

УДК 544.6.076.342,544.726

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА НА ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС ВОДЫ В СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАНАХ

© 2022 г. И. В. Фалина<sup>а</sup>\*, Н. А. Кононенко<sup>а</sup>, С. А. Шкирская<sup>а</sup>, О. А. Демина<sup>а</sup>,  
Ю. М. Вольфкович<sup>б</sup>, В. Е. Сосенкин<sup>б</sup>, М. В. Грицай<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

<sup>б</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

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

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

Впервые в рамках капиллярной модели на основании данных эталонной контактной порометрии и мембранной кондуктометрии рассчитано число переноса свободного растворителя в перфторированной мембране МФ-4СК в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты. Обсуждены причины изменения структурных характеристик и удельной электропроводности при изменении природы противоиона. С использованием экспериментальных данных по числам переноса воды в растворах электролитов различной природы выполнена оценка доли сквозных мезопор в гомогенной и гетерогенной сульфокатионитовых мембранах, соответственно, МФ-4СК и МК-40.

**Ключевые слова:** сульфокатионитовая мембрана, электроосмотическая проницаемость, капиллярная модель, распределение пор по радиусам, электропроводность

**DOI:** 10.31857/S2218117222050042

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее внимание уделяется проблемам создания замкнутых водооборотных циклов и разработки технологий с нулевыми жидкими стоками (ZLD технологии), к которым относятся как традиционные методы концентрирования сточных вод, такие как упаривание раствора и обратный осмос, а также динамично развивающиеся мембранные методы, например, мембранная дистилляция, прямой осмос и электродиализ [1], которые находят свое применение в составе гибридных и многостадийных установок [2, 3]. Широкое использование электродиализа для концентрирования растворов электролитов ограничивается в первую очередь себестоимостью технологии, применение которой является оправданным в случае извлечения ценных компонентов. Кроме того, к мембранам для электродиализа предъявляются особые требования. В случае переработки растворов сложных составов ключевую роль в эффективности процесса играет специфическая селективность мембран по отношению к определенному сорту ионов. Для получения концентратов из растворов индивидуальных веществ, основным негативным фактором является перенос растворителя через

ионообменные мембраны. Поток растворителя складывается из электроосмотического и осмотического потоков, причем влияние последнего пренебрежимо мало [4–6]. В качестве количественной характеристики электроосмотического переноса через мембрану используют динамическое число гидратации иона [7, 8] или число переноса воды [9], которое включает в себя связанную воду, входящую в состав первичной и вторичной гидратных оболочек, а также свободную воду, переносимую по механизму прокачивания [10, 11].

В большинстве работ представлены результаты определения электроосмотического переноса растворителя для мембранной пары непосредственно из экспериментов по электродиализу [5]. В таком случае измеряемое значение числа переноса воды или динамического числа гидратации представляет собой сