

## ВЛИЯНИЕ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МК-40 МОДИФИКАЦИИ ПЕРФТОРСУЛЬФОПОЛИМЕРОМ И ОКСИДОМ ЦЕРИЯ

© 2020 г. П. А. Юрова<sup>a, b</sup>, И. А. Стенина<sup>a, c, \*</sup>, А. Б. Ярославцев<sup>a, b, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,  
базовая кафедра неорганической химии и материаловедения  
ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

<sup>c</sup>Кубанский государственный университет  
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

\*e-mail: irina\_stenina@mail.ru

\*\*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 01.11.2019 г.

После доработки 30.11.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

Получены композиционные материалы на основе гетерогенных мембран МК-40, модифицированных тонким слоем гомогенной перфторсульфокатионитовой мембраны МФ-4СК, допированной 2 и 5% оксида церия. Изучены транспортные свойства полученных мембран в разных ионных формах. Показано, что проводимость ионных форм мембран возрастает в ряду  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{H}^+$ . При этом во всех формах, кроме литиевой, наибольшей проводимостью характеризуется мембрана, содержащая 2% оксида церия. При модификации наблюдается заметный рост селективности полученных мембран, выражающийся в понижении чисел переноса анионов (с 0.006 для исходной мембраны до 0.002 мембраны, содержащей 5% оксида церия). Также отмечено повышение селективности переноса нитрат-ионов по отношению к хлорид-ионам.

**Ключевые слова:** катионообменные гетерогенные мембраны, перфторированные мембраны, поверхностная модификация, оксид церия, ионная проводимость, коэффициенты диффузии, селективность

DOI: 10.31857/S0424857020060158

### ВВЕДЕНИЕ

Мембраны и мембранные технологии широко используются в различных областях деятельности человека, в частности в процессах водоочистки, обратного электродиализа, микробных топливных элементах, проточных батареях и пр. [1–3]. При этом сфера их применения расширяется с каждым годом. Наиболее распространено применение мембранных технологий, в первую очередь, метода электродиализа в процессах обессоливания воды (водоочистки). Ионообменные мембраны, используемые в этом процессе, должны характеризоваться высокой скоростью катионного транспорта и селективностью [3, 4]. В то же время свойства большинства коммерческих мембран далеки от оптимальных.

Наиболее распространенным методом улучшения свойств промышленных мембран является получение композиционного материала типа

“органика–неорганика” [5, 6]. Однако поскольку для многих транспортных процессов одним из определяющих факторов оказывается ионный перенос через поверхность мембраны, наиболее перспективной представляется модификация лишь приповерхностных слоев [7]. Действительно, профилирование поверхности гетерогенных мембран МК-40 позволило почти в 8 раз увеличить поток фенилаланина через мембрану, что обусловлено не только ростом площади поверхности, доступной для массопереноса, но и улучшением гидродинамики [8]. Наиболее часто используемым в последние годы способом модификации поверхности мембран является нанесение на нее слоя другого полимера, например с меньшим размером пор [9] и/или другими функциональными группами, в том числе другого знака заряда [10–13]. При этом чередование слоев полимеров, обладающих катионо- и анионообменными

свойствами, позволяет значительно улучшить селективность мембран и устойчивость к фаулингу (загрязнению поверхности мембран, приводящему к сокращению продолжительности их работы) [14–16]. Определенные преимущества может также дать введение наночастиц лишь в приповерхностные слои мембраны [17], а также использование для поверхностной модификации композитов “органика–неорганика” [18].

Ранее, при исследовании катионообменных мембран на основе МК-40, модифицированных оксидом церия, было показано, что внедрение последнего несмотря на уменьшение влагосодержания и ионной проводимости мембран приводит к заметному росту их селективности, выражающемуся в понижении чисел переноса анионов [19].

На основании вышеизложенного представляется интерес провести исследование транспортных свойств композиционных мембранных материалов на основе гетерогенных мембран МК-40, модифицированных тонким слоем перфторсульфополимера, содержащего оксид церия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для модификации использовали гетерогенные катионообменные мембраны МК-40 (ООО ОХК “Щекиноазот”), в которых полимерная основа и инертная составляющая представлены сульфированным полистиролом, сшитым дивинилбензолом, и полиэтиленом соответственно.

Оксид церия получали гидролизом 0.2 М раствора церий-аммоний нитрата  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  водным раствором аммиака до достижения pH 9. Смесь оставляли при интенсивном перемешивании на 2 ч. Полученный осадок центрифугировали, промывали водой и сушили на воздухе при 80°C в течение 8 ч. Далее полученный порошок перетирали в агатовой ступке, добавляли изопропанол и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин для разрушения агломератов частиц. После ультразвуковой обработки оксид повторно сушили. По данным рентгенофазового анализа размер частиц оксида церия, оцененный на основании уширения линий рентгенограмм (область когерентного рассеяния), составляет 2–3 нм.

Для приготовления модифицирующего раствора расчетное количество оксида церия диспергировали в изопропиловом спирте с помощью ультразвука в течение 15 мин. Затем добавляли такое количество 10.2 мас. % раствора гомогенной перфторсульфокатионитовой мембраны МФ-4СК в изопропаноле, чтобы толщина полученного слоя составляла 100 мкм. Количество оксида церия составляло 0, 2 и 5 мас. % по отношению к сухой мембране МФ-4СК. Далее смесь перемешивали в течение 1 ч и наносили на мембраны МК-40,

предварительно обработанные шлифовальной бумагой Р400 (3 М, размер зерна 28–40 мкм) для удаления поверхностного слоя полиэтилена и выдержанные в изопропиловом спирте в течение 4 ч для удаления остатков мономеров. Полученные образцы мембран сушили в течение 1 сут при комнатной температуре, а затем по 1 ч при температурах 50, 60 и 70°C. После сушки модифицированные мембраны кондиционировали сначала в насыщенном растворе NaCl, который затем последовательно разбавляли до достижения концентрации раствора 0.2 М. Образцы модифицированных мембран в зависимости от содержания оксида церия далее по тексту обозначены как МК-МФ, МК-МФ-2Ce, МК-МФ-5Ce. Для перевода мембран в протонную форму их выдерживали в 5%-ном растворе HCl с последующим промыванием водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Для перевода мембран в литиевую, натриевую и калиевую формы образцы мембран выдерживали в 0.1 М растворе хлорида соответствующего металла в течение 1 сут, периодически меняя раствор.

Определение влагосодержания мембран проводили на термовесах Netzsch TG 209 F1 в алюминиевых тиглях в диапазоне температур 25–200°C. Для определения ионообменной емкости (ИОЕ) протонных форм образцов использовали метод прямого титрования [20]. Величины ИОЕ приведены из расчета на 1 г набухшего образца мембраны. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2200 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ). Для оценки размера частиц (области когерентного рассеяния) на основании уширения линий рентгенограмм использовали формулу Дебая–Шеррера (стандарт –  $\text{LaV}_6$ ).

Исследование проводимости полученных материалов в деионизованной воде в интервале температур 25–100°C проводили с помощью измерителя импеданса Elins Z1500 в диапазоне частот  $10\text{--}2 \times 10^6$  Гц в потенциостатическом режиме с амплитудой синусоидального сигнала 100 мВ. В качестве электродов использовали графитовую бумагу. Величину ионной проводимости при каждой температуре находили экстраполяцией годографа импеданса на ось активных сопротивлений.

Исследование взаимной диффузии и диффузионной проницаемости проводили в двухкамерной ячейке, разделенной мембраной. При этом использовали следующие системы растворов: 0.1 М MCl/0.1 М HCl (M = Li, Na, K), 0.1 М NaCl/H<sub>2</sub>O, 0.1 М HCl/H<sub>2</sub>O, а также 0.1 М NaNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Измерение концентраций растворов солей и величины pH проводили с помощью кондуктометра Эконикс-Эксперт-002 и pH-милливольтметра Эконикс-Эксперт-001 соответственно.

