

На правах рукописи



Назырова Екатерина Викторовна

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКАЯ
ПРОНИЦАЕМОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ
МЕМБРАН**

02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар
2016

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кононенко Наталья Анатольевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук **Васильева Вера Ивановна**, профессор ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

кандидат химических наук **Сенчихин Иван Николаевич**, старший научный сотрудник ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Ведущая организация: Филиал акционерного общества «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова», г. Москва

Защита диссертации состоится «14» марта 2017 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 231

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149 и на сайте <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан января 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Шкирская С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время одной из актуальных проблем является получение новых типов ионообменных материалов для применения в топливных элементах и электромембранных процессах. Эффективным способом расширения функциональных возможностей мембран и придания им специфических свойств является модифицирование добавками различной природы. Поиску способов модифицирования сульфокатионитовых мембран, обеспечивающих повышение их протонной проводимости, селективности и термостойкости, посвящены работы А.Б. Ярославцева, Ю.А. Добровольского, В.И. Заболоцкого и др. Особенность синтеза компонентов органической и неорганической природы в перфторированных сульфокатионитовых мембранах заключается в том, что их структура определяет условия формирования модифицирующих частиц и ограничивает их рост и агрегацию. Важной задачей является изучение влияния модификатора на транспортные и структурные свойства мембран, однако до сих пор не обоснована возможность использования для этого экспериментальных методик и теоретических подходов, которые разработаны и апробированы на немодифицированных мембранах. Усилия исследователей преимущественно сосредоточены на изучении переноса ионов в модифицированных мембранах, в то время как перенос воды менее изучен. Однако селективность и электроосмотическая проницаемость определяют эффективность использования модифицированных мембран в электромембранных процессах разделения и концентрирования растворов. Исследование равновесных и динамических гидратных характеристик имеет также фундаментальное значение, так как позволяет оценить влияние природы модифицирующих компонентов на механизм переноса не только ионов, но и воды, и установить строение гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой данной работы грантами Российского фонда фундаментальных исследований: грант № 16-08-01117-а «Влияние модифицирующих компонентов в ионообменных мембранах на гидратные структуры ион-дипольных ассоциатов фиксированный ион – противоион» и № 15-08-03285-а «Теоретическое и экспериментальное исследование диффузионной и электроосмотической проницаемости мембран для повышения эффективности электромембранного концентрирования растворов электролитов различной природы».

Цель работы – сравнительное исследование селективных и электроосмотических свойств, а также гидратных характеристик перфторированных сульфокатионитовых мембран, модифицированных органическими и неорганическими добавками.

В задачи работы входило:

1. Изучение физико-химических характеристик перфторированных мембран, модифицированных гидратированным оксидом кремния, галлуазитом и полианилином; получение концентрационных зависимостей чисел переноса противоионов, электроосмотической проницаемости, удельной электропроводности.

2. Оценка селективности модифицированных мембран различными способами: по уравнению Скачарда; с использованием электродиффузионных коэффициентов противо- и коионов; на основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели и из данных контактной эталонной порометрии.

3. Оценка распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион в модифицированных мембранах в рамках двухфазной модели описания электроосмотических свойств.

4. Оценка динамических гидратных характеристик модифицированных мембран на основании экспериментально полученных концентрационных зависимостей их электроосмотической проницаемости и влагосодержания.

Научная новизна

Впервые выполнена комплексная оценка селективности перфторированных мембран, модифицированных гидратированным оксидом кремния, галлуазитом и полианилином, с использованием экспериментально полученных концентрационных зависимостей удельной электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости, потенциометрических чисел переноса ионов, а также кривых распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор.

Показана возможность расчета истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах на основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели, для нахождения которых необходима только одна концентрационная зависимость удельной электропроводности.

Впервые выполнена оценка распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион в перфторированных мембранах, модифицированных оксидом кремния и установлено влияние модификаторов различной природы на долю воды, переносимую с противоионами под действием внешнего электрического поля, от общего её содержания в мембране.

Практическая значимость

Удовлетворительное совпадение истинных чисел переноса, рассчитанных с помощью электродиффузионных коэффициентов противо- и коионов, по уравнению Скачарда и с помощью параметров расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменников, подтверждает применимость любого из этих методов для оценки селективности модифицированных мембран.

Показанная возможность расчета истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах на основании параметров трехпроводной модели, найденных только из одной концентрационной зависимости удельной электро-

проводности, существенно упрощает процедуру характеристики модифицированной мембраны и оценку ее селективности.

Обнаруженное более равномерное распределение воды вблизи сульфогруппы и противоиона в мембране Нафион после введения гидратированного оксида кремния позволяет прогнозировать ее эффективное применение в низкотемпературных твердополимерных топливных элементах.

Разработанный комплексный метод оценки селективности мембран и способ оценки их равновесных и динамических гидратных характеристик используются студентами факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО "КубГУ" при выполнении лабораторных работ в рамках дисциплин ООП.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментального определения физико-химических характеристик и концентрационных зависимостей электропроводности, потенциометрических чисел переноса, диффузионной и электроосмотической проницаемости в широком интервале концентраций растворов HCl и NaCl для перфторированных мембран, модифицированных гидратированным оксидом кремния, галлуазитом и полианилином.

2. Результаты расчета истинных чисел переноса противоионов по уравнению Скарда; с использованием электродиффузионных коэффициентов противоионов; на основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели и независимой оценки селективности модифицированных мембран из данных контактной эталонной порометрии.

3. Влияние модифицирующих добавок органической и неорганической природы на равновесные и динамические гидратные характеристики перфторированных мембран, определенные из концентрационных зависимостей их влагосодержания, удельной электропроводности и электроосмотической проницаемости.

Личный вклад автора

Автором получены экспериментальные данные по электроосмотической проницаемости, электропроводности, потенциометрическим числам переноса противоионов исходных и модифицированных мембран, обработан массив данных и использованы различные теоретические подходы для оценки селективности, а также равновесных и динамических гидратных характеристик мембран. Осуществлено обобщение литературных данных, написаны в соавторстве статьи, представлены устные и стендовые доклады на российских и международных конференциях. Обсуждение результатов экспериментов и их интерпретация проведены совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Tuapse, 2013, 2014, Sochi, 2015, 2016); «Membrane and Electromembrane Processes» (Prague, 2014); «10th International

Frumkin symposium on electrochemistry» (Moscow, 2015); «International Workshop on the Electrochemistry of Electroactive Materials WEEM 2015» (Germany, 2015); «Conference of The European Colloid and Interface Society» (Italy, 2016), «Мембраны – 2016» (Нижний Новгород, 2016).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 17 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых российских журналах, входящих в перечень ВАК, и 14 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка использованных источников. Материал диссертации изложен на 119 страницах машинописного текста, включает 45 рисунка, 11 таблиц, список литературы (161 наименование), акты об использовании результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дается обоснование целесообразности и актуальности выбранной темы, а также сформулированы цель и задачи работы.

В **первой главе** представлен обзор литературы по модифицированию ионообменных мембран компонентами органической и неорганической природы. Рассмотрено влияние модифицирования на транспортно-структурные свойства перфторированных катионообменных мембран. Освещены основные математические подходы, описывающие транспорт противоиона и воды через ионообменные мембраны.

Во **второй главе** представлены объекты и экспериментальные методы исследования. Модифицирование мембраны Нафион 115 (Dupont, США) гидратированным оксидом кремния проводили путем введения модификатора в матрицу готовой мембраны (метод *in situ*)¹. Содержание модификатора составляло около 3%. Гибридные мембраны на основе МФ-4СК и галлуазита были получены методом полива из раствора полимера в диметилформамиде². 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. Модифицирование перфторированных мембран полианилином проводилось методом последовательной диффузии рабочих растворов через мембрану МФ-4СК с использованием персульфата аммония в качестве окислителя, инициирующего полимеризацию анилина. Таким образом, объекты исследования отличались способом получения базовой мембраны (экструзия или полив) и природой модификатора (гидратированный оксид кремния, галлуазит и полианилин).

В работе использованы методики определения транспортных и структурных свойств исходных и модифицированных мембран, разработанные и атте-

¹ Модифицирование мембран Нафион 115 выполнено Сафроновой Е.Ю. в ИОНХ им. Н.С. Курнакова.

² Мембраны получены Афоным Д.С. в РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

стованные на кафедре физической химии Кубанского государственного университета. Электроосмотическая проницаемость определена объемным методом в двухкамерной ячейке с поляризующими хлоридсеребряными электродами в растворах хлорида натрия и соляной кислоты. Оценка удельной электропроводности мембран проведена на основании измерения сопротивления мембраны на переменном токе. Кажущиеся числа переноса противоионов измерены потенциометрическим методом в двухкамерной ячейке в режиме постоянного прокачивания исследуемых растворов, когда концентрации по обе стороны мембраны отличаются в два раза. Диффузионная проницаемость найдена по скорости диффузии электролита из раствора в чистую воду. Распределение воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор определено методом контактной эталонной порометрии.

В **третьей главе** «Влияние природы модификатора на селективность перфторированных мембран» представлено сопоставление результатов расчета истинных чисел переноса противоионов, выполненных с использованием различных теоретических подходов для оценки селективности (рис. 1). Первый подход устанавливает связь между истинным числом переноса противоиона $t_+^*(c)$ и электродиффузионными коэффициентами противоионов $L_+^*(C)$ и коионов $L_-^*(C)$, которые рассчитываются на основе концентрационных зависимостей электропроводности и диффузионной проницаемости ионообменных мембран. Второй подход основан на использовании параметров расширенной трехпроводной модели исходя из предположения, что перенос коионов, снижающий селективность мембраны, может осуществляться только по каналу, заполненному равновесным раствором (параметр c). Согласно третьему подходу истинные числа переноса противоиона рассчитываются по классическому уравнению Скачарда, учитывающему числа переноса воды (t_w) и кажущиеся числа переноса противоионов (t_{+app}). Четвертый подход позволяет оценить селективность мембраны с помощью порометрической кривой, 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 ($V_{гель}/V_0$). Данный способ не позволяет рассчитать значения истинных чисел переноса ионов, однако может быть использован для качественной оценки влияния модифицирования на селективность мембраны.

Концентрационные зависимости потенциометрических чисел переноса противоионов (рис. 2) и чисел переноса воды (рис. 3) в растворах NaCl и HCl были использованы для расчета истинных чисел переноса противоионов мембран Нафион и Нафион/SiO₂ по уравнению Скачарда (3). Как видно из рисунка 2, независимо от природы электролита наблюдается снижение кажущихся чисел переноса, что связано с увеличением влагоемкости мембраны Нафион после введения гидратированного оксида кремния.

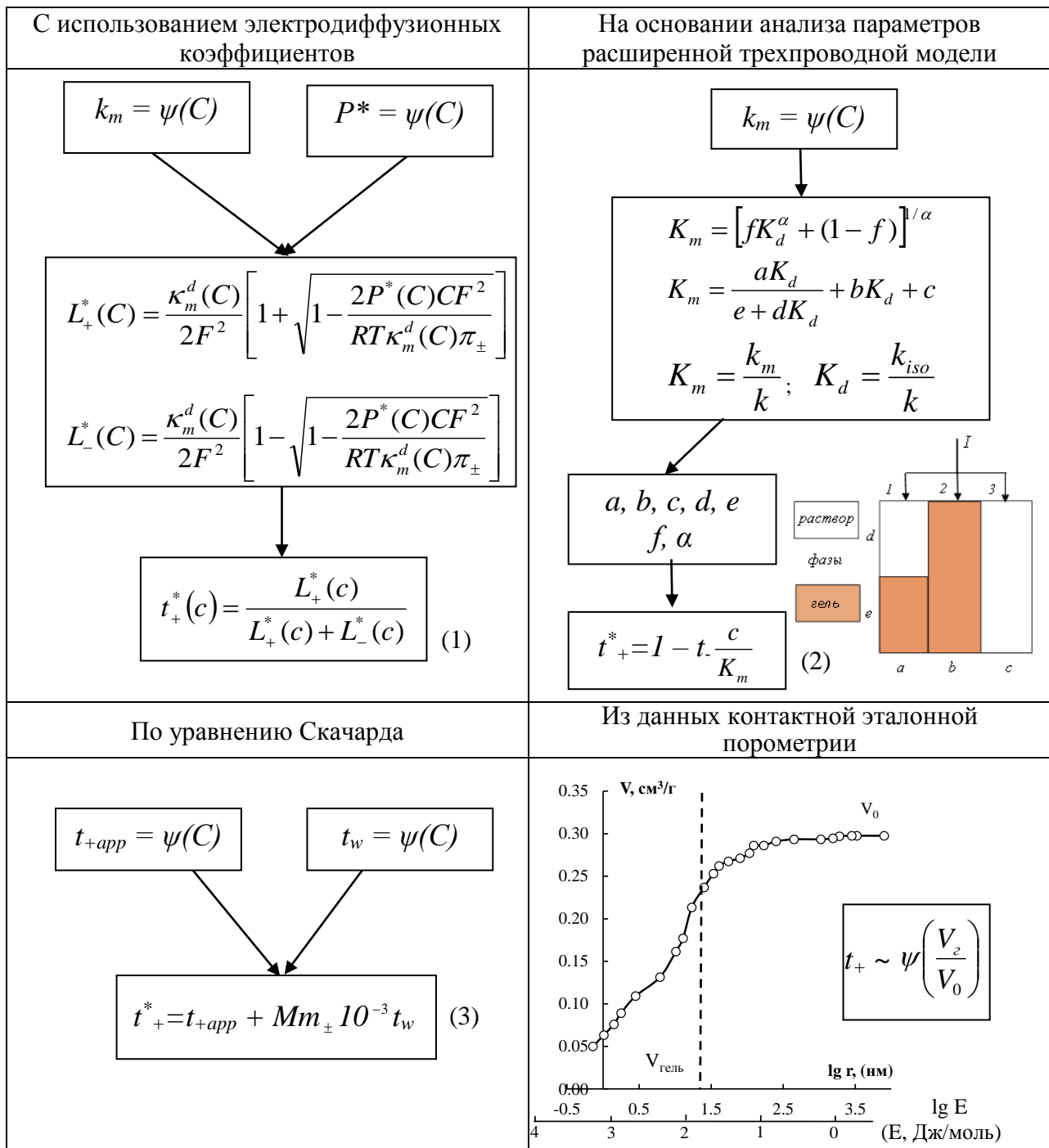


Рисунок 1 – Схематическое изображение способов оценки селективности ионообменных мембран

