

ПОДВИЖНОСТЬ КАТИОНОВ Li^+ , Na^+ , Cs^+ В СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА С СУЛЬФИРОВАННЫМ ПРИВИТЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ ПО ДАННЫМ ЯМР РЕЛАКСАЦИИ

© 2022 г. В. И. Волков^{a, b, *}, Н. А. Слесаренко^a, А. В. Черняк^{a, b}, В. А. Забродин^a,
Д. В. Голубенко^c, В. А. Тверской^d, А. Б. Ярославцев^c

^aИПХФ РАН, Черногоровка, 142432 Россия

^bНаучный центр РАН в Черногоровке, Черногоровка, 142432 Россия

^cИОНХ РАН, Москва, 119991 Россия

^dРТУ – МИРЭА, Москва, 119454 Россия

*e-mail: vitwolf@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 21.01.2022 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Методом ЯМР релаксации исследована подвижность катионов щелочных металлов: Li^+ , Na^+ , Cs^+ , в сульфокатионитовых мембранах МСК из полиэтилена с сульфированным привитым полистиролом. Получены кривые восстановления продольной и спада поперечной намагниченностей ядер ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs . Показано, что основным механизмом ядерной релаксации является взаимодействие квадрупольных моментов данных ядер с градиентом электрического поля, создаваемого молекулами воды гидратации катионов и сульфогруппами. Изучены температурные зависимости времен спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой релаксации (T_2), из которых определены времена корреляции и энергии активации трансляционной подвижности катионов. Показано, что подвижность катионов в матрице мембран возрастает в последовательности $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+$. Проведено сопоставление коэффициентов диффузии, рассчитанных из данных ЯМР релаксации, с коэффициентами диффузии, измеренными методами ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля и импедансной спектроскопии, которые характеризуют ионную подвижность с различной степенью локальности. На основании полученных данных обсуждается модель неоднородного ионного переноса в мембранах. Показано, что проводимость мембран лимитируется ионным переносом в наиболее узких порах с минимальной концентрацией функциональных групп.

Ключевые слова: мембрана сульфокатионитовая, катионы лития, натрия, цезия, времена ЯМР релаксации, времена корреляции, коэффициент диффузии, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S2218117222030075

ВВЕДЕНИЕ

Исследование локального окружения и подвижности катионов в ионообменных мембранах, а также в гелевых и твердых полимерных электролитах для химических источников тока, методами ЯМР спектроскопии тока проводилось в ряде работ [1–8]. Регистрировались спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs . Анализ концентрационных зависимостей химических сдвигов и формы линии ЯМР указанных ядер дает возможность получить непосредственную информацию о механизмах взаимодействия ионов щелочных металлов с ионогенными группами и о подвижности катионов.

Методы ЯМР релаксации позволяют непосредственно исследовать локальную молекулярную и ионную подвижность. К числу основных проблем при количественной оценке параметров движений катионов следует отнести отсутствие теоретических работ, на основании которых можно было бы изучать область диффузионных движений, характеризующихся временами корреляции больше ω^{-1} (где ω – частота ЯМР, которая обычно имеет величину около 10^9 Гц). К настоящему времени известны работы, выполненные с помощью ЯМР-релаксации $^7\text{Li}^+$, ^{23}Na по изучению подвижности противоионов Li^+ и Na^+ в сульфокатионитах типа КУ-2, мембранах на их основе, перфторированных сульфокатионитовых мембра-

нах [4, 5, 7–14]. Особый интерес вызывает исследование подвижности катионов в солях полистирол-сульфокислот [15–18], которые можно рассматривать как модель гомогенных сульфокатионитовых мембран.

Если ЯМР-релаксация позволяет описать локальную подвижность иона и его ближайшего окружения, то ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП) дает возможность охарактеризовать коэффициенты диффузии ионов при их перемещении на расстояния порядка сотен нанометров [19, 20]. Перенос ионов в образце в целом позволяет описать импедансная спектроскопия [21–24]. В связи с этим для понимания процессов переноса в мембранных материалах представляет интерес сопоставление коэффициентов диффузии, рассчитанных из данных ЯМР релаксации, и измеренных методами ЯМР ИГМП и импедансной спектроскопии, характеризующих ионную подвижность с различной степенью локальности.

Целью данной работы являлось исследование процессов гидратации и подвижности катионов Li⁺, Na⁺, Cs⁺ в ионообменных мембранах МСК из полиэтилена с сульфированным привитым полистиролом с привлечением перечисленных методов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследовались сульфокатионообменные мембраны МСК из полиэтилена с сульфированным привитым полистиролом. Эти мембраны получали пост-радиационной прививочной полимеризацией стирола на предварительно пероксидированной облучением на воздухе на источнике γ -излучения ⁶⁰Со пленке полиэтилена низкой плотности с последующим сульфированием привитого полистирола 96% серной кислотой. Концентрация сульфогрупп, статическая обменная емкость (СОЕ), составляла 2.5 мг-экв/г. Детальный способ получения мембран МСК изложен в наших предыдущих работах [4, 5].

Эксперименты по ЯМР спектроскопии и исследованию процессов самодиффузии выполнялись на импульсных спектрометрах ЯМР с Фурье-преобразованием Bruker Avance III-500 и Avance III-400 WB, оснащенных датчиком импульсного градиента магнитного поля. Максимальная величина амплитуды импульса градиента составляла 30 Тл/м. Регистрировали спектры ЯМР на ядрах ⁷Li, ²³Na и ¹³³Cs на частотах 400.22, 155.51, 105.84 и 52 МГц соответственно.

Времена спин-решеточной ядерной релаксации T_1 и спин-спиновой ядерной релаксации T_2 измеряли, используя импульсную последовательность $180^\circ-\tau-90^\circ$ и последовательности Хана

($90^\circ-\tau-180^\circ$) и Карра–Парсела–Мейбума Гила ($90^\circ-\tau-n180^\circ$) соответственно.

В процессе ЯМР измерений образцы мембран находились в контакте с водой.

Кинетические кривые восстановления продольной намагниченности $M_z(t)$ и кинетические кривые спада поперечной намагниченности $M_x(t)$ аппроксимировались уравнениями (1), (2) и (3), соответственно:

$$M_z = M_0[1 - 2\exp(-t/T_1)], \quad (1)$$

$$\frac{(M_0 - M_z)}{2M_0} = \exp(-t/T_1), \quad (2)$$

$$M_x(t) = M_0 \exp(-t/T_2). \quad (3)$$

Ошибка измерения коэффициентов диффузии и времен ЯМР релаксации составляла не более 10%.

Примеры эволюции намагниченностей представлены на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены кинетические кривые восстановления продольной намагниченности, на рис. 3 кинетические кривые спада поперечной намагниченности ядер ⁷Li, ²³Na, ¹³³Cs в мембранах МСК в диапазоне температур от –40 до +70°C.

Как видно из рис. 2, кинетические кривые восстановления продольной намагниченности вполне удовлетворительно аппроксимируются уравнением (2), в то время как кинетика спада поперечной намагниченности (рис. 3) в ряде случаев имеет неэкспоненциальный характер и не подчиняется уравнению (3).

В работах [14, 15] обсуждается магнитная релаксация ядер со спином, равным 3/2 (⁷Li и ²³Na), которые, как известно, обладают квадрупольным моментом. Для таких ядер подобные зависимости описываются уравнениями (4) и (5):

$$\frac{(M_z - M_0)}{M(\cos \Theta - 1)} = \frac{1}{5} \exp(-2J_1 t) + \frac{4}{5} \exp(-2J_2 t), \quad (4)$$

$$\frac{(M_x)}{M_0} \sin \Theta = \frac{3}{5} \exp[-(J_0 + J_1)t] + \frac{2}{5} \exp[-(J_1 + J_2)t], \quad (5)$$

где ω – частота ЯМР, Θ – угол поворота равновесной намагниченности M_0 за время действия радиочастотного импульса, $J(\lambda\omega)$ – спектральные плотности на частотах $\lambda\omega$ ($\lambda = 0, 1, 2$)

$$J_\lambda = 0.1\pi^2 \chi^2 J(\lambda\omega), \quad (6)$$

где $\chi = eQeq/h$, где Q – квадрупольный момент ядра, eq – среднее квадратичное значение градиента электрического поля на ядре, e – элементарный заряд, h – постоянная Планка.