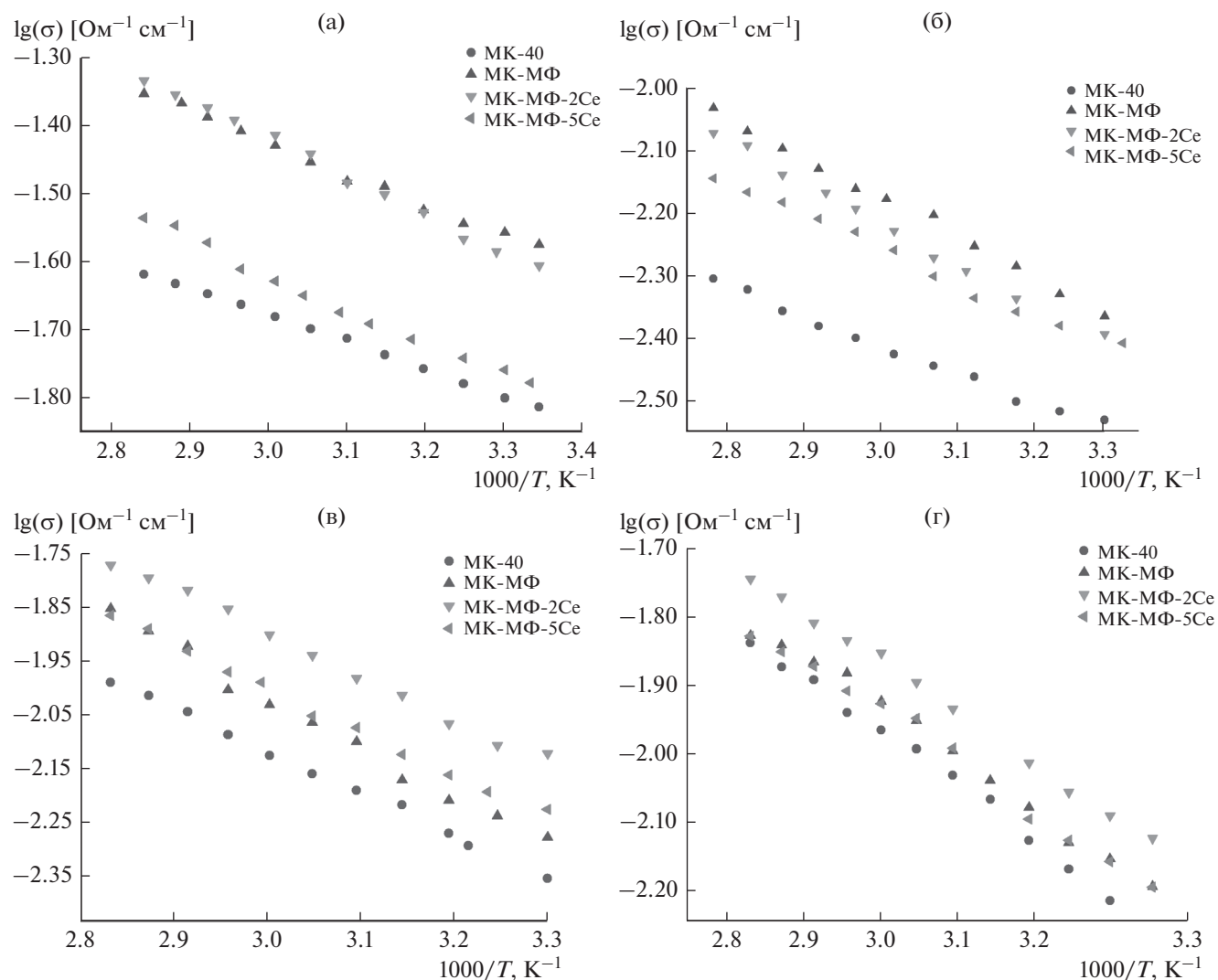


Рис. 1. Проводимость композиционных мембран в различных ионных формах:  $\text{H}^+$  (а),  $\text{Li}^+$  (б),  $\text{Na}^+$  (в),  $\text{K}^+$  (г).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При модификации поверхности гетерогенных мембран МК-40 слоем перфторсульфополимера МФ-4СК, содержащим частицы оксида церия, влагосодержание всех гибридных мембран снижается (табл. 1). Падение влагосодержания происходит как за счет меньшего содержания воды в модифицирующем слое по сравнению с исходной мембраной (влагосодержание мембран МФ-4СК не превышает 16–18%), так и в результате вытеснения части воды из пор мембраны при введении допанта (оксида церия). При этом нанесение слоя МФ-4СК на поверхность мембран МК-40 приводит к повышению ИОЕ, в то время как введение  $\text{CeO}_2$ , напротив, снижает ее, что обусловлено связыванием части функциональных групп перфторсульфополимера оксидом церия. Причем этот эффект тем ярче выражен, чем больше содержание оксида. Аналогичные тенденции наблюда-

лись ранее для композиционных материалов на основе как гетерогенных, так и гомогенных мембран, и различных оксидных материалов [19, 21].

Нанесение слоя МФ-4СК на поверхность мембраны МК-40 приводит к росту проводимости полученных образцов во всех ионных формах, причем для протонной и литиевой форм это увеличение наиболее выражено (рис. 1). Проводимость модифицированной мембраны определяется проводимостью исходного материала и модифицирующего слоя (перфторсульфополимера МФ-4СК). Проводимость последнего значительно выше таковой мембраны МК-40, что и обуславливает наблюдаемый рост проводимости модифицированного образца. При внедрении небольших (2%) количеств оксида церия наблюдается дальнейшее повышение проводимости модифицированных мембран в натриевой и калиевой формах. Проводимость МК-МФ-2Ce

