Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

M

ПОРОЖНЫЙ МИХАИЛ ВЛАДИМИРОВИЧ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН С ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

02.00.05 – Электрохимия (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Никоненко В.В.

Краснодар 2018

содержание

Введение	4
1. Литературный обзор	12
1.1. Структура и свойства ионообменных мембран	12
1.2. Математическое моделирование процессов переноса ионов в	
ионообменных мембранах	22
1.3. Модифицирование объема мембраны	32
1.4. Проблема фаулинга ионообменных мембран	37
2. Объекты и методы исследования	41
2.1. Катионообменные мембраны с иммобилизованными	
неорганическими наночастицами SiO ₂	41
2.2. Анионообменные мембраны с органическими коллоидными	
частицами	44
2.3. Диффузионная проницаемость мембран	45
2.4. Удельная электропроводность мембран	47
2.4.1. Ртутно-контактный метод	47
2.4.2. Разностный метод	48
2.5. Обменная емкость мембран	49
2.5.1. Метод определения обменной емкости катионообменных	
мембран	51
2.5.2. Метод определения обменной емкости анионообменных	•••••
мембран	52
2.6. Влагосодержание	52
2.7. Электрохимические характеристики мембран	52
3. Микрогетерогенная модель (МГМ): структура мембраны	•••••
и перенос ионов	55

3.1. Базовая модель
3.2. Физико-химическая модель переноса ионов в мембране, содержащей
иммобилизованные наночастицы60
3.3. МГМ с учетом влияния неорганических наночастиц
3.4. Применение модифицированной микрогетерогенной модели 65
3.5. МГМ с учетом влияния органических коллоидных наночастиц73
3.5.1. Органические частицы – участки незаряженного геля
3.5.2. Органические частицы – плотные непроницаемые агломераты74
3.6. Кажущаяся объемная доля межгелевых промежутков f _{2 app}
4. Характеристики катионообменных мембран с иммобилизованными
наночастицами SiO ₂ 77
4.1. Удельная электропроводность
4.2. Диффузионная проницаемость 80
4.3. Числа переноса
4.4. Расчет удельной электропроводности и коэффициента диффузионной
проницаемости с использованием разработанной модели 84
4.5. Вольтамперные характеристики и хронопотенциограммы
5. Характеристики анионообменных мембран с органическими
коллоидными наночастицами (сравнение эксперимента и расчетов)
Заключение
Список использованных источников

введение

Актуальность темы. В последнее время в литературе широко обсуждается возможность улучшения свойств мембран путем внедрения в их структуру наночастиц. Использование для этой цели неорганических частиц позволяет получить ионообменные мембраны с улучшенными свойствами для приложений в водородной энергетике. Введение оксидов металлов (таких как TiO₂, ZrO₂) или других оксидов (SiO₂) при выполнении определенных условий приводит к росту влагосодержания и проводимости мембран, особенно при низкой относительной влажности среды. При этом удается значительно снизить диффузионную проницаемость. В процессах обессоливания и переработки сточных вод с использованием ультрафильтрационных мембран введение наночастиц увеличивает гидравлическую проницаемость мембран и их устойчивость к осадкообразованию. В процессах газоразделения и первапорации добавление TiO₂ улучшает одновременно проницаемость, селективность, а также термостойкость мембран.

Не менее важные последствия имеют место при образовании в структуре мембран органических коллоидных частиц. В отличие от целенаправленной модификации с использованием неорганических наночастиц, образование органических коллоидов на поверхности или в порах мембраны (называемое также фаулингом загрязнением отравлением) происходит ИЛИ самопроизвольно при использовании мембран в процессах обессоливания, концентрирования или разделения растворов, содержащих органические кислоты/амфолиты. Фаулинг приводит к ряду нежелательных эффектов: росту диффузионной проницаемости, снижению селективности и электрической проводимости мембран, а также уменьшению обменной емкости.

Несмотря на различие последствий внедрения в структуру мембраны неорганических и органических наночастиц, природа влияния этих частиц на свойства мембраны является близкой. Понимание этих эффектов важно как

для улучшения свойств мембран применительно к различным процессам, так и для контроля фаулинга. Одним из подходов является разработка физикохимической интерпретации изменения свойств мембраны, а также математической модели, количественно описывающей эти свойства с учетом изменения структуры.

Степень разработанности темы исследования. Для объяснения иммобилизованных наночастиц на свойства мембран А.Б. влияния Ярославцевым и соавторами предложена физико-химическая модель «ограниченной эластичности стенок пор» мембраны¹. В соответствии с этой моделью, внедрение частиц приводит к расширению пор, в том числе узких каналов, которые лимитируют проводящие свойства мембран. Такая хорошее качественное объяснение наблюдаемым интерпретация дает электропроводности), эффектам (например, росту является но не количественной. Математическое описание переноса ионов через гибридные мембраны («модель тонкопористой мембраны»²) с иммобилизованными наночастицами было предложено А.Н. Филипповым и соавторами. При подборе значений коэффициентов диффузии ионов в мембране результаты такого моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными. Тем не менее, параметры пористой структуры мембраны не учитывались напрямую. Мембрана рассматривалась в качестве квазигомогенной среды, характеризуемой эффективными коэффициентами диффузии.

Большинство экспериментальных исследований, описанных в литературе, посвящено изучению проводящих свойств объема гибридных мембран, но не их поверхности. Существует широкий спектр данных, описывающих изменение удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран с ростом доли допанта. Причем в большинстве случаев электропроводность определяется для случая, когда мембрана

¹Yaroslavtsev A.B., Yampolskii Yu.P. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 319.

² Filippov A. et al. // Colloids and Surfaces. 2017. V. 521. P. 251.

уравновешена с водой. Влияние иммобилизации наночастиц на зависимость электропроводности от концентрации электролита не исследовалось. Нет также работ, в которых проводилось бы изучение электрохимических характеристик мембран в зависимости от химического состава и свойств Большой интерес представляет комплексное поверхности наночастиц. изучение влияния иммобилизованных частиц одновременно на свойства объема и поверхности гибридных мембран. При этом требует изучения вопрос возможной корреляции изменения ИХ характеристик (вследствие 0 иммобилизации наночастиц), которые определяются свойствами объема (например, электропроводности) и поверхности (например, вольтамперные характеристики).

Целью работы является комплексное (экспериментальное И теоретическое) исследование неорганических влияния допирования наночастиц или самопроизвольного образования органических коллоидов в ионообменных мембранах на их электрохимические характеристики. Такое исследование должно включать в себя (1) выяснение связи характеристик мембран зависимостей (концентрационных электропроводности, диффузионной проницаемости и чисел переноса, а также вольтамперных характеристик (ВАХ) и хронопотенциограмм (ХП)) с химическим составом поверхности наночастиц; (2) установление возможной корреляции между изменением характеристик, определяемых свойствами объема мембран и свойствами их поверхности; (3) разработку математической модели, связывающей параметры структуры мембраны И наночастиц с ee характеристиками.

Для достижения данной цели поставлены следующие задачи:

• подобрать (а) серию ИОМ, допированных неорганическими наночастицами с одинаковым химическим составом объема и различными свойствами их поверхности; (б) образцы ИОМ, загрязненных органическими коллоидными частицами в процессе электродиализа пищевых продуктов;

• выявить закономерности влияния иммобилизованных наночастиц на физико-химические и транспортные характеристики мембран, определяемые структурой их объема и химической природой наночастиц с использованием результатов измерений обменной емкости, влагосодержания, удельной электропроводности и диффузионной проницаемости выбранных образцов ИОМ;

• выяснить закономерности влияния иммобилизованных наночастиц на характеристики мембранных систем, определяемых свойствами поверхности мембран путем измерения ВАХ и ХП; найти корреляцию между закономерностями воздействия наночастиц на характеристики мембран, определяемых свойствами их объема (электропроводность и др.) и поверхности (ВАХ и ХП);

• разработать и верифицировать математическую модель, позволяющую учесть влияние наночастиц в объеме мембраны на ее транспортные характеристики (электропроводность, диффузионная проницаемость, числа переноса);

 дать физико-химическую интерпретацию влияния частиц, иммобилизованных в структуре мембраны, на электрохимические характеристики, определяемые свойствами объема и поверхности.

Научная новизна основных результатов:

1. Получена концентрационная удельной зависимость электропроводности серии ИОМ, допированных наночастицами. Показано, что присутствие наночастиц может приводить как к росту, так и к снижению ИОМ удельной электропроводности В зависимости OT природы иммобилизованных наночастиц. В случае, если внедрение наночастиц вызывает прирост электропроводности мембраны, то численное значение этого прироста увеличивается по мере разбавления раствора.

2. Впервые установлена корреляция между удельной электропроводностью и величиной плотности тока вблизи предельного

состояния. При фиксированном скачке потенциала бо́льшие значения плотности тока соответствуют бо́льшим значениям электропроводности.

3. Разработана новая физико-химическая и математическая модель, позволяющая адекватно количественно учесть влияние наночастиц, иммобилизованных в объеме мембраны, на комплекс ее транспортных характеристик (электропроводность, диффузионная проницаемость и числа переноса).

4. Впервые теоретически количественно обосновано наличие максимума на зависимости удельной электропроводности мембран от объемной доли иммобилизованных наночастиц.

Теоретическая значимость результатов работы. Выявлены причины роста электропроводности и селективности ИОМ в результате их допирования неорганическими наночастицами с заряженной поверхностью. Теоретически обоснован вид зависимости удельной электропроводности мембран с иммобилизованными наночастицами от концентрации равновесного раствора электролита. Предложена теоретическая интерпретация корреляции между вольтамперными электропроводностью И характеристиками мембран, допированных наночастицами. Установлен механизм, количественно объясняющий ухудшение свойств ИОМ, загрязненных органическими коллоидными частицами.

Практическая значимость результатов работы. Допирование мембран неорганическими частицами на основе оксидов металлов позволяет добиться роста удельной электропроводности и селективности мембран, а также снижения диффузионной проницаемости. Модифицированные мембраны с улучшенными свойствами являются востребованными в топливных элементах, а также в электродиализаторах, предназначенных для обессоливания, концентрирования и разделения компонентов. Увеличение плотности тока при фиксированном значении скачка потенциала позволяет существенно снизить энергозатраты и сэкономить площадь дорогостоящих

мембран ЭД процессах. Работа дает В возможность проведения целенаправленного выбора наночастиц для улучшения характеристик ИОМ. В рамках предложенной модели можно количественно определять транспортные характеристики мембран с иммобилизованными наночастицами.

Методы. Исходя из поставленных целей и задач для определения характеристик мембран использовались электрохимические методы (вольтамперометрия и хронопотенциометрия), для определения удельной электропроводности применялись разностный метод и ртутно-контактный диффузионной коэффициент метод, проницаемости находили с использованием двухкамерной проточной ячейки, обменную емкость, влагосодержание и толщины образцов определяли с помощью стандартных методов, для определения углов смачивания применялся метод покоящейся капли.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Увеличение удельной электропроводности и уменьшение диффузионной проницаемости мембран с внедренными наночастицами определяется наличием двойного электрического слоя во внутреннем растворе у поверхности наночастиц.

2. Прирост плотности тока вблизи предельного состояния (при фиксированном скачке потенциала) обусловлен развитием электроконвекции по механизму электроосмоса (ЭО) первого рода. Наличие ДЭС наночастиц, расположенных в приповерхностном слое мембраны, способствует развитию ЭО первого рода.

4. Корреляция между электропроводностью и вольтамперными характеристиками обусловлена присутствием двойного электрического слоя у поверхности иммобилизованных наночастиц.

5. Органические коллоидные частицы заполняют поровое пространство мембраны, снижая подвижность ионов, а также блокируют часть

фиксированных функциональных групп, уменьшая тем самым эффективную обменную емкость мембраны.

Личный вклад автора. Постановка целей и задач исследования, а также обсуждение и публикация полученных результатов выполнены совместно с научным руководителем. Основной объем экспериментальных работ, разработка и применение математической модели произведены автором лично.

Часть образцов для исследования предоставлена канд. хим. наук Сафроновой Е.Ю. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН). Измерение электропроводности с использованием ртутно-контактного метода проведено совместно с канд. хим. наук Шкирской С.А. (КубГУ).

Степень достоверности и апробация работы. Результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК.

Материалы диссертации представлены и обсуждены на международных конференциях: MELPRO (Прага, Чешская Республика, 2016, 2018), "Ion transport in organic and inorganic membranes" (Краснодар, Россия, 2016, 2017, 2018), "Fundamental problems of solid state ionics" (Черноголовка, Россия, 2016); всероссийских конференциях с международным участием ФАГРАН (Воронеж, Россия, 2015, 2018).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников. Диссертация изложена на 112 страницах, включает 27 рисунков, 10 таблиц и 172 наименования списка использованных источников.

Плановый характер работы. Исследования по теме диссертации поддержаны грантами Российским фондом фундаментальных исследований (проект №15-58-16004 НЦНИЛ_а, №16-48-230919 р_а) и Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям

развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58617X0053).

1. Литературный обзор

1.1. Структура и свойства ионообменных мембран

Синтетические ионообменные мембраны (ИОМ) строятся из гибких полимерных цепей, имеющих алифатические, ароматические или перфторированные боковые цепи, содержащие функциональные группы такие как *-COOH*, *-SO₃H*, *-NH₃OH* и другие. Протоны или гидроксид-ионы, принадлежащие этим группам, могут быть замещены соответственно катионами или анионами, присутствующими в контактирующем с мембраной растворе. В настоящее время доступно большое количество мембранных материалов [1–3].

Многообразие практических приложений ИОМ определяет множество требований, предъявляемых к ним, и в конечном счете способствует развитию мембранных Как широкого спектра материалов. правило, ИОМ классифицируют, исходя из заряда ионов, которыми функциональные группы обмениваются с контактирующим раствором [4]. Таким образом, катионообменные мембраны (КОМ) обмениваются катионами, например, в случае кислотной сульфогруппы *R-SO₃H* при контакте с раствором NaCl ион водорода H^+ замещается ионом натрия Na^+ (*R-SO₃Na*). Анионообменные мембраны (АОМ), в свою очередь, обмениваются с контактирующим случае раствором анионами. Например, в аминогруппы *R-NH₃OH*. обладающей основными свойствами, при контакте с раствором NaCl происходит замещение гидроксид-иона OH⁻ ионом хлора Cl⁻ (R- NH_3Cl).

В зависимости от структуры материала и способа получения синтетические ИОМ могут быть разделены на две группы: гомогенные и гетерогенные мембраны. Гомогенные мембраны в общем случае производят путем сополимеризации мономеров [5], что позволяет получать однородный материал по крайне мере в масштабе, превышающем 100 нм. Такой масштаб соответствует размеру частиц поливинилхлорида (ПВХ), используемого в

качестве непроводящего связующего агента, например, в мембранах Neosepta (производство японской фирмы ASTOM) [6]. Гетерогенные мембраны обладают неоднородностями микрометрового масштаба (с размером частиц в диапазоне от 1 до 50 мкм), обусловленные наличием различных полимерных материалов, например, российская AOM MA-40(производство Щекиноазот) содержит включения анионообменной смолы, представляющей собой сополимер стирола и дивинилбензола, и полиэтилена [7]. Как гомогенная, так и гетерогенная мембрана содержат армирующую ткань, которая играет важную роль не только в усилении механической прочности, но и приводит к некоторой волнистости поверхности, что является важным фактором инициализации электроконвекции в сверхпредельных токовых режимах [8].

С точки зрения структурной геометрии, мембрана может состоять из одного или нескольких слоев. Монополярные мембраны обладают однослойной геометрией. Биполярные мембраны представляют собой структуру, содержащую два слоя: катионообменный и анионообменный [1,2,9–12].

Особенность ИОМ структуры заключается гомогенных В противопоставлении гидрофобной мембраны, основы состоящей ИЗ углеводородных перфторированных цепей, функциональным или фиксированным группам, обладающим гидрофильной природой. Такая природа различных фрагментов мембранной структуры в сочетании с гибкостью полимерных цепей обуславливает явление самоорганизации в процессе формирования мембраны [13,14]. Углеводородные ИЛИ перфторированные цепи формируют скелет-матрицу мембраны, в то время как функциональные группы агрегируют и образуют кластеры, размер которых составляет несколько нанометров. Таким образом, гидрофобные фрагменты структуры обеспечивают морфологическую стабильность мембраны, а гидрофильные участки могут обеспечивать систему гидрофильных каналов. В результате контакта с водным раствором, гидрофильные функциональные

группы гидратируются и мембрана набухает, что приводит к росту размера кластеров и возникновению проводящих каналов, которые образуют перколяционную систему [15]. Степень набухания зависит от концентрации раствора и его рН. Фактор рН раствора играет роль в мембранах, содержащих функциональные группы со слабыми основными свойствами (такие как вторичные и третичные аминогруппы) [4,16,17].



Рисунок 1.1 – Микрофотографии поверхности и срезов гомогенной (a) и гетерогенной (б) мембран [7]

Особенности морфологии ИОМ (в том числе гомогенных) детально изучены и представлены в большом количестве публикаций [13,18–23]. Модель каналов и кластеров впервые предложена Гирке [23,24] и достаточно точно описывает основные характерные черты морфологии гомогенных мембран и их транспортные свойства [14,15,25]. В соответствии с представлениями Гирке, мембрана рассматривается в качестве системы гидратированных кластеров с диаметров около 4 нм, которые соединены между собой цилиндрическими каналами, чьи линейные размеры (диаметр и длина) составляют 1 нм (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Схематичное изображение кластерно-канальной морфологии мембраны по Гирке

Согласно Гирке, боковые цепи с заряженными функциональными группами расположены по периметру кластеров, которые обладают сферической формой в первом приближении. Такая форма обеспечивает поверхностной минимизацию энергии за счет снижения контакта гидрофобных цепей полимера с водным раствором. Таким образом, морфология мембраны может быть отнесена к структуре обращенной мицеллы: более или менее связанные между собой водные участки сферической формы оказываются внедренными в гидрофобную матрицу полимера.

Как правило, исследования подтверждают основные положения модели Гирке касательно кластерно-канальной морфологии мембраны и характерных размеров фрагментов структуры [14,15,25]. Однако не все авторы

согласны с предлагаемыми Гирке представлениями о сферическом строении кластеров и цилиндрическом строении каналов [21,26], утверждая для них различные геометрические формы. В последнее время широко обсуждается и применяется хорошо зарекомендовавшая себя модель Кройера [14,27], которая достаточно реалистично описывает двухмерную геометрию структуры ИОМ и в целом не противоречит модели Гирке.



Рисунок 1.3 – Двухмерная структура гомогенной перфторированной (слева) и полиэфиркетоновой (справа) мембран в соответствии с моделью Кройера [27]

Применимость модели Кройера ограничивается не только ИОМ, гомогенными она также адекватно представляет структуру гетерогенных мембран. Кластеры, каналы, некоторые дефекты структуры, промежутки между частицами ионообменной смолы (ИОС), связующий агент и материал армирующей сетки, образуют систему связанных пор в гетерогенных ИОМ, чей размер изменяется в диапазоне от нескольких нанометров до 1-2 микрометров [28–31]. Размер пор гомогенных мембран не превышает 100 нм, поры такого размера называют макропорами. Гетерогенные ИОМ в отличие от гомогенных содержат в своей структуре не только микро- и мезопоры, но и макропоры. Березина [28] и Кононенко [29,30] вместе с соавторами, используя метод контактной эталонной порометрии [32], определили, что распределение пор по размеру для отечественных коммерческих гетерогенных мембран МК-40 и МА-40 имеет два максимума: первый – в области примерно 10 нм (что соответствует диапазону микро- и мезопор), второй – около 1000 нм (соответствует размеру макропор). Поры первого типа присутствуют внутри частиц ИОС, которые представляют собой сульфированный (МК-40) или аминированный (МА-40) сополимер стирола и дивинилбензола. Поры второго типа являются промежутками между различными фрагментами-фазами структуры (смола, сшивающий агент, армирующий материал) в мембране.