Сравнение чисел переноса воды (рис. 3) в исходной и модифицированной мембране в широком интервале концентраций растворов NaCl и HCl показало, что перенос воды с ионом Na⁺ в 2-2,5 раза больше чем с ионом H⁺, что связано с различным механизмом переноса этих ионов в электрическом поле. Установлено, что независимо от природы электролита в области до 1 М раствора осмотический перенос воды в мембране Нафион/SiO₂ выше на 20-50% по сравнению с Нафион, что связано с большей влагоемкостью модифицированного образца. При дальнейшем увеличении концентрации до 3 М как в растворах NaCl, так и HCl числа переноса воды достигают практически одинакового значения для исходной и модифицированной мембраны.

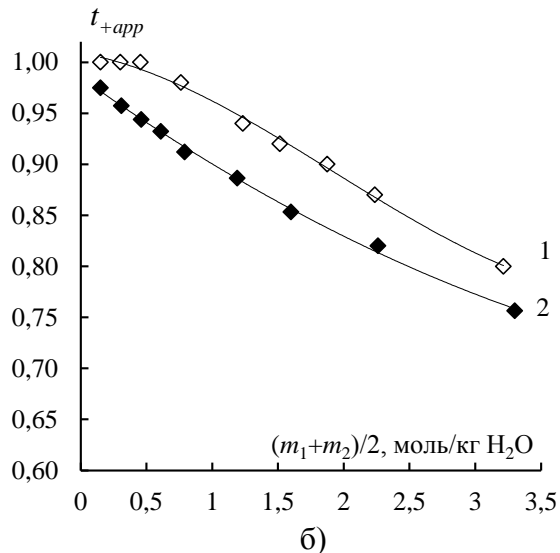
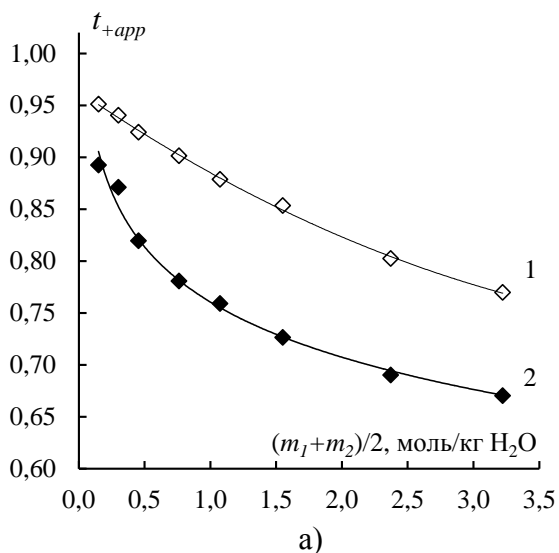


Рисунок 2 – Концентрационные зависимости потенциометрических чисел переноса противоиона мембраны Нафион (1) и Нафион/SiO₂ (2) в растворах NaCl (а) и HCl (б)

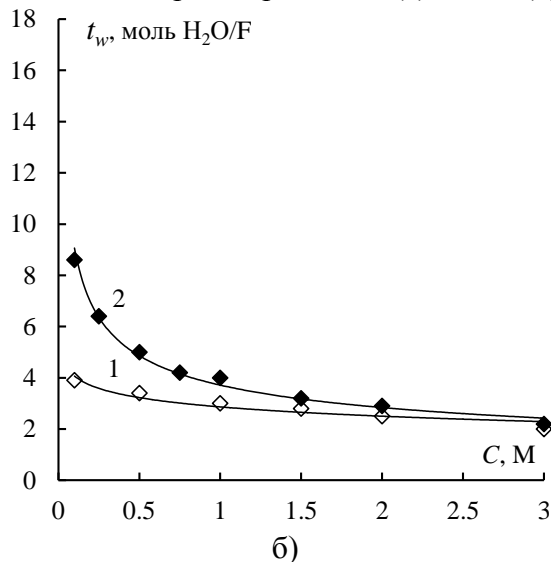
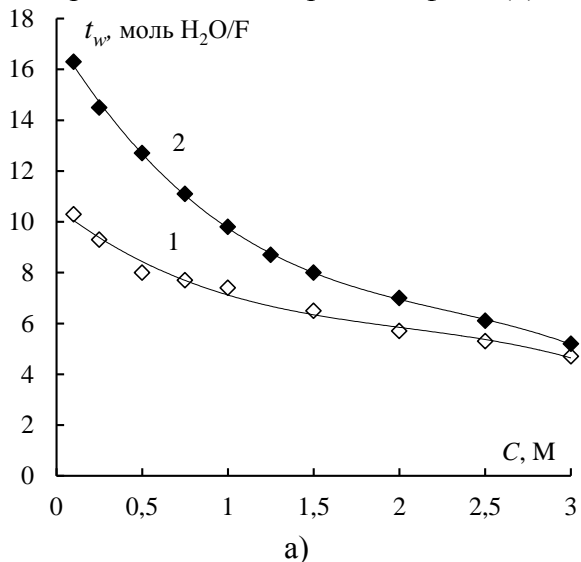


Рисунок 3 – Концентрационные зависимости чисел переноса воды в мембранах Нафион (1) и Нафион/SiO₂ (2) в растворах NaCl (а) и HCl (б)

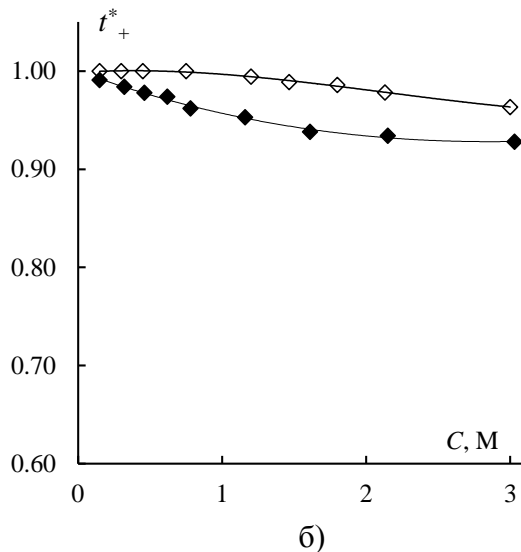
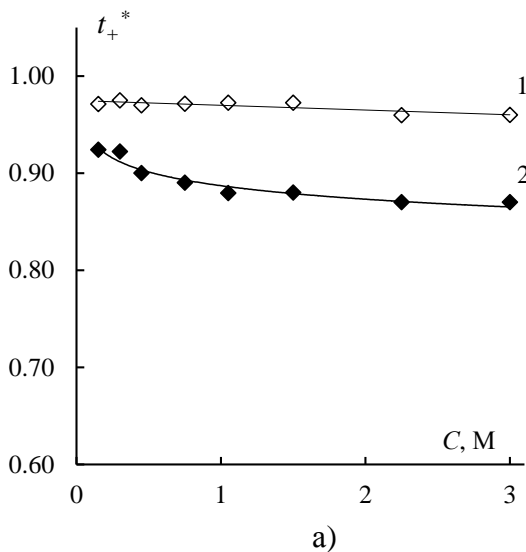


Рисунок 4 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса противоионов, рассчитанных по уравнению Скачарда, в мембранах Нафион (1) и Нафион/SiO₂ (2) в растворах NaCl (а) и HCl (б)

Учет электроосмотического переноса и расчет значений $t_+^*(c)$ 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). При этом селективность как исходной, так и модифицированной мембраны в протонной форме выше, чем в натриевой.

Другой способ оценки селективности мембраны Нафион, модифицированной гидратированным оксидом кремния был основан на анализе параметров расширенной трехпроводной модели, найденных из концентрационной зависимости удельной электропроводности (рис. 5 а). Найденные значения параметров a , b , c , d , e , характеризующие доли тока, протекающие через различные фрагменты набухшей мембраны (табл. 1), позволяют выявить изменения, происходящие в структуре исходного полимера при введении в него гидратированного оксида кремния. Здесь же представлены параметры f и α , характеризующие объемную долю геля и взаимное расположение проводящих фаз соответственно. Из анализа геометрических параметров, рассчитанных по расширенной трехпроводной 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), а остальной ток протекает через смешанный канал (параметр a), в то время как доля тока, протекающего только по раствору (параметр c) ничтожно мала. Увеличение доли межгелевого раствора ($1 - f$) в модифицированной мембране согласуется с возрастанием ее влагосодержания. Однако доля тока, переносимого через фазу раствора (параметр c) при этом не возрастает. Из этого можно предположить, что модифицирование гидратированным оксидом кремния не должно существенно уменьшить селективность мембраны Нафион.

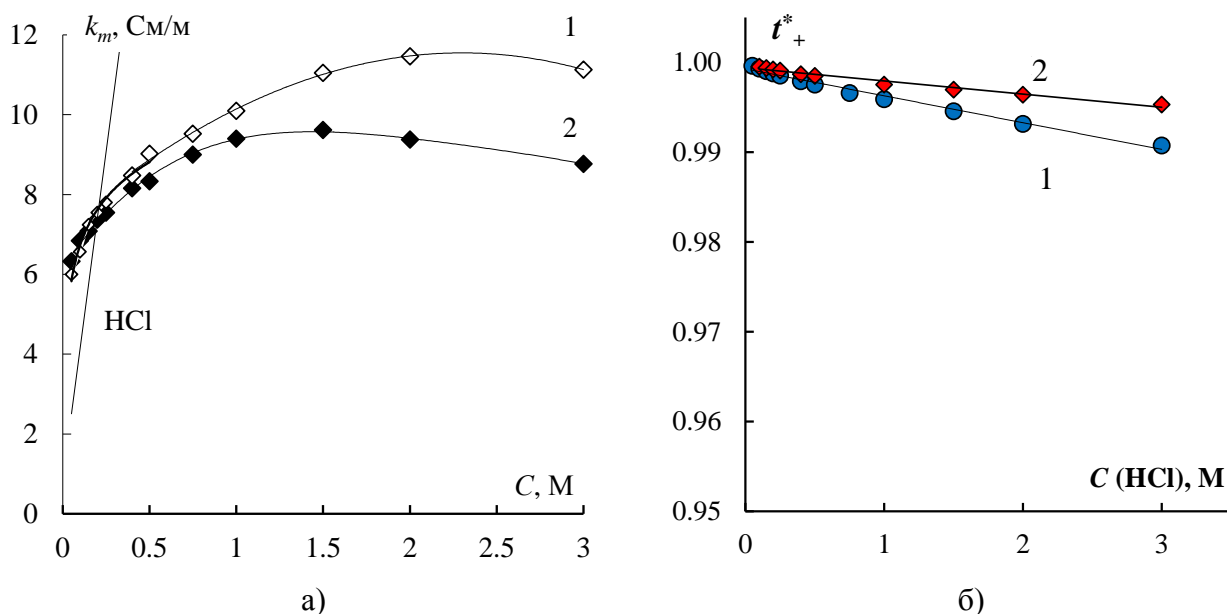


Рисунок 5 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а) и истинных чисел переноса протонов, рассчитанных с использованием параметров расширенной трехпроводной модели, в мембранах Нафион (1) и Нафион/SiO₂ (2) в растворе HCl

Таблица 1 – Параметры расширенной трехпроводной модели проводимости для исходной и модифицированной мембраны Нафион в растворах NaCl и HCl

Раствор	Мембрана	a	b	c	d	e	α	f
NaCl	Нафион	$8 \cdot 10^{-6}$	0.999	0	0.873	0.127	1	0.99
	Нафион/SiO ₂	0.330	0.665	0.005	0.410	0.59	0.32	0.86
HCl	Нафион	0.307	0.686	0.007	0.432	0.568	0.40	0.86
	Нафион/SiO ₂	0.520	0.475	0.005	0.376	0.624	0.30	0.80

Полученные результаты расчета истинных чисел переноса протона (рис. 5 б) с использованием параметров расширенной трехпроводной модели для обеих мембран близки к 1. Таким образом, все использованные способы расчета истинных чисел переноса ионов подтверждают сохранение достаточно высокой селективности мембраны Нафион после модифицирования гидратированным оксидом кремния.

Качественная оценка влияния оксида кремния на селективность мембраны Нафион была выполнена путем анализа порометрических кривых (рис. 6). Рассчитанные структурные характеристики (табл. 2) показали, что общий объем пор V_0 после модифицирования увеличивается на 30% за счет возрастания объема макропор $V_{\text{макро}}$. Следствием этого является уменьшение доли селективных гелевых пор ($V_{\text{гель}}/V_0$) в модифицированной мембране, что согласуется с результатами расчета других методов.