в  $H^+$ -форме сопоставима с таковой мембраны МК-МФ, в то время как ее проводимость в литиевой форме оказалась даже ниже. Увеличение массовой доли оксида церия в модифицирующем слое приводит к снижению проводимости полученных мембран по сравнению с таковой для МК-МФ-2Ce во всех ионных формах, за исключением литиевой. Наблюдаемые зависимости могут быть объяснены в рамках модели ограниченной эластичности стенок пор мембран [22]: внедрение небольших количеств оксида церия приводит к расширению ее пор и каналов, в то время как увеличение массовой доли  $CeO_2$  может их частично блокировать. Так, небольшие количества оксида церия расширяют систему пор и каналов, тем самым облегчая транспорт катионов щелочных металлов. А увеличение содержания  $CeO_2$  приводит к некоторому уменьшению проводимости. Для мембран в протонной форме сказываются несколько иные эффекты. Небольшие количества оксида церия не влияют на скорость транспорта, в то время как введение 5% оксида церия приводит к заметному понижению проводимости, что коррелирует с изменением влагосодержания мембран и концентрации носителей, которую можно оценить по ионообменной емкости. Оксид церия имеет преимущественно основную природу. Поэтому его поверхность связывает часть функциональных групп  $-SO_3H$ , локализованных на стенках, замещая протоны и понижая тем самым концентрацию носителей. Это приводит к подавлению роста проводимости при малом содержании оксида церия и к ее заметному падению для образца МК-МФ-5Ce. В материалах, содержащих щелочные ионы, этот эффект подавляется за счет потери кислотных свойств функциональных групп [21].

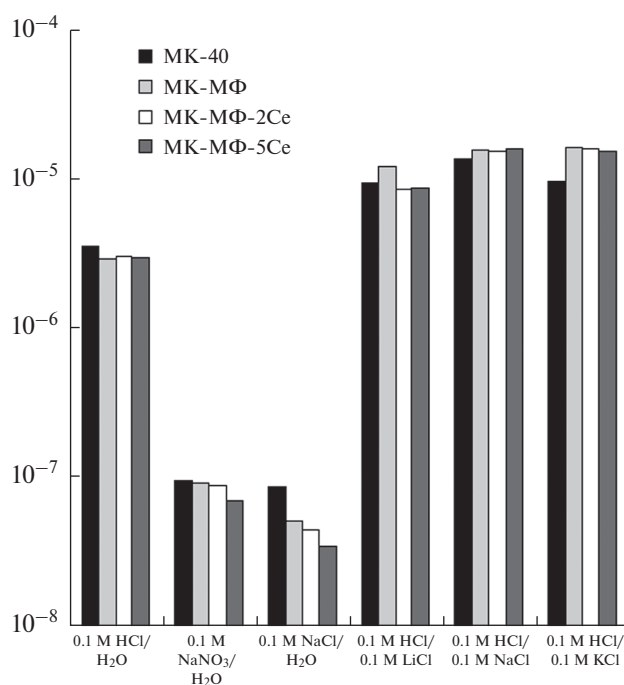
Если сравнивать проводимости различных ионных форм для одной и той же мембраны, то для всех образцов наблюдается одинаковая тенденция по скорости транспорта катионов: самой высокой проводимостью обладает водородная форма, которой существенно уступают калиевая, натриевая и литиевая формы. Подобная тенденция наблюдалась нами и для переноса катионов щелочных элементов в мембранах МФ-4СК [20]. Для них это коррелирует с размерами гидратированных ионов и поляризующей способностью катионов. Наименьший по размеру ион лития, наиболее прочно связывающий воду и обладающий самой большой гидратной оболочкой, обладает минимальной подвижностью. В то же время протон перемещается в мембранах по механизму Гротгуса, что обеспечивает максимальную скорость его переноса [23, 24].

Диффузионная проницаемость мембран определяется скоростью переноса анионов, отличающихся существенно меньшей по сравнению с катионами подвижностью [25]. Исходя из этого,

**Таблица 1.** Ионообменная емкость протонной формы и влагосодержание ( $\omega(H_2O)$ ) различных ионных форм полученных композиционных мембран

Образец	$\omega(H_2O) \pm 0.5, \%$				ИОЕ, ммоль/г
	H	Li	Na	K	
МК-40	32.1	33.2	29.3	23.4	1.60
МК-МФ	32.0	30.7	26.3	21.6	1.81
МК-МФ-2Ce	31.2	31.9	26.9	22.9	1.46
МК-МФ-5Ce	30.7	31.5	26.6	22.6	1.16

можно заключить, что нанесение слоя МФ-4СК с оксидом церия приводит к незначительному снижению скорости транспорта анионов хлора в кислой среде и заметно снижает ее в нейтральной (рис. 2). При этом числа переноса анионов в нейтральной среде снижаются при введении  $CeO_2$  от 0.0063 и 0.0032 для мембран МК-40 и МК-МФ до 0.0029 и 0.0021 для мембран МК-МФ-2Ce и МК-МФ-5Ce. Повышенная проницаемость однозначно связана с существенно более высокой степенью гидратации водородной формы. В то же время рост селективности, наиболее вероятно, определяется вытеснением внедряющимися наночастицами части электронейтрального раствора из центра пор, определяющего понижение селективности мембран. При этом стоит заметить, что в гибридных мембранах наблюдается замет-



**Рис. 2.** Диффузионная проницаемость 0.1 М растворов HCl, NaCl,  $NaNO_3$  и коэффициенты взаимной диффузии  $H^+/M^+$  ( $M = Li, Na, K$ ).