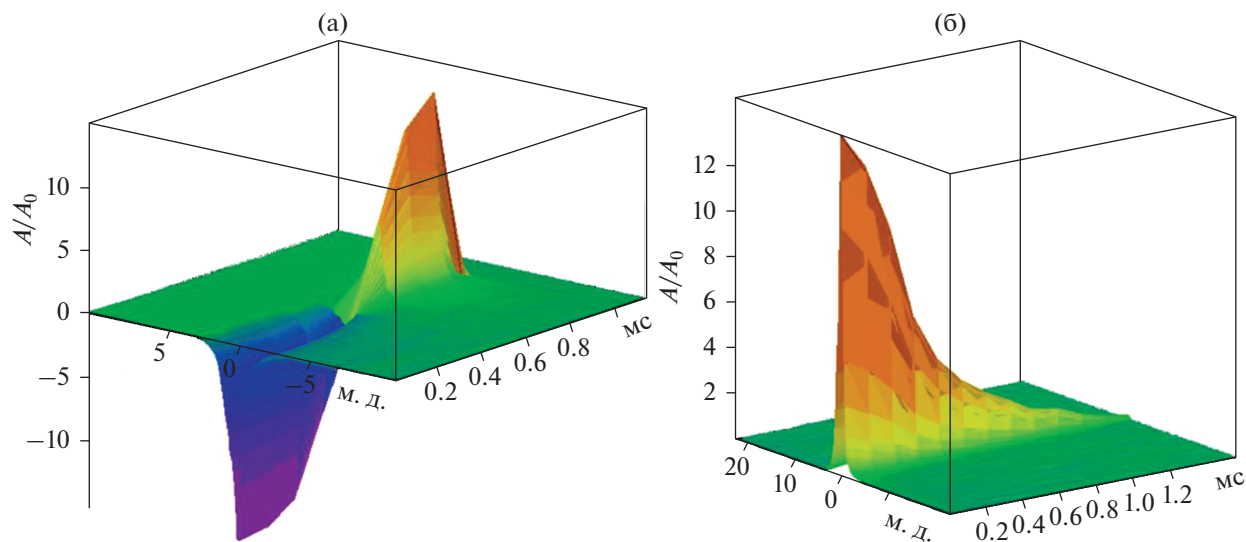


Рис. 1. Трехмерные изображения эволюции продольной (а) и поперечной (б) намагниченностей ядер ${}^7\text{Li}$ в Li^+ -форме мембраны МСК при варьировании интервалов между импульсами τ .

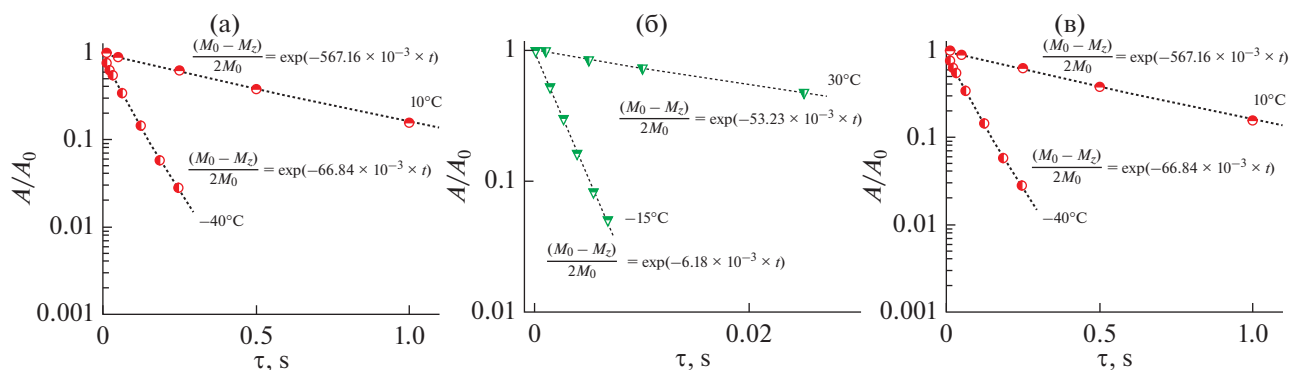


Рис. 2. Кинетические кривые восстановления продольной намагниченности ядер ${}^7\text{Li}$ (а), ${}^{23}\text{Na}$ (б), ${}^{133}\text{Cs}$ (в) в мембранах МСК в Li^+ -, Na^+ - и Cs^+ -форме, соответственно, при различных температурах.

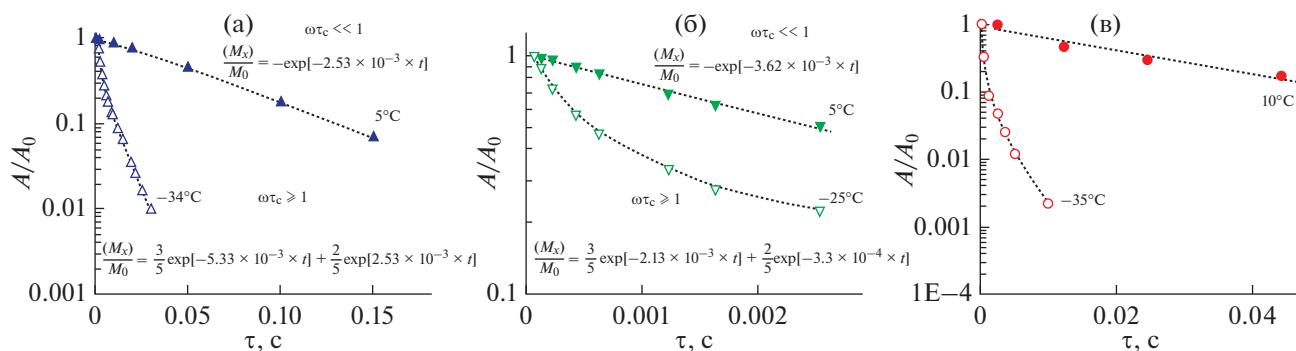


Рис. 3. Кинетические кривые спада поперечной намагниченности ядер ${}^7\text{Li}$ (а), ${}^{23}\text{Na}$ (б), ${}^{133}\text{Cs}$ (в) в мембранах МСК в Li^+ -, Na^+ - и Cs^+ -форме, соответственно, при различных температурах, полученные методом Хана.

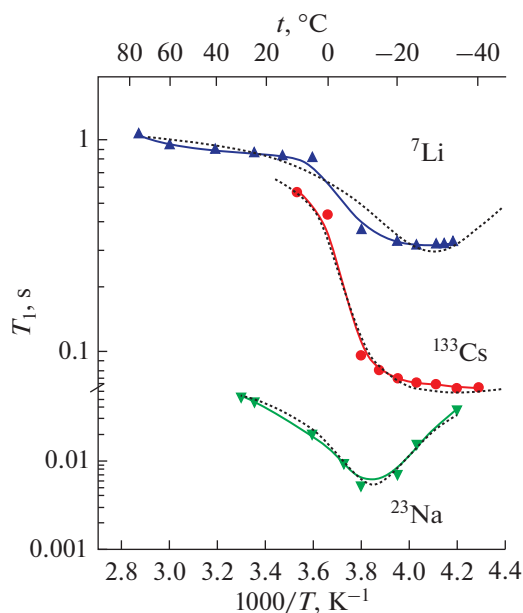


Рис. 4. Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 ядер ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{133}\text{Cs}$. Пунктирные кривые – лоренцевы функции.

$$J(\lambda\omega) = \frac{2\tau}{[1 + (\lambda\omega\tau)^2]}, \quad (7)$$

где $\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT)$, τ – время корреляции, E_a – энергия активации.

Уравнения (4), (5) вырождаются в экспоненциальные зависимости при коротких временах корреляции в условиях быстрого сужения $(\omega\tau)^2 \ll 1$. Как следует из анализа этих уравнений, при высоких температурах выполняются условия быстрого сужения и кинетические кривые намагниченности носят экспоненциальный характер. С понижением температуры $1 \leq (\omega\tau)^2$ и кинетические кривые описываются двумя экспонентами. При этом в результате малого веса быстрой экспоненты в уравнении (4) как правило, экспериментально невозможно выделить два компонента в кинетических кривых восстановления продольной намагниченности (рис. 2). На кинетических кривых

Таблица 1. Времена корреляции τ , при температурах, соответствующих минимуму T_1 и энергии активации E_a трансляционных движений катионов Li⁺, Na⁺, Cs⁺

Ядро	τ , с	E_a , кДж/моль
${}^7\text{Li}^+$	5×10^{-10} (260 К)	16.6
${}^{23}\text{Na}^+$	7.5×10^{-10} (250 К)	36.7
${}^{133}\text{Cs}^+$	1.5×10^{-9} (240 К)	30

спада поперечной намагниченности при низких температурах, при которых выполняется условие $1 \leq (\omega\tau)^2$, для ядер ${}^7\text{Li}$ и ${}^{23}\text{Na}$ наблюдается двухэкспоненциальный спад с весами 3/5 и 2/5 в соответствии с уравнением (5). Для ядер ${}^{133}\text{Cs}$, имеющих спин 7/2, спад поперечной намагниченности при низких температурах имеет более сложную форму.

Обсудим некоторые аспекты температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации ядер ${}^7\text{Li}^+$, ${}^{23}\text{Na}^+$, ${}^{133}\text{Cs}^+$ в мембранах МСК.

На рис. 4 представлены температурные зависимости времен релаксации T_1 этих ядер, построенные в Аррениусовых координатах.

Видно, что на температурных зависимостях T_1 наблюдается минимум для времен спин-решеточной релаксации ядер ${}^7\text{Li}$ и ${}^{23}\text{Na}$ при температурах 250 и 260 К, соответственно. Для ядра ${}^{133}\text{Cs}$ зависимость T_1 смещена в область более низких температур. Поскольку минимум на этой зависимости не проявляется четко, верхнюю границу температуры минимума T_1 можно оценить как 240 К. Исходя из уравнения (4), с учетом того, что в экспериментах по восстановлению продольной намагниченности наблюдается только компонент с весом 4/5, получим, что скорость спин-решеточной релаксации $1/T_1$ пропорциональна

$J(\lambda\omega) = \frac{2\tau}{[1 + (\lambda\omega\tau)^2]}$ при $\lambda = 2$. Таким образом, минимум T_1 будет соответствовать условию $(\omega\tau) = 2$.

В табл. 1 приведены времена корреляции и энергии активации движений катионов Li⁺, Na⁺, Cs⁺, оцененных из данных по ЯМР релаксации. Квадрупольная ЯМР релаксация вызвана флуктуацией градиента электрического поля на ядре, создаваемом молекулами воды и сульфогруппами. Очевидно, что наибольшие изменения электрических полей будут происходить в моменты прихода или ухода катиона из окружения сульфогруппы. Таким образом, времена корреляции, найденные из температурной зависимости скоростей спин-решеточной релаксации, можно отождествить с временами скачков катионов между окружением соседних сульфогрупп.

