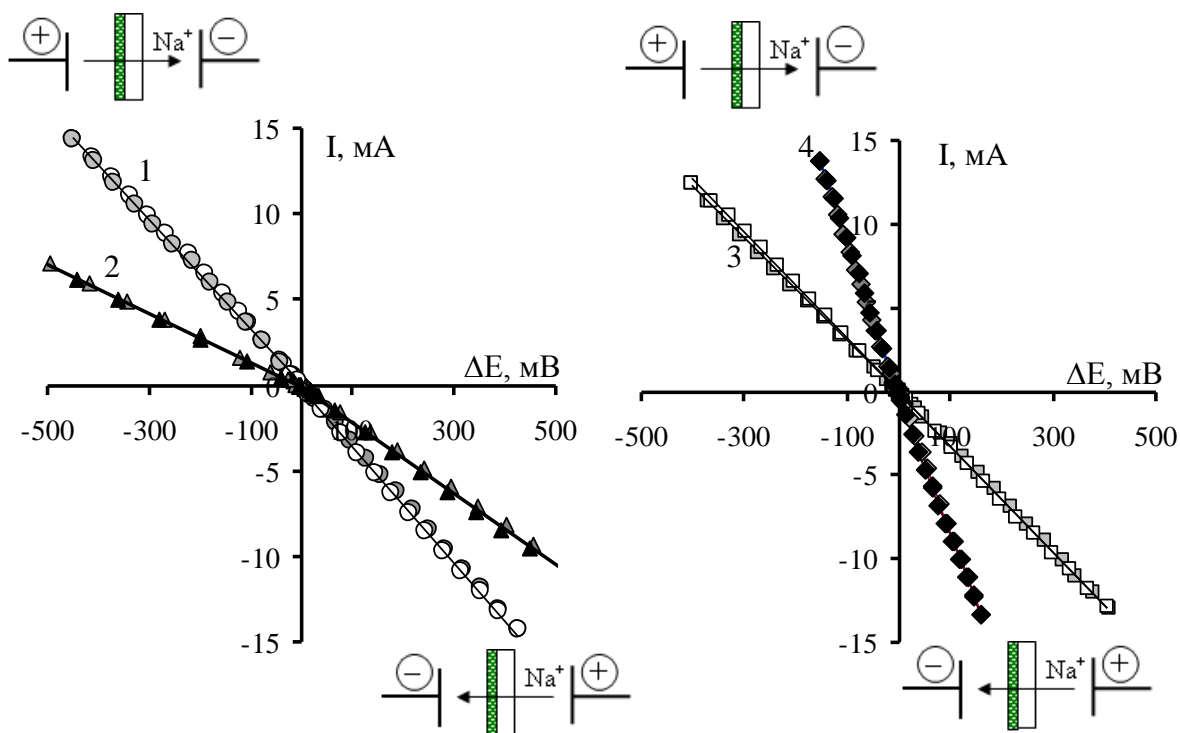


Рисунок 4.6 – Вольтамперные кривые ионообменных мембран, измеренные в 0.1 М NaCl: 1 – МК-40; 2 – МК-40/ПАн; 3 – МА-41; 4 – МА-41/ПАн

Асимметрия наклона омического участка вольтамперной кривой, характеризующего проводимость электромембранной системы, наблюдалась для поверхностно-модифицированных композитов МК-40/ПАн и МА-41/ПАн. Коэффициент асимметрии для катионообменной мембраны составляет 30 %, в то время как для анионообменной мембраны не превышает 10 %. Это связано с тем, что полианилин имеет положительно-заряженные центры азота, которые одного знака заряда с фиксированными группами анионообменной мембраны, вследствие чего асимметрия переноса противоионов при наложении постоянного внешнего поля не так существенна, как в случае катионообменной мембраны. Следует отметить, что сопротивление электромембранной системы с МК-40/ПАн выше, чем с исходной мембраной, однако для анионообменной мембраны, наоборот, сопротивление с композитной мембраной ниже, чем с исходной МА-41. Это согласуется с данными по электропроводности, полученными при измерении сопротивления исследуемых мембран на переменном токе (рис. 4.5 б и 3.21

а). При этом проводимость композита МК-40/ПАн выше в случае, когда поток противоионов встречает немодифицированная сторона, а для анионообменного композита наблюдается обратная зависимость. Эти особенности асимметрии проводящих свойств поверхностно-модифицированных композитов следует учитывать при сборке мембранного пакета для электромембранных процессов.

Таким образом, модифицирование полианилином гетерогенных катионо- и анионообменных мембран не приводит к таким существенным изменениям их электротранспортных свойств по сравнению с исходной мембраной, как это наблюдается в случае модифицирования гомогенной перфторированной мембраны. Это свидетельствует о том, что жесткая структура гетерогенных мембран, содержащая в своем составе инертный наполнитель и армирующую ткань слабо подвержена изменению транспортных свойств после химического модифицирования. Свойства гомогенных мембран (особенно расширенные после ОТП или ЭГ) напротив претерпевают существенные изменения после модифицирования, поэтому их перспективно использовать в качестве модельных систем, чувствительных к изменениям внешних факторов, для развития различных теоретических подходов.

4.3 Влияние природы электролита на числа переноса воды в композитах МФ-4СК/ПАн

Для оценки влияния природы электролита на электроосмотическую проницаемость исходной мембраны МФ-4СК и композитного образца, поверхностно-модифицированного слоем полианилина, выполнены эксперименты в растворах хлоридов лития, натрия, калия, цезия и соляной кислоты (рис. 4.7).

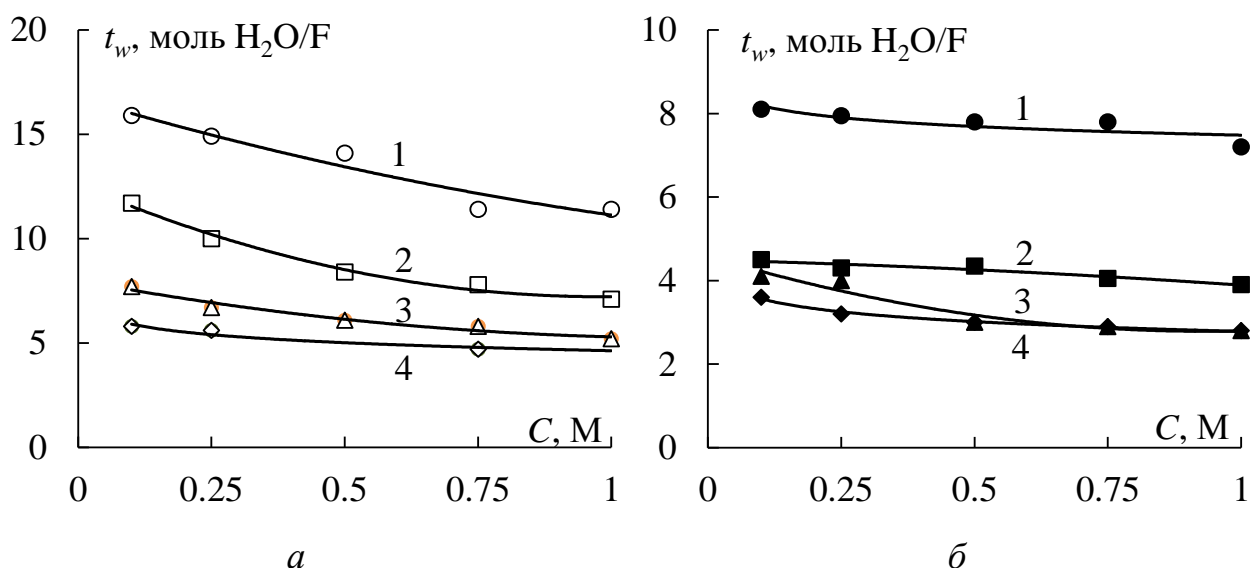


Рисунок 4.7 – Концентрационные зависимости чисел переноса воды мембраны МФ-4СК (а) и композита МФ-4СК/ПАН (б) в растворах электролитов различной природы: 1 – LiCl, 2 – NaCl, 3 – CsCl, 4 – KCl

Из представленных результатов видно, что в ряду электролитов $LiCl > NaCl > CsCl \geq KCl$ наблюдается постепенное уменьшение чисел переноса воды с противоионом во всем исследуемом диапазоне концентраций. Это можно объяснить тем, что число переноса воды в перфторированных мембранах тем больше, чем больше число гидратации ионов. Из литературных данных, представленных в таблице 4.1, известна следующую зависимость чисел гидратации для катионов щелочных металлов: $Li^+ > Na^+ > K^+ \geq Cs^+$, что подтверждает полученные нами данные. Число гидратации иона зависит от его кристаллографического радиуса: увеличение кристаллографического радиуса приводит к уменьшению гидратированного радиуса. На рисунке 4.7 также показано, что для всех растворов электролитов наблюдается уменьшение электроосмотического переноса воды в композите МФ-4СК/ПАН по сравнению с исходной мембраной примерно в 2 раза. Как было описано в разделе 4.1, это объясняется барьерным эффектом слоя полианилина к переносу воды через мембрану, в результате чего вода только ближней гидратации переносится через композиты МФ-4СК/ПАН. Таким образом, мы можем определять числа

ближней гидратации ионов из экспериментов по изучению электроосмотической проницаемости композитных мембран МФ-4СК/ПАн. Найденные числа гидратации имеют значения: $7 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 3$ для ионов $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ соответственно и представлены в последней строке таблицы 4.1 для сравнения со справочными данными.

Таблица 4.1 – Физико-химические свойства ионов щелочных металлов

Параметр	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+
Кристаллографический радиус (по Полингу), нм	0,060	0,095	0,133	0,169
Число гидратации [62]	7	3,5	1,9	
Число гидратации [73]	7	4	3	
Число гидратации, определенное в данной работе	7	4	3	3

Известно, что числа переноса воды в мембранах существенно зависят от их влагосодержания, которое меняется с ростом концентрации раствора, поэтому были выполнены исследования по определению влагосодержания исследуемых образцов в зависимости от концентрации электролита (рис. 4.8).

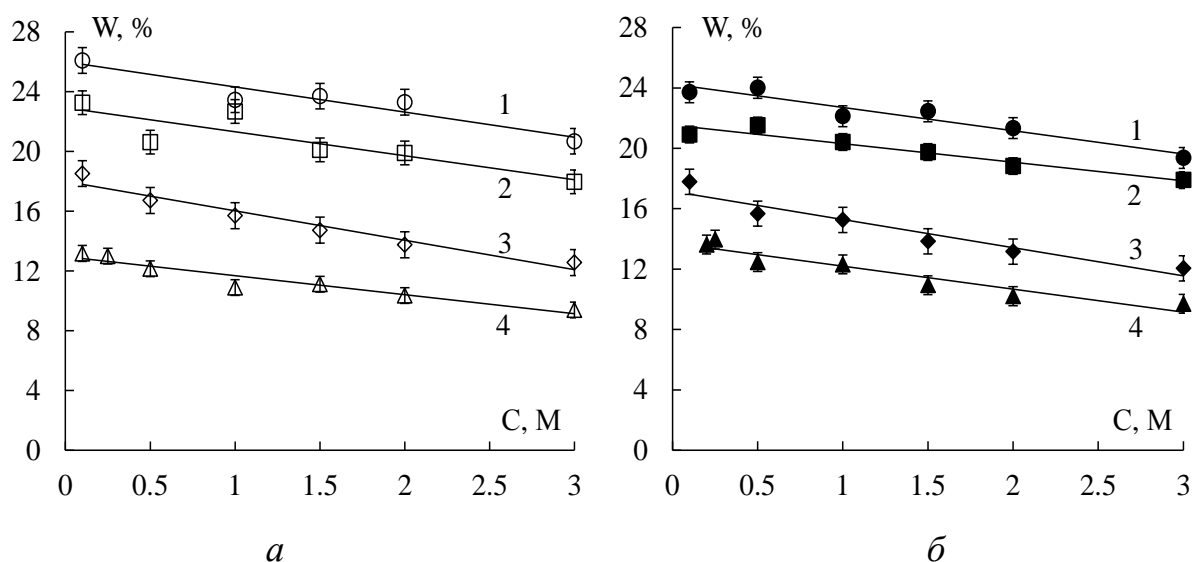


Рисунок 4.8 – Концентрационные зависимости влагосодержания мембраны

МФ-4СК (а) и композита МФ-4СК/ПАн (б) в растворах электролитов:

1 – LiCl, 2 – NaCl, 3 – KCl, 4 – CsCl

Сопоставляя данные рисунков 4.7 и 4.8 можно заметить некоторую корреляцию между уменьшением влагосодержания в ряду $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{CsCl}$ и значениями чисел переноса воды. Однако, следует отметить, что перенос воды с ионом Cs^+ совпадает, а в некоторых случаях даже превосходит перенос воды с ионом K^+ . Это может быть объяснено тем, что крупный ион цезий даже в концентрированных растворах не только переносит воду в своей гидратной оболочке, а ещё и проталкивает дополнительный объем воды перед собой. Подобный "эффект прокачивания" наблюдался нами и другими исследователями для крупных органических ионов [72, 307]. Таким образом была установлена корреляция между динамическими (числа переноса воды в мембране) и равновесными (влагосодержание) гидратными характеристиками.

Из рисунка 4.8 видно, что модифицирование мембраны МФ-4СК полианилином приводит к уменьшению влагосодержания, которое не превышает 13 % по сравнению с исходным образцом во всех растворах электролитов во всем диапазоне исследуемых концентраций. Однако более существенное влияние на влагосодержание мембран оказывает природа раствора электролита. В растворе хлорида лития влагосодержание выше на 10%, 30% и 50% чем в растворах хлоридов натрия, калия и цезия соответственно. Это связано с различием количества воды, входящей в гидратные оболочки ионов Li^+ , Na^+ , K^+ и Cs^+ .

4.4 Электроосмотическая проницаемость объемно-модифицированных мембран полианилином

Для того, чтобы выявить влияние полианилина на электроосмотическую проницаемость объемно-модифицированных мембран МФ-4СК, были выполнены эксперименты по сравнению чисел переноса воды через исходную мембрану и композиты на ее основе после 5 часов и 30 суток полимеризации анилина. На рисунке 4.9 представлены концентрационные

зависимости t_w в растворах NaCl исходной и композитных мембран МФ-4СК/ПАн.

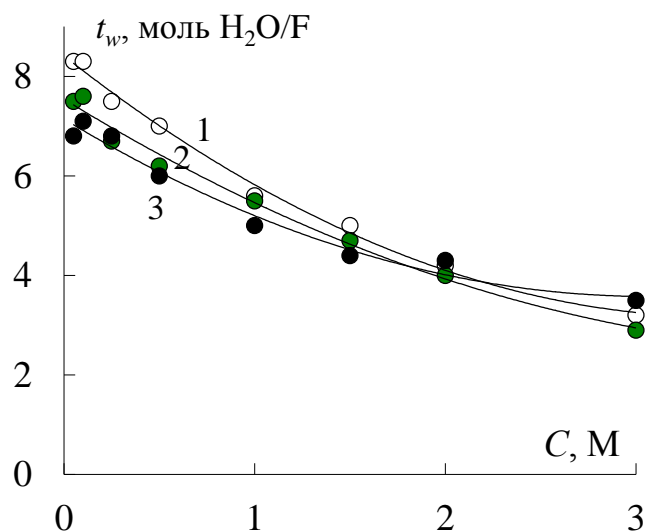


Рисунок 4.9 – Концентрационные зависимости чисел переноса воды в растворе NaCl: 1 – МФ-4СК, 2, 3 – МФ-4СК/ПАн после 5 ч и 30 сут. синтеза соответственно

Из рисунка видно, что перенос воды с ионами Na^+ через композитную мембрану незначительно уменьшается по сравнению с исходной мембраной, и различия не превышают 15%, причем увеличение времени синтеза от 5 часов до 30 суток практически не влияет на величину электроосмотической проницаемости. Таким образом, из представленных данных видно, что для объемно-модифицированных композитов, когда полианилин равномерно распределён в матрице мембраны, барьерный эффект для переноса воды с ионами не наблюдался, в отличие от поверхностно-модифицированных образцов (рис. 4.1 и 4.7). Это ещё раз подтверждает тот факт, что ключевое значение для задержки воды имеет морфология слоя полианилина на поверхности мембраны. Также существенные различия наблюдаются и в проводящих свойствах объемно- (рис. 4.10) и поверхностно-модифицированных композитах МФ-4СК/ПАн (рис. 3.21 б). В отличие от поверхностно-модифицированных композитов МФ-4СК/ПАн (рис. 3.21 б), объемное модифицирование полианилином не приводит к такому

существенному уменьшению электропроводности: после 5ч полимеризации композит сохраняет высокую ионную проводимость, сравнимую с базовой мембраной МФ-4СК во всем диапазоне концентраций растворов NaCl и HCl (рис. 4.10). Увеличение времени синтеза композита МФ-4СК/ПАн до 30 суток сопровождается снижением электропроводности только в 3 раза как в растворе NaCl, так и в HCl. В то же время поверхностное модифицирование снижает эту характеристику в 4 раза даже при модифицировании в течение 2 часов.

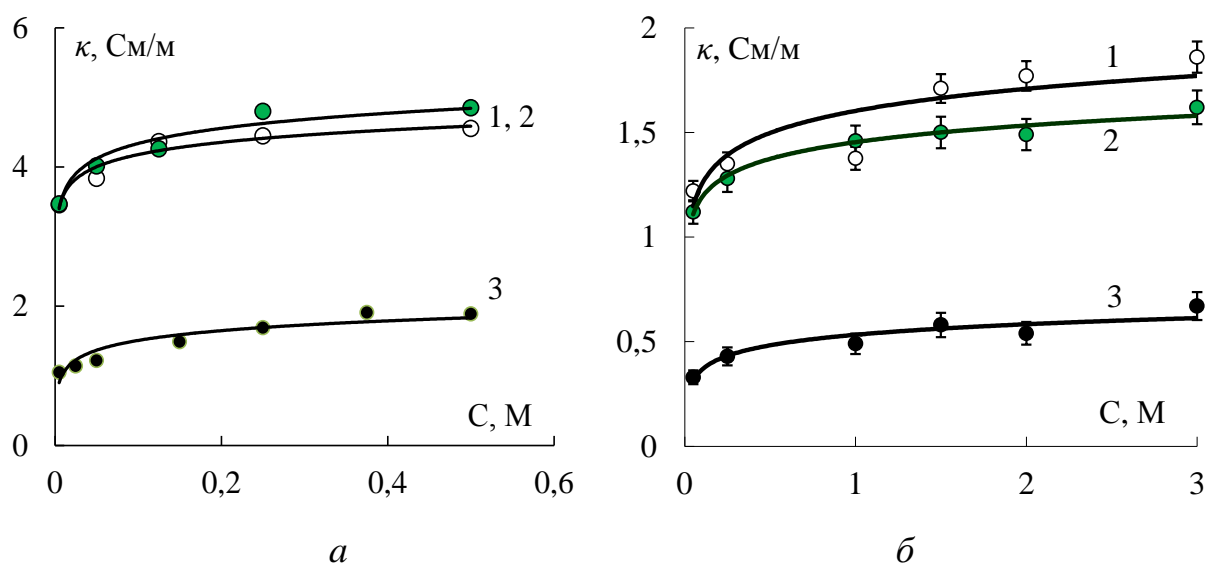


Рисунок 4.10 – Концентрационные зависимости электропроводности мембран в растворе NaCl (а) и HCl (б): 1 – МФ-4СК, 2, 3 – МФ-4СК/ПАн после 5 ч и 30 сут. полимеризации анилина соответственно

Следует отметить, что проводимость мембран в растворе соляной кислоты выше, чем в растворе хлорида натрия примерно в 3 раза (рис. 4.10). Это связано с особым – эстафетным механизмом переноса протона в растворах кислот (механизм Гротгуса). Именно этот механизм объясняет аномально высокую подвижность протона в растворах электролита по сравнению с другими ионами, которые перемещаются по миграционному механизму. Однако, если в водных растворах отношение подвижности протона к иону натрия составляет $u_{H^+} / u_{Na^+} = 7$, то в фазе мембраны наблюдается значительное снижение этого отношения, которое составляет

примерно 3. Это свидетельствует о том, что доля протонов, переносимая по эстафетному механизму, в мембране меньше, чем в растворе.

4.5 Особенности переноса воды с протоном в композитных мембранах МФ-4СК/ПАн

Особый интерес представляет исследование электроосмотической проницаемости композитных мембран в растворах кислоты, потому что применение нанокompозитных мембран на перфторированной матрице в различных электрохимических системах связано с их высокой устойчивостью к работе в агрессивных средах (кислотах) и высокой селективностью к переносу протона. Исследование механизмов переноса протона, а также переноса воды с протоном является фундаментальным вопросом и привлекает внимание многих исследователей. В научной литературе широко известно, что протон переносится по эстафетному механизму (или механизму Гротгуса) что обеспечивает высокую электропроводность мембран в протонной форме. Однако, если бы перенос протона осуществлялся только по эстафетному механизму, то вода бы не переносилась вместе с протоном и в эксперименте по изучению электроосмотической проницаемости мембран объемным методом в растворе соляной кислоты не наблюдалось бы изменений объёмов электролита в измерительных капиллярах.

На рисунке 4.11 представлены зависимости чисел переноса воды, измеренные в растворах HCl для исследуемых мембран. Из рисунка видно, что введение полианилина в мембрану МФ-4СК не приводит к существенным изменениям числа переноса воды. Из сравнения чисел переноса воды в растворах HCl (рис. 4.11) и NaCl (рис 4.9), следует, что t_w в растворах HCl в 3-4 раза ниже, чем в растворах NaCl. Поскольку протон в ионных проводниках движется преимущественно по эстафетному механизму, то электротранспорт воды вместе с ним через мембрану не сильно зависит от

концентрации. В исследуемом интервале концентраций HCl число переноса воды с протоном изменяется от 3,3 до 2 моль H₂O/ моль H⁺ как для исходной, так и для композитной мембраны. Это означает, что протон переносится в виде гидратного комплекса [H₇O₃⁺] = [H⁺×3(H₂O)], а предельное значение t_w в концентрированных растворах соответствует электротранспорту комплекса [H₅O₂⁺] = [H⁺×2(H₂O)] (рис. 4.11).

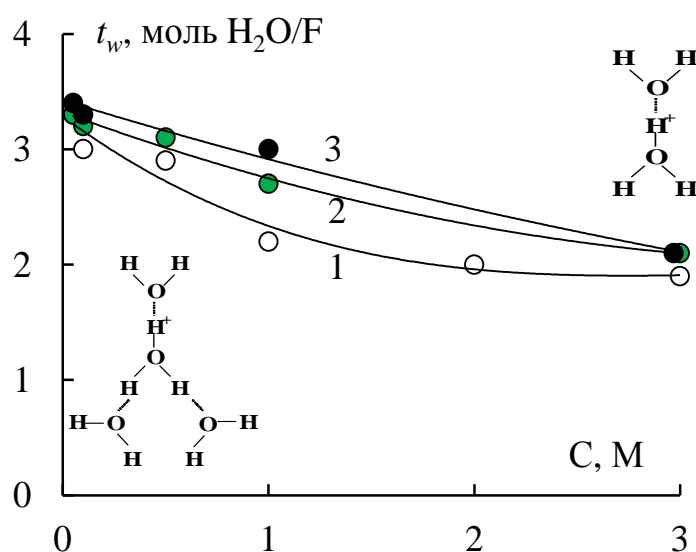


Рисунок 4.11 – Концентрационные зависимости чисел переноса воды для исследуемых мембран в растворах HCl: 1 – МФ-4СК, 2, 3 – МФ-4СК/ПАн после 5 ч и 30 сут. синтеза соответственно

Таким образом, при исследовании электроосмотических явлений проявляется механизм переноса протонов вместе с водой, достаточно прочно связанной в гидрониевых комплексах. Этот механизм можно назвать миграционным (или экипажным), и он подобен электропереносу воды с ионами металлов в солевых растворах. В работе [214] рассмотрен механизм движения протонов с учётом образования гидрониевых структур в виде комплексов [H₅O₂⁺] (ион Цунделя) и [H₉O₄⁺] (ион Эйгена). Приводятся экспериментальные доказательства существования этих структур [214], а также расчёты изменений энтальпий активаций транспортных процессов, в которых преобладает разрушение и формирование водородных связей в

таких структурах. Протон является центром этих двух заряженных комплексов, что позволяет перемещаться протону практически безбарьерным путём, а процессы разрушения и образования водородных связей происходят в слабосвязанных внешних частях этих комплексов. Методами ЯМР показано [149], что менее стабильным является ион Эйгена $[H_9O_4^+]$ по сравнению с ионом Цунделя $[H_5O_2^+]$. При исследовании состояния и подвижности воды в мембране МФ-4СК методом ЯМР-спектроскопии в растворах HCl, установлена высокая прочность протон-гидратного комплекса $[H_5O_2^+]$, который сохраняет свою структуру даже после сушки под вакуумом. Таким образом, электроосмотические эксперименты подтверждают существование и устойчивую структуру вышеуказанных гидратных комплексов внутри мембраны. Следует отметить, что в составе комплексного иона Эйгена $[H^+ \times 4(H_2O)]$ электроперенос воды наблюдается для МФ-4СК, расширенной на стадии синтеза этиленгликолем или после ОТП, т.е. при возрастании общей гидрофильности мембраны (рис 4.12).

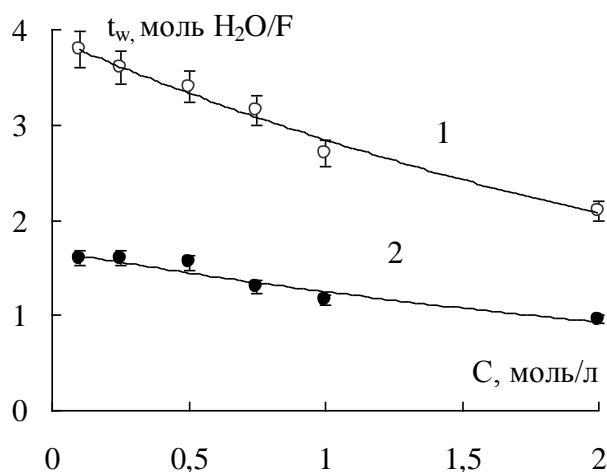


Рисунок 4.12 – Концентрационные зависимости чисел переноса воды в растворах соляной кислоты: 1 –МФ-4СК п.29 ОТП; 2 – МФ-4СК/ПАн экспрессный синтез

Для композитных мембран, поверхностно-модифицированных полианилином наблюдается снижение чисел переноса воды с протоном в 2 раза по сравнению с исходной мембраной, как и в случае раствора хлорида

натрия (рис. 4.3). Таким образом, можно сделать вывод, что барьерный слой полианилина проявляет себя и для переноса воды в составе гидрониевых структур, в результате чего в концентрированных растворах t_w достигает своего минимального значения и вода переносится только в составе иона гидроксония $[H_3O^+]$.

Для того, чтобы выявить долю переноса воды с протоном при наложении внешнего электрического поля от ее равновесного содержания, были рассчитаны безразмерные коэффициенты Шпиглера (t_w/n_m). На рисунке 4.13 представлены зависимости коэффициентов t_w/n_m от концентрации раствора HCl. Из представленных данных видно, что для исследованных мембран доля воды, переносимой в составе гидрониевых комплексов, составляет 15-30%. Эти результаты указывают на существование двух механизмов движения протонов через мембрану в электрическом поле. Большая часть протонов переносится в мембране по эстафетному механизму, что приводит к высоким значениям электропроводности протонных форм ионообменных мембран. Однако исследование электроосмотической проницаемости мембран позволяет обнаружить и другой механизм переноса протонов – миграционный, и оценить его вклад в общий перенос протона. Полученные результаты представлены на рисунке 4.14.

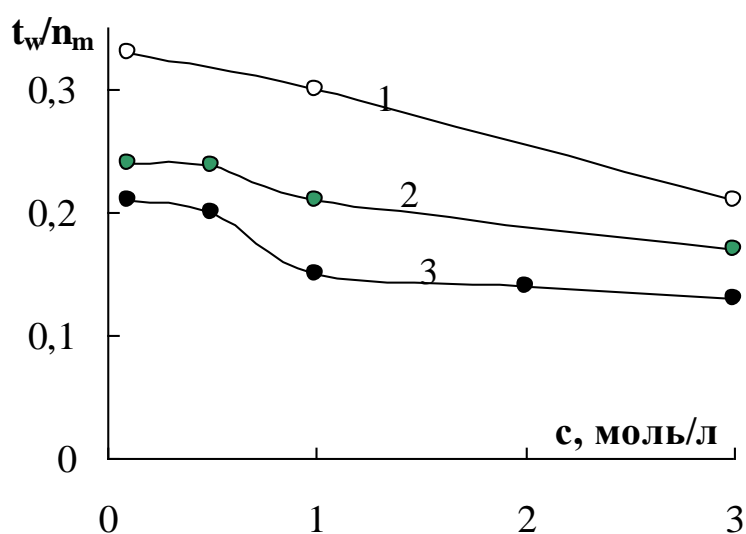


Рисунок 4.13 – Концентрационные зависимости коэффициентов t_w/n_m для мембран в растворах HCl: 1 – МФ-4СК, 2, 3 – МФ-4СК/ПАН после 5 ч и 30 сут. синтеза соответственно

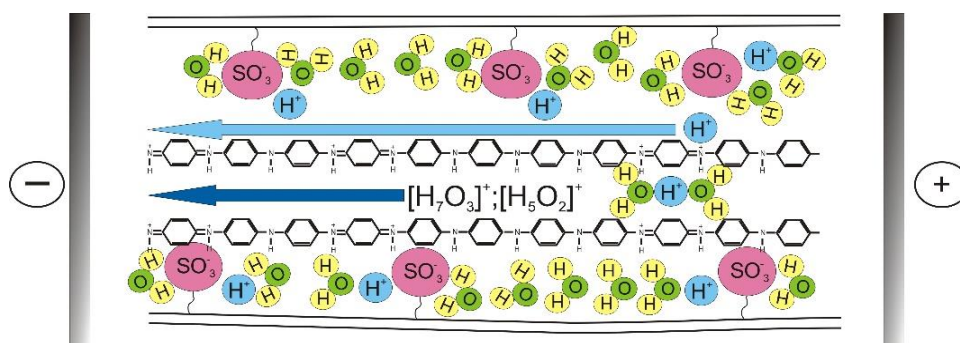


Рисунок 4.14 – Схематическое изображение механизма Гротгуса и миграционного механизма переноса протона через композитную мембрану (верхняя стрелка обозначает вклад эстафетного механизма, нижняя – миграционного механизма в общий перенос протона)

Результаты данной работы позволяют выявить особенности переноса воды с протоном в перфторированных мембранах. Было установлено, что как в базовой, так и в композитной мембране электроосмотический перенос с протоном в растворах соляной кислоты происходит в составе гидрониевых комплексов: в концентрированных растворах в составе димерного комплексного иона или иона гидроксония $[H^{+} \times 1-2(H_2O)]$, а в разбавленных растворах в виде комплекса $[H^{+} \times 3-4(H_2O)]$. Таким образом, из экспериментов по электроосмотической проницаемости мембран установлен вклад миграционного механизма переноса протона в общий перенос протона, который составляет 15 - 30%.

4.6 Электроосмотическая проницаемость гибридных мембран МФ-4СК, модифицированных оксидом кремния и галлуазитом

В главе 3 было показано, что транспортные свойства ионообменных мембран существенно зависят от их структурных характеристик. Представляло интерес выявить связь между изменениями структурных характеристик модифицированных мембран и их электроосмотической

проницаемостью. С этой целью были исследованы перфторированные мембраны МФ-4СК и Нафион, имеющие близкие структурные и транспортные свойства, и гибридные мембраны на их основе, модифицированные оксидом кремния в различных условиях (условия модифицирования описаны в главе 3.3.2). На рисунке 4.15 *а* представлены кривые распределения воды по энергиям связи и радиусам пор в исследуемых мембранах, а для сравнения представлены концентрационные зависимости чисел переноса воды в растворе NaCl (рис. 4.15 *б*).

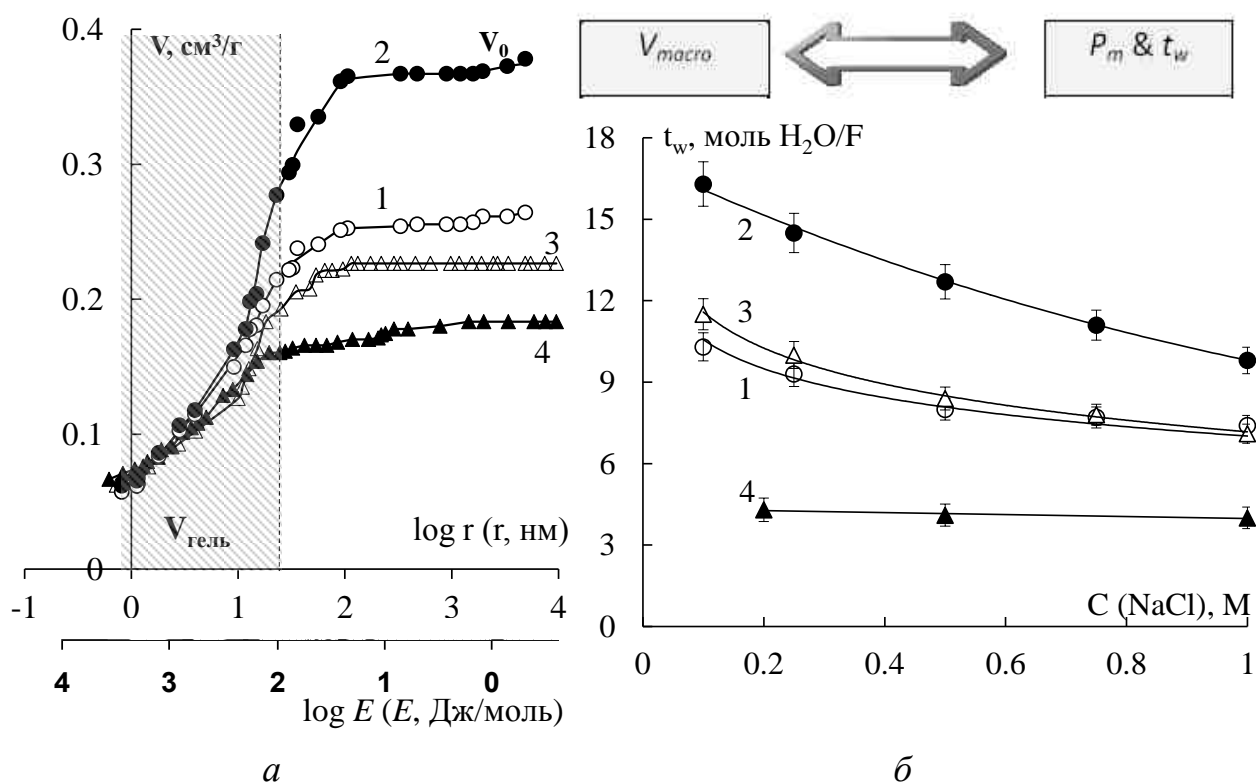


Рисунок 4.15 – Кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор (*а*) и концентрационные зависимости чисел переноса воды (*б*) в мембранах Нафион (1), Нафион/SiO₂ (2), МФ-4СК (3), МФ-4СК/SiO₂ (4)

Анализ полученных порометрических кривых показал, что модифицирование перфторированной мембраны оксидом кремния в различных условиях позволяет как повышать, так и понижать влагосодержание мембраны. Дополнительная термическая обработка на

стадии синтеза приводит к дегидратации мембраны и уменьшению максимального влагосодержания примерно на 50 % и удельной площади внутренней поверхности на 20%, что сопровождается снижением проводимости мембраны в 5 раз (табл. 4.2) и чисел переноса воды в 2 раза (рис. 4.15 б).

Таблица 4.2 – Физико-химические, структурные и транспортные характеристики исследуемых мембран

Мембрана	V_0 , см ³ /Г _{сух}	Q , ммоль/Г _н	n_m , моль H ₂ O/ моль SO ₃ ⁻	S , м ² /Г	$\frac{V_{micro}}{V_0}$	$\frac{V_{macro}}{V_{sw.m}}$	κ^* , См/м	t_w^* , моль H ₂ O/F
МФ-4СК	0.23	0.65	16.2	246	0,85	0,08	0.81	10.0
МФ-4СК/SiO ₂	0.18	0.61	13.7	194	0,88	0,03	0.14	4.3
Нафион	0.26	0.69	16.1	206	0.82	0.06	0.76	9.5
Нафион/SiO ₂	0.37	0.63	23.5	223	0.74	0.10	1.24	15.0

*электропроводность мембран (κ) и числа переноса воды (t_w) в 0.2 М NaCl

В то же время при модифицировании мембраны без термической обработки образуется гидратированный оксид кремния, который способствует увеличению максимального влагосодержания (V_0) на 30 %, при этом модифицирование приводит в основном к росту объема мезопор с эффективным радиусом в диапазоне 10-100 нм, однако микроструктура мембраны в диапазоне до 10 нм не изменяется. Такие изменения в структуре модифицированной мембране оказывают влияние на ее электротранспортные свойства. Проводимость Нафион/SiO₂ увеличивается на 40% по сравнению с исходной мембраной [240]. Для исходных и модифицированных гидратированным оксидом кремния мембран Нафион была изучена их электропроводность (рис. 4.16) и электроосмотическая проницаемость (рис. 4.17) в широком интервале концентраций растворов NaCl и HCl.

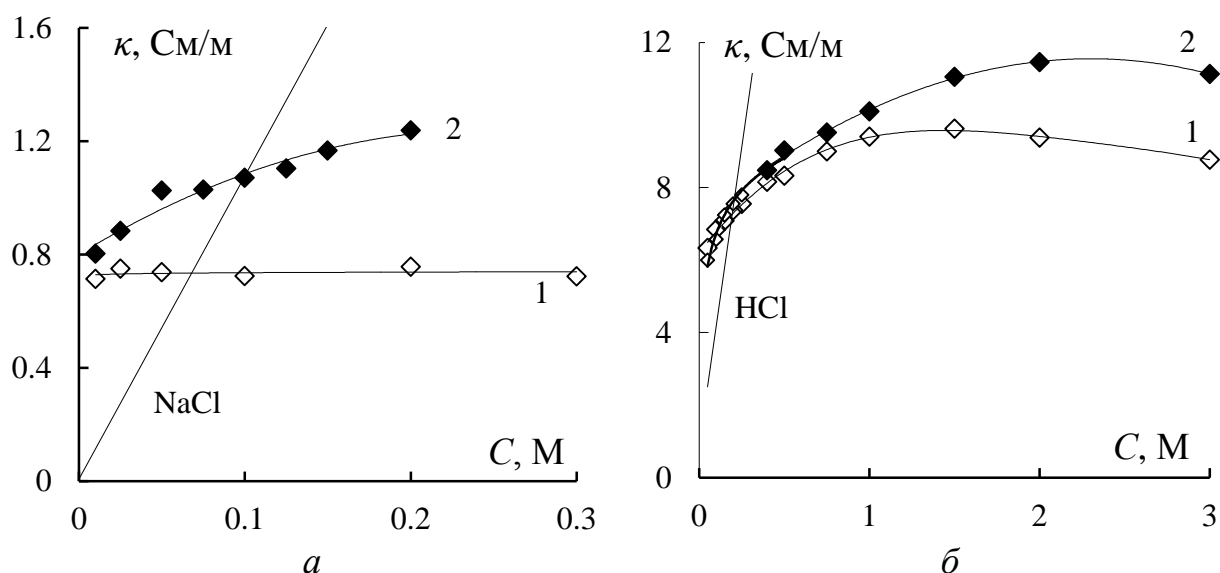


Рисунок 4.16 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворах NaCl (а) и HCl (б): 1 – Нафiон, 2 – Нафiон/SiO₂

Увеличение удельной электропроводности модифицированных образцов по сравнению с базовой мембраной во всем исследованном диапазоне концентраций независимо от природы электролита является следствием увеличения общего влагосодержания и доли макропор после модифицирования. Как и следовало ожидать, электропроводность исходной и модифицированной мембран в растворе HCl существенно выше, чем в NaCl, из-за эстафетного механизма переноса протона. Исследование чисел переноса воды в мембране Нафiон и Нафiон/SiO₂ в растворах NaCl и HCl показало, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов исследуемых электролитов (до 1 М) электроосмотический перенос воды в мембране Нафiон/SiO₂ выше на 30 – 50%, что связано с большей ее влагоемкостью и объемом макропор. В области концентрированных растворов (3 М) наблюдается уменьшение электроосмотической проницаемости как исходной, так и модифицированной мембраны, при этом числа переноса воды достигают практически одинакового значения.

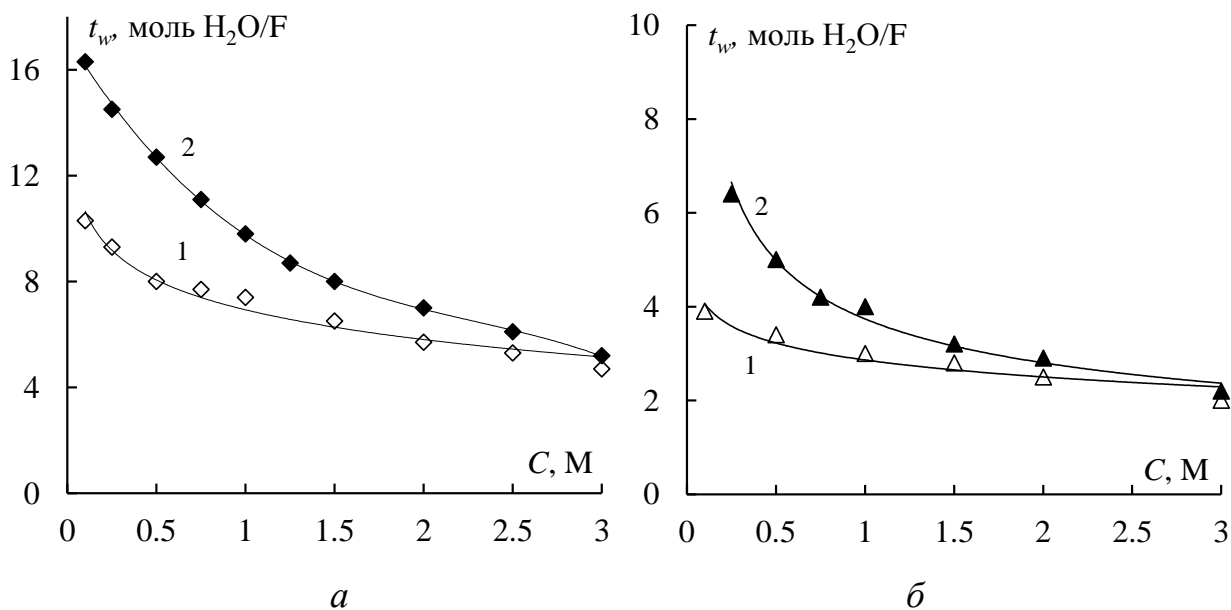


Рисунок 4.17 – Концентрационная зависимость чисел переноса воды в растворах NaCl (а) и HCl (б): 1 – Нафион, 2 – Нафион/SiO₂

Следует отметить, что зависимость чисел переноса воды в растворе соляной кислоте для мембраны Нафион (ОТП) (рис. 4.17 б) совпадает с данными для МФ-4СК (ОТП) (рис. 4.12) и, следовательно, протон переносится вместе с водой в составе гидрониевых структур $[H_9O_4^+]$ и $[H_5O_2^+]$. Однако введение гидратированного оксида кремния приводит к расширению структуры перфторированной мембраны, что вызывает аномально высокий электроосмотический перенос воды с протоном. По-видимому, в такой расширенной гибридной мембране большой объем воды переносится за счет ее вовлечения в перенос с гидратированными ионами.

В данной работе также было изучено влияние другого неорганического модификатора - нанотрубок галлуазита на свойства поливной мембраны МФ-4СК. С этой целью были получены концентрационные зависимости электроосмотической проницаемости и удельной электропроводности исходной и гибридных мембран в растворах соляной кислоты (рис. 4.18). Введение нанотрубок галлуазита приводит к уменьшению электроосмотической проницаемости гибридных мембран примерно на 30 %, что согласуется с данными по уменьшению общего влагосодержания и

объема макропор, полученных методом эталонной контактной порометрии (рис. 3.37).

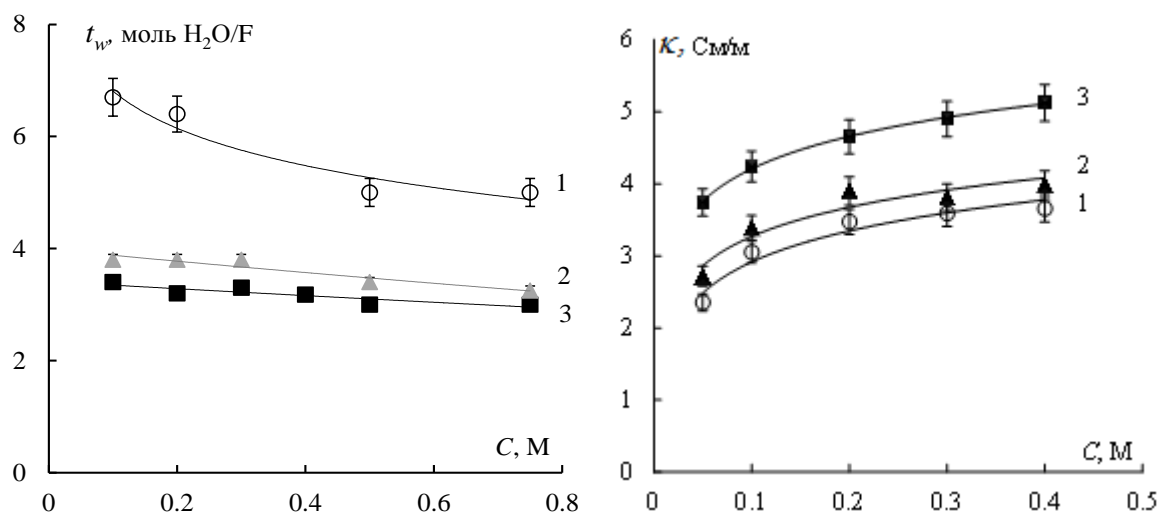


Рисунок 4.18 – Концентрационные зависимости чисел переноса воды (а) и электропроводности (б) для исследуемых мембран в растворах соляной кислоты: 1 – МФ-4СК; 2 – МФ-4СК+2%Налл+Fe; 3 – МФ-4СК+2%Налл+Pt

Таким образом, в данной работе установлена связь между характеристиками пористой структуры, полученными методом эталонной контактной порометрии, и электроосмотическими свойствами модифицированных перфторированных мембран. Это открывает возможность использовать порометрическую кривую для прогнозирования транспортных свойств модифицированных мембран.

4.7 Оценка селективности ионообменных мембран и ее взаимосвязь с числами переноса воды

Электроосмотическая проницаемость оказывает существенное влияние на селективность ионообменных мембран, которая является одной из важнейших характеристик, определяющих эффективность процессов электромембранного разделения и концентрирования. Для количественной

характеристики селективности используют числа переноса ионов в мембране, которые, как и в классической электрохимии, представляют собой долю тока, переносимого ионами данного сорта в условиях отсутствия градиента концентрации, и поэтому называются электромиграционными или «истинными». Экспериментальное определение истинных чисел переноса сопряжено со значительными экспериментальными трудностями. В связи с этим для их оценки применяют различные теоретические подходы, открывающие возможность расчета чисел переноса ионов в ионообменных мембранах на основании таких свойств как электропроводность, диффузионная и электроосмотическая проницаемость. Схематически способы оценки селективности ионообменных мембран изображены на рисунке 4.19.

Наиболее известным является расчет истинных чисел переноса противоиона из экспериментальных значений чисел переноса воды (t_w) и кажущихся чисел переноса противоионов (t_{+app}) с использованием *уравнения Скачарда* (уравнение 1.12). Другой подход, предложенный Н.П. Гнусиным [33], устанавливает связь между истинным числом переноса противоиона $t_+^*(C)$ и *феноменологическими электродиффузионными коэффициентами* противоионов $L_+^*(C)$ и коионов $L_-^*(C)$ (уравнение 1.18), которые рассчитываются на основе концентрационных зависимостей электропроводности и диффузионной проницаемости ионообменных мембран. Способ расчета чисел переноса ионов с помощью феноменологических электродиффузионных коэффициентов использовался и прежде в работах [14, 135] при оценке селективности сульфокатионитовых мембран на основе полистирольной и перфторированной матрицы, новых типов ионообменных мембран на основе полисульфона и полиэфирэфиркетона. Однако для оценки чисел переноса ионов в модифицированных мембранах данный способ расчета не использовался.

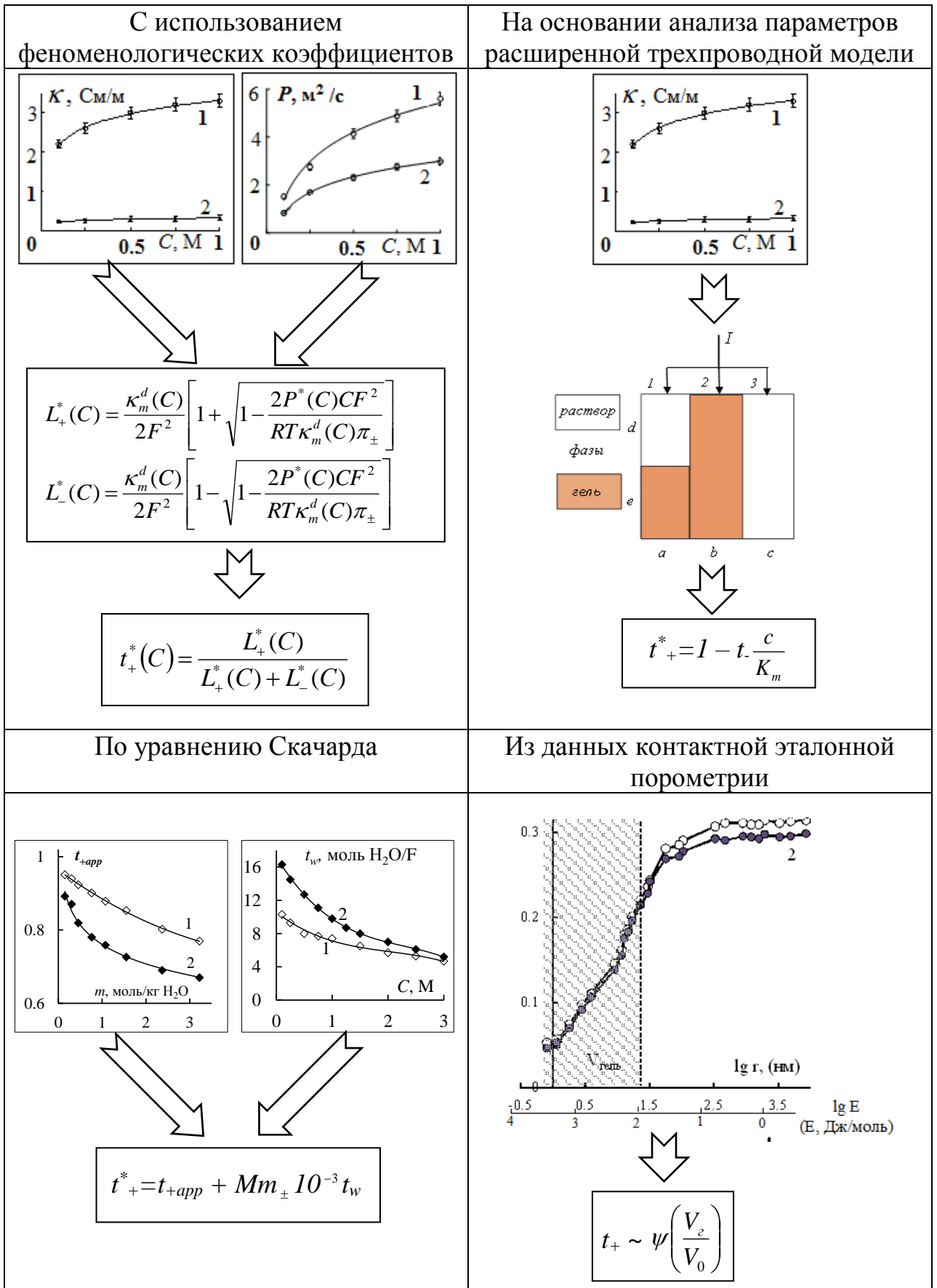


Рисунок 4.19 – Схематическое изображение способов оценки селективности ионообменных мембран

Возможность теоретической оценки истинных чисел переноса ионов (t_{+}^{*}) открывает также применение *расширенной трехпроводной модели электропроводности* ионообменных материалов [30, 35, 38, 45, 46], в соответствие с которой ток через набухшую ионообменную мембрану протекает по трем параллельным каналам (рис.4.19): последовательно через гель и раствор (1), только через гель (2) и только через раствор (3). Доли тока, проходящего через эти каналы, характеризуются параметрами a , b и c , параметры d и e отражают доли раствора (d) и геля (e) в канале смешанной проводимости (1). Все параметры находятся из концентрационной зависимости электропроводности мембраны [1].

Предполагая, что перенос коионов, снижающий селективность мембраны, может осуществляться только по каналу, заполненному равновесным раствором (параметр c), для расчета истинного числа переноса используется уравнение

$$t_{+}^{*} = 1 - t_{-} \frac{c}{K_m}, \quad (4.1)$$

где t_{-} – число переноса коионов в растворе, K_m – относительная электропроводность мембраны, которая рассчитывается как отношение электропроводности мембраны (κ_m) к электропроводности раствора (κ) в соответствующей концентрации.

Оценить селективность мембраны можно также с помощью *порометрической кривой*, полученной методом эталонной контактной порометрии, используя представления о существовании свободной и связанной воды в структуре мембраны. Критерием ионной селективности мембраны в данном случае является доля гелевых пор в общем объеме пор мембраны ($V_{\text{гель}}/V_0$). Данный способ не позволяет рассчитать значения истинных чисел переноса ионов, однако может быть использован для качественной оценки влияния модифицирования на селективность мембраны.

В задачу данной работы входило изучение возможности использовать все четыре описанных выше способа для оценки селективности ионообменных мембран, модифицированных компонентами органической и неорганической природы.

4.7.1 Селективность мембраны Нафион, модифицированной гидратированным оксидом кремния

Селективность мембраны Нафион, модифицированной гидратированным оксидом кремния, изучалась в растворах хлорида натрия и соляной кислоты. Необходимость изучения физико-химических и транспортных характеристик этих мембран в растворах кислоты обусловлена тем, что эти материалы наиболее перспективны для использования в качестве протонпроводящих мембран в топливных элементах. В то же время исследование поведения этих материалов в растворах хлорида натрия позволяет сопоставить полученные результаты с данными многочисленных литературных источников, в которых раствор хлорида натрия используется в качестве стандартного, поскольку NaCl составляет минеральную основу природных вод и физиологических растворов.

Физико-химические характеристики исходной и модифицированных мембран в растворах хлорида натрия и соляной кислоты представлены в таблице 4.3. Как видно из таблицы, введение в исходную мембрану Нафион гидратированного оксида кремния приводит к увеличению влагосодержания образца как в растворе NaCl, так и в растворе HCl. Это обусловлено наличием гидрофильного компонента в порах мембраны, что приводит к раздвижению цепей полимерной матрицы, инициируя появление дополнительного пространства для удержания воды. Такое увеличение влагосодержания совпадает с увеличением максимального влагосодержания из данных, полученных независимым методом эталонной контактной порометрии (рис. 4.15)

Таблица 4.3 – Физико-химические характеристики исходной и модифицированной мембран в 0,1 М растворах NaCl и HCl

Мембрана	l , мкм	ρ , г/см ³	Q , ммоль/г _{наб}	W , г H ₂ O/г _{наб}
Нафион (Na ⁺ -форма)	145	1,76	0,69	0,19
Нафион/SiO ₂ (Na ⁺ -форма)	150	1,60	0,63	0,26
Нафион (H ⁺ -форма)	145	1,67	0,69	0,21
Нафион/SiO ₂ (H ⁺ -форма)	150	1,65	0,63	0,25

Для оценки влияния модифицирования SiO₂ на селективность мембраны были экспериментально получены концентрационные зависимости чисел переноса противоионов потенциометрическим методом (рис. 4.21). Как видно из рисунка, независимо от природы электролита наблюдается снижение кажущихся чисел переноса, что связано с увеличением влагоемкости мембраны Нафион после введения гидратированного оксида кремния. Сопоставление концентрационных зависимостей чисел переноса противоионов в растворах NaCl и HCl для исходной и модифицированной мембран показало, что селективность в растворе хлорида натрия ниже, чем в растворе соляной кислоты во всем исследованном диапазоне концентраций. В разбавленных растворах соляной кислоты обе исследованные мембраны обладают высокой селективностью: кажущиеся числа переноса близки к 0,99. С увеличением концентрации равновесного раствора происходит постепенное снижение селективности. Минимальное значение числа переноса наблюдается для обеих мембран в условиях, когда концентрации растворов по обе стороны мембраны были равны 2 М и 4 М (среднее арифметическое молярности растворов HCl по обе стороны мембраны равно 3,22 моль/кг H₂O) и составляет 0,80 для исходной мембраны и 0,76 для модифицированного образца. В то же время

числа переноса ионов Na^+ в этих же условиях составляют 0,77 и 0,67 для исходного и модифицированного образца соответственно.

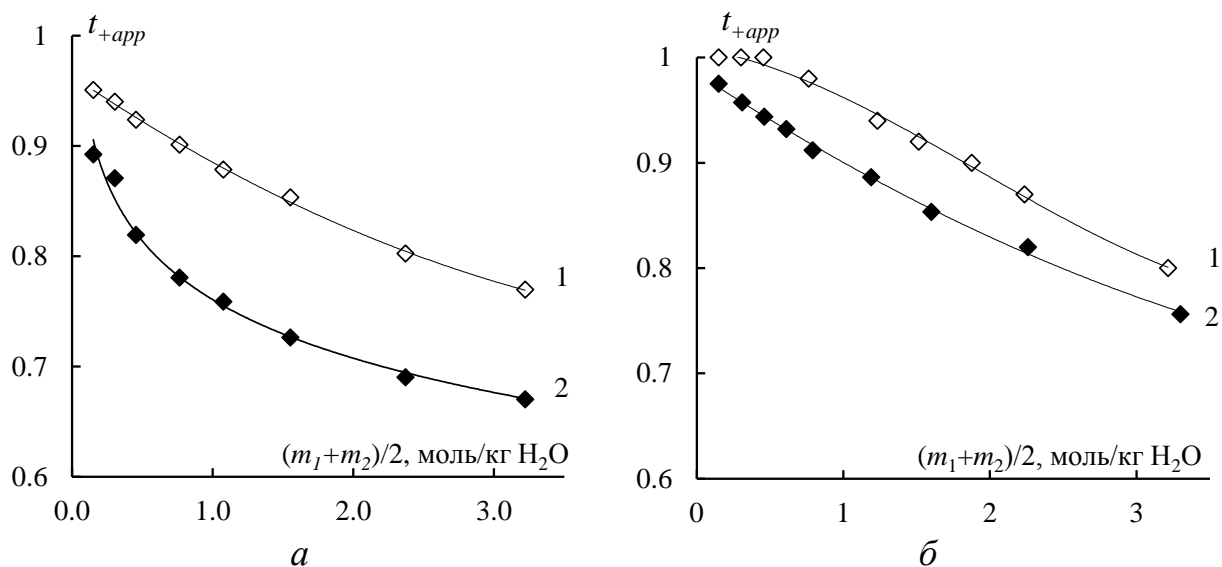


Рисунок 4.21 – Зависимость кажущихся чисел переноса противоиона от среднего арифметического моляльности растворов NaCl (а) и HCl (б) по обе стороны мембраны: 1 – Нафион, 2 – Нафион/SiO₂

Для расчета истинных чисел переноса противоионов по уравнению Скачарда для исходной и модифицированной мембраны Нафион были использованы значения потенциометрических чисел переноса противоионов (рис. 4.21) и чисел переноса воды (рис. 4.17) в растворах NaCl и HCl. Учет электроосмотического переноса при определении истинных чисел переноса показал, что, несмотря на снижение кажущихся чисел переноса, селективность модифицированных мембран остается достаточно высокой, в том числе в концентрированных растворах NaCl и HCl (рис. 4.22). При этом селективность как исходной, так и модифицированной мембраны, выше в протонной форме, чем в натриевой.

Представляло интерес выявить изменения, происходящие в структуре транспортных каналов исходного полимера при введении в него гидратированного оксида кремния, на основе анализа параметров расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменной мембраны. Для их расчета были использованы концентрационные

зависимости удельной электропроводности исходных и модифицированных мембран Нафион в растворах NaCl и HCl (рис. 4.16). Найденные значения параметров a , b , c , d , e , характеризующих доли тока, протекающего через различные структурные фрагменты мембраны, приведены в таблице 4.4. Здесь же представлен параметр $(1 - f)$ характеризующий объемную долю межгелевого раствора в мембране.

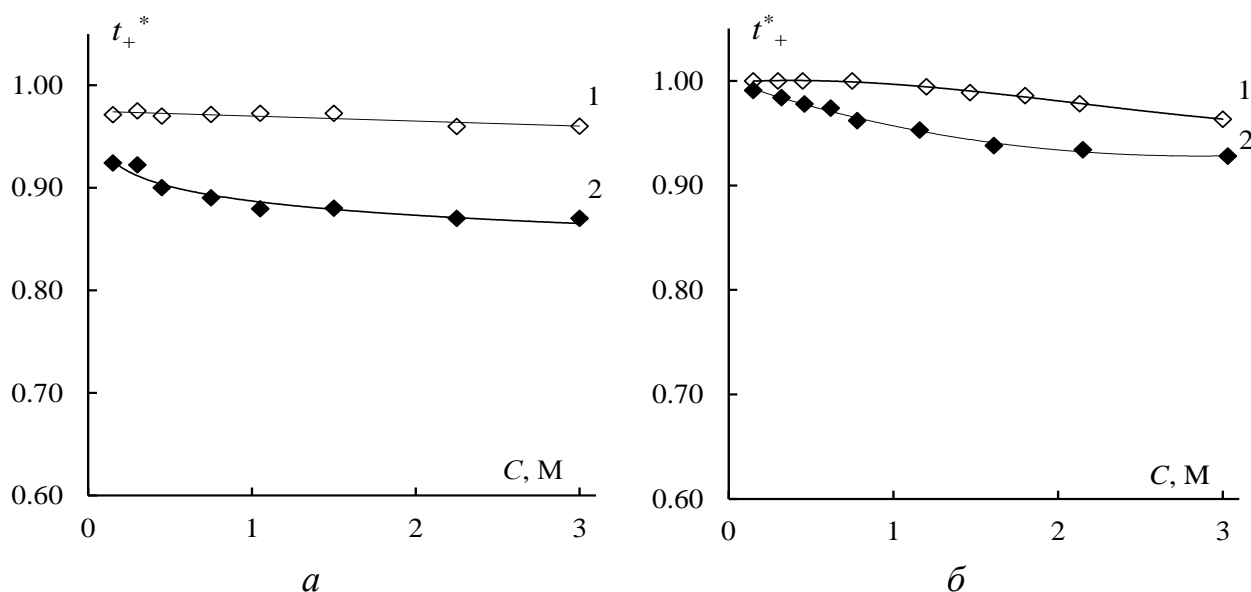


Рисунок 4.22 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса противоионов, рассчитанных по уравнению Скачарда, для мембран в растворах NaCl (*a*) и HCl (*б*): 1 – Нафион, 2 – Нафион/SiO₂

Таблица 4.4 – Параметры расширенной трехпроводной модели проводимости для исходной и модифицированной мембраны Нафион в растворах NaCl и HCl

Раствор	Мембрана	a	b	c	d	e	$(1-f)$
NaCl	Нафион	$8 \cdot 10^{-6}$	0,999	0	0,873	0,127	0,005
	Нафион/SiO ₂	0,33	0,665	0,005	0,41	0,59	0,14
HCl	Нафион	0,307	0,686	0,007	0,432	0,568	0,14
	Нафион/SiO ₂	0,520	0,475	0,005	0,376	0,624	0,20

Из анализа геометрических параметров модели следует, что основная доля тока в исходной мембране Нафион как в растворе NaCl, так и в растворе HCl протекает через фазу геля (параметр b), в то время как доля тока,

протекающего только по раствору (параметр c), ничтожно мала. Модифицирование мембраны Нафион гидратированным оксидом кремния приводит к некоторому перераспределению долей тока. Так, уменьшается перенос тока по каналу чистого геля (параметр b), однако увеличивается перенос тока по каналу со смешанной проводимостью. Как видно из таблицы 4.4, происходит увеличение доли межгелевого раствора ($1 - f$) после синтеза гидратированного SiO_2 в перфторированной мембране, что согласуется с возрастанием влагосодержания гибридной мембраны (табл. 4.3). Однако доля тока, переносимого через фазу раствора (параметр c) не возрастает. Поэтому модифицирование гидратированным оксидом кремния не должно существенно уменьшить селективность мембраны Нафион. Анализ истинных чисел переноса противоионов (рис. 4.23) свидетельствуют о том, что в разбавленных растворах HCl до 0,5 М оба способа расчета истинных чисел переноса (как по уравнению Скачарда, так и рассчитанных из данных расширенной трехпроводной модели) дают совпадающие результаты. Однако с ростом концентрации раствора t_+^* , рассчитанные по уравнению Скачарда, уменьшаются до 0,95, в то время как при расчете с помощью параметров трехпроводной модели значения t_+^* изменяются не более, чем на 1%. Это связано с тем, что для расчета по формуле (4.1) используются числа переноса хлорид ионов, которые в растворах кислот слабо зависят от концентрации и имеют значения, не превышающие 0,17. Вследствие этого вклад второго члена в уравнении (4.1) становится менее значимым, чем в случае раствора NaCl , для которого авторы [45] наблюдали практически полное совпадение величины t_+^* , рассчитанной разными способами для мембран.

Таким образом, результаты расчета истинных чисел переноса ионов двумя способами свидетельствуют о том, что селективность мембраны Нафион после модифицирования гидратированным оксидом кремния остается достаточно высокой.

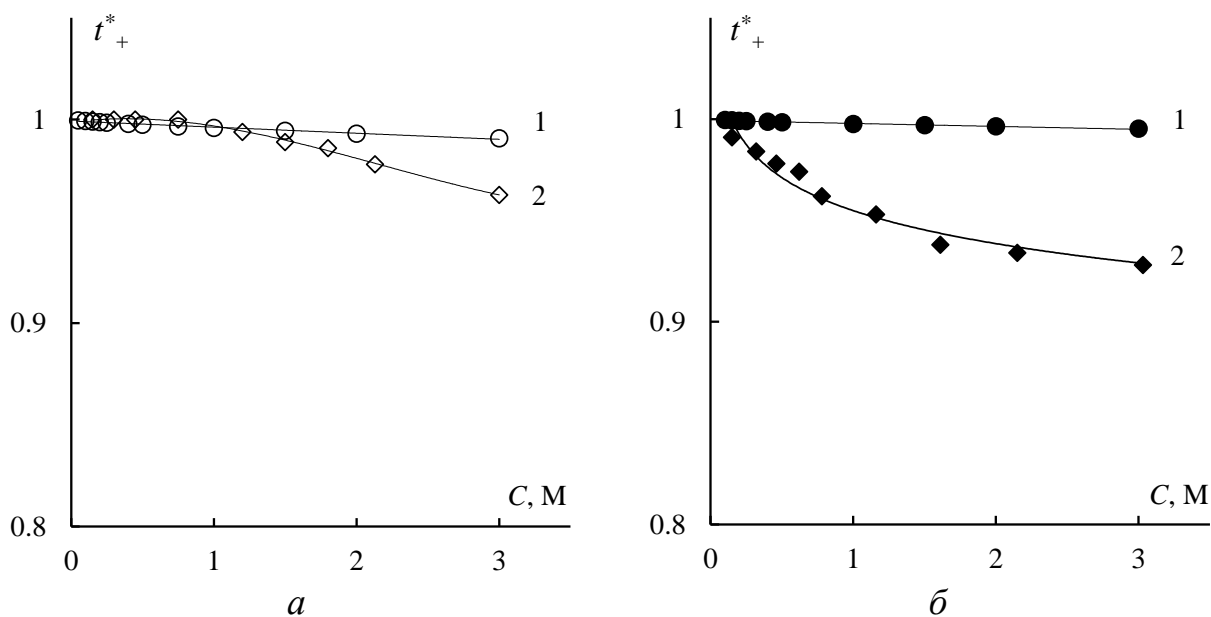


Рисунок 4.23 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса противоионов для исходной мембраны Нафион (а) и мембраны Нафион/SiO₂ (б) в растворах HCl, рассчитанные с помощью трехпроводной модели (1) и по уравнению Скачарда (2)

Качественная оценка влияния гидратированного оксида кремния на селективность мембраны Нафион была выполнена путем анализа порометрических кривых исходной и модифицированной мембраны, полученных методом контактной эталонной порометрии (рис. 4.15 а, табл. 4.2). Существенное увеличение объема макропор при модифицировании мембраны Нафион гидратированным оксидом кремния согласуется с возрастанием параметра $(1 - f)$, характеризующего объемную долю равновесного раствора. Параметр $\frac{V_{гель}}{V_0}$, характеризующий долю селективных гелевых пор в общем объеме пор, уменьшается примерно на 10 %. Это свидетельствует о снижении селективности мембраны Нафион после модифицирования гидратированным оксидом кремния и согласуется со снижением чисел переноса ионов, рассчитанных по уравнению Скачарда.

4.7.2 Селективность мембраны МФ-4СК, модифицированной нанотрубками галлуазита

Такой же комплекс методов был применен для изучения селективности мембраны МФ-4СК в растворах соляной кислоты, модифицированной нанотрубками галлуазита. Трубки галлуазита были предварительно модифицированы наночастицами металлов: частицы железа осаждались на внутренней поверхности, а частицы платины – на внешней поверхности трубок галлуазита (раздел 3.3.3). Экспериментально полученные концентрационные зависимости кажущихся чисел переноса протона представлены на рис. 4.24.

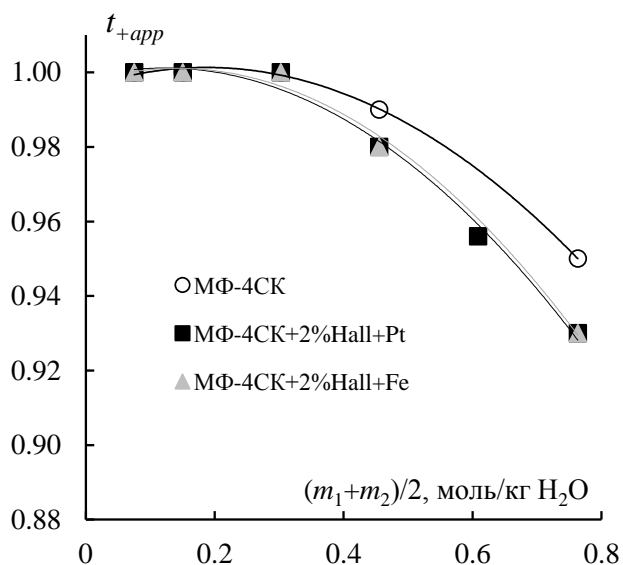


Рисунок 4.24 – Зависимость кажущихся чисел переноса протона от среднего арифметического моляльности растворов HCl по обе стороны мембраны

Из рисунка видно, что модифицирование мембраны приводит к уменьшению кажущихся чисел переноса протона и чисел переноса воды по сравнению с исходной мембраной. Полученные концентрационные зависимости были использованы для расчета истинных чисел переноса протона по уравнению Скачарда. Из рисунка 4.25 видно, что для всех исследуемых образцов в разбавленных растворах в диапазоне до 0,3 М значения t_+^* остаются высокими и близки к 1. Это свидетельствует о

сохранении высокой селективности мембраны МФ-4СК после ее модифицирования галлуазитом с платиной или железом. С ростом концентрации равновесного раствора наблюдается снижение селективности гибридных мембран. Однако эти мембраны предназначены для использования в твердополимерных топливных элементах, в условиях работы которого межгелевые промежутки мембраны заполнены не раствором, а водой. Поэтому уменьшение чисел переноса протона с увеличением концентрации для данных модифицированных мембран не является существенным фактором.

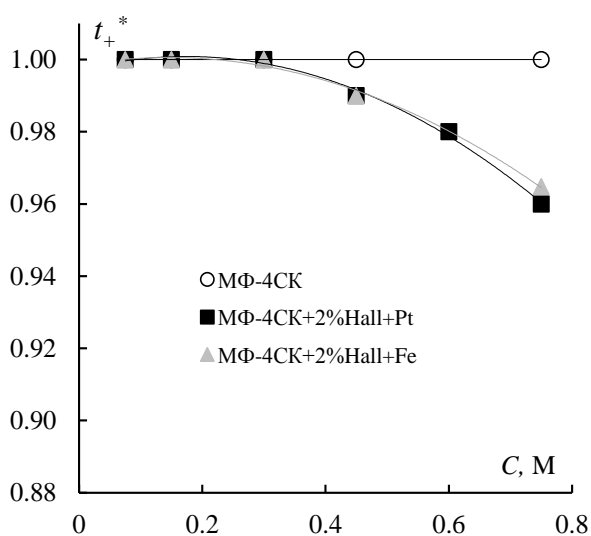


Рисунок 4.25 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса противоионов в растворах HCl, рассчитанных по уравнению Скачарда

Для оценки селективности гибридных мембран МФ-4СК/галлуазит с помощью параметров расширенной трехпроводной модели использовали экспериментально полученные концентрационные зависимости их удельной электропроводности (рис. 4.18 б). Представленные в таблице 4.5 параметры, характеризующие доли тока, протекающие по каналам проводимости мембран, могут быть использованы для объяснения увеличения проводимости гибридной мембраны МФ-4СК/Hall+Pt. Из таблицы видно, что ток протекает через смешанный канал (параметр a) как в исходной, так и модифицированной галлуазитом с железом. При модифицировании

галлуазитом с платиной происходит перераспределение долей тока, и перенос тока преимущественно протекает по каналу чистого геля (параметр b). Уменьшение доли межгелевого раствора ($1 - f$) согласуется с уменьшением влагосодержания этого образца (табл. 3.14).

Таблица 4.5 – Параметры расширенной трехпроводной модели проводимости для мембраны МФ-4СК, модифицированной галлуазитом

Мембрана	a	b	c	d	e	$(1 - f)$
МФ-4СК	1	0	0	0,37	0,63	0,37
МФ-4СК/Hall+Fe	1	0	0	0,270	0,73	0,27
МФ-4СК/Hall+Pt	0,255	0,715	0,030	0,511	0,489	0,16

Расчет чисел переноса противоионов (рис. 4.26) с использованием параметров трехпроводной модели показал, что для исходной мембраны МФ-4СК и модифицированной МФ-4СК/Hall+Fe число переноса протона практически равно 1 во всем интервале концентраций, поскольку доля тока, переносимого только по раствору, равна 0. Для образца МФ-4СК, модифицированного нанотрубками с платиной, число переноса не ниже 0,99.

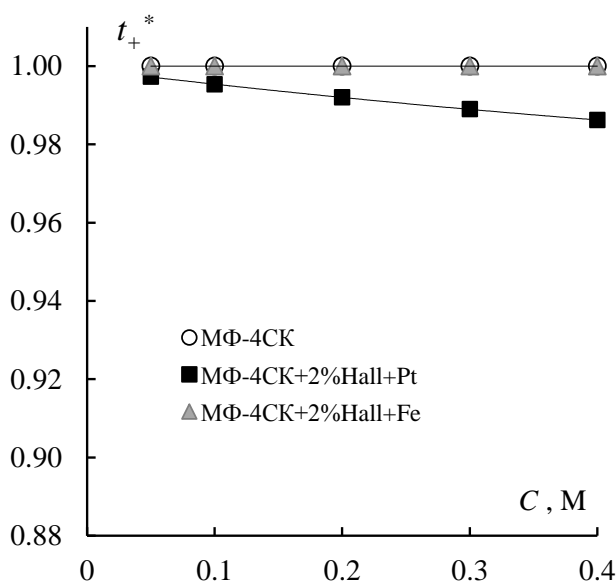


Рисунок 4.26 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса противоионов в растворах HCl, рассчитанных на основании параметров расширенной трехпроводной модели

Для данной серии образцов истинные числа переноса были определены также с помощью электродиффузионных коэффициентов. Для их расчета по уравнению 1.18 использовались концентрационные зависимости удельной электропроводности (рис. 4.18 б) и диффузионной проницаемости (рис. 4.27).

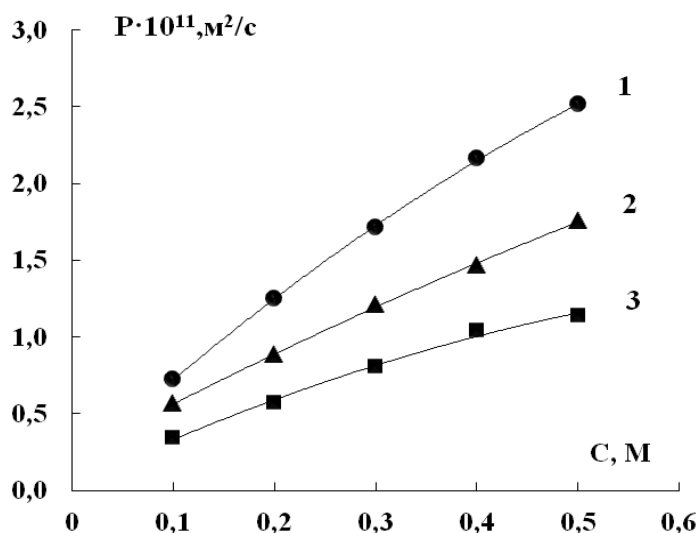


Рисунок 4.27 – Концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости исследуемых мембран: 1- МФ-4СК; 2 - МФ-4СК/Hall+Fe; 3- МФ-4СК/Hall+Pt

Следует отметить, что изменение интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембраны МФ-4СК после модифицирования галлуазитом полностью согласуется с изменением максимального объема пор по данным эталонной контактной порометрии (табл. 3.14). Результаты расчета истинных чисел переноса представлены на рисунке 4.28, из которого следует, что селективность перфторированной мембраны практически не изменяется после введение модифицирующих нанотрубок галлуазита в раствор полимера.

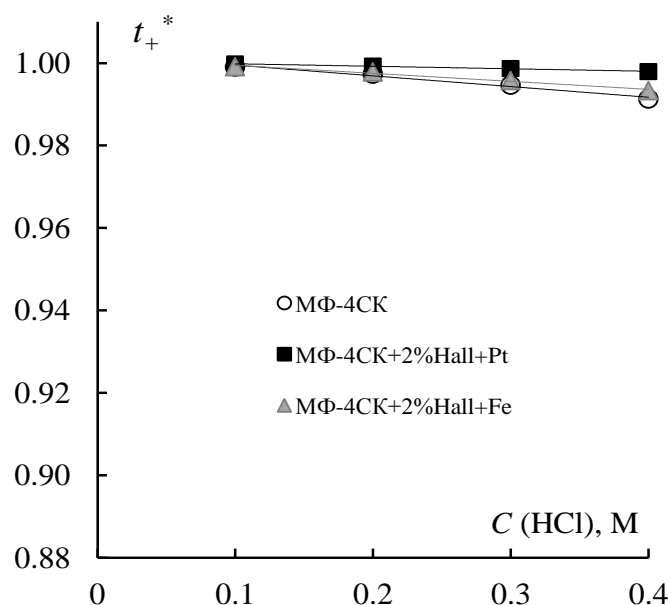


Рисунок 4.28 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса противоионов в мембранах в растворах HCl, рассчитанных по удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран

Таким образом, оценка селективности гибридных мембран, полученных методом полива из раствора полимера с добавками нанотрубок галлуазита, показала, что в разбавленных растворах селективность модифицированных мембран является практически идеальной. Снижение чисел переноса противоионов наблюдается при концентрации раствора HCl выше 0,4 моль/л.

4.7.3 Оценка селективности композитных ионообменных мембран с полианилином

Концентрационные зависимости электропроводности (рис. 4.28) исходных мембран, а также полученных на их основе композитов с фиксированной толщиной слоя полианилина и с градиентным слоем полианилина (экспресс-синтез) использовали для расчета параметров расширенной трехпроводной модели (табл. 4.6). Совместный анализ модельных параметров и основных физико-химических характеристик материала позволяет получить информацию об изменениях, происходящих в

структуре набухшего полимера в результате образования цепей полианилина в процессе его матричного синтеза.

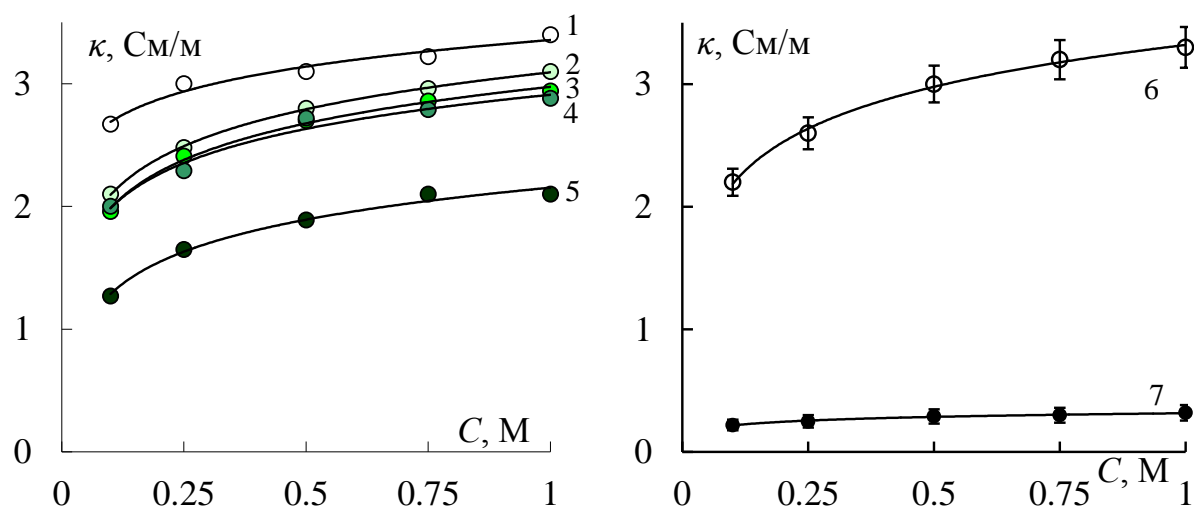


Рисунок 4.28 – Концентрационные зависимости электропроводности мембран: 1 – МФ-4СК из Ф-4СФ; 2, 3, 4, 5 – МФ-4СК/ПАн с фиксированной толщиной слоя полианилина 20, 32, 36 и 40 мкм соответственно; 6 – МФ-4СК п.29; 7 – МФ-4СК/ПАн с градиентным распределением полианилина

Таблица 4.6 – Параметры расширенной трехпроводной модели проводимости исследуемых мембран

№	Мембрана	a	b	c	d	e	$(1 - f)$
1	МФ-4СК	0.269	0.730	0.0004	0.324	0.676	0.10
2	МФ-4СК/ПАн 10 мин*	0.295	0.700	0.005	0.423	0.577	0.13
3	МФ-4СК/ПАн 20 мин	0.472	0.526	0.002	0.356	0.644	0.13
4	МФ-4СК/ПАн 30 мин	0.364	0.633	0.003	0.377	0.623	0.12
5	МФ-4СК/ПАн 40 мин	0.070	0.930	0.0002	0.427	0.573	0.02
6	МФ-4СК п. 29	0.147	0.846	0.006	0.500	0.500	0.08
7	МФ-4СК/ПАн (экспресс-синтез)	0.489	0.506	0.005	0.379	0.621	0.19

Как следует из представленных в таблице данных, модифицирование МФ-4СК (образец 6) полианилином с градиентным распределением сопровождается ростом объемной доли межгелевого раствора ($1 - f$), увеличением вклада канала со смешанной проводимостью a и уменьшением вклада проводимости по гелю b в суммарный перенос тока. При этом канал c остается практически неизменным. При синтезе композитов МФ-4СК/ПАН (образцы 2, 3, 4) с фиксированной толщиной слоя, модифицированного полианилином, изменения их транспортно-структурных параметров практически не происходит. Имеет место лишь незначительное перераспределение величин параметров a и b , аналогичное их перераспределению в композите МФ-4СК/ПАН (образец 7), происходящее из-за внедрения цепей полианилина в ионные кластеры. Дальнейшее увеличение толщины модифицированного слоя до 40 мкм приводит к значительным изменениям: увеличивается объемная доля гелевой фазы, практически исчезает сквозной канал c с проводимостью по раствору. По-видимому, это связано с тем, что цепи полианилина, заполнив объем ион-дипольных кластеров, начинают заполнять межгелевые промежутки, вытесняя свободный раствор.

Найденные с помощью расширенной трехпроводной модели значения параметра c были использованы для расчета чисел переноса протона в исходных и модифицированных полианилином мембранах (рис. 4.29 *a*). Эти данные сравнивались с истинными числами переноса ионов водорода, рассчитанными на основе электродиффузионных коэффициентов противо- (L_+^*) и коионов (L_-^*) (рис. 4.29 *b*) [46, 66].

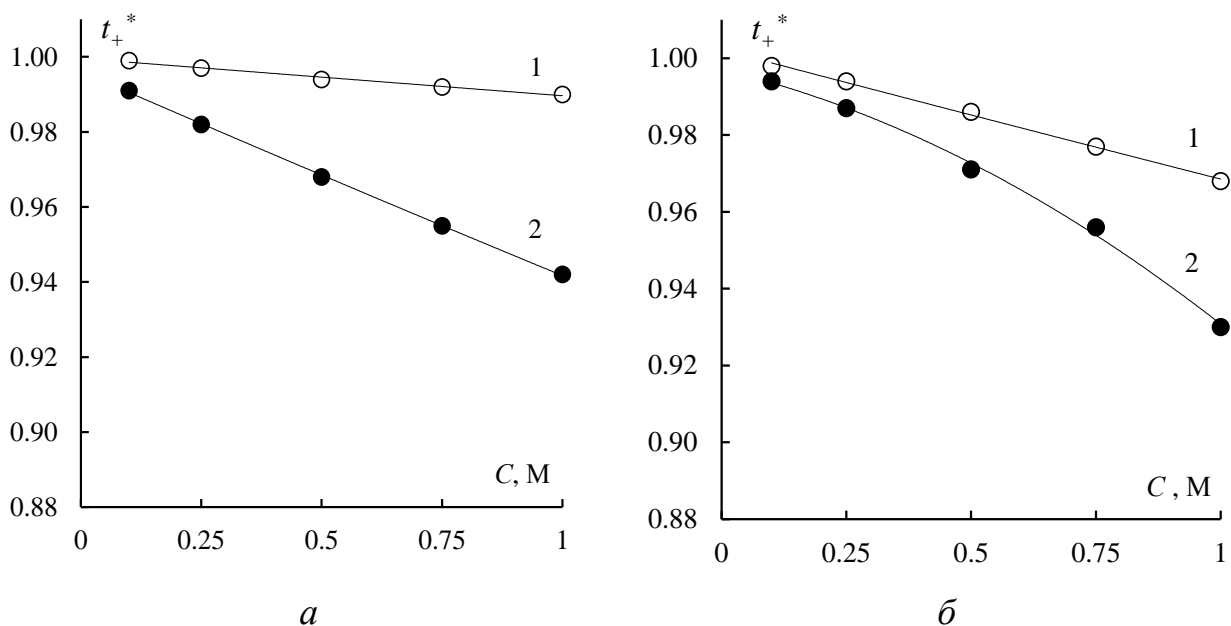


Рисунок 4.29 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса ионов водорода, рассчитанных с использованием параметров расширенной трехпроводной модели (а) и электродиффузионных коэффициентов (б).

1 – МФ-4СК, 2 – МФ-4СК/ПАН (экспресс-синтез)

С увеличением концентрации раствора кислоты до 1 М расхождения между числами переноса ионов, рассчитанными с помощью электродиффузионных коэффициентов и определенными на основании расширенной трехпроводной модели, возрастают, однако не превышают 4 %. Таким образом, совпадение чисел переноса ионов водорода, найденных двумя различными методами, подтверждает возможность применимости обоих подходов для оценки селективности композитных мембран.

Результаты расчетов истинных чисел переноса протона в мембранах МФ-4СК и МФ-4СК/ПАН ($l_{\text{ПАН}} = 40$ мкм) представлены на рис. 4.30 в виде маркеров разной формы. В виде линий представлены средние значения величин, полученных двумя разными методами. Из рисунка видно, что найденные двумя способами числа переноса ионов водорода совпадают во всем исследованном диапазоне концентраций растворов HCl с точностью 2%. Аналогичные результаты получены для остальных композитов с фиксированной толщиной модифицированного слоя 20, 32, 36 мкм.

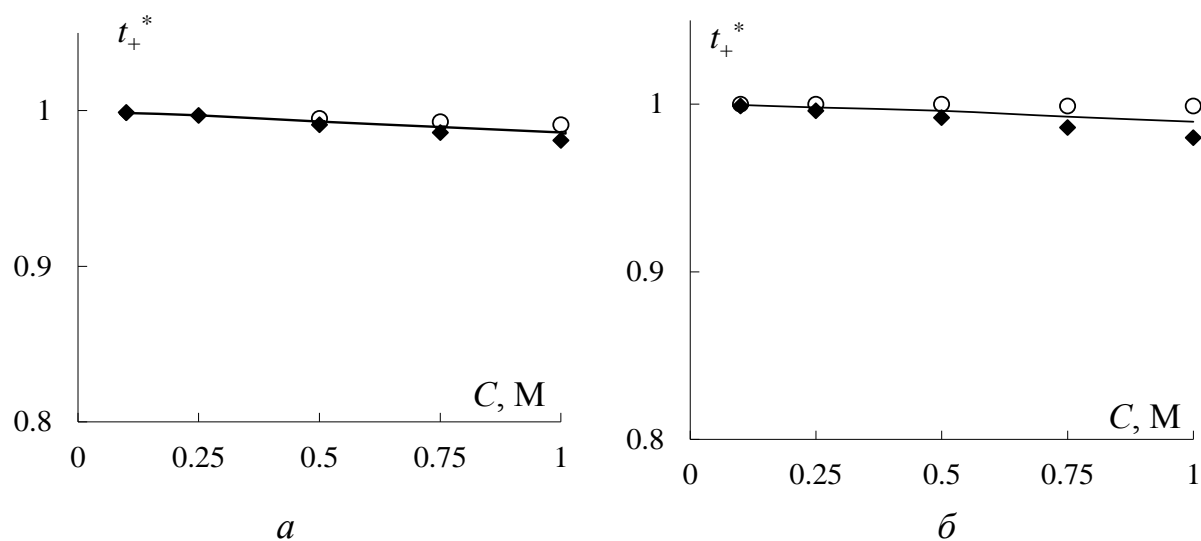


Рисунок 4.30 – Концентрационные зависимости электромиграционных чисел переноса ионов водорода исходной мембраны МФ-4СК (а) и композита МФ-4СК/ПАН с $l_{\text{ПАН}} = 40$ мкм (б). ○ – расчет на основании параметров расширенной трехпроводной модели; ◆ – расчет на основании электродиффузионных коэффициентов

Для гетерогенных мембран МК-40 и МК-40/ПАН также был выполнен расчет истинных чисел переноса противоионов. Концентрационные зависимости кажущихся чисел переноса противоионов и чисел переноса воды (рис. 4.31) в растворах NaCl и HCl были использованы для определения селективности по уравнению Скачарда (рис. 4.32 а). Как видно из рисунка 4.31, независимо от природы электролита наблюдается незначительное снижение кажущихся чисел переноса как для исходной, так и для модифицированной мембран. Учет электроосмотического переноса и расчет значений $t_+^*(c)$ показал, что селективность модифицированных мембран остается достаточно высокой как в растворах NaCl, так и HCl.

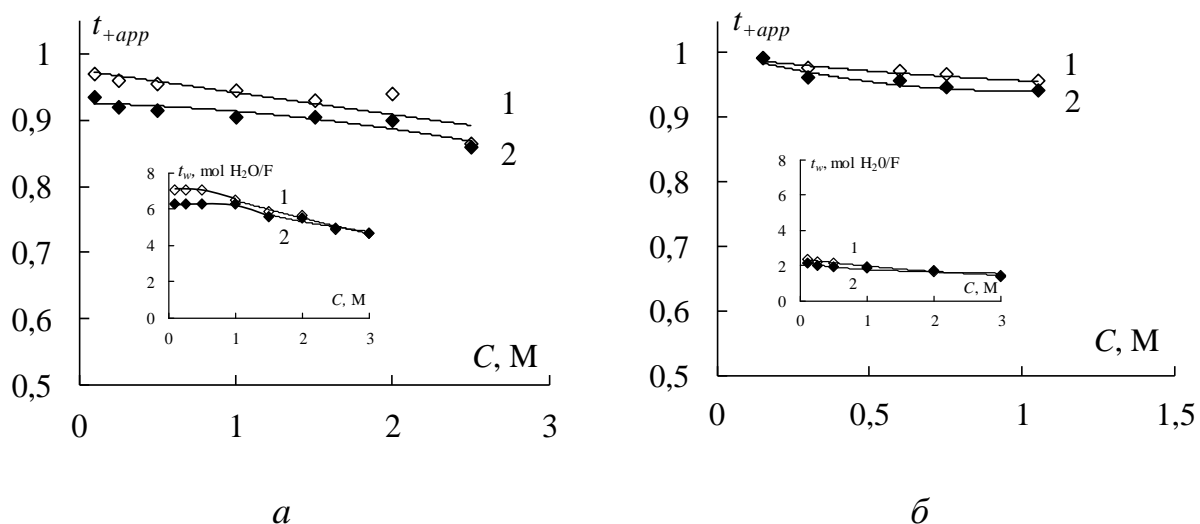


Рисунок 4. 31 – Концентрационные зависимости кажущихся чисел переноса противоиона и чисел переноса воды в мембранах МК-40 (1) и МК-40/ПАн (2) в растворах NaCl (а) и HCl (б)

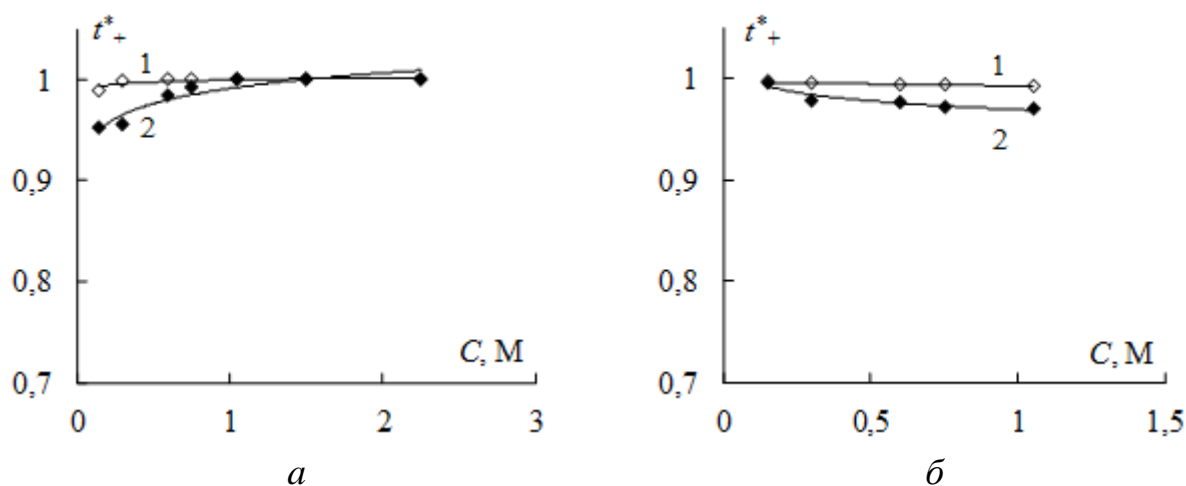


Рисунок 4.32 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса противоионов, рассчитанных по уравнению Скачарда, в мембранах в растворах NaCl (а) и HCl (б): 1 – МК-40, 2 – МК-40/ПАн

Для сравнения была выполнена оценка селективности в растворах HCl с помощью электродиффузионных коэффициентов противо- и коионов. Полученные результаты истинных чисел переноса протона для обеих мембран близки к 1 (рис. 4.33).

Таким образом, все использованные способы расчета истинных чисел переноса ионов подтверждают сохранение достаточно высокой селективности мембраны МК-40 после модифицирования полианилином.

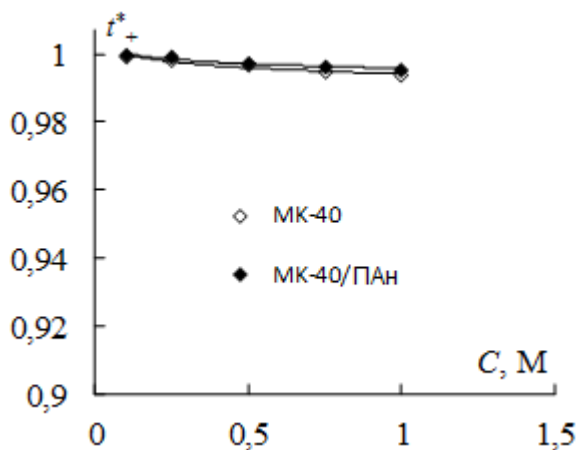


Рисунок 4.33 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса противоионов, рассчитанных с помощью электродиффузионных коэффициентов, в мембранах МК-40 и МК-40/ПАн в растворах HCl

Анализируя влияние природы модификатора на селективность ионообменных мембран, можно заключить, что более существенное снижение селективности перфторированной мембраны происходит при ее модифицировании гидратированным оксидом кремния. Это может быть связано с необратимым расширением структуры образца при введении модификатора в матрицу готовой мембраны (метод *in situ*).

Хорошее совпадение истинных чисел переноса модифицированных мембран, рассчитанных с помощью феноменологических коэффициентов противо- и коионов, по уравнению Скачарда и с помощью параметров расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменников, подтверждает возможность применения любого из этих методов для оценки селективности гибридных и композитных мембран.

ГЛАВА 5 Равновесные и динамические гидратные характеристики композитов в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты

В качестве равновесных гидратных характеристик мембран в данной работе изучали влагосодержание, удельную влагоёмкость мембраны, влагоёмкость гелевой фазы и гидратную структуру ассоциата фиксированный ион–противоион, эффективные числа гидратации фиксированного иона и противоиона. В качестве динамических – электроосмотическую проницаемость, числа переноса воды, динамические числа гидратации противоиона и коиона, коэффициент Шпиглера (t_w/n_m), который характеризует долю воды, перенесенную в электрическом поле, от равновесного ее содержания. Состояние воды в мембране, зависящее от локальных электрических полей, создаваемых ионами и элементами полимерной матрицы, существенно влияет на весь комплекс транспортных свойств. Поэтому установление корреляции между гидратными характеристиками, морфологией и транспортными свойствами ионообменных мембран является фундаментальной задачей и имеет большое практическое значение.

5.1 Равновесные распределение воды в мембранах, модифицированных полианилином, гидратированным оксидом кремния и нанотрубками галлуазита

Для установления влияния природы электролита и модифицирования полианилином перфторированной мембраны на её гидратные характеристики были экспериментально получены концентрационные зависимости влагосодержания (W) мембраны МФ-4СК и МФ-4СК/ПАН (экспресс-синтез) в растворах LiCl, NaCl, KCl и CsCl (рис. 4.8). На основе полученных данных, в соответствии с уравнением 2.6 была рассчитана удельная влагоёмкость (n_m)

для исходных и поверхностно модифицированных образцов в растворах хлоридов щелочных металлов (рис. 5.1).

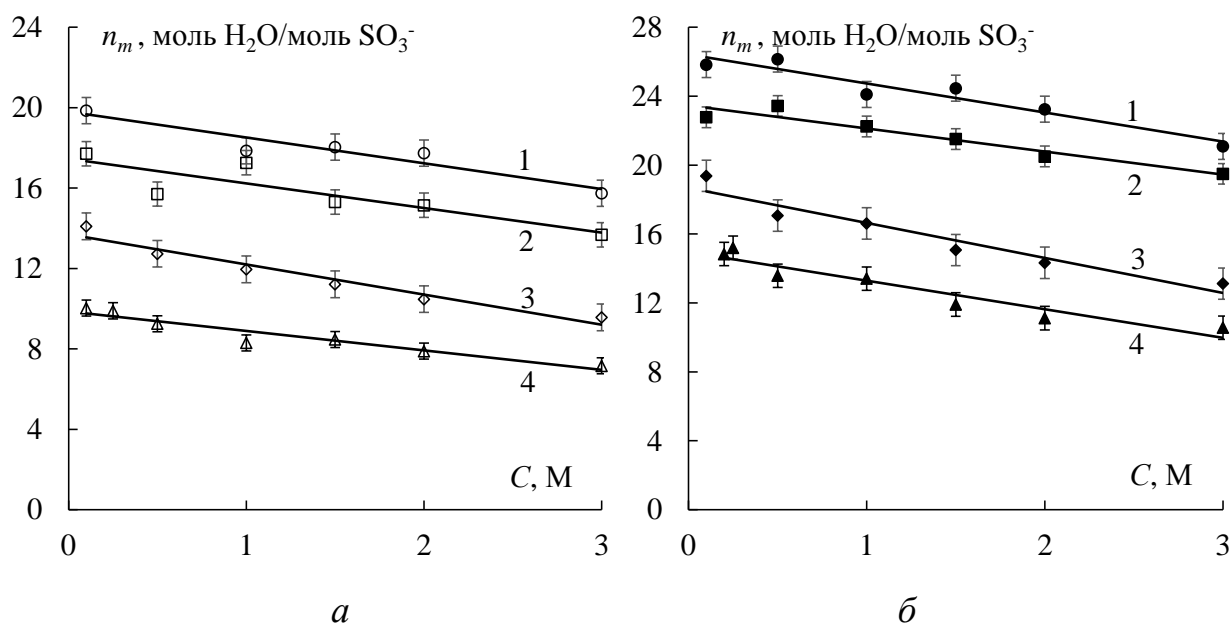


Рисунок 5.1 – Концентрационные зависимости удельной влагоемкости мембраны МФ-4СК (а) и композита МФ-4СК/ПАн (б) в растворах электролитов: 1 – LiCl, 2 – NaCl, 3 – KCl, 4 – CsCl

Анализ полученных зависимостей показал, что природа электролита оказывает аналогичное влияние на удельную влагоемкость, которая уменьшается с уменьшением числа гидратации иона в растворе, как и в случае общего влагосодержания. Полученные концентрационные зависимости удельной влагоемкости мембран и чисел переноса воды (рис. 4.7) были использованы для расчета коэффициента Шпиглера (t_w/n_m) (рисунок 5.2). Из представленных данных видно, что для мембраны в растворе LiCl наибольшая доля воды переносится при наложении внешнего электрического поля. Это связано с тем, что в представленном ряду ионов щелочных металлов литий является самым электроотрицательным и имеет самое большое число гидратации, поэтому структурирует и вовлекает в движение окружающую его воду в большем объеме, чем ионы натрия и калия. Однако, следует отметить, что доля воды от равновесного ее

содержания, переносимая с ионом цезия близка к этой характеристике для иона лития и не согласуется с равновесными характеристиками для исследуемого ряда ионов (рис. 4.8 и 5.1). По-видимому, это связано с тем, что ион цезия является достаточно крупным по сравнению с другими ионами щелочных металлов и для него наблюдается эффект прокачивания воды при наложении электрического поля.

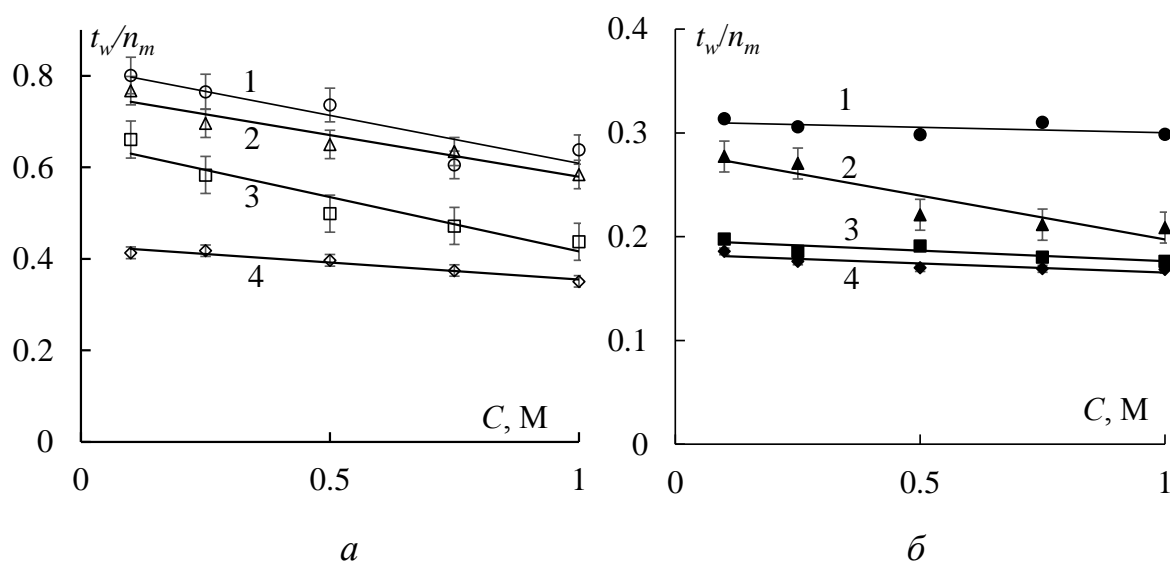


Рисунок 5.2 – Концентрационные зависимости доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля от ее равновесного содержания в мембране МФ-4СК (а), МФ-4СК/ПАН (б) в растворах электролитов: 1 – LiCl, 2 – CsCl, 3 – NaCl, 4 – KCl

Для композита МФ-4СК/ПАН наблюдается такая же последовательность концентрационных зависимостей t_w/n_m от природы раствора электролита, как и для исходной мембраны. Введение цепей полианилина в матрицу гомогенной перфторированной мембраны МФ-4СК приводит к уменьшению доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля более чем на 50 % по сравнению с исходной мембраной во всех исследуемых растворах электролитов. Это связано с тем, что в композите МФ-4СК/ПАН объем макропор и площадь внутренней удельной поверхности уменьшается (табл. 3.2), следовательно, движение ионов и воды в структуре модифицированной полианилином мембраны затруднено.

Следует отметить, что модифицирование полианилином гетерогенных как катионо- так и анионообменных мембран практически не приводит к изменению удельной влагоемкости мембраны и доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля от ее равновесного содержания в ионообменной мембране (рис. 5.3 и 5.4).

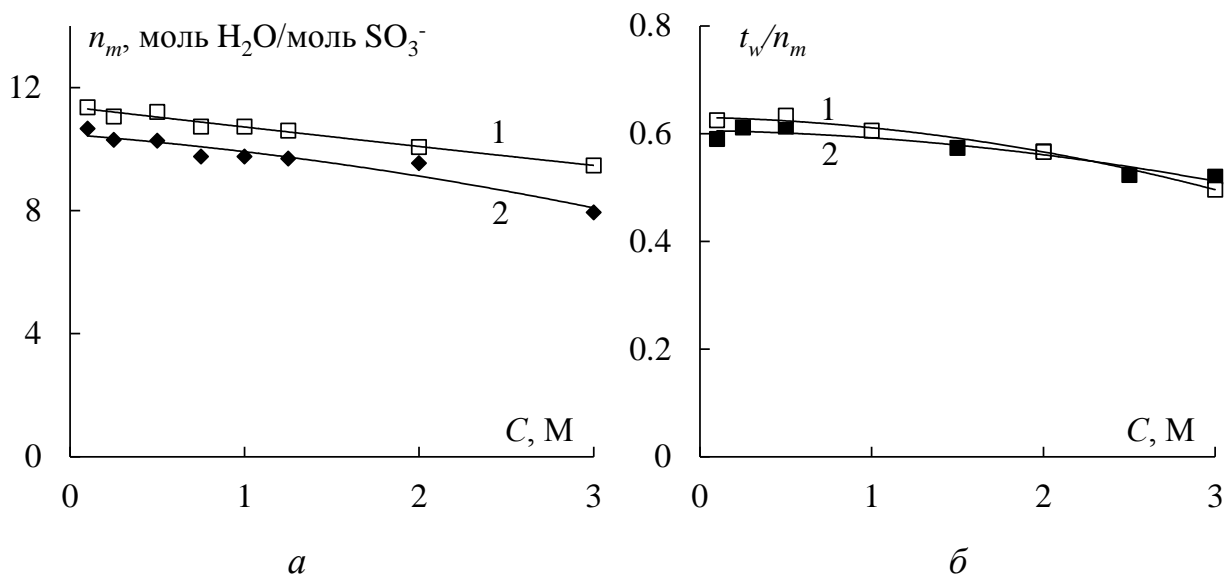


Рисунок 5.3 – Концентрационные зависимости удельной влагоемкости (а) и доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля от ее равновесного содержания (б) в исследуемых мембранах в растворах NaCl:

1 – МК-40, 2 – МК-40/ПАн

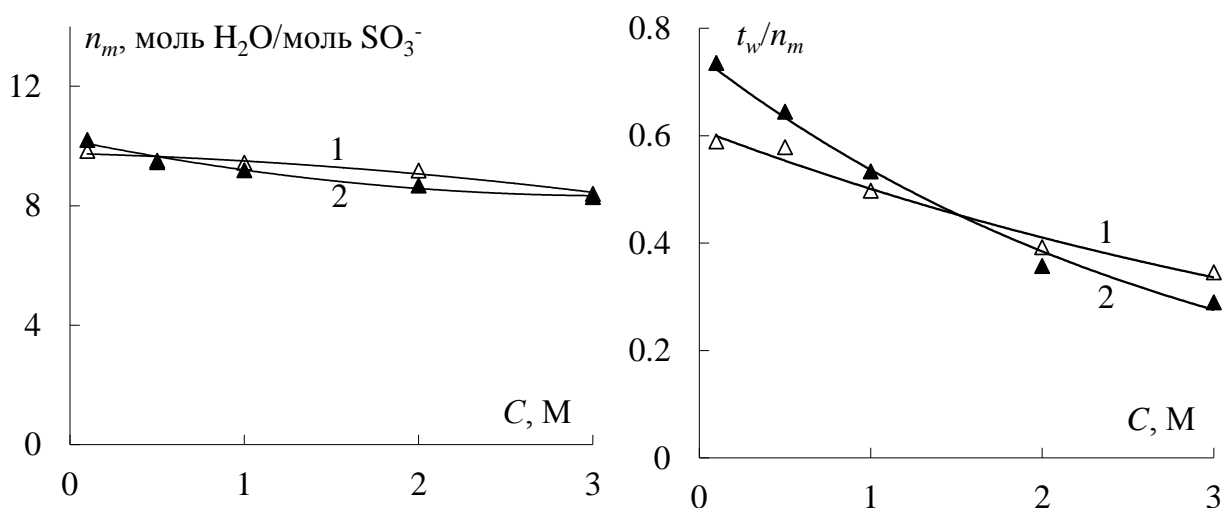


Рисунок 5.4 – Концентрационные зависимости удельной влагоемкости (а) и доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля от ее равновесного содержания (б) в исследуемых мембранах в растворах NaCl:

1 – МА-41, 2 – МА-41/ПАн

Полученные данные ещё раз подтверждают, что структура гетерогенных мембран определяет их свойства, а химическое модифицирование практически не изменяет не только транспортные свойства, но также равновесные и динамические гидратационные характеристики гетерогенных мембран.

Введение гидратированного оксида кремния в гомогенную перфторированную мембрану, напротив, приводит к существенному увеличению влагосодержания и удельной влагоемкости гибридной мембраны Нафион/SiO₂ как в растворе HCl, так и в NaCl (рис. 5.5 и 5.6), что согласуется с данными контактной эталонной порометрии (рис. 3.35 *a*). Из экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости (рис. 4.17) и удельной влагоемкости мембран (рис. 5.6) была определена доля воды, переносимая при наложении внешнего электрического поля, от её равновесного содержания в мембране (рис. 5.7).

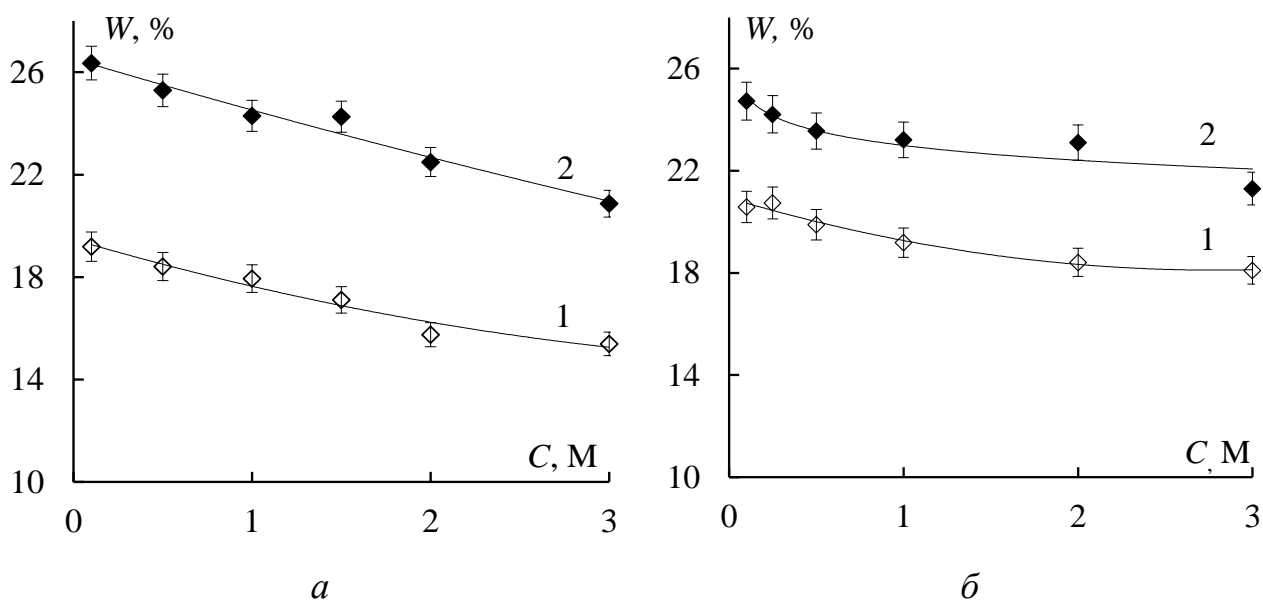


Рисунок 5.5 – Концентрационные зависимости влагосодержания мембран в растворах NaCl (*a*) и HCl (*б*): 1 – Нафион, 2 – Нафион/SiO₂

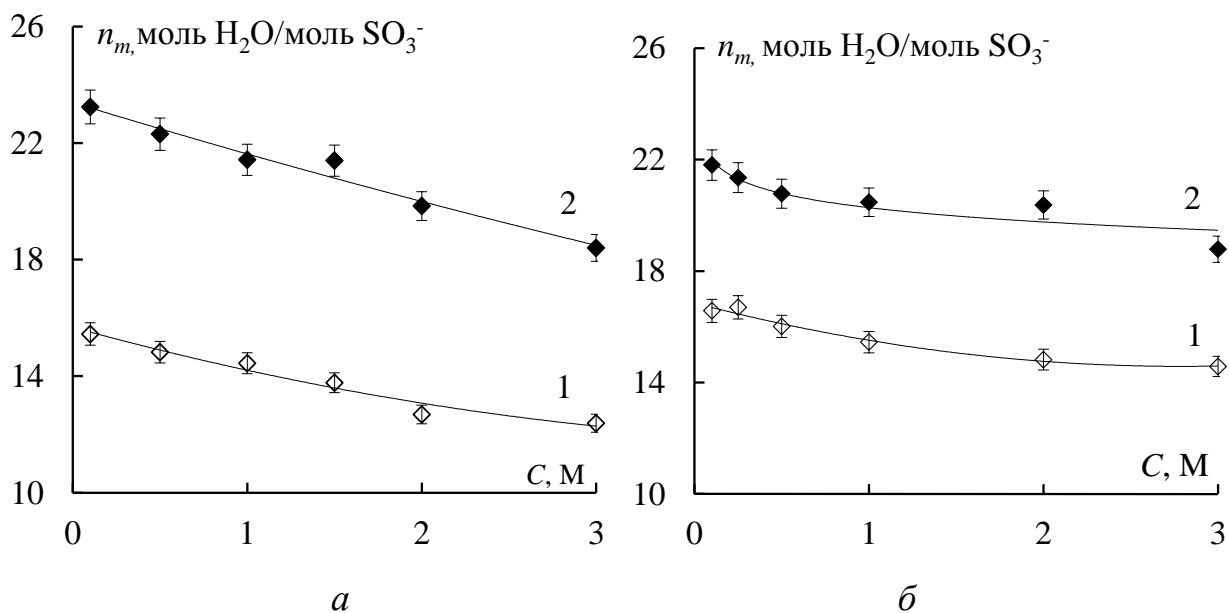


Рисунок 5.6 – Концентрационная зависимость удельной влагоемкости исследуемых мембран в растворах NaCl (а) и HCl (б): 1 – Нафийон, 2 – Нафийон/ SiO_2

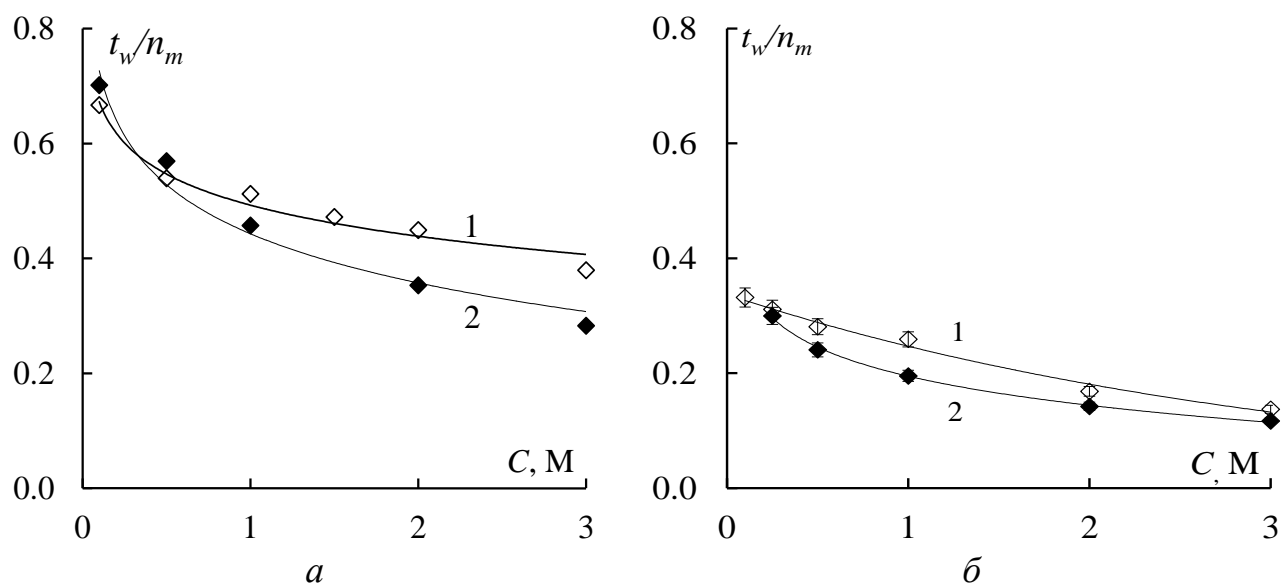


Рисунок 5.7 – Концентрационные зависимости доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от её равновесного содержания в мембране в растворах NaCl (а) и HCl (б): 1 – Нафийон, 2 – Нафийон/ SiO_2

Следует отметить, что несмотря на существенное увеличение содержания воды в гибридной мембране Нафийон/ SiO_2 по сравнению с

исходной, о чем свидетельствуют увеличение общего влагосодержания и удельной влагоемкости, происходит незначительное уменьшение t_w/n_m как в растворах NaCl, так и в растворах HCl. Это может быть связано с перераспределением структурных параметров, которые определены из расширенной трехпроводной модели (табл. 4.4). Именно увеличение доли тока, переносимой по смешанному каналу a , после модифицирования мембраны указывает на то, что увеличение влагосодержания происходит за счет появления связанной воды, а не за счет свободной воды в межгелевом пространстве. Следует также отметить, что величина t_w/n_m в растворах NaCl имеет более высокие значения по сравнению с раствором HCl. Это обусловлено различием в механизмах транспорта воды с ионом натрия и протоном.