ное увеличение скорости транспорта нитрат-иона по сравнению с хлоридом. Наиболее вероятно, что это определяется сродством оксида церия к нитрат-ионам, что определяет повышение их концентрации в мембране и ускоренный перенос. Тенденции изменения скоростей катионного транспорта, наблюдаемые при измерении взаимной диффузии, соответствуют тенденциям, наблюдаемым при измерении проводимости мембран (рис. 2). Для всех ионов нанесение МФ-4СК на поверхность мембраны МК-40 приводит к увеличению скорости катионного переноса.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы транспортные свойства композиционных материалов на основе гетерогенных мембран МК-40, модифицированных тонким слоем перфторсульфополимера МФ-4СК, допированного 2 и 5% оксида церия. Показано, что проводимость ионных форм мембран возрастает в ряду  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{H}^+$ . При этом во всех формах, кроме литиевой, наибольшей проводимостью характеризуется мембрана, содержащая 2% оксида церия. При модификации наблюдается заметный рост селективности полученных мембран, выражающийся в понижении чисел переноса анионов. Также отмечено повышение селективности переноса нитрат-ионов по отношению к хлорид-ионам. Полученные результаты позволяют говорить о перспективности данного подхода для улучшения селективности мембран.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00339) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strathmann H., Grabowski A., and Eigenberger G., Ion-exchange membranes in the chemical process industry, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, vol. 52, p. 10364.
2. Сафронова, Е.Ю., Ярославцев, А.Б. Перспективы практического применения гибридных мембран. *Мембраны и мембранные технологии*. 2016. Т. 6. С. 3. [Safronova, E.Y. and Yaroslavtsev, A.B., Prospects of practical application of hybrid membranes, *Pet. Chem.*, 2016, vol. 56, p. 281.]
3. Ran, J., Wu, L., He, Y., Yang, Zh., Wang, Y., Jiang, Ch., Ge, L., Bakangura, E., and Xu, T., Ion exchange membranes: New developments and applications, *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 522, p. 267.
4. Luo T., Abdu S., and Wessling M., Selectivity of ion exchange membranes: A review, *J. Membr. Sci.*, 2018, vol. 555, p. 429.
5. Yaroslavtsev, A.B. and Yampolskii, Yu.P., Hybrid membranes containing inorganic nanoparticles, *Memdeleev Commun.*, 2014, vol. 24, p. 319.
6. Bakangura, E., Wu, L., Ge, L., Yang, Zh., and Xu, T., Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives, *Progr. Polym. Sci.*, 2016, vol. 57, p. 103.
7. Nikonenko, V.V., Pismenskaya, N.D., Belova, E.I., Sistas, P., Huguet, P., Pourcelly, G., and Larchet, C., Intensive current transfer in membrane systems: Modeling, mechanisms and application in electrodialysis, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010. vol. 160, p. 101.
8. Vasil'eva, V., Goleva, E., Pismenskaya, N., Kozmai, A., and Nikonenko, V., Effect of surface profiling of a cation-exchange membrane on the phenylalanine and Na-Cl separation performances in diffusion dialysis, *Separ. Purif. Technol.*, 2019, vol. 210, p. 48.
9. Khoiruddin, Ariono, D. and Subagjo, Wenten, I.G., Surface modification of ion-exchange membranes: Methods, characteristics, and performance, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, vol. 134, p. 45540.
10. Ul Afsar, N., Ji, W., Wu, B., Shehzad, M. A., Ge, L., and Xu, T., SPPO-based cation exchange membranes with a positively charged layer for cation fractionation, *Desalination*, 2019, vol. 472, p. 114145.
11. Farrokhzad, H., Moghbeli, M. R., Van Gerven, T., and Van der Bruggen, B., Surface modification of composite ion exchange membranes by polyaniline, *React. Funct. Polym.*, 2015, vol. 86, p. 161.
12. Jiang, W., Lin, L., Xu, X., Wang, H., and Xu, P., Physicochemical and electrochemical characterization of cation-exchange membranes modified with polyethyleneimine for elucidating enhanced monovalent permselectivity of electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 2019, vol. 572, p. 545.
13. Li, J., Yuan, Sh., Wang, J., Zhu, J., Shen, J., and Van der Bruggen, B., Mussel-inspired modification of ion exchange membrane for monovalent separation, *J. Membr. Sci.*, 2018, vol. 553, p. 139.
14. White, N., Misovich, M., Yaroshchuk, A., and Bruening, M.L., Coating of Nafion membranes with polyelectrolyte multilayers to achieve High monovalent/divalent cation electrodialysis selectivities, *ACS Appl. Mater Interfaces*, 2015, vol. 7, p. 6620.
15. Zhao, Y., Tang, K., Liu, H., Van der Bruggen, B., Sotto Diaz, A., Shen, J., and Gao, C., An anion exchange membrane modified by alternate electro-deposition layers with enhanced monovalent selectivity, *J. Membr. Sci.*, 2016, vol. 520, p. 262.
16. Gao, H., Zhang, B., Tong, X., and Chen, Y., Monovalent-anion selective and antifouling polyelectrolytes multilayer anion exchange membrane for reverse electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 2018, vol. 567, p. 68.
17. Hosseini, S. M., Madaeni, S. S., Zendehnam, A., Moghadassi, A. R., Khodabakhshi, A. R., and Sanaeepur, H., Preparation and characterization of PVC based heterogeneous ion exchange membrane coated with Ag

- nanoparticles by (thermal-plasma) treatment assisted surface modification, *J. Industr. Engineer. Chem.*, 2013, vol. 19, p. 854.
18. Wang, X., Chen, G. Q., Zhang, W., and Deng, H., Surface-modified anion exchange membranes with self-cleaning ability and enhanced antifouling properties, *J. Taiwan Inst. Chem. E*, 2019, vol. 105, p. 8.
  19. Юрова, П.А., Караванова, Ю.А., Стенина, И.А., Ярославцев, А.Б. Синтез и исследование диффузионных свойств катионообменных мембран на основе МК-40, модифицированных оксидом церия. *Рос. нанотехнологии*, 2016. Т. 11. С. 58. [Yurova, P.A., Karavanova, Yu.A., Stenina, I.A., and Yaroslavtsev, A.B., Synthesis and studies on the diffusion properties of МК-40 cation-exchange membranes modified with ceria, *Nanotechnol. Russia*, 2016, vol. 11, p. 761].
  20. Волков, В.И., Волков, Е.В., Тимофеев, С.В., Сангинов, Е.А., Павлов, А.А., Сафронова, Е.Ю., Стенина, И.А., Ярославцев, А.Б. Самодиффузия воды и ионная проводимость в перфторированных мембранах МФ-4СК, *Журн. неорганической химии*, 2010, Т. 55. С. 325. [Volkov, V.I., Volkov, E.V., Timofeev, S.V., Sanginov, E.A., Pavlov, A.A., Safronova, E.Yu., Stenina, I.A., and Yaroslavtsev, A.B., Water self-diffusion and ionic conductivity in perfluorinated sulfocationic membranes MF-4SK, *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010, vol. 55, p. 315].
  21. Golubenko, D.V., Shaydullin, R.R., and Yaroslavtsev, A.B., Improving the conductivity and permselectivity of ion-exchange membranes by introduction of inorganic oxide nanoparticles: impact of acid–base properties, *Colloid Polym. Sci.*, 2019, vol. 297, p. 741.
  22. Ярославцев, А.Б., Караванова, Ю.А., Сафронова, Е.Ю. Ионная проводимость гибридных мембран, *Мембраны и мембранные технологии*. 2011. Т. 1. С. 3. [Yaroslavtsev, A.B., Karavanova, Yu.A., and Safronova, E.Yu., Ionic conductivity of hybrid membranes, *Pet. Chem.*, 2011, vol. 51, p. 473].
  23. Kreuer, K.-D., Paddison, S.J., Spohr, E., and Schuster, M., Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4637.
  24. Стенина, И.А., Ярославцев, А.Б., Низко- и средне-температурные протонпроводящие электролиты, *Неорганическая матер.* 2017. Т. 53 С. 241. [Stenina, I.A. and Yaroslavtsev, A.B., Low- and intermediate-temperature proton-conducting electrolytes, *Inorg. Mater.*, 2017, vol. 53, p. 253].
  25. Nikonenko, V.V., Yaroslavtsev, A.B., and Pourcelly, G., *Ion transfer in and through charged membranes. Structure, properties, theory*, in *Ionic interactions in natural and synthetic macromolecules*, Ciferri, A., Perico, A., Eds., New Jersey: Wiley, 2012, p. 267.