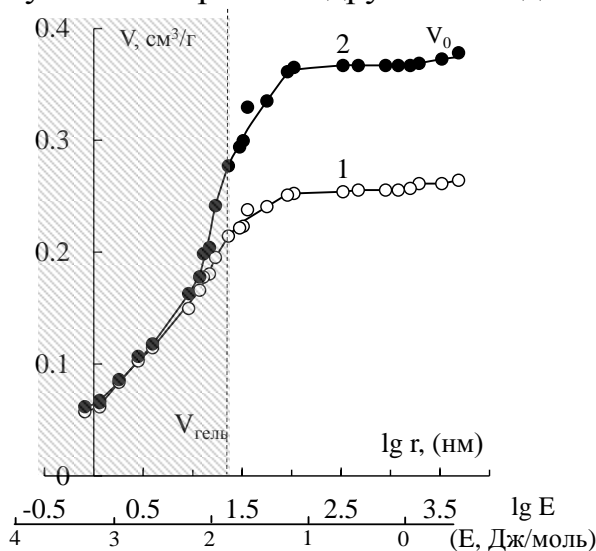


Рисунок 6 – Интегральные кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор для мембран Нафион (1) и Нафион/SiO₂ (2)

Таблица 2 – Структурные характеристики исследуемых мембран

Мембрана	V_0 , см ³ /г	$V_{\text{макро}}$, см ³ /г	S , м ² /г	L , нм	$\frac{V_{\text{гель}}}{V_0}$
Нафион	0.26	0.05	206	0.70	0,82
Нафион/SiO ₂	0.37	0.10	223	0.76	0,74

Такой же комплекс методов был применен для изучения селективности мембраны МФ-4СК, модифицированной нанотрубками галлуазита. Результаты расчетов истинных чисел переноса по уравнению Скотчарда и с помощью параметров расширенной трехпроводной модели (рис. 7) показали, что в разбавленных растворах селективность модифицированных мембран является практически идеальной. Для данной серии образцов истинные числа переноса (рис. 7) были определены также с помощью электродиффузионных коэффициентов по

уравнению (1). Для их расчета использовались концентрационные зависимости удельной электропроводности и диффузионной проницаемости.

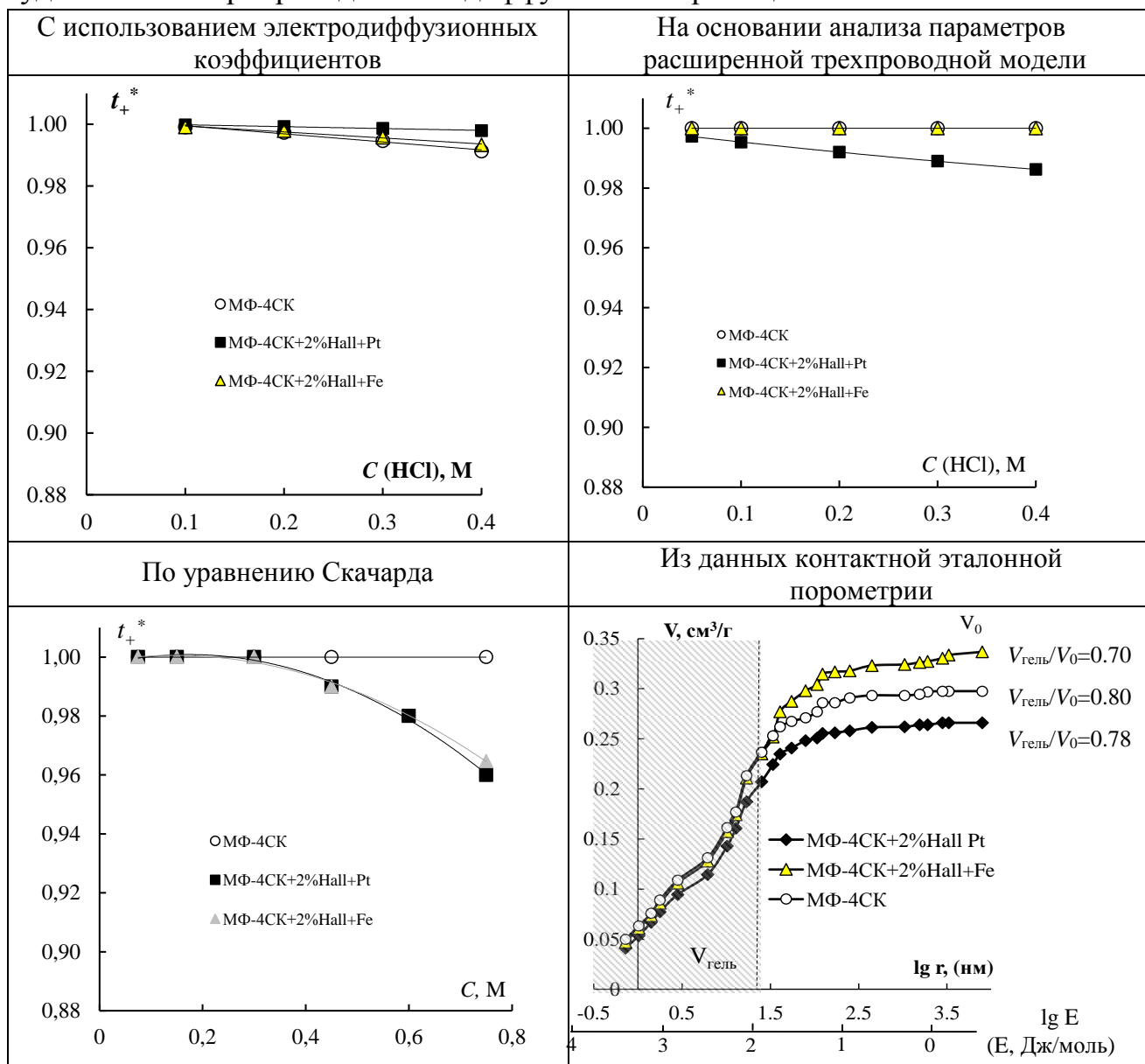


Рисунок 7 – Оценки селективности гибридных мембран, модифицированных нанотрубками галлуазита

Независимая оценка селективности была проведена с использованием порометрических кривых (рис. 7). 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 увеличении концентрации раствора HCl выше 0,4 моль/л.

Для оценки селективности мембраны, модифицированной полианилином, были рассчитаны истинные числа переноса протона с помощью электродиффузионных коэффициентов по уравнению (1) и параметров расширенной трехпроводной модели по уравнению (2). Из рисунка 8 видно, что введение в перфто-

рированную матрицу полианилина, как и гидратированного оксида кремния, снижает селективность мембраны.