Таким образом, несмотря на увеличение как равновесных гидратных характеристик (рис. 5.5 и 5,6), так и чисел переноса воды (рис. 4.17), введение гидратированного оксида кремния приводит к уменьшению доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от её равновесного содержания (рис. 5.7). Это говорит о том, что вода в мембране становится более структурированной, следствием чего и является удерживание влаги в мембране даже в условиях пониженной влажности, как было показано в работах [264].

Для гибридных мембран, модифицированных галлуазитом, были также определены равновесные и динамические характеристики. Из рисунка 5.8 видно, что введение нанотрубок галлуазита с частицами металлов приводит к уменьшению удельного влагосодержания и чисел переноса воды. Оценка доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от её общего содержания в мембране МФ-4СК в растворах HCl показала, что введение в матрицу мембраны нанотрубок галлуазита с частицами металлов приводит к уменьшению этого параметра (рис. 5.9 *a*).

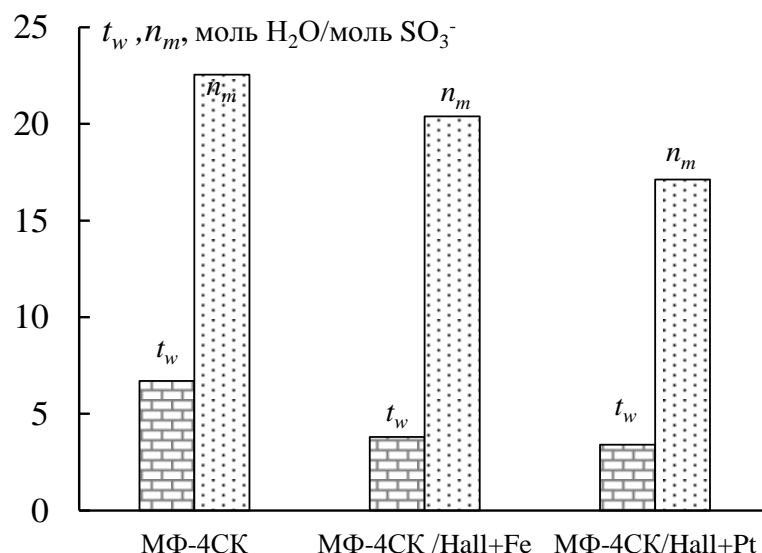


Рисунок 5.8 – Значения удельной влагоемкости и чисел переноса воды в 0,1 М растворах HCl

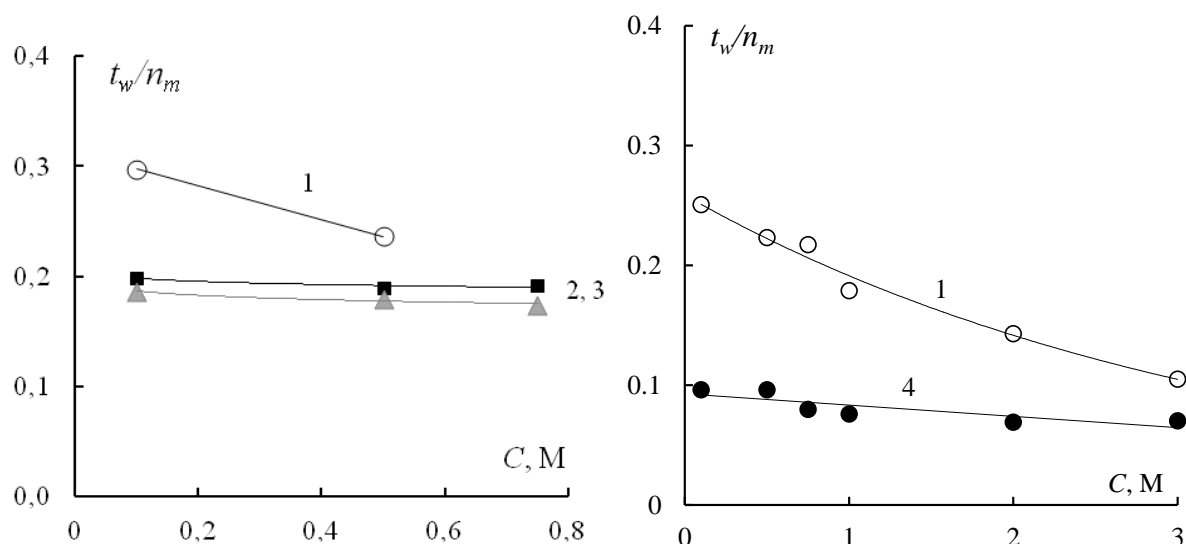


Рисунок 5.9 – Концентрационные зависимости доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от её равновесного содержания в исходных и модифицированных мембранах в растворе HCl: 1 – МФ-4СК, 2 – МФ-4СК/Hall+Fe, 3 – МФ-4СК/Hall+Pt, 4 – МФ-4СК/ПАн

Следует отметить, что для всех исходных и модифицированных мембран независимо от природы полимерной матрицы, фиксированной группы и модификатора наблюдается уменьшение равновесных

гидратационных характеристик с увеличением концентрации от 0,1 до 3 М раствора. Это можно объяснить в соответствии с четырехстадийной моделью гидратации ионных пар, предложенной в работе [229] (рисунок 1.14), где показано, что в разбавленных растворах ионные пары фиксированный ион – противоион разделены гидратной оболочкой, а при переходе к концентрированному раствору количество воды уменьшается и мы получаем более «сухую» пару с меньшим количеством воды.

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что введение в перфторированную мембрану модификатора любой природы независимо от условий синтеза приводит к уменьшению доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля. Наибольшего снижения удалось достигнуть для мембран, поверхностно-модифицированных полианилином, как в растворах хлоридов щелочных металлов, так и в растворе соляной кислоты (рис. 5.9 б). Следовательно, эти модификации мембран наиболее перспективны для применения в процессах электродиализного концентрирования растворов электролитов.

5.2 Оценка модельного параметра, характеризующего распределение воды в гидратированном комплексе фиксированный ион– противоион в ионообменных мембранах

Знание электроосмотической проницаемости ионообменных мембран является важным не только для прогнозирования эффективной работы в электромембранных аппаратах, но и для теоретической оценки равновесных гидратных характеристик и определения чисел гидратации фиксированного иона и противоиона.

Для оценки параметров гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион в исходных и модифицированных мембранах Нафион

применен модельный подход, предложенный Н.П. Гнусиным [36, 140], для описания электроосмотических свойств ионообменных мембран, который рассматривает мембрану как двухфазную систему (глава 1.4, уравнение 1.23).

В этом подходе результирующее выражение для t_w :

$$t_w = \frac{\bar{j}_i}{(1-A)} \cdot \frac{\left[W - (1-f) \frac{\rho_w}{\rho_m} \right]}{QM_w} + (1 - \bar{j}_i)(t_+ - Bt_-)h_+ \quad , \quad (5.1)$$

где A – интересующий нас параметр, равный отношению числа гидратации фиксированного иона (\bar{h}_-) к противоиону (\bar{h}_+) в гелевой фазе сульфокатионитовой мембраны.

Для применения описанного модельного подхода была рассчитана еще одна равновесная гидратная характеристика – влагоёмкость гелевой фазы для мембраны Нафион и Нафион/SiO₂ в различных растворах электролитов (рисунок 5.10). Эта величина характеризует количество воды, которое распределено вокруг фиксированной группы и противоиона в гелевой фазе. Значения параметра $(1 - f)$ были найдены с помощью расширенной трехпроводной модели (табл. 4.4). Доля тока, проходящего через фазу геля (j_i), рассчитана на основании геометрических параметров по уравнению: $j_i = b + a \cdot e$. Графическая обработка экспериментальных данных в координатах $t_w - \bar{n}$ (рис. 5.11) позволила определить параметр A . Сопоставляя его значение с гидратной емкостью гелевой фазы были рассчитаны также числа гидратации фиксированного иона и противоиона в фазе мембране.

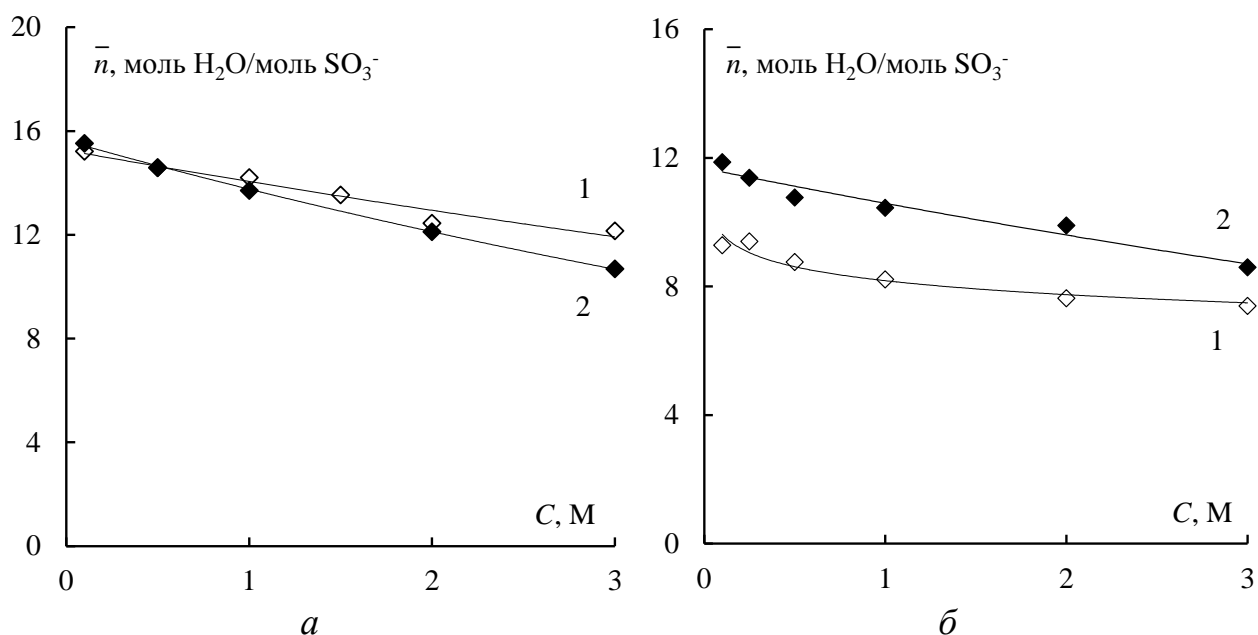


Рисунок 5.10 – Концентрационная зависимость влагоёмкости гелевой фазы в растворах NaCl (а) и HCl (б): 1 – Нафион, 2 – Нафион/SiO₂

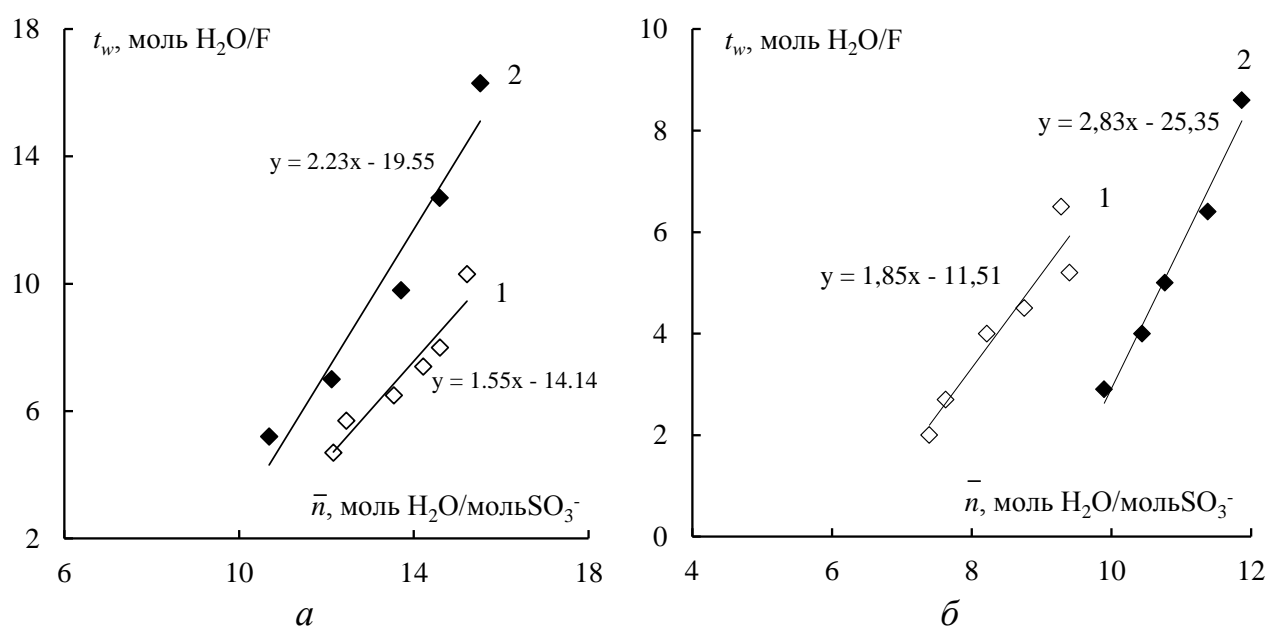


Рисунок 5.11 – Зависимость чисел переноса воды от влагоёмкости гелевой фазы в растворах NaCl (а) и HCl (б): 1 – Нафион, 2 – Нафион/SiO₂

Влагоёмкость гелевой фазы отражает долю связанной воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион. Этот параметр равен сумме эффективных чисел гидратации ионов, образующих эту ионную пару в гелевой фазе:

$$\bar{n} = \bar{h}_- + \bar{h}_+. \quad (5.2)$$

Можно предположить, что в гидратную емкость гелевой фазы входят как числа ближней гидратации, так и относительно свободная вода, распределенная вблизи гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион (\bar{h}):

$$\bar{n} = \bar{h}_- + \bar{h}_+ + \bar{h}. \quad (5.3)$$

В соответствии с данными ЯМР и ИК-спектроскопии величина $\bar{h}_{SO_3^-}$ может находиться в диапазоне $1 - 4 \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль}SO_3^-}$ [118, 149]. Используя эксперимент по электроосмотической проницаемости, было установлено, что число гидратации сульфогруппы для исходной мембраны Нафион равно 2 в растворе NaCl и 1 в растворе HCl (табл. 5.1).

Таблица 5.1 – Равновесные гидратные характеристики гелевой фазы в 0,1 М NaCl и HCl

Раствор	Мембрана	\bar{n} , $\frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль}SO_3^-}$	$A = \frac{\bar{h}_{SO_3^-}}{\bar{h}_+}$	$\bar{h}_{SO_3^-}$, $\frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль}SO_3^-}$	\bar{h}_+ , $\frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль}}$
NaCl	Нафион	15	2/5	2	5
	Нафион/SiO ₂	16	3/5	3	5
HCl	Нафион	10	1/2	1	2
	Нафион/SiO ₂	12	1/1	2	2

Согласно полученным значениям параметра A ($A = 2/5$), число гидратации иона Na⁺ в исходной мембране составило 5, а число гидратации иона H⁺ ($A = 1/2$) – 2. Сумма $\bar{h}_- + \bar{h}_+$ не может быть больше указанных в таблице 5.1

значений, так как в концентрированных растворах NaCl величина \bar{n} в случае исходной мембраны Нафион снижается до $12 \frac{\text{моль}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{моль}_{\text{SO}_3^-}}$, а в растворах HCl до

$7 \frac{\text{моль}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{моль}_{\text{SO}_3^-}}$ (рис. 5.10). Анализ полученных результатов показал, что

модифицирование мембраны Нафион оксидом кремния приводит к более равномерному распределению воды вблизи сульфогруппы и противоиона как в растворах NaCl ($A = 3/5$), так и HCl ($A = 1/1$).

В данной работе по уравнению 5.3 была выполнена оценка количества относительно свободной воды в фазе геля \bar{h} , не входящей в первичную гидратную оболочку фиксированного иона и противоиона. Полученные результаты (рис. 5.12) свидетельствуют о том, что, как и следовало ожидать, с увеличением концентрации раствора уменьшается количество воды, не входящей в первичные гидратные оболочки ионов.

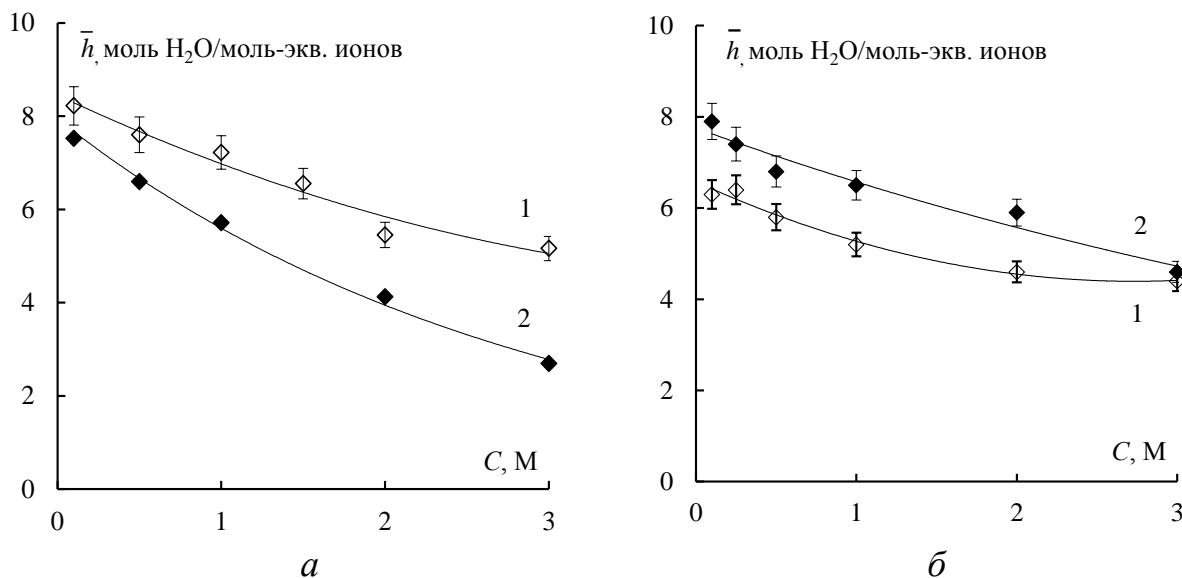


Рисунок 5.12 – Концентрационная зависимость количества относительно свободной воды в гелевой фазе мембран в растворах NaCl (а) и HCl (б):

1 – Нафион, 2 – Нафион/SiO₂

Представляло интерес рассмотреть влияние природы противоиона на распределение воды вблизи гидратного комплекса фиксированный ион –

противоион. С этой целью для мембраны МФ-4СК применен описанный выше подход. Влагеёмкость гелевой фазы для мембраны МФ-4СК в различных растворах электролитов представлена на рисунке 5.13. Для расчета указанной характеристики была определена плотность мембран методом гидростатического взвешивания набухшей мембраны отмытой водой в соответствующей солевой форме (таблица 5.2). Из представленных в таблице данных видно, что в ряду $H^+ < Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$ плотность мембран увеличивается в связи с увеличением массы противоиона как в исходной, так и в модифицированной мембране.

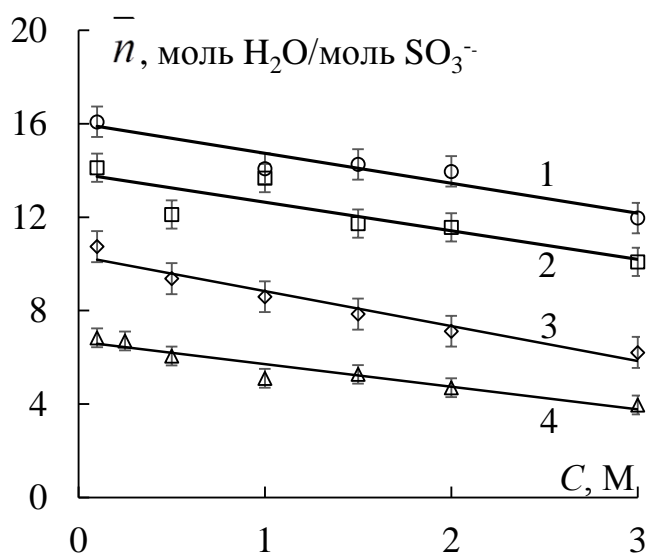


Рисунок 5.13 – Концентрационные зависимости влагоёмкости гелевой фазы МФ-4СК в растворах электролитов: 1 – LiCl, 2 – NaCl, 3 – KCl, 4 – CsCl

Таблица 5.2 – Плотность мембраны МФ-4СК и композита МФ-4СК/ПАН в различных солевых формах и в протонной форме

Мембрана	$\rho_m, \text{г/см}^3$				
	HCl	LiCl	NaCl	KCl	CsCl
МФ-4СК	1,50	1,61	1,70	1,81	1,91
МФ-4СК/ПАН	1,62	1,64	1,67	1,76	1,87

Из рисунка 5.13 видно, что влагоёмкость гелевой фазы уменьшается с ростом концентрации для всех исследуемых электролитов и равна сумме эффективных чисел гидратации фиксированного иона и противоиона. Принимая во внимание величину гидратной емкости гелевой фазы в концентрированном растворе и значение параметра A , были определены числа гидратации фиксированного иона и противоиона (табл. 5.3).

Таблица 5.3 – Равновесные гидратные характеристики гелевой фазы мембраны МФ-4СК в различных растворах электролитов

	LiCl	NaCl	KCl	CsCl
$\bar{n} = \bar{h}_- + \bar{h}_+$	12	10	6	4
$A = \frac{\bar{h}_-}{\bar{h}_+}$	4/5	3/4	1/3	1/2
\bar{h}_-	4	3	1	1
\bar{h}_+	5	4	3	2

Из представленных результатов видно, что в ряду электролитов $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{CsCl}$ происходит уменьшение количества молекул воды, входящих в гидратные оболочки фиксированных ионов и противоионов в мембране МФ-4СК, что согласуется с данными по числам гидратации ионов в соответствующих растворах электролитов (таблица 4.1). Таким образом, методика измерения электроосмотической проницаемости мембран и применение модельного подхода позволяют определить числа гидратации противоионов в перфторированной мембране МФ-4СК. Показано, что для ионов Li^+ , Na^+ , K^+ и Cs^+ эта характеристика равна 5, 4, 3, 2 соответственно.

Количество воды \bar{h}_- , не входящей в первичную гидратную оболочку фиксированного иона и противоиона, рассчитано по уравнению (5.3) и представлено на рисунке 5.14. Показано, что в растворах LiCl и NaCl количество относительно свободной воды одинаково и в концентрированном

растворе равно 3. Для мембраны МФ-4СК, уравновешенной с концентрированным раствором CsCl, практически отсутствует вода, не входящая в гидратные оболочки ионов.

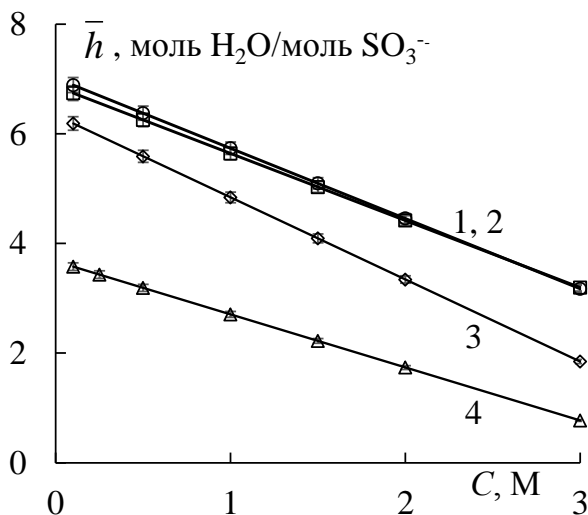


Рисунок 5.14 – Концентрационная зависимость количества относительно свободной воды в гелевой фазе мембраны МФ-4СК: 1 – LiCl, 2 – NaCl, 3 – KCl, 4 – CsCl

Таким образом, исследуя макроскопические свойства ионообменных мембран (влагоемкость, плотность и электроосмотическую проницаемость), можно получить информацию о микроструктуре гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион, а также определить динамические числа гидратации ионов в мембране.

ГЛАВА 6 Модельное описание электроосмотической проницаемости и электропроводности ионообменных мембран с применением ячеечной модели на основе уравнений термодинамики неравновесных процессов

Электроосмотическая проницаемость и электропроводность существенно влияют на эффективность использования ионообменных мембран в любых электромембранных процессах. Несмотря на имеющиеся в литературе экспериментальные данные об электроосмотической проницаемости и электропроводности ионитовых мембран, актуальной является задача разработки математической модели, позволяющей теоретически оценить эти характеристики без выполнения трудоёмких экспериментов. Знание характера изменения электроосмотической проницаемости при изменении влагосодержания и концентрации электролита, а также геометрических и физико-химических характеристик зерен ионита (в случае гетерогенных мембран) или свойств геля (в случае гомогенных мембран) представляется крайне необходимым. В настоящее время, когда усилия многих исследователей сосредоточены на модифицировании промышленно-выпускаемых мембран с целью придания им специфических характеристик, особенно актуальным является предсказания их транспортных свойств.

Термодинамический подход, базирующийся на феноменологических представлениях и величинах, является самым удобным для выявления связи между различными потоками через мембрану и приложенными движущими силами. Именно поэтому многие авторы [200, 231,238, 252] используют уравнения термодинамики неравновесных процессов для описания электромембранных систем и объяснения происходящих явлений. Одним из подходов для описания течения растворов в пористой среде, основанном на уравнениях термодинамики неравновесных процессов, может быть применение ячеечной модели. Ранее ячеечная модель показала свою

высокую эффективность при расчете гидродинамической проницаемости сложнопористых мембран [116, 158], поэтому профессор А.Н. Филиппов¹³ развил ее для случая заряженных мембран и раствора электролита и применил к расчету электроосмотической проницаемости и электропроводности ионообменных мембран [117].

В ячеечной модели ионообменные мембраны моделировались как упорядоченный массив заряженных микропористых шаров, погруженных в жидкие сферические оболочки – ячейки (рис. 6.1).

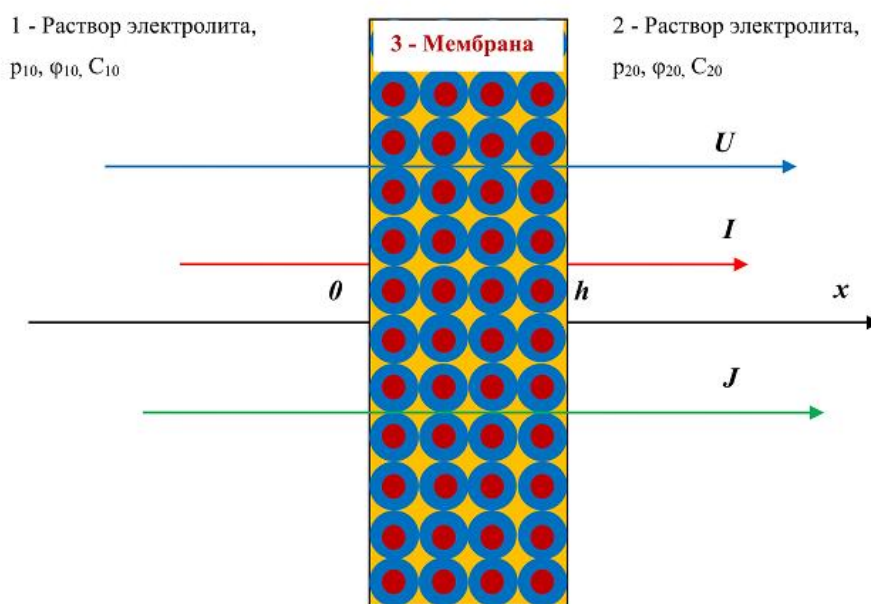


Рисунок 6.1 – Схема процесса бароэлектродиффузии через ионообменную мембрану

Определение кинетических коэффициентов Онзагера для состоящего из таких шаров слоя конечной толщины h сводится к решению краевой задачи для системы уравнений Стокса, Бринкмана, Нернста–Планка–Пуассона [117], описывающих поток бинарного и, в общем случае несимметричного электролита, через единичную ячейку радиуса b , в центре которой находится пористая сферическая частица радиуса a , имеющая постоянную плотность фиксированного пространственного заряда

¹³ Модель разработана д.-ром физ.-мат. наук, проф. А.Н. Филипповым, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

(обменную емкость) ρ_v (рис. 6.2). Значение радиуса b жидкой оболочки выбирается так, чтобы отношение объема частицы к объему ячейки равнялось объемной доле гелевой фазы. На границе жидкой оболочки использовалось условие Кувабары (отсутствие завихренности), а на границе между пористой частицей и раствором электролита – условия непрерывности скорости, радиальной компоненты потоков ионов и полного тензора напряжений.

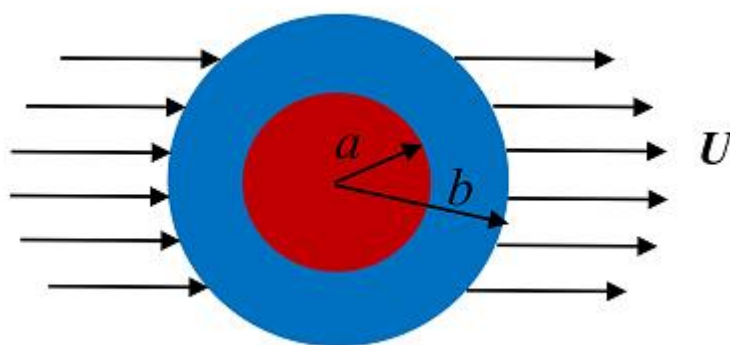


Рисунок 6.2 – Единичная ячейка ионообменной мембраны, в центре которой находится пористое зерно ионита (геля)

С целью исследования неравновесных изотермических процессов переноса через ИОМ в качестве термодинамических сил выберем градиенты давления $\nabla p \approx (p_{20} - p_{10})/h$, электрического потенциала $\nabla \varphi \approx (\varphi_{20} - \varphi_{10})/h$ и концентрации $\nabla C \approx (C_{20} - C_{10})/h$. Здесь h – толщина мембраны, индексы «1» и «2» указывают на левую и правую стороны мембраны, находящейся в ячейке для измерения электроосмотической проницаемости ИОМ, заполненной раствором электролита (рис. 2.5). Термодинамические силы независимым образом задаются в эксперименте. Зависимыми термодинамическими параметрами выберем плотности потоков U – растворителя (например, воды), I – подвижных зарядов (плотность электрического тока), J – растворенного вещества (плотность

диффузионного потока электролита). Тогда феноменологические транспортные уравнения могут быть записаны в следующем виде [155]:

$$\begin{cases} U = -(L_{11}\nabla p + L_{12}\nabla\varphi + L_{13}\nabla C), \\ I = -(L_{21}\nabla p + L_{22}\nabla\varphi + L_{23}\nabla C), \\ J = -(L_{31}\nabla p + L_{32}\nabla\varphi + L_{33}\nabla C). \end{cases} \quad (6.1)$$

где L_{ik} – кинетические коэффициенты, которые вычисляются по формулам, полученным для гетерогенной ячеечной модели, учитывающей неоднородную структуру ионообменной мембраны. При этом матрица кинетических коэффициентов в силу принципа взаимности Онзагера является симметричной: $L_{ik} = L_{ki}$ [155].

Известно, что механизмы переноса растворителя (в частности, воды) могут быть разными и зависеть от гидрофильных свойств ИОМ и от степени гидратации переносимых ионов. Электроосмотическая проницаемость D_1 при постоянной плотности тока является той количественной характеристикой электротранспорта воды через мембрану, которая обычно измеряется в эксперименте. Она равна отношению объема перенесенной жидкости V к количеству электричества, пропущенного через единицу площади S мембраны в единицу времени τ (уравнение 2.15). С величиной D_1 линейно связано число переноса воды t_w (моль H_2O/F), представляющее число молей воды, переносимых с 1 моль-экв ионов ($F = 96485$ Кл/моль):

Установим связь между D_1 и кинетическими коэффициентами L_{12} , L_{22} . Поделив первое на второе соотношение в уравнении (6.1) при условиях $\nabla p = \nabla C = 0$, $I = \text{const}$, получим

$$D_1 = \frac{U}{I} = \frac{L_{12}}{L_{22}}. \quad (6.2)$$

Сравнивая (2.15) и (6.2), можно заключить, что плотность потока растворителя $U = \Delta V / S\tau$, как и должно быть. Отметим, что коэффициент L_{22} совпадает с удельной электропроводностью κ .

В общем случае неидеальной мембраны выражения для коэффициентов L_{12} и $\kappa = L_{22}$ были получены в работе [117]. Приведем их здесь только для предельного случая идеально селективной катионообменной мембраны (случай исключенных коионов) и 1:1-электролита:

$$L_{12} = 3 \frac{FD_+}{RT} \frac{\left(1 + \frac{m_0}{3 - m_0} \frac{D_{m+}}{D_+}\right) \frac{C_0}{\bar{\rho}}}{m_0 \left(\frac{D_{m+}}{D_+} \frac{\bar{\rho}_0}{\bar{\rho}} + 1\right) + \left((3 - m_0) \frac{\bar{\rho}_0}{\bar{\rho}} - m_0\right) \frac{C_0}{\bar{\rho}}}, \quad (6.3)$$

$$\kappa = C_0 D_+ \frac{F^2}{RT} \left(\frac{2m_0}{3 - m_0} \left(1 + \frac{D_-}{D_+}\right) + \frac{\frac{9(1 - m_0) \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right) \bar{\rho}}{3 - m_0}}{m_0 \bar{\rho} \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right) + \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right)\right) C_0} \right). \quad (6.4)$$

В соответствии с формулой (6.2) выражение для D_1 получаем, разделив (6.3) на (6.4):

$$D_1 = \frac{3}{F\bar{\rho}_0} \frac{3 - m_0 \left(1 - \frac{D_{m+}}{D_+}\right)}{\left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right) \left(9(1 - m_0) + 2m_0^2 \left(1 + \frac{D_-}{D_+}\right)\right) + 2m_0 \left(1 + \frac{D_-}{D_+}\right) \left(\frac{3 - m_0}{\bar{\rho}} - \frac{m_0}{\bar{\rho}_0}\right) C_0}, \quad (6.5)$$

где $m_0 = 1 - (a/b)^3$ – макроскопическая пористость мембраны, D_{\pm} – коэффициенты диффузии ионов электролита в разбавленном растворе, D_{m+} – коэффициент диффузии противоиона в гелевой фазе (зерне ионита), $\bar{\rho} = \rho_v / F$ – обменная емкость мембраны, $\bar{\rho}_0 = \mu^0 D_+ / (k_D RT)$ – характерная

обменная емкость задачи (для реальных мембран выполняется неравенство $\bar{\rho}_0 \gg \bar{\rho}$), k_D – удельная гидродинамическая проницаемость фазы геля (зерна ионита), μ° – динамическая вязкость раствора, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, C_0 – эквивалентная концентрация равновесного с мембраной раствора электролита. В силу предположения об идеально-селективной мембране в формулы (6.3) – (6.5) не входят коэффициенты диффузии коиона D_{m-} и равновесного распределения γ_m пары ионов в мембране.

Отметим также, что зависимость (6.5) для электроосмотической проницаемости D_1 от концентрации раствора 1:1-электролита является гиперболической и монотонно убывает до нуля с ростом C_0 . При этом обратная величина $1/D_1$ линейно зависит от концентрации электролита, что может быть использовано при экспресс-анализе экспериментальных данных для обратных чисел переноса воды при изменении концентрации:

$$\frac{1}{t_w} = \frac{\bar{\rho}_0 \nu_{H_2O}}{3} \left(\left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \frac{9(1-m_0) + 2m_0^2 \left(1 + \frac{D_-}{D_+} \right)}{3 - m_0 \left(1 - \frac{D_{m+}}{D_+} \right)} + 2m_0 \left(1 + \frac{D_-}{D_+} \right) \frac{3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right)}{3 - m_0 \left(1 - \frac{D_{m+}}{D_+} \right)} \frac{C_0}{\bar{\rho}} \right) \quad (6.6)$$

Определение параметров ячеечной модели проводили с использованием формул (6.4) и (6.6) для идеально селективной катионитовой мембраны ($\gamma_m = \infty$). На основании полученных экспериментальных зависимостей удельной электропроводности $\kappa = L_{22}(C_0)$ и чисел переноса воды $t_w(C_0)$ находили три неизвестных параметра ($D_{m+}, m_0, \bar{\rho}_0$) с помощью минимизации среднеквадратичного отклонения целевой функции $f(C_0)$ от ее экспериментальных значений при разных концентрациях электролита,

$$f(C_0) = t_w(C_0)H(C_1 - C_0) + \kappa(C_0 + C_1)H(C_0 - C_1)H(C_2 - C_0). \quad (6.7)$$

Здесь $H(x)$ – единичная функция Хэвисайда, а C_1, C_2 – так подобранные вспомогательные значения концентрации, что зависимости $t_w(C_0)$ и $\kappa(C_0)$ не накладываются друг на друга. В нашем случае при использовании экспериментальных данных полагалось $C_1 = 1, C_2 = 2$ моль/л. Для оптимизации функции (6.6) по параметрам $(D_{m+}, m_0, \bar{\rho}_0)$ была написана программа, в которой использовалась стандартная процедура FindFit вычислительной оболочки Mathematica компании Wolfram Research Inc. Таким образом описанный здесь алгоритм определения параметров ячеечной модели основан на одновременной минимизации отклонений теоретических от экспериментальных значений сразу по обеим зависимостям $t_w(C_0)$ и $\kappa(C_0)$.

Верификация ячеечной (гетерогенной) модели ионообменной мембраны выполнена на экспериментальных данных по электропроводности и электроосмотической проницаемости исходной поливной и модифицированной нанотрубками галлуазита и наночастицами платины и железа катионообменной мембраны МФ-4СК в растворах соляной кислоты. На выходе получался оптимальный набор указанных параметров, которые представлены в таблице 6.1 (числитель), а также график $f(C_0)$, показанный на рис. 6.3 и позволяющий визуальнo контролировать качество оптимизации.