Исходя из соотношения Эйнштейна (8), были рассчитаны коэффициенты самодиффузии катионов

$$D = l^2/6\tau, \quad (8)$$

где l – среднее расстояние между сульфогруппами, оцененное нами из величины обменной емкости как 0.6 нм. В табл. 2 приведено сопоставление коэффициентов диффузии катионов щелочных металлов в исследуемых мембранах, рассчитанных из данных ЯМР релаксации (D_p), ЯМР ИГМП ($D_{\text{игмп}}$) и импедансной спектроскопии ($D_{\text{и}}$), характеризующих ионную подвижность

Таблица 2. Значения коэффициентов самодиффузии при 293 К рассчитанных из соотношения Эйнштейна по данным ЯМР релаксации (D_p), ЯМР ИГМП ($D_{игмп}$) и рассчитанных из соотношения Нернста-Эйнштейна из данных по ионной проводимости ($D_{и}$)

Ядро	$D_p, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{игмп}, \text{м}^2/\text{с}$ [4]	$D_{и}, \text{м}^2/\text{с}$ [4]
$^7\text{Li}^+$	3.8×10^{-10}	5×10^{-10}	2.5×10^{-11}
$^{23}\text{Na}^+$	5.5×10^{-10}	5×10^{-10}	3×10^{-11}
$^{133}\text{Cs}^+$	1.5×10^{-9}	9×10^{-10}	8×10^{-11}

с различной степенью локальности, описанную нами в работе [4, 5]. ЯМР релаксация характеризует локальную подвижность гидратированных ионов. При этом основной вклад в ЯМР релаксацию дают катионы, находящиеся в порах с большей концентрацией сульфогрупп [25–27]. ЯМР ИГМП описывает перемещение ионов на существенно большие расстояния. Согласно модели Гирке [28], речь должна идти о расстояниях, включающих в себя сотни пор. Тем не менее, коэффициенты диффузии, полученные с привлечением этого метода, хорошо согласуются с данными ЯМР-релаксации.

В то же время данные импедансной спектроскопии, описывающие ионный перенос через мембрану, дают величины коэффициентов диффузии, которые оказываются меньше величин,

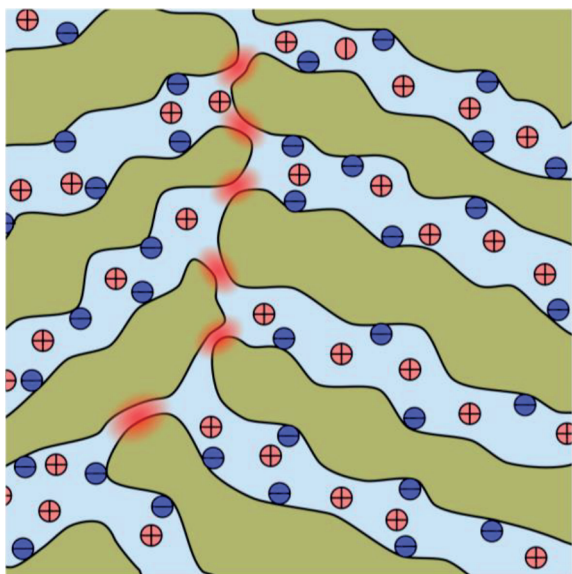


Рис. 5. Схема строения системы пор и каналов в мембранах МСК; красным цветом отмечены наиболее узкие каналы, лимитирующие ионную проводимость.

рассчитанных из обеих методик ЯМР, более, чем на порядок. Фактически это означает, что в системе пор и каналов существуют отдельные участки, лимитирующие ионный перенос в мембране.

Такое представление о строении каналов проводимости согласуется с данными малоуглового рентгеновского рассеивания для мембран из сульфированных полиэфиркетонов [29], согласно которым в этих полимерах, в отличие от мембран Nafion, разделение на поры и каналы менее выражено вследствие гораздо меньшей гибкости цепи.