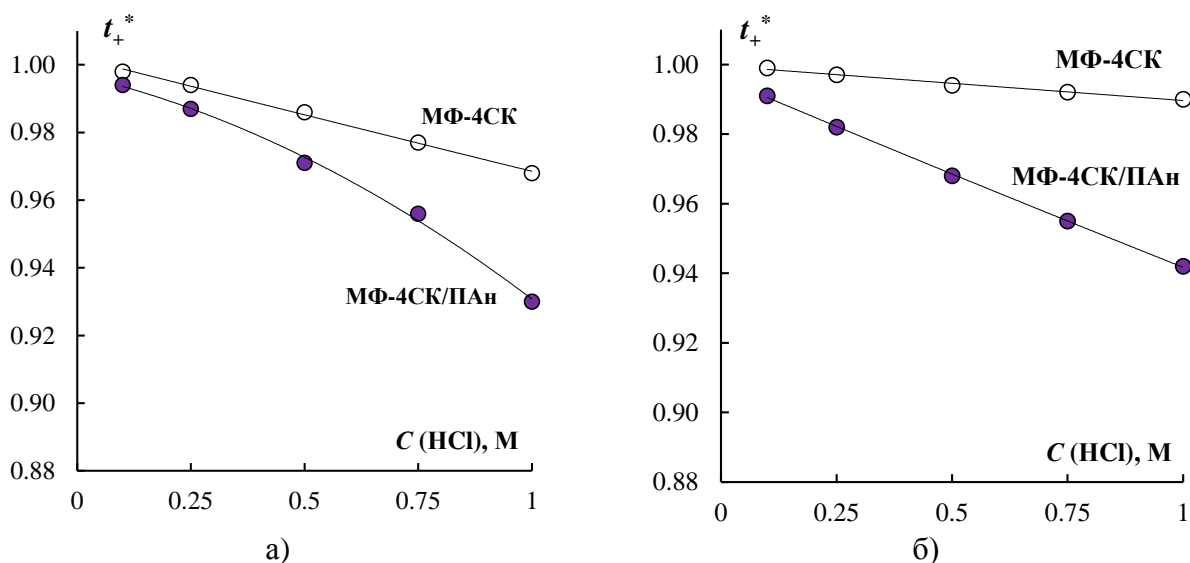


Рисунок 8 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса протона, рассчитанных из параметров расширенной трехпроводной модели (а) и электродиффузионных коэффициентов (б)

Результаты оценки селективности исследованных мембран показали хорошее совпадение истинных чисел переноса, рассчитанных с помощью электродиффузионных коэффициентов, по уравнению Скотчарда и с помощью параметров расширенной трехпроводной модели, что подтверждает возможность применения любого из этих методов для оценки селективности модифицированных мембран.

В четвертой главе представлены результаты исследования равновесных и динамических гидратных характеристик модифицированных перфторированных мембран. Для оценки распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион в модифицированных мембранах Нафион применен разработанный ранее модельный подход для описания электроосмотических свойств ионообменных мембран как двухфазных систем. Разделение структурных элементов набухшей мембраны на две псевдофазы (геля и межгелевого раствора) проводится по механизму проводимости и позволяет в первом приближении допустить, что общий поток воды через мембрану аддитивно складывается из потоков воды, переносимых через составляющие её фазы:

$$t_w = \frac{\gamma}{(1-A)} \cdot \frac{\left[W - (1-f) \frac{\rho_w}{\rho_m} \right]}{QM_w} + (1-\gamma)(t_+ - Bt_-)h_+ , \quad (4)$$

где $A = \frac{\bar{h}_-}{\bar{h}_+}$ – параметр, равный отношению чисел гидратации фиксированного иона \bar{h}_- и противоиона \bar{h}_+ в гелевой фазе сульфокатионитовой мембраны; $B = \frac{h_-}{h_+}$ – параметр, равный отношению чисел гидратации ионов Cl^- и H^+ в рас-

творе, контактирующем с мембраной; t_+ , t_- – числа переноса ионов в растворе; ρ_m и ρ_w – плотность мембраны и воды соответственно; W – влагосодержание мембраны; Q – обменная емкость; $(1 - f)$ – объемная доля раствора в набухшей мембране; γ – доля тока, протекающего через фазу геля. Параметры f и γ рассчитываются с помощью расширенной трехпроводной модели.

В первое слагаемое уравнения (4), характеризующее перенос воды через фазу геля, входят физико-химические характеристики мембраны, которые можно объединить в параметр \bar{n} , имеющий смысл гидратной емкости гелевой фазы:

$$\bar{n} = \frac{\left[W - (1 - f) \frac{\rho_w}{\rho_m} \right]}{QM_w}. \quad (5)$$

Для оценки параметра \bar{n} были экспериментально получены концентрационные зависимости влагосодержания мембраны Нафион и Нафион/SiO₂ в растворах NaCl и HCl (рис. 9). Показано, что введение в исходную мембрану Нафион гидратированного оксида кремния приводит к увеличению равновесного содержания воды во всем исследованном интервале концентраций растворов NaCl и HCl. Это согласуется с данными контактной эталонной порометрии (табл. 2).

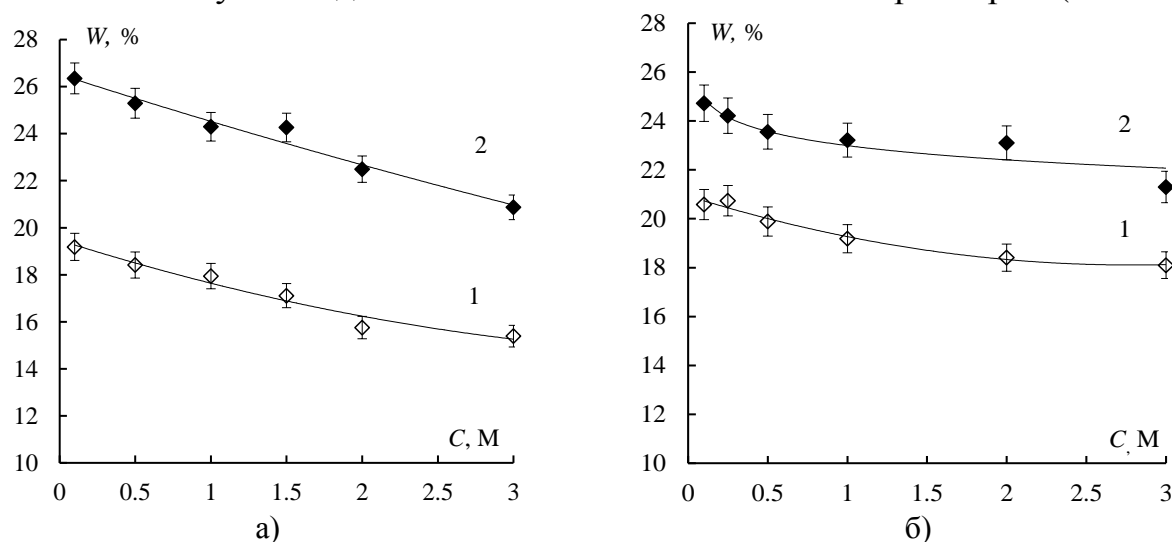


Рисунок 9 – Концентрационные зависимости влагосодержания для мембран Нафион (1) и Нафион/SiO₂ (2) в растворах NaCl (а) и HCl (б)

Представление экспериментальных результатов в координатах $t_w - \bar{n}$ (рис. 11) позволяет найти из углового наклона параметр A . Значение чисел гидратации фиксированного иона \bar{h}_- и противоиона \bar{h}_+ были определены из сопоставления параметра A и величины гидратной емкости гелевой фазы \bar{n} (табл. 3). Полученные результаты согласуются с данными ЯМР: число гидратации сульфогруппы находится в диапазоне от 1 до 3. Как видно из таблицы, введение гидратированного оксида кремния в мембрану Нафион приводит к более равномерному распределению воды вблизи фиксированного иона и противоиона как в растворах NaCl, так и HCl.