Таблица 6.1 – Данные оптимизации по приближенным для идеальной катионообменной мембраны (числитель) и точным формулам (знаменатель)

Мембрана	D_{m+} , мкм ² /с	D_{m-} , мкм ² /с	m_0 , %	γ_m	$\bar{\rho}$, моль/дм ³	$\bar{\rho}_0$, моль/дм ³	$k_D, \left(\frac{\circ}{\text{A}}\right)^2$
МФ-4СК исходная	586/586	-/0	9.6/9.3	$\infty/3.1$	1.08	106/106	3.64/3.64
МФ-4СК/ Hall+Pt	838/836	-/0	10.1/9.5	$\infty/2.3$	1.22	158/158	2.45/2.46
МФ-4СК/ Hall+Fe	674/671	-/0	8.9/8.7	$\infty/4.1$	1.16	167/161	2.32/2.41

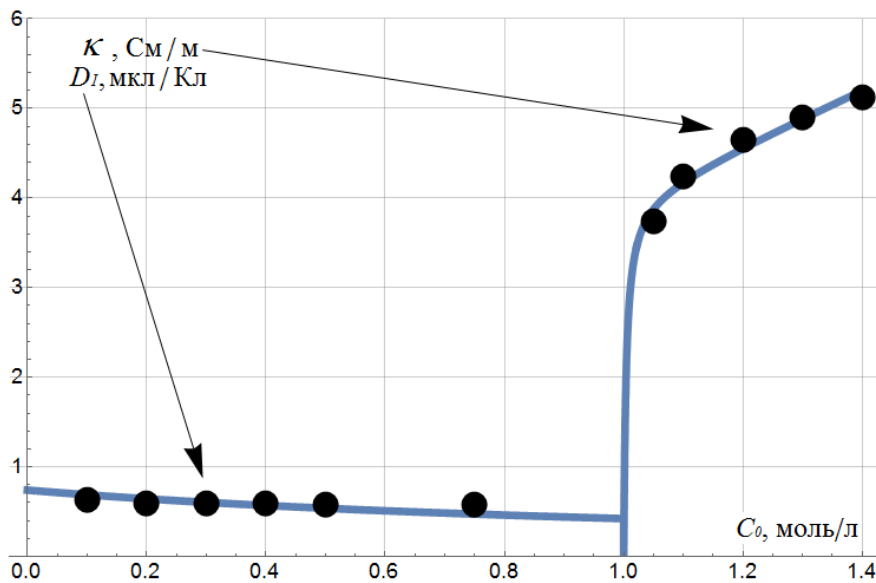


Рисунок 6.3 – Сравнение экспериментальных значений и теоретических кривых для электроосмотической проницаемости и электропроводности после проведения процесса сопряженной оптимизации для мембраны МФ-4СК/Hall+Pt. Вертикальная прямая отделяет участки $D_1(C_0)$ и $\kappa = L_{22}(C_0)$ (для участка электропроводности значения концентрации нужно уменьшить на 1 моль/л)

На втором этапе оптимизировалась та же целевая функция (6.7), но для функций $\kappa = L_{22}(C_0)$ и $D_1(C_0) = L_{12}(C_0)/\kappa(C_0)$ использовались их точные выражения в случае неидеальной мембраны [117]. При этом количество параметров увеличивалось до 5 (добавлялись коэффициент диффузии коиона D_{m-} и коэффициент равновесного распределения молекул электролита в мембране γ_m), а значения параметров $(D_{m+}, m_0, \bar{\rho}_0)$, найденные на первом этапе использовались в качестве начальных приближений для второго этапа. Результаты приведены в таблице 6.1 (знаменатель).

Из таблицы 6.1 видно, что параметр γ_m составляет несколько единиц для всех мембран, что говорит о пониженной концентрации ионов в зернах

ионита по сравнению с окружающим их равновесным раствором электролита. При этом коэффициент диффузии катиона оказался на несколько порядков ниже коэффициента диффузии противоиона, поэтому мы положили его в таблице 6.1 равным нулю. Остальные параметры не сильно изменились по сравнению с идеальным случаем. Макроскопическая пористость для обоих этапов оптимизации оказалась в пределах 9–10% и слабо отличается для всех мембран.

В процессе оптимизации была осуществлена проверка единственности набора определяющих параметров. Необходимость в такой проверке связана с большим количеством параметров – 5, требующихся для описания экспериментов с помощью ячеечной модели. С этой целью были проведены два дополнительных расчета, результаты которых представлены в таблице 6.2. В первой оптимизации цель была уйти от нулевых значений коэффициента диффузии аниона D_{m-} , наблюдавшихся при расчетах по формулам для неидеально селективной мембраны (знаменатель таблицы 6.1). Эта цель была достигнута за счет увеличения коэффициента равновесного распределения γ_m молекул электролита, который стал достигать несколько десятков (для мембраны с платиной) и даже сотен (для мембраны с железом) единиц. Казалось бы, здесь имеется противоречие с природой ионообменных мембран, так как в этом случае ранее по гомогенной модели было установлено, что $\gamma_m < 1$ [165, 166], поскольку наблюдается положительная сорбция ионов в матрице мембраны. Однако это противоречие устраняется, как только мы принимаем во внимание, что коэффициент γ_m для зерна катионита (в ячеечной модели) и для мембраны в целом (гомогенная модель) – это разные величины: в гелевой фазе катионита наблюдается существенно более низкая концентрация подвижных ионов электролита, чем в окружающем их равновесном растворе (отрицательная сорбция, $\gamma_m \gg 1$).

Таблица 6.2 – Данные оптимизаций 1/2 с использованием точных формул

Мембрана	D_{m+} , мкм ² /с	$D_m - D_m$, мкм ² /с	m_0 , %	γ_m	$\bar{\rho}$, моль/дм ³	$\bar{\rho}_0$, моль/дм ³	$k_D, \left(\overset{\circ}{\text{A}}\right)^2$
МФ-4СК (поливная)	586/575	58–106/ /0–0	9.6/2.6/	135/0.51	1.08	107/104	3.64/3.73
МФ-4СК /Hall+Pt	838/814	66–122/ /0–0	10.0/5.0	70/0.68	1.22	158/155	2.45/2.50
МФ-4СК/ Hall+Fe	673/668	65–119/ /0–0	8.9/5.4	558/0.83	1.16	167/164	2.32/2.36

Действительно, оценим гидродинамическую проницаемость зерен катионита по найденным значениям характерной обменной емкости с использованием формулы связи $k_D = \mu^{\circ} D_+ / (\bar{\rho}_0 RT)$ (последний столбец таблиц 6.1 и 6.2). На основании полученных значений k_D можно оценить так называемый радиус Бринкмана в зерне ионита $R_b = \sqrt{k_D}$, т. е. толщину слоя, в котором идет фильтрация жидкости, что подразумевает характерную глубину, на которую течение проникает внутрь пористой частицы при ее контакте с движущейся жидкостью (в остальной части пористого зерна жидкость практически покоится). Этот радиус, равный $1.5 \overset{\circ}{\text{A}}$, является наименьшим у мембраны с наночастицами железа, следом идет мембрана с платиной – $1.6 \overset{\circ}{\text{A}}$ и, наконец, чистая мембрана – $1.9 \overset{\circ}{\text{A}}$. Стоксов радиус протона составляет $0.253 \overset{\circ}{\text{A}}$, радиус аниона гидроксила – $0.443 \overset{\circ}{\text{A}}$, аниона хлора – $1.20 \overset{\circ}{\text{A}}$ [81]. В то же время радиус молекулы воды – $3.1 \overset{\circ}{\text{A}}$. Сравнивая с радиусом Бринкмана заключаем, что ни анион хлора, ни тем более целиком молекула воды не смогут пройти через зерна катионита. Пройти могут лишь протоны и ионы гидроксила «по одиночке», если произойдет диссоциация молекул воды, для осуществления которой требуются высокие локальные напряженности электрического поля. Стало быть, перенос воды и ионов электролита может

происходить в основном по макропорам между зернами ионита. Отметим, что значения k_D для трех рассмотренных модификаций мембраны МФ-4СК в 2-3 раза выше, чем у нанофильтрационной мембраны на основе поли(1-триметилсилил-1-пропина) [113], имеющего примерно такую же макроскопическую пористость (11-13%).

Во второй из дополнительных оптимизаций целью было сохранить значения $\gamma_m < 1$, т. е. «навязать» зернам катионита положительную сорбцию ионов. Однако, как видно из таблицы 6.2 (знаменатель), это приводит к обнулению коэффициента диффузии коиона в зерне ионита (что неправдоподобно) и сильно заниженным (2-6%) значениям макропористости m_0 . Между тем метод контактной эталонной порометрии дает для макроскопической пористости мембран МФ-4СК, отлитых с использованием диметилформамида, значения 9-11% [256]. Следовательно, наиболее физическим приемлемым является набор параметров, полученный при дополнительной оптимизации 1 (данные в числителе таблицы 2, рис. 6.4). Отметим, что при этом коэффициент диффузии молекулы HCl уменьшается со значения $D=3352$ мкм²/с в разбавленном растворе до 106-122 мкм²/с в зернах катионита, то есть падает в 27-32 раз. На рисунке 6.4 показано удовлетворительное соответствие экспериментальных и теоретических результатов по удельной электропроводности и электроосмотической проницаемости для всех исследованных мембран, полученное в первой дополнительной оптимизации (числитель таблицы 2). Оно не сильно (в рамках ошибки эксперимента) отличается от обоих случаев, представленных в таблице 6.1. При этом нетрудно заметить, что для трех отмеченных случаев оптимизации значения основных параметров системы D_{m+} , m_0 и $\bar{\rho}_0$, а также связанного с ними k_D практически неизменны. Сильно меняются коэффициент диффузии D_{m-} коиона в гелевой фазе и коэффициент равновесного распределения γ_m молекул электролита в ней же. Последнее обстоятельство означает, что для определения единственно возможного набора из пяти параметров (m_0 , $\bar{\rho}_0$, D_{m+} , D_{m-} , γ_m) ячеечной модели хотя бы один из двух

последних параметров должен находиться в независимом эксперименте. Поскольку величину D_m измерить практически невозможно, то это может быть параметр γ_m , определяемый в экспериментах по обменной сорбции, как это было сделано в работе [167].

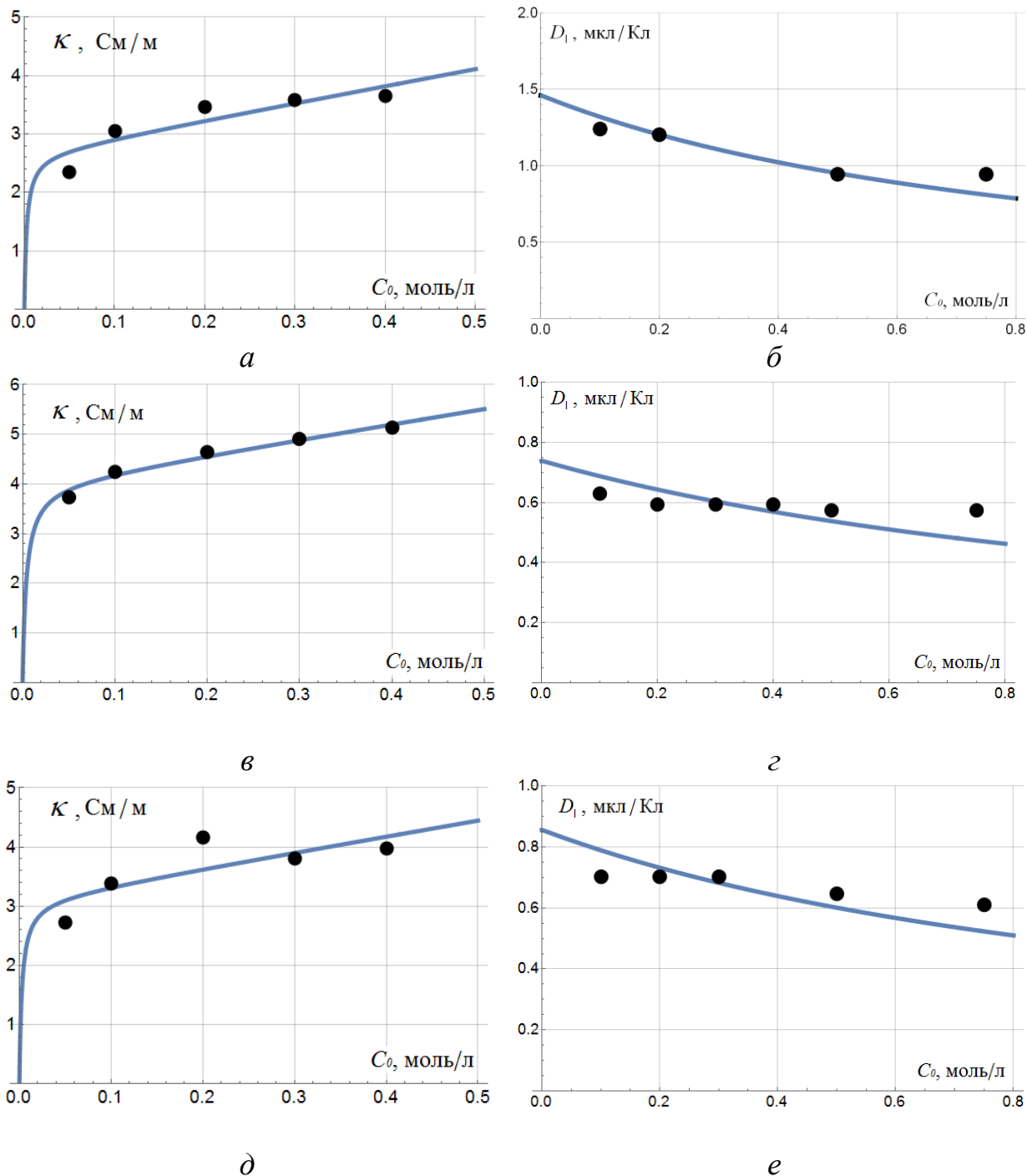


Рисунок 6.4 – Результаты сравнения экспериментальных (точки) и теоретических (кривые) значений удельной электропроводности (а, в, д) и электроосмотической проницаемости при постоянной плотности тока (б, г, е) для мембран МФ-4СК (а, б), МФ-4СК/Налл+Pt (в, г) и МФ-4СК/Налл+Fe (д, е)

6.1 Расчет параметров по гомогенной модели тонкопористой мембраны

В нашей работе [165] выражение для удельной электропроводности по гомогенной модели впервые было применено к обработке экспериментальных данных для мембран МФ-4СК, поверхностно модифицированных нанотрубками галлуазита:

$$\kappa = \frac{F^2}{RT} \bar{\rho} D_m (1 + v_m) \frac{(1 + v_m) \sqrt{1 + (2C_0 / \bar{\rho} \gamma_m)^2} + (1 - v_m)}{4v_m}. \quad (6.8)$$

В работе [165] была представлена новая методика нахождения физико-химических параметров гомогенной модели, основанная на одновременном использовании экспериментальных данных по диффузионной проницаемости,

$$P = \frac{1}{2} D_m \frac{\rho}{C_0} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{2C_0}{\bar{\rho} \gamma_m} \right)^2} - 1 - \frac{1 - v_m}{1 + v_m} \ln \left(\frac{1}{2} \left((1 + v_m) \sqrt{1 + \left(\frac{2C_0}{\bar{\rho} \gamma_m} \right)^2} + 1 - v_m \right) \right) \right) \quad (6.9)$$

и электропроводности (6.8) для однослойных мембран в зависимости от концентрации электролита. Здесь $D_m = 2D_{m-}D_{m+} / (D_{m-} + D_{m+})$ и γ_m – усредненные коэффициенты диффузии и равновесного распределения молекул электролита в порах мембраны, $v_m = D_{m-} / D_{m+}$ – отношение коэффициентов диффузии ионов в мембране, рассматриваемой как гомогенный объект. Таким образом, гомогенная модель имеет набор только из 3-х определяющих физико-химических параметров (D_m, v_m, γ_m) или $(D_{m-}, D_{m+}, \gamma_m)$, первые два из которых в настоящее время невозможно прямо и точно измерить в независимом эксперименте. Вторая трудность, как и в случае с ячеечной моделью, состоит в необходимости подбирать эти

параметры, основываясь на экспериментальных зависимостях $\kappa(C_0)$ и $P(C_0)$ таким образом, чтобы одновременно описать их с приемлемой точностью с помощью теоретических кривых (6.8) и (6.9). В работе [166], для описания экспериментальных данных, полученных для однослойных чистой мембраны МФ-4СК и двух ее образцов, модифицированных галлуазитом и наночастицами платины или железа, использовался пошаговый алгоритм, основанный на попеременном использовании формул (6.8) и (6.9) и разных пар из общего набора трех параметров (D_m, v_m, γ_m) . Данный алгоритм, хотя и приводит к нахождению оптимальных значений указанных физико-химических параметров (или близких к ним), является неудобным в силу большого объема ручного труда и времени. Поэтому мы в работе [112] предложили другой – автоматический алгоритм определения параметров модели, основанный на следующей идее. Минимизация отклонений теоретических и экспериментальных значений проводится сразу по обеим зависимостям $P(C_0)$ и $\kappa(C_0)$ с использованием специально составленной целевой функции

$$g(C_0) = P(C_0) \cdot H(C_1 - C_0) + \kappa(C_0 + C_1) \cdot H(C_0 - C_1) \cdot H(C_2 - C_0), \quad (6.10)$$

где $H(x)$ – единичная функция Хэвисайда, а C_1, C_2 – так подбираемые значения концентраций, чтобы зависимости диффузионной проницаемости и электропроводности не накладывались друг на друга. При этом с целью беспроблемной оптимизации задавался искусственный сдвиг одной из функций (здесь электропроводности) по концентрации на величину C_1 в большую сторону. То есть, выражение (6.10) должно быть однозначной функцией переменной C_0 . В нашем случае мы полагали $C_1 = 1, C_2 = 2$ моль/л. Этот алгоритм был успешно применен выше для обработки экспериментальных результатов по ячеечной модели. Для оптимизации по параметрам (D_m, v_m, γ_m) была написана программа, в которой использовалась

та же стандартная процедура FindFit вычислительной оболочки Mathematica. На выходе получался оптимальный набор указанных параметров, которые представлены в таблице 6.3, и график $g(C_0)$ – на рисунке 6.5, для визуального контроля качества оптимизации. Отметим, что качество оптимизации можно регулировать, нормируя функции $P(C_0)$ и $\kappa(C_0)$ входящие в (6.10) и соответствующие массивы экспериментальных данных на их максимальные значения. Преимущество предложенного сопряженного подхода к определению физико-химических параметров мембранной системы по сравнению с многоступенчатым, представленным в работе [166], состоит в том, что возрастает точность определения параметров, что позволяет уверенно находить не только коэффициент диффузии противоиона, но и коиона, коэффициент диффузии которого значительно меньше (на один-два порядка) по величине. Еще одно преимущество заключается в устойчивости работы новой численной процедуры при изменении данных начального приближения для искомых параметров. Устойчивость достигается за счет более жесткой конструкции сочленяющей формулы для описания электропроводности и диффузионной проницаемости (уравнение 6.12).

Таблица 6.3 – Физико-химические параметры мембран МФ-4СК, полученные в результате применения гомогенной модели

Мембрана	D_{m+} , мкм ² /с	D_{m-} , мкм ² /с	$m_0 =$ D_{m+}/D_{m-} %	γ_m	$\bar{\rho}$, моль/дм ³	v_m	D_m , мкм ² /с
МФ-4СК чистая	660	14.3	6.9	0.443	1.08	0.022	28.0
МФ-4СК/ Hall+Pt	840	6.8	8.7	0.426	1.22	0.008	13.5
МФ-4СК/ Hall+Fe	667	8.0	7.0	0.377	1.16	0.012	15.8

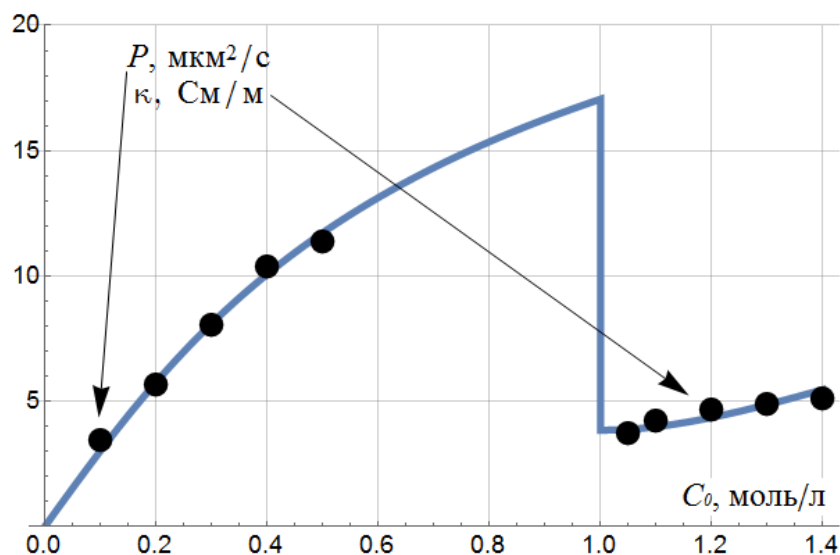


Рисунок 6.5 – Экспериментальные (точки) и теоретические (кривые) зависимости диффузионной проницаемости и удельной электропроводности от концентрации в случае мембраны МФ-4СК/Hall+Pt. Вертикальная прямая отделяет участки $P(C_0)$ и $\kappa(C_0)$ (для участка электропроводности значения концентрации нужно уменьшить на 1 моль/л)

6.2 Сравнение гомогенной модели тонкопористой мембраны и ячеечной модели

Представляет безусловный интерес сравнить найденные параметры гомогенной и гетерогенной (ячеечной) моделей для одного и того же набора мембран МФ-4СК, модифицированных нанотрубками галлуазита. Для начала установим связь между электропроводностью $\kappa(C_0)$ гомогенной модели и электрокинетическим коэффициентом $L_{22}(C_0)$ ячеечной. Для этого в точном выражении для $L_{22}(C_0)$ [117] перейдем к пределу при $m_0 \rightarrow 0$, означающему отсутствие макроскопической пористости, как это предполагается в гомогенной модели мембраны:

$$\kappa^0 \equiv \lim_{m_0 \rightarrow 0} L_{22} = \frac{F^2}{2RT} \left[(D_{m+} + D_{m-}) \sqrt{\bar{\rho}^2 + (2C_0/\gamma_m)^2} + \bar{\rho} (D_{m+} - D_{m-}) \right] + \frac{k_D}{\mu^0} F^2 \bar{\rho}^2. \quad (6.11)$$

Видно, что выражения (6.11) и (6.8) отличаются только на величину $\rho_v^2 k_D / \mu^0$, представляющую собой вклад в электропроводность конвективного переноса электролита через зерна ионита. Если зерна непроницаемы, то $k_D = 0$ и формулы (6.11) и (6.8) при $m_0 \rightarrow 0$ совпадают, что определенным образом подтверждает достоверность обеих моделей. Отметим, что пористость мембраны можно грубо оценить и по гомогенной модели с помощью приближенной формулы: $m_0 = D_{m+} / D_+$ (третий столбец в таблице 6.3). Как видим, в целом, ее совпадение с пористостью, вычисленной по ячеечной модели (таблицы 6.1 и 6.2) можно признать удовлетворительной. Важным является практически идеальное совпадение значений коэффициента диффузии протона в матрице обеих модифицированных мембран (а для чистой мембраны разница составляет порядка 10%), вычисленных по обеим моделям. Это может косвенно свидетельствовать в пользу того, что гомогенная модель тонкопористой мембраны больше подходит к описанию гомогенной же по структуре перфторированной мембраны МФ-4СК, нежели ячеечная модель.

Следует отметить, что в предложенной ячеечной модели, где ДЭС эффективно заменяются скачками электрического потенциала и концентрации, граница применимости полученных формул определяется соотношением толщины ДЭС и «радиуса Бринкмана» – ширины зоны активной фильтрации раствора электролита. Оценки показывают, что полученные результаты в высокой степени достоверны при равновесной концентрации электролита большей 0.05 моль/л. Это можно видеть и на графиках сопоставления экспериментальных и теоретических кривых на рисунке 6.4, где в случае электропроводности теоретические расчеты уходят в начало координат, что не может происходить по физической природе ионообменных мембран, так как даже при нулевой концентрации электролита в фазе мембраны всегда присутствуют противоионы, которые участвуют в переносе электрического тока.

6.3 Верификация ячеечной модели катионообменной мембраны на 1 : 1 электролитах

Разработанная ячеечная модель и описанные алгоритмы решения задач в данной работе также были применены для определения характеристик экструзионной катионообменной мембраны МФ-4СК, находящейся в водных растворах разных электролитов HCl, NaCl, KCl, LiCl и CsCl. Апробация модели выполнена на основании экспериментальных данных, полученных при изучении электроосмотической проницаемости и электропроводности упомянутой мембраны по указанным электролитам. Определение параметров ячеечной модели проводили с использованием формул (6.4) и (6.6) для идеально селективной катионитовой мембраны ($\gamma_m = \infty$). На основании полученных экспериментальных зависимостей удельной электропроводности $\kappa = L_{22}(C_0)$ и чисел переноса воды $t_w(C_0)$ находили три неизвестных параметра $(D_{m+}, m_0, \bar{\rho}_0)$ с помощью минимизации среднеквадратичного отклонения целевой функции $f(C_0)$ от ее экспериментальных значений при разных концентрациях электролита (уравнение 6.7). На выходе получался оптимальный набор указанных параметров, которые представлены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Параметры, полученные оптимизацией по приближенным формулам ячеечной модели для случая идеально-селективной катионообменной мембраны МФ-4СК

Электролит	D_{+} , мкм ² /с [81]	D_{m+} , мкм ² /с	m_0 , %	$\bar{\rho}$, моль/дм ³	$\bar{\rho}_0$, моль/дм ³	Стоксов радиус катиона r_+ , Å [81]	Радиус Бринкмана $R_b = \sqrt{k_D}$, Å
Экструзионная мембрана МФ-4СК п. 29							
NaCl	1350	205	9.7	1.11	25	1.80	1.48
LiCl	1030	156	5.5	1.05	16	2.36	2.61
HCl	9610	863	3.9	0.98	150	0.253	1.61
KCl	2000	188	3.0	1.18	90	1.21	0.90
CsCl	2100	102	2.8	1.24	123	1.155	0.69

На рисунке 6.6 и 6.7 представлены результаты сравнения теоретических кривых для чисел переноса воды и удельной электропроводности мембраны с экспериментальными значениями тех же характеристик в зависимости от концентрации электролита. Наблюдается практически идеальное согласие для параметра t_w и в целом удовлетворительное согласие для удельной электропроводности мембраны.

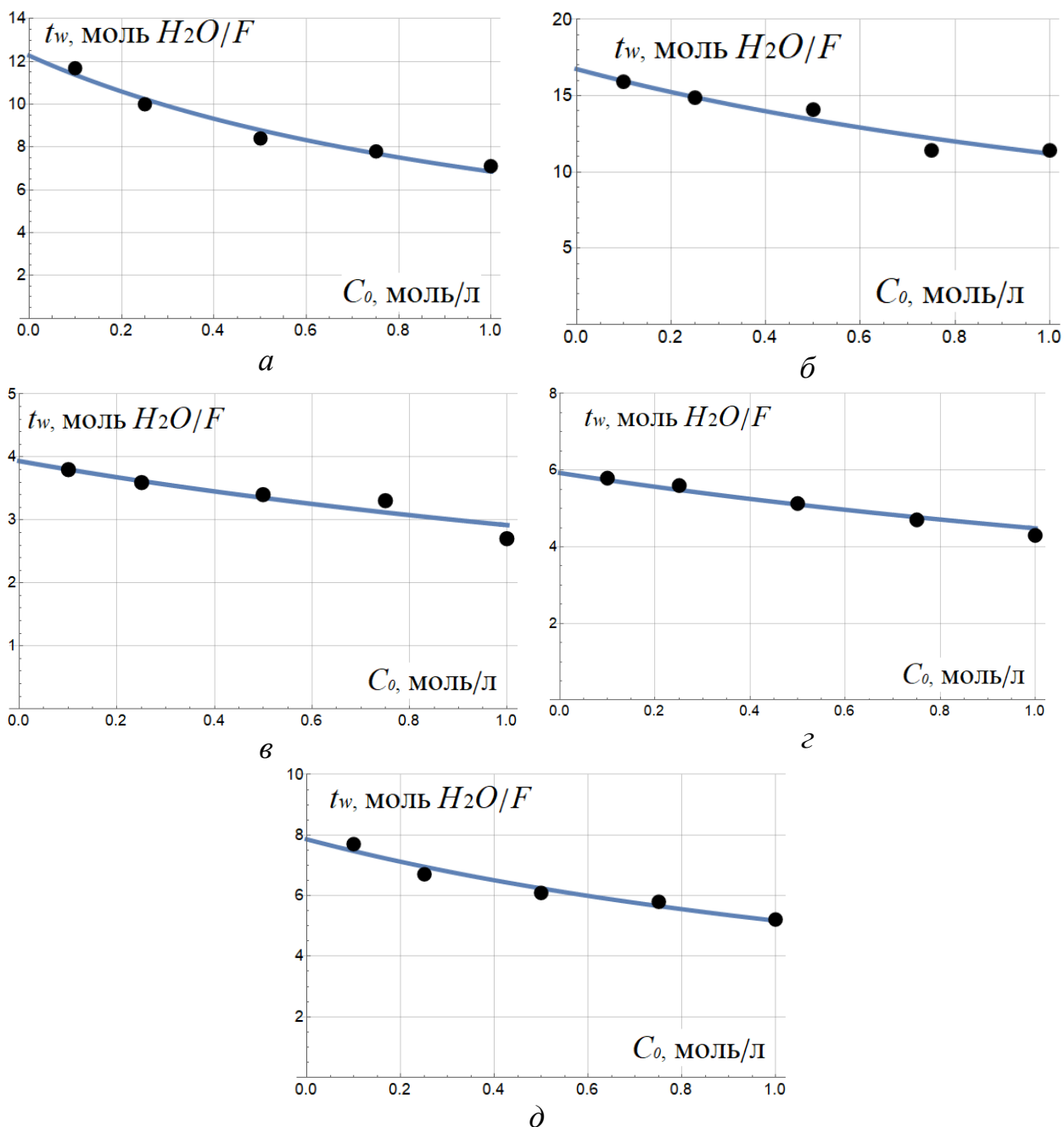


Рисунок 6.6 – Сравнение экспериментальных (точки) и теоретических (кривые) значений чисел переноса воды в мембране МФ-4СК в зависимости от концентрации электролита NaCl (а), LiCl (б), HCl (в), KCl (г) и CsCl (д)

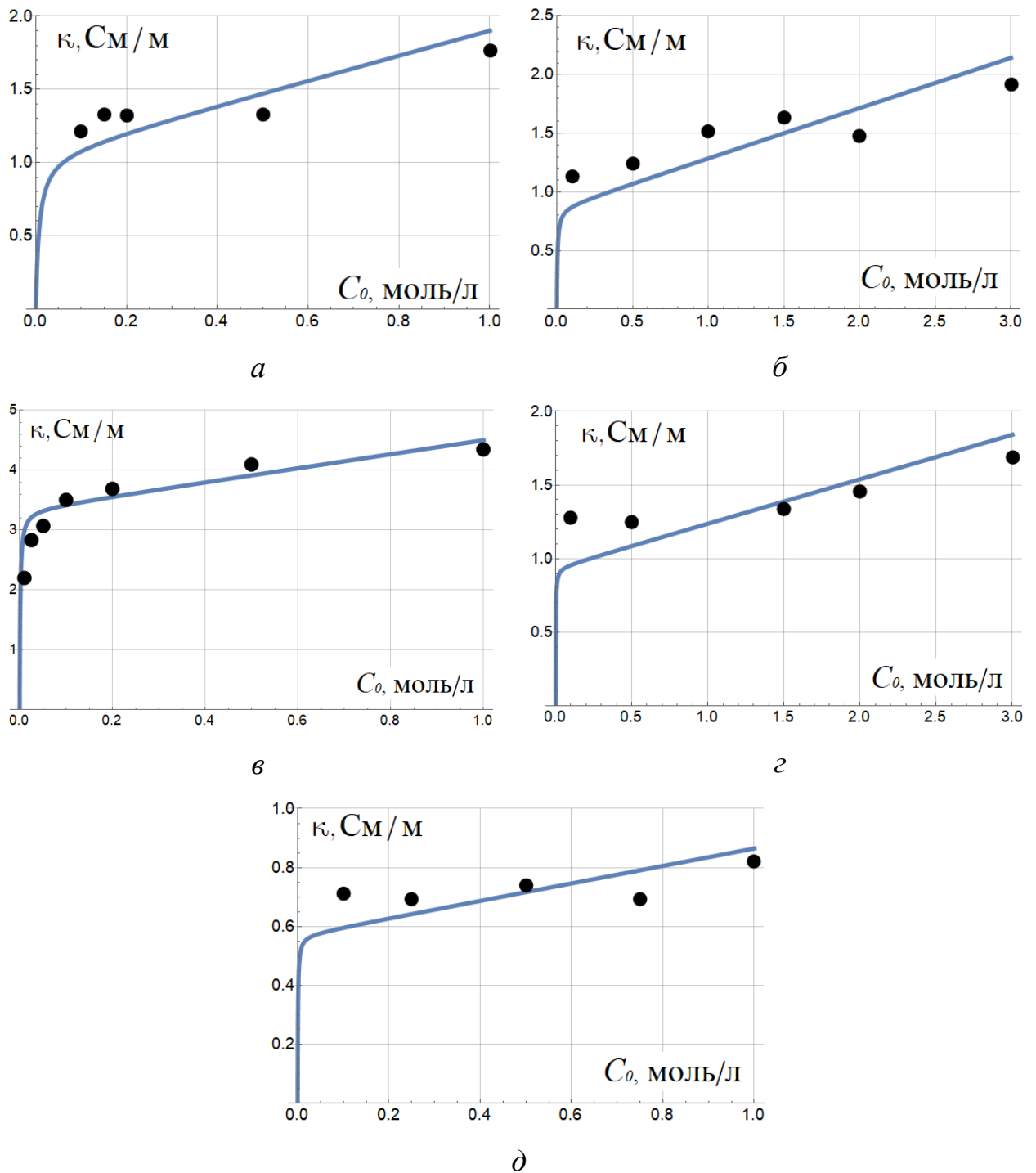


Рисунок 6.7 – Сравнение экспериментальных (точки) и теоретических (кривые) значений электропроводности мембраны МФ-4СК в зависимости от концентрации электролита NaCl (*a*), LiCl (*б*), HCl (*в*), KCl (*г*) и CsCl (*д*)

Из таблицы 6.4 видно, что макропористость мембраны m_0 зависит от используемого электролита, убывая в ряду $\text{NaCl} > \text{LiCl} > \text{HCl} > \text{KCl} > \text{CsCl}$ поскольку набухание (влагосодержание) мембраны также зависит от природы электролита. В то же время из рисунка 6.6 следует, что числа переноса воды для разных электролитов имеют несколько другой порядок убывания, а именно $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{CsCl} > \text{KCl} > \text{HCl}$, что говорит о сложной зависимости t_w не только от пористости, но и от Стоксова радиуса противоиона (предпоследний столбец таблицы 6.4), а также его коэффициента диффузии в зерне ионита (третий столбец таблицы 6.4).

Зная значения характерной обменной емкости \bar{p}_0 можно оценить гидродинамическую проницаемость зерен катионита и затем радиус Бринкмана $R_b = \sqrt{k_D}$ в зерне катионита (последний столбец таблицы 6.4), Этот радиус, равный 0.69 \AA , является наименьшим у мембраны, насыщенной хлористым цезием, при этом Стоксов радиус цезия тоже является наименьшим из всех рассматриваемых в данной работе щелочных металлов. Мембрана в равновесии с раствором хлористого лития имеет наибольший радиус Бринкмана – 2.61 \AA , при этом радиус гидратированного иона лития является самым крупным из рассматриваемых нами ионов щелочных металлов (Стоксов радиус равен 2.36 \AA). Следовательно, перенос воды и ионов электролита может происходить в основном по макропорам между зернами ионита. Отметим, что при этом коэффициент диффузии протона и катиона калия при переходе в зерно катионита уменьшается примерно в 11 раз, а подвижности катионов лития и натрия только в 6.5 раз. Наибольшее уменьшение – в 20 раз – испытывает коэффициент диффузии цезия.

Представляет безусловный интерес сравнить найденные параметры ячеечной модели для электролита HCl в случае экструзионной мембраны МФ-4СК (таблица 6.4) и аналогичной мембраны, отлитой с использованием диметилформамида (таблица 6.1) [112]. Поливная мембрана является более

рыхлой по структуре, так как ее макропористость m_0 в 2.5 раза выше, чем у экструзионной, да и гидродинамическая проницаемость зерна ионита тоже выше. При этом коэффициент диффузии протона в 1.5 раза больше в гелевой фазе катионита экструзионной мембраны. Это может быть объяснено более упорядоченной структурой транспортных каналов в экструзионной мембране МФ-4СК по сравнению с поливной.

Таким образом, в данной работе проведена проверка адекватности ячеечной модели применительно к сульфокатионитовым гомогенным мембранам МФ-4СК и их модификациям нанотрубками галлуазита и наночастицами металлов. Представлен новый сопряженный алгоритм определения физико-химических параметров ячеечной модели на основании данных по удельной электропроводности ионообменной мембраны и ее электроосмотической проницаемости. Впервые предложены точные расчетные формулы для определения электроосмотической проницаемости мембраны при постоянной плотности тока на основании известных модельных физико-химических и геометрических параметров. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными результатами. Выдвинута гипотеза о том, что гомогенная модель тонкопористой мембраны больше подходит для описания электропроводности гомогенной по структуре катионообменной мембраны МФ-4СК. Разработанная теория была применена к характеристике исходной катионообменной мембраны МФ-4СК и модифицированной нанотрубками галлуазита, функционализированными наночастицами Pt или Fe. Полученные результаты играют важную роль для предсказания электротранспортных свойств новых модифицированных ионообменных мембран, поскольку в ряде случаев на практике обнаруживается экстремальная зависимость транспортных, механических и структурных свойств модифицированных мембран от содержания допанта.

Результаты решения краевой задачи применены для расчета электропроводности и электроосмотической проницаемости катионообменной мембраны МФ-4СК в зависимости от влагосодержания, геометрических и физико-химических характеристик зерна ионита и концентрации растворов бинарных электролитов: HCl, NaCl, KCl, LiCl и CsCl. Таким образом, ячеечная модель ионообменной мембраны была успешно верифицирована на собственных экспериментальных данных.

ГЛАВА 7 Применение модифицированных мембран в процессе электродиализного концентрирования растворов электролитов

Как было сказано ранее, основными характеристиками, определяющими эффективность работы электродиализаторов концентраторов, являются производительность и солесодержание в камерах концентрирования. Солесодержание лимитируется электроосмотическим и осмотическим переносом воды и обратной диффузией электролита из камеры концентрирования (КК) в камеру обессоливания (КО). Одним из перспективных способов повышения солесодержания является разработка нового вида мембран, обладающих низкой электроосмотической и осмотической проницаемостью для снижения объема воды, попадающей в камеру концентрирования. Для предотвращения обратной диффузии концентрата в камеры обессоливания необходимо снизить диффузионную проницаемость мембран. В данной работе с целью повышения солесодержания в процессе электродиализного концентрирования в аппарате лабораторного масштаба были использованы мембраны МФ-4СК, поверхностно-модифицированные полианилином, обладающим барьерными свойствами к переносу ионов и воды. Технология получения поверхностно-модифицированных перфторированных мембран полианилином и результаты испытаний полученных композитов, переданы в ООО «Инновационное Предприятие «Мембранная Технология» (Акт передачи в приложение 1).

Исследование процесса электродиализного концентрирования растворов NaCl с использованием композита МФ-4СК/ПАН было выполнено в широком диапазоне концентраций (0,2 – 3 моль/л) и плотностей тока 1 – 13 А/дм². При этом в аппарате находилось три камеры концентрирования, что позволяло одновременно выполнить сравнительный анализ массообменных характеристик трех различных мембранных пар в одинаковых условиях эксперимента: токовых, концентрационных и гидродинамических режимах. В качестве мембран сравнения были выбраны

исходная мембрана МФ-4СК и гетерогенная мембрана МК-40, которая обычно используется в процессах электродиализного концентрирования. В исследуемых мембранных парах в качестве анионообменных мембран использовали промышленные мембраны МА-40, поэтому все изменения концентрации в камерах концентрирования и других массообменных характеристиках в мембранных каналах связаны с различиями в свойствах катионообменных мембран. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 7.1.