Как было показано ранее, распределение молекул воды в мембранах МСК является неравномерным: часть молекул воды расположена в ионогенной фазе, а остальные локализованы в участках с обедненным содержанием сульфогрупп и катионов [4, 5]. Набухание и увеличение размера пор определяется концентрацией на данном участке полимера функциональных групп и находящихся вблизи них (в пределах дебаевского слоя) подвижных противоионов в водном растворе [30]. Таким образом, логично полагать, что концентрация функциональных групп в порах мембраны должна быть выше, чем в каналах и, особенно, в пределах наиболее узких каналов, определяющих ионную проводимость мембран. Чем ниже плотность функциональных групп на стенках пор и каналов, тем ниже на данном участке концентрация противоионов, которая и определяет скорость ионного транспорта. Таким образом, оба фактора – низкая концентрация носителей и стерические ограничения в совокупности приводят к уменьшению скорости переноса в наиболее узких каналах, которые лимитируют проводимость мембраны в целом (рис. 5).

При этом коэффициенты диффузии, найденные с помощью всех методов и, соответственно, ионная проводимость возрастают от лития к цезию. Следует обратить внимание на то, что возрастание трансляционной подвижности катионов в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+$ наблюдается также и в водных растворах хлоридов. Это объясняется тем фактом, что числа гидратации катионов в мембранах МСК при относительной влажности $\text{RH} = 100\%$ и в эквимольных водных растворах солей практически совпадают [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены процессы ЯМР релаксации ядер ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs . Получены температурные зависимости времен продольной и поперечной релаксации в мембранах из полиэтилена с сульфированным привитым полистиролом, рассчитаны энергии активации и времена корреляции движений катионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ . Коэффициенты диффузии, оцененные из времен корреляции близки к зна-

чениям коэффициентов диффузии, измеренным методом ЯМР ИГМП. Показано, что лимитирующей стадией ионного транспорта является ионный перенос в наиболее узких каналах с меньшей концентрацией сульфогрупп. Очевидно, это обстоятельство объясняет причину того, что коэффициенты диффузии, рассчитанные по данным ионной проводимости существенно ниже, чем коэффициенты диффузии, измеренные методами ЯМР.