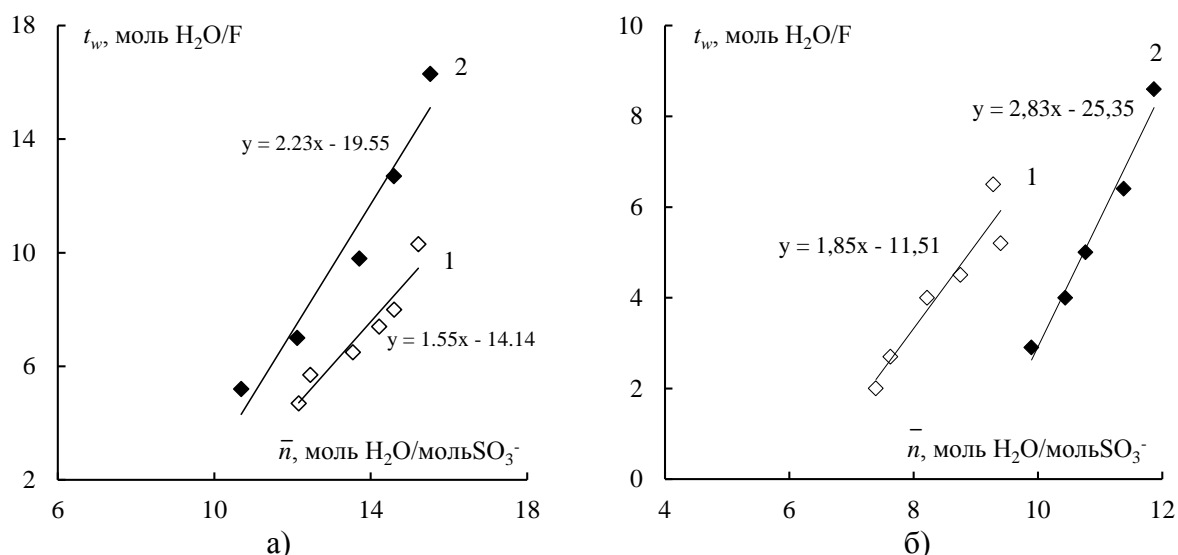


Рисунок 10 – Зависимость чисел переноса воды от гидратной емкости гелевой фазы для мембран Нафион (1) и Нафион/SiO₂ (2) в растворе NaCl (а) и HCl (б)

Таблица 3 – Равновесные гидратные характеристики гелевой фазы в 0.1 М NaCl и HCl

Раствор	Мембрана	$\bar{n}, \frac{\text{моль}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{моль}_{\text{SO}_3^-}}$	$A = \frac{\bar{h}_{\text{SO}_3^-}}{\bar{h}_+}$	$\bar{h}_{\text{SO}_3^-}, \frac{\text{моль}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{моль}_{\text{SO}_3^-}}$	$\bar{h}_+, \frac{\text{моль}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{моль}}$
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

Для мембран, модифицированных гидратированным оксидом кремния, галлуазитом и полианилином, выполнена оценка доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от ее общего содержания в мембране (рис. 11).

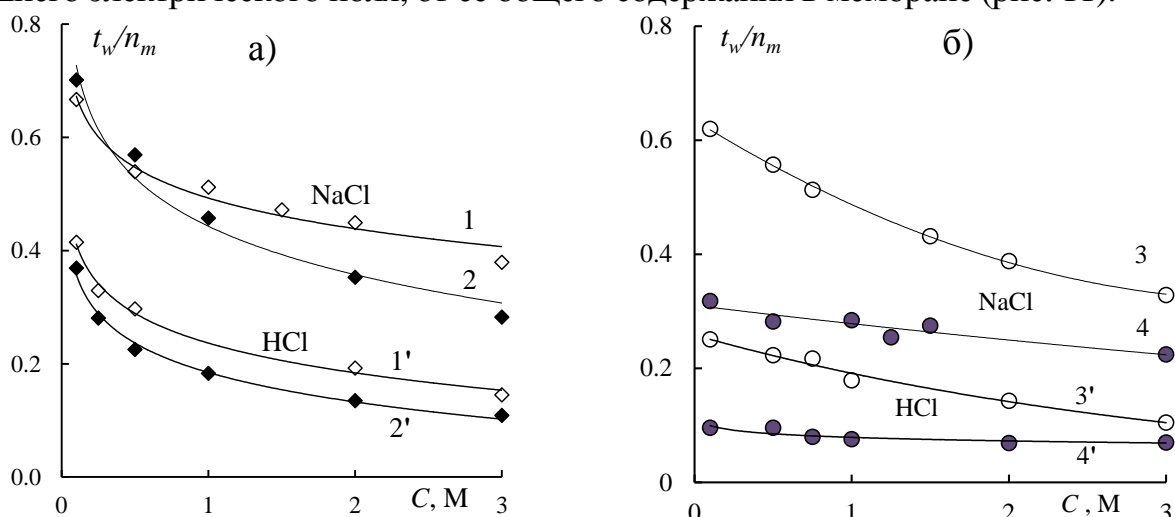


Рисунок 11 – Концентрационные зависимости доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля от её равновесного содержания в мембране Нафион (1, 1'), Нафион/SiO₂ (2, 2') и МФ-4СК (3, 3'), МФ-4СК/ПАН (4, 4') в растворах NaCl (1-4) и HCl (1'-4')

Установлено, что независимо от природы модификатора этот параметр уменьшается. При этом доля переносимой воды в растворе HCl ниже, чем в NaCl, примерно в 2 раза, что связано с особым механизмом переноса протона.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние модифицирующих добавок органической и неорганической природы на физико-химические и электротранспортные свойства перфторированных мембран. Концентрационные зависимости удельной электропроводности, электроосмотической и диффузионной проницаемости, а также потенциометрических чисел переноса ионов в широкой области концентраций растворов HCl и NaCl использованы для оценки селективности модифицированных мембран по уравнению Скачарда и с помощью электродиффузионных коэффициентов противо- и коионов. Установлено, что наиболее существенное снижение чисел переноса противоионов в перфторированной мембране происходит при её модифицировании гидратированным оксидом кремния и полианилином, в то время как введение нанотрубок галлуазита практически не влияет на её селективность.

2. Установлена возможность оценки истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах с использованием параметров расширенной трехпроводной модели, определенных на основании одной концентрационной зависимости удельной электропроводности. Показано удовлетворительное совпадение полученных данных с результатами расчета другими методами.