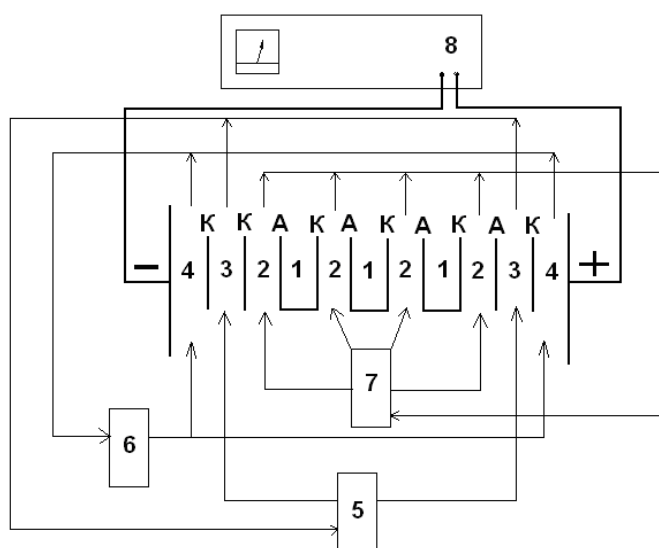


Рисунок 7.1 – Схема электродиализной установки: 1 – камеры концентрирования, 2 – камеры обессоливания, 3 – буферные камеры, 4 – электродные камеры, 5, 6, 7 – емкости с раствором, прокачиваемым через буферные, электродные и обессоливания камеры, соответственно, 8 – источник тока

Камеры концентрирования 1 – непроточные, так называемые «мешки» [96]. Вывод концентрата осуществляется через капилляр, расположенный в верхней части камеры. Назначением буферных камер 3 является предотвращение проникновения продуктов электродных реакций и прокачиваемого раствора электролита через электродные камеры в исследуемый мембранный пакет. Емкость 6, заполнена 0,02 М раствором сульфата натрия для снижения скачка потенциала на электродных камерах и

предотвращения образования и выделения газообразных продуктов электродных реакций. В емкостях 7 и 5 находится исходный раствор хлорида натрия. Рабочая площадь электродов $S=2,7 \times 2,7$ см², межмембранное расстояние в «пустых» КО $h=0,54$ см. Средняя линейная скорость протока раствора в КО составляет $0,5 \cdot 10^{-2}$ м/с. Эксперимент проводится в диапазоне токов от 1 до 13 А/дм² в направлении увеличения плотности тока. Верхняя граница используемых плотностей тока определяется температурными ограничениями, связанными с джоулевым разогревом раствора. Критерием достижения стационарного состояния является равенство (с точностью до 2%) составов проб концентрата, взятых с интервалом в 1 час.

Анализ полученных токовых зависимостей (рис. 7.2) показывает, что при использовании композитных мембран МФ-4СК/ПАН в процессе электродиализа солевых растворов, концентрация раствора NaCl увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с использованием базовой мембраны МФ-4СК и на ~ 20% по сравнению с МК-40. Синтезированные композиты имели устойчивую структуру и свойства, т.к. после 100 часов работы под током были получены воспроизводимые экспериментальные результаты.

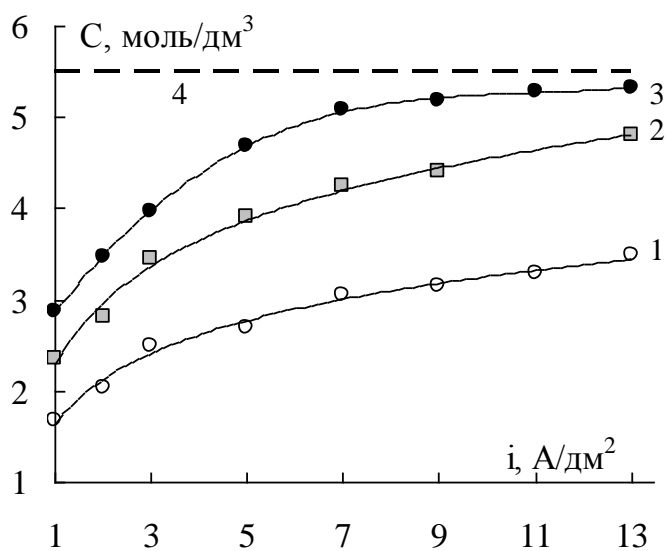


Рисунок 7.2 – Зависимость концентрации раствора NaCl от плотности тока в камере концентрирования с различной катионообменной мембраной:
 1 – МФ-4СК; 2 – МК-40; 3 – МФ-4СК/ПАН; 4 – концентрация NaCl, при которой наблюдается выпадение осадка

7.1 Теоретическая оценка транспортных характеристик мембранных пар на основе экспериментальных данных, полученных в процессе электродиализного концентрирования

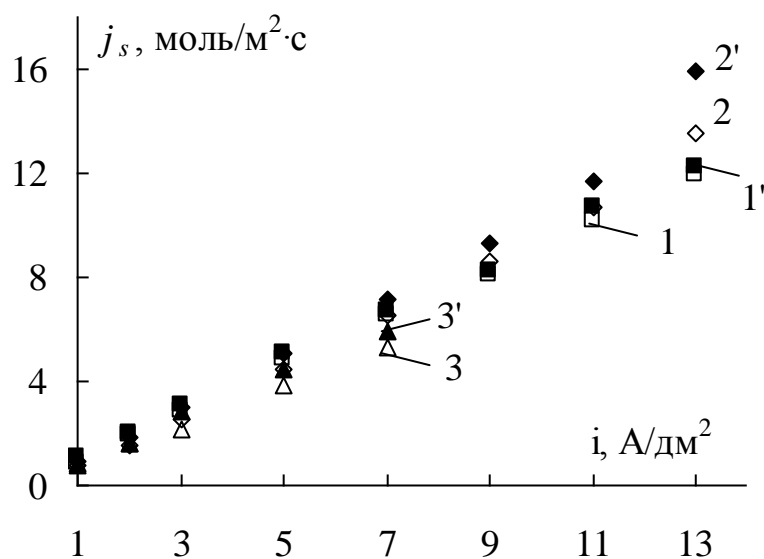
Расчет транспортных характеристик исследуемых мембранных пар осуществлялся по модели предельного электродиализного концентрирования [55]. Уравнения модели позволяют рассчитать суммарные потоки электролита и воды в камеры концентрирования:

$$j_s = -P(C_b - C_d) + \eta \frac{i}{F}, \quad (7.1)$$

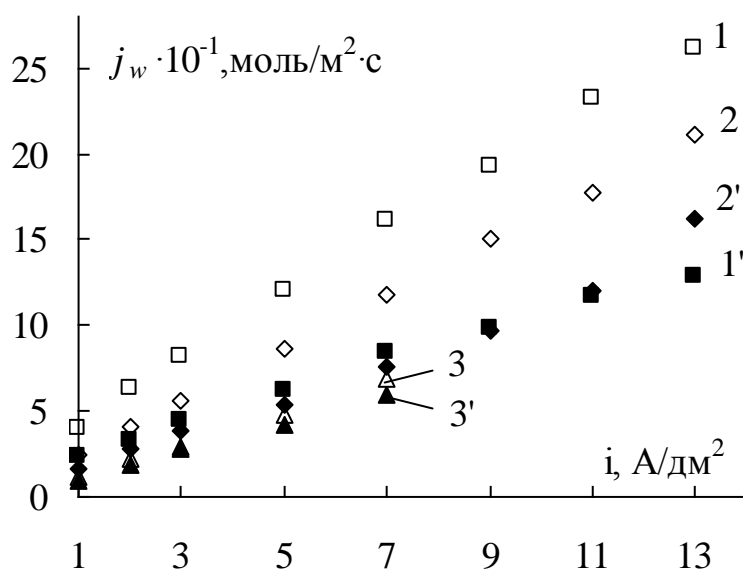
$$j_w = P_w (C_b - C_d) + t_w \frac{i}{F}, \quad (7.2)$$

где: $P = P^a + P^k$, $P_w = P_w^a + P_w^k$ – диффузионная и осмотическая проницаемость мембранной пары соответственно; t_w – число переноса воды, η – выход по току, C_b и C_d – концентрация электролита в камерах концентрирования и обессоливания соответственно.

Экспериментально полученные зависимости концентрации NaCl в КК и объема раствора в КК от плотности тока для различных концентраций исходного раствора NaCl были использованы для определения потоков соли и воды через мембранные пары МФ-4СК//МА-40 и МФ-4СК/ПАн//МА-40 (рис. 7.3 а, б). Рисунок 7.3 а) показывает, что модифицирование гомогенной мембраны полианилином не приводит к снижению потока соли, то есть мембрана после модифицирования сохраняет свои селективные свойства. В то же время применение модифицированной мембраны МФ-4СК/ПАн в процессе предельного электродиализного концентрирования приводит к снижению потока воды, как видно из рисунка 7.3.



a



б

Рисунок 7.3 – Зависимость потоков соли (*a*) и воды (*б*) от плотности тока для мембранных пар МФ-4СК//МА-40 (1, 2, 3) и МФ-4СК/ПАн//МА-40 (1', 2', 3') при концентрации исходного раствора 0,2; 1 и 3 моль/л соответственно

Для теоретического анализа причин снижения переноса воды при использовании модифицированной мембраны МФ-4СК/ПАн были рассчитаны транспортные характеристики исследуемых мембранных пар:

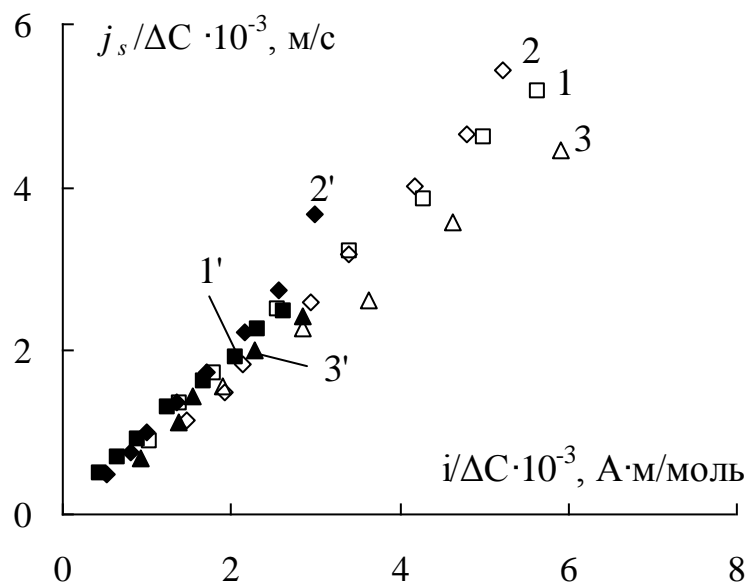
выход по току (η), числа переноса воды (t_w), диффузионная (P) и осмотическая (P_w) проницаемость. Как видно из уравнений (7.1) и (7.2), найти транспортные характеристики мембранных пар можно путем линеаризации этих выражений, разделив их правые и левые части на $(C_b - C_d) = \Delta C$:

$$\frac{j_s}{\Delta C} = -P + \frac{\eta}{F} \frac{i}{\Delta C}, \quad (7.3)$$

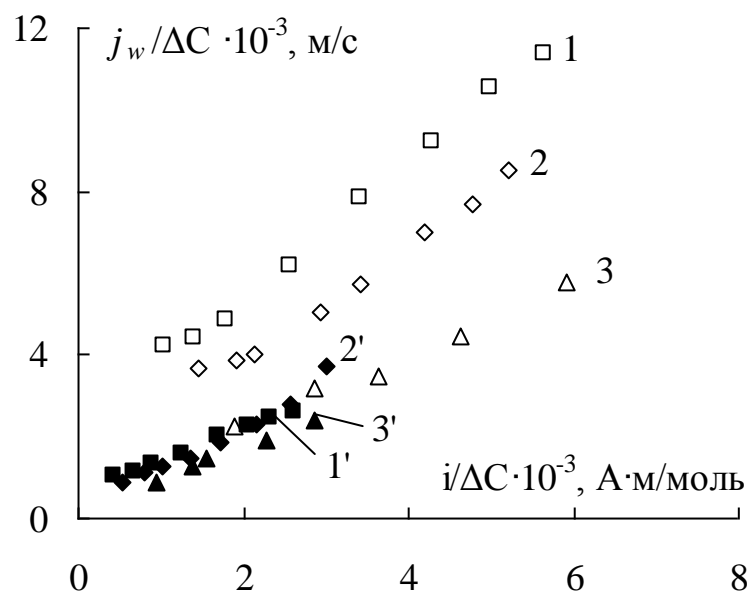
$$\frac{j_w}{\Delta C} = P_w + \frac{t_w}{F} \frac{i}{\Delta C}. \quad (7.4)$$

Обрабатывая с помощью метода наименьших квадратов экспериментальные данные в координатах $\frac{j_s}{\Delta C} - \frac{i}{\Delta C}$ и $\frac{j_w}{\Delta C} - \frac{i}{\Delta C}$ (рис. 7.4), можно рассчитать транспортные характеристики мембранной пары при произвольной концентрации исходного раствора электролита. Рассчитанные значения выхода по току, осмотической и электроосмотической проницаемости мембранных пар МФ-4СК//МА-40 и МФ-4СК/ПАН//МА-40 для всех исследованных концентраций исходного раствора NaCl представлены в таблице 7.1. Из данных таблицы видно, что модифицирование мембраны МФ-4СК полианилином приводит к значительному снижению основных механизмов переноса воды: электроосмотического переноса воды с ионами Na^+ и осмотического переноса свободной воды, которые лимитируют концентрацию раствора в камере концентрирования.

Таким образом, применение композитных мембран МФ-4СК/ПАН для процесса предельного электродиализного концентрирования растворов электролитов является предпочтительным по сравнению с мембранами МФ-4СК и МК-40, так как позволяет существенно улучшить одну из основных характеристик процесса – солесодержание концентрата.



a



б

Рисунок 7.4 – Линеаризованная зависимость потока соли (*a*) и воды (*б*) для определения транспортных характеристик мембранных пар МФ-4СК//МА-40 (1, 2, 3) и МФ-4СК//ПАн//МА-40 (1', 2', 3') при концентрации исходного раствора 0,2; 1 и 3 моль/л соответственно

Таблица 7.1 – Транспортные характеристики мембранных пар, рассчитанные по модели из экспериментов по концентрированию растворов хлорида натрия

Мембранная пара	C , моль/л	η , %	t_w , моль H_2O /F	$P_w \cdot 10^5$, м/с
МФ-4СК/ /МА-40	0,2	67±3	12,2±0,8	1,7±0,3
	1	83±6	9,9±1,1	1,6±0,4
	3	54±9	6,4±1,3	0,6±0,6
МФ-4СК/ПАн// МА-40	0,2	68±3	5,8±0,5	0,5±0,3
	1	82±6	6,7±0,7	0,4±0,3
	3	67±9	5,8±1,1	0,2±0,3

Приведенные в таблице 7.1 транспортные характеристики мембран в дальнейшем были использованы для теоретического расчета концентрации рассола NaCl, выраженной в мольных долях (N_s), по уравнению:

$$N_s = \frac{j_s}{j_s + j_w} = \frac{-P(C_b - C_d) + \eta \left(\frac{i}{F} \right)}{(P_w - P)(C_b - C_d) + (t_w + \eta) \frac{i}{F}}. \quad (7.5)$$

С целью выяснения вкладов каждого из выше указанных механизмов переноса ионов и воды через мембраны, расчеты были выполнены как с учетом всех механизмов переноса, так и последовательно без учета диффузии ($P=0$), осмоса ($P_w=0$) и электроосмоса ($t_w=0$) (рис. 7.5). Сопоставление расчетных кривых с экспериментальными результатами показывает, что определяющее влияние на процесс электродиализного концентрирования NaCl оказывают электроосмотический и осмотический перенос воды, тогда как влияние диффузионной составляющей потока соли пренебрежимо мало.

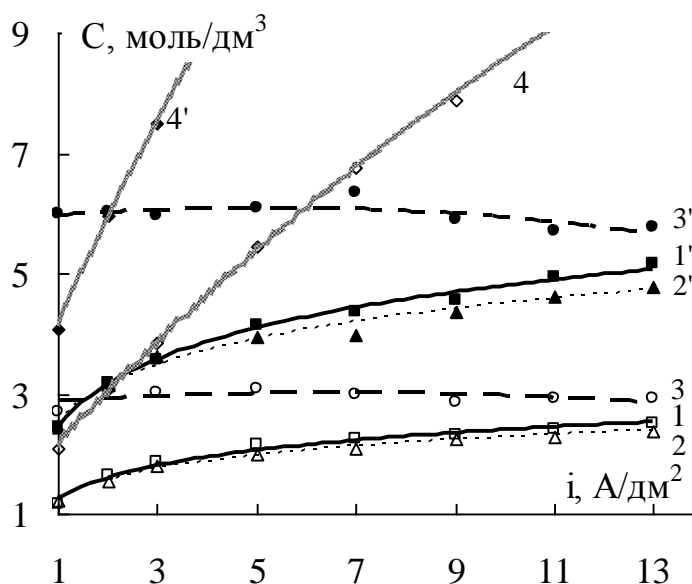


Рисунок 7.5 – Зависимости концентрации раствора от плотности тока для 0,2 М исходного NaCl: 1, 1' – экспериментальные данные; 2, 2' – расчет без учета обратной диффузии ($P = 0$); 3, 3' – расчет без учета осмотического переноса воды ($P_w = 0$); 4, 4' – расчет без учета электроосмотического переноса воды ($t_w = 0$) для мембранных пар МФ-4СК//МА-40 и МФ-4СК//ПАН//МА-40 соответственно

7.2 Экспериментальное определение общего, осмотического и электроосмотического потоков воды через индивидуальную мембрану

В связи с тем, что теоретическая оценка механизма переноса воды в мембранах после модифицирования возможно только для мембранной пары, вопрос об определении вкладов осмотического и электроосмотического переносов воды в общий перенос воды через индивидуальную композитную мембрану оставался открытым. Для решения этого вопроса были выполнены эксперименты в условиях, приближенных к условиям реального процесса электродиализа, но с индивидуальной мембраной МФ-4СК или МФ-4СК//ПАН в электроосмотической ячейке (рис. 2.5). Реальные электромембранные процессы концентрирования электролитов

осуществляются как в концентрационном, так и в электрическом полях. В результате в электромембранной ячейке появляются различные потоки, такие как диффузионные, электроосмотические, осмотические. Выше было показано, что диффузия электролита оказывает незначительное влияние на процесс концентрирования, в то время как перенос воды по электроосмотическому и осмотическому механизму лимитирует максимальную концентрацию получаемого электролита. Поэтому очень важно определить, какой вклад в общий поток переносимой воды вносят осмотический и электроосмотический потоки. На рисунке 7.6 схематично представлен перенос воды через мембрану по электроосмотическому $j_w(EO)$ и осмотическому $j_w(OS)$ механизмам в условиях электродиализного концентрирования. На схеме видно, что электроосмотический поток воды направлен в соответствии с внешним электрическим полем, а осмотический поток с концентрационным полем, при этом в условиях электродиализного концентрирования эти потоки сонаправлены в камеру концентрирования электродиализной ячейки. Таким образом, общий поток воды $j_w (total)$ состоит из двух потоков:

$$j_w(total) = j_w(OS) + j_w(EO) \quad (7.5)$$

В данной работе общий поток воды определялся объемным методом в двухкамерной ячейке при одновременном действии электрического и концентрационных полей (рисунок 7.6). Осмотический поток $j_w (OS)$ определялся в той же ячейке в условиях действия только градиента концентрации: разница концентраций по разные стороны мембраны отличалась в 10 раз. Электроосмотический поток $j_w (EO)$ рассчитывался из полученных экспериментальных данных общего и осмотического потоков из уравнения 7.5. Полученные данные для исходной мембраны МФ-4СК представлены на рисунке 7.7 в виде гистограммы.

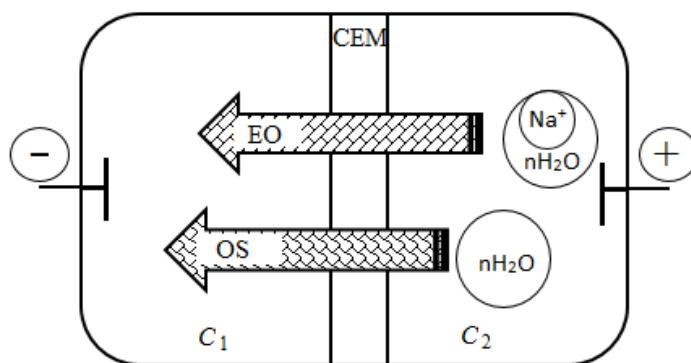


Рисунок 7.6 – Схематическое представление движения сонаправленных электроосмотического и осмотического потоков воды через катионообменную мембрану в растворах NaCl ($C_1 > C_2$)

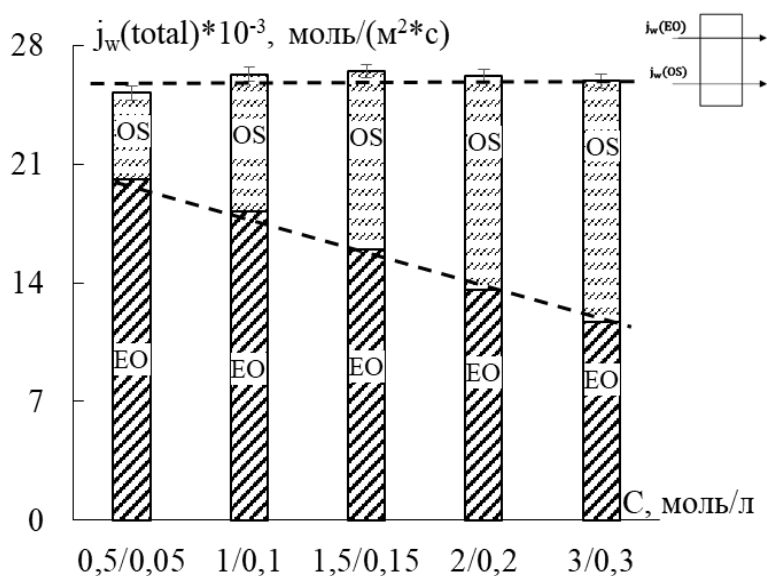


Рисунок 7.7 – Общий поток воды через мембрану МФ-4СК в растворах NaCl при разнице концентраций в 10 раз: OS и EO – вклады осмотического и электроосмотического механизмов переноса воды соответственно

На рисунке 7.7 показано, что общий поток воды через катионообменную мембрану МФ-4СК в растворах NaCl при постоянном отношении концентраций по обе стороны мембраны, равном 10, не изменяется с увеличением градиента концентраций (от 1/0.1 до 3/0.3).

Однако установлено, что вклад осмотических и электроосмотических потоков в общий водный перенос изменился. Показано, что увеличение градиента концентрации от 0,45 до 2,7 М приводит к увеличению осмотического потока воды на 60 %. При этом уменьшается вклад электроосмотического потока в общий поток воды. Это согласуется с экспериментальными данными, полученными при прямом измерении чисел переноса воды (рисунок 4.3), в котором с увеличением концентрации число переноса воды с ионом Na^+ уменьшается почти на 40 %. Это связано с уменьшением количества воды в гидратной оболочке иона натрия при увеличении концентрации внешнего раствора электролита.

Таким образом, для мембраны МФ-4СК, рассчитан вклад электроосмотического потока воды в общий поток воды, который уменьшается от 70 % до 45 % при увеличении градиента концентрации раствора по обе стороны мембраны от 0,45 до 2,7 М. В этих условиях величина осмотического потока воды возрастает на 40%, а электроосмотического потока уменьшается на 30-40%.

В данной работе также выполнено экспериментальное определение причины снижения переноса воды для мембраны МФ-4СК/ПАн при одновременном действии концентрационного и электрического полей.

Величина j_w (*total*) через мембрану МФ-4СК/ПАн представлена на рисунке 7.8 с учетом ориентации модифицированной мембраны слоем полианилина к потоку воды. Анализируя результаты, полученные в одинаковых условиях для исходной и модифицированной мембраны (рис. 7.7 и 7.8), можно заключить, что после модифицирования мембраны МФ-4СК полианилином общий поток воды снижается в 2,5 раза. Это соответствует полученным нами данным о числах переноса воды для тех же композитов при исследовании их электроосмотической проницаемости (рис. 4.3). Следует отметить, что вклад осмотического потока воды при этом снижается более существенно: в 5-6 раз по сравнению с исходной мембраной. Уменьшение осмотического потока через мембрану МФ-4СК/ПАн связано с

уменьшением общего влагосодержания мембраны. В то же время электроосмотический перенос из-за барьерного действия слоя полианилина уменьшается только в 1,5 раза.

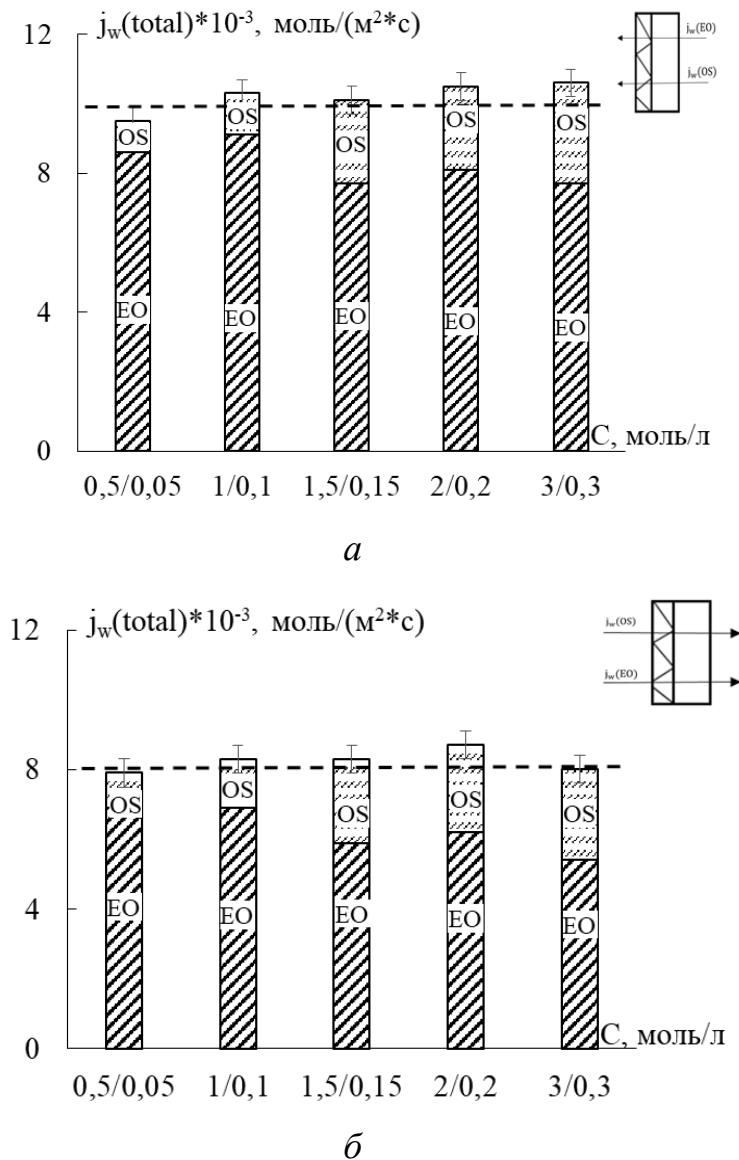


Рисунок 7.8 – Общий поток воды через мембрану МФ-4СК/ПАн в растворах NaCl при ориентации мембраны немодифицированной (а) и модифицированной (б) стороной к потокам воды. OS и EO – вклады осмотического и электроосмотического механизмов переноса воды соответственно

Показано, что ориентация мембраны модифицированной или немодифицированной полианилином стороной к потоку воды, также влияет на объем воды переносимой через мембрану. Если потоки воды направлены в камеру концентрирования с модифицированной стороны, то общий поток воды меньше на 20 %, чем при ориентации мембраны немодифицированной стороной к потоку воды. При этом вклад осмотического потока практически не изменяется, то есть уменьшение общего потока происходит преимущественно за счет уменьшения электроосмотического потока.

На основании экспериментального определения общего объема воды, перенесенного через исследуемые мембраны в условиях одновременного действия электрического и концентрационного полей, а также объема воды, перенесенного в условиях только градиента концентрации, были определены объемы воды, переносимой по электроосмотическому механизму. Эти данные были использованы для расчета чисел переноса воды через исходную и модифицированную мембраны (рис. 7.9).

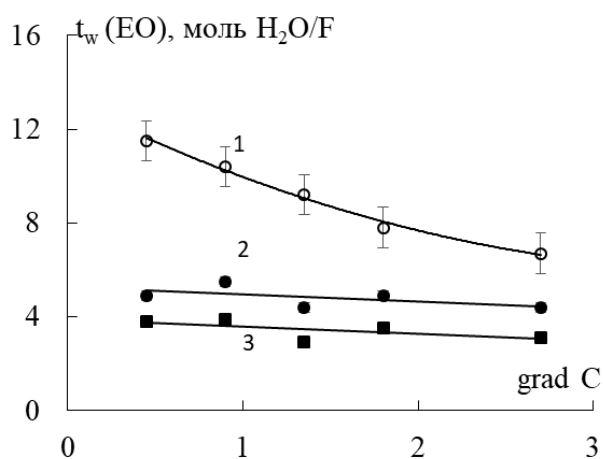


Рисунок 7.9 – Зависимости электроосмотических чисел переноса воды через исследуемые мембраны от градиента раствора NaCl: 1 – МФ-4СК, 2, 3 – МФ-4СК/ПАН при ориентации немодифицированной и модифицированной стороной к потоку воды

Сопоставляя данные, представленные на рисунке 7.9, с данными чисел переноса воды, полученными экспериментально при изучении электроосмотической проницаемости мембран МФ-4СК и МФ-4СК/ПАН (рисунок 4.3), можно отметить не только качественное совпадение полученных зависимостей, но и количественное, что свидетельствует о правильности предложенного подхода для оценки вкладов электроосмотического и осмотического переносов в общий перенос воды.

Таким образом, установлено влияние модифицирования мембраны МФ-4СК полианилином на соотношение вкладов осмотического и электроосмотического механизмов в общий перенос воды через мембрану. Показано, что модифицирование приводит к снижению общего потока воды в 2,5 раза. При этом электроосмотический перенос воды уменьшается в 1,5-2 раза, а осмотический поток воды снижается в 5-6 раз по сравнению с исходной мембраной. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что ориентация модифицированной мембраны МФ-4СК/ПАН слоем полианилина в сторону камеры обессоливания является наиболее перспективной для достижения более высоких концентраций растворов электролитов в камере концентрирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны и защищены патентами РФ методы управляемого модифицирования коммерческих гетерогенных и гомогенных мембран полианилином для получения материалов с комплексом улучшенных транспортных характеристик: электроосмотической и диффузионной проницаемостью, электропроводностью и селективностью. Исследование мембран, модифицированных полианилином, галлуазитом и оксидом кремния, показало, что мембраны, модифицированные слоем полианилина или оксидом кремния с дополнительной термической обработкой, целесообразно использовать в процессах электродиализного концентрирования, в то время как модифицирование фиксированным слоем полианилина, галлуазитом или гидратированным оксидом кремния позволяет получать материалы, перспективные для применения в низкотемпературных топливных элементах.

2. На основании экспериментального исследования комплекса электротранспортных свойств исходных и модифицированных полианилином мембран в широкой области концентраций растворов NaCl впервые показано, что модифицирование гетерогенных катионо- и анионообменных мембран не приводит к существенным изменениям их электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости, в то время как поверхностное модифицирование гомогенных перфторированных мембран вызывает резкое снижение электротранспортных свойств в результате барьерного эффекта слоя полианилина, который приводит к переносу воды только в составе первичной гидратной оболочки ионов.

3. Из экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости ионообменных мембран в растворах кислот выявлен механизм переноса воды с протоном и определён вклад эстафетного и миграционного переноса протона в составе гидрониевых структур. Показано, что вклад миграционного переноса протона составляет от 15 до 30% как в

исходных, так и в модифицированных мембранах независимо от природы модификатора.

4. Разработан комплексный подход к оценке селективности модифицированных ионообменных мембран на основе экспериментальных данных по электропроводности, электроосмотической и диффузионной проницаемости, кажущихся чисел переноса ионов, а также порометрической кривой. Показано хорошее совпадение истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах, рассчитанных с помощью феноменологических коэффициентов противоионов, по уравнению Скачарда и с помощью параметров расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменников, что подтверждает возможность применения любого из этих методов для оценки селективности гибридных и композитных мембран.

5. Решена проблема определения чисел ближней гидратации противоионов в ионообменных мембранах на основании экспериментально полученных концентрационных зависимостей электроосмотической проницаемости и влагосодержания с применением модельного подхода к ионообменной мембране как двухфазной системе. Охарактеризовано распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион в мембране в различных растворах электролитов и найдены числа ближней гидратации противоионов $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ в мембране МФ-4СК, которые уменьшаются в этом ряду.

6. Впервые проведена верификация новой ячеечной модели для определения электроосмотической проницаемости и электропроводности исходных и модифицированных ионообменных мембран, доказана ее адекватность, методами оптимизации найдены геометрические и физико-химические параметры модели и показано хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных значений транспортных характеристик.

7. На основании изучения равновесных и динамических гидратных характеристик ионообменных мембран рассчитан коэффициент Шпиглера,

который характеризует долю воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от её общего содержания в мембране. Показано, что введение в перфторированную матрицу модификатора любой природы приводит к уменьшению этого коэффициента. Наибольшего снижения удалось достигнуть для мембран, поверхностно-модифицированных полианилином, как в растворах хлоридов щелочных металлов, так и соляной кислоты, что свидетельствует о перспективности применения этих материалов в процессах электродиализного концентрирования растворов электролитов.

8. Разработан методологический подход для экспериментального определения вкладов осмотического и электроосмотического переноса воды в общий перенос воды через мембрану при наложении внешнего электрического поля. Установлено влияние модифицирования мембраны МФ-4СК слоем полианилина на соотношение потоков воды по двум механизмам: электроосмотический перенос воды уменьшается в 1,5-2 раза, а осмотический поток воды снижается в 5-6 раз по сравнению с исходной мембраной. Таким образом, полученные композиты перспективны для эффективного применения в электродиализном концентрировании именно из-за снижения потока свободной воды, а перенос воды из камеры обессоливания в камеру концентрирования остается только в составе первичной гидратной оболочке иона.

9. Доказана эффективность применения поверхностно-модифицированных композитов МФ-4СК/ПАн, обладающих низкой электроосмотической, осмотической и диффузионной проницаемостью, в электродиализаторах-концентраторах. Показано, что при использовании поверхностно-модифицированных композитных мембран МФ-4СК/ПАн в процессе электродиализа солевых растворов, концентрация раствора NaCl увеличивается в 2 раза по сравнению с использованием исходной мембраны МФ-4СК и на 20% по сравнению с традиционно используемой мембраной МК-40.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 2014662877 РФ. Расчет модельных параметров ионообменных материалов в рамках расширенной трехпроводной модели / О.А. Демина, И.В. Фалина, КубГУ. – № 2014660629; заявл. 20.10.14; опубл. 10.12.14.
2. Апель, П. Ю. Перспективы развития мембранной науки / П. Ю. Апель, О. В. Бобрешова, А. В. Волков, В. В. Волков, В. В. Никоненко, И. А. Стенина, А. Н. Филиппов, Ю. П. Ямпольский, А. Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9. – № 2. – С. 59–80.
3. Астафьев, Е. А. Электрохимические методы исследования материалов для электрохимических устройств. Методическое пособие. / Е. А. Астафьев, Н. В. Лысков. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2010. – 64 с.
4. Ахметшина, А. И. Удаление сероводорода из газовых смесей с использованием мембран, импрегнированных ионными жидкостями / А. И. Ахметшина, А. Мечергуи, А. Н. Петухов, А. В. Воротынцев, М. С. Сергеева, И. В. Воротынцев // Безопасность в техносфере. – 2018. – Т. 7. – № 1. С. 31–37.
5. Багоцкий, В. С. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы / В. С. Багоцкий, Н. В. Осетрова, А. М. Скундин // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 9. – С. 1027–1045.
6. Березина, Н. П. Барьерные эффекты слоя полианилина в поверхностно-модифицированных мембранах МФ-4СК/полианилин / Н. П. Березина, С. А. Шкирская, М. В. Колечко, О. В. Попова, И. Н. Сенчихин, В. И. Ролдугин // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – № 9. – С. 1066–1077.
7. Березина, Н. П. Влияние природы противоиона на электрохимические и гидратационные свойства сульфокатионитовой мембраны МК-40 / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, О. А. Демина // Электрохимия. – 1993. – Т. 29. – № 8. – С. 955–959.

8. Березина, Н. П. Гибридные материалы на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК и платины / Н. П. Березина, М. А. Черняева, Н. А. Кононенко, С. В. Долгополов // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1 – № 1. – С. 37–45.
9. Березина, Н. П. Исследование электроосмотических свойств композитных мембран на основе МФ-4СК и полианилина / Н. П. Березина, С. А. Шкирская, А. А.-Р. Сычёва, М. В. Криштопа, С. В. Тимофеев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7. – Вып. 4. – С. 544–547.
10. Березина, Н. П. Комплексное исследование электротранспортных и структурных свойств перфторированных мембран с различной влагоёмкостью / Н. П. Березина, С. В. Тимофеев, О. А. Демина, А. Н. Озерин, А. В. Ребров // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – С. 1050–1058.
11. Березина, Н. П. Модельное описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах / Н. П. Березина, Н. П. Гнусин, О. А. Демина // Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – № 9. – С. 1098 – 1104.
12. Березина, Н. П. О связи между электроосмотическими и селективными свойствами ионообменных мембран / Н. П. Березина, О. А. Демина, Н. П. Гнусин, С. В. Тимофеев // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – № 11. – С. 1467–1472.
13. Березина, Н. П. Синтетические ионообменные мембраны / Н. П. Березина // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 9. – С. 37–42.
14. Березина, Н. П. Сравнительное изучение электротранспорта ионов и воды в сульфокатионитовых полимерных мембранах нового поколения / Н. П. Березина, Е. Н. Комкова // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65. – № 1. – С. 5–15.
15. Березина, Н. П. Структурные и электродиффузионные свойства катионитовых мембран в Cu^{2+} -, Ni^{2+} - и Zn^{2+} -формах / Н. П. Березина,

Н. А. Кононенко, А. А. Жарменов // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71. – № 5. – С. 852–857.

16. Березина, Н. П. Электротранспорт воды с протоном в нанокompозитных мембранах МФ-4СК/ПАн / Н. П. Березина, С. А. Шкирская, А. А.-Р. Сычёва, М. В. Криштопа // Коллоидный журнал. – 2008. – Т.70. – №4. – С.437–446.

17. Березина, Н. П. Электротранспортные и структурные характеристики перфторированных мембран Нафион-117 и МФ-4СК / Н. П. Березина, С. В. Тимофеев, А.-Л. Ролле, Н. В. Федорович, С. Дюран-Видаль // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – № 8. – С. 1009–1015.

18. Березина, Н. П. Электротранспортные свойства, морфология и модельное описание мембран МФ-4СК, поверхностно модифицированных полианилином / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, А. Н. Филиппов, С. А. Шкирская, И. В. Фалина, А. А.-Р. Сычева // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – №5. – С. 515–524.

19. Блайт, Э. Р. Электрические свойства полимеров / Э. Р. Блайт, Д. Блур. – М.: Физматлит, 2008. – 376 с.

20. Брык, М. Т. Ультрафильтрация / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк. – Киев: Наукова думка, 1989. – 288 с.

21. Вакулюк, П. В. Влияние модифицирования трековых мембран олигомерными бианкерными соединениями на их разделительные характеристики / П. В. Вакулюк, А. Ф. Бурбан, М. Т. Брык, Б. В. Мчедлишвили // Критические технологии. Мембраны. – 2003. – № 17. – С. 9–15.