Раствор, заполняющий внутреннюю часть микропор, является заряженным, так как содержит в основном противоионы, которые вместе с фиксированными ионами боковых цепей представляют собой продукт диссоциации функциональных групп. Противоионы компенсируют заряд фиксированных ионов и образуют с ними двойной электрический слой (ДЭС) [33,34]. Коионы, имеющие одноименный фиксированным ионам заряд, также присутствуют в этой области, но в незначительных количествах. Коионы вытесняются ионообменных мембран действием ИЗ пор под электростатических Такой эффект называется доннановским сил. исключением (коинов) [4,35] и является основополагающим фактором селективности ИОМ [36].

Современные представления о структуре двойного электрического слоя строятся на работах Гуи, Чапмена, Грема и Штерна [33,34,37,38], внутри ДЭС как правило выделяют несколько плоскостей и слоев (рисунок 1.4), толщины которых определяются электростатическими взаимодействиями и

тепловым движением. С целью упрощения, стенка мембранной поры на рисунке 1.4 представлена в виде заряженной поверхности. Толщина ДЭС выражается как дебаевская длина [39–44].

Концентрация ионов возле заряженной стенки мембранной поры подчиняется распределению Больцмана. Концентрация противоионов в растворе, заполняющем поровое пространство, с уменьшением отношения радиуса поры к дебаевской длине растет, в то время как концентрация коионов падает. Следовательно, чем меньше радиус пор, тем больше селективность мембраны. При переходе от микропор к мезо- и макропорам, радиус растет и превышает дебаевскую длину. В таком случае заряженный раствор локализуется у стенок, а в центре пор появляется электронейтральный раствор.



Рисунок 1.4 – Схематичное изображение структуры двойного электрического слоя. ПС – плотный слой, или слой Штерна, ДС – диффузный слой, или слой Гуи, Г1 – внутренняя плоскость Гельмгольца, Г2 – внешняя плоскость Гельмгольца

Молекулы воды вблизи функциональных групп подвергаются структуризации, и их подвижность в значительной степени снижается [14,18]. В этой области наблюдается уменьшение полярности и скорости релаксации в пространственной совокупности с увеличением И ориентационной упорядоченности в сравнение с водным раствором. В результате этого относительная диэлектрическая проницаемость снижается ПО мере приближения к функциональным группам. Подвижность противоионов, сосредоточенных вблизи функциональных групп, снижается [22], что также в обусловлено определенной мере пространственными затруднениями, вызванными присутствием боковых цепей полимерной матрицы.

На рисунке 1.5 представлено схематичное изображение структуры ИОМ, включащее ее основные элементы [45], а именно: гидрофобную полимерную матрицу; электронейтральный раствор в центре мезо- и макропор; фиксированные ионы и ДЭС на внутренних межфазовых границах, который их компенсирует; заряженный раствор.

Транспортные свойства центральных частей гидрофильных участков отличаются от внутренних границ раздела фаз. Физико-химические свойства воды в центре достаточно больших пор идентичны свойствам воды в свободном растворе [14,46]. Например, элементарный механизм переноса протона в этих областях не отличается от механизма переноса во внешнем растворе, где в соответствии с эстафетным механизмом Гротгуса [47] протон переходит от иона гидроксония H_3O^+ (или иона Цунделя $H_5O_2^+$ или даже больших комплексов) к соседствующим гидрониевым структурам [46]. Кроме того, относительная диэлектрическая проницаемость этой области достигает значения 81, соответствующего свободному раствору.

Величина потенциального барьера для переноса иона определяется энергией электростатических взаимодействий гидратированных ионов, химическими взаимодействиями ионов и фиксированных групп и энергией,

расходуемой на разведение полимерных цепей, чтобы сформировать каналы необходимые для прохождения иона.



Рисунок 1.5 – Схематичное изображение структуры ионообменной мембраны [45]

Перенос противоионов фиксированными группами можно описать как серию прыжков от одного фиксированного иона к другому. Прослеживается определенная аналогия с дефектом по Френкелю, образующемся в кристаллах [48]. Действительно, противоион в таком случае соответствует междоузельному атому, а «ниша» у фиксированного иона, которую занимает противоион между прыжками, может быть представлена в качестве ионной вакансии. Расстояние между двумя соседними нишами должно равняется расстоянию между фиксированными ионами и зависит от обменной емкости. Для обычных ионообменных материалов его величина находится в диапазоне 0,5-1,0 нм [18], для перфторсульфоновых мембран это расстояние в гидратированном кластере составляет приблизительно 0,8 нм [14,18].

Kamcev [49–51] и соавторы в своих работах предложили использовать длину Бьеррума в качестве расстояния от фиксированного иона, которое определяет границу, разделяющую раствор электролита на две части с различными свойствами. Под длиной Бьеррума λ_B понимают расстояние между двумя элементарными зарядами, на котором потенциальная энергия электростатических взаимодействий сравнима по величине с тепловой энергией [51-53]. Согласно Бьерруму, если противоион располагается от фиксированного заряда на расстоянии ближе, чем λ_B , то он считается «связанным»: сила его электростатического взаимодействия с фиксированным ионом так велика, что он не может свободно диффундировать и удаляться от фиксированного заряда [50]. Если расстояние между двумя ионами менее λ_B , то энергия электростатических взаимодействий превосходит кинетическую энергию теплового движения, что приводит к снижению подвижности ионов. Это положение было применено Маннингом [54,55], для разработки его хорошо известной теории полиэлектролитов. Катсеу и соавторы применили модель Маннинга к ионообменным материалам [49–51]. Согласно их исследованиям, если расстояние между двумя фиксированными ионами меньше, чем λ_B , то противоионы конденсируются (или локализуются) на полимерной матрице результате сильных электростатических В взаимодействий между фиксированным ионами И подвижным противоионами. Если же это расстояние превышает λ_B , то конденсация противоионов не возникает. Значение λ_B для воды составляет примерно 0,7 нм, а для мембран с высокой обменной емкостью и, следовательно, высокой плотностью функциональных групп это значение достигает 1,2-1,3 нм, что обусловлено снижением относительной диэлектрической проницаемости. Расстояние между фиксированными ионами по оценкам Катсеу и соавторов лежит в диапазоне от 0,43 до 0,57 нм.

1.2. Математическое моделирование процессов переноса ионов в ионообменных мембранах

Термодинамика неравновесных процессов

Существует множество различных подходов к описанию переноса ионов и воды в мембранах. Некоторые монографии [56–59] и научные обзоры [60–62] достаточно широко обсуждают эту тему. Феноменологический подход, вытекающий из термодинамики неравновесных процессов (ТНП), позволяет получить относительно простое математическое описание явлений переноса, которое, однако, не связано напрямую с особенностями структуры мембраны. Данный подход будет рассмотрен в этом разделе. Влияние структуры на транспортные свойства мембран могут быть описаны в рамках других подходов (рассмотрены ниже), которые учитывают особенности структуры.

Феноменологические уравнения Онзагера

Одновременно сильной и слабой стороной описания переноса растворителя и растворенного вещества через мембраны в рамках ТНП является тот факт, что для такого описания не требуется информация о механизме переноса и структуре мембраны. Такой подход дает общие соотношения между потоками и движущими силами, которые действительны для всех типов мембран. Особенности конкретной мембраны учитываются с помощью набора определённых феноменологических коэффициентов, характерных для данной мембраны. Эти коэффициенты не могут быть определены в рамках неравновесной термодинамики. Как правило, их экспериментальная оценка является достаточной для некоторых инженерных целей. В остальных случаях уравнения переноса ТНП должны быть

дополнены другими уравнениями/граничными условиями, который будут учитывать особенности структуры мембраны.

Если система находится В состоянии равновесия, то электрохимический потенциал μ_i любого подвижного компонента i(растворитель, ион или молекула) одинаков по всему объему мембраны. При наличии в системе градиентов электрохимического потенциала $d\mu_i/dx$ (в целях упрощения мы рассматриваем одномерный (1D) перенос вдоль оси х нормальной к поверхности мембраны) отличных от нуля в мембране возникают потоки различных компонентов. В случае, когда состояние системы не сильно отличается от равновесного, отношения потоков и вызывающих их движущих сил описываются линейной зависимостью [57,63,64]:

$$J_i = -\sum_j L_{ij} d\mu_j / dx, \qquad (1.1)$$

где феноменологические коэффициенты L_{ij} отражают взаимосвязь плотности потока J_i компонента *i* и термодинамической силы $F_j = d\mu_j/dx$. Помимо свойств материала L_{ij} также зависит от температуры, давления и концентрации, но не от потоков и движущих сил.

Предполагается, что перенос не осуществляется в направлении, параллельном поверхности мембраны, и как следствие электрохимический потенциал $\mu_i(x)$ одинаков в каждой точки плоскости, проведенной в этом направлении, вне зависимости от того, через какие фазы эта плоскость проходит (рисунок 1.5). dx в уравнение 1.1 может быть интерпретировано как расстояние между двумя плоскостями перпендикулярными транспортной оси, первая из которых соответствует значению электрохимического потенциала $\mu_i(x)$, вторая – $\mu_i(x + dx)$ [65,66].

J_i зависит не только от силы, приложенной к компоненту *i*, но и от других сил, которые приложены к остальным компонентам.

Для удобства феноменологические коэффициенты L_{ij} рассматриваются как функции концентрации «виртуального» электронейтрального раствора [67], который, как полагается, пребывает в состоянии локального равновесия с рассматриваемым фрагментом мембраны.

Электрохимический потенциал μ_i в уравнении 1.1 может быть выражен через концентрацию c_i (или активность a_i) компонента i электрический потенциал φ , а также давление в «виртуальном» растворе p:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi + \overline{V}_i p, \qquad (1.2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, F – постоянная Фарадея, T – температура, z_i – заряд компонента i, \overline{V}_i – парциальный молярный объем компонента.

Выбор потоков компонентов J_i и связанных с ними термодинамических движущих сил F_i в уравнениях переноса может быть различным, но не является произвольным: при правильном выборе J_i и F_i сумма произведений J_iF_i должна давать диссипативную функцию [57,64].

Для уравнений, представленных в форме Онзагера (уравнение 1.1), Наребской и соавторами [68] феноменологические коэффициенты были экспериментально определены в зависимости от концентрации раствора для случая мембранной системы Nafion 120/NaCl. В другом представлении уравнений переноса и для другого набора движущих сил и потоков, эти коэффициенты приведены в ряде других работ [69,70].

Помимо уравнений Онзагера широкое распространение получили и другие системы уравнений (например, Стефана-Максвелла, Шпиглера, Кедем-Качальского [71–74]). Обзор таких уравнений представлен в работах Заболоцкого и Никоненко [59], а также Контурри и соавторов [57]. Эти системы отличаются выбираемыми движущими силами и потоками и, как следствие, транспортными коэффициентами. Каждая из них имеет

определенные преимущества и недостатки по сравнению с остальными. В целом эти системы математически эквивалентны друг другу в том смысле, что из одной системы можно получить другую путем простого преобразования переменных [70].

Система уравнений Кедем-Качальского

Весьма распространённой является система сил и потоков, предложенная Кедем и Качальским. Уравнения Кедем-Качальского, записанные в дифференциальной форме принимают вид:

$$J_{\nu} = -L_{p} \left(\frac{dp}{dx} - \sigma RTc_{s} \nu \frac{d\ln a_{\pm}}{dx} \right) + \beta i = -L_{p} \left(\frac{dp}{dx} - \sigma \frac{d\pi}{dx} \right) + \beta i, \qquad (1.3)$$

$$J_i = -P \frac{dc_i}{dx} + \frac{it_i}{z_i F} - c_i L_p (1 - \sigma) \frac{dp}{dx}, \qquad (1.4)$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{i}{\kappa} - \frac{RT}{F} \left(\frac{t_+}{z_+} \cdot \frac{d\ln a_+}{dx} + \frac{t_-}{z_-} \cdot \frac{d\ln a_-}{dx} - \beta c_s \nu F \frac{d\ln a_+}{dx} \right) - \beta \frac{dp}{dx}, \quad (1.5)$$

где J_i , J_v и i – термодинамические потоки (плотности потока ионов, объема, и плотность тока, соответственно); c_i и c_s относятся к молярным концентрациям иона i и соли в виртуальном растворе мембраны, π – осмотическое давление в виртуальном растворе, $v = v_+ + v_-$ – стехиометрическое число, t_i – число переноса иона, индексы «+» и «-» соответственно обозначают катион и анион, d – толщина мембраны. Система Кедем-Качальского записанная в форме уравнений 1.3-1.5 применима для описания процессов переноса как в катионообменных, так и анионообменных мембранах.

Среди главных преимуществ уравнений Кедем-Качальского можно выделить тот факт, что коэффициенты переноса в такой системе обладают очевидным физическим смыслом и отражают реальные транспортные мембран (поэтому коэффициенты свойства такие часто называют практическими) [28,68,74–79]. Например, коэффициента смысл гидравлической проницаемости L_p перед первым членом в правой части уравнения 1.3 совпадает с коэффициентом пропорциональности в линейном выражающем уравнении, закон Дарси. Коэффициент диффузионной проницаемости Р перед первым слагаемым в уравнении 1.4 соответствует по смыслу коэффициенту пропорциональности в законе Фика. Коэффициент удельной электропроводности к в уравнении 1.5 совпадает с коэффициентом пропорциональности в законе Ома. Система уравнений Кедем-Качальского является обобщением этих трех законов переноса. Действительно, если в уравнении 1.3 пренебречь плотностью тока (электрическая сила равна нулю), в уравнении 1.4 механическую силу и плотность тока положить также равными нулю, а в уравнении 1.5 оставить только электрическую силу, то уравнения 1.3-1.5 примут вид законов Дарси, Фика и Ома, соответственно.

Экспериментальное определение практических транспортных коэффициентов осуществляется в условиях, когда к системе приложена только одна движущая сила (коэффициент диффузионной проницаемости измеряется при $\nabla p = i = 0$) [28,70].

Как было отмечено ранее, уравнения Кедем-Качальского можно получить путем математических преобразований уравнений Онзагера. Следовательно, представленные в этих феноменологические коэффициенты являются взаимосвязанными [70,80]. Таким образом, параметры *к*, *t_i*, *P* можно выразить через коэффициенты Онзагера и записать в следующем виде:

$$\kappa = (z_{+}^{2}L_{+} + z_{-}^{2}L_{-})F^{2}, \qquad (1.6)$$

$$t_{i} = \frac{z_{i}^{2}L_{i}}{z_{+}^{2}L_{+} + z_{-}^{2}L_{-}} = \frac{z_{i}^{2}L_{i}F^{2}}{\kappa}, \qquad i=+,-,$$
(1.7)

$$P = \frac{2RTg}{c} \left[\frac{\kappa t_{-}t_{+app}}{F^2} + (L_{+-} - m_s M_w L_{-w}) \right] \approx \frac{(z_{+}L_{+}t_{-} + |z_{-}|L_{-}t_{+})RT}{c}, \quad (1.8)$$

где

$$L_{+} = L_{++} + (z_{-}/z_{+})L_{+-}, \quad L_{-} = L_{--} + (z_{+}/z_{-})L_{+-}, \quad (1.9)$$

коэффициенты проводимости положительно и отрицательно заряженных ионов, соответственно; $g = 1 + d \ln y_{\pm} / d \ln c$ фактор активности для «виртуального» раствора [81], t_{+app} – кажущееся число переноса противоионов в мембране[70].

Уравнение Нернста-Планка

Выше было отмечено, что уравнения Онзагера и Кедем-Качальского являются обобщениями различных законов переноса. Уравнение Нернста-Планка также можно отнести к их частному случаю. Проще всего его вывести из уравнения Онзагера [82]. Если пренебречь перекрёстными коэффициентами в уравнении 1, учесть, что давление в уравнении 1.2 является постоянной величиной, и считать коэффициента активности независящим от концентрации, то легко получить:

$$J_{i} = -D_{i} \left(\frac{dc_{i}}{dx} + z_{i}c_{i} \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \right), \qquad (1.10)$$

где $D_i = \frac{L_i RT}{c_i}$ выражает коэффициент диффузии иона *i*.

Уравнение Нернста-Планка является достаточно простым и учитывает перенос под действием градиента концентрации и градиента электрического потенциала, что позволяет описывать диффузию и электромиграцию.

Моделирование свойств мембраны с учетом структуры

Установление взаимосвязи структура – свойства является одним из основных направлений фундаментальных исследований в области мембран и мембранных технологий. Применительно к ионообменным мембранам (ИОМ) можно выделить два типа моделей, которые используются в качестве теоретической основы при рассмотрении этой проблемы. В моделях первого типа, называемых моделями «растворения – диффузии» ("solution – diffusion" models в англоязычной литературе) [83–85], считается, что транспортируемые вещества растворяются в материале мембраны, а затем переносятся через нее под действием градиента концентрации и градиента потенциала, если таковой имеется. В общем случае действующей силой, вызывающей перенос ионов в материале мембраны, является градиент электрохимического потенциала.

Tepмин "solution – diffusion" («растворение – диффузия») применяют в противовес термину "pore-flow", который относят к моделям, рассматривающим мембрану как систему проточных пор. В таких моделях частиц описывается внутри отдельной поры, заполненной транспорт раствором [86–90]. При этом учитывается неравномерное распределение концентраций и потенциала в сечении, перпендикулярном стенкам поры. Последнее обусловлено тем, что стенки поры имеют электрический заряд, сообщаемый им фиксированными ионами. В частности, такие модели учитывают наличие двойного электрического слоя (ДЭС), прилегающего к стенке поры.

Совокупность моделей типа «растворение-диффузия», как правило, можно разделить на две большие группы. К первой относятся модели,

рассматривающие мембрану в качестве *гомогенной среды*. К ним можно отнести и *континуальные* модели [91,92], рассматривающие перенос лишь в одной фазе, свойства которой непрерывно меняются. Ко второй группе относят *гетерофазные* модели, которые рассматриваю мембрану в качестве гетерогенной системы, состоящей из нескольких фаз, каждая из которых характеризуется своими собственными параметрами.

В последние годы значительные успехи в моделировании макроскопического поведения ИОМ достигнуты при использовании микроскопического подхода молекулярной динамики (МД), которую можно отнести еще к одному классу моделей [14].

Модель Теорелла-Мейера-Сиверса. Континуальные модели

Первая модель, успешно примененная для объяснения основных свойств заряженных мембран, была разработана независимо Теореллом [93] и Мейером и Сиверсом [94]. Эта модель, обычно называемая моделью ТМС, представляет основные идеи математического описания переноса в мембранах и лежит в основе ряда более современных и сложных моделей.

Модель ТМС опирается на уравнение Нернста-Планка (уравнение 1.10), используемое для описания переноса, и рассматривает мембрану в качестве единой гомогенной фазы заряженного геля, представляющей собой водный раствор, который включает полимерные цепи мембранной матрицы, фиксированные и подвижные ионы. В дополнение к уравнению Нернста-Планка задается условие локальной электронейтральности в мембране

$$z_{+}\bar{c}_{+} + z_{-}\bar{c}_{-} = Q, \qquad (1.11)$$

(*Q* – обменная емкость мембраны (мг-экв см⁻³)), такое же условие для внешнего раствора

$$z_+c_+ + z_-c_- = 0, (1.12)$$

вместе с этим приводится уравнение, выражающее ток, протекающий с потоками ионов,

$$i = (z_+ J_+ + z_- J_-) F, \qquad (1.13)$$

а также соотношение Доннана (в качестве граничных условий), связывающее концентрации в мембране и внешнем растворе:

$$\frac{(\overline{c}_{+}^{k})^{1/z_{+}}}{(\overline{c}_{-}^{k})^{1/z_{-}}} = K_{D} \frac{(c_{+}^{k})^{1/z_{+}}}{(c_{-}^{k})^{1/z_{-}}}, \qquad k = I, II \qquad (1.14)$$

где K_D – константа Доннана, \bar{c}_i^k и c_i^k – концентрации ионов типа і на границе раздела мембрана/раствор (k) со стороны мембраны и раствора, соответственно.

Модель ТМС дает качественно адекватное описание таких фундаментальных свойств мембран, как электрическая проводимость, числа переноса и мембранный потенциал [95]. Более подробно модель ТМС изложена в работах [56,95,96].

Похожие допущения были использованы в работах Филиппова и соавторов [97–100] для моделирования сорбции и переноса ионов в мембранах, представляемых в качестве гомогенной среды. В этих моделях мембрана рассматривается, как и в модели ТМС, в качестве единой фазы (заряженного геля), где концентрация фиксированных зарядов и/или коэффициент диффузии могут непрерывно меняться вдоль нормальной к поверхности координаты [101,102]. В таком случае теория ТМС может применяться локально. Как правило такие модели демонстрируют, что

неравномерное распределения фиксированных зарядов приводит к увеличению селективности по сравнению с мембраной, имеющей однородное распределение фиксированных зарядов с такой же средней концентрацией. Причина заключается в том, что селективность определяется слоем с более высокой локальной концентрацией фиксированных зарядов, а слой с низкой концентрацией обладает небольшим влиянием на глобальное поведение мембраны.

Fila и Bouzek в своих работах [103,104] использовали допущения модели ТМС, но уравнение Нернста-Планка применялось в расширенном виде (содержит еще одно слагаемое – конвективный член [105]).

Гетерофазные модели

В гетерофазных принимается во внимание наличие, как минимум, двух фаз, составляющих материал мембраны или другой пористой системы: фазы, включающей в себя полимерную или кристаллическую матрицу, часто фиксированный электрический несущую заряд, уравновешенный присутствующими в этой фазе подвижными ионами, и фазы раствора, находящегося в порах мембран [60,106–109]. Одной из такого рода моделей является микрогетерогенная модель [28,59,77,110]. Модель основана на упрощенном представлении структуры мембраны, согласно которому характеристики ИОМ определяются свойствами двух фаз. Более подробное описание микрогетерогенной модели рассмотрено разделе 3. В Привлекательность этой модели заключается в том, что, используя небольшой набор параметров, удается описать практически все транспортные свойства гомогенных и гетерогенных мембран. Поэтому микрогетерогенная модель широко применяется для обработки и интерпретации концентрационных зависимостей удельной электропроводности ИОМ [107,110–113],

диффузионной проницаемости [59,66], сорбционной способности [112,114], набухания [113] и других характеристик ИОМ.

1.3. Модифицирование объема мембраны

Существует определенное количество коммерчески доступных ИОМ (около 50 видов) [2,3]. Области их применения обусловлены структурой и основными свойствами, которые были рассмотрены в предыдущих разделах. Например, мембраны с перфторированной матрицей обладают большей химической и термической стабильностью, что определяет ряд ИХ преимуществ В определенных приложениях. Однако, несмотря на разнообразие доступных ИОМ они не могут удовлетворять все возрастающим требованиям промышленности и науки. Так, для мембран, используемых в топливных элементах, главной проблемой является обеспечение высокой электрической проводимости, низкой газопроницаемости, повышенной термической стабильности, и слабой зависимости проводимости от значения относительной влажности [115–117].

Одним из наиболее очевидных подходов к приведению свойств мембран в соответствие с растущими требованиями является модифицирование поверхности или объема, которое открывает широкие возможности получения мембран с различными улучшенными свойствами на основе достаточно ограниченного ряда коммерчески доступных мембран. Небольшое количество добавочных материалов, используемых ДЛЯ модифицирования, лишь незначительно увеличивают стоимость производства мембраны, что делает такой метод экономически целесообразным.

Создание гибридных материалов путем внедрения в структуру перфторированных сульфокатионитов неорганических компонентов является одним из наиболее перспективных и обсуждаемых способов модифицирования объема мембран, применяемых в топливных элементах

[118]. Как правило, такие композитные материалы представляют большой интерес в силу своих выдающихся проводящих, механических, термостойких и других свойств, обусловленных синергией свойств отдельных компонентов [119].

Первые работы, посвященные получению гибридных материалов типа «органика/неорганика», описывают синтез сульфокислотных мембран на основе слоистых фосфатов циркония, содержащих органические цепи с группами – *SO*₃*H*. Альберти и соавторам [120–122] удалось синтезировать большое количество новых материалов с улучшенной протонной проводимостью [123], но, к сожалению, их механические свойства не соответствовали предъявляемым к мембранам требованиям.

Наиболее простой и распространенный путь модифицирования полимерных мембран заключается в иммобилизации неорганических частиц (в основном наночастиц). Они могут быть представлены как инертные соединения или как субстанции способные к генерации подвижных ионов [124]. Среди различных видов неорганических соединений, которые могут быть использованы для модифицирования мембран, оксиды многовалентных металлов (кремний, цирконий, титан) являются наиболее часто используемыми.

Модифицирование объема полимерной мембраны неорганическими наночастицами может осуществляться двумя методами: отливкой мембраны из раствора полимера [117], в который вводят мелкодисперсные частицы; и синтезом наночастиц в мембранной матрице (*in situ*) [125]. Первый способ является наиболее простым, но не всегда приводит к успешным результатам, так как мелкодисперсные частицы склонны к образованию агрегатов, что значительно снижает эффективность модификации и приводит к потере механической прочности и увеличению макропористости. Для стабилизации поверхности таких частиц иногда используют различные поверхностно

активные вещества, которые, однако, достаточно трудно вывести из произведенной мембраны.

Второй способ, синтезирование наночастиц *in situ*, заключается в следующем: нанопоры мембраны могут сорбировать один из исходных реагентов, например, катионы многовалентных металлов, ЧТО дает возможность провести последующий синтез наночастиц в этих порах, используя их в качестве ограничения реакционного объема и размера формируемых частиц. Термодинамическая стабильность частиц обеспечивается за счет стенок пор мембраны, которые изолируют наночастицы друг от друга и снижают поверхностное натяжение.

В некоторых работах было показано, что модификация оксидом кремния и оксидом титана мембраны Nafion, как правило, может улучшить влагоемкость, но это не всегда приводит к росту проводимости таких композитов [126,127]. Тем не менее, в исследованиях гибридных материалов на основе мембраны Nafion и мезопористого диоксида кремния, содержащего сульфокислоты, Перейра и соавторы продемонстрировали [128], что эти мембраны обладают более высокой протонной проводимостью при 95°С и 120°С во всем диапазоне значений относительной влажности. В других работах были исследованы гибридные мембраны Nafion/оксида кремния с [129] равномерно распределенным силоксановым полимером В температурном диапазоне от 80°С до 140°С. Влагоемкость и протонная проводимость таких композитов также оказались выше в сравнении с коммерческими мембранами Nafion. Ряд авторов утверждают, что частицы оксида циркония могут быть более перспективным для использования в гибридных мембранах [127,130–132]. Например, в исследованиях композитов на основе SiO₂, ZrO₂, TiO₂ [127] при температуре 90°C, 120°C и 40% относительной влажности было показано, что проводимость росла только для мембран, модифицированных оксидом циркония, хотя все материалы

демонстрировали более высокую сорбцию воды. Это может быть связано с более высокой кислотностью мембран на основе оксида циркония.

Также известно, что модифицирование мембран различными наночастицами является не только важным инструментом улучшения производительности топливных элементом, но имеет большое значения применительно к процессам разделения в разных областях промышленности [133–136].

Вводимые в мембрану наночастицы могут быть также дополнительно фунционализированы, что приводит к увеличению обменной емкости и, как результат, росту влагосодержания и проводимости мембраны [137].

В некоторых работах были изучены гибридные материалы на основе мембран Nafion и МФ-4СК (перфторсульфокислотная катионообменная мембрана производства «Пластполимер», Россия) с добавлением различных концентраций неорганических наночастиц при разных значениях относительной влажности [138–143]. Авторы установили, что с помощью такого рода модификаций можно увеличить проводимость, значение которой будет проходить через максимум при определенном значении содержания модификатора [138,140,141]. В случае модифицирования наночастицами с выраженными кислотными свойствами диффузионная проницаемость полученного композита стремительно уменьшается с ростом объемной доли противном зависимость диффузионной наночастиц [142]. В случае, проницаемости от объемной доли частиц будет обратной.

А.Б. Ярославцев и соавторы [138–140,143] предложили объяснение этому явлению в рамках «физико-химической модели ограниченной эластичности стенок пор» мембраны. Поры и каналы расширяются в присутствии наночастиц. Следовательно, рост ионной проводимости мембраны, модифицированной гидрофильными и гидрофобными наночастицами, можно объяснить, главным образом, влиянием допанта на структуру поры и канала [138]. Увеличение размера узких каналов мембраны,

которые лимитируют перенос, приводит к росту протонной проводимости. Тем не менее, если объемная доля наночастиц становится слишком большой, то они блокируют проводящие протон каналы, что приводит к снижению электропроводности и росту энергии активации.

Помимо увеличения протонной проводимости, А.Б. Ярославцев и соавторы [138,140,141,144,145] также отмечают уменьшение диффузионной проницаемости и повышение селективности гибридных катионообменных мембран. Это объясняется вытеснением свободного раствора из центра поры внедренными частицами допанта. Так как в центре поры располагается главным образом электрически нейтральный раствор, то перенос заряда через эти области не является селективным. Когда такой раствор замещается непроводящей частицей, перенос заряда осуществляется вокруг частицы через межфазный двойной электрический слой (ДЭС), где отрицательный заряд фиксированных ионов, расположенных на стенках пор, ограничивает перенос анионов. После внедрения наночастиц, поверхность которых содержит группы с кислотными свойствами, диссоциация этих групп не только увеличивает концентрацию переносчика, но также приводит к образованию собственного двойного электрического слоя, направленного к ДЭС на стенке поры. ДЭС наночастицы дополнительно снижает концентрацию анионов в поре. Это приводит к значительному снижению их переноса через мембрану, в то время как перенос протонов растет.

Количественное описание влияния наночастиц на транспортные свойства ИОМ представляет собой довольно сложную задачу. А.Н. Филиппов и соавторы [98–100] разработали модель переноса в мембранах, содержащих иммобилизованные наночастицы. Мембрана рассматривается в качестве квазигомогенной среды, моделирование осуществляется с использованием предположений аналогичных модели ТМС. Такой подход также известен как модель «тонкопористой мембраны», предложенная В.М. Старовым, Н.В. Чураевым и Г.А. Мартыновым [146]. Сравнивая результаты расчетов с
экспериментальными данными по диффузионной проницаемости гибридных мембран МФ-4СК, содержащих наночастицы оксида кремния, авторы определили каким образом изменяются эффективные коэффициенты диффузии ионов в мембране вследствие внедрения наночастиц. На основе модели тонкопористой мембраны можно определить основные физикохимические параметры мембран [100].

1.4. Проблема фаулинга ионообменных мембран

Согласно ИЮПАК "Фаулинг - это процесс, приводящий к падению производительности мембраны в результате осаждения на ее поверхности, в устьях пор или внутри пор, растворенных или взвешенных частиц" [147].

Наиболее изученными являются механизмы фаулинга мембран, применяемых в баромембранных процессах переработки протеин содержащих [148–150]. Показано, гидрофобные растворов что имеют место взаимодействия протеинов с материалом мембраны, a также интермолекулярные взаимодействия между молекулами самого протеина.

Что касается переработки соков и вин, то гидроксильные группы полисахаридов выступают в роли оснований Льюиса. Они являются донорами электронной пары и акцепторами протонов [150]. Именно эта способность в основном определяет характер взаимодействия полисахаридов и мембран. Полифенолы играют решающую роль в фаулинге мембран не только в виноделии, но и в производстве других напитков (соки, пиво) [151]. Полифенолы являются амфифильными молекулами с гидрофобными ароматическими кольцами и гидрофильными фенольными гидроксигруппами.

Фаулинг, вызванный полифенолами может, протекать по ситовому механизму вследствие блокирования пор ультрафильтрационных и микрофильтрационных (УФ, МФ) мембран коллоидными частицами, а также

в результате π - π (стэкинг) [152]и (или) электростатических взаимодействий [152–154] друг с другом и материалом мембраны. Коллоидное состояние органических молекул, образованных при взаимодействии полифенолов с полисахаридами, аминокислотами, белками поддерживается слабыми Вандер-Ваальсовыми силами притяжения и электростатическими силами отталкивания [155]. Результатом фаулинга является значительный рост гидравлического сопротивления и снижение производительности УФ, МФ модулей [152]. Большинство из перечисленных органических веществ являются питательной средой для микроорганизмов. Поэтому фаулинг зачастую сопровождается биообрастанием поверхности мембран [156]. Причем, отдельные микроорганизмы могут адсорбироваться на поверхности мембран уже в первые часы работы мембранных модулей.

Фаулинг ИОМ изучен гораздо слабее. Как следует из обзоров, представленных в [150,157], большая часть исследований посвящена взаимодействию ионообменных мембран с протеинами и аминокислотами. Установлено, что процессу фаулинга способствует изменение pН [157,158] перерабатываемых растворов вследствие приобретения аминокислотами и пептидами заряда, противоположного знаку заряда фиксированных групп мембран. Анионообменные мембраны (АОМ), которые имеют алифатическую матрицу, подвержены фаулингу слабее, чем те, матрицу которые имеют ароматическую [159,160], если структура контактирующих с ними веществ является ароматической.

В работе [161] сделано предположение: наиболее вероятной причиной снижения производительности ЭД аппаратов и увеличения энергозатрат на процесс тартратной стабилизации вина является загрязнение мембранного пакета полифенолами. В работах [162,163] обнаружено: обменная емкость, влагосодержание, электропроводность и толщина уменьшаются; механическая прочность почти не изменяется после длительного контакта с вином катионообменной мембраны (КОМ). В случае АОМ, имеющей

аналогичную ароматическую матрицу, толщина и влагосодержание растут при обменной незначительном снижении емкости И электропроводности; механическая прочность мембран резко падает. Высказано предположение, что одной из причин разного поведения КОМ и АОМ является образование мембран внутри пор коллоидных частиц, которые по-разному взаимодействуют с фиксированными группами этих мембран.

Проведенный обзор литературы показывает возрастающий интерес исследователей к изучению влияния иммобилизованных наночастиц на свойства ионообменных мембран. Следствия появления наночастиц в мембранах весьма разнообразны: ОНИ могут вызывать как рост (неорганические наночастицы), так и снижение (загрязнение мембран органическими коллоидными частицами) проводимости мембран. Диффузионная проницаемость мембран и их селективность к переносу противоионов могут как возрастать, так и убывать. Интерес вызывает также то, что внедренные в объем мембраны наночастицы оказывают влияние на свойства ее поверхности: антифаулинговая устойчивость мембран возрастает. Несмотря на быстро возрастающее число публикаций по данной теме, в настоящее время нет количественной теории влияния иммобилизованных наночастиц на свойства мембран. Имеются также значительные пробелы в экспериментальном изучении эффекта внедренных наночастиц. Так, влияние иммобилизации наночастиц на зависимость электропроводности OT концентрации электролита не исследовалось. Нет также работ, в которых проводилось бы изучение электрохимических характеристик мембран в зависимости от химического состава и свойств поверхности наночастиц. В связи со сказанным, комплексное изучение влияния иммобилизованных частиц одновременно на свойства объема и поверхности гибридных мембран представляет большой интерес. Требует также изучения вопрос о возможной

корреляции изменения характеристик мембран, обусловленных свойствами объема и свойствами поверхности, и происходящих вследствие внедрения в мембраны наночастиц.

2. Объекты и методы исследования

2.1. Катионообменные мембраны с иммобилизованными неорганическими наночастицами SiO₂

Четыре катионообменных мембраны Nafion³, модифицированные наночастицами оксида кремния (SiO₂), были приготовлены методом отливки из раствора полимера, содержащего прекурсор для дальнейшего синтеза наночастиц. Исследуемые гибридные мембраны имеют одинаковую весовую долю иммобилизованных наночастиц с одинаковой структурой объема/ядра, определяемой химическими свойствами оксида кремния. Три образца были подвергнуты дополнительной функционализации, изменившей химический состав и свойства их поверхности. Состав функциализирующего реагента указан в таблице 2.1. Эти образцы, отличающиеся свойствами поверхности наночастиц, были изучены в сравнении с исходным образцом мембраны Nafion, полученным тем же методом отливки, что и допированные образцы, но без добавления прекурсора для синтеза наночастиц.

Таблица 2.1 – Исследуемые мембраны, допированные наночастицами SiO₂, с различными функциализирующими реагентами, изменяющими свойства их поверхности

Образец	
Ι	Nafion
II	Nafion + 3 wt% SiO ₂
III	Nafion + 3 wt% SiO ₂ (5 мольн% 3-аминопропил)
IV	Nafion + 3 wt% SiO ₂ (5 мольн% пропил)
V	Nafion + 3 wt% SiO ₂ (5 мольн% 3,3,3-трифторпропил)

³ Образцы предоставлены канд. хим. наук Сафроновой Е.Ю. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН)



Рисунок 2.1 – Схематичное изображение структуры наночастицы оксида кремния с силанольными функциональными группами на поверхности

Образец I обозначает исходную мембрану Nafion. Образец II содержит иммобилизованные наночастицы SiO₂, чья поверхность не подвергалась дополнительной функционализации. Тем не менее известно, что на поверхности таких частиц в некоторой степени все же присутствуют силанольные функциональные группы (Si-O-H) (рисунок 2.1) [164]. Эти группы проявляют способность к ионизации и высвобождают H⁺ в окружающий раствор. По этой причине силанольные группы считаются III кислотными И отрицательно заряженными. Образец содержит иммобилизованные наночастицы, с поверхностью которых связан 3аминопропил. Связанное соединение содержит аминогруппу на конце, таким образом, принимая H⁺ из среды и формирую NH₃⁺, является положительно заряженным. Образец IV содержит внедренные наночастицы оксида кремния, поверхность функционализирована пропил-радикалом, который ЧЬЯ проявляет гидрофобные свойства и является незаряженным. Образец V представляет собой мембрану Nafion, модифицированную наночастицами с привитым к их поверхности незаряженным и гидрофобным 3,3,3-трифторпропил (рисунок 2.2). Пропиловые радикалы в случае Образцов III- V связаны с поверхностью частицы диоксида кремния и могут замещать собой некоторые из силанольных функциональных групп. Тем не менее силанольные группы все еще присутствуют на самой поверхности и вносят вклад в ее общий заряд.



Рисунок 2.2 – Схематичное изображение тела/ядра наночастицы (круги) и функциональных групп, привитых к поверхности

Присутствие пропиловых заместителей, когда поверхность наночастицы дополнительно функционализирована, оказывает влияние на размеры частиц SiO₂. Когда пропил-радикал (функциональная группа) прикрепляется к атому кремния, это препятствует формированию сильной

ковалентной связи между атомами кремния и кислорода. Эта связь лежит в основе силоксановых соединений (Si-O-Si), которые являются основой наночастицы диоксида кремния и удерживают ее для создания более крупной структуры. Мы полагаем, что описанный выше механизм влияния присутствующих радикалов на размер частиц соответствует механизму, по которому осуществляется процесс контроля молекулярного веса во время синтеза полисилоксановых структур, когда монофункциональные группы применяются в качестве концевых блокаторов для олигомеров с концевыми функциональными группами [165].

Таким образом, размер частиц в случае Образцов III-V должен быть меньше, чем в случае Образца II.

Однако хорошо известно, что модифицированные аминогруппами (в частности аминопропилом) частицы оксида кремния образуют большие агломераты из-за взаимодействия и формирования связей между аминогруппами и силанольными группами на поверхности частицы. Добавление незаряженных функциональных групп в таком случае приводит к снижению агломерации и восстановлению более равномерного распределения частиц.

Учитывая вышесказанное, мы предполагаем, что для описанных образцов увеличение размеров иммобилизованных наночастиц обусловлено свойствами их поверхности (природой привитых функциональных групп) и происходит в следующей последовательности Образец IV-V < Образец II < Образец III.

2.2. Анионообменные мембраны с органическими коллоидными частицами

Серия коммерческих анионообменных мембран (АОМ) (таблица 2.2) была исследована до и после образования в их объеме органических

коллоидных частиц в результате фаулинга. Исходные образцы были сопоставлены с образцами, загрязненными в результате: (1) выдерживания в сухом красном вине в течении 72 часов; (2) использования в промышленной электродиализной установке для переработки растворов пищевой промышленности в течении 70% (AOMu1) и 100 % (AOMu2) от жизненного цикла мембраны; (3) выдерживания в синтетическом органическом растворе (таблица 2.3), моделирующим состав вина, в течение 24, 100, 500, 750 и 1000 часов.

Таблица 2.2 – Некоторые характеристики АОМ

Марка	*Фиксированные	*Ионообменная	*Инертное	Толщина,мкм				
	группы	матрица	связующее					
Гомогенные АОМ								
AMX	-N ⁺ (CH ₃) ₃	ДВБ+ПС	ПВХ	130±10				
AMX-	$-N^+(CH_2)_2$	ЛВБ+ПС	ПВХ	130±10				
Sb	(CH3)3	двыне						

*данные фирм-производителей

Таблица 2.3 – Состав синтетического органического раствора

Компонент	D	Уксусная	Молочная	CaCl ₂	KCl	Общее	
	Винная					содержание	
	кислота	кислота	кислота			полифенолов	
						полифенолов	
Концентрация	2.00	0.48	1.00	0.36	0.40	5.00	
(г/л)		0.10	1.00	0.00	0.10		

2.3. Диффузионная проницаемость мембран

Исследование диффузионной проницаемости мембран осуществлялось в проточной двухкамерной ячейке [166], схематическое изображение установки представлено на рисунке 2.3.



 измерительная ячейка (площадь квадратных окошек 2.7 см²), 2 - тракт камеры с дистиллированной водой, 3 - тракт камеры с рабочим раствором, 4 емкость с рабочим раствором, 5 - емкость с дистиллированной водой, 6 измерительные электроды, 7 – кондуктометр, 8 - pH – метр, 9 – насос, 10 исследуемая мембрана

Рисунок 2.3 – Схематическое изображение установки для исследования диффузионной проницаемости мембран

Исследуемую мембрану помещали между двумя пластиковыми рамками ячейки (1). Толщина рамок равнялась 5 мм. Рамки, мембрана и прижимные плиты ячейки формировали каналы (2) и (3), через которые прокачивалась вода (канал 2) и рабочий раствор заданной концентрации (канал 3). По обе стороны мембраны ставили резиновые прокладки для герметизации ячейки. Каждая пластиковая рамка ячейки (1) была снабжена устройствами ввода и вывода раствора в виде гребенки. Эти «гребенки» обеспечивали равномерное ламинарное течение растворов в камерах 2 и 3, что позволяло прогнозировать толщину диффузионного слоя с принимающей и отдающей стороны исследуемой мембраны, используя конвективнодиффузионную модель [59].

Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости *P* через мембрану толщиной *d_{mb}* и площадью контактирующей с раствором поверхности *S* определяли с использованием выражения:

$$P = \frac{d_{mb}V}{SC_0} \frac{dC}{d\tau},\tag{2.1}$$

где V – объём H₂O_{дист} (или менее концентрированный раствор по сравнению с рабочим раствором), циркулирующий в тракте камеры (2) с принимающей стороны мембраны, C – концентрация этого раствора, C_0 – концентрация рабочего раствора, циркулирующего через камеру (3) с отдающей стороны мембраны.

Значения $dC/d\tau$ находили с использованием уравнения регрессии следующим образом. В течение эксперимента через заданные промежутки времени непрерывно регистрировали значения электропроводности, температуры, pH и концентрации раствора в промежуточной ёмкости (5). Затем строили зависимость приращения концентрации раствора в этой ёмкости от времени проведения эксперимента, которая непрерывно обрабатывалась методом наименьших квадратов. Эксперимент прекращали после достижения коэффициентом *R2* в уравнении линеаризации получаемых экспериментальных данных значения 0.99. Полученные значения $dC/d\tau$ подставляли в уравнение 2.1 и рассчитывали величину интегрального коэффициента диффузионной проницаемости.

2.4. Удельная электропроводность мембран

2.4.1. Ртутно-контактный метод

Удельная электропроводность мембран (*к*_м) была рассчитана из данных по сопротивлению образцов, измеренному ртутно-контактным методом на

частоте переменного тока 50 – 500 кГц. Частота тока, обеспечивающая равенство мнимой составляющей импеданса ячейки нулю, подбиралась индивидуально для каждого образца и концентрации равновесного раствора [28].

Величину удельной электропроводности (*к*_m, См/м) рассчитывали на основе результатов измерения сопротивления образца:

$$\kappa_m = \frac{l}{S} \frac{1}{R_m},\tag{2.2}$$

где *l* – толщина мембраны; *R_m* – измеряемое сопротивление; *S* – площадь мембраны.

Данный метод позволил определить концентрационные зависимости удельной электропроводности для образцов катионообменных мембран, допированных наночастицами диоксида кремния, в области сильно разбавленных растворов (0.001–0.2M NaCl).

2.4.2. Разностный метод

Методика определения удельной электропроводности мембран разностным методом подробно описана в работах [167,168]. Все измерения электрического сопротивления мембран были получены с помощью ячейки -«пинцета (рисунок 2.4) и измерителя иммитанса МОТЕСН МТ4080 при частоте переменного тока 1 кГц. Предварительно уравновешенную с исследуемым раствором мембрану ($2 \times 2 \text{ см}^2$) погружали в пластиковый стакан с равновесным раствором (250 мл). Стакан термостатировали при температуре 25 ± 0.2 °C. После достижения постоянной температуры термостатируемого раствора проводили измерения в 10 различных точках исследуемого образца мембраны. Измерялись значения сопротивления ячейки с исследуемым

раствором (Rp-p) и сопротивление ячейки с мембраной, находящейся в равновесном растворе (Rm+p-p). Сопротивление мембраны (R^*) находили как разность этих двух измерений:

$$R^* = R_{M+p-p} + R_{p-p}.$$
 (2.3)

Значение электропроводности мембран определяли по уравнению:

$$\kappa_{\rm M} = \frac{d_{\rm M}}{R^*},\tag{2.4}$$

где *к*_м – удельная электропроводность мембраны, *d*_м – толщина мембраны, *R** – электрическое сопротивление мембраны.



1 – зажатая между двумя полуячейками мембрана (1); 2 –

изолированные проводники (2), 3,4 – соединяющие ячейку с измерительным

прибором; платиновые платинированные электроды и винты соответственно,

которые фиксируют положение электродов

Рисунок 2.4 – Фото ячейки - «пинцета» (а) и ее измерительной части (б)

2.5. Обменная емкость мембран

Обменная емкость мембраны Q является важной характеристикой, позволяющей оценить количество функциональных групп на единицу массы сухой или набухшей мембраны. Определение обменной емкости проводится для мембраны в определенной форме (например, в H⁺ форме для катионообменых мембран). При этом легко из найденного значения обменной емкости рассчитать значения для мембраны, когда она находится в другой ионной форме. Рассмотрим образец сухой мембраны, содержащий 1 эквивалент фиксированных ионообменных групп. Масса этого образца в форме противоиона 1 равна:

$$\overline{m}_1 = \overline{m}_p + M_1 \tag{2.5}$$

где m_p относится к эквивалентной массе полимерной матрицы с фиксированными ионами, M_1 – молярная масса противоиона. Принимая во внимание, что в общем случае противоиона і обменная емкость мембраны в форме *i*, Q_i , относится к эквивалентной массе матрицы как $Q_i = 1/m_i$, и m_p не зависит от формы противоиона, применяя уравнение 2.5 для противоионов 1 и 2 и находя их разницу, получим следующее соотношение:

$$\frac{1}{Q_2} = \frac{1}{Q_1} + M_2 - M_1, \tag{2.6}$$

где M_2 – молярная масса противоиона 2.

Уравнение 2.6 позволяет рассчитать обменную емкость мембраны, когда она находится в форме противоиона 2, если известно соответствующее значение для этой мембраны в форме 1.

Для расчета обменной емкости набухшей мембраны, Q_{hab} , которая определяется как количество функциональных групп на единицу объема набухшей мембраны используется следующее уравнение:

$$Q_{\rm Ha6} = \rho * Q \frac{1}{1 + W_c}, \qquad (2.7)$$

где *р* – плотность сухой мембраны, *W* – влагосодержание мембраны в набухшем состоянии.

2.5.1. Метод определения обменной емкости катионообменных мембран

От мембраны, приведенной в H⁺ форму и тщательной уравновешенной с дистиллированной водой, после удаления избытка влаги с поверхности фильтровальной бумагой отделяют часть образца массой около 2 г, мелко режут и помещают в чистую сухую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 мл. В колбу с образцом пипеткой вносят 100 мл. 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Плотно закрытую колбу устанавливают на магнитную мешалку и перемешивают в течении 1 часа.

Раствор над мембраной после перемешивания сливают в чистую сухую колбу, отбирают от него 25 мл и сливают в колбу вместимостью 100 мл. В колбу с отобранным раствором добавляют несколько капель смешанного индикатора и оттитровывают 0,1 н. раствором соляной кислоты до перехода окраски от синей к зеленой.

Обменная емкость мембраны Q в ммоль/г определяют, используя следующую формулу:

$$Q = \frac{100 - 4V}{10m},\tag{2.8}$$

где *V* – точный объем израсходованного на титрование раствора соляной кислоты 0,1 н., *m* – масса сухого образца в граммах.

2.5.2. Метод определения обменной емкости анионообменных мембран

Образец мембраны размером 10 см² выдерживался в 0.1 н. растворе соляной кислоты объемом 250 мл (из расчета 25 мл на 1 см² мембраны) в течение 2 часов. Затем приведенную в Cl⁻ форму мембрану выдерживают в 1 н. растворе нитрата натрия объемом 250 мл в течение 24 часов в колбе с плотно притертой крышкой. Сразу после этого количество ионов хлора определялось титрованием по методу Мора с использованием 0,01 н. раствора AgNO₃.

2.6. Влагосодержание

Перед измерением значения влагосодержания образцы тщательно уравновешивали с деионизованной водой. Затем образец вынимали и удаляли избытки влаги с поверхности мембраны путем прижимания к ней фильтровальной бумаги и промокания с двух сторон. Для измерения массы набухшего образца $m_{на\delta}$ и массы сухого m_{cyx} использовался *анализатор влагосодержания MB25, Ohaus*. Удаление влаги и доведение образца до сухого состояния осуществлялось при температуре 100 ° C до тех пор, когда масса исследуемого образца переставала меняться.

Влагосодержание мембраны *W* (%) рассчитывается следующим образом:

$$W = \frac{m_{\text{Hab}} - m_{\text{cyx}}}{m_{\text{cyx}}} \ 100\%.$$

2.7. Электрохимические характеристики мембран

Экспериментальная установка для получения вольтамперных кривых и хронопотенциограмм состоит из мембранной установки, гидравлических и

измерительных систем (рисунок 2.5). Раствор хлорида натрия с концентрацией 0,02 М, используемый в данных измерениях, протекает из емкости (1) через шестикамерную электродиализную ячейку (8), все элементарные звенья которой – камеры (9) – расположены параллельно друг другу. Скорость протока контролируется кранами (6). Отработанный раствор после прохождения камер собирается в емкость (10). Электрохимический комплекс Autolab PGSTAT-100N (4) задает постоянный ток, поляризуя платиновые электроды. Два хлорсеребряных (Ag/AgCl) электрода для измерения скачка потенциала на исследуемой мембране (7) соединены с капиллярами Луггина, которые заполнены 0,02 М раствором NaCl.



Рисунок 2.5 – Схематическое изображение экспериментальной установки. 1 – герметичная емкость, 2 – pH-метр и кондуктометр, 3 – емкость, поддерживающая постойный уровень раствора, 4 – Autolab PGSTAT-100N, 5 – Персональный Компьютер, 6 – краны, регулирующие скорость протока, 7 – электроды сравнения и капилляры Луггина, 8 – электродиализная ячейка, 9 – электродиализная камера, 10 – собирающая емкость Направляющие для раствора специальной гребенчатой формы установлены на входе и выходе каждой камеры. Это обеспечивает ламинарное равномерное течение раствора между мембранами в электродиализных камерах. Расстояние между двумя соседними мембранами составляет 6,5 мм. Рабочая поверхность, подверженная текущему потоку, составляет 2 × 2 см². Поляризующие платиновые электроды обладают той же площадью.

Два капилляра Луггина вводятся в обе камеры, прилегающие к исследуемой мембране. Расстояние между кончиком капилляра (установленным на уровне центра мембраны) и поверхностью мембраны составляет примерно 1 мм. Катионообменная мембрана МК-40 (производства ОАО Щекиноазот) использовалась для отделения исследуемой мембраны от катода, анионообменная мембрана МА-41 (ОАО Щекиноазот) отделяет исследуемую мембрану от анода.

3. Микрогетерогенная модель (МГМ): структура мембраны и перенос ионов

3.1. Базовая модель

Согласно микрогетерогенной модели [66], ионообменная мембрана рассматривается как гетерогенная система на микроскопическом уровне. Она состоит из, как минимум, двух электронейтральных фаз. Первая из них, «гелевая фаза», может быть описана как микропористая область, содержащая полимерные цепи с фиксированными группами и заряженный раствор противо- и коионов, который компенсируют заряд фиксированных групп. Вторая фаза, или «фаза межгелевого раствора», представляет собой совокупность областей, заполненных равновесным электронейтральным раствором (рисунок 3.1). К межгелевому пространству относятся макропоры, а также центральная часть мезопор за пределами двойного электрического слоя (ДЭС), прилегающего к заряженным стенкам пор. Этот раствор полагается идентичным внешнему раствору.

Внутри гелевой фазы также можно выделить лве области: гидрофильную («чистый» гель) и гидрофобную [45,66]. «Чистый» гель состоит из боковых полимерных цепей, который несут гидратированные фиксированные заряженного ДЭС. Гидрофобные области ионы, И представлены агломератами полимерных цепей, которые не содержат заряженных фиксированных групп. Эти области образуют «инертную фазу».



Рисунок 3.1 – Схематическое изображение структуры ионообменной мембраны в нанометровом масштабе в соответствии с микрогетерогенной моделью

В соответствии с подходом, объединяющим термодинамику неравновесных процессов и теорию эффективной среды [106,169], поток ионов вида *i*, J_i , в двухфазной мембране пропорционален градиенту электрохимического потенциала, $d\mu_i/dx$ [45,66]:

$$J_i = -L_i^* d\mu_i / dx, \qquad (3.1)$$

где L_i^* — коэффициент эффективной проводимости, характеризующий многофазную систему.

Расстояние dx должно включать несколько фаз с тем, чтобы объем dx был репрезентативным и мог рассматриваться как часть эффективной среды.

В то же время *dx* должно быть много меньше толщины мембраны, чтобы обеспечить дифференцирование. В соответствии с микрогетерогенной моделью [66]:

$$L_i^* = [f_1(L_i^g)^{\alpha} + f_2(L_i^{int})^{\alpha}]^{1/\alpha}, \qquad (3.2)$$

где f_1 и f_2 – объемные доли гелевой фазы и межгелевых промежутков соответственно ($f_1 + f_2 = 1$), L_i^g и L_i^{int} – коэффициенты проводимости в соответствующих областях. Структурный параметр α принимает значения от -1 до 1. Граничные значения этого диапазона определяют два крайних случая взаимного расположения двух фаз в мембране: последовательное и параллельное, соответственно (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 – Крайние случаи расположения фаз в мембране и соответствующие им значения параметра α

 L_i^g и L_i^{int} могут быть выражены через коэффициенты диффузионной проницаемости D_i^g и D_i^s (которые полагаются независящими от концентрации) в соответствующих фазах:

$$L_i^g = D_i^g c_i^g / RT, (3.3)$$

$$L_i^{int} = D_i^s c_i^s / RT, (3.4)$$

где D_i^s и c_i^s относятся к межгелевому раствору, который полагается идентичным внешнему равновесному раствору. Уравнения 3.3 и 3.4 эквивалентны соотношению Нернста-Эйнштейна [4,58].

Предполагается, что гелевая фаза и межгелевый раствор пребывают в состоянии локального равновесии. Тогда концентрация ионов в гелевой фазе c_i^g связана с концентрацией ионов в межгелевом растворе c_i^s через соотношение Доннана (по аналогии с уравнением 1.14).

$$\frac{(c_{+}^{g})^{\frac{1}{z_{+}}}}{(c_{-}^{g})^{\frac{1}{z_{-}}}} = K_{D} \frac{(c_{+}^{s})^{\frac{1}{z_{+}}}}{(c_{-}^{s})^{\frac{1}{z_{-}}}},$$
(3.5)

В случае мембраны с высокой ионообменной емкостью и раствора бинарного электролита это соотношение может быть упрощено и записано следующим образом [66]:

$$c_{-}^{g} = \frac{\kappa_{d}}{Q_{g}} (c_{-}^{s})^{2}, \qquad (3.6)$$

$$c^g_+ = Q_g + c^g_-, (3.7)$$

где индекс «+» обозначает противоион (мембрана полагается катионообменной), «-» обозначает коион, K_d – константа Доннана, Q_g – ионообменная емкость гелевой фазы (концентрация заряженных фиксированных групп в геле); связана с ионообменной емкостью мембраны Q уравнением:

$$Q_g = Q/f_1. \tag{3.8}$$

Как видно из уравнений 3.1-3.4, L_i^* зависит от концентрации ионов во внешнем растворе c_i^s , остальные параметры в первом приближении рассматриваются как независящие от концентрации. Для определенной мембраны некоторые из них принимаются в качестве табличных значений (D_i^s принимается таким же, как и в свободном растворе); остальные параметры должны быть определены экспериментально (K_d , Q_g , f_I (f_2), D_i^g , α). Алгоритм нахождения этих параметров из экспериментальных данных описан в [59]: коэффициенты диффузии противоиона в гелевой фазе D^g_+ и объемная доля фазы межгелевого раствора в мембране могут быть определены из мембраны электропроводности зависимости OT концентрации В логарифмических координатах (*f*₂ – тангенс угла наклона этой зависимости); коэффициент диффузии коиона в гелевой фазе D_{-}^{g} и структурный параметр α быть найдены ИЗ измерений диффузионной проницаемости могут электролита; обменная емкость гелевой фазы Q_g находится из обменную емкость мембраны, константа Доннана K_d находится из данных по сорбции электролитов.

Зная вышеописанные параметры, можно найти значения коэффициентов переноса, таких как электропроводность мембраны κ^* , диффузионная проницаемость P^* и число переноса противоиона t^*_+ [45,66]:

$$\kappa^* = \left[f_1(\kappa^g)^{\alpha} + f_2(\kappa^{\text{int}})^{\alpha} \right]^{1/\alpha}, \qquad (3.9)$$

$$P^* = 2t_+^* L_-^* \frac{RT}{c},\tag{3.10}$$

$$t_{+}^{*} = \frac{L_{+}^{*}}{L_{+}^{*} + L_{-}^{*}}.$$
(3.11)

Набор этих коэффициентов представляет большой интерес, так как определяет основные транспортные свойства мембран.

3.2. Физико-химическая модель переноса ионов в мембране, содержащей иммобилизованные наночастицы

Как и в модели «ограниченной эластичности стенок пор» мембраны, предложенной А.Б. Ярославцевым, мы будем считать, что наночастицы формируются в мезо- и макропорах мембраны, но не входят во внутреннее пространство микропор. Последнее обусловлено как соотношением размеров (обычно размер наночастиц превышает 2-3 нм, что составляет диаметр микропор), так и более сильными электростатическими взаимодействиями ионов или заряженных частей молекул, из которых составлена наночастица, с фиксированными ионами. Таким образом, гелевая фаза мембраны не изменяется в присутствии наночастиц. Напротив, проводящие свойства мезои макропор могут изменяться существенно. Мы будем считать, что объем (тело/ядро) частицы является непроводящим (в случае неорганических частиц) или слабопроводящим (в случае органических коллоидных наночастиц), а поверхность может нести электрический заряд. Вокруг поверхности частицы образуется ДЭС (рисунок 3.3), в котором концентрация противоионов существенно выше, чем в электронейтральной части порового раствора. Тело наночастицы и ДЭС у ее поверхности вытесняют часть электронейтрального раствора из объема поры, и именно этот эффект вызывает изменения проводящих свойств мембраны в целом. Объемная доля частиц в таком случае характеризуется соотношением $f_p = V_{\text{частиц}}/V_{\text{мембраны}}$, которое учитывает только непроводящую фазу тела частиц.



Рисунок 3.3 – Схематичное изображение мезопористой области мембраны с внедренной частицей, имеющей ДЭС вокруг своей поверхности

3.3. МГМ с учетом влияния неорганических наночастиц

Чтобы *описать математически* представленные выше эффекты, рассмотрим межгелевую область как двухфазную систему, содержащую раствор с объемной долей $f_{s2} = V_{\text{раствор}}/V_{\text{межгель}}$ и инертные включения (тело частицы) с объемной долей $f_{p2} = V_{\text{частиц}}/V_{\text{межгель}}$, где $f_{s2} + f_{p2} = 1$. Раствор имеет заряженную область (ДЭС вокруг частицы) и электронейтральную область. Тогда коэффициент эффективной проводимости межгелевых промежутков L_i^{int} может быть выражен в соответствии с подходом, представленным в уравнении 3.2, как:

$$L_i^{int} = [f_{p2}(L_i^p)^\beta + f_{s2}(L_i^{s2})^\beta]^{1/\beta} = (1 - f_{p2})^{1/\beta}(L_i^{s2}), \qquad (3.12)$$

где проводимость тела частицы $L_i^p = 0$ (непроводящая фаза), β – это структурный параметр аналогичный параметру α в уравнении 3.2.

Проводимость фазы раствора, L_i^{s2} , зависит от свойств его заряженной и электронейтральной частей. Для учета этого факта, раствор в межгелевых промежутках можно представить в виде системы, состоящей из двух зон: ДЭС с объемной долей f_{EDLp} (в расчете на весь объем раствора), и электронейтральной части раствора с объемной долей $(1 - f_{EDLp})$. Тогда коэффициент проводимости всей межгелевой области, заполненной раствором, L_i^{s2} , выражается по аналогии с уравнениями 3.2 и 3.12:

$$L_{i}^{s2} = \left[f_{EDLp}(L_{i}^{EDL})^{\beta} + \left(1 - f_{EDLp}\right)(L_{i}^{s})^{\beta}\right]^{1/\beta}, \qquad (3.13)$$

Подставим уравнение 3.13 в уравнение 3.12 и получим:

$$L_{i}^{int} = (1 - f_{p2})^{1/\beta} [f_{EDLp} (L_{i}^{EDL})^{\beta} + (1 - f_{EDLp}) (L_{i}^{s})^{\beta}]^{1/\beta}.$$
 (3.14)

Для нахождения объема ДЭС и f_{EDLp} предположим, что все наночастицы имеют сферическую форму и одинаковый радиус *r*. Рост объемной доли наночастиц обеспечивается за счет роста их числа и числа пор, в которых они представлены.

Толщина ДЭС определяется следующим образом:

$$\lambda_{EDL} = \sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 RT / 2c_i^s z_i^2 F^2},\tag{3.15}$$

где ε – это относительная диэлектрическая проницаемость, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, z_i – заряд иона *i*, *F* – постоянная Фарадея.

Часть объема заряженной области раствора слоем толщиной *λ*_{*B*} (длина Бьеррума) у поверхности наночастицы можно считать непроводящей:

подвижность ионов сильно снижена вследствие того, что электростатическая энергия взаимодействия ионов с поверхностью превышает их тепловую энергию. Таким образом при расчете объемной доли заряженной области раствора, в которой подвижность ионов не отличается от их подвижности в свободном растворе, необходимо рассматривать слой вокруг наночастицы толщиной ($\lambda_{EDL} - \lambda_B$).

Тогда объемная доля заряженной области раствора с высокой подвижностью ионов внутри фазы объединенного раствора:

$$f_{EDLp} = \frac{N_p 4\pi r^2 (\lambda_{EDL} - \lambda_B)}{f_{s2} f_2 V_{\text{мембрана}}},$$
(3.16)

где $N_p = \frac{f_p V_{\text{мембрана}}}{\frac{4}{3} \pi r^3}$ – количество наночастиц в объеме мембраны.

Для определения L_i^{EDL} введем в рассмотрение средние концентрации катионов и анионов в ДЭС (c_{+av} и c_{-av}) путем использования условия электронейтральности в приближении $\lambda_{EDL} \ll r$:

$$4\pi r^2 \sigma = (c_{+av} - c_{-av}) F \lambda_{EDL} 4\pi r^2, \qquad (3.17)$$

где *σ* – плотность заряда поверхности наночастицы. Таким образом:

$$\sigma = (c_{+av} - c_{-av})F\lambda_{EDL}.$$
(3.18)

В ДЭС для локальных концентраций ионов выполняется равенство, которое вытекает из решения уравнений Нернста-Планка, приводящих к соотношениям Больцмана:

$$c_+c_- = (c^s)^2. (3.19)$$

Предполагая, что уравнение 3.19 выполняется и для средних в ДЭС концентраций, получим систему из двух уравнений (3.18 и 3.20) для расчета этих концентраций:

$$c_{+a\nu}c_{-a\nu} = (c^s)^2. ag{3.20}$$

Тогда коэффициент проводимости в ДЭС можно определить следующим образом:

$$L_i^{EDL} = D_i^s c_{i\,av} / RT. \tag{3.21}$$

Как видно из представленных уравнений, объемная доля ДЭС зависит от концентрации внешнего раствора и размера наночастиц. В условиях низких концентраций и/или большой объемной доли наночастиц ДЭС накладываются друг на друга. В этом случае электронейтральный раствор не присутствует в межгелевом пространстве $V_{\text{частиц}} + V_{\text{ДЭС}} \ge V_{\text{межгель}}$. В таком случае уравнение 3.14 не используется. Вместо этого в уравнении 3.12 L_i^{s2} заменяем на L_i^{EDL} и получаем:

$$L_i^{int} = (1 - f_{p2})^{1/\beta} (L_i^{EDL}).$$
(3.22)

Когда размер или объем частиц увеличивается, f_{p2} растет и достигает предельного значения 1. В этом случае $L_i^{int} = 0$. Следовательно, асимптотический предел коэффициента эффективной проводимости в соответствии с уравнением 3.2:

$$(L_i^*)_{f_{p_2} \to 1} = L_i^g f_1^{1/\alpha}, \qquad (3.23)$$

Если на поверхности внедренных в мезо- и/или макропористую структуру мембраны частиц отсутствует электрический заряд, то фаза раствора не содержит заряженную область (ДЭС) и представляет собой только область электронейтрального раствора (рисунок 3.4).



Рисунок 3.4 – Схематичное изображение мезопористой области мембраны с внедренной частицей

Такую ситуацию можно рассмотреть как частный случай обозначенной задачи. Тогда коэффициент эффективной проводимости межгелевых промежутков *L*^{*int*} может быть выражен в упрощенном виде:

$$L_i^{int} = [f_{p2}(L_i^p)^\beta + f_{s2}(L_i^s)^\beta]^{1/\beta} = (1 - f_{p2})^{1/\beta}(L_i^s).$$
(3.25)

3.4. Применение модифицированной микрогетерогенной модели

Для апробации модели был произведен ряд расчетов, в которых использовались параметры, характерные для гомогенных ионообменных мембран. Эти мембраны не содержат включения микрометрового размера,

ионообменные такие как смолы И полиэтиленовый наполнитель, используемые для приготовления «гетерогенных» мембран [40]. Nafion и мембраны того же типа (российская МФ-4СК производства «Пластполимер») собой сульфированный сополимер тетрафторэтилена и представляют перфторвинилового эфира. Коммерческие образцы этих материалов в первом приближении обладают кластерно-канальной морфологией. Мезопоры (около 5 нм в диаметре) сменяются меньшими по размерам каналами (1 нм в длине и 1 нм в диаметре) [41]. Объемная доля межгелевого раствора для гомогенных мембранах находится в диапазоне от 0.05 [36,42,43] до 0.15 [42,44], тогда как для гетерогенных – от 0.2 до 0.3 [36]. Параметры модели, используемые в расчетах, мембран типа Nafion в контакте с раствором HCl приведены в таблице 3.1.

Результаты расчетов приведены на рисунках 3.5-3.8.

Таблица 3.1 – Параметры для расчета транспортных свойств коммерческих мембран типа Nafion и модифицированных мембран (в контакте с раствором HCl)

<i>Q</i> , мгэкв см ⁻³	<i>σ</i> , мкКл см ⁻²	f_1	$D^{g}_{+}, 10^{-9}$ $\mathrm{M}^{2}\mathrm{c}^{-1}$	$D_{-}^{g}, 10^{-9}$ $M^{2}c^{-1}$	$D_{+}^{s}, 10^{-9}$ $\mathrm{M}^{2}\mathrm{c}^{-1}$	$D_{-}^{s}, 10^{-9}$ $M^{2}c^{-1}$	K _d	α	β
1.0	1.0	0.9	1.23	0.43	9.34	2.03	0.1	0.35	0.2

Для мембраны, модифицированной незаряженными наночастицами, наблюдается снижение электропроводности κ^* и диффузионной проницаемости P^* с ростом объемной доли наночастиц во всем диапазоне концентраций (рисунки 3.5а и 3.6а). Такое поведение объясняется тем, что непроводящая наночастица замещает собой электролит в порах и в то же время уменьшает пространство доступное для диффузии электролита. Для мембраны, допированной заряженными наночастицами, наблюдается другое поведение, особенно в области низких концентраций (рисунки 3.56 и 3.66). В этом диапазоне концентраций толщина ДЭС у поверхности частицы велика. Это обеспечивает рост электропроводности, т.к. концентрация противоионов в ДЭС намного выше, чем в межгелевом электронейтральном растворе. С ростом концентрации толщина ДЭС уменьшается, и его влияние на электропроводность пропадает. В результате поведение кривой κ^* совпадает с кривой для случая незаряженных частиц (рисунок 3.5а).



Рисунок 3.5 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран с различной объемной долей незаряженных (а) и заряженных (б) наночастиц



Рисунок 3.6 – Концентрационные зависимости диффузионной проницаемости мембран с различной объемной долей незаряженных (а) и заряженных (б) наночастиц

3.7a 3.76 Рисунок демонстрирует И сравнение расчетов с экспериментальными данными для мембран Nafion, модифицированных фосфорновольфрамовой заряженными (цезиевая соль кислоты) наночастицами [142]. Мембраны были получены методом отливки из раствора полимера с заданным количеством добавок.



Рисунок 3.7 – Диффузионная проницаемость (а) и протонная проводимость (б) мембраны Nafion, допированной цезиевой солью фосфорновольфрамовой кислоты, в зависимости от объемной доли наночастиц. Маркером отмечены экспериментальные данные, числа (5, 10, 15 и 25) соответствуют диаметру наночастиц в нм.

Ионная проводимость была определена для мембраны в H⁺ форме в контакте с деонизованной водой (сопротивление 18.2МОм) при 25°С с использованием 2В-1 импедансметра (в области частот 10 Гц – 2 МГц) в симметричной ячейке углерод/мембрана/углерод [170] с площадью активной поверхности 0.25 см². Процедура определения диффузионной проницаемости описана в работе [98].

Фиксируя значение толщины ДЭС (при постоянной концентрации) и увеличивая количество частиц, мы увеличиваем объемную долю ДЭС и объем высокопроводящей заряженной области раствора, что приводит к росту электропроводности мембраны в целом (рисунок 3.76). Однако, такое поведение наблюдается только при низких значениях объемной доли наночастиц f_p . С увеличением f_p увеличивается объемная доля непроводящих областей (тело наночастицы), тем самым ограничивая размер части поры, доступной для переноса. Это приводит к снижению электропроводности после достижения определенного предела f_p (рисунок 3.76). Дальнейшее увеличение f_p приводит к состоянию, когда все мезо- и макропоры заняты целиком только наночастицами. ДЭС наночастиц перекрываются между собой и с ДЭС стенок пор, таким образом их влияние нивелируется, и проводимость осуществляется только через гелевую фазу. Такое состояние идентично состоянию, при котором незаряженные частицы полностью занимают поровое пространство.

Тренды зависимостей $\kappa^*(f_p)$ и $P^*(f_p)$ идентичны для модельных расчетов и эксперимента. $\kappa^*(f_p)$ проходит через максимум при значении f_p близком к 0.03, $P^*(f_p)$ уменьшается с ростом f_p . Особенностью зависимости $P^*(f_p)$ является то, что при малых значения f_p значение P^* падает довольно быстро, но после достижения предельного значения f_p (около 0.055) скорость уменьшения P^* замедляется. Когда f_p продолжает расти, P^* достигает асимптотического предела. В соответствии с нашей моделью, этот предел относится к состоянию, когда все поровое пространство занято наночастицами $f_{p2} = 1$. Коэффициенты проводимости катионов и анионов в межгелевом пространстве становятся равными нулю, $L_i^{int} = 0$. Тогда, в соответствии с уравнениями 3.10 и 3.23 значение P^* определяется следующим уравнением:

$$P^* = 2t_+^* L_-^g f_1^{1/\alpha} \frac{RT}{c}.$$
(3.26)

Этот асимптотический предел показан на рисунке 3.7а.

Причина резкого снижения P^* в области низких значений f_p заключается, как упоминалось выше, в замещении части межгелевого раствора в порах (где диффузионная проницаемость равна коэффициенту диффузии электролита D [35]) областью ДЭС. В ДЭС диффузионная проницаемость электролита может быть оценена следующим образом. Плотность диффузионного потока в ДЭС определяется диффузией коионов [40], которые находятся там в крайне малых концентрациях: $j_{dif} \sim D_- \frac{c_-DL}{\Delta x}$, где Δx – характерная длина диффузии. С другой стороны, $j_{dif} \sim P^{EDL} \frac{c}{\Delta x}$. Выразив c_{-av} из уравнения 3.20 и сравнив два уравнения для j_{dif} получим:

$$P^{EDL} = D_{-}\frac{c}{c_{+a\nu}}.$$
(3.27)

В области низких концентраций $\frac{c}{c_{+av}} \ll 1$, что в соответствии с уравнением 3.27 приводит к уменьшению P^{EDL} и диффузионной проницаемости мембраны P^* в целом.

В приведенных расчетах мы не учитываем разницу в степени набухания мембраны, вызванную изменением концентрации внешнего раствора или иммобилизацией наночастиц в порах мембраны. Когда наночастица присутствует в поре мембраны, она замещает, главным образом, межгелевый раствор, содержащий свободную воду. В результате чего объемная доля молекул связанной воды (содержащихся в гидратных оболочках фиксированных и движущихся ионах) возрастает. Кроме того, увеличивается активность воды, что приводит к росту осмотического давления в мембране [4]. Более высокое осмотическое давление приводит к увеличению пор модифицированной мембраны в соответствии с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембраны [138,140]. Если наночастица заряжена,

количество связанной воды еще выше, что приводит к более сильному набуханию мембраны.

В наших расчетах максимальный размер частиц, расположенных внутри порового пространства, не превышает 25 нм. Тем не менее, известно, что иммобилизованные наночастицы могут быть гораздо больших размеров. Перепелкина и др. [145] описали влияние иммобилизованных частиц с диаметром 200-300 нм. В настоящей модели мы не рассматриваем такой случай. Однако, основная тенденция в изменении поведения мембраны совпадает со случаем частиц меньшего размера.

Рисунок 3.8 демонстрируют, что форма кривой зависимости *P*^{*} от доли карбида кремния в мембране МФ-4СК соответствует кривой, представленной на рисунке 3.7а.



Рисунок 3.8 – Диффузионная проницаемость мембраны МФ-4СК с различным содержанием (выраженном в весовых процентах) иммобилизованных частиц карбида кремния в растворах (а) NaCl и (б) HCl

Разница между диффузионной проницаемостью немодифицированной мембраны МФ-4СК и диффузионной проницаемостью немодифицированной Nafion, полученными методом отливки (рисунки 3.7 и 3.8), вероятно, вызвана разницей в свойствах растворов полимеров различных поставщиков и в процессе производства мембран. Раствор полимера МФ-4СК характеризуется
большей гетерогенностью макромолекул в размере и распределении и меньшей чистотой в сравнении с Nafion. Также во время синтеза мембраны МФ-4СК раствор полимера подвергается ультразвуковому воздействию так, как это описано в [145]. Такая обработка обычно приводит к деградации полимера [171].

3.5. МГМ с учетом влияния органических коллоидных наночастиц

В результате фаулинга в поровом пространстве мембраны происходят структурные изменения, вызванные образованием органических коллоидных агломератов. Для учета этих изменений в построении математической модели возможны два подхода: (1) агломераты можно представить в виде участков глобально незаряженного геля (в отличие от фазы заряженного геля, содержащего фиксированные ионы, которые обеспечивают селективные свойства мембраны); (2) агломераты представляются в качестве плотных непроницаемых частиц в межгелевом пространстве мембраны. В обоих случаях предполагается, что агломераты локализуются исключительно в мезои макропористых регионах мембраны и не проникают в микропористую структуру из-за их относительно больших размеров (рисунок 3.9).



Рисунок 3.9 – Схематичное изображение фрагмента мембранной структуры с органической коллоидной частицей

3.5.1. Органические частицы – участки незаряженного геля

Можно предположить, что подвижность катионов и анионов в межгелевых промежутках, заполненных незаряженным гелем, меньше, чем в свободном растворе. В этом случае коэффициенты проводимости ионов *i* в межгелевых промежутках могут быть представлены в виде:

$$L_i^{int} = (\gamma D_i^s) c_i^s / R T, \qquad (3.28)$$

где *γ* – коэффициент, показывающий отношение подвижности ионов в межгелевых промежутках к их подвижности в свободном растворе.

3.5.2. Органические частицы – плотные непроницаемые агломераты

В этом случае межгелевое пространство содержит не только электронейтральный раствор идентичный внешнему раствору, но и коллоидные частицы, которые притягиваются к матрице за счет гидрофобных и электростатических взаимодействий.

Чтобы учесть тот факт, что часть межгелевого пространства мембраны замещается коллоидной частицей, для выражения электропроводности этого пространства используем подход, аналогичный выводу уравнения 3.25, и получим:

$$\kappa^{int} = \left(f_{p2}(\kappa^{\rm p})^{\beta} + f_{s2}(\kappa^{\rm s})^{\beta} \right)^{1/\beta} = \left(f_{s2} \right)^{1/\beta} \kappa^{\rm s}.$$
(3.29)

В уравнении 3.29 учитывается, что коллоидные агломераты являются в целом инертными, их проводимость полагается равной нулю ($\kappa^{p} = 0$).

Подставляя уравнение 3.29 в уравнение 3.9, можно рассчитать проводимость мембраны:

$$\kappa^* = \left[f_1(\kappa^g)^{\alpha} + f_2(f_{s2})^{\alpha/\beta} (\kappa^s)^{\alpha} \right]^{1/\alpha}.$$
 (3.30)

3.6. Кажущаяся объемная доля межгелевых промежутков f_{2 app}

Легко показать, что микрогетерогенная модель применима для определения объемных долей гелевой фазы и межгелевых промежутков из экспериментальных данных (концентрационной зависимости электропроводности). Хорошо известно, что в области достаточно разбавленных растворов (примерно до 1 М) зависимость электропроводности от концентрации внешнего раствора хорошо описывается уравнением линейной регрессии [162,172]. В случае, когда расположение фаз близко к хаотичному (значение параметра α близко нулю), и для симметричного 1-1 электролита, чья концентрация не сильно отличается от концентрации в «точке изоэлектропроводности» 0,1 *C*_{iso}<*C*<10 *C*_{iso}, уравнение 3.9 можно аппроксимировать следующим образом:

$$\lg(\kappa^*) \approx f_2 \lg(c) + const, \tag{3.31}$$

где $const = f_1 \lg(\kappa^g)_{C=Ciso}$, C_{iso} обозначает концентрацию электролита в «точке изоэлектропроводности», где электропроводность мембраны равна электропроводности гелевой фазы и внешнего раствора одновременно ($\kappa^* = \kappa^g = \kappa^{int}$).

Согласно уравнению 3.31, $lg(\kappa^*)$ линейно зависит от lg(c). Таким образом, тангенс угла наклона линейной зависимости электропроводности мембраны от концентрации внешнего раствора, построенной в

билогарифмических координатах, позволяет определить обменную долю межгелевых промежутков мембраны f_2 .

Если предположить, что в структуре мембраны появляются частицы той или иной природы, то легко увидеть, что тангенс угла наклона концентрационной зависимости удельной электропроводности для такой мембраны не отражает объемную долю межгелевых промежутков. В этом случае зависимость κ^* от f_2 является более сложной функцией, так как часть электронейтрального раствора замещается намеренно внедренными или образовавшимися во время фаулинга частицами. Действительно, если аппроксимировать, например, уравнение 3.30 тем же способом, то получим следующее выражение:

$$\lg(\kappa^*) \approx f_2(f_{s2})^{\alpha/\beta} \lg(c) + const.$$
(3.32)

Очевидно, что множитель перед lg(c) не соответствует истинному значению объемной доли межгелевых промежутков. Таким образом, исходя из соображений удобства, для обозначения тангенса угла наклона концентрационной зависимости введем понятие кажущейся объемной доли межгелевых промежутков f_{2app} . Легко увидеть, что в случае отсутствия наночастиц в структуре мембраны, параметр f_{2app} соответствует истинному значению объемной доли.

4. Характеристики катионообменных мембран с иммобилизованными наночастицами SiO₂

4.1. Удельная электропроводность

Результаты экспериментального определения концентрационных зависимостей удельной электропроводности исследуемых образцов⁴, допированных частицами (таблица 2.1), представлены логарифмических координатах на рисунке 4.1. Экспериментальные данные показывают, что в области низких концентраций внешнего раствора (0,001-0,2 М), в равновесие приведена мембрана, значения электропроводности с которым ДЛЯ большинства образцов (за исключением Образца III) превышают соответствующие значения для исходной немодифицированной мембраны Nafion (Образец I). Это объясняется присутствием ДЭС у поверхности наночастиц, где появляется дополнительное количество противоионов. Этот ДЭС является добавочным к ДЭС, расположенному у стенок пор мембраны. Легко убедиться, что влияние ДЭС на характеристики мембран определяется размером наночастиц. Действительно, если фиксируется массовая (или объемная) доля наночастиц и при этом уменьшается их размер, то объемная доля ДЭС растет. В случае меньшего размера частиц сохранение их объемной доли обеспечивается за счет роста количества частиц, у поверхности каждой из которых имеется свой ДЭС. Это приводит к росту объема ДЭС. Вышесказанное объясняет взаимное расположение кривых концентрационных зависимостей удельной электропроводности (Образцы II, IV, V) на рисунке 4.1., размер наночастиц в которых растет в ряду Образец IV-V < Oбразец II < Oбразец III.

⁴ Данные получены совместно с канд. хим. наук Шкирской С.А. (КубГУ)



Рисунок 4.1 – Концентрационные зависимости электропроводности в логарифмических координатах

С разбавлением раствора и уменьшением концентрации, зависимости *lgк-lgc* теряют линейный характер, так как электропроводность отклоняется в сторону больших значений по причине того, что толщина ДЭС растет с уменьшением концентрации раствора обратно пропорционально квадратному корню из концентрации.

В случае Образца III, меньшее значение удельной электропроводности объясняется взаимодействиями между сульфогруппами мембраны и аминогруппами функционализированной поверхности наночастиц. Это приводит к двум эффектам: снижению обменной емкости мембраны и ослаблению влияния ДЭС.

Когда концентрация увеличивается, значения удельной электропроводности всех исследуемых образцов (за исключением Образца III) сближаются, различие между значениями к для разных образцов уменьшается. Это объясняется тем фактом, что при больших значениях концентрации толщина ДЭС у поверхности наночастиц и у стенок пор становится пренебрежимо мала и ее вкладом в электропроводность можно пренебречь. При сравнительно высоких концентрациях основной эффект от внедрения

наночастиц обусловливается тем, что непроводящее тело наночастиц (объемная доля которого одинакова во всех случаях), вытесняет электронейтральный раствор из межгелевых промежутков.

При этом, если экстраполировать полученные зависимости в область более высоких концентраций, то становится очевидно, что взаимное расположение кривых изменяется: Образец 1 демонстрирует значительный прирост по сравнению с другими образцами. Это связано с тем, что во области более высоких концентраций (с устранением ДЭС как определяющего фактора прироста электропроводности) для образцов с иммобилизованными наночастицами определяющим фактором становится наличие непроводящей фазы (тела наночастицы), которая замещает проводящий электронейтральный раствор, обладающий высокой электропроводностью в этой области.

В области концентраций от 0,01 до 0,1М линейность зависимостей $lg\kappa$ lgc восстанавливается, что делает возможным определение уравнения линейной регрессии и нахождение параметра $f_{2 app}$. Результаты определения этого параметра представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Кажущееся значение объемной доли межгелевых промежутков, *f*_{2*app*}.

Образец		f2app
Ι	Nafion	0,13±0,02
II	Nafion + 3 wt% SiO ₂	0,11±0,02
III	Nafion + 3 wt% SiO ₂ (5 мольн% 3-аминопропил)	0,06±0,02
IV	Nafion + 3 wt% SiO ₂ (5 мольн% пропил)	0,05±0,02
V	Nafion + 3 wt% SiO ₂ (5 мольн% 3,3,3-трифторпропил)	0,05±0,02

4.2. Диффузионная проницаемость

Экспериментально найденные значения интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости (*P*) зависят от внешней концентрация со стороны раствора (когда мембрана располагается между деионизованной водой и раствором заданной концентрации). Имеет смысл перейти к дифференциальному коэффициенту диффузионной проницаемости (*P**), который является функцией локальной концентрации внутреннего раствора мембраны. Коэффициенты диффузионной проницаемости связаны следующим соотношением [59,70]:

$$P^* = P + C \frac{dP}{dC} = P + P \frac{dlgP}{dlgC} = P \left(1 + \frac{dlgP}{dlgC}\right) = P(1 + \beta), \tag{4.1}$$

где коэффициент $\beta = \frac{dlgP}{dlgC}$ найден как тангенс угла наклона концентрационной зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости, представленной в логарифмических координатах.



Рисунок 4.2 – Концентрационные зависимости дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости в логарифмических

координатах

Результаты экспериментального определения концентрационных зависимостей дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости исследуемых образцов, допированных наночастицами (таблица 2.1), представлены на рисунке 4.2.

Снижение диффузионной проницаемости в сравнении с исходной мембраной Nafion наблюдается для всех модифицированных образцов (рисунок 4.2). Это легко объяснить тем, что наночастицы и ДЭС у их поверхности вытесняют электролит в поровом пространстве мембраны и в то же самое время уменьшают пространство, доступное для диффузии электролита.

4.3. Числа переноса

Важным параметром, характеризующим ионную селективность мембран, является число переноса противоиона – t_+^* В случае катионообменных мембран. Эта величина показывает, какое количество электричества переносится данным видом иона по отношению к количеству электричества, перенесенному всеми видами ионов. Для определения чисел переноса использовали данные по удельной электропроводности И дифференциальному коэффициенту диффузии. В работе [70] было показано, что эти три величины связаны между собой следующим соотношением:

$$P^* = \frac{2RT\kappa^* t^*_+ t^*_{-app}g}{F^2 c}.$$
 (4.2)

где $g = 1 + d \ln y_{\pm} / d \ln c$ - фактор активности, y_{\pm} - коэффициент активности электролита.

Принимая во внимание допущение, что кажущееся число переноса противоиона t^*_{-app} приблизительно равно числу переноса этого иона в

мембране t_{-}^{*} , сумма чисел переноса коиона и противоиона равна 1 ($t_{-}^{*} + t_{+}^{*} = 1$), а параметр *g* (в случае идеального раствора) равен единице, путем простых преобразований уравнения 4.2 получаем квадратное уравнение, решением которого является:

$$t_{-}^{*} = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{P^{*}F^{2}C}{2RT\kappa^{*}}}.$$
(4.3)

Число переноса противоиона можно определить следующим образом:

$$t_{+}^{*} = 1 - t_{-}^{*}. \tag{4.4}$$

Числа переноса, определенные из экспериментальных данных по удельной электропроводности и диффузионной проницаемости при концентрации раствора NaCl 0,01 M, представлены в таблице 4.2. Сравнение чисел переноса противоиона Na⁺ для образцов мембран, допированных неорганическими наночастицами SiO₂, а также образца исходной мембраны Nafion приведено на рисунке 4.3.

Таблица 4.2 – Числа переноса противоионов и коионов в мембране при концентрации внешнего раствора 0,01 М (NaCl)

Образец		t^*_+	t_{-}^{*}
Ι	Nafion	0,969	0,031
II	Nafion + 3 wt% SiO ₂	0,980	0,02
III	Nafion + 3 wt% SiO ₂ (5 мольн% 3-аминопропил)	0,985	0,015
IV	Nafion + 3 wt% SiO ₂ (5 мольн% пропил)	0,978	0,022
V	Nafion + 3 wt% SiO ₂ (5 мольн% 3,3,3-	0,985	0,015
	трифторпропил)		





Очевидно, что наименьшей селективностью (определяется наименьшим значением t_{+}^{*}) обладает образец исходной мембраны (рисунок 4.3). Это объясняется тем фактом, что все пространство межгелевых промежутков полностью заполнено электронейтральным раствором, где числа переноса противоионов и коионов отличаются незначительно.

Интересное поведение демонстрирует Образец III. Несмотря на самое низкое значение электропроводности, он обладает высокой селективностью. Очевидно, что определяющим фактором здесь является низкое значение коэффициента диффузионной проницаемости. Для данного образца в 0,01М растворе NaCl абсолютное значение этого коэффициента снижается значительно сильнее по отношению к другим образцам и в сравнении с ростом удельной электропроводности для той же концентрации. Такое резкое снижение диффузионной проницаемости можно объяснить самым крупным размером частиц оксида кремния у Образца III. Возможно, что такие частицы, локализуясь в мезо- и макропорах, перекрывают целые каналы, ранее доступные для диффузии электролита, и образуют «тупиковые» поры, препятствующие транспорту.

4.4. Расчет удельной электропроводности и коэффициента диффузионной проницаемости с использованием разработанной модели

Сравнение экспериментальных данных (электропроводность и диффузионная проницаемость) и результатов расчетов с использованием разработанной модели демонстрирует хорошее согласие (рисунок 4.4). В качестве подгоночных параметров использовались следующие величины: радиус внедренных наночастиц (r), плотность заряда поверхности частиц (σ) и объемная доля межгелевых промежутков (f_2).

Важно то, что всего один набор параметров (представленных в таблице 4.3) позволяет одновременно адекватно описать концентрационные зависимости и электропроводности и диффузионной проницаемости.

Таблица 4.3 – Параметры модели для расчета характеристик мембран, допированных наночастицами SiO₂

Образец	f_2	Q_g , мг-экв см ⁻³	<i>г</i> , нм	σ , мкКл см ⁻²	α	β
Ι	0.13	0.9	-	-	0.35	-
II	0.15	0.9	35	0.8	0.35	0.35
III	0.14	0.8	50	0.08	0.35	0.35
IV	0.18	0.9	20	0.8	0.35	0.35
V	0.15	0.9	20	0.8	0.35	0.35



Рисунок 4.4 – Сравнение расчетов с использованием модели (штриховая линия) и экспериментальных данных (маркер)

Значение обменной емкости гелевой фазы определяли для образца исходной мембраны. Предполагается, что это значение соответствует и другим образцам за исключением Образца III, где взаимодействие между аминогруппами, привитыми к поверхности частиц, и фиксированными группами мембраны приводит к снижению обменной емкости. Варьирование параметра *r* позволило учесть различие в размерах частиц, описанное выше. Значение σ (0.8 мкКл см⁻²) соответствует заряду поверхности частицы, когда единичный заряд приходится на 20 нм² поверхности. Среднее расстояние

между фиксированными группами ИОМ близко к 1 нм [59], в этом случае единичный заряд приходится на 1 нм² поверхности внутренней стенки поры. Таким образом, плотность заряда поверхности наночастиц значительно меньше аналогичного параметра для фиксированных ионов мембраны. По этой причине рост эффективной обменной емкости мембраны с внедренными наночастицами наблюдается лишь в отдельных случаях. Снижение значения σ для Образца III объясняется взаимодействием аминогрупп с силанольными группами, которые обуславливают заряд поверхности частицы. Увеличение параметра f_2 свидетельствует об увеличении объемной доли межгелевых внедрением наночастиц, промежутков с ЧТО соответствует модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны, предложенной А.Б. Ярославцевым и соавторами. Структурные параметры $\alpha = \beta = 0.35$ несколько превышают значения для гомогенных мембран, что объясняется способом их изготовления.

Тот факт, для моделирования концентрационных зависимостей как электропроводности, так и диффузионной проницаемости удается подобрать один набор параметров с разумными значениями (таблица 4.3), дает основание полагать, что разработанная модель достаточно адекватна.

4.5. Вольтамперные характеристики и хронопотенциограммы

Анализ вольтамперных характеристик (ВАХ) позволяет сделать некоторые выводы о свойствах поверхности исследуемых образцов, а именно о заряде поверхности мембран. Рассмотрим участок вольтамперной кривой, где плотность тока приближается к предельному значению ($0.6 \le i/i_{lim} \le 1$) (рисунок 4.5). Поведение кривой в этой области определяется равновесной электроконвекцией (ЭК), которая развивается по электроосмотическому механизму. Электроосмос (ЭО) обусловлен квазиравновесным ДЭС, присутствующим у поверхности мембраны и вызванным наличием заряда этой

поверхности. Более интенсивный ЭО определяет более высокие значения плотности тока при тех же значения скачка потенциала на этом участке вольтамперной кривой.

Некоторые из иммобилизованных в объеме наночастиц располагаются у поверхности мембраны и вносят вклад в ее общий заряд благодаря наличию на них функциональных групп. Величина этого вклада зависит от ДЭС частиц. Объемная доля ДЭС в свою очередь, как упоминалось выше, зависит от размера частиц. Таким образом, влияние внедрения частиц на ВАХ находится в согласии с влиянием на электрическую проводимость. Значения плотности тока для образцов II, IV, V превосходят значения для образца I и достигают максимума для образца с частицами наименьшего размера. В случае образца III аминогруппы противоположно привитые заряжены поверхности мембраны, что приводит к снижению общего заряда поверхности. Таким образом, значения плотности данного образца тока для являются наименьшими в указанной области.



Рисунок 4.5 – Вольтамперные кривые исследуемых образцов (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 2.1)

Анализ хронопотенциограмм обеспечивает дополнительное подтверждение изменений свойств поверхности мембраны из-за модификации. На хронопотенциограммах (рисунок 4.6) точка перегиба соответствует переходному времени, когда в системе наступает предельное состояние и концентрация у поверхности мембраны становится близкой нулю.

Более позднее наступление предельного состояния свидетельствует о более интенсивной равновесной ЭК. Следовательно, образцам с большим зарядом поверхности, на который влияет ДЭС частиц, соответствует большее значение переходного времени.



Рисунок 4.6 – Хронопотенциограммы исследуемых образцов (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 2.1)

Таблица 4.4 – отношение экспериментального значения переходного времени τ (определяемого по точке перегиба на хронопотенциограмме) к теоретическому значению по теории Санда, *τ_{sand}*

Образец	Ι	II	III	IV	V
$\tau/\tau_{\rm Sand} (i/i_{lim} = 1.5)$	1.04	1.07	1.06	1.08	1.14

В таблице 4.4 приведены значения переходного времени для исследуемых образцов в отношении к τ_{sand} (теоретическому значению переходного времени), рассчитанному по уравнению Санда:

$$\tau_{Sand} = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{F z_1 C_1}{T_1 - t_1} \right)^2 \frac{1}{i^2},\tag{4.5}$$

где C_1 – концентрация противоиона во внешнем растворе, T_1 и t_1 числа переноса противоиона в мембране и растворе, соответственно, z_1 характеризует заряд противоиона, *i* относится к плотности тока.

5. Характеристики анионообменных мембран с органическими коллоидными наночастицами (сравнение эксперимента и расчетов)

На рисунке 5.1 представлены концентрационные зависимости электропроводности и диффузионной проницаемости мембран в растворе NaCl до и после их выдерживания в красном вине в течении 72 часов.



Рисунок 5.1 – Концентрационные зависимости электропроводности (а) и диффузионной проницаемости (б) исходных образцов мембран AMX и AMX-SB и образцов тех же мембран после выдерживания в красном вине

в течение 72ч

Данные для исходных образцов обозначены индексом «исх.»; образцы, находившиеся в контакте с вином в течение 72 часов, обозначены индексом «в72». Индекс «мод» обозначает результаты расчетов в соответствии с подходом, в котором коллоидные частицы рассматриваются как участки незаряженного геля.

В результате фаулинга компоненты вина проникают в мезо- и макропористое пространство мембраны, образуя органические коллоидные наночастицы, фрагменты которых взаимодействуют с фиксированными аминогруппами мембраны. Это приводит к снижению обменной емкости мембраны *Q*, а также снижению коэффициента диффузии в межгелевых промежутках по отношению к исходным образцам. Учет этих эффектов в рамках математического моделирования позволяет достаточно точно описывать транспортные свойства мембран.

В процессе одновременного моделирования электропроводности и диффузионной проницаемости теоретические кривые приведены в соответствие с экспериментальными данными. Определенные в ходе такой процедуры параметры представлены в таблице 5.1.

Мембрана	<i>Q</i> , мг- экв/см ³	f_2	γ	α	KD	<i>D/D</i> (исх.)	D_{+}^{g}/D_{+}^{g} (исх.)
АМХ исх	1.61	0.10	1	0.39	0.01	1.00	1.00
AMX w72	1.25	0.12	0.75	0.35	0.01	1.00	1.00
AMX-SB исх	1.71	0.11	1	0.37	0.02	1.00	1.00
AMX-SB w72	1.54	0.19	0.57	0.37	0.02	1.00	1.00

Таблица 5.1 – Параметры модели для расчета характеристик мембран с органическими частицами

Изменение рассчитанных зависимостей для мембран с органическими частицами по сравнению с исходными образцами определяется изменением следующих параметров модели: Q, f_2 и γ .

Остальные параметры (коэффициенты диффузии в гелевой фазе, константа Доннана и т.д.), используемые в модели, имеют те же значения, что и для исходной мембраны. Параметр α, характеризующий взаимное расположение фаз в мембране, меняется незначительно. Снижение коэффициента диффузии в межгелевых промежутках по отношению к исходным образцам, определяемое параметром γ, в рамках предложенной модели является одинаковым для коионов и противоионов.

На рисунке 5.2 представлено сравнение экспериментально определенных концентрационных зависимостей электропроводности и результатов расчета в соответствии с подходом, когда органические коллоидные частицы рассматриваются как *инертные непроницаемые частицы*, для АОМ с разным временем выдерживания в синтетическом органическом растворе. В этом случае органические компоненты раствора (в первую очередь полифенолы) образуют настолько плотные агломераты, что их проводимость близка к нулю. Исследование мембран осуществлялось в растворе NaCl разной концентрации.

Для расчета были использованы значения параметров модели $\beta = \alpha = 0, 2,$ что характерно для гомогенных мембран). Параметры, значения которых варьировались для расчета кривых (рис. 14), представлены в таблице 7. Здесь f_{2s} и f_p – объемные доли электронейтрального раствора и непроницаемых коллоидных наночастиц в мембране, соответственно. Их сумма дает значение объемной доли межгелевых промежутков в мембране: $f_{2s} + f_p = f_2$. Для исходной мембраны, которая не содержит коллоидных частиц, $f_{2s}=f_2=0,09$. Это значение немного ниже, чем кажущаяся объемная доля межгелевых промежутков f_{2app} , найденная концентрационной зависимости как тангенс угла логарифмических координатах (рис. 14). С электропроводности В

увеличением времени выдерживания в растворе коллоидные частицы появляются в межгелевых промежутках, тем самым частично замещая электронейтральный раствор. Это приводит к снижению f_{2s} и, как следствие, f_{2app} (таблица 5.2).



Рисунок 5.2 – концентрационные зависимости электропроводности для AOM, выдерживаемых в синтетическом растворе. Маркером отмечены экспериментальные данные для разного времени выдерживания. Штриховая линия соответствует результатам расчета. 1 – 0 ч. контакта с раствором, 2 –

24 ч., 3 - 100 ч., 4 - 500 ч., 5 - 750 ч., 6 - 1000 ч.

Коллоидные частицы могут притягиваться к матрице мембраны за счет гидрофобных (посредством ароматических колец) и электростатических (негативно заряженные фрагменты частиц притягиваются к положительно заряженным фиксированным ионам) взаимодействий. Таким образом, часть функциональных групп мембраны блокируется, в результате чего эффективная обменная емкость мембраны снижается с течением времени. Для расчета электропроводности использовались экспериментально определенные значения Q (Табл. 7), характеризующие концентрацию функциональных групп, доступных для подвижных противоионов из электролита (Cl⁻). Что

касается коэффициента диффузии противоиона Cl⁻ в гелевой фазе D_{-}^{g} , увеличение его значения с ростом времени выдерживания в синтетическом растворе происходит благодаря увеличению степени набухания мембраны, которая может быть оценена как отношение толщины загрязненной мембраны к толщине исходной мембраны $T_m/T_m(n)$. Более сильное набухание означает увеличение размера мембранных микропор, образующих гелевую фазу, что способствует ионной подвижности.

Таблица 5.2 – Параметры модели для образцов АОМ, полученных путем выдерживания в синтетическом растворе в течение разного времени, а также для образцов AOMu1 и AOMu2, взятых из промышленной электродиализной установки

Образец	f_{2app}	f_2	f_{2s}	$f_{\rm p}$	$D_{-}^{g}/D_{-}^{g}(n)$	$T_m/T_m(n)$	<i>Q</i> , мг-
							экв/см
АОМ(n), 0 ч.	0.11	0.09	0.09	0	1.00	1.00	2.44
24 ч.	0.087	0.09	0.07	0.02	1.26	1.02	2.05
100 ч.	0.084	0.12	0.07	0.05	1.44	1.05	1.93
500 ч.	0.073	0.155	0.055	0.1	1.47	1.08	1.85
750 ч.	0.071	0.18	0.05	0.13	1.74	1.08	1.80
1000 ч.	0.069	0.20	0.045	0.155	1.88	1.08	1.78
AOM(u1)	0.04	0.21	0.025	0.185	1.22	1.10	1.16
AOM(u2)	0.035	0.22	0.02	0.20	1.40	1.11	1.14

Для использованных в промышленной установке AOM количество коллоидных наночастиц больше, а объемная доля электронейтрального раствора ниже, чем для AOM загрязненных компонентами синтетического раствора, очевидно из-за большего времени использования и более сильного загрязнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения диссертационной работы были сделаны следующие выводы:

1. Допирование КОМ наночастицами SiO₂ с зарядом поверхности, совпадающим по знаку с зарядом фиксированных ионов, приводит к росту электропроводности, снижению диффузионной проницаемости и увеличению селективности, что обусловлено наличием ДЭС у поверхности частиц. С разбавлением раствора влияние ДЭС на характеристики мембраны растет.

2. Вклад ДЭС зависит от размера иммобилизованных заряженных нано-частиц. При их одинаковой объемной доле в мембране, меньший размер частиц обеспечивает больший суммарный объем ДЭС.

3. Иммобилизованные наночастицы и ДЭС у их поверхности замещают часть электронейтрального раствора в межгелевых промежутках мембраны. Это приводит к росту объемной доли межгелевых промежутков и одновременному снижению доли электронейтрального раствора в мембране.

4. Часть иммобилизованных заряженных наночастиц локализуется в приповерхностном слое мембраны, влияя тем самым на ее общий заряд поверхности.

5. Более высокие значения плотности тока при одинаковых значениях скачка потенциала на ВАХ (при приближении к предельному состоянию) характерны для образцов с большей долей ДЭС в мембране, что позволяет установить корреляцию между влиянием неорганических наночастиц SiO₂ на свойства поверхности и объема мембраны.

6. Органические коллоидные частицы, образующиеся в результате фаулинга, занимают поровое пространство мембраны и взаимодействуют с фиксированными функциональными группами, что приводит к снижению обменной емкости и уменьшению подвижности ионов.

7. Разработанная математическая модель позволяет учитывать влияние образовавшихся в мембране (в результате допирования или фаулинга) наночастиц на характеристики мембраны и демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными при подборе адекватных параметров, что подтверждает физико-химические представления, лежащие в ее основе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Strathmann H. Ion-Exchange Membrane Separation Processes. – Elsevier Science, 2004. – 360 p.

2 Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective // J. Memb. Sci. – 2005. – V. 263. – P. 1–29.

3 Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes // Advances in Colloid and Interface Science. – 2006. – V. 119. – № 2–3. – P. 97–130.

4 Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – 492 с.

5 Mizutani Y. Structure of ion exchange membranes // Journal of Membrane Science. – 1990. – V. 49. – № 2. – P. 121–144.

6 Pismenskaya N.D. et al. Evolution with time of hydrophobicity and microrelief of a cation-exchange membrane surface and its impact on overlimiting mass transfer // J. Phys. Chem. B. $-2012. - V. 116. - N_{2} 7. - P. 2145-2161.$

7 Pismenskaia N. et al. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes // J. Memb. Sci. – 2004. – V. 228. – P. 65–76.

8 Mareev S.A. et al. Geometric heterogeneity of homogeneous ion-exchange Neosepta membranes // J. Memb. Sci. – 2018. – V. 563. – P. 768–776.

9 Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes // Electrochim. Acta. – 1984. – V. 29. – № 2.
– P. 151–158.

10 Zabolotskii V.I., Shel'deshov N. V, Gnusin N.P. Dissociation of Water Molecules in Systems with Ion-exchange Membranes // Russ. Chem. Rev. – 1988.
– V. 57. № 8. – P. 801–808.

Strathmann H. et al. Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes // J. Memb. Sci. – 1997. – V. 125. – № 1. – P. 123–142.

12 Simons R. A mechanism for water flow in bipolar membranes // J. Memb. Sci.

- 1993. - V. 82. - № 1-2. - P. 65-73.

Mauritz K.A., Moore R.B. State of understanding of Nafion // Chem. Rev.
 American Chemical Society. – 2004. – V. 104. – № 10. – P. 4535–4585.

14 Kreuer K.D. et al. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology // Chem. Rev. 2004. – V. $104. - N_{2} 10. - P. 4637-4678.$

15 Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution // Polymer (Guildf). -2000. - V.41 - N 15. - P.5829–5838.

16 Drozdov A.D., deClaville Christiansen J. The effects of pH and ionic strength on equilibrium swelling of polyampholyte gels // Int. J. Solids Struct. – 2017. V. – 110–111. – P. 192–208.

17 Kozmai A.E. et al. A simple model for the response of an anion-exchange membrane to variation in concentration and pH of bathing solution // J. Memb. Sci. -2018. - V.567. - P.127-138.

18 Timashev S.F. Physical chemistry of membrane processes.– New York: Ellis Horwood, 1991. – 246 p.

Roche E.J. et al. Small-angle scattering studies of nafion membranes // J.
Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. Wiley-Blackwell. – 1981. – V. 19. № 1. – P. 1–11.

Verbrugge M.W. Ion and Solvent Transport in Ion-Exchange Membranes // J.
 Electrochem. Soc. – 1990. – V. 137. – № 3. P. 886.

21 Tovbin Y.K., Vasyatkin N.F. Theoretical investigation of water sorption in perfluorinated sulfocationic membranes // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. – 1999. – V. 158. – № 3. – P. 385–397.

22 Haubold H.G. et al. Nano structure of NAFION: A SAXS study // Electrochim. Acta. $-2001. - V.46. - N \ge 10-11. - P.1559-1563.$

23 Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. Wiley-Blackwell. – 1981. – V. 19. – N_{\odot}

11. - P. 1687-1704.

24 Gierke T.D., Hsu W.Y. The Cluster—Network Model of Ion Clustering in Perfluorosulfonated Membranes. – 1982. – P. 283–307.

Rubatat L. et al. Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion // Macromolecules. American Chemical Society. – 2002. – V. 35. – № 10. – P. 4050– 4055.

26 Rollet A.L., Diat O., Gebel G. A new insight into nation structure // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society. – 2002. – V. 106. – № 12. – P. 3033–3036.

27 Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells // J. Memb. Sci. – 2001. - V. 185. - N 1. - P.29–39.

Berezina N.P. et al. Characterization of ion-exchange membrane materials:
Properties vs structure // Adv. Colloid Interface Sci. – 2008. – V. 139. – № 1–2. –
P. 3–28.

29 Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volfkovich Y.M. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2015. V. 222. – P. 425–435.

30 Kononenko N. et al. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques // Adv. Colloid Interface Sci. – 2017. V. 246. – P. 196–216.

31 Svoboda M. et al. Swelling induced structural changes of a heterogeneous cation-exchange membrane analyzed by micro-computed tomography // J. Memb. Sci. – 2017. V. 525. – P. 195–201.

32 Volfkovich Y.M. et al. The standard contact porosimetry // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – P. 349-365.

33 Grahame D.C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. // Chem. Rev. $-1947. - V. 41. - N_{2} 3. - P. 441-501.$

Chapman D.L. A contribution to the theory of electrocapillarity // London,
Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. – 1913. – V. 25. – № 148. – P. 475–481.

35 Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new

applications // Desalination. – 2010. – V. 264 – № 3. – P. 268–288.

36 Luo T., Abdu S., Wessling M. Selectivity of ion exchange membranes: A review // J. Memb. Sci. Elsevier. – 2018. – V. 555. – P. 429–454.

Butt H.-J. et al. Physics and chemistry of interfaces. – Wiley-VCH, 2003. –
361 p.

38 Lyklema J. Molecular interpretation of electrokinetic potentials // Curr. Opin.
Colloid Interface Sci. – 2010. – V. 15. – № 3. – P. 125–130.

39 Zembala M. Electrokinetics of heterogeneous interfaces. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2004. – V. 112. – № 1–3. – P. 59–92.

Maduar S.R. et al. Electrohydrodynamics Near Hydrophobic Surfaces // Phys.
 Rev. Lett. American Physical Society. – 2015. – V. 114. – № 11. – P. 118301.

41 Bohinc K., Kralj-Iglič V., Iglič A. Thickness of electrical double layer. Effect of ion size // Electrochim. Acta. – 2001. – V. 46. – № 19. – P. 3033–3040.

42 Delgado A. V et al. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. // J. Colloid Interface Sci. – 2007. V. 309. – № 2. P. – 194–224.

43 Mishchuk N.A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena // Adv. Colloid Interface Sci. – 2010. – V. 160. – № 1–2.
– P. 16–39.

44 Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces. – Academic Press, 2011.–
710 p.

45 Larchet C. et al. Application of chronopotentiometry to determine the thickness of diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane under natural convection // Adv. Colloid Interface Sci. – 2008. V. 139. – N_{2} 1–2. – P. 45–61.

Kornyshev A.A. et al. Kinetics of proton transport in water // J. Phys. Chem.
B. American Chemical Society. – 2003. – Vol. 107. – № 15. – P. 3351–3366.

47 Agmon N. The Grotthuss mechanism // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V. 244. – № 5–6. – P. 456–462.

48 Kofstad P. Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides. – New York: Wiley-Interscience, 1972. – 382 p.

49 Kamcev J., Paul D.R., Freeman B.D. Ion Activity Coefficients in Ion Exchange Polymers: Applicability of Manning's Counterion Condensation Theory // Macromolecules. American Chemical Society. – 2015. – Vol. 48. – № 21. – P. 8011–8024.

50 Kamcev J. et al. Partitioning of mobile ions between ion exchange polymers and aqueous salt solutions: importance of counter-ion condensation. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2016. - Vol. 18. - No 8. - P. 6021–6031.

51 Kamcev J., Paul D.R., Freeman B.D. Effect of fixed charge group concentration on equilibrium ion sorption in ion exchange membranes // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry. – 2017. – V. 5. – \mathbb{N} 9. – P. 4638–4650.

52 Bjerrum N.J. Selected Papers: Niels Janniksen Bjerrum. E. Munksgaard – 1949. – 295 p.

53 Muthukumar M. Polymer translocation. – Taylor & Francis, 2011. – 354 p.

54 Manning G.S. Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions II. Self-Diffusion of the Small Ions // J. Chem. Phys. American Institute of Physics. – 1969. – V. 51. – N_{2} 3. – P. 934–938.

55 Manning G.S. The molecular theory of polyelectrolyte solutions with applications to the electrostatic properties of polynucleotides // Q. Rev. Biophys. Cambridge University Press. -1978. - V. 11 - N 02. - P. 179.

Lakshminarayanaiah N. Transport phenomena in membranes. – New York:Academic Press, 1969. – 517 p.

Kontturi K., Murtomäki L., Manzanares J.A. Ionic Transport Processes: In
Electrochemistry and Membrane Science. – Oxford University Press, 2008. – 304 p.
Tanaka Y. Ion exchange membranes: fundamentals and applications. –

Amsterdam: Elsevier Science, 2015. – 522 p.

59 Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. – М.: Наука, 1996. – 392 р.

60 Yaroslavtsev A.B., Nikonenko V. V, Zabolotsky V.I. Ion transfer in ionexchange and membrane materials // Russ. Chem. Rev. $-2003 - V.72 - N_{\odot} 5 - P.$ 393-421.

Weber A.Z., Newman J. Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells
// Chem. Rev. American Chemical Society. – 2004. – V. 104. – № 10. – P. 4679–
4726.

62 Wang C.Y. Fundamental models for fuel cell engineering // Chem. Rev. American Chemical Society. $-2004. - V. 104. - N \ge 10. - P. 4727-4765.$

63 Caplan S.R., Essig A. Bioenergetics and linear nonequilibrium thermodynamics : the steady state. – Cambridge: Harvard University Press, 1983. – 435 p.

64 Kondepudi D., Prigogine I. Modern thermodynamics : from heat engines to dissipative structures. – New York: John Willey & Sons, 1998. – 552 p.

Spiegler K.S. Transport processes in ionic membranes // Trans. Faraday Soc.
The Royal Society of Chemistry. – 1958. – V. 54. – P. 1408–1428.

66 Zabolotsky V.I., Nikonenko V. V. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties // J. Memb. Sci. – 1993.

67 Kedem O., Katchalsky A. A physical interpretation of the phenomenological coefficients of membrane permeability. // J. Gen. Physiol. – 1961. – V. 45. – P. 143–179.

Narębska A., Koter S., Kujawski W. Desalination. // Desalination. – 1984. –
V. 51. – № 1. – P. 3-17.

69 Spiegler K.S., Kedem O. Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes // Desalination. – 1966. V. 1. – \mathbb{N} 4. – P. 311–326.

70 Auclair B. et al. Correlation between transport parameters of ion-exchange membranes // J. Memb. Sci. – 2002. – V. 195. – № 1. – P. 89–102.

Kedem O., Katchalsky A. Permeability of composite membranes. Part 1.—
Electric current, volume flow and flow of solute through membranes // Trans.
Faraday Soc. The Royal Society of Chemistry. – 1963. – V. 59. – P. 1918–1930.

72 Meares P. Coupling of ion and water fluxes in synthetic membranes* // J.

Memb. Sci. – 1981. – V. 8. – № 3. – P. 295–307.

73 Mason E.A., Lonsdale H.K. Statistical-mechanical theory of membrane transport // J. Memb. Sci. – 1990. – V. 51. – N_{2} 1–2. – P. 1–81.

74 Koter S., Kujawski W., Koter I. Importance of the cross-effects in the transport through ion-exchange membranes // J. Memb. Sci. $-2007. - V. 297. - N_{\odot}$ 1-2. - P. 226-235.

75 Kedem O., Perry M. A simple procedure for estimating ion coupling from conventional transport coefficients // J. Memb. Sci. – 1983. V. 14. – N_{2} 3. – P. 249–262.

76 Narębska A., Koter S. Permselectivity of ion-exchange membranes in operating systems. Irreversible thermodynamics treatment // Electrochim. Acta. 1993. – V. 38. – N_{2} 6. P. 815–819.

Gnusin N.P. et al. Transport structural parameters to characterize ion exchange membranes // J. Memb. Sci. – 2004. – V. 243. – № 1–2. – P. 301–310.

11. – P. 1711–1717.
28 Larchet C., Auclair B., Nikonenko V. Approximate evaluation of water transport number in ion-exchange membranes // Electrochim. Acta. – 2004. – V. 49.

79 Larchet C. et al. A simplified procedure for ion-exchange membrane characterisation // New J. Chem. The Royal Society of Chemistry. -2004. - V. 28. $- N_{2} 10. - P. 1260-1267.$

Paterson R., Gardner C.R. Comparison of the transport properties of normal and expanded forms of a cation-exchange membrane by use of an irreversible thermodynamic approach. Part I. Membranes in the sodium form in 0.1 M -sodium chloride // J. Chem. Soc. A. The Royal Society of Chemistry. – 1971. V. 0. – P. 2254–2261.

81 Robinson R.A., Stokes R.H. Electrolyte solutions : solvation. – London: Butterworths, 1959. – P. 571.

Newman J.S., Thomas-Alyea K.E. Electrochemical systems. – J. Wiley, 2004.
– 647 p.

Wijmans J.G., Baker R.W. The solution-diffusion model: a review // J. Memb.
Sci. - 1995. - V. 107. - № 1-2. - P. 1-21.

Baker R.W. Membrane technology and applications. – J. Wiley, 2004. – 538p.

Paul D.R. Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis
// J. Memb. Sci. – 2004. – V. 241. – № 2. – P. 371–386.

86 Levine S. et al. Theory of electrokinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta-potentials // J. Colloid Interface Sci. –1975. – V. 52. – № 1. – P. 136–149.

87 Yaroshchuk A.E., Dukhin S.S. Phenomenological theory of reverse osmosis in macroscopically homogeneous membranes and its specification for the capillary space-charge model // J. Memb. Sci. -1993. - V. 79. - N 2 - 3. - P. 133 - 158.

88 Geismann C., Yaroshchuk A., Ulbricht M. Permeability and electrokinetic characterization of poly(ethylene terephthalate) capillary pore membranes with grafted temperature-responsive polymers // Langmuir. – 2007. – V. 23 – № 1. – P. 76–83.

89 Morrison F.A., Osterle J.F. Electrokinetic Energy Conversion in Ultrafine Capillaries // J. Chem. Phys. – 1965. – V. 43. – № 6. – P. 2111–2115.

90 García-Morales V., Cervera J., Manzanares J.A. Pore entrance effects on the electrical potential distribution in charged porous membranes and ion channels // J. Electroanal. Chem. – 2007. – V. 599. – N_{2} 2. – P. 203–208.

91 Selvey C., Reiss H. Ion transport in inhomogeneous ion exchange membranes
// J. Memb. Sci. – 1985. – V. 23. – № 1. – P. 11–27.

92 Manzanares J.A., Mafé S., Pellicer J. Current efficiency enhancement in membranes with macroscopic inhomogeneities in the fixed charge distribution // J. Chem. Soc. Faraday Trans. The Royal Society of Chemistry. – 1992. –V. 88. – № 16. – P. 2355–2364.

93 Teorell T. An Attempt to Formulate a Quantitative Theory of Membrane
Permeability // Exp. Biol. Med. – 1935. – V. 33. – № 2. – P. 282–285.

94 Meyer K.H., Sievers J. -F. La perméabilité des membranes I. Théorie de la

perméabilité ionique // Helv. Chim. Acta. – 1936. – V. 19. – № 1. – P. 649–664.

95 Tanaka Y. Ion Exchange Membranes - Fundamentals and Applications // Membrane Science and Technology. – 2007. – V. 12. – P. 245-270.

Wang X.-L. et al. Electrolyte transport through nanofiltration membranes by the space-charge model and the comparison with Teorell-Meyer-Sievers model // J. Memb. Sci. – 1995. – V. 103. – N_{2} 1–2. – P. 117–133.

97 Filippov A.N. et al. Asymmetry of diffusion permeability of bi-layer membranes // Adv. Colloid Interface Sci. – 2008. – V. 139. – № 1–2. – P. 29–44.

98 Filippov A.N., Safronova E.Y., Yaroslavtsev A.B. Theoretical and experimental investigation of diffusion permeability of hybrid MF-4SC membranes with silica nanoparticles // J. Memb. Sci. -2014. -V. 471. -P. 110–117.

99 Filippov A. et al. Diffusive permeability of hybrid cation-exchange membranes MF-4SC/halloysite nanotubes // 2015 IEEE 15th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO). IEEE, 2015. P. 208–211.

100 Filippov A. et al. New approach to characterization of hybrid nanocomposites
// Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. – 2017. – V. 521. – P. 251–259.

101 Sokirko A. V., Manzanares J.A., Pellicer J. The Permselectivity of Membrane Systems with an Inhomogeneous Distribution of Fixed Charge Groups // J. Colloid Interface Sci. – 1994. – V. 168. – N_{2} 1. – P. 32–39.

102 Moya A.A., Moleón J.A. Study of the electrical properties of bi-layer ionexchange membrane systems // J. Electroanal. Chem. $-2010. - V. 647. - N \ge 1. - P.$ 53–59.

103 Fíla V., Bouzek K. A mathematical model of multiple ion transport across an ion-selective membrane under current load conditions // J. Appl. Electrochem. – 2003. – V. 33. – N_{2} 8. – P. 675–684.

104 Fíla V., Bouzek K. The effect of convection in the external diffusion layer on the results of a mathematical model of multiple ion transport across an ion-selective membrane // J. Appl. Electrochem. $-2008. - V. 38. - N_{\odot} 9. - P. 1241-1252.$

105 Bockris J.O. (John O., White R.E., Conway B.E. Modern aspects of

electrochemistry. No. 32. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. 439 p.

106 Choy T.C. Effective Medium Theory. – Oxford University Press, 2015.

107 Xu T.W. et al. A simple evaluation of microstructure and transport parameters of ion-exchange membranes from conductivity measurements // Sep. Purif. Technol. $-2008. - V. 60. - N_{2} 1. - P. 73-80.$

108 Rojo A.G., Roman H.E. Effective-medium approach for the conductivity of dispersed ionic conductors // Phys. Rev. B. American Physical Society. -1988. - V. 37. $- N_{2}$ 7. - P. 3696–3698.

109 Starov V.M., Zhdanov V.G. Effective properties of suspensions/emulsions, porous and composite materials. // Adv. Colloid Interface Sci. $-2008. - V. 137. - N \ge 1. - P. 2-19.$

Sedkaoui Y. et al. A new lateral method for characterizing the electrical conductivity of ion-exchange membranes // J. Memb. Sci. – 2016. – V. 507. –P. 34–42.

111 Kamcev J. et al. Salt concentration dependence of ionic conductivity in ion exchange membranes // J. Memb. Sci. -2018 - V - 547 - P. 123–133.

112 Galama A.H. et al. Membrane resistance: The effect of salinity gradients over a cation exchange membrane // J. Memb. Sci. -2014. - V. 467. - P. 279–291.

113 Le X.T. et al. On the structure–properties relationship of the AMV anion exchange membrane // J. Memb. Sci. – 2009. – V. 340. – N_{2} 1–2. – P. 133–140.

114 Pismenskaya N.D., Nevakshenova E.E., Nikonenko V. V. Using a Single Set of Structural and Kinetic Parameters of the Microheterogeneous Model to Describe the Sorption and Kinetic Properties of Ion-Exchange Membranes // Pet. Chem. – $2018. - V. 58. - N_{2} 6. - P. 465-473.$

115 Hickner M.A. et al. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). // Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – № 10. – P. 4587–4611.

116 Yaroslavtsev A.B. Modification of solid state proton conductors // Solid State
Ionics. - 2005. - V. 176. - № 39-40. - P. 2935-2940.

117 Vielstich W. et al. Handbook of fuel cells : fundamentals, technology, and

applications. – New York: Wiley, 2003. – 3826 p.

118 Bonnet B. et al. Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell.

119 Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale.

120 Alberti G. et al. Derivatives of α -zirconium phosphate with two different functional groups // React. Polym. Ion Exch. Sorbents. – 1985. – V. 4. – No 1. – P. 1–10.

121 Alberti G. et al. Layered and pillared metal(IV) phosphates and phosphonates
// Adv. Mater. – 1996. – V. 8. – № 4. – P. 291–303.

122 Casciola M. et al. Zirconium 2-amino ethyl phosphonate: Preparation, characterization and preliminary study of its electrical conductivity and intercalation properties // Solid State Ionics. – 1995. – V. 77. – P. 229–233.

123 Stein E.W., Clearfield A., Subramanian M.A. Conductivity of group IV metal sulfophosphonates and a new class of interstratified metal amine-sulfophosphonates // Solid State Ionics. $-1996. - V. 83. - N_{2} 1-2. - P. 113-124.$

124 Vinogradova O.I. et al. Submicrocavity Structure of Water between Hydrophobic and Hydrophilic Walls as Revealed by Optical Cavitation // J. Colloid Interface Sci. – 1995. – V. 173. – N_{2} 2. – P. 443–447.

125 Voropaeva E.Y., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Ion transport in MF-4SK membranes modified with hydrous zirconia // Russ. J. Inorg. Chem. – 2008. – V. 53.
– № 11. – P. 1677–1680.

126 Miyake N., Wainright J.S., Savinell R.F. Evaluation of a Sol-Gel Derived Nafion/Silica Hybrid Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications: II. Methanol Uptake and Methanol Permeability // J. Electrochem. Soc. $-2001. - V. 148. - N_{\odot} 8. - P. 905.$

127 Jalani N.H., Dunn K., Datta R. Synthesis and characterization of Nafion®-MO2 (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells // Electrochim. Acta. $-2005. - V. 51. - N_{\odot} 3. - P. 553-560.$

Pereira F. et al. Advanced Mesostructured Hybrid Silica–Nafion Membranes for High-Performance PEM Fuel Cell // Chem. Mater. American Chemical Society.
2008. – V. 20. – № 5. – P. 1710–1718.

129 Adjemian K.T. et al. Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80-140°C // J. Electrochem. Soc. – $2002. - V. 149. - N_{2} 3. - P. 256.$

130 Apichatachutapan W., Moore R.B., Mauritz K.A. Asymmetric nafion/(zirconium oxide) hybrid membranes viain situ sol-gel chemistry // J. Appl. Polym. Sci. – 1996. – V. 62. – N $^{\circ}$ 2. – P. 417–426.

131 Adjemian K.T. et al. Function and characterization of metal oxide-nafion composite membranes for elevated-temperature H2/O2PEM fuel cells // Chem. Mater. American Chemical Society – 2006. – V. 18. – N_{2} 9. – P. 2238–2248.

132 Saccà A. et al. ZrO2–Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) at intermediate temperature // J. Power Sources. – 2006. –V. 163. – N_{2} 1. – P. 47–51.

Hilal N., Ismail A.F., Wright C. Membrane fabrication. – CRC Press. – 758p.

134 Li X. et al. Fouling behavior of polyethersulfone ultrafiltration membranes functionalized with sol-gel formed ZnO nanoparticles // RSC Adv. $-2015. - V. 5. - N_{2} 63. - P. 50711-50719.$

135 Zhang H. et al. Silica modified nanofiltration membranes with improved selectivity for redox flow battery application // Energy Environ. Sci. – 2012. –V. 5. – N_{2} 4. – P. 6299–6303.

Ng L.Y. et al. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review // Desalination. – 2013. – V. 308. – P. 15–33.

137 Niepceron F. et al. Composite fuel cell membranes based on an inert polymer matrix and proton-conducting hybrid silica particles // J. Memb. Sci. – 2009. – V. 338. – N_{2} 1–2. – P. 100–110.
138 Novikova S.A. et al. Influence of incorporated nanoparticles on the ionic conductivity of MF-4SC membrane // Mendeleev Commun. $-2010. - V. 20. - N_{\odot} 3. - P. 156-157.$

139 Safronova E.Y., Volkov V.I., Yaroslavtsev A.B. Ion mobility and conductivity of hybrid ion-exchange membranes incorporating inorganic nanoparticles // Solid State Ionics. $-2011. - V. 188. - N_{\rm P} 1. - P. 129-131.$

140 Yaroslavtsev A.B. et al. Ion conductivity of hybrid ion exchange membranes incorporating nanoparticles // Desalin. Water Treat. -2011. - V. 35 - N = 1-3. - P.202–208.

141 Gerasimova E.V. et al. Electrocatalytic properties of the nanostructured electrodes and membranes in hydrogen-air fuel cells // Catal. Today. -2012. - V.193. $- N_{2} 1. - P. 81-86.$

142 Safronova E.Y. et al. Nanocomposite Membrane Materials Based on Nafion and Cesium Acid Salt of Phosphotungstic Heteropolyacid // CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS. – 2015. – V. 43.

143 Gerasimova E. et al. Electrocatalytic and transport properties of hybrid Nafion® membranes doped with silica and cesium acid salt of phosphotungstic acid in hydrogen fuel cells // Chem. Eng. J. -2016. - V. 305. - P. 121–128.

144 Yaroslavtsev A.B. Correlation between the properties of hybrid ion-exchange membranes and the nature and dimensions of dopant particles // Nanotechnologies Russ. $-2012. - V. 7. - N_{2} 9-10. - P. 437-451.$

145 Perepelkina A.I. et al. Hybrid materials based on MF-4SK membranes modified with silicon carbide and carbon nanotubes // Pet. Chem. $-2012. - V. 52. - N_{\odot} 7. - P. 475-479.$

146 Martynov G., Starov V., Churaev N. // Colloid J. USSR. – 1980. – V. 42. – P.
402.

147 Siavash Madaeni S., Mohamamdi T., Kazemi Moghadam M. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes // Desalination. – 2001. – V. 134. – № 1–3.
– P. 77–82.

109

148 Aimar P., Bacchin P. Slow colloidal aggregation and membrane fouling // J.
Memb. Sci. – 2010. – V. 360. – P. 70–76.

149 Koehler J.A., Ulbricht M., Belfort G. Intermolecular forces between a protein and a hydrophilic modified polysulfone film with relevance to filtration // Langmuir. $-2000. - V. 16. - N_{\odot}. 26. - P. 10419-10427.$

150 Mikhaylin S., Bazinet L. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control // Adv. Colloid Interface Sci. – 2016. – V. 229. – P. 34–56.

151 van der Sman R.G.M. et al. Review of hypotheses for fouling during beer clarification using membranes // J. Memb. Sci. -2012. -V. 396. -P. 22–31.

152 Ulbricht M. et al. Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides // Sep. Purif. Technol. $-2009. - V. 68. - N_{2} 3. - P. 335-342.$

153 Vernhet A., Cartalade D., Moutounet M. Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines // J. Memb. Sci. -2003. - V. 211.- No 2. - P. 357-370.

154 Susanto H., Yu F., Ulbricht M. Journal of food engineering. // Journal of Food Engineering. -2009. - V. 91. - N 2. - P. 333-340.

155 Tadros T. Encyclopedia of Colloid and Interface Science. – Springer, 2013. –
1435 p.

156 Vu A. et al. Fouling of microfiltration membranes by biopolymers // Sep. Sci. Technol. $-2016. - V. 51. - N_{2} 8. - P. 1370-1379.$

157 Langevin M.-E., Bazinet L. Ion-exchange membrane fouling by peptides: A phenomenon governed by electrostatic interactions // J. Memb. Sci. -2011. - V. 369. $- N_{2} 1-2. - P. 359-366.$

Bukhovets A., Eliseeva T., Oren Y. Fouling of anion-exchange membranes in electrodialysis of aromatic amino acid solution // J. Memb. Sci. – 2010. – V. 364. – № 1–2. – P. 339–343.

159 Higa M. et al. Electrodialytic properties of aromatic and aliphatic type

hydrocarbon-based anion-exchange membranes with various anion-exchange groups // Polymer (Guildf). $-2014. - V.55. - N_{2} 16. - P.3951-3960.$

160 Tanaka N., Nagase M., Higa M. Organic fouling behavior of commercially available hydrocarbon-based anion-exchange membranes by various organic-fouling substances // Desalination. – 2012. – V. 296. – P. 81–86.

161 Audinos R. Fouling of ion-selective membranes during electrodialysis of grape must // J. Memb. Sci. – 1989. – V. 41. – P. 115–126.

162 Ghalloussi R. et al. Ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis: A structural and physicochemical investigation // J. Memb. Sci. – 2013. – V. 436. – P. 68–78.

163 Garcia-Vasquez W. et al. Evolution of anion-exchange membrane properties
in a full scale electrodialysis stack // J. Memb. Sci. – 2013. – V. 446. – P. 255–265.
164 Zhuravlev L.T. The surface chemistry of amorphous silica // Colloids Surfaces

A. – 2000. – V. 173. – P. 1.

165 Goethals E.J. Telechelic Polymers: Synthesis and Applications. – CRC Press,
2017. – 410 p.

166 Никоненко, В.В. Ведерникова(Невакшенова) Е.Е., Письменская Н.Д. Устройство для измерения диффузионных характеристик мембран: Пат. 100275 РФ, МПК51 G01N27/40 (2006.01). USA.

167 Karpenko L. V. et al. Comparative Study of Methods Used for the Determination of Electroconductivity of Ion-Exchange Membranes // Russ. J. Electrochem. $-2001. - V. 37. - N_{2} 3. - P. 287-293.$

168 Lteif R. et al. Conductivitéélectrique membranaire: étude de l'effet de la concentration, de la nature de l'électrolyte et de la structure membranaire // Eur.
Polym. J. – 1999. – V. 35. – № 7. – P. 1187–1195.

169 Wang M., Pan N. Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials // Mater. Sci. Eng. R Reports. $-2008. - V. 63. - N_{2} 1. - P. 1-$ 30.

170 Soboleva T. et al. Investigation of the through-plane impedance technique for

evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes // J. Electroanal. Chem. $-2008. - V. 622. - N_{2} 2. - P. 145-152.$

171 Pollet B.G. Let's Not Ignore the Ultrasonic Effects on the Preparation of Fuel Cell Materials // Electrocatalysis. -2014. -V. 5. $-N_{2}$ 4. -P. 330–343.

172 Брык М.Т. и др. Структурная неоднородность ионообменных мембран в набухшем рабочем состоянии и методы ее изучения // Химия и технологии воды. – 1989. – Т. 11. – С. 491–497.