3. Выполнена качественная оценка селективности модифицированных мембран из кривых распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор, полученных методом контактной эталонной порометрии. Для образцов, модифицированных гидратированным оксидом кремния, установлена корреляция в изменении структурных характеристик, рассчитанных из порометрической кривой, и равновесных гидратных характеристик, определенных из концентрационной зависимости влагосодержания.

4. На основании экспериментального исследования электроосмотической проницаемости модифицированных мембран в широком интервале концентраций растворов HCl и NaCl установлено, что введение полианилина и нанотрубок галлуазита в матрицу перфторированной мембраны приводит к снижению чисел переноса воды в разбавленных растворах примерно в 2 раза, в то время как после модифицирования мембраны Нафион гидратированным оксидом кремния ее электроосмотическая проницаемость увеличивается на 15%. В концентрированных растворах числа переноса воды для исходной и модифицированной мембраны Нафион совпадают.

5. Выполнена оценка доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от ее общего содержания в мембране. Установлено, что введение в матрицу мембраны модификатора любой природы приводит к уменьшению этого параметра. В растворах HCl доля переносимой воды как в исходных, так и в модифицированных мембранах примерно в 2 раза меньше, чем в растворах NaCl, из-за особого механизма переноса протона.

6. Расчет чисел гидратации сульфогруппы и противоионов H^+ и Na^+ с использованием представлений мембраны как двухфазной системы показал, что модифицирование мембраны Нафион гидратированным оксидом кремния приводит к формированию более симметричного гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион, как в растворах HCl , так и $NaCl$.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. 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.
2. Назырова, Е.В. Влияние модификации мембраны Нафион 115 гидратированным оксидом кремния на ее селективность и протонную проводимость / Е.В. Назырова, С.А. Шкирская, Н.А. Кононенко, О.А. Демина // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2016. – Т. 6. № 3. – С. 262–267
3. Шкирская, С.А. Влияние эффектов гидратации в перфторированных мембранах на их селективность / Шкирская С.А., Назырова Е.В., Кононенко Н.А., Демина О.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2016. – Т. 16. №. 5. – С. 711 – 718.

Тезисы

1. Shkirskaya, S.A. Conditioning influence of the basic membrane on the properties of the nanocomposites MF-4SC/PAn / S.A. Shkirskaya, N.P. Berezina, M.V. Kolehko, E.V. Nazyrova, Ya.A. Perepelitsa // *Proceeding of Int. Conf. «Ion transport in organic and inorganic membranes»* – Krasnodar, 2013. – P. 248.
2. Nazyrova, E.V. Estimation of contact angles for the number of fluoropolymer membranes / E.V. Nazyrova, S.A. Shkirskaya, N.P. Berezina, V.V. Ganych, S.V. Timofeev // *Proceeding of Int. Conf. «Ion transport in organic and inorganic membranes»* – Krasnodar, 2013. – P. 177.
3. Dyomina, O.A. Theoretical evaluation of the water transport numbers on the basis of concentration dependence of the ion-exchange membranes conductivity / O.A. Dyomina, N.A. Kononenko, S.A. Shkirskaya, E.V. Nazyrova // *Book of Abstracts of Int. Conf. on Membrane and Electromembrane Processes*. – Prague, Czech Republic, 2014. – P. 91.
4. Shkirskaya, S.A. Proton selectivity of composite membranes MF-4SK/polyaniline with fixed thickness of modified layer / S.A. Shkirskaya, O.A. Dyomina, E.V. Nazyrova, M.V. Kolehko // *Proceeding of Int. Conf. «Ion transport in organic and inorganic membranes»*. – Krasnodar, 2014. – P. 209.
5. Shkirskaya, S.A. Water electrotransport and effects of hydration in ion-exchange membranes / S.A. Shkirskaya, E.V. Nazyrova, O.A. Dyomina, N.A. Kononenko, S.V. Timofeev // *Proceeding of Int. Conf. «Ion transport in organic and inorganic membranes»*. – Krasnodar, 2015. – P. 265.

6. Shkirskaya, S.A. Electrokinetic properties of ion exchange membranes with a surface modified layer by polyaniline / S.A. Shkirskaya, E.V. Nazyrova, Ya.A. Perepelitsa, V.I. Roldugin, V.D. Sobolev // Proceeding of Int. Conf. «Ion transport in organic and inorganic membranes» – Krasnodar, 2015. – P. 267.
7. Nazyrova E.V. Estimation of selectivity of composites based on ion-exchange membrane and polyaniline from electroconductivity properties / E.V. Nazyrova, O.A. Dyomina // Book of abstracts International Workshop on the Electrochemistry of Electroactive Materials WEEM 2015. – Bad Herrenalb, Germany. – 2015. – P. 56.
8. Shkirskaya, S.A. Electrokinetic phenomena in anisotropic composite with polyaniline based on sulphocationic membranes / S.A. Shkirskaya, I.V. Falina, N.A. Kononenko, E.V. Nazyrova // Abstract of 10th International Frumkin symposium on electrochemistry. – Moscow, 2015. – P. 149.
9. Nazyrova, E.V. Selectivity and electroosmotic permeability of composites based on Nafion membrane and silica / E.V. Nazyrova, S.A. Shkirskaya, O.A. Dyomina, N.A. Kononenko, V.V. Soloshko // Proceeding of Int. Conf. «Ion transport in organic and inorganic membranes». – Krasnodar, 2016. – P. 200.
10. Shkirskaya, S.A. Effects of hydration and water electrotransport in modified ion-exchange membranes / S.A. Shkirskaya, E.V. Nazyrova, O.A. Dyomina // Proceeding of Int. Conf. «Ion transport in organic and inorganic membranes». – Krasnodar, 2016. – P. 269.
11. Dyomina, O.A. Verification of capillary model of electroosmotic transfer through ion-exchange membranes / O.A. Dyomina, I.V. Falina, V.I. Zabolotskiy, E.V. Nazyrova // Proceeding of Int. Conf. «Ion transport in organic and inorganic membranes». – Krasnodar, 2016. – P. 79.
12. Шкирская, С.А. Гидратные характеристики мембраны Нафион модифицированной оксидом кремния / Шкирская С.А., Назырова Е.В., Кононенко Н.А. // Тезисы докладов и сообщений XXIII Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем", Яльчик-2016. – Йошкар-Ола. – 2016 г. – С. 155
13. Shkirskaya, S. Electrotransport phenomena and hydration effects of nanocomposites based on Nafion membrane and silica / S. Shkirskaya, E. Nazyrova, O. Demina // Book of abstracts 30th Conference of The European Colloid and Interface Society. – Rome, Italy. – 2016. – P.155.
14. Шкирская, С.А. Эффекты гидратации и селективные свойства модифицированных перфторированных мембран / С.А. Шкирская, Е.В. Назырова, О.А. Демина, Н.А. Кононенко // Мембраны – 2016. – Нижний Новгород, 2016. – С.77-79.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н., в.н.с. Дёминой О.А. и к.х.н., доценту Шкирской С.А. за помощь в обсуждении экспериментальных данных и постоянное внимание к работе.