22. Васильева, В. И. Влияние дисперсности сульфокатионообменника на вольтамперные характеристики гетерогенных мембран Ralex CM Res / В. И. Васильева, Э. М. Акберова, В. И. Заболоцкий, Л. Новак, Д. В. Костылев // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. – Т. 8. – № 6. – С. 411–422.

23. Васильева, В. И. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами после температурной модификации /

В. И. Васильева, Э. М. Акберова, В. И. Заболоцкий // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – № 4. – С. 452–465.

24. Вода в полимерах / под ред. С. Роуланда. – М.: Мир, 1984. – 555 с.

25. Волков, В. В. Мембраны и нанотехнологии / В. В. Волков, Б. В. Мчедлишвили, В. И. Ролдугин, С. С. Иванчев, А. Б. Ярославцев // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 11–12. – С. 67–101.

26. Волков, В. И. Самодиффузия воды и ионная проводимость в перфторированных сульфокатионных мембранах МФ-4СК / В. И. Волков, Е. В. Волков, С. В. Тимофеев, Е. А. Сангинов, А. А. Павлов, Е. Ю. Сафронова, И. А. Стенина, А. Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 3. – С. 355–357.

27. Вольфкович, Ю. М. Применение метода эталонной порометрии для исследования пористой структуры ионообменных мембран / Ю. М. Вольфкович, В. К. Лужин, А. Н. Ванюлин, Е. И. Школьников, И. А. Блинов // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – №5. – С. 656–664.

28. Воротынцев, И. В. Разделение аммиачных газовых смесей в однокомпрессорных многоступенчатых мембранных аппаратах / И. В. Воротынцев, Д. Н. Шаблыкин, П. Н. Дроздов, М. М. Трубянов, А. Н. Петухов, С. В. Батгалов // Мембраны и мембранные технологии. – 2017. – Т. 7. – № 1. – С. 65–74.

29. Гиль, В. В. Влияние чисел гидратации противоиона на развитие электроконвекции у поверхности гетерогенной катионообменной мембраны, модифицированной пленкой МФ-4СК / В. В. Гиль, М. А. Андреева, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко, К. Ларше, Л. Даммак // Мембраны и мембранные технологии. – 2016. – Т. 6. – № 2. – С. 181–192.

30. Гнусин, Н. П. Метод расчета модельных параметров ионообменных смол / Н. П. Гнусин, О. А. Демина, Л. А. Анникова // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – № 4. – С. 522–528.

31. Гнусин, Н. П. Модельное описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах / Н. П. Гнусин, О. А. Демина, Н. П. Березина // Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – № 9. – С. 1098–1104.

32. Гнусин, Н. П. Развитие принципа обобщенной проводимости к описанию явлений переноса в дисперсных системах под действием нескольких сил различной природы / Н. П. Гнусин, В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко, А. Н. Мешечков // Журнал физической химии. – 1980. – Т. 54. – № 6. – С. 1518–1522.

33. Гнусин, Н. П. Решение задачи электродиффузионного переноса через ионообменную мембрану при произвольной концентрации внешнего раствора / Н. П. Гнусин, С. Б. Паршиков, О. А. Демина // Электрохимия. – 1998. – Т. 34. – № 11. – С. 1316–1319.

34. Гнусин, Н.П. Транспорт воды в ионообменных мембранах во внешнем электрическом поле / Гнусин Н.П., Демина О.А., Березина Н.П. // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – № 9. – С. 1247–1249.

35. Гнусин, Н. П. Трехпроводная модель и формула Лихтенекера в расчетах электропроводности ионообменных колонок / Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, О. А. Демина, Л. А. Анникова // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – № 1. – С. 122–126.

36. Гнусин, Н. П. Физико-химические характеристики катионообменников в растворах солей тетраалкиламмония / Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, И. О. Цитович, Н. Ю. Половинко // Теория и практика сорбционных процессов. – 1985. – Вып. 17. – С. 20–26.

37. Гнусин, Н. П. Электротранспорт воды и селективные свойства ионообменных мембран / Н. П. Гнусин, О. А. Демина, Н. П. Березина, С. Б. Паришков // Теория и практика сорбционных процессов. – 1999. – Т.25. – С.213–220.

38. Гнусин, Н. П. Электрохимия гранулированных ионитов / Н. П. Гнусин, В. Д. Гребенюк. – Киев: Наукова думка, 1972. – 180 с.

39. ГОСТ 17552-72. Мембраны ионообменные. Методы определения полной и равновесной обменной емкости. – Введ. 16.02.72. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 8 с.
40. ГОСТ 17554-72. Мембраны ионообменные. Метод определения содержания влаги. – Введ. 16.02.72. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 4 с.
41. Гребень, В. П. Исследование кинетики диссоциации воды в биполярных ионообменных мембранах на основании измерения их импеданса / В. П. Гребень, Н. Я. Пивоваров, Н. Я. Коварский // Журнал физической химии. – 1981. – Т. 55. – № 2. – С. 388–393.
42. Гребенюк, В. Д. Сравнительная характеристика мембран МА-40 и МА-41 в условиях предельного концентрирования растворов хлорида натрия электродиализом / В. Д. Гребенюк, Н. А. Пономаренко, Я. Г. Лакота-Фабуляк // Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. 58. – № 4. – С. 928–931.
43. Гребенюк, В. Д. Электромембранное разделение смесей / В. Д. Гребенюк, М. И. Пономарев. – Киев: Наукова думка, 1992. – 183 с.
44. Демина, О. А. Влияние природы противоионов на транспортные и структурные параметры сульфокатионитовых мембран / О. А. Демина, И. В. Фалина, Н. А. Кононенко, А. В. Демин // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 8. – С. 1234–1239.
45. Демина, О. А. Новый подход к характеристике ионообменных мембран с помощью набора модельных параметров / О. А. Демина, Н. А. Кононенко, И. В. Фалина // Мембраны и мембранные технологии. – 2014. – Т. 4. – № 2. – С. 83–94.
46. Демина, О. А. Оценка селективности композитных ионообменных мембран с использованием расширенной трехпроводной модели проводимости / О. А. Демина, С. А. Шкирская, Н. А. Кононенко, Е. В. Назырова // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – № 4. – С. 291–298.
47. Дербишер, Е. В. Тонкая очистка воды с использованием мембран с гидразидными фрагментами / Е. В. Дербишер, А. К. Быкова, В. Е.

Дербишер, М. В. Черткова, И. В. Воротынцев / Вода: химия и экология. – 2013. – № 7. – С. 45–50.

48. Добровольский, Ю. А. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран / Ю. А. Добровольский, П. Джаннаш, Б. Лаффит, Н. М. Беломоина, А. Л. Русанов, Д. Ю. Лихачев // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – № 5. – С. 515–527.

49. Добровольский, Ю. А. Протонно-обменные мембраны на основе гетерополисоединений для низкотемпературных топливных элементов / Ю. А. Добровольский, А. И. Чикин, Е. А. Сангинов, А. В. Чуб // Международный научный журнал. Альтернативная энергетика и экология. – 2015. – № 4 (168). – С. 22–45.

50. Заболоцкий, В. И. Влияние концентрационной поляризации на процесс предельного электродиализного концентрирования разбавленных растворов NaCl и NH_4NO_3 / В. И. Заболоцкий, В. Ф. Письменский, О. А. Демина, Л. Новак // Электрохимия. – 2013. – Т. 49. – № 6. – С. 633–641.

51. Заболоцкий, В. И. Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида натрия с гибридными органо-неорганическими ионообменными мембранами / В. И. Заболоцкий, К. В. Протасов, М. В. Шарафан // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 9. – С. 1044–1051.

52. Заболоцкий, В. И. Капиллярная модель электроосмотического переноса свободного растворителя через ионообменные мембраны / В. И. Заболоцкий, О. А. Демина, К. В. Протасов // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – № 5. – С. 462–469.

53. Заболоцкий, В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 392 с.

54. Заболоцкий, В. И. Транспорт ионов и воды при электродиализном концентрировании хлорида лития из водно-органических растворов / В. И. Заболоцкий, А. В. Демин, О. А. Демина // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – № 3. – С. 349–357.

55. Заболоцкий, В. И. Транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализном концентрировании растворов электролитов / В. И. Заболоцкий, А. А. Шудренко, Н. П. Гнусин // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – № 6. – С. 744–750.

56. Зизевских, О. В. Хронопотенциометрия электромембранных систем с мембранами МА-100 и МА-41 в растворах солей глицина и глутаминовой кислоты / О. В. Зизевских, О. В. Бобрешова, Л. А. Новикова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9. – № 1. – С. 40–46.

57. Золотухина, Е. В. Одноэтапный (one-step & one-pot) метод синтеза гибридных композиционных наноматериалов палладий-полипиррол-углерод (Pd/PPy/C) / Е. В. Золотухина, М. А. Воротынцев, В. А. Зиновьева, И. С. Безверхий, Д. В. Конев, Е. М. Антипов, С. М. Алдошин // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 449. – № 4. – С. 434–437.

58. Золотухина, Е. В. Электронная проводимость и потенциал модифицированной дисперсной медью сульфокатионообменной мембраны МК-40 / Е. В. Золотухина, М. Ю. Чайка, Т. А. Кравченко, В. В. Новикова, Е. В. Булавина, С. Н. Вдовина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8. – № 4. – С. 636–645.

59. Золотухина, Е. В. Эффекты перколяции в нанокompозитах металл-катионообменная мембрана / Е. В. Золотухина, Т. А. Кравченко, М. Ю. Чайка, А. Ю. Цивадзе, А. И. Калиничев // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 433. – № 2. – С. 202–205.

60. Иванов, А.Н. Спектральные характеристики полианилиновых плёнок при периодическом изменении потенциала / А.Н. Иванов, Ю.А. Кучеренко, А.А. Некрасов, А.В. Ванников // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, № 1. – С. 44-49.

61. Иванчев, С. С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства / С. С. Иванчев, С. В. Мякин // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – С. 117–134.

62. Измайлов, Н. А. Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1976. – 488 с.
63. Карпенко, Л. В. Сравнительное изучение методов определения удельной электропроводности ионообменных мембран / Л. В. Карпенко, О. А. Дёмина, Г. А. Дворкина, С. Б. Паршиков, К. Ларше, Б. Оклер, Н. П. Березина // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 3. – С. 328–335.
64. Каюмов, Р. Р. “Самоувлажняемые” нанокompозитные мембраны Nafion/Pt для низкотемпературных твердополимерных топливных элементов / Р. Р. Каюмов, Е. А. Сангинов, Е. В. Золотухина, Е. В. Герасимова, Н. Г. Букун, А. Е. Укше, Ю. А. Добровольский // Международный научный журнал. Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – Т. 135. – № 13. – С. 40–48.
65. Кестинг, Р. Е. Синтетические полимерные мембраны. – М.: Химия, 1991. – 336 с.
66. Колечко, М. В. Протонная селективность композитных мембран МФ-4СК/полианилин по результатам измерений проводящих и диффузионных свойств / М. В. Колечко, Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, С. А. Шкирская, С. В. Тимофеев // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2012 – №3. – С. 35–40.
67. Колечко, М. В. Свойства композитных материалов на основе перфторированных функциональных полимеров и полианилина / М. В. Колечко, С. А. Шкирская, Н. П. Березина, С. В. Тимофеев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – № 5. – С. 663–672.
68. Колечко, М. В. Синтез и диффузионная проницаемость композитных мембран МФ-4СК/полианилин с регулируемой толщиной модифицированного слоя / М. В. Колечко, А. Н. Филиппов, С. А. Шкирская, С. В. Тимофеев, Н. П. Березина // Коллоидный журнал. – 2013. – Т. 75. – № 3. – С. 319–326.
69. Кононенко, Н. А. Влияние электрического поля при химическом синтезе полианилина на поверхности гетерогенных сульфокатионитовых мембран на их структуру и свойства / Н. А. Кононенко, Н. В. Лоза, М. А.

Андреева, С. А. Шкирская, Л. Даммак // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9. – № 4. – С. 266–276.

70. Кононенко, Н. А. Исследование структуры ионообменных материалов методом эталонной порометрии / Н. А. Кононенко, Н. П. Березина, Ю. М. Вольфович, Е. И. Школьников, И. А. Блинов // Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. 58. – № 10. – С. 2199–2203.

71. Кононенко, Н. А. Пористая структура мембранных материалов: учебное пособие / Н. А. Кононенко, М. А. Фоменко, Н. П. Березина, Ю. М. Вольфович. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2013. – 121 с.

72. Кононенко, Н. А. Электрокинетические явления в сульфокатионитовых мембранах с ионами тетраалкиламмония / Н. А. Кононенко, Н. П. Березина, С. А. Шкирская // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67. – № 4. – С. 485–493.

73. Корыта, И. Электрохимия / И. Корыта, И. Дворжак, В. Богачкова. – М.: Мир, 1977. – 472 с.

74. Котова, Д. Л. Термический анализ ионообменных материалов / Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев. – М.: Наука, 2002. – 156 с.

75. Кривандин, А. В. Влияние наноразмерных перестроек в перфторированных сульфокатионитовых мембранах на фотокаталитическую активность иммобилизованных порфаринов / А. В. Кривандин, А. Б. Соловьева, Н. Н. Глагольев, О. В. Шаталова, С. Л. Котова, В. Е. Беляев // Мембраны. – 2003. – № 17. – С. 16–21.

76. Лейси, Р. Е. Технологические процессы с применением мембран / Р. Е. Лейси, С. Леб. – М.: Мир, 1976. – 372 с.

77. Лоза, Н. В. Перенос ионов через анизотропные композиты на основе гетерогенных мембран и полианилина в растворе серной кислоты / Н. В. Лоза, С. А. Лоза, Н. А. Кононенко, А. В. Магальянов // Мембраны и мембранные технологии. – 2015. – Т. 5. – № 3. – С. 202–207.

78. Лоза, Н. В. Поляризационные характеристики ионообменных мембран МФ-4СК в зависимости от метода их модифицирования / Н. В. Лоза,

Н. А. Кононенко, С. А. Шкирская, Н. П. Березина // Электрохимия. – 2006. – Т.42. – № 8. – С. 907–915.

79. Лопаткова, Г. Ю. Влияние химической модификации ионообменной мембраны МА-40 на ее электрохимические характеристики / Г. Ю. Лопаткова, Е. И. Володина, Н. Д. Письменская, Ю. А. Федотов, Д. Кот, В. В. Никоненко // Электрохимия. – 2006. – Т.42. – № 8. – С. 942–949.

80. Мазанко, А. Ф. Промышленный мембранный электролиз / А. Ф. Мазанко, Г. М. Камарьян, О. П. Ромашин. – М.: Химия, 1989. – 240 с.

81. Мелвин-Хьюз, Э. А. Физическая химия. Т. 2. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – 628 с.

82. Мембранная электрохимия: учебное пособие / Н. А. Кононенко, О. А. Демина, Н. В. Лоза, И. В. Фалина, С. А. Шкирская. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2017. – 290 с.

83. Мембраны и мембранные технологии / под ред. А. Б. Ярославцева. – М.: Научный мир, 2013. – 612 с.

84. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. – М: Мир, 1999. – 513с.

85. Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / под ред. А. Б. Ярославцева. – М.: Научный мир, 2014. – 449 с.

86. Ничка, В. С. Модифицированная микрогетерогенная модель для описания электропроводности мембран в разбавленных растворах электролитов / В. С. Ничка, С. А. Мареев, М. В. Порожный, С. А. Шкирская, Е. Ю. Сафронова, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9. – № 3. – С. 222–232.

87. Одиноков, А. С. Кинетика сополимеризации тетрафторэтилена с перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторидом / А. С. Одиноков, О. С. Базанова, Л. Ф. Соколов, В. Г. Барабанов, С. В. Тимофеев // Журнал прикладной химии – 2009. – Т. 82. – Вып. 1. – С. 113–116.

88. Паршина, А. В. Определение серосодержащих анионов в щелочных растворах с помощью массивов ПД-сенсоров на основе гибридных

перфторированных мембран с допантами с протонодонорными свойствами / А. В. Паршина, Т. С. Денисова, Е. Ю. Сафронова, Ю. А. Караванова, Д. В. Сафронов, О. В. Бобрешова, А. Б. Ярославцев // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – № 12. – С. 1104–1112.

89. Пат. 111775 Российская Федерация, МПК В01Д 71/60, G01N 27/333, В82В 1/00, В01Д 71/00. Многослойная композитная мембрана / Н.П. Березина, С.А. Шкирская, М.В. Колечко, С.В. Тимофеев; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет». – № 2011117672/05; заявл. 03.05.2011; опубл. 27.12.2011, Бюл. № 36. – 10 с.: ил.

90. Пат. 2411070 Российская Федерация, МПК В01Д 71/60. Композиционная ионообменная мембрана / С. А.Шкирская, А. А.-Р. Сычёва, Н. П. Березина, С. В. Тимофеев, М. В. Криштопа; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет». – № 2009131427/05; заявл. 18.08.2009; опубл. 10.02.2011, Бюл. № 4. – 7 с.: ил.

91. Пат. 2481885 Российская Федерация, МПК В01Д 71/60. Способ получения композитной мембраны с фиксированной толщиной слоя полианилина / Н. П. Березина, С. А. Шкирская, М. В. Колечко, С. В. Тимофеев; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет». – № 2012113799/04; заявл. 06.03.2012; опубл. 20.05.2013, Бюл. № 14. – 10 с.: ил.

92. Пат. 2483788 Российская Федерация, МПК В01Д 71/60, В82В 3/00. Способ получения многослойной композитной мембраны / Н.П. Березина, С.А. Шкирская, М.В. Колечко, С.В. Тимофеев; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет». – № 2011117676/05; заявл. 03.05.2011; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 16. – 11 с.: ил.

93. Пат. 2612269 Российская Федерация, МПК В01Д 71/60. Способ получения композитной анионообменной мембраны / С. А. Шкирская, Н. А. Кононенко, Н. В. Лоза, И. В. Фалина; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет». – №2015150444/05; заявл. 24.11.2015; опубл. 03.03.2017, Бюл. № 7. – 7 с.: ил.

94. Певницкая, М. В. Электроосмотическая проницаемость ионообменных мембран / М. В. Певницкая, А. А. Козина, Н. Г. Евсеев // Известия СО АН СССР. Серия Химическая. – 1974. – Т. 4. – № 9. – С. 137–141.

95. Пономарев, А. Н. Синтез и исследование свойств полимерных нанокompозитных ионообменных мембран на основе сульфированного полистирола / А. Н. Пономарев, Э. Ф. Абдрашитов, Д. А. Крицкая, В. Ч. Бокун, Е. А. Сангинов, Ю. А. Добровольский // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – № 6. – С. 666–686.

96. Протасов, К. В. Применение композитных сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином, для электродиализного концентрирования солевых растворов / К. В. Протасов, С. А. Шкирская, Н. П. Березина, В. И. Заболоцкий // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 10. – С. 1209–1218.

97. Робинсон, Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. – М.: Иностран. лит-ра, 1963. – 647 с.

98. Сапурина, И. Ю. Свойства протонпроводящих мембран типа «Нафион» с поверхностными наноразмерными слоями электропроводящего полианилина / И. Ю. Сапурина, М. Е. Компан, В. В. Малышкин, В. В. Розанов, Я. Стейскал // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – № 6. – С. 744–754.

99. Сафронова, Е. Ю. Влияние модификации мембран МФ-4СК в калиевой форме кислыми солями гетерополикислот на свойства мембран и характеристики ПД-сенсоров на их основе / Е. Ю. Сафронова, А. В. Паршина, Е. А. Рыжкова, О. В. Бобрешова, А. Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 12. – С. 1573–1578.

100. Сафронова, Е. Ю. Особенности гидратации ионов H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ в перфторированных сульфокатионных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами / Е. Ю. Сафронова, В. И. Волков, А. А. Павлов, А. В. Черняк, Е. В. Волков, А. Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 2. – С. 192–198.

101. Сафронова, Е. Ю. Перспективы практического использования гибридных мембран / Е. Ю. Сафронова, А. Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2016. – Т. 6. – № 1. – С. 3–16.
102. Сафронова, Е. Ю. Синтез и исследование гибридных мембран МФ-4СК-SiO₂, модифицированных фосфорно-вольфрамовой гетерополикислотой / Е. Ю. Сафронова, И. А. Стенина, А. Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 1. – С. 16–20.
103. Скудин, В. В. Получение композиционных мембран со слоем материала массивного и нанесенного катализатора / В. В. Скудин // Мембраны и мембранные технологии. – 2012. – Т. 2. – № 4. – С. 303–17.
104. Скудин, А. М. Химические источники тока: 210 лет. // А. М. Скудин, Г. Я. Воронков. – М.: Поколение, 2010. – 352 с.
105. Справочник химика. Том 3 / под ред. Б. П. Никольского. – М.: Химия, 1965. – 1008 с.
106. Стенина, И. А. Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки (обзор) / И. А. Стенина, Е. Ю. Сафронова, А. В. Левченко, Ю. А. Добровольский, А. Б. Ярославцев // Теплоэнергетика. – 2016. – № 6. – С. 4–18.
107. Сухотин, А. М. Справочник по электрохимии / А. М. Сухотин. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
108. Тимашев, С. Ф. Физикохимия мембранных процессов / С. Ф. Тимашев. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
109. Фалина, И. В. Верификация капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя в ионообменных мембранах различной природы / И. В. Фалина, О. А. Демина, В. И. Заболоцкий // Коллоидный журнал. – 2017. – Т. 79. – С. 792–801.
110. Фалина, И. В. Морфология и транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированных мембран, полианилина и платины /

И. В. Фалина, Д. С. Попова, Н. А. Кононенко / Электрохимия. – 2018. – Т. 54. – № 11. – С. 936–943.

111. Физика электролитов / под ред. Д. Хладика. – М.: Мир, 1978. – 556 с.

112. Филиппов, А. Н. Верификация ячеечной (гетерогенной) модели ионообменной мембраны и ее сравнение с гомогенной моделью / А. Н. Филиппов, С. А. Шкирская // Коллоидный журнал. – 2019. – Т. 81. – № 5. – С. 650–659.

113. Филиппов, А. Н. Моделирование возникновения течения водно-этанольной смеси через полимерную мембрану на основе ПТМСР при наночистоте / А. Н. Филиппов, В. И. Иванов, А. А. Юшкин, В. В. Волков, Ю. Г. Богданова, В. Д. Должикова // Мембраны и мембранные технологии. – 2015. – Т. 5. – № 2. – С. 103–119.

114. Филиппов, А. Н. О влиянии перепада электрического потенциала на диффузионную проницаемость ионообменной мембраны / А. Н. Филиппов, С. А. Шкирская // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. – Т. 8. – №4. – С. 254–260.

115. Филиппов, А. Н. Транспортные свойства гибридных перфторированных мембран МФ-4СК, объемно модифицированных нанотрубками галлуазита / А. Н. Филиппов, Д. С. Афонин, Н. А. Кононенко, С. А. Шкирская // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15. – Вып. 6. – С. 867–873.

116. Филиппов, А. Н. Ячеечная модель ионообменной мембраны. Гидродинамическая проницаемость / А. Н. Филиппов // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – № 6. – С. 745–757.

117. Филиппов, А. Н. Ячеечная модель ионообменной мембраны. Электропроводность и электроосмотическая проницаемость / А. Н. Филиппов // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – № 6. – С. 758–768.

118. Цундель, Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии / Г. Цундель. – М.: Мир, 1972. – 404 с.

119. Шельдешов, Н. В. Катализ реакции диссоциации воды фосфорнокислотными группами биполярной мембраны МБ-3 / Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий, Н. Д. Письменская, Н. П. Гнусин // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – № 6. – С. 791–795.

120. Шельдешов, Н. В. Структурная и математическая модели бароэлектродиффузии электролита через гетерогенные ионообменные мембраны. Бароэлектродиффузия NaOH через анионообменную мембрану МА-41 / Н. В. Шельдешов, В. В. Чайка, В. И. Заболоцкий // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – № 9. – С. 1116–1126.

121. Шкирская, С. А. Влияние полианилина на стабильность электротранспортных характеристик и термохимические свойства сульфокатионитовых мембран с разной природой полимерной матрицы / С. А. Шкирская, И. Н. Сенчихин, Н. А. Кононенко, В. И. Ролдугин // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – № 1. – С. 89–96.

122. Шкирская, С. А. Влияние эффектов гидратации в перфторированных мембранах на их селективность / С. А. Шкирская, Е. В. Назырова, Н. А. Кононенко, О. А. Демина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – № 5. – С. 711–718.

123. Ярославцев, А. Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение / А. Б. Ярославцев, В. В. Никоненко // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 3–4. – С. 44–65.

124. Ярославцев, А. Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран / А. Б. Ярославцев // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – № 11. – С. 1095–1112.

125. Ярославцев, А. Б. Химия твёрдого тела / А. Б. Ярославцев. – М.: Научный мир, 2009. – 328 с.

126. Ahmad, H. Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications / H. Ahmad, S. K. Kamarudin, U. A. Hasran, W. R. W. Daud // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – №5. – P. 2160–2175.

127. Amado, F. D. R. High-impact polystyrene/polyaniline membranes for acid solution treatment by electro-dialysis: Preparation, characterization and chemical calculation / F. D. R. Amado, M. A. S. Rodrigues, F. D. P. Morisso, A. M. Bernardes, J. Z. Ferreira, C. A. Ferreira // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 320. – P.52–61.
128. Arnold, B. R. Electro-osmosis and hydrogen-ion transport in cation-exchange membranes / B. R. Arnold, D. A. Swift // *Australian Journal of Chemistry*. – 1967. – V. 20. – P.2575–2582.
129. Auclair, B. Correlation between transport parameters of ion-exchange membranes / B. Auclair, V. Nikonenko, C. Larchet, M. Metayer, L. Dammak // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – V. 195. – P. 89–102.
130. Ayad, M. M. Phosphoric acid and pH sensors based on polyaniline films / M. M. Ayad, N. A. Salahuddin, M. O. Alghaysh, R.M. Issa // *Current Applied Physics*. – 2010. – V. 10. – P. 235–240.
131. Balster, J. H. Electro-catalytic membrane reactors and the development of bipolar membrane technology / J. H. Balster, D. Stamatialis, M. Wessling // *Chemical engineering and processing: process intensification*. – 2004. – V. 43. – № 9. – P. 1115–1127.
132. Barragan, V. M. Effect of an ac Perturbation on the Electroosmotic Behavior of a Cation-Exchange Membrane. Influence of the Cation Nature / V. M. Barragan, C. Ruiz-Bauza // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2001. – V. 240. – P. 182–189.
133. Barragan, V. M. On the methanol-water electroosmotic transport in a Nafion membrane / V. M. Barragan, C. Ruiz-Bauza, J. P. G. Villaluenga, B. Seoane // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 236. – P. 109–120.
134. Bazinet, L. Bipolar membrane electro-dialysis: applications of electro-dialysis in the food industry / L. Bazinet, F. Lamarche, D. Ippersiel // *Trends in Food Science and Technology*. – 1998. – V. 9. – P. 107–113.

135. Berezina, N. P. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, N. P. Gnusin // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 139. – P. 3–28.
136. Berezina, N. P. Effect of condition techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophilic and electrotransport properties / N. P. Berezina, S. V. Timofeev, N. A. Kononenko // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – V. 209. – № 2. – P. 509–518.
137. Berezina, N. New generation of nanocomposite materials based on perfluorinated membranes and polyaniline: Intercalation phenomena, morphology and transport properties / N. Berezina, I. Falina, A. Sytcheva, S. Shkirskaya, S. Timofeyev // *Desalination and Water Treatment*. – 2010. – V. 14. – P. 246–251.
138. Berezina, N. P. Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: electrotransport phenomena and morphology / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, A. A.-R. Sytcheva, N. V. Loza, S. A. Shkirskaya, N. Hegman, A. Pungor // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54. – P. 2342–2352.
139. Berezina, N. P. Template synthesis and electrotransport behavior of polymer composites based on perfluorinated membranes incorporating polyaniline / N. P. Berezina, A. A.-R. Kubaisy, S. V. Timofeev, L. V. Karpenko // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2006. – V. 11. – №3. – P. 378–389.
140. Berezina, N. P. Water electrotransport in membrane systems. Experiment and model description / N. P. Berezina, N. P. Gnusin, O. A. Dyomina, S. V. Timofeyev // *Journal of Membrane Science*. – 1994. – V. 86. – P. 207–229.
141. Bockris, J. O'M. Modern electrochemistry. Ionics. Volume 1 / J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy. – New York, London: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 767 p.
142. Brandell, D. Molecular dynamics studies of the Nafon, Dow and Aciplex fuel-cell polymer membrane systems / D. Brandell, J. Karo, A. Liivat, J. O. Thomas, J. Mol // *Journal of Molecular Modeling*. – 2007. – V. 13. – P. 1039–1046.

143. Breslau, B. R. A Hydrodynamic model for electroosmosis / B. R. Breslau, I. F. Miller // *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1971. – V. 10. – № 4. – P. 554–565.
144. Brun, M. A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores: the thermoporometry / M. Brun, A. Lallemand, J.-F. Quinson, C. Eyraud // *Thermochimica Acta*. – 1977. – V. 21. – P. 59–88.
145. Cabasso, I. The permselectivity of ion-exchange membranes for non-electrolyte liquid mixtures / I. Cabasso, Z.-Z. Liu // *Journal of Membrane Science*. – 1985. – V. 24. №1. – P. 101–119.
146. Cabasso, I. The permselectivity of ion-exchange membranes for non-electrolyte liquid mixtures. II. The effect of counterions (separation of alcohol/water mixtures with Nafion membranes) / I. Cabasso, Z.-Z. Liu, T. Makenzie // *Journal of Membrane Science*. – 1986. – V. 28. – №2. – P. 109–122.
147. . Ceynowa, J. Hydrogen-ion transport numbers in cation exchange membrane determined by EMF method / J. Ceynowa // *Polymer*. – 1982. – V. 23. – P. 203–206.
148. Ceynowa, J. Electro osmosis in the system ion-exchange membrane-sulphuric acid solution / J. Ceynowa // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. – 1983. – V. 116. – P. 165–174.
149. Chernyak, A. V. Hydration and water molecules mobility in acid form of Nafion membrane studied by ^1H NMR techniques / A. V. Chernyak, S. G. Vasiliev, I. A. Avilova, V. I. Volkov // *Applied Magnetic Resonance*. – 2019. – V. 50. – P. 677–693.
150. Chiang, J.-C. “Polyaniline”: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime / J.-C. Chiang, A. G. MacDiarmid // *Synthetic Metals*. – 1986. – V. 13. – P. 193–205.
151. Choi, B. G. Influence of oxidation state of polyaniline on physicochemical and transport properties of Nafion/polyaniline composite membrane for DMFC / B. G. Choi, H. S. Park, H. S. Im, Y. J. Kim, W. H. Hong // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – V. 324. – P. 102–110.

152. Costamagna, P. Quantum jumps in the PEMFC Science and technology from the 1960s to the year 2000 / P. Costamagna, S. Srinivasan // *Journal of Power Sources*. – 2001. – V. 102. – № 1-2 – P. 242–252.
153. Cui, S. A molecular dynamics study of a Nafion polyelectrolyte membrane and the aqueous phase structure for proton transport / S. Cui, J. Liu, M. E. Selvan, D. J. Keffer, B. J. Edwards, W. V. Steele // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111. – № 9. – P. 2208–2218.
154. Daufin, G. Recent emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry / G. Daufin, J. P. Escudier, H. Carrère, S. Bérot, L. Filaudeau, M. Decloux // *Food and Bioproducts Processing*. – 2001. – V. 79. – P. 89–102.
155. De Groot, S. Non-Equilibrium Thermodynamics / S. De Groot, P. Mazur. – Amsterdam: North-Holland; New-York: Wiley, 1962. – 510 p.
156. DeLuca, N. W. Polymer electrolyte membranes for the direct methanol fuel cell: a review / N. W. DeLuca, Y. A. Elabd // *Journal of Polymer Science: Part B. Polymer Physics*. – 2006. – V. 44. – P. 2201–2213.
157. Demarty, M. Transport d'eau dans les membranes échangeuses de cations / M. Demarty, A. Maurel, E. Selegny // *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. – 1974. – V. 71. – P. 811–818.
158. Deo, S. Hydrodynamic permeability of aggregates of porous particles with an impermeable core / S. Deo, A. Filippov, A. Tiwari, S. Vasin, V. Starov // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 164. – P. 21–37.
159. D'Epifanio, A. Composite Nafion/sulfated zirconia membranes: effect of the filler surface properties on proton transport characteristics / A. D'Epifanio, M. A. Navarra, F. C. Weise, B. Mecheri, J. Farrington, S. Licoccia, S. Greenbaum // *Chemistry of Materials*. – 2010. – V. 22. – P. 813–821.
160. Despić, A. Electro-osmosis in charged membranes. The determination of primary solvation numbers // A. Despić, G. J. Hills // *Discussions of the Faraday Society*. – 1956. – V. 21. – P. 150–162.

161. Devanathan, R. Atomistic simulation of Nafion membrane. 1: Effect of hydration on membrane nanostructure / R. Devanathan, A. Venkatnathan, M. Dupuis // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111. – № 28. – P. 8069–8079.
162. Din, X.-D. Transport Processes of Water and Protons through Micropores / X.-D. Din, E. E. Michaelides // *AISHE Journal*. – 1998. – V. 44. – № 1. – P. 35–47.
163. Elliot, J. A. Atomistic simulation and molecular dynamics of model systems for perfluorinated ionomer membranes / J. A. Elliot, S. Hanna, A. M. S. Elliot, G. E. Cooley // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 1999. – V. 1. – № 20. – P. 4855–4863.
164. Feng, S. Proton solvation and transport in hydrated Nafion / S. Feng, G. A. Voth // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – V. 115. – P. 5903–5912.
165. Filippov, A. Characterization of Perfluorinated Cation-Exchange Membranes MF-4SC Surface Modified with Halloysite Nanotubes / A. Filippov, D. Afonin, N. Kononenko, S. Shkirskaya // *AIP Conference Proceedings*. – 2015. – V. 1684. – P. 030004-1–030004-9.
166. Filippov, A. New approach to characterization of hybrid nanocomposites / A. Filippov, D. Afonin, N. Kononenko, Y. Lvov, V. Vinokurov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – V. 521. – P. 251–259.
167. Filippov, A. N. Theoretical and experimental investigation of diffusion permeability of hybrid MF-4SC membranes with silica nanoparticles / A. N. Filippov, E. Yu. Safronova, A. B. Yaroslavtsev // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – V. 471. – P. 110–117.
168. Fix, D. Application of inhibitor-loaded halloysite nanotubes in active anti-corrosive coatings / D. Fix, D. V. Andreeva, Y. M. Lvov, D. G. Shchukin, H. Mohrad // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – V. 19. – P. 1720–1727.

169. Fu, Y. In situ polymerization of aniline within lightly sulfonated polystyrene / Y. Fu, R. A. Weiss // *Synthetic Metals*. – 1997. – V. 84. – № 1–3. – P. 129–130.

170. Fuoco, A. Correlation between Computed Ion Hydration Properties and Experimental Values of Sugar Transfer through Nanofiltration and Ion Exchange Membranes in Presence of Electrolyte / A. Fuoco, S. Galier, H. Roux-de Balmann, G. Luca // *Computation*. – 2018. – V.6. – P. 42-1–42-11.

171. Galama, A. H. Seawater predesalination with electrodialysis / A. H. Galama, M. Saakes, H. Bruning, H. H. M. Rijnaarts, J. W. Post // *Desalination*. – 2013. – V. 342. – P. 61–69.

172. Garrido, J. Phenomenological equations with observable electric potentials applied to nonequilibrium binary electrolyte solutions / J. Garrido, V. Compan, M. L. Lopez, D. G. Miller // *Journal of Physical Chemistry*. – 1997. – V. 101. – P. 5740–5746.

173. Gebel, G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution / G. Gebel // *Polymer*. – 2000. – V. 41. – P. 5829–5838.

174. Gerasimova, E. Electrocatalytic and transport properties of hybrid Nafion membranes doped with silica and cesium acid salt of phosphotungstic acid in hydrogen fuel cells / E. Gerasimova, E. Safronova, A. Ukshe, Y. Dobrovolsky, A. Yaroslavtsev // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 305. – P. 121–128.

175. Gierke, T. D. The morphology in Nafion perfluorinated membrane. Products as determined by wide and small angle X-ray studies / T. D. Gierke, G. E. Munn, C. Wilson // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. – 1981. – V. 19. – P. 1687–1704.

176. Godino, M. P. Water and methanol transport in Nafion membranes with different cationic forms: 1. Alkali monovalent cations / M. P. Godino, V. M. Barragán, J. P. G. Villaluenga, C. Ruiz-Bauzá, B. Seoane // *Journal Power Sources*. – 2006. – V. 160. – № 1. – P. 181–186.

177. Graydon, W. F. Ion-exchange membranes. I. Membrane potentials / W. F. Graydon, R. J. Stewart // *Journal of Physical Chemistry*. – 1955. – V. 59. – P. 86–89.
178. Guler, E. Micro-structured membranes for electricity generation by reverse electro dialysis / E. Guler, R. Elizen, M. Saakes, K. Nijmeijer // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – V. 458. – P. 136–148.
179. Guler, E. Tailor-made anion-exchange membranes for salinity gradient power generation using reverse electro dialysis / E. Guler, Y. L. Zhang, M. Saakes, K. Nijmeijer // *ChemSusChem*. – 2012. – V. 5. – P. 2262–2270.
180. Han, Le. Ion hydration number and electro-osmosis during electro dialysis of mixed salt solution / Le Han, Sylvain Galier, H el ene Roux-de Balmann // *Desalination*. – 2015. – V. 373. – P. 38–46.
181. Happel, J. Low Reynolds number hydrodynamics with special applications to particulate media / J. Happel, H. Brenner. – Netherlands, Dordrecht: Springer, 1983. – 553 p.
182. Hidalgo-Alvarez, R. On the anomalous behavior of the electroosmotic permeability at low electric current in cation-exchange plugs / R. Hidalgo-Alvarez, F. J. Nieves, G. Pardo // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1985. – V. 107(1). – P. 283–286.
183. Hinton, J. F. Solvation numbers of ions / J. F. Hinton, E.S. Amis // *Chemical Reviews*. – 1971. – V. 71. – №. 6. – P. 627–674.
184. Hofmann, D. W. M. Investigation of Water Structure in Nafion Membranes by Infrared Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation / D. W. M. Hofmann, L. Kuleshova, B. D’Aguanno, V. Di Noto, E. Negro, F. Conti, M. Vittadello // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – V. 113. – № 3. – P. 632–639.
185. Hong, J. G. Evaluation of electrochemical properties and reverse electro dialysis performance for porous cation exchange membranes with sulfate-functionalized iron oxide / J. G. Hong, Y. Chen // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – V. 473. – P. 210–217.

186. Hong, J. G. Potential ion exchange membranes and system performance in reverse electrodialysis for power generation: a review / J. G. Hong, B. Zhang, S. Glabman, N. Uzal, X. Dou, H. Zhang, X. Wei, Y. Chen // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – V. 486. – P. 71–88.
187. Huang, C. H. Application of electrodialysis to the production of organic acids: state-of-the-art and recent developments (review) / C. H. Huang, T. W. Xu, Y. P. Zhang, Y. H. Xue, G. W. Chen // *Journal of Membrane Science*. – 2007. – V. 288. – P. 1–12.
188. Huang, Q. M. Methanol permeability and proton conductivity of Nafion membranes modified electrochemically with polyaniline / Q. M. Huang, Q. L. Zhang, H. L. Huang, W. S. Li, Y. J. Huang, J. L. Luo // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 184. – P. 338–343.
189. Idupulapati, N. Ab initio study of hydration and proton dissociation in ionomer membranes / N. Idupulapati, R. Devanathan, M. Dupuis // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – V. 114. – P. 6904–6912.
190. Indusekhar, V. K. Water transport studies on interpolymer ion-exchange membranes / V. K. Indusekhar, N. Krishnaswamy // *Desalination* – 1985. – V. 52. – P. 309–316.
191. Ions in polymers / ed. A. Eisenberg. – Washington: American chemical society, 1980. – 376 p.
192. Ivanov, V. F. Effect of matrix domination in PANI iterpolymer complexes with polyamidosulfonic acids / V. F. Ivanov, O. L. Gribkova, O. D. Omelchenko, A. A. Nekrasov, V. A. Tverskoy, A. V. Vannikov // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2010. – V. 14. – P. 2011–2019.
193. Jiao, K. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells / K. Jiao, X. Li // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2011. – V. 37. – P. 221–291.
194. Jung, D. H. Preparation and performance of a Nafion/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell / D. H. Jung, S. Y. Cho, D.

H. Peck, D. R. Shin, J. S. Kim // *Journal Power Sourc.* – 2003. – V. 118. – № 1–2. – P. 205–211.

195. Juttner, K. Preparation and properties of composite polypyrrole/Pt catalyst systems / K. Juttner, K.-M. Mangold, M. Lange, K. Bouzek // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2004. – V. 40. – №3. – P. 317–325.

196. Karimi, G. Electroosmotic flow through polymer electrolyte membranes in PEM fuel cells / G. Karimi, X. Li // *Journal of Power Sources* – 2005. – V. 140. – P. 1–11.

197. Karpenko-Jereb, L. Ab initio study of cationic polymeric membranes in water and methanol // L. Karpenko-Jereb, E. Rynkowska, W. Kujawski, S. Lunghammer, J. Kujawa, S. Marais, K. Fatyeyeva, C. Chappey, A. Kelterer // *Ionics.* – 2015. – V. 22. – № 3. – P 357–367.

198. Karpenko-Jereb, L. V. Conductometric and computational study of cationic polymer membranes in H⁺ and Na⁺ - forms at various hydration levels / L. V. Karpenko-Jereb, A. M. Kelterer, N. P. Berezina, A. V. Pimenov // *Journal of Membrane Science.* – 2013. – V. 444. – P. 127–138.

199. Ke, C.-C. Investigation on sulfuric acid sulfonation of in-situ sol-gel derived Nafion/SiO₂ composite membrane / C.-C. Ke, X.-J. Li., Q. Shen, S.-G. Qu, Z.-G. Shao, B.-L. Yi. // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2011. – V. 36. – P. 3606–3613.

200. Kedem, O. A simple procedure for estimating ion coupling from conventional transport coefficients / O. Kedem, M. Perry // *Journal of Membrane Science.* – 1983. – P. 249–262.

201. Kedem, O. The role of volume flow in electrodialysis / O. Kedem // *Journal of Membrane Science.* – 2002. – V. 206. – P. 333–340.

202. Kemperman, A. J. B. Handbook on bipolar membrane technology / A. J. B. Kemperman. – Twente: Twente University Press, 2000. – 275 p.

203. Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H. E. Kissinger // *Analytical Chemistry.* – 1957. – V. 29. – P. 1702–1706.

204. Kiyono, R. Anomalous water transport across cation-exchange membranes under an osmotic pressure difference in mixed aqueous solutions of hydrochloric acid and alkali metallic halide / R. Kiyono, Ya. Asai, Yu. Yamada, A. Kishihara, M. Tasaka // FIBER. – 2000. – V. 56. – № 6. – P. 298–301.

205. Koga, N. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves. History and theoretical fundamentals / Koga N. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. – V. 113. – P. 1527–1541.

206. Kononenko, N. A. Influence of conditions of polyaniline synthesis in perfluorinated membrane on electrotransport properties and surface morphology of composites / N. A. Kononenko, N. V. Loza, S. A. Shkirskaya, I. V. Falina, D. Yu. Khanukaeva // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2015. – V. 19. – P. 2623–2631.

207. Kononenko, N. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques / N. Kononenko, V. Nikonenko, D. Grande, C. Larchet, L. Dammak, M. Fomenko, Y. Volkovich // Advances in Colloid and Interface Science. – 2017. – V. 246. – P. 196–216.

208. Kononenko, N. A. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry / N. A. Kononenko, M. A. Fomenko, Y. M. Volkovich. // Advanced in Colloid and Interface Science. – 2015. – V. 222. – P. 425–435.

209. Koter, S. Comparative investigation of ion-exchange membranes / S. Koter, P. Piotrowski, J. Kerres // Journal of Membrane Science. – 1999. – V. 153. – P. 83–90.

210. Koter S. The equivalent pore radius of charged membranes from electroosmotic flow / S. Koter // Journal of Membrane Science. – 2000. – V. 166. – P. 127–135.

211. Koul, S. Conducting polyaniline composite: a reusable sensor material for aqueous ammonia / S. Koul, R. Chandra, S. K. Dhawan // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – V. 75. – P. 151–159.

212. Kressman, T. R. E. Transference studies with ion-selective membranes. Part 2.—Water transference / T. R. E. Kressman, P. A. Stanbridge, F. L. Tye, A. G. Wilson // *Transactions of the Faraday Society*. – 1963. – V. 59. – P. 2133–2138.

213. Kreuer, K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells / K. D. Kreuer // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – V. 185. – P. 29–39.

214. Kreuer, K. D. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology / K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster // *Chemical Reviews*. – 2004. – V. 104. – № 10. – P. 4637–4678.

215. Lakshminarayanaiah, N. Electroosmosis in ion-exchangemembranes / N. Lakshminarayanaiah // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1969. – V. 116. – P. 338–343.

216. Lakshminarayanaiah, N. Permeation of water trough cation exchange membranes / N. Lakshminarayanaiah // *Biophysical Journal*. – 1967. – V. 7. – P. 511–526.

217. Lakshminarayanaiah, N. Transport phenomena in membranes. / N. Lakshminarayanaiah. – N.-Y., London: Academic Press, 1969. – 517 p.

218. Larchet, C. A simplified for ion-exchange membrane characterization / C. Larchet, L. Dammak, B. Auclair, S. Parchikov, V. Nikonenko // *New Journal of Chemistry*. – 2004. – V.28. – P. 1260–1267.

219. Larchet, C. Approximate evaluation of water transport number in ion-exchange membranes / C. Larchet, B. Auclair, V. Nikonenko // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 49. – P. 1711–1717.

220. Li, L. Preparation and characterization of Pt direct deposition on polypyrrole modified Nafion composite membranes for direct methanol fuel cell application / L. Li, Y. Zhang, J.-F. Drillet, R. Dittmeyer, K. - M. Juttner // *Chemical Engineering Journal*. – 2007. – V. 133. – P. 113–119.

221. Lindfors, T. Polyaniline as pH-sensitive component in plasticized PVC membranes / T. Lindfors, S. Ervela, A. Ivaska // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2003. – V. 560. – P. 69–78.

222. Liu, J. On the relationship between polymer electrolyte structure and hydrated morphology of perfluorosulfonic acid membranes / J. Liu, N. Suraweera, D. J. Keffer, S. Cui, S. J. Paddison // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – P. 11279–11292.

223. Lvov, Y. Green and functional polymer-clay nanotube composites with sustained release of chemical agents / Y. Lvov, E. Abdullayev // *Bioinorganic hybrid nanomaterials*. – 2013. – № 5. – P. 97.

224. Lvov, Y. M. Halloysite nanotubules, a novel substrate for the controlled delivery of bioactive molecules / Y. M. Lvov, R. R. Price // *Bioinorganic hybrid nanomaterials*. – 2008. – № 14. – P. 454–480.

225. Luo, T. Selectivity of ion exchange membranes: A review / T. Luo, S. Abdu, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 555. – P. 429–454.

226. Mackay, D. The electrical conductivity and electro-osmotic permeability of a cation-exchange resin / D. Mackay, P. Meares // *Transactions of the Faraday Society*. – 1959. – V. 55. – P. 1221–1238.

227. Manning, G. S. Model for electro-osmosis in fixed-charge systems / G. S. Manning // *Journal of Chemical Physics*. – 1967. – V. 46. – P. 4976–4980.

228. Marcus, Y. The hydration entropies of ions and their effects on the structure of water / Y. Marcus // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1986. – V. 82. – P. 233–242.

229. Mauritz, K. A. / K. A. Mauritz // *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. – 1988. – V. 28. – №1. – P. 65–98.

230. Mauritz, K. A. State of Understanding of Nafion / K. A. Mauritz, R. B. Moore // *Chemical Reviews*. – 2004. – V. 104. – №10. – P. 4535–4586.

231. Meares P. The fluxes of sodium and chloride ions across a cation-exchange resin membrane. III. The application of irreversible thermodynamics / P. Meares // Transactions of the Faraday Society. – 1959. – V. 55. – P. 1970–1974.
232. Mei, Y. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review / Y. Mei, C. Y. Tang // Desalination. – 2018. – V. 425. – P. 156–174.
233. Mizutani, Y. Structure of ion exchange membranes./ Y. Mizutani // Journal of Membrane Science. – 1990. – V. 49. №2. – P. 121–144.
234. Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology / M. Mulder. – Netherlands: Kluwer academic Publishers, 1996. – 563 p.
235. Muller, M. Water management in membrane electrolysis and options for advanced plants / M. Muller, M. Carmo, A. Glusen, M. Hehemann, S. Saba , W. Zwaygardt, D. Stolten // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – P. 10147–10155.
236. Munar, A. Performance of Hydrogen Fuel Cell MEAs based on perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline / A. Munar, K. Suarez, O. Solorza, N. P. Berezina, V. Compan // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – V.157. – №. 8. – P. B1186–B1194.
237. Nagarale, R. K. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes / R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi // Advances in Colloid and Interface Science. – 2006. – V. 119. – P. 97–130.
238. Narebska, A. Ions and water transport across charged Nafion membranes. Irreversible thermodynamics approach / A. Narebska, S. Koter, W. Kujawski // Desalination. – 1984. – V. 51. – № 1. – P. 3–17.
239. Narebska, A. Irreversible thermodynamics of transport across charged membranes / A.Narebska, W. Kujawski, S. Koter // Journal of Membrane Science. – 1987. – V. 30. – P. 125–140.
240. Nazyrova, E. V. Effect of Modification with Hydrated Silica on the Selectivity and Proton Conductivity of the Nafion 115 Membrane / E. V.Nazyrova,

S. A. Shkirskaia, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – V. 56. – № 10. – P. 937–941.

241. Nedeles, J.-M. Thermoporometry: a powerful tool to study the cross-linking in gels networks / J.-M. Nedeles, J.-P. E. Grolier, M. Baba // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2006. – V.40. – P 191–200.

242. Neves, S. Polyaniline composites: improving the electrochemical properties by template synthesis / S. Neves, C. Polo Fonseca, R. A. Zoppi, S. I. Cordoba de Torresi // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2001. – V. 5. – P. 412–418.

243. Novikova, S. A. Influence of incorporated nanoparticles on MF-4SC membrane ion conductivity / S. A. Novikova, E. Y. Safronova, A. A. Lysova, A. B. Yaroslavtsev // *Mendeleev Communications*. – 2010. – V. 20. – P. 156–157.

244. Oda, Y. On the distribution and behavior of water in cation-exchangeres in membranes / Y. Oda, T. Yawataya // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. –1957. – V. 30. – P. 213–218.

245. Oda, Y. On the transport number for ion-exchange resin membranes / Y. Oda, T. Yawataya // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. –1956. – V. 29. – P. 673–679.

246. Oda, Y. On the electroosmotic water transport through cation-exchange resin membranes / Y. Oda, T. Yawataya // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1955. – V. 28. – №4. – P. 263–269.

247. Ohtaki, H. Structure and dynamics of hydrated ions / H. Ohtaki, T. Radnai // *Chemical Reviews*. – 1993. – V. 93. – P. 1157–1204.

248. Okada, T. Ion and water transport characteristics of Nafon membranes as electrolytes / T. Okada, G. Xie, O. Gorseth, S. Kjelstrup, N. Nakamura, T. Arimura // *Electrochim. Acta*. – 1998. – V. 43. – №. 24. – P. 3741–3747.

249. Ozawa, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis / T. Ozawa // *Journal of thermal analysis*. – 1979. – V.2. – P. 301–324.

250. Park, H. M. Electroosmotic flow driven by oscillating zeta potentials: Comparison of the Poisson–Boltzmann model, the Debye–Hückel

model and the Nernst–Planck model / H. M. Park, Y. J. Choi // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2009. – V. 52. – P. 4279–4295.

251. Park, K. T. ZrO₂-SiO₂/Nafion composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells operation at high temperature and low humidity / K. T. Park, U. H. Jung, D. W. Choi, K. Chun, H. M. Lee, S. H. Kim // *Journal Power Sources*. – 2008. – V. 177. – P. 247–253.

252. Paterson, R. Comparison of the transport properties of normal and expanded forms of a cation-exchange membrane by use of an irreversible thermodynamic approach. Part 1. Membranes in the sodium form in 0.1 M-sodium chloride / R. Paterson, C. Gardner // *Journal of the Chemical Society A*. – 1971. – P. 2254–2261.

253. Peighambaroust, S. J. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications / S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – № 17. – P. 9349–9384.

254. Peng, B. Ion, distributions, exclusion coefficients, and separation factors of electrolytes in a charged cylindrical nanopore: a partially perturbative density functional theory study / B. Peng, Y.-X. Yu // *Journal of Chemical Physics*. – 2009. – V. 131. – P. 134703-1–134703-7.

255. Pereira, F. Advanced Mesostructured Hybrid Silica-Nafion Membranes for High-Performance PEM Fuel Cell / F. Pereira, K. Valle, P. Belleville, A. Morin, S. Lambert, C. Sanchez // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20. – P. 1710–1718.

256. Petrova, D. A. Perfluorinated hybrid membranes modified by metal decorated clay nanotubes / D. A. Petrova, A. N. Filippov, N. A. Kononenko, S. A. Shkirskaya, M. O. Timchenko, E. V. Ivanov, V. A. Vinokurov, Yu. M. Lvov // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – V. 582. – P. 172–181.

257. Porada, S. Tailoring ion exchange membranes to enable low osmotic water transport and energy efficient electrodialysis / S. Porada, W. J. van Egmond, J. W. Post, M. Saakes, H. V. M. Hamelers // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 552. – P. 22–30.

258. Post, J. W. Salinity-gradient power: evaluation of pressure-retarded osmosis and reverse electrodialysis / J. W. Post, J. Veerman, H. V. M. Hamelers, G. J. W. Euverink, S. J. Metz, K. Nymeijer, C. J. N. Buisman // *Journal of Membrane Science*. –2007. – V. 288. – P. 218–230.

259. Prakash, S. New polyaniline (PAni)-polyelectrolyte (PDDMAC) composites: synthesis and applications / S. Prakash, Ch. R. K. Rao, M. Vijayan // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V. 53. – P. 5704–5710.

260. Purcelly, G. Electrical transport of sulphuric acid in Nafion perfluorosulphonic membranes / G. Purcelly, A. Lindheimer, C. Gavach, H. D. Hurwitz // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1991. – V. 305. – P. 97–113.

261. Purcelly, G. Influence of the water content on the kinetics of counter-ion transport in perfluorosulphonic membranes / G. Purcelly, A. Oikonomou, C. Gavach, H. D. Hurwitz // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1990. – V. 287. – P. 43–59.

262. Rouquerol, J. Recommendations for the characterization of porous solids / J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger // *Pure and Applied Chemistry*. – 1994. – V. 66. – № 8. – P. 1739–1758.

263. Sadrzadeh, M. Sea water desalination using electrodialysis / M. Sadrzadeh, T. & Mohammadi // *Desalination*. –2008. – V. 221. – P. 440–447.

264. Safronova, E. Y. Nafion-type membranes doped with silica nanoparticles with modified surface / E. Y. Safronova, A. B. Yaroslavtsev // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 221. – P. 6–10.

265. Safronova, E. Y. Nanocomposite membrane materials based on Nafion and cesium acid salt of phosphotungstic heteropolyacid / E. Y. Safronova, I. A. Prikhno, G. Y. Yurkov, A. B. Yaroslavtsev // *Chemical Engineering Transactions*. – 2015. – V. 43. – P. 679–684.

266. Safronova, E. Y. Relationship between properties of hybrid ion-exchange membranes and dopant nature / E. Y. Safronova, A. B. Yaroslavtsev // *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 251. – P. 23–27.

267. Saito, M. Mechanisms of ion and water transport in perfluorosulfonated ionomer membranes for fuel cells / M. Saito, A Naoko, H Kikuko, T Okada // *Journal of Physical Chemistry B*. –2004. – V. 108 – P. 16064–16070.

268. Sata, T. Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application / T. Sata. – Cambridge UK: The Royal Society of Chemistry, 2004. – 325 p.

269. Sata, T. Preparation and transport properties of composite membranes composed of cation exchange membranes and polypyrrole / T. Sata, T. Funakoshi, K. Akai // *Macromolecules*. – 1996. – V. 29. – P. 4029–4035.

270. Sata, T. Properties of composite membranes prepared from ionexchange membranes and conducting polymers. II. Electrical potential generation from cell composed of a cation exchange membrane-polypyrrole composite membrane and ferric ion form cation exchange membrane / T. Sata // *Journal of Membrane Science*. – 1993. – V. 82. – P. 247–253.

271. Sata, T. Properties of ion exchange membranes anisotropically combined with conducting polymers. III. Formation of lithium cell composed of lithium and anion exchange membranes with polypyrrole layer / T. Sata // *Journal of Membrane Science*. – 1992. – V. 72(1). – P. 43–52.

272. Sawada, S. Water transport properties of crosslinked-PTFE based electrolyte membranes / S. Sawada, T. Yamaki, H. Nishimura, M. Asano, A. Suzuki, T. Terai, Y. Maekawa // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – P. 1611–1614.

273. Schaetzel, P. Statistical mechanics of diffusion in polymers. Conductivity and electroosmosis in ion exchange membranes / P. Schaetzel, Q. T. Nguyen, B. Riffault // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 240. – P. 25–35.

274. Schaffer, T. Determination of methanol diffusion and electroosmotic drag coefficients in proton-exchange-membranes for DMFC / T. Schaffer, T. Tschinder, V. Hacker, J. O. Besenhard // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 153. – P. 210–216.

275. Schmid, G. Zur elektrochemie feinporiger kapillarsysteme / G. Schmid // *Elektrochemie*. – 1951. – V. 55. – P. 229–237.
276. Seto, T. Sea water desalination by electrodialysis / T. Seto, L. Ehra, R. Komori, A. Yamaguchi, T. Miwa // *Desalination*. – 1978. – V. 25. – P. 1–7.
277. Shannon, M. A. Science and technology for water purification in the coming decades / M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Marías, A. M. Mayes // *Nature*. – 2008. – V. 452. – P. 301–310.
278. Shaposhnik, V. A. Computer simulation of cation-exchange membrane structure: An elementary act of hydrated ion transport / V. A. Shaposhnik, E. V. Butyrskaya // *Russian Journal Electrochemistry*. – 2004. – V. 40. – № 7. – P. 767–770.
279. Shkirskaya, S. Sensor properties of materials based on fluoride polymer F-4SF films modified by polyaniline / S. Shkirskaya, M. Kolechko, N. Kononenko // *Current Applied Physics*. – 2015. – V.15. – P. 1587–1592.
280. Skaarup, S. Determination of membrane hydration numbers of alkali metal ions by insertion in a conducting polymer/ S. Skaarup, M. J. M. Jafeen, M. A. Careem // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 1245–1250.
281. Smitha, B. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. / B. Smitha, S. Sridhar, A. Khan // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – V. 259. – P. 10–26.
282. Spiegler, K. S. On the electrochemistry of ion-exchange resins – a review of recent work / K. S. Spiegler // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1953. – V. 100. – P. C303–C316.
283. Strathmann, H. Ion-Exchange Membranes in the Chemical Process Industry / H. Strathmann, A. Grabowski, G. Eigenberger // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2013. – V. 52(31). – P. 10364–10379.
284. Strathmann, H. Ion-exchange membrane separation processes / H. Strathmann. – Paris: Elsevier, 2004. – 348 c.
285. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // *Desalination* – 2010. – V. 264. – P. 268–288.

286. Stewart, R. J. Ion-Exchange Membranes. III. Water Transfer / R. J. Stewart, W. F. Graydon // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1957. – V. 61. – № 2. – P. 164–168.
287. Tan, S. Characterization and transport properties of Nafion/Polyaniline composite membranes / Sophie Tan, Daniel Belanger // *Journal of Physical Chemistry*. – 2005. – V. 109. – P. 23480–23490.
288. Tan, S. Characterization of cation-exchange/Polianiline composite membrane / S. Tan, A. Laforgue, D. Belanger // *Langmuir*. – 2003 – V. 19. – № 3. – P. 744–751.
289. Tan, S. Chemical modification of a sulfonated membrane with a cationic polyaniline layer to improve its permselectivity / S. Tan, V. Viau, D. Cugnod, D. Bélanger // *Electrochemical and Solid State Letters*. – 2002. – V. 5. – № 11. – P. E55–E58.
290. Tanaka, Yo. Ion Exchange Membranes. Fundamentals and Applications / Yo. Tanaka. – Elsevier Science, 2007. – 546 p.
291. Tarvainen, T. Drug release from a porous ion exchange membrane in vitro / T. Tarvainen, B. Svarfvar, S. Akerman, J. Savolainen, M. Karhu, P. Paronen, K. Järvinen // *Biomaterials*. – 1999. – V. 20. – P. 2177–2183.
292. Tombalakian, A. S. Electroosmotic water transport across ion-exchange membranes / A. S. Tombalakian, H. J. Barton, W. F. Graydon // *Journal of Physical Chemistry*. – 1962. – V. 66. – P. 1006–1009.
293. Trivijitkasem, P. Water transport in ion exchange membranes / P. Trivijitkasem, T. Ostvald // *Electrochim. Acta*. – 1980. – V. 25. – P. 171–178.
294. Trubyanov, M. M. Unsteady-state membrane gas separation by novel pulsed retentate mode for improved membrane module performance: modelling and experimental verification / M. M. Trubyanov, P. N. Drozdov, A. A. Atlaskin, S. V. Battalov, E. S. Puzanov, A. V. Vorotyntsev, A. N. Petukhov, V. M. Vorotyntsev, I. V. Vorotyntsev // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 530. – P. 53–64.
295. Truffier-Boutry, D. Structural study of zirconium phosphate-Nafion hybrid membranes for high-temperature proton exchange membrane fuel cell

applications / D. Truffier-Boutry, A. De Geyer, L. Guetaz, O. Diat, G. Gebel // *Macromolecule*. – 2007. – V. 40. – P. 8259–8264.

296. Tsuda, M. Solvent effects on anionic and acid forms of Nafion side chain / M. Tsuda, H. Kasai // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2006. – V. 45. – №6A. – P. 5121–5125.

297. Urata, S. Molecular dynamics simulation of swollen membrane of perfluorinated ionomer / S. Urata, J. Irisawa, A. Takada, W. Shinoda, S. Tsuzuki, M. Mikami // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109. – № 9. – P. 4269–4278.

298. Varma, S. Coordination numbers of alkali metal ions in aqueous solution / S. Varma, S. B. Rempe // *Biophysical Chemistry*. – 2006. – V. 124. – P. 192–199.

299. Vasin, S. I. Hydrodynamic permeability of membranes built up by particles covered by porous shells: cell models / S. I. Vasin, A. N. Filippov, V. M. Starov // *Advances in Colloid and Interface*. – 2008. – V. 139. – P. 83.

300. Vengatesan, S. Operation of a proton exchange membrane fuel cell under non-humidified conditions using a membrane–electrode assemblies with composite membrane and electrode / S. Vengatesan, H.-J. Kim, S.-Y. Lee, E. Cho, H. Y. Ha, I.-H. Oh, T.-H. Lim // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 167. – P. 325–329.

301. Volkovich, Yu. M. Capacitive deionization of water using mosaic membrane / Yu. M. Volkovich, A. Yu. Rychagov, A. A. Mikhailin, M. M. Kardash, N. A. Kononenko, D. V. Ainetdinov S. A., Shkirskaya, V. E. Sosenkin // *Desalination*. – 2018. – V. 426. – P. 1–10.

302. Wang, L. $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ as addition self-humidifying composite membrane for proton exchange membrane fuel cells / L. Wang, B. L. Yi, H. M. Zhang, D. M. Xing // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 52. – № 17. – P. 5479–5483.

303. Wang, C. -H. Low methanol-permeable polyaniline/Nafion composite membrane for direct methanol fuel cells / C. -H. Wang, C.-C. Chen, H.-C. Hsu,

H.-Y. Du, C.-P. Chen, J.-Y. Hwang, L. C. Chen, H.-C. Shih, J. Stejskal, K. H. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 190. – P. 279–284.

304. Wang, Y. Nafion/SiO₂/m-BOT composite membranes for improved direct methanol fuel cell performance / Y. Wang, G. Han, Z. Tian, M. Wang, J. Li, X. Wang // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – P. 47129–47135.

305. Wescott, J. T. Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes / J. T. Wescott, Y. Qi, L. Subramanian, W. Capehart // *Journal of Chemical Physics*. – 2006. – V. 124. – P. 134702-1–134702-14.

306. Winger, A. G. The Electroosmotic Transport of Water across Permselective Membranes / A. G. Winger, R. Ferguson, R. Kunin // *Journal of Physical Chemistry*. – 1956. – V. 60. – № 5. – P. 556–558.

307. Xie, G. Pumping effects in water movement accompanying cation transport across Nafion 117 membranes / G. Xie, T. Okada // *Electrochimica Acta*. – 1996. – V. 41. – № 9. – P. 1569–1571.

308. Xin, Y. Density functional theory study on ion adsorption and electroosmotic flow in a membrane with charge cylindrical pores / Y. Xin, Y.-X. Zheng, Y.-X. Yu // *Molecular Physics*. – 2016. – V. 114. – P. 2328–2336.

309. Xu, T. Electrodialysis-based separation technologies: A critical review / T. Xu, C. Huang // *AIChE Journal*. – 2008. – V. 54. – №12. – P. 3147–3159.

310. Xu, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective / T. Xu // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – V. 263. – P. 1–29.

311. Yang, J. Nafion/polyaniline composite membranes specifically designed to allow proton exchange membrane fuel cells operation at low humidity / J. Yang, P. K. Shen, J. Varcoe, Z. Wei // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 189. – P. 1016–1019.

312. Yang, H. N. Preparation of Nafion/various Pt-containing SiO₂ composite membranes sulfonated via different sources of sulfonic group and their application in self-humidifying PEMFC / H. N. Yang, D. C. Lee, S. H. Park, W. J. Kim // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – V. 443. – P. 210–218.

313. Yaroshchuk, A. E. Phenomenological theory of pressure-driven transport of ternary electrolyte solutions with a common coin and its specification for capillary space—charge model / A. E. Yaroshchuk, Y. A. Vovkogo // *Journal of Membrane Science*. – 1994. – V. 86. № 1-2. – P. 1–18.
314. Yaroslavtsev, A. B. Ion conductivity of hybrid ion exchange membranes incorporating nanoparticles / A. B. Yaroslavtsev, E. Y. Safronova, A. A. Lysova, S. A. Novikova, I. A. Stenina, V. I. Volkov // *Desalination and Water Treatment*. – 2011. – V. 35. – P. 202–208.
315. Ye, X. Measurement of Water Transport Properties Through Membrane-Electrode Assemblies I. Membranes / X. Ye, C.-Y. Wang // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2007. – V. 154. – № 7. – P. B676–B682.
316. Yeager, H. I. Transport properties of Nafion membranes in concentrated solution environments / H. I. Yeager, B. O'Dell, Z. Twardowski // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1982. – V. 129. – №1. – P. 85–89.
317. Zabolotsky, V. I. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 1993. – V. 79. – P. 249–262.
318. Zawodzinski, T. A. The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes / T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld // *Electrochimica Acta*. – 1995. – V. 40. – P. 297–302.
319. Zhang, W. Exfoliated Pt-Clay/Nafion nanocomposite membrane for self-humidifying polymer electrolyte Fuel Cells / W. Zhang, M. K. S. Li, P.-L. Yue, P. Gao // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – P. 2663–2670.
320. Zhao, Q. Sorption and transport of methanol and ethanol in H⁺-Nafion / Q. Zhao, N. Carro, H. Y. Ryu, J. Benziger // *Polymer*. – 2012. – V. 53. – №6. – P. 1267–1276.
321. Zholkovskij, E. K. Electrokinetic phenomena in concentrated disperse systems: general problem formulation and Spherical Cell Approach / E. K. Zholkovskij, J. H. Masliyah, V. N. Shilov, S. Bhattacharjee // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2007. – V. 279. – P. 134-135.

322. Zlotowicz, A. The permselectivity and water transference number of ion exchange membranes in reverse electrodialysis / A. Zlotowicz, R. V. Strand, O. S. Burheim, O. Wilhelmsen, S. Kjelstrup // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 523. – P. 402–408.

П Р И Л О Ж Е Н И Я

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
ООО «Иновационное Предприятие
«Мембранная Технология»



А.А. Шудренко

2019 г.

АКТ передачи

технологии получения поверхностно-модифицированных перфторированных мембран полианилином, разработанной в рамках выполнения диссертационной работы Шкирской С. А. «Электроосмотическая проницаемость модифицированных ионообменных мембран», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки)

Настоящий акт составлен о том, что 30 августа 2019 года Шкирской Светланой Алексеевной в ООО «Иновационное Предприятие «Мембранная Технология» передана технология получения перфторированных мембран, модифицированных слоем полианилина (ПАН), обладающим барьерными свойствами к переносу ионов и воды.

Одной из основных характеристик эффективности работы электродиализаторов-концентраторов (ЭДК) является солесодержание в камере концентрирования. Солесодержание лимитируется электроосмотическим и осмотическим переносом воды в камеру концентрирования вместе с ионами, а также обратной диффузией электролита из камеры концентрирования в камеру обессоливания. Одним из наиболее перспективных методов повышения степени концентрирования солевых растворов в ЭДК является улучшение транспортно-структурных характеристик мембран путем их модифицирования.

Технология получения поверхностно-модифицированных перфторированных мембран полианилином

Перфторированную мембрану МФ-4СК, предварительно выдержанную в течение суток в растворе 1 М HCl, закрепляют в диффузионной двухкамерной ячейке и последовательно подвергают диффузии рабочих растворов через мембрану в воду. В качестве рабочих растворов используют: на первой стадии раствор мономера солянокислого фениламмония (0,1 М C₆H₅NH₂ + 1 М HCl) 1 час,

а на второй стадии окислитель реакции полимеризации анилина (0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 1 час. Модифицирование выполняется при перемешивании растворов в диффузионной ячейке. Полученную модифицированную мембрану отмывают дистиллированной водой, затем 1 М раствором HCl . После этого модифицированную мембрану переводят в соответствующую форму и уравнивают с раствором электролита, необходимым для дальнейших измерений электротранспортных свойств.

Испытания модифицированной мембраны в ЭДК

Испытания мембран проводились в лабораторном электродиализном аппарате с непроточными камерами концентрирования. В качестве анионообменных мембран использовали промышленные мембраны МА-40, поэтому все изменения в концентрации и других массообменных характеристиках связаны с различиями в свойствах исходной и модифицированной катионообменных мембран. На рисунке в виде графика зависимости содержания рассола в камере концентрирования от плотности тока представлено влияние модифицирования перфторированной мембраны на эффективность процесса электродиализного концентрирования раствора NaCl .

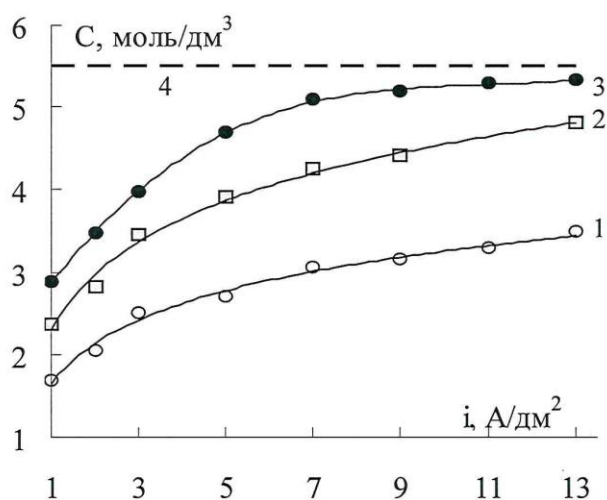


Рисунок. Зависимость концентрации раствора NaCl в камере концентрирования от плотности тока: 1 – МФ-4СК; 2 – МК-40; 3 – МФ-4СК/ПАН; 4 – предельная растворимость NaCl

Таблица 2 – Транспортные характеристики мембранных пар, рассчитанные из экспериментов по концентрированию растворов NaCl


Мембранная пара	C , моль/дм ³	η , %	t_w , мольH ₂ O/F	$P_w \cdot 10^5$, м/с
МФ-4СК//МА-40	1	83±6	9,9±1,1	1,6±0,4
	3	54±9	6,4±1,3	0,6±0,6
МФ-4СК/ПАН// МА-40	1	82±6	6,7±0,7	0,4±0,3
	3	67±9	5,8±1,1	0,2±0,3

Заключение

Проведена оценка эффективности применения поверхностно-модифицированных композитов МФ-4СК/ПАН, обладающих низкой электроосмотической, осмотической и диффузионной проницаемостью, в электродиализаторах-концентраторах. Показано, что при использовании композитных мембран МФ-4СК/ПАН в процессе электродиализа солевых растворов, концентрация раствора NaCl увеличивается в 2 раза по сравнению с использованием исходной мембраны МФ-4СК и на 20% по сравнению с традиционно используемой электродиализной мембраной МК-40.

Главный технолог

ООО «Инновационное Предприятие

«Мембранная Технология», канд. хим. наук  С.С. Мельников

Доцент кафедры физической химии

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный

университет», канд. хим. наук

 С.А. Шкирская



УТВЕРЖДАЮ
Директор по науке
ОАО «Пластполимер»

А.И.Сятковский
08 2019 г.

АКТ

об использовании результатов

диссертационной работы на соискание ученой степени доктора химических наук
«Электроосмотическая проницаемость модифицированных ионообменных мембран»

Шкирской Светланы Алексеевны

Настоящий акт составлен о том, что комиссия в составе: заведующего отделом политетрафторэтилена и перфторированных ионообменных мембран, к.х.н. С.В. Тимофеева, старшего научного сотрудника того же отдела, к.х.н. Л.П.Бобровой, старшего научного сотрудника того же отдела, к.х.н. Ю.А.Зайченко, заведующего отделом плавких фторполимеров, к.х.н. Ю.А.Смирновой ознакомились с результатами диссертационной работы С.А. Шкирской и отмечают следующее:

1. В работе выполнен комплекс работ по характеристике структурных и транспортных свойств перфторированных мембран МФ-4СК (разработчиком и производителем которых является ОАО «Пластполимер») после различных условий предподготовки.
2. Разработан метод предподготовки пленок сополимера Ф-4СФ, являющихся прекурсором мембран МФ-4СК, позволяющий осуществлять синтез слоев полианилина заданной толщины в композитной мембране МФ-4СК/полианилин.

Полученные в диссертационной работе результаты учитывались специалистами ОАО «Пластполимер» при изготовлении мембранных материалов, обладающих комплексом физико-химических и электротранспортных характеристик, которые отвечают требованиям различных потребителей таких материалов.

Председатель комиссии:

 С.В.Тимофеев

Члены комиссии:

 Л.П.Боброва

 Ю.А.Зайченко

 Ю.А.Смирнова

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА № 6
заседания комиссии по научной работе Учёного совета РГУ нефти и газа (НИУ)
имени И.М. Губкина от 21 июня 2019 г.

Председательствовал: проф. Винокуров В.А.

Присутствовали члены комиссии: 11 членов комиссии из 20:

проф. Винокуров В.А. – председатель; проф. Васильев Г.Г.; доц. Гируц М.В.; проф. Елагина О.Ю.; проф. Ермолаев А.И.; проф. Капустин О.Е.; доц. Комков А.Н.; проф. Постникова О.В.; проф. Саркисов А.С.; проф. Сафиева Р.З., с.н.с. Иванов Е.В. – ученый секретарь.

ПОВЕСТКА ДНЯ: Обсуждение использования и апробации результатов диссертационной работы Шкирской С.А. «Электроосмотическая проницаемость модифицированных ионообменных мембран» по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки) при выполнении научно-исследовательских работ на базе РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.

СЛУШАЛИ: Заведующего кафедрой физической и коллоидной химии, профессора Винокурова В.А., д.ф.-м.н., профессора Филиппова А.Н. (зачитан отзыв), к.х.н., с.н.с. Иванова Е.В. Они отметили, что результаты диссертационной работы Шкирской Светланы Алексеевны используются при модифицировании перфторированных мембран галлуазитом для получения материалов с оптимальным набором электротранспортных характеристик, обеспечивающих их эффективное использование в топливных элементах. Использование полученных в данной диссертационной работе экспериментальных результатов по влиянию количества модификатора в перфторированной матрице, наличия наночастиц металла на поверхности или в нанотрубках галлуазита на электроосмотическую и диффузионную проницаемость образцов позволяет создать новые материалы, обладающие не только комплексом наилучших транспортных свойств, но и каталитической активностью.

По результатам совместных разработок опубликованы 4 статьи.

Результаты использовались при выполнении проектов, поддержанных РНФ № 14-19-01045 и Минобрнауки РФ № 14.Z50.31.0035 в лаборатории функциональных алюмосиликатных наноматериалов.

ПОСТАНОВИЛИ: признать представленные результаты диссертационной работы Шкирской Светланы Алексеевны «Электроосмотическая проницаемость модифицированных ионообменных мембран» по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки) прошедшими апробацию и использованными при выполнении РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина научно-исследовательских работ в рамках гранта РНФ и программы мегагрантов.

Проведено голосование по вопросу повестки: «за» -11, «против» -0, «воздержались» -0

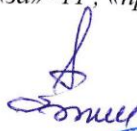
Председатель комиссии, профессор

В.А. Винокуров

Ученый секретарь

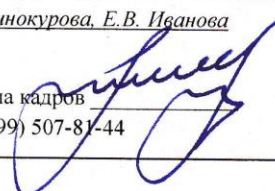
Е.В. Иванов

М.П.





Подпись: В.А. Винокурова, Е.В. Иванова
Заверяю:
Начальник отдела кадров
Ю.Е. Ширяев (499) 507-81-44



УТВЕРЖДАЮ
 Декан факультета химии
 и высших технологий
 ФГБОУ ВО «Кубанский
 государственный университет»



И.В. Костырина
 19 сентября 2019 г.

АКТ

**об использовании результатов диссертационной работы
 Шкирской Светланы Алексеевны «Электроосмотическая проницаемость
 модифицированных ионообменных мембран» на соискание ученой степени доктора
 химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия (химические науки)**

Комиссия в составе: зав. кафедрой физической химии, д.х.н., профессора Заболоцкого В.И., д.х.н., профессора Письменской Н.Д., д.х.н., профессора Шельдешова Н.В. составили настоящий акт о том, что в учебном процессе кафедры физической химии используются результаты диссертационной работы «Электроосмотическая проницаемость модифицированных ионообменных мембран» Шкирской Светланы Алексеевны.

Разработанные в диссертационной работе способы модифицирования ионообменных мембран полианилином включены в пособие «Мембранная электрохимия», допущенное Федеральным учебно-методическим объединением в системе высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия в качестве учебного пособия для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования уровня бакалавриат и магистратура по направлениям подготовки 04.03.01 и 04.04.01. Разработанные в диссертационной работе модельные подходы для оценки распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион и динамических чисел гидратации противоионов в мембранах, а также полученные экспериментальные данные об особенностях электротранспортных и структурных характеристиках модифицированных ионообменных мембран используются при чтении курсов лекций для студентов, специализирующихся на кафедре физической химии, при освоении дисциплин «Композитные и гибридные материалы в электрохимии», «Физическая химия ионополимеров», «Мембранная электрохимия и мембранные материалы новых поколений», «Структура и физико-химические свойства ионообменных и сорбционных материалов».

Члены комиссии:

В.И. Заболоцкий
 Н.Д. Письменская
 Н.В. Шельдешов