ЯМР измерения выполнены на оборудовании Аналитических центров коллективного пользования Института проблем химической физики РАН и Научного центра РАН в Черноголовке при поддержке Государственной программы № АААА-А19-119071190044-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Münchinger A., Kreuer K.D. // J. Membrane Science. 2019. V. 592. P. 117372.
- Hayamizu K., Chiba Y., Haishi T. // RSC Advances 2021. V. 11. P. 20252.
- Hong J.G., Zhang B., Glabman S., Uzal N., Dou X., Zhang H., Wei X., Chen Y. // J. Membrane Science. 2015. V. 486. P. 71.
- Volkov V.I., Chernyak A.V., Golubenko D.V., Tverskoy V.A., Lochin G.A., Odjigaeva E.S., Yaroslavtsev A.B. // Membranes. 2020. V. 10. P. 272.
- Волков В.И., Черняк А.В., Голубенко Д.В., Шевлякова Н.В., Тверской В.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 1. С. 63.
- Komoroski R.A., Mauritz K.A. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 24. P. 7487.
- Volkov V.I., Vasilyak S.L., Park I.-WW., Kim H.J., Ju H., Volkov E.V., and Choh S.H. // Appl. Magn. Reson. 2003. V. 25. P. 43.
- Volkov V.I., Volkov E.V., Vasilyak S.L., Hong Y.S., Lee C.H. Fluid Transport in Nanoporous Materials, Springer, Netherland. 2006.
- Goldsmith M., Hor D., Damadian R. // J. Chemical Physics. 1976. V. 65. № 5. P. 1708.
- Levij M., De Bleijser J., Leyte J.C. // Chemical Physics Letter. 1981. V. 83. № 1. P.183.
- Van Rijn C.J.M., Maat A.J., De Bleijser J., Leyte J.C. // Chemical Physics Letter. 1987. V. 135. № 1, 2. P. 57.
- Van Rijn C.J.M., Maat A.J., De Bleijser J., Leyte J.C. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 13. P. 5284.
- Tromp R.H., Van der Maarel J.R.C., De Bleijser J., Leyte J.C. // Biophysical Chemistry. 1991. V. 41. P. 81.
- Нестеров И.А., Волков В.И., Пухов К.К., Тумаев С.Ф. // Химическая физика. 1990. Т. 91. С. 155.
- Halle B., Bratko D., Piculell L. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. C. 1985 V. 89. P. 1254.
- Halle B., Wennerstror H., Piculell L. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2482.
- Tromp R.H., Van der Maarel J.R.C., De Bleijser J., Leyte J.C. // Biophysical Chemistry. 1991. V. 41. P. 81.
- Böhme U., Hänel B., Scheler U. // Progr Colloid Polym Sci. 2011. V. 138. P. 45.
- Vannesjo S.J., Haeberlin M., Kasper L., Pavan M., Wilm B.J., Barmet C., Pruessmann K.P. // Magnetic Resonance in Medicine. 2013. V. 69. P. 583.
- Kärger J., Avramovska M., Freude D., Haase J., Hwang S. Valiullin R. Adsorption. 2021. V. 27. P. 453.
- Sinclair D.C., West A.R. // J. Applied Physics. 1989. V. 66. P. 3850.
- Von Hauff E. // J. Phys. Chem. 2019. V.123. № 18. P. 11329.
- Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V. // Pure and Applied Chemistry. 2020. V.92. № 7. P. 1147.
- Wang S., Zhang J., Gharbi O., Vivier V., Gao M., Orszem M.E. // Nat. Rev. Methods Primers. 2021. V. 1. P. 42.
- Giffin G.A., Haugen G.M., Hamrock S.J., Di Noto V. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 822.
- Fernandez Bordín S.P., Andrada H.E., Carreras A.C., Castellano G.E., Oliveira R.G., Galván Josa V.M. // Polymer (Guildf). 2018. V.155 P. 58.
- Yin C., Li J., Zhou Y., Zhang H., Fang P., He C. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 9710.
- Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1981. V. 19. P. 1687.
- Kreuer K.D. // J. Memb. Sci. 2001. V. 185. P. 29.
- Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 5517.

Mobility of Li⁺, Na⁺, Cs⁺ Cations in Sulfocation – Exchange Membranes Based on Polyethylene and Sulfonated Grafted Polystyrene Studied by NMR Relaxation

V. I. Volkov^{1, 2, *}, N. A. Slesarenko¹, A. V. Chernyak^{1, 2}, V. A. Zabrodin¹,
D. V. Golubenko³, V. A. Tverskoy⁴, and A. B. Yaroslavtsev³

¹Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

²Scientific Center in Chernogolovka RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

³Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, 119991 Russia

⁴MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119454 Russia

*e-mail: vitwolf@mail.ru

Mobility of alkaline metal cations Li⁺, Na⁺, Cs⁺ in membranes based on polyethylene and sulfonated grafted polystyrene has been investigated by NMR relaxation technique. The kinetic curves of longitude recovery and

transverse decay magnetizations of ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs nuclei were recorded. It was indicated that spin relaxation is due to interaction of nuclear quadrupole moment with electric field gradient generated by cation hydrated water molecules and sulfonate groups. The correlation times and activation energies of translational cation mobility were calculated from spin-lattice (T_1) and spin-spin (T_2) relaxation temperature dependences. Cation mobility increases in the next sequence $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+$. Diffusion coefficients calculated from NMR relaxation were compared with macroscopic diffusion coefficients measured by pulsed field gradient NMR and impedance spectroscopy techniques. On the basis of this comparison a model of heterogeneous membrane ionic transfer is discussed. It was shown that membrane conductivity is restricted by ionic transfer in narrow pores with low functional group concentration.

Keywords: sulfonic cation exchange membrane, lithium, sodium and cesium cations, NMR relaxation times, correlation times, diffusion coefficient, ionic conductivity