

На правах рукописи



**ШКИРСКАЯ СВЕТЛАНА АЛЕКСЕЕВНА**

**ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН**

Специальность 02.00.05 - электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

**Краснодар - 2019**

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар.

**Научный консультант:** доктор химических наук, профессор  
**Кононенко Наталья Анатольевна**

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

доктор химических наук  
**Золотухина Екатерина Викторовна**  
главный научный сотрудник Центра  
компетенций НТИ ФГБУН Институт проблем  
химической физики РАН, г. Черноголовка

доктор технических наук, доцент  
**Воротынцев Илья Владимирович**  
профессор ФГБОУ ВО «Нижегородский  
государственный технический университет  
им. Р.Е. Алексеева», г. Нижний Новгород

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт общей и  
неорганической химии им. Н. С. Курнакова  
Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится 12 декабря 2019 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета Д.212.101.10 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

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

Автореферат разослан \_\_\_\_ сентября 2019 г.

И.о. ученого секретаря  
диссертационного совета,  
д-р хим. наук, профессор



Т.Г. Цюпко

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Успешное развитие электромембранных технологий невозможно без улучшения транспортных свойств ионообменных мембран. Вода является ключевым компонентом набухших ионообменных мембран (ИОМ), поэтому исследование равновесных и динамических аспектов состояния воды имеет фундаментальное значение для мембранной электрохимии. Глубокое понимание механизмов переноса воды имеет важное значение для поиска способов повышения эффективности работы электромембранных устройств: электродиализаторов-концентраторов (ЭДК) для концентрирования растворов электролитов; мембранных электролизёров для получения концентрированных щелочей; твердополимерных топливных элементов (ТЭ) для преобразования энергии химической реакции в электрическую. Основными характеристиками, определяющими эффективность работы электродиализатора-концентратора, являются удельная производительность и солесодержание концентрата. Производительность определяется выходом по току, а солесодержание лимитируется электроосмотическим и осмотическим переносом воды и обратной диффузией концентрата из камеры концентрирования (КК) в камеру обессоливания. Одним из наиболее перспективных методов повышения степени концентрирования солевых растворов в ЭДК является улучшение транспортно-структурных характеристик мембран путем их модифицирования допантами органической и неорганической природы. Такие мембраны должны, прежде всего, обладать низкой электроосмотической проницаемостью для снижения объема воды, попадающей в камеры концентрирования в составе гидратных оболочек противоионов, и низкой осмотической проницаемостью для снижения переноса свободной воды. Для предотвращения обратной диффузии концентрата в камеры обессоливания необходимо снизить диффузионную проницаемость мембран. Снижение электроосмотической, осмотической и диффузионной проницаемости мембран позволило бы достигать предельных концентраций раствора в камерах концентрирования. Аналогичным способом решается проблема повышения концентрации щелочи в мембранных электролизерах в процессе хлорно-щелочного электролиза.

Перенос воды с протоном является важным фактором и при использовании мембран в твердополимерных топливных элементах, поскольку

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

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

#### **Степень разработанности темы исследования**

К настоящему времени большое количество работ (например, работы Sata T., Nagarale R., Ярославцева А.Б., Добровольского Ю.А., Заболоцкого В.И., Сапуриной И.Ю с соавторами) посвящено изучению влияния модифицирования ионообменных мембран на их структурные и электротранспортные характеристики. Ионообменные мембраны, модифицированные полимерами, обычно называют композитами, а модифицированные неорганическими компонентами – гибридными материалами. Одним из перспективных и распространенных модификаторов является полианилин, так как обладает необычными физико-химическими свойствами, зависящими от параметров синтеза и степени его окисления. Преимуществами применения полианилина для модифицирования является простота его синтеза в матрице ионообменных мембран, возможность переноса тока за счет делокализованных электронов, электрохромные эффекты и стабилизация воды на внутренних межфазных

границах. Это обеспечивает получение композитных мембран с уникальным набором структурных и транспортных свойств. Среди неорганических допантов для получения гибридных мембран особое внимание заслужил гидратированный оксид кремния, который способствует получению образцов, сохраняющих свою высокую электропроводность даже в условиях пониженной влажности и повышенных температур. Интересным модификатором является также галлуазит, который является распространенным природным минералом, который применяется для увеличения механической прочности и гидрофильности. В литературе достаточно полно исследованы электропроводящие свойства композитных и гибридных мембран в зависимости от степени насыщения модификатором, температуры, влажности и др. Однако работ, посвященных изучению электроосмотической проницаемости композитных мембран и выявлению взаимосвязи этой характеристики с проводящими и селективными свойствами исследуемых образцов, практически нет.

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

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

**Задачи:**

1. Разработка способов и установление закономерностей процесса модифицирования гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран полианилином.

2. Экспериментальное изучение физико-химических характеристик исходных и модифицированных полианилином, гидратированным оксидом кремния и галлуазитом мембран, получение концентрационных зависимостей электроосмотической и диффузионной проницаемости, чисел переноса противоионов, удельной электропроводности мембран в растворах электролитов различной природы.

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

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

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

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

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

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

### **Научная новизна основных результатов**

В работе были впервые получены следующие результаты:

Разработаны условия получения композитных ионообменных мембран на основе гомогенных или гетерогенных мембран и полианилина, которые защищены 6 патентами РФ.

Определено влияние способов модифицирования ионообменных мембран на их электроосмотическую проницаемость. Показано, что, используя одну исходную мембрану, один и тот же модификатор, но применяя различные условия модифицирования можно достигать как увеличения, так и уменьшения электроосмотической проницаемости композитных мембран и таким образом управлять потоком воды в электрическом поле. Доказано, что одинаковые условия модифицирования приводят к различным эффектам изменения электроосмотической проницаемости гомогенных и гетерогенных мембран.

Изучены особенности переноса воды с протоном в перфторированных мембранах и композитах на их основе и выявлен вклад миграционного механизма переноса протона в составе гидрониевых комплексов в общий перенос протона.

Установлено влияние модификаторов различной природы на долю воды, переносимую с противоионами под действием внешнего электрического поля, от общего её содержания в мембране.

Экспериментально разделен вклад осмотического и электроосмотического потоков воды в общем переносе воды через индивидуальную мембрану в условиях близких к работе электродиализных установок, а также определено влияние модифицирования полианилином на эти величины.

Оценено влияние модифицирования оксидом кремния на распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион в перфторированных мембранах.

Выполнена верификация ячеечной модели для расчета электроосмотической проницаемости и электропроводности гомогенных ионообменных мембран МФ-4СК в растворах различных электролитов и показано, что полученные расчетные данные хорошо согласуются с экспериментом.

### **Теоретическая и практическая значимость результатов работы**

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

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

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

Установлено влияние модифицирования перфторированных мембран полианилином на общий перенос воды через мембрану в условиях работы реальных электродиализных установок и соотношение между осмотическим и электроосмотическим потоками воды. Определены условия синтеза композитов с полианилином МФ-4СК/ПАН, обладающих барьерными свойствами к переносу



ионов и воды. Показано, что применение таких материалов в процессе электродиализного концентрирования приводит к увеличению предельной концентрации раствора электролита в 2 раза по сравнению с применением исходной мембраны МФ-4СК и на 20% по сравнению с МК-40. Результаты испытаний поверхностно-модифицированных МФ-4СК/ПАН в электродиализаторе-концентраторе лабораторного масштаба, а также технология получения таких композитов переданы в ООО «Инновационное Предприятие «Мембранная Технология» (г. Краснодар), что подтверждено актом передачи.

Полученные в диссертационной работе результаты исследований структурных и транспортных свойств перфторированных мембран МФ-4СК после различных условий предподготовки и модифицирования учитываются специалистами ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург) при изготовлении мембранных материалов, обладающих комплексом физико-химических и электротранспортных характеристик, которые отвечают требованиям различных потребителей таких материалов (Акт об использовании). Результаты диссертационной работы используются специалистами РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина (г. Москва) при модифицировании перфторированных мембран галлуазитом для получения материалов с оптимальным набором электротранспортных характеристик, обеспечивающих их эффективное использование в топливных элементах (Выписка из заседания комиссии по научной работе Ученого совета РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина).

### **Методология и методы, использованные в диссертационной работе**

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

### **Положения, выносимые на защиту:**

Получение композитных материалов с оптимальным набором транспортно-структурных характеристик для различных электромембранных процессов

возможно за счет управляемого модифицирования гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран полианилином.

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

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

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

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

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

ячеечной модели для определения электропроводности и электроосмотической проницаемости гомогенных мембран. Результаты физических методов исследования получены в аналитических центрах различных организаций, интерпретация этих результатов выполнена лично автором. Статьи и патенты написаны в соавторстве.

### **Степень достоверности и апробация работы**

Работа выполнена на высоком научном и методическом уровне, достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных методов анализа, которые взаимно дополняют друг друга при характеристике мембранных материалов. Полученные результаты хорошо воспроизводимы и не противоречат известным из литературных источников. Экспериментальные данные коррелируют с прогнозируемыми зависимостями, полученными с помощью теоретических моделей.

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

За разработку композитных мембран на основе МФ-4СК и полианилина для топливных элементов, сенсоров и электромембранных технологий были получены дипломы и медали на международных выставках и салонах изобретений: «Конкурс Лепин» (Париж, Франция, 2012); «INVENTION GENEVA» (Швейцария, Женева, 2012); «Архимед» (Москва, Россия 2012, 2014,

2016, 2017); «Новое время» (Севастополь, Россия 2017). Была получена медаль Российской Академии Наук и диплом за разработку «Нанокompозитные мембраны нового поколения для топливных элементов, сенсоров и электромембранных технологий» в 2015 г.

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

### **Структура работы**

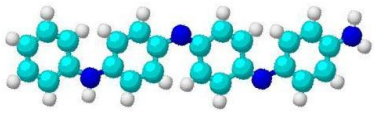
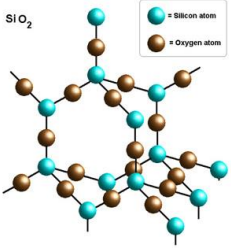
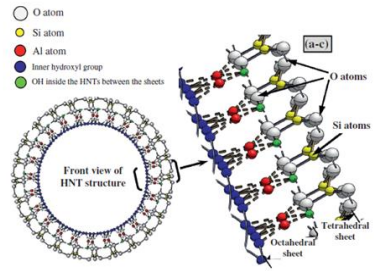
Работа состоит из введения, 7 глав основного текста, заключения, списка литературы, включающего 322 наименования; изложена на 299 страницах, содержит 133 рисунка, 32 таблицы и 4 приложения.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В **первой главе** представлен обзор литературы по модифицированию ионообменных мембран компонентами органической и неорганической природы с целью применения полученных материалов в электродиализных аппаратах, мембранных электролизерах и твердополимерных топливных элементах. Описаны исследования гидратации ионов в мембранах как в равновесном состоянии, так и при наложении внешнего концентрационного и электрического полей. Освещены основные математические подходы, описывающие транспорт ионов и воды через ионообменные мембраны. На основании проведенного критического обзора литературы выявлены нерешенные проблемы и определены экспериментальные и теоретические задачи данной работы.

Во **второй** главе описаны объекты и экспериментальные методы исследования. В качестве объектов исследования в данной работе использовались перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК, изготовленные в ОАО “Пластполимер” (Санкт-Петербург, Россия), и Нафион “Дюпон де Немур” (США), модифицированные компонентами органической и неорганической природы. Для сравнения исследовались также гетерогенные мембраны МК-40 и МА-41 с полистирольной матрицей (табл. 1).

Таблица 1 – Объекты исследования и модификаторы

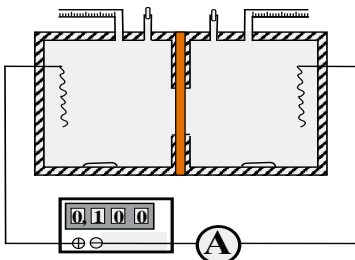
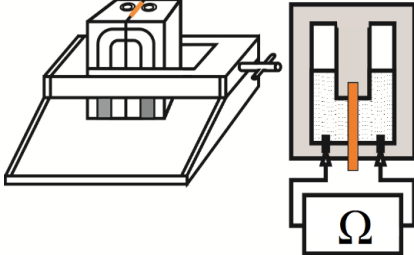
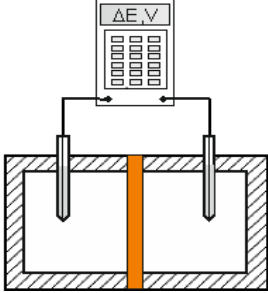
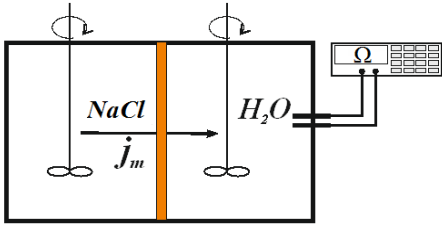
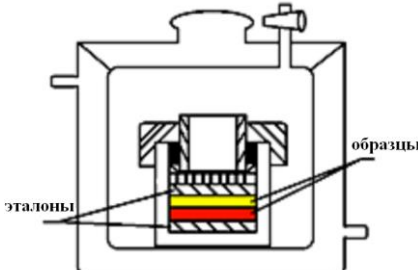
Мембраны	МФ-4СК; МК-40; МА-41	Нафион 115, МФ-4СК	МФ-4СК
Модификаторы	Полианилин 	Оксид кремния 	Галлуазит 

Показано, что кондиционирование перфторированных мембран является одним из существенных этапов подготовки этих материалов к модифицированию. Варьирование условий кондиционирования позволяет регулировать размер структурных полостей и каналов в несшитой матрице перфторполимеров. В работе применялись два способа предподготовки. Первый - окислительно-термический (ОТП), позволяет удалить следы мономеров или олигомеров после синтеза мембран и стабилизировать структуру и свойства образцов. Мембраны после ОТП имеют более совершенную структуру для получения композитных или гибридных материалов. Второй – выдерживание мембран в этиленгликоле, этаноле или изопропиловом спирте, которое приводит к расширению межцепных расстояний и увеличению размеров водных кластеров, что обеспечивает введение большего количества модификатора. В качестве модификаторов использовали полианилин, оксид кремния и галлуазит (табл. 1). Выбор модификаторов был обусловлен расширением областей применения перфторированных мембран. Использование полианилина обеспечивает

получение композитных мембран с уникальным набором структурных и транспортных характеристик и позволяет эффективно использовать их не только в электролизёрах, но и в электродиализаторах и топливных элементах. Для оценки влияния структуры мембраны на результат модифицирования было выполнено сравнение исследуемых характеристик между композитами с полианилином на перфторированной и полистирольной матрице. Выбор в качестве модификатора  $\text{SiO}_2$  обусловлен его способностью сохранять высокую электропроводность мембран даже в условиях пониженной влажности и повышенных температур, что важно для применения в ТЭ. Нанотрубки галлуазита являются распространенным природным модификатором, который интересен не только как гидрофильный компонент, но и как носитель каталитических добавок.

В работе использованы методики определения транспортных и структурных свойств исходных и модифицированных мембран, разработанные и аттестованные на кафедре физической химии Кубанского государственного университета (табл. 2). Электроосмотическая проницаемость определена объемным методом в двухкамерной ячейке с поляризующими хлоридсеребряными электродами в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты (табл. 2а). Оценка удельной электропроводности мембран выполнена на основании измерения сопротивления мембраны на переменном токе в ртутно-контактной ячейке (табл. 2б). Частота тока, обеспечивающая равенство мнимой составляющей импеданса измерительной ячейки нулю, подбиралась индивидуально для каждой мембраны и концентрации равновесного раствора. Кажущиеся числа переноса противоионов измерены потенциометрическим методом в двухкамерной ячейке в режиме постоянного прокачивания исследуемых растворов, когда концентрации по обе стороны мембраны отличаются в два раза (табл. 2в). Диффузионная проницаемость мембран найдена по скорости диффузии электролита из раствора в чистую воду (табл. 2г). Распределение воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор определено методом контактной эталонной порометрии (табл. 2д). Все эксперименты выполнены в изотермических условиях при 25 °С. Относительная ошибка измерений не превышала 5 %.

Таблица 2. Схематическое изображение экспериментальных ячеек

Схема ячейки	Уравнения для расчета	Условия эксперимента
<p>а)</p> 	$D_l = \frac{V^*}{S \cdot i \cdot \tau}; \quad t_w = \frac{D_l \cdot F}{18}$ <p><math>i</math> – плотность тока;  <math>F</math> – постоянная Фарадея;  <math>V^*</math> – объем переносимой ВОДЫ</p>	<p><math>i \neq 0</math>  <math>\Delta C = 0</math>  <math>\Delta p = 0</math></p>
<p>б)</p> 	$\kappa = \frac{l}{SR}$ <p><math>l</math> – толщина мембраны;  <math>S</math> – рабочая площадь мембраны;  <math>R</math> – сопротивление;</p>	<p>Частота переменного тока 50– 500 кГц</p>
<p>в)</p> 	$t_{+app} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\Delta E_{мб}}{\Delta E_{ид}} \right)$ <p><math>\Delta E_{мб}</math> – измеряемое значение ЭДС мембраны;  <math>\Delta E_{ид}</math> – мембранный потенциал идеально селективной мембраны</p>	<p><math>i = 0</math>  <math>\Delta C \neq 0</math>  <math>\Delta p = 0</math></p>
<p>г)</p> 	$P_m = \frac{lV}{SC} \frac{dC}{d\tau}$ <p><math>V</math> – объем камеры;  <math>C</math> – концентрация электролита; <math>\tau</math>, время;</p>	<p><math>i = 0</math>  <math>\Delta C \neq 0</math>  <math>\Delta p = 0</math></p>
<p>д)</p> 	$V_i = \frac{m_n - m_c}{m_c}$ <p><math>m_n</math> – масса набухшего образца;  <math>m_c</math> – масса сухого образца</p>	<p>Мембраны и эталоны находятся в капиллярном равновесии с водяным паром</p>

В третьей главе описаны разработанные способы модифицирования гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран полианилином. Результаты исследования показали, что матричный синтез полианилина на основе ионообменных мембран является многостадийным процессом, управляя которым можно получить как объёмно-, так и поверхностно-модифицированные образцы.

**Поверхностно-модифицированные композитные мембраны с градиентным распределением полианилина** были получены методом последовательной диффузии рабочих растворов через мембраны МФ-4СК, МК-40 или МА-41 в воду с использованием персульфата аммония в качестве окислителя, инициирующего полимеризацию анилина [патенты №2411070 RU, № 2612269 RU]. На поверхности мембраны формировался микроразмерный слой ПАН. Полученные композитные мембраны имеют анизотропное строение с градиентным распределением ПАН по толщине образца и характеризуются асимметрией транспортных свойств.

Для оптимизации процесса модифицирования был разработан **экспрессный синтез**: концентрации рабочих растворов были увеличены, время воздействия на мембрану уменьшено в 5 раз, что позволило получать композитные образцы с барьерным слоем полианилина на поверхности и градиентным распределением модификатора по толщине мембраны. На примере композитных мембран с градиентным распределением полианилина установлено влияние структуры мембраны на свойства получаемых композитов. Показано, что использование разных условий для получения композитных образцов МК-40/ПАН (табл. 3) не приводит к различиям в проводящих свойствах полученных материалов (рис. 1а).

Таблица 3. Исследуемые образцы и условия получения композитов на основе сульфокатионитовых мембран

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

В то же время условия синтеза полианилина в перфторированной сульфокатионитовой мембране оказывают сильное влияние на электропроводность полученных композитов. Модифицирование мембраны МФ-4СК более концентрированными рабочими растворами приводит к снижению электропроводности композитной мембраны МФ-4СК/ПАН более



чем на порядок (рис. 1б) по сравнению с исходной мембраной. Электропроводность композита МФ-4СК/ПАн, при изготовлении которого использовали менее концентрированный (в 5 раз) раствор окислителя полимеризации, выше на 60–70% по сравнению с композитом МФ-4СК/ПАн (образец 5). Использование разбавленных растворов реагентов и длительного времени синтеза приводит к образованию более протяженных и проводящих цепей полимера, чем при использовании концентрированных растворов окислителя полимеризации, который способствует образованию олигомеров полианилина и, как следствие, уменьшению его проводящей способности.

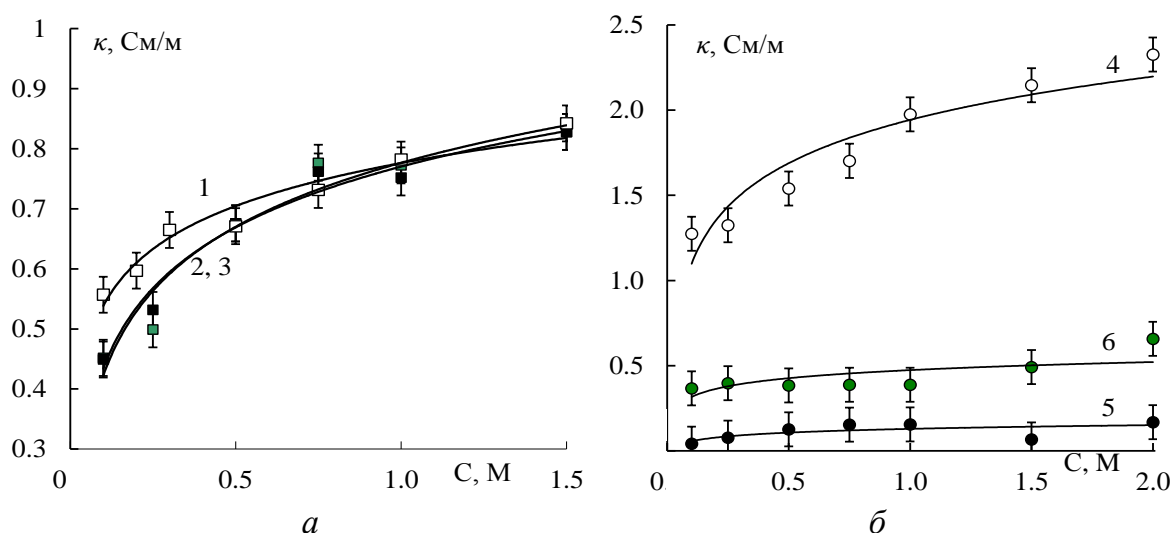


Рисунок 1 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворе хлорида натрия: 1 – МК-40; 2, 3 – МК-40/ПАн; 4 – МФ-4СК; 5, 6 – МФ-4СК/ПАн. Номер кривой соответствует номеру образца в табл. 3

Это позволило заключить, что разные эффекты в изменении электропроводности гомогенных и гетерогенных мембран обусловлены разной степенью неоднородности их структуры, что приводит к формированию различной морфологии слоя полианилина. Отсутствие влияния условий синтеза полианилина на электропроводность композитов на основе МК-40 свидетельствует о том, что гетерогенность мембраны является более существенным фактором, чем условия синтеза полианилина: концентрация мономера и окислителя, а также время контакта мембраны с рабочими растворами.

Для предотвращения прорастания полианилина сквозь мембрану предложен метод синтеза композитов МФ-4СК/ПАн с **контролируемой толщиной слоя полианилина** [патент № 2481885 RU]. Для этой цели применяли незаряженную плёнку Ф-4СФ (прекурсор мембраны МФ-4СК), с дальнейшим сульфированием слоя необходимой толщины и синтеза

полианилина в полученном слое мембраны. Показано, что с увеличением толщины слоя ПАН в мембране и диффузионная проницаемость и удельная электропроводность (рис. 2) уменьшаются на 30 % по сравнению с исходной мембраной при толщине слоя 40 мкм. Однако полученные композиты МФ-4СК/ПАН сохраняют электропроводность 2 – 3 См/м, что является одним из условий для применения в ТЭ. Таким образом, контролируя толщину модифицированного слоя, можно управлять потоком ионов через композитный образец.

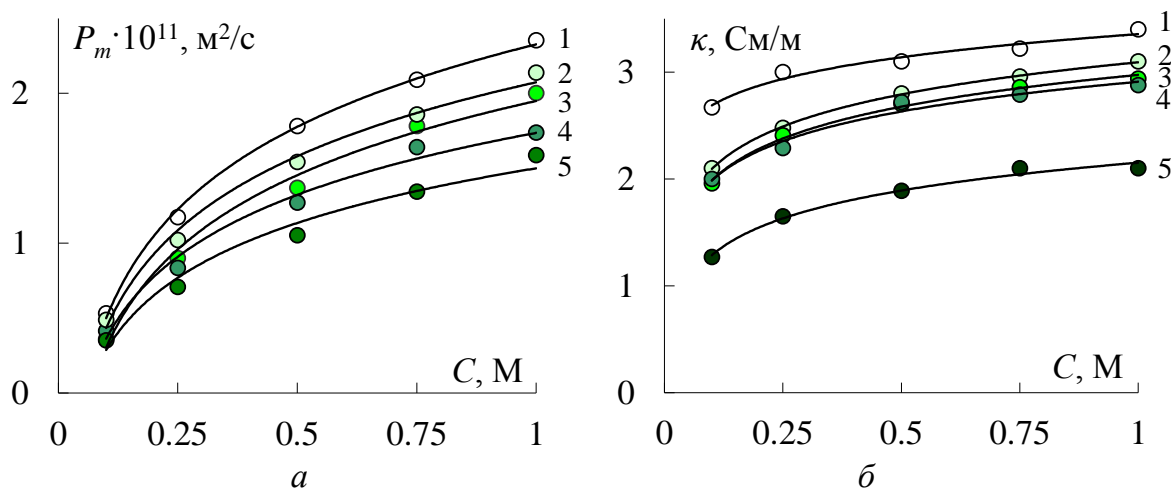


Рисунок 2 – Концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (а) и удельной электропроводности (б) исследуемых образцов в растворах HCl: 1 – МФ-4СК из Ф-4СФ и 2, 3, 4, 5 – МФ-4СК/ПАН после 10, 20, 30 и 40 мин. гидролиза соответственно

В данной работе найдены условия полимеризации анилина на инертной пленке Ф-4СФ (прекурсор мембраны МФ-4СК), в результате чего синтезирован композит Ф-4СФ/ПАН, который характеризуется высокой чувствительностью и обратимостью к изменению рН-среды [патент № 111775 RU; № 2483788 RU] (рис. 3)

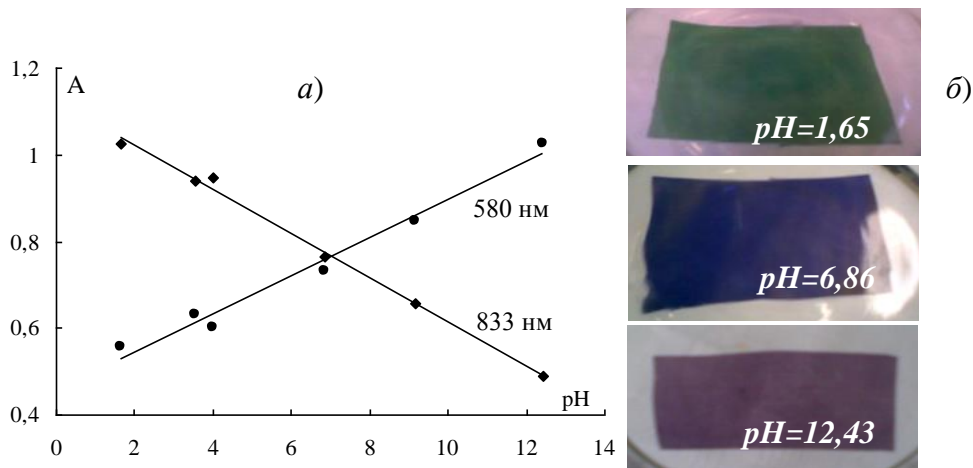


Рисунок 3 – Зависимость величины поглощения от рН среды (а) и фотографии (б) композита Ф-4СФ/ПАН

**Объемно-модифицированные мембраны МФ-4СК/ПАн** были получены путём выдерживания перфторированной мембраны в растворе мономера анилина, приготовленного на серной кислоте, а в качестве окислителя реакции полимеризации использовался раствор  $\text{FeCl}_3$ . Изучение поверхности и объема композитных образцов позволило заключить, что полианилин изменяет свою морфологию от нитевидных включений к глобулярным, или зернистым при увеличении времени синтеза от 5 часов до 30 суток. Изучение влияния полианилина, синтезированного в объеме мембраны МФ-4СК, на структуру исходной мембраны выполненное методом контактной эталонной порометрии показало, что если время полимеризации анилина в мембране не превышает 5 часов, то изменения в порометрических кривых незначительные, однако после 24 часов синтеза ПАн происходит снижение максимального влагосодержания на 8-15% по сравнению с исходной мембраной.

Для выявления влияния природы модификатора на электротранспортные свойства перфторированных мембран были исследованы образцы, модифицированные неорганическими компонентами. Модифицирование мембраны Нафион 115 (Dupont, США) гидратированным оксидом кремния проводили путем введения модификатора в матрицу готовой мембраны (метод *in situ*)<sup>1</sup>. Содержание модификатора составляло около 3%. Другой способ модифицирования перфторированной мембраны МФ-4СК оксидом кремния включал дополнительную термическую обработку при 100 °С на стадии синтеза. Исследование порометрических кривых исходных перфторированных мембран и модифицированных оксидом кремния в различных условиях показало увеличение общего влагосодержания на 30% в случае модифицирования гидратированным  $\text{SiO}_2$  и уменьшение этой характеристики на 20% в случае применения термической обработки на стадии синтеза.

Гибридные мембраны на основе МФ-4СК и нанотрубок галлуазита были получены методом полива из раствора полимера в диметилформамиде<sup>2</sup>. Количество галлуазита составляло 2%. Нанотрубки галлуазита были предварительно модифицированы наночастицами платины или железа. Анализ структурных характеристик исходной и модифицированных мембран показал, что после

---

<sup>1</sup> Модифицирование мембран Нафион 115 выполнено в ИОНХ им. Н.С. Курнакова.

<sup>2</sup> Мембраны изготовлены в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина

введения галлуазита, модифицированного железом и платиной, происходит уменьшение общего влагосодержания на 20 и 40 % соответственно.

Таким образом, было показано, что, используя одну и ту же полимерную матрицу, один и тот же модификатор, но применяя различные условия модифицирования можно получать композиты с разными структурными и транспортными свойствами для конкретных целевых применений.

В четвертой главе представлены результаты исследования *электроосмотических свойств и селективности мембран, модифицированных органическими и неорганическими компонентами*. Концентрационные зависимости чисел переноса воды имеют типичный характер для исходных мембран (рис. 4): для МК-40 плато в области разбавленных растворов, связанное с постоянным значением влагосодержания в этой области концентраций, а для МФ-4СК, влагоёмкость которых более чувствительна к концентрации раствора, монотонное уменьшение чисел переноса воды ( $t_w$ ). В разбавленном растворе NaCl для мембраны МК-40/ПАн наблюдается лишь незначительное снижение величины  $t_w$  на 10–15%. Модифицирование полианилином гомогенной мембраны МФ-4СК в тех же условиях, что и гетерогенной мембраны МК-40, приводит к более существенному снижению чисел переноса воды: уменьшение чисел переноса воды по сравнению с исходной мембраной примерно в два раза наблюдается во всем исследуемом диапазоне концентраций.

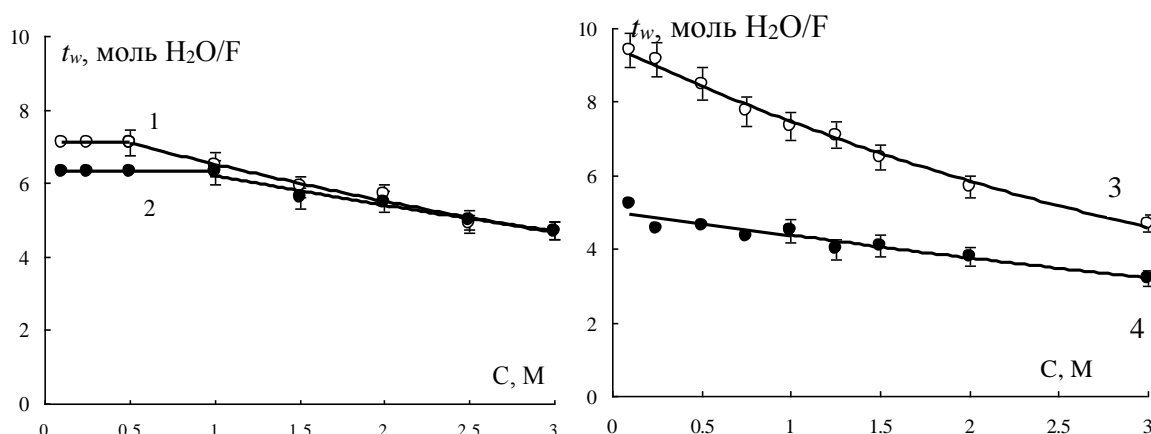


Рисунок 4 – Концентрационные зависимости чисел переноса воды в исследуемых мембранах в растворах NaCl: 1 – МК-40; 2 – МК-40/ПАн; 3 – МФ-4СК; 4 – МФ-4СК/ПАн

Различные эффекты в изменении электроосмотических характеристик композитов на основе мембран МК-40 и МФ-4СК, как и в случае электропроводности, связаны с разной степенью их неоднородности. По

данным эталонной контактной порометрии и изучению поверхности и срезов образцов с помощью оптической и электронной микроскопии было установлено различное место локализации полианилина: модифицирование гомогенной мембраны МФ-4СК приводит к формированию однородного сплошного слоя полианилина на поверхности мембраны, в то время как на мембране МК-40 наблюдается островной характер распределения ПАН. Полианилин образуется только на частицах ионообменной смолы, при этом микроразмерные структурные полости на стыке гелевых участков смолы и полиэтилена не перекрываются цепями полианилина, в результате чего сохраняется более высокая электроосмотическая проницаемость.

Для оценки влияния природы электролита на электроосмотическую проницаемость исходной мембраны МФ-4СК и композитного образца, поверхностно-модифицированного слоем ПАН, выполнены эксперименты в растворах хлоридов лития, натрия, калия, цезия и соляной кислоты (рис. 5). Показано, что во всем диапазоне исследуемых концентраций растворов электролитов наблюдается уменьшение электроосмотического переноса воды в модифицированной мембране по сравнению с исходной примерно в 2 раза. Это объясняется барьерным эффектом слоя ПАН к переносу воды через мембрану, в результате чего через композиты МФ-4СК/ПАН переносится вода только ближней гидратации. Таким образом, были определены числа ближней гидратации ионов из экспериментов по изучению электроосмотической проницаемости композитных мембран МФ-4СК/ПАН. Найденные числа гидратации имеют значения:  $7 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 3$  для ионов  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$  соответственно.

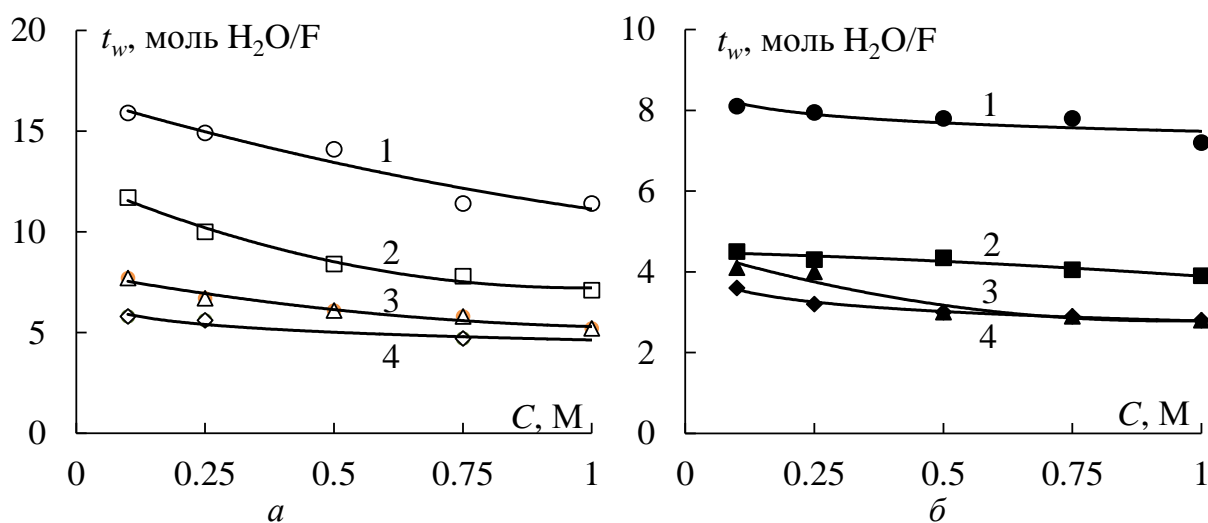


Рисунок 5 – Концентрационные зависимости чисел переноса воды мембраны МФ-4СК (а) и композита МФ-4СК/ПАН (б) в растворах электролитов различной природы: 1 –  $\text{LiCl}$ , 2 –  $\text{NaCl}$ , 3 –  $\text{CsCl}$ , 4 –  $\text{KCl}$

Объемное модифицирование перфторированной мембраны полианилином не приводит к такому существенному снижению электроосмотической проницаемости (рис. б), как поверхностное, что свидетельствует об определяющей роли слоя полианилина на поверхности мембраны. Особый интерес представляет исследование электроосмотической проницаемости композитных мембран в растворах кислоты, потому что применение нанокомпозитных мембран на перфторированной матрице в различных электрохимических системах связано с их высокой устойчивостью к работе в агрессивных средах (кислотах) и высокой селективностью к переносу протона. Исследование механизмов переноса протона, а также переноса воды с протоном является фундаментальным вопросом и привлекает внимание многих исследователей. Если бы перенос протона осуществлялся только по эстафетному механизму, то вода бы не переносилась вместе с протоном и в эксперименте по изучению электроосмотической проницаемости мембран объемным методом в растворе соляной кислоты не наблюдалось бы изменений объемов электролита в измерительных капиллярах.

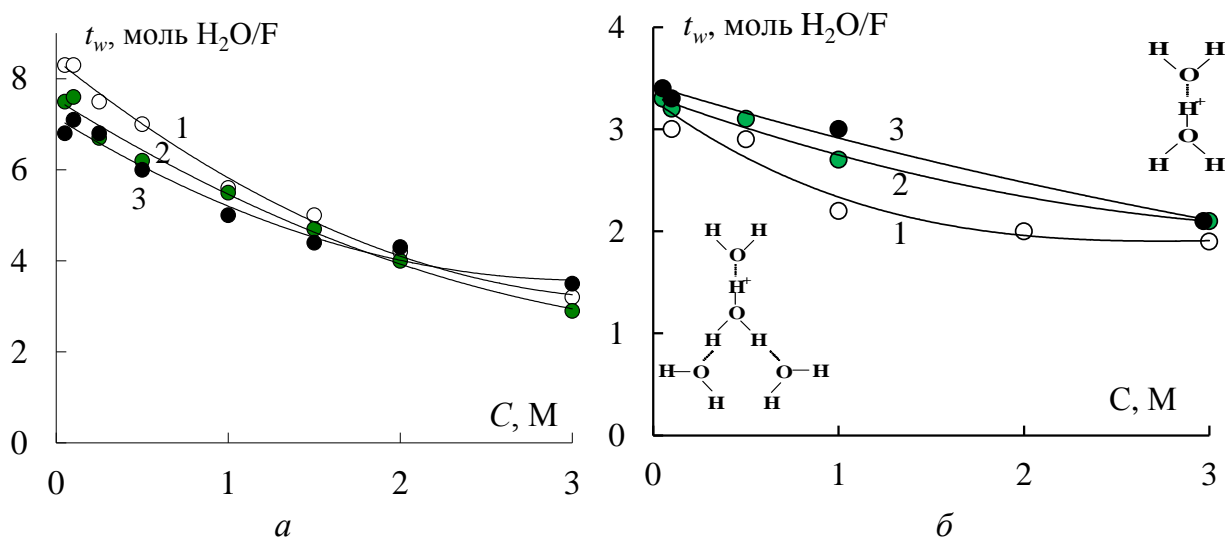


Рисунок 6 – Концентрационные зависимости чисел переноса воды в растворе NaCl (а) и HCl (б): 1 – МФ-4СК, 2, 3 – МФ-4СК/ПАн 5 ч. и 30 сут. синтеза соответственно

Из сравнения чисел переноса воды в растворах HCl и NaCl, следует, что  $t_w$  в растворах HCl в 2-3 раза ниже, чем в растворах NaCl независимо от мембраны и природы модификатора. Поскольку часть протонов в ионных проводниках движется по эстафетному механизму, то электротранспорт воды вместе с ним через мембрану в меньшей степени зависит от концентрации, чем в случае  $Na^+$ . Обобщая полученные в данной работе результаты по исследованию переноса

воды с протоном в мембранах различных структурных типов и модификаций, показано, что все значения чисел переноса воды в разбавленных растворах находятся в диапазоне 3 – 4 моль  $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$ , а в концентрированных растворах достигают 1 – 2 моль  $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$ . По физическому смыслу число переноса воды показывает число молекул воды, переносимое с одним противоионом. Таким образом, электроосмотические эксперименты подтверждают перенос протона по миграционному механизму в составе различных гидратных комплексов: в разбавленных растворах – ион Эйгена  $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ , в концентрированных – ион Цунделя  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ , а предельное значение соответствует электротранспорту комплекса гидроксония  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ . На основании определения доли переноса воды с протоном при наложении внешнего электрического поля от ее равновесного содержания – коэффициент Шпиглера ( $t_w/n_m$ ), был установлен вклад миграционного механизма переноса протона в общий перенос протона, который составляет 15–30%.

Электроосмотическая проницаемость существенно зависит от структурных особенностей ионообменных мембран. В данной работе установлена связь между объемом макропор, полученным из порометрической кривой методом эталонной контактной порометрии, и электроосмотическими свойствами модифицированных перфторированных мембран. На рис. 7 представлены результаты для исходных перфторированных мембран МФ-4СК и Нафион, имеющих близкие структурные и транспортные свойства, и модифицированных оксидом кремния в различных условиях<sup>3</sup>. Дополнительная термическая обработка мембраны МФ-4СК в процессе её модифицирования приводит к уменьшению суммарного объема пор, что сопровождается уменьшением чисел переноса воды практически в 2 раза. При модифицировании мембраны гидратированным оксидом кремния, который способствует увеличению максимального влагосодержания на 30 %, электропроводность Нафион/ $\text{SiO}_2$  увеличивается на 40%, а электроосмотическая проницаемость на 30-50% по сравнению с исходной мембраной. Это открывает возможность использовать порометрическую кривую для прогнозирования поведения модифицированных мембран в реальных условиях.

---

<sup>3</sup> Модифицирование мембран Нафион 115 выполнено Сафроновой Е.Ю. в ИОНХ им. Н.С. Курнакова, модифицирование мембраны МФ-4СК выполнено Протасовым К.В. в Кубанском государственном университете

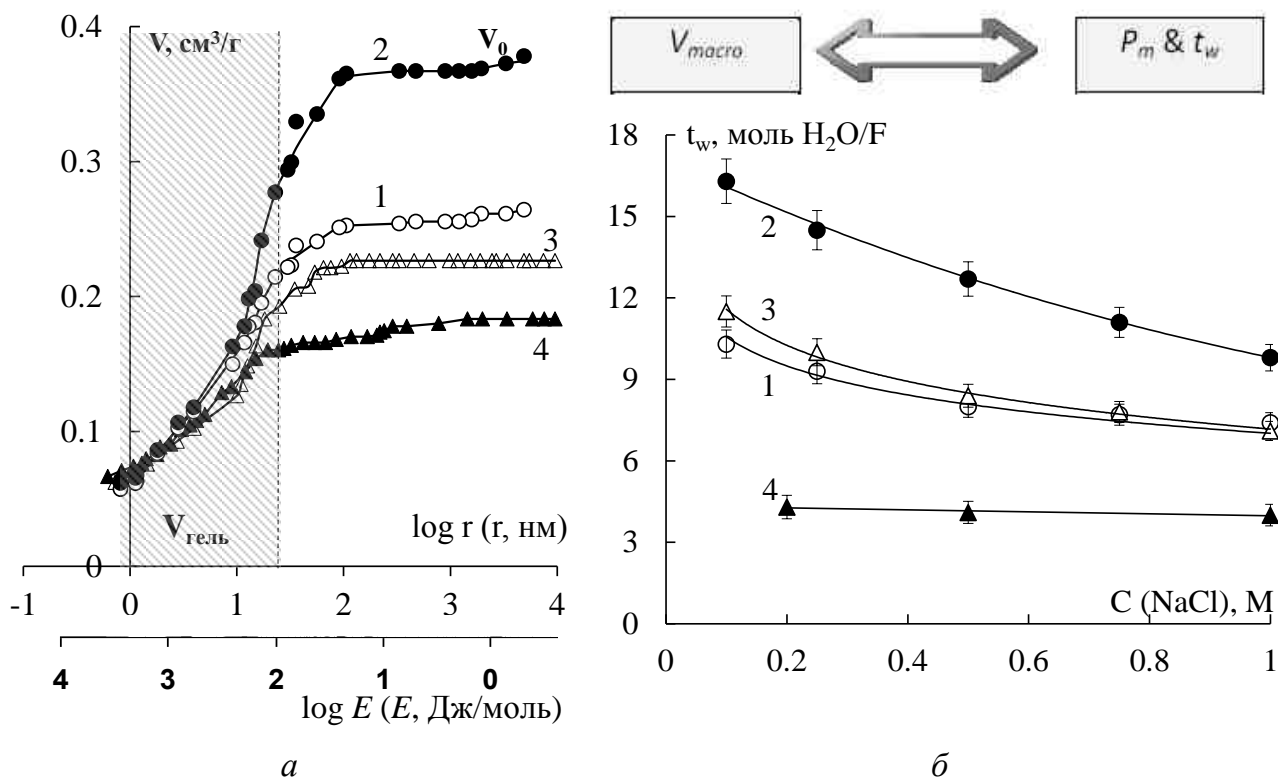


Рисунок 7 – Кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор (а) и концентрационные зависимости чисел переноса воды (б) в мембранах Нафион (1), Нафион/SiO<sub>2</sub> (2), МФ-4СК (3), МФ-4СК/SiO<sub>2</sub> (4)

### **Оценка селективности композитных сульфокатионитовых мембран**

Электроосмотическая проницаемость оказывает существенное влияние на селективность ионообменных мембран, которая является одной из важнейших характеристик, определяющих эффективность процессов электромембранного разделения и концентрирования. Для количественной характеристики селективности используют числа переноса ионов в мембране, которые, как и в классической электрохимии, представляют собой долю тока, переносимого ионами данного сорта в условиях отсутствия градиента концентрации, и поэтому называются электромиграционными или «истинными». Экспериментальное определение истинных чисел переноса сопряжено со значительными экспериментальными трудностями. В связи с этим для их оценки применяют различные теоретические подходы, открывающие возможность расчета чисел переноса ионов в ионообменных мембранах на основании таких свойств как электропроводность, диффузионная и электроосмотическая проницаемость (рис 8). Наиболее известным является расчет истинных чисел переноса противоиона из экспериментальных значений чисел переноса воды ( $t_w$ ) и кажущихся чисел переноса противоионов ( $t_{+app}$ ) с использованием уравнения Скачарда.



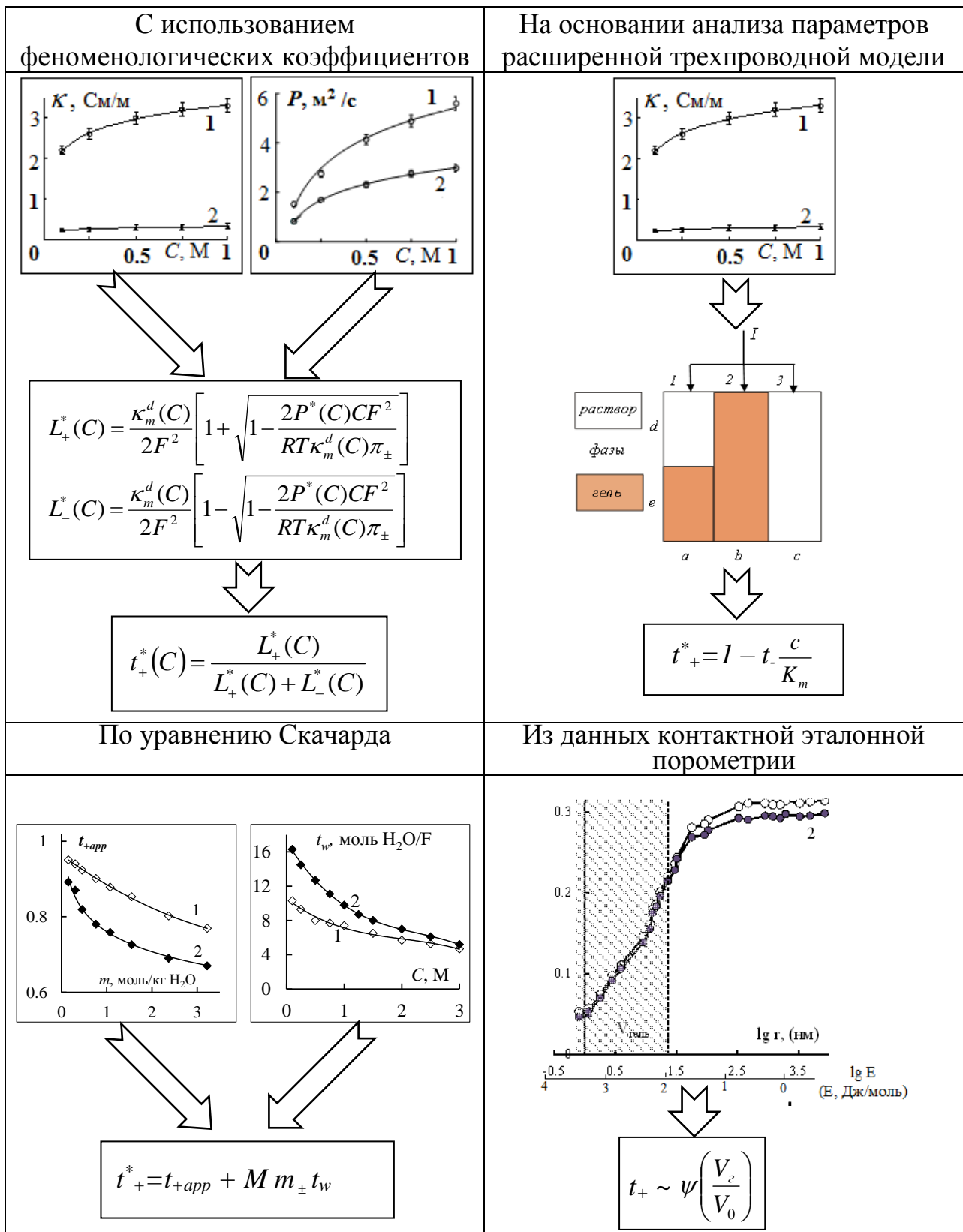


Рисунок 8 – Схематическое изображение способов оценки селективности ионообменных мембран

Другой подход устанавливает связь между истинным числом переноса противоиона  $t_+^*(C)$  и феноменологическими коэффициентами противоионов  $L_+^*(C)$  и коионов  $L_-^*(C)$ , которые рассчитываются на основе концентрационных

зависимостей электропроводности и диффузионной проницаемости ионообменных мембран. Возможность теоретической оценки чисел переноса ионов открывает также применение расширенной трехпроводной модели электропроводности ионообменных материалов. Этот подход основан на предположении, что перенос коионов, снижающий селективность мембраны, может осуществляться только по каналу, заполненному равновесным раствором (параметр  $c$ ). Оценить селективность мембраны можно также с помощью порометрической кривой, используя представления о существовании свободной и связанной воды в структуре мембраны. Критерием ионной селективности мембраны в данном случае является доля гелевых пор в общем объеме пор мембраны ( $V_{\text{гель}}/V_0$ ). Данный способ не позволяет рассчитать значения истинных чисел переноса ионов, однако может быть использован для качественной оценки влияния модифицирования на селективность мембраны.

В данной работе все описанные подходы впервые применялись для оценки селективности модифицированных мембран. Хорошее совпадение истинных чисел переноса модифицированных мембран, рассчитанных с помощью феноменологических коэффициентов противо- и коионов, по уравнению Скачарда и с помощью параметров расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменников, подтверждает возможность применения любого из этих методов для оценки селективности гибридных и композитных мембран. Анализируя влияние природы модификатора на селективность ионообменных мембран, было показано что более существенное снижение селективности перфторированной мембраны происходит при ее модифицировании гидратированным оксидом кремния. Это может быть связано с расширением структуры перфторированной мембраны при введении модификатора в исходную полимерную матрицу (метод *in situ*).

**В пятой главе** выполнено сравнительное исследование *равновесных и динамических гидратных характеристик композитных мембран в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты*. В качестве равновесных гидратных характеристик мембран в данной работе изучали влагосодержание, удельную влагоёмкость мембраны, влагоёмкость гелевой фазы и гидратную структуру ассоциата фиксированный ион–противоион, эффективные числа гидратации фиксированного иона и противоиона. В качестве динамических – электроосмотическую проницаемость, числа переноса воды, динамические числа гидратации противоиона и коиона, коэффициент

Шпиглера ( $t_w/n_m$ ), который характеризует долю воды, перенесенную в электрическом поле, от равновесного ее содержания. Состояние воды в мембране, зависящее от локальных электрических полей, создаваемых ионами и элементами полимерной матрицы, существенно влияет на весь комплекс транспортных свойств. Поэтому установление корреляции между гидратными характеристиками, морфологией и транспортными свойствами ионообменных мембран является фундаментальной задачей и имеет большое практическое значение. Особенно важным является изучение структуры ион-дипольного ассоциата фиксированный ион – противоион в модифицированных мембранах. Для установления влияния природы электролита и модифицирования полианилином перфторированной мембраны на её гидратные характеристики были экспериментально получены концентрационные зависимости влагосодержания ( $W$ ) МФ-4СК и МФ-4СК/ПАН (экспресс-синтез) в растворах LiCl, NaCl, KCl и CsCl и рассчитана их удельная влагоемкость ( $n_m$ ) (рис. 9):

$$n_m = \frac{W}{M_w \cdot Q} \quad (1)$$

где  $M_w$  – молярная масса воды;  $Q$  – обменная ёмкость мембраны. Показано, что общее влагосодержание мембран, как и их удельная влагоемкость, уменьшаются с уменьшением числа гидратации иона в растворе в ряду  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ . Это сопровождается уменьшением чисел переноса воды в этом же ряду (рис. 5).

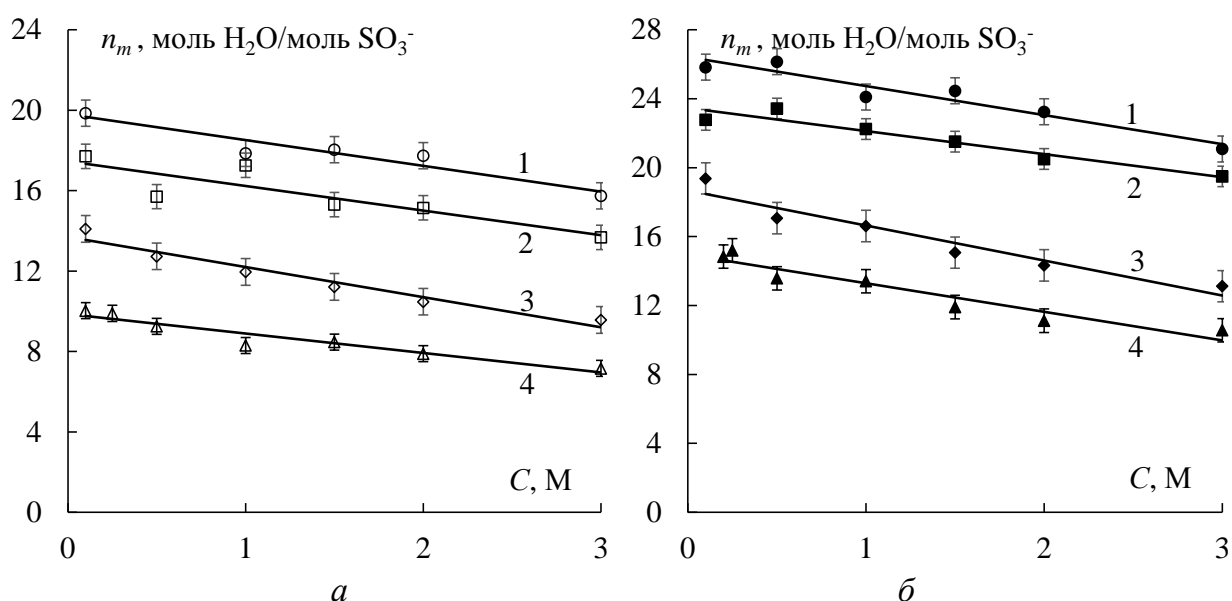


Рисунок 9 – Концентрационные зависимости удельной влагоемкости мембраны МФ-4СК (а) и композита МФ-4СК/ПАН (б) в растворах электролитов: 1 – LiCl, 2 – NaCl, 3 – KCl, 4 – CsCl

Полученные концентрационные зависимости удельной влагоемкости мембран (рис. 9) и чисел переноса воды (рис. 5) были использованы для расчета коэффициента Шпиглера  $t_w/n_m$  (рисунок 10). Определение доли воды, перенесённой в электрическом поле, от равновесного её содержания, является важной характеристикой, так как позволяет оценить эффективность применения мембранных материалов в процессах электродиализного концентрирования растворов электролитов. Из представленных данных видно, что для мембраны в растворе LiCl наблюдается наибольшая доля воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля. Это связано с тем, что в представленном ряду ионов щелочных металлов литий является самым электроотрицательным и имеет самое большое число гидратации, поэтому структурирует и вовлекает в движение окружающую его воду в большем объеме, чем ионы натрия и калия. Однако, следует отметить, что доля воды, переносимая с ионом цезия от равновесного ее содержания, близка к этой характеристике для иона лития и не согласуется с равновесными характеристиками для исследуемого ряда ионов. Это объясняется тем, что ион цезия является достаточно крупным по сравнению с другими ионами щелочных металлов и для него наблюдается эффект «прокачивания» воды при наложении электрического поля.

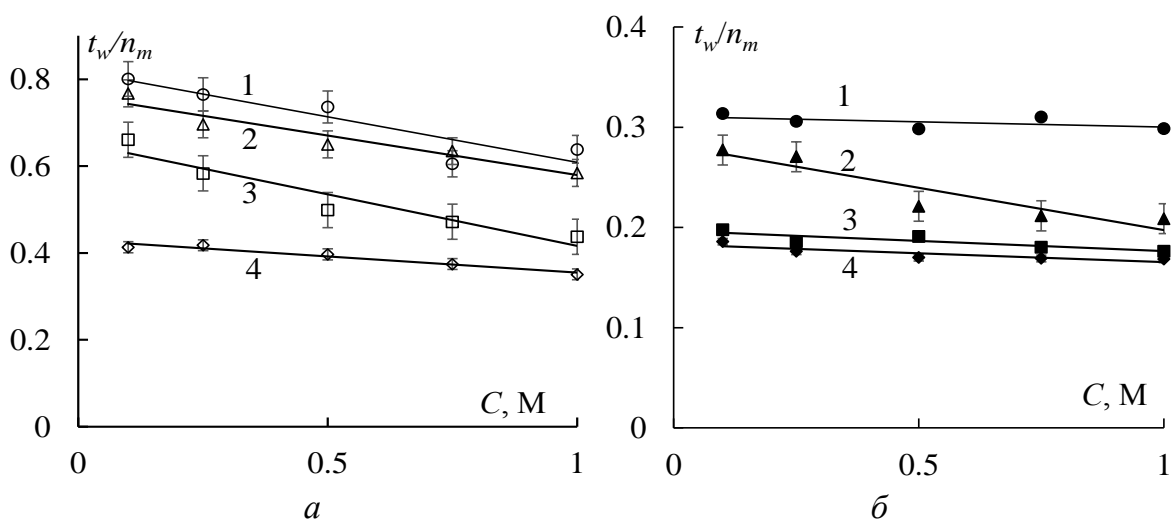


Рисунок 10 – Концентрационные зависимости доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля от ее равновесного содержания в мембране МФ-4СК (а), МФ-4СК/ПАН (б) в растворах электролитов: 1 – LiCl, 2 – CsCl, 3 – NaCl, 4 – KCl

Введение цепей полианилина в матрицу гомогенной перфторированной мембраны МФ-4СК приводит к уменьшению доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля более чем на 50 % по сравнению с исходной мембраной во всех исследуемых растворах электролитов. Это связано

с тем, что в композите МФ-4СК/ПАН площадь внутренней удельной поверхности, рассчитанной из данных эталонной контактной порометрии, уменьшается, следовательно, движение ионов и воды в структуре модифицированной мембраны затруднено. Подобные оценки коэффициента Шпиглера выполнены так же и для мембран, модифицированных галлуазитом и оксидом кремния и установлено, что введение в перфторированную мембрану модификатора любой природы независимо от условий синтеза приводит к уменьшению доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля. Наибольшего снижения удалось достигнуть для мембран, поверхностно-модифицированных полианилином, как в растворах хлоридов щелочных металлов, так и в растворе соляной кислоты. Следовательно, эти модификации мембран наиболее перспективны для применения в процессах электродиализного концентрирования растворов электролитов.

Для оценки распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион в модифицированных мембранах развит модельный подход для описания электроосмотических свойств ионообменных мембран как двухфазных систем. Разделение структурных элементов набухшей мембраны на две псевдофазы (геля и межгелевого раствора) проводится по механизму проводимости и позволяет в первом приближении допустить, что общий поток воды через мембрану аддитивно складывается из потоков воды, переносимых через составляющие её фазы:

$$t_w = \frac{\bar{j}_i}{(1-A)} \cdot \frac{\left[ W - (1-f) \frac{\rho_w}{\rho_m} \right]}{QM_w} + (1-\bar{j}_i)(t_+ - Bt_-)h_+ , \quad (2)$$

где  $A$  – параметр, равный отношению числа гидратации фиксированного иона ( $\bar{h}_-$ ) к противоиону ( $\bar{h}_+$ ) в гелевой фазе сульфокатионитовой мембраны.;  $B = \frac{h_-}{h_+}$

– параметр, равный отношению чисел гидратации ионов  $Cl^-$  и противоиона в растворе, контактирующем с мембраной;  $t_+$ ,  $t_-$  – числа переноса ионов в растворе;  $\rho_m$  и  $\rho_w$  – плотность мембраны и воды соответственно;  $(1-f)$  – объемная доля раствора в набухшей мембране;  $j_i$  – доля тока, протекающего через фазу геля. Параметры  $f$  и  $j_i$  рассчитываются с помощью расширенной трехпроводной модели.

В первое слагаемое уравнения (2), характеризующее перенос воды через фазу геля, входят физико-химические характеристики мембраны, которые можно объединить в параметр  $\bar{n}$ , имеющий смысл гидратной емкости гелевой фазы:

$$\bar{n} = \frac{\left[ W - (1-f) \frac{\rho_w}{\rho_m} \right]}{QM_w}. \quad (3)$$

Представление экспериментальных результатов в координатах  $t_w - \bar{n}$  позволяет найти из углового наклона параметр  $A$ . Значения чисел гидратации фиксированного иона  $\bar{h}_-$  и противоиона  $\bar{h}_+$  были определены из сопоставления параметра  $A$  и величины гидратной емкости гелевой фазы  $\bar{n}$ . Гидратная емкость гелевой фазы равна сумме эффективных чисел гидратации фиксированного иона и противоиона:

$$\bar{n} = \bar{h}_{SO_3^-} + \bar{h}_+. \quad (4)$$

Из представленных результатов (табл. 4) видно, что в ряду ионов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Cs^+$  происходит уменьшение количества молекул воды, входящих в гидратные оболочки фиксированных ионов и противоионов в мембране МФ-4СК, что согласуется с данными о числах гидратации ионов в соответствующих растворах электролитов. Было установлено, что применение модельного подхода для описания электроосмотической проницаемости мембран позволяет определить числа ближней гидратации ионов в перфторированной мембране МФ-4СК, которые для  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Cs^+$  составляют 5, 4, 3, 2 соответственно.

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

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

Расчет чисел гидратации сульфогруппы мембран Нафион и Нафион/SiO<sub>2</sub> и противоионов  $H^+$  и  $Na^+$  аналогичным способом показал, что модифицирование мембраны Нафион гидратированным оксидом кремния приводит к формированию более симметричного гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион, как в растворах HCl, так и NaCl (табл. 5). Полученные результаты согласуются с данными ЯМР, в соответствии с которыми число гидратации сульфогруппы находится в диапазоне от 1 до 3.

Таблица 5 – Равновесные гидратные характеристики гелевой фазы мембраны в 0.1 М NaCl и HCl

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

В шестой главе представлено *модельное описание электроосмотической проницаемости и электропроводности* ионообменных мембран с применением *ячеечной модели* на основе уравнений термодинамики неравновесных процессов. Ранее была показана эффективность применения ячейчной модели для расчета гидродинамической проницаемости сложнопористых мембран. В данной работе ячейчная модель<sup>4</sup> была впервые использована для расчета удельной электропроводности и электроосмотической проницаемости перфторированных ионообменных мембран. Ионообменные мембраны моделировались как упорядоченный массив заряженных микропористых шаров, погруженных в жидкие сферические оболочки – ячейки. На основе термодинамики необратимых процессов (подход Онзагера) была поставлена и решена краевая задача для системы уравнений Стокса, Бринкмана, Нернста-Планка-Пуассона, описывающих поток бинарного электролита через единичную ячейку радиуса  $b$ , в центре которой находится пористая сферическая частица радиуса  $a$ , имеющая постоянную плотность фиксированного пространственного заряда (обменную емкость). Значение  $b$  выбиралось таким образом, чтобы отношение объема частиц к объему ячейки равнялось объемной доле гелевой фазы. Результаты решения краевой задачи были применены для расчета электропроводности и электроосмотической проницаемости заряженной мембраны в зависимости от доли твердой проводящей фазы (или влагосодержания), геометрических и физико-химических характеристик зерна ионита и концентрации раствора бинарного электролита. Разработанная теория была применена к характеристике исходной катионообменной мембраны МФ-4СК и модифицированной нанотрубками галлуазита, функционализированными

<sup>4</sup> Модель разработана д.-ром физ.-мат. наук, проф. А.Н. Филипповым, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

наночастицами Pt или Fe. Используя процедуру минимизации отклонения теоретических кривых от экспериментальных данных, из ячеечной модели были определены физико-химические параметры мембраны. В частности, коэффициент диффузии протона внутри пор мембраны МФ-4СК с галлуазитом и платиной оказался равным  $D_{m+}=150$  мкм<sup>2</sup>/с, и макроскопическая пористость – 10.2%, которая согласуется с пористостью 12%, независимо найденной методом эталонной контактной порометрии. Результаты расчетов, показанные на рис. 11, подтверждают хорошее согласие между теоретическими кривыми и экспериментальными данными (символы).

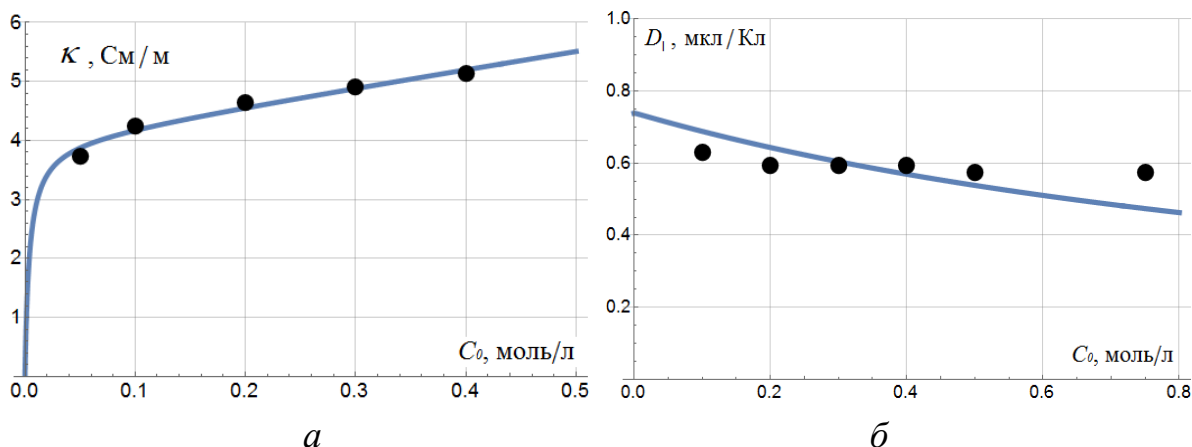


Рисунок 11 – Концентрационные зависимости электропроводности  $L_{22}$  (а) и электроосмотической проницаемости  $D_1$  (б) мембраны МФ-4СК, модифицированной нанотрубками галлуазита и Pt в растворе HCl

Аналогичным образом был проведен расчет электроосмотической проницаемости сульфокатионитовой перфторированной мембраны в различных электролитах и показано хорошее совпадение рассчитанных кривых и экспериментальных данных. Таким образом, ячеечная модель ионообменной мембраны была успешно верифицирована на собственных экспериментальных данных.

В седьмой главе описано применение модифицированных полианилином мембран в процессе электродиализного концентрирования растворов электролитов. Для повышения эффективности ЭДК были использованы мембраны, модифицированные полианилином МФ-4СК/ПАН (№6 табл. 3), обладающие низкой электроосмотической проницаемостью для снижения объема воды, попадающей в камеры концентрирования в составе гидратных оболочек противоионов, и низкой осмотической проницаемостью для снижения переноса свободной воды. Эксперимент был выполнен в процессе электродиализного концентрирования растворов NaCl в широком



диапазоне концентраций (0,2 – 3 моль/дм<sup>3</sup>) и плотностей тока (1 – 13 А/дм<sup>2</sup>). При этом в аппарате находилось три камеры концентрирования, что позволяло одновременно выполнить сравнительный анализ массообменных характеристик трех различных мембранных пар в одинаковых условиях эксперимента. В исследуемых мембранных парах в качестве анионообменных мембран использовали промышленные мембраны МА-40, поэтому все изменения в концентрации и других массообменных характеристиках связаны с различиями в свойствах катионообменных мембран. Анализ полученных токовых зависимостей (рис. 12) показал, что при использовании композитных мембран МФ-4СК/ПАН в процессе электродиализа солевых растворов концентрация раствора NaCl увеличивается в 2 раза по сравнению с использованием исходной мембраны МФ-4СК и на 20% по сравнению с МК-40.

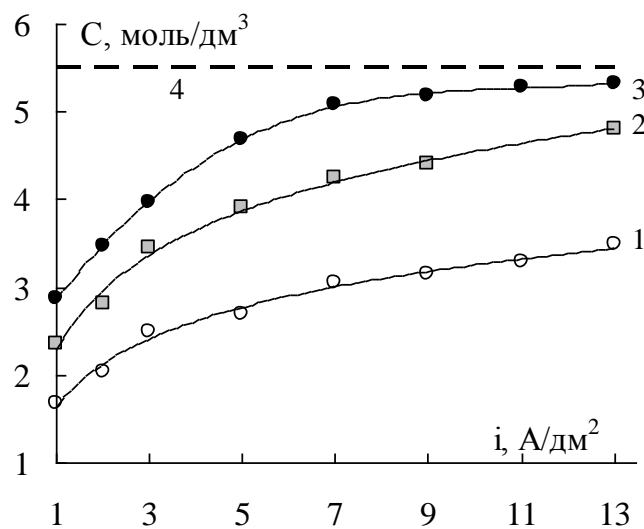


Рисунок 12 – Зависимость концентрации раствора NaCl в камере концентрирования от плотности тока: 1 – МФ-4СК; 2 – МК-40; 3 – МФ-4СК/ПАН; 4 – предельная растворимость NaCl

Экспериментально полученные зависимости концентрации NaCl в КК от плотности тока (рис. 12) были использованы для расчета транспортных характеристик мембранных пар МФ-4СК//МА-40 и МФ-4СК/ПАН//МА-40 по модели предельного электродиализного концентрирования. Уравнения модели позволили рассчитать суммарные потоки электролита ( $j_s$ ) и воды ( $j_w$ ) в камеры концентрирования:

$$j_s = -P_s (C_b - C_d) + \eta \frac{i}{F}, \quad (5)$$

$$j_w = P_w (C_b - C_d) + t_w \frac{i}{F}, \quad (6)$$

где  $P_s = P_s^a + P_s^k$ ,  $P_w = P_w^a + P_w^k$  – диффузионная и осмотическая проницаемость мембранной пары соответственно;  $t_w$  – число переноса воды,  $\eta$  – выход по току,

$C_b$  и  $C_d$  – концентрация электролита соответственно в камерах концентрирования и обессоливания. Для определения механизма снижения переноса воды при использовании модифицированной мембраны МФ-4СК/ПАН были рассчитаны транспортные характеристики исследуемых мембранных пар путем линеаризации выражений (5) и (6) после деления их правой и левой части на  $\Delta C$ :

$$\frac{j_s}{\Delta C} = -P_s + \frac{\eta}{F} \frac{i}{\Delta C}, \quad (7)$$

$$\frac{j_w}{\Delta C} = P_w + \frac{t_w}{F} \frac{i}{\Delta C}. \quad (8)$$

Обработывая с помощью метода наименьших квадратов экспериментальные данные в координатах  $\frac{j_s}{\Delta C} - \frac{i}{\Delta C}$  и  $\frac{j_w}{\Delta C} - \frac{i}{\Delta C}$ , были определены транспортные характеристики мембранных пар: значения выхода по току ( $\eta$ ), осмотической проницаемости ( $P_w$ ) и чисел переноса воды ( $t_w$ ) (табл. 6). Из данных таблицы 6 видно, что модифицирование мембраны МФ-4СК полианилином приводит к значительному снижению переноса воды по основным механизмам электроосмотического переноса воды с ионами  $\text{Na}^+$  и осмотического переноса свободной воды, которые лимитируют концентрацию раствора в камере концентрирования. Таким образом, применение композитных мембран МФ-4СК/ПАН для процесса предельного электродиализного концентрирования растворов электролитов является предпочтительным по сравнению с мембранами МФ-4СК и МК-40, так как позволяет существенно улучшить одну из основных характеристик процесса – солесодержание концентрата.

Таблица 6. Транспортные характеристики мембранных пар, рассчитанные по модели из экспериментов по концентрированию растворов хлорида натрия

Мембранная пара	$C$ , моль/дм <sup>3</sup>	$\eta$ , %	$t_w$ , моль $\text{H}_2\text{O}/F$	$P_w * 10^5$ , м/с
МФ-4СК//МА-40	0,2	67±3	12,2±0,8	1,7±0,3
	1	83±6	9,9±1,1	1,6±0,4
	3	54±9	6,4±1,3	0,6±0,6
МФ-4СК/ПАН// МА-40	0,2	68±3	5,8±0,5	0,5±0,3
	1	82±6	6,7±0,7	0,4±0,3
	3	67±9	5,8±1,1	0,2±0,3

Приведенные в табл. 6 транспортные характеристики мембран были использованы для теоретического расчета концентрации рассола  $\text{NaCl}$ , выраженной в мольных долях ( $N_s$ ), по уравнению (9).

$$N_s = \frac{j_s}{j_s + j_w} = \frac{-P_s (c_b - c_d) + \eta \left( \frac{i}{F} \right)}{(P_w - P_s)(c_b - c_d) + (t_w + \eta) \frac{i}{F}}, \quad (9)$$

С целью выяснения вкладов каждого из выше указанных механизмов переноса ионов и воды через мембранные пары расчеты были выполнены как с учетом всех механизмов переноса, так и последовательно без учета диффузии ( $P_s = 0$ ), осмоса ( $P_w = 0$ ) и электроосмоса ( $t_w = 0$ ) (рис. 13). Сопоставление расчетных кривых с экспериментальными результатами показывает, что определяющее значение в процессе электродиализного концентрирования NaCl имеют вклады электроосмотического и осмотического переноса воды, тогда как влияние диффузионной составляющей потока соли пренебрежимо мало.

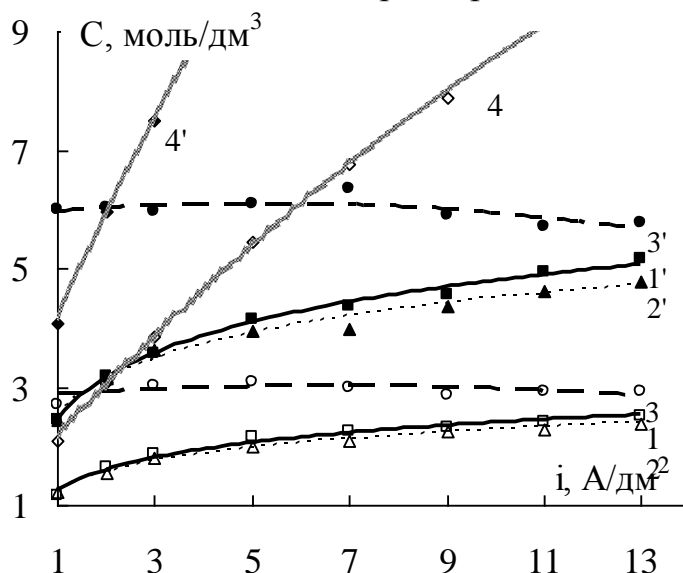


Рисунок 13 – Зависимости концентрации раствора от плотности тока для 0,2 М исходного NaCl: 1, 1' – экспериментальные данные; 2, 2' – расчет без учета обратной диффузии ( $P = 0$ ); 3, 3' – расчет без учета осмотического переноса воды ( $P_w = 0$ ); 4, 4' – расчет без учета электроосмотического переноса воды ( $t_w = 0$ ) для мембранных пар МФ-4СК//МА-40 и МФ-4СК//ПАн//МА-40 соответственно

Для определения теоретической оценки вкладов осмотического и электроосмотического переносов воды в общий перенос воды через индивидуальную композитную мембрану был разработан методологический подход на основании экспериментов в электроосмотической ячейке. Общий поток воды определялся объемным методом в двухкамерной ячейке (табл. 2а) при одновременном действии электрического и концентрационных полей. Осмотический поток  $j_w$  (ОС) определялся в той же ячейке в условиях действия только градиента концентрации: разница концентраций по разные стороны мембраны отличалась в 10 раз. Электроосмотический поток  $j_w$  (ЕО)

рассчитывался из полученных экспериментальных данных общего и осмотического потоков. Полученные данные для исходной мембраны МФ-4СК представлены на рисунке 14. Показано, что общий поток воды через катионообменную мембрану МФ-4СК в растворах NaCl не изменяется с увеличением градиента концентраций (от 1/0.1 до 3/0.3), однако вклад осмотического и электроосмотического потоков в общий водный перенос изменился. Показано, что увеличение градиента концентрации от 0,45 до 2,7 М приводит к увеличению осмотического потока воды на 60 %, при этом уменьшается вклад электроосмотического потока в общий поток воды. После модифицирования мембраны МФ-4СК полианилином общий поток воды снижается в 2,5 раза (рис. 15).

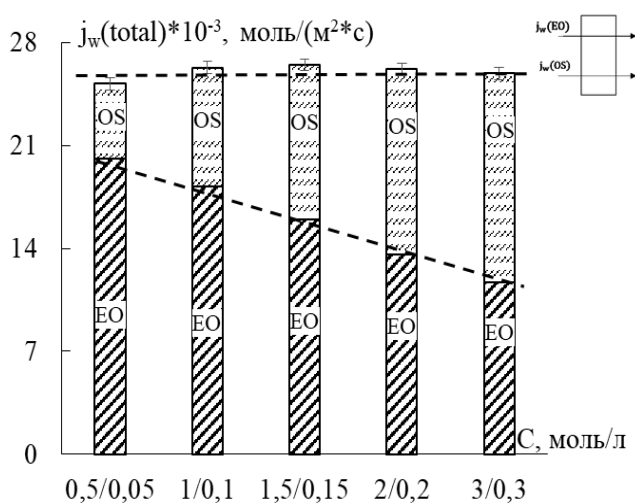


Рисунок 14 – Общий поток воды через мембрану МФ-4СК в растворах NaCl при разнице концентраций в 10 раз: OS и EO – вклады осмотического и электроосмотического механизмов переноса воды соответственно

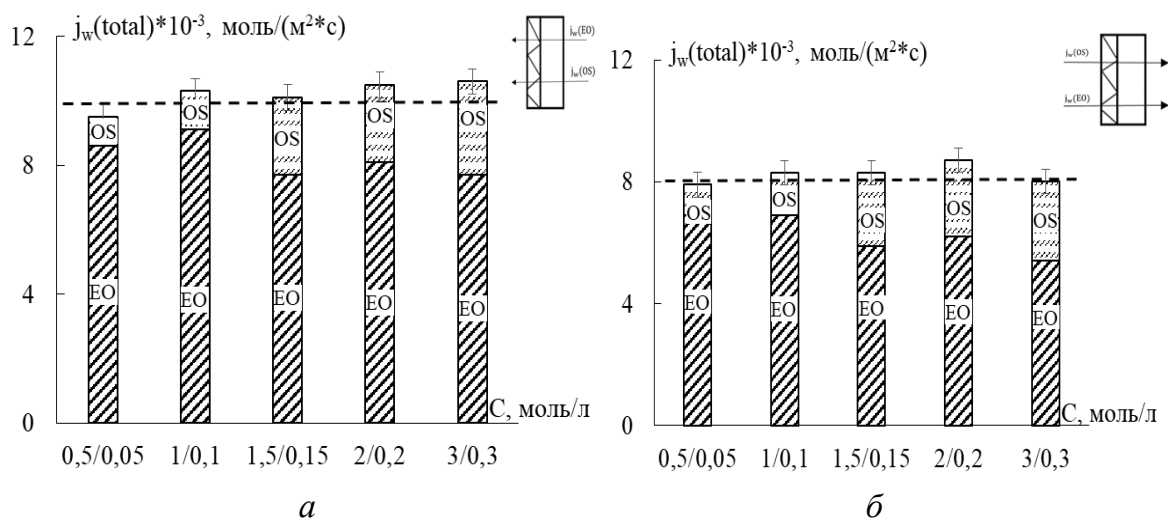


Рисунок 15 – Общий поток воды через мембрану МФ-4СК/ПАН в растворах NaCl при ориентации мембраны немодифицированной (а) и модифицированной (б) стороной к потокам воды. OS и EO – вклады осмотического и электроосмотического механизмов переноса воды соответственно

Установлено, что вклад осмотического потока воды при этом снижается более существенно: в 5-6 раз по сравнению с исходной мембраной, в то время как электроосмотический перенос уменьшается только в 1,5 раза. Показано, что ориентация мембраны модифицированной или немодифицированной полианилином стороной к потоку воды также влияет на объем воды, переносимой через мембрану. Если потоки воды направлены в камеру концентрирования с модифицированной стороны, то общий поток воды меньше на 20 %, чем при ориентации мембраны немодифицированной стороной к потоку воды. Таким образом, показано, что полученные поверхностно-модифицированные композитные мембраны МФ-4СК/ПАн перспективны для применения в электродиализаторах-концентраторах и даны объяснения повышения концентрации в КК в таких процессах.

## **ВЫВОДЫ**

1. Разработаны и защищены патентами РФ методы управляемого модифицирования коммерческих гетерогенных и гомогенных мембран полианилином для получения материалов с комплексом улучшенных транспортных характеристик: электроосмотической и диффузионной проницаемостью, электропроводностью и селективностью. Исследование мембран, модифицированных полианилином, галлуазитом и оксидом кремния, показало, что мембраны, модифицированные слоем полианилина или оксидом кремния с дополнительной термической обработкой, целесообразно использовать в процессах электродиализного концентрирования, в то время как модифицирование фиксированным слоем полианилина, галлуазитом или гидратированным оксидом кремния позволяет получать материалы, перспективные для применения в низкотемпературных топливных элементах.

2. На основании экспериментального исследования комплекса электротранспортных свойств исходных и модифицированных полианилином мембран в широкой области концентраций растворов NaCl впервые показано, что модифицирование гетерогенных катионо- и анионообменных мембран не приводит к существенным изменениям их электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости, в то время как поверхностное модифицирование гомогенных перфторированных мембран вызывает резкое снижение электротранспортных свойств в результате барьерного эффекта слоя полианилина, который приводит к переносу воды только в составе первичной гидратной оболочки ионов.

3. Из экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости ионообменных мембран в растворах кислот выявлен механизм переноса воды с протоном и определён вклад эстафетного и миграционного переноса протона в составе гидрониевых структур. Показано, что вклад миграционного переноса протона составляет от 15 до 30% как в исходных, так и в модифицированных мембранах независимо от природы модификатора.

4. Разработан комплексный подход к оценке селективности модифицированных ионообменных мембран на основе экспериментальных данных по электропроводности, электроосмотической и диффузионной проницаемости, кажущихся чисел переноса ионов, а также порометрической кривой. Показано хорошее совпадение истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах, рассчитанных с помощью феноменологических коэффициентов противоионов, по уравнению Скачарда и с помощью параметров расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменников, что подтверждает возможность применения любого из этих методов для оценки селективности гибридных и композитных мембран.

5. Решена проблема определения чисел ближней гидратации противоионов в ионообменных мембранах на основании экспериментально полученных концентрационных зависимостей электроосмотической проницаемости и влагосодержания с применением модельного подхода к ионообменной мембране как двухфазной системе. Охарактеризовано распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион в мембране в различных растворах электролитов и найдены числа ближней гидратации противоионов  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$  в мембране МФ-4СК, которые уменьшаются в этом ряду.

6. Впервые проведена верификация новой ячеечной модели для определения электроосмотической проницаемости и электропроводности исходных и модифицированных ионообменных мембран, доказана ее адекватность, методами оптимизации найдены геометрические и физико-химические параметры модели и показано хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных значений транспортных характеристик.

7. На основании изучения равновесных и динамических гидратных характеристик ионообменных мембран рассчитан коэффициент Шпиглера, который характеризует долю воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от её общего содержания в мембране. Показано, что

введение в перфторированную матрицу модификатора любой природы приводит к уменьшению этого коэффициента. Наибольшего снижения удалось достигнуть для мембран, поверхностно-модифицированных полианилином, как в растворах хлоридов щелочных металлов, так и соляной кислоты, что свидетельствует о перспективности применения этих материалов в процессах электродиализного концентрирования растворов электролитов.

8. Разработан методологический подход для экспериментального определения вкладов осмотического и электроосмотического переноса воды в общий перенос воды через мембрану при наложении внешнего электрического поля. Установлено влияние модифицирования мембраны МФ-4СК слоем полианилина на соотношение потоков воды по двум механизмам: электроосмотический перенос воды уменьшается в 1,5-2 раза, а осмотический поток воды снижается в 5-6 раз по сравнению с исходной мембраной. Таким образом, полученные композиты перспективны для эффективного применения в электродиализном концентрировании именно из-за снижения потока свободной воды, а перенос воды из камеры обессоливания в камеру концентрирования остается только в составе первичной гидратной оболочке иона.

9. Доказана эффективность применения поверхностно-модифицированных композитов МФ-4СК/ПАН, обладающих низкой электроосмотической, осмотической и диффузионной проницаемостью, в электродиализаторах-концентраторах. Показано, что при использовании поверхностно-модифицированных композитных мембран МФ-4СК/ПАН в процессе электродиализа солевых растворов концентрация раствора NaCl увеличивается в 2 раза по сравнению с использованием исходной мембраны МФ-4СК и на 20% по сравнению с традиционно используемой мембраной МК-40.

### **Наиболее значимые публикации по теме диссертации:**

#### **Статьи:**

1. *D.A. Petrova, A.N. Filippov, N.A. Kononenko, S.A. Shkirskaya, M.O. Timchenko, E.V. Ivanov, V.A. Vinokurov, Yu.M. Lvov* Perfluorinated hybrid membranes modified by metal decorated clay nanotubes // *Journal of Membrane Science*. 2019. V. 582. P. 172–181.
2. *Melnikov S.S., Shkirskaya S.A.* Transport properties of bilayer and multilayer surface-modified ion-exchange membranes // *Journal of Membrane Science*. 2019. V. 582. P. 117272-1 – 117272-13
3. *Филиппов А.Н., Шкирская С.А.* Верификация ячеечной (гетерогенной) модели ионообменной мембраны и ее сравнение с гомогенной моделью // *Коллоидный журнал*. 2019. Т. 81, № 5. С. 650–659. (*Filippov A.N., Shkirskaya S.A.* // *Colloid Journal*. 2019. V. 81. №5. P. 289–296)

4. Ничка В.С., Мареев С.А., Порожский М.В., Шкирская С.А., Сафронова Е.Ю., Письменная Н.Д., Никоненко В.В. Модифицированная микрогетерогенная модель для описания электропроводности мембран в разбавленных растворах электролитов // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 3. С. 222–232. (Nichka V.S., Mareev S.A., Porozhnyy M.V., Shkirskaya S.A., Safronova E.Yu., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. №3. P. 190–199)
5. Кононенко Н.А., Лоза Н.В., Андреева М.А., Шкирская С.А., Даммак Л. Влияние электрического поля при химическом синтезе полианилина на поверхности гетерогенных сульфокатионитовых мембран на их структуру и свойства // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 4. С. 266–276. (Kononenko N.A., Loza N.V., Andreeva M.A., Shkirskaya S.A., Dammak L. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. №4. P. 229–237)
6. Филиппов А.Н., Шкирская С.А. Апробация ячеечной модели катионообменной мембраны на 1 : 1 электролитах // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 5. С. 325–333. (Filippov A.N., Shkirskaya S.A. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. №5. P. 278–285.)
7. Volkovich Yu.M., Rychagov A.Yu., Mikhailin A.A., Kardash M.M., Kononenko N.A., Ainetdinov D.V., Shkirskaya S.A., Sosenkin V.E. Capacitive deionization of water using mosaic membrane // Desalination. 2018. V. 426. P. 1–10.
8. Филиппов А.Н., Шкирская С.А. О влиянии перепада электрического потенциала на диффузионную проницаемость ионообменной мембраны // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. №4. С. 254–260. (Filippov A.N., Shkirskaya S.A. // Petroleum Chemistry. 2018. V. 58. №9. P. 254–260.)
9. Шкирская С.А., Сенчихин И.Н., Кононенко Н.А., Ролдугин В.И. Влияние полианилина на стабильность электротранспортных характеристик и термодимические свойства сульфокатионитовых мембран с разной природой полимерной матрицы // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 1. С. 89–96. (Shkirskaya S.A., Senchikhin I.N., Kononenko N.A., Roldugin V.I. // Russian Journal of Electrochemistry. 2017. V. 53. №1. P. 78–85.)
10. Назырова Е.В., Шкирская С.А., Кононенко Н.А., Демина О.А. Влияние модификации мембраны Нафион 115 гидратированным оксидом кремния на ее селективность и протонную проводимость // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 3. С. 262–267. (Nazyrova E.V., Shkirskaya S.A., Kononenko N.A., Dyomina O.A. // Petroleum Chemistry. 2016. V. 56. №10. P. 937–941.)
11. Демина О.А., Шкирская С.А., Кононенко Н.А., Назырова Е.В. Оценка селективности композитных ионообменных мембран с использованием расширенной трехпроводной модели проводимости // Электрохимия 2016, Т. 52, №. 4, С. 291–298. (Demina O.A., Shkirskaya S.A., Kononenko N.A., Nazyrova E.V. // Russian Journal of Electrochemistry, 2016. V. 52. № 4. P. 291–298.)
12. Шкирская С.А., Назырова Е.В., Кононенко Н.А., Демина О.А. Влияние эффектов гидратации в перфторированных мембранах на их селективность // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. №. 5. С. 711 – 718.
13. Kononenko N.A., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Falina I.V., Khanukaeva D.Yu. Influence of conditions of polyaniline synthesis in perfluorinated membrane on electrotransport properties and surface morphology of composites // Journal of Solid State Electrochemistry. 2015. V. 19. P. 2623–2631.
14. Shkirskaya S., Kolechko M., Kononenko N. Sensor properties of materials based on fluoride polymer F-4SF films modified by polyaniline // Current Applied Physics. 2015. V.15. P. 1587–1592.



15. *Filippov A., Afonin D., Kononenko N., Shkirskaya S.* Characterization of Perfluorinated Cation-Exchange Membranes MF-4SC Surface Modified with Halloysite Nanotubes // AIP Conf. Proc. 2015. P. 030004-1–030004-9.
16. *Филиппов А.Н., Афонин Д.С., Кононенко Н.А., Шкирская С.А.* Транспортные свойства гибридных перфторированных мембран МФ-4СК, объемно модифицированных нанотрубками галлуазита // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 6. С. 867–873.
17. *Колечко М.В., Филиппов А.Н., Шкирская С.А., Тимофеев С.В., Березина Н.П.* Синтез и диффузионная проницаемость композитных мембран МФ-4СК/полианилин с регулируемой толщиной модифицированного слоя // Коллоидный журнал. 2013. Т. 75, № 3. С. 319–326 (*M. V. Kolechko, A. N. Filippov, S. A. Shkirskaya, S. V. Timofeev, N. P. Berezina* // Colloid Journal. 2013. V. 75. №3. P. 289–296.)
18. *Колечко М.В., Гнусин Н.П., Березина Н.П., Шкирская С.А., Тимофеев С.В.* Протонная селективность композитных мембран МФ-4СК/полианилин по результатам измерений проводящих и диффузионных свойств // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2012. №3. С. 35 – 40.
19. *Березина Н.П., Шкирская С.А., Колечко М.В., Попова О.В., Сенчихин И.Н., Ролдугин В.И.* Барьерные эффекты слоя полианилина в поверхностно-модифицированных мембранах МФ-4СК/полианилин // Электрохимия. 2011. Т.47. № 9. С. 1066-1077. (*Berezina N.P., Shkirskaya S.A., Kolechko M.V., Popova O.V., Senchikhin I.N., Roldugin, V.I.* // Russian Journal of Electrochemistry. 2011. V. 47. №9. P. 995-1005)
20. *Колечко М.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Тимофеев С.В.* Свойства композитных материалов на основе перфторированных функциональных полимеров и полианилина // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 5. С. 663-672.
21. *Berezina N., Falina I., Sytcheva A., Shkirskaya S., Timofeyev S.* New generation of nanocomposite materials based on perfluorinated membranes and polyaniline: Intercalation phenomena, morphology and transport properties // Desalination and Water Treatment 2010. V.14. P. 246–251.
22. *Н.П. Березина, Н.А. Кононенко, А.Н. Филиппов, С.А. Шкирская, И.В. Фалина, А.А.-Р. Сычева* Электротранспортные свойства, морфология и модельное описание мембран МФ-4СК, поверхностно модифицированных полианилином // Электрохимия 2010. Т. 46. №5. С. 515-524 (*Berezina N.P., Kononenko N.A., Filippov A.N., Shkirskaya S.A., Falina I.V., Sycheva A.A.-R.* // Russian Journal of Electrochemistry. 2010. V. 46. №5. P. 485-493)
23. *К.В. Протасов, С.А. Шкирская, Н.П. Березина, В.И. Заболоцкий* Применение композитных сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином, для электродиализного концентрирования солевых растворов // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 10. С. 1209–1218. (*K.V. Protasov, S.A. Shkirskaya, N.P. Berezina, V.I. Zabolotskii* // Russian Journal of Electrochemistry. 2010. V. 46. № 10. P. 1131–1140.)
24. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.-R., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Hegman N., Pungor A.* Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: electrotransport phenomena and morphology // Electrochimica Acta. 2009. V.54. P. 2342-2352.
25. *Березина Н.П., Шкирская С.А., Сычёва А.А.-Р., Криштопа М.В.* Электротранспорт воды с протоном в нанокompозитных мембранах МФ-4СК/ПАН // Коллоидный журнал. 2008. Т.70. №4. С.437-446 (*Berezina, N.P., Shkirskaya, S.A., Sycheva, A.A.-R., Krishtopa, M.V.* // Colloid Journal. 2008. V. 70. № 4. P. 397-406)
26. *Березина Н.П., Шкирская С.А., Сычёва А.А.-Р., Криштопа М.В., Тимофеев С.В.* Исследование электроосмотических свойств композитных мембран на основе МФ-

- 4СК и полианилина // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып.4 С. 544-547
27. Лоза Н.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Березина Н.П. Поляризационные характеристики ионообменных мембран МФ-4СК в зависимости от метода их модифицирования // Электрохимия. 2006. Т.42. №8. С. 907-915. (Loza N.V., Kononenko N.A., Shkirskaya S.A., Berezina N.P. // Russian Journal of Electrochemistry. 2006. V.42. №8. P. 815-822.)
28. Кононенко Н.А., Березина Н.П., Шкирская С.А. Электрокинетические явления в сульфокатионитовых мембранах с ионами тетраалкиламмония // Коллоидный журнал. 2005. Т.67. №4. С.485-493. (Kononenko N.A., Berezina N.P., Shkirskaya S.A. // Colloid Journal. 2005. V.67. №4. P. 437-444.)

#### Патенты

1. Пат. 2411070 РФ, МПК В01Д 71/60. Композиционная ионообменная мембрана / С. А.Шкирская, А. А.-Р. Сычёва, Н. П. Березина, С. В. Тимофеев, М. В. Криштопа; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО КубГУ. – № 2009131427/05; заявл. 18.08.2009; опубл. 10.02.2011, Бюл. № 4.
2. Пат. 111775 РФ, МПК В01Д 71/60, G01N 27/333, В82В 1/00, В01Д 71/00. Многослойная композитная мембрана / Н.П. Березина, С.А. Шкирская, М.В. Колечко, С.В. Тимофеев; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО КубГУ. – № 2011117672/05; заявл. 03.05.2011; опубл. 27.12.2011, Бюл. № 36.
3. Пат. 2483788 РФ, МПК В01Д 71/60, В82В 3/00. Способ получения многослойной композитной мембраны / Н.П. Березина, С.А. Шкирская, М.В. Колечко, С.В. Тимофеев; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО КубГУ. – № 2011117676/05; заявл. 03.05.2011; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 16.
4. Пат. 2481885 РФ, МПК В01Д 71/60. Способ получения композитной мембраны с фиксированной толщиной слоя полианилина / Н. П. Березина, С. А. Шкирская, М. В. Колечко, С. В. Тимофеев; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО КубГУ. – № 2012113799/04; заявл. 06.03.2012; опубл. 20.05.2013, Бюл. № 14.
5. Пат. 2612269 РФ, МПК В01Д 71/60. Способ получения композитной анионообменной мембраны / С. А. Шкирская, Н. А. Кононенко, Н. В. Лоза, И. В. Фалина; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО КубГУ. – №2015150444/05; заявл. 24.11.2015; опубл. 03.03.2017, Бюл. № 7.
6. Пат. 167106 РФ, МПК Н01М 4/94. Гибридная протон-проводящая мембрана для топливного элемента / Фалина И.В., Попова Д.С., Кононенко Н.А., Шкирская С.А. заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО КубГУ. – №2016131120/07; заявл. 27.07.2016; опубл. 05.12.2016, Бюл. № 35.

#### **Учебное пособие с грифом УМО, включающее научные результаты работы:**

Мембранная электрохимия: учебное пособие / Н.А. Кононенко, О.А. Демина, Н.В. Лоза, И.В. Фалина, С.А. Шкирская. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2017. – 290 с.

*Автор выражает искреннюю благодарность канд. хим. наук, ведущему научному сотруднику О.А. Деминой, а также д.-ру физ.-мат. наук, профессору А.Н. Филиппову за постоянное внимание к настоящей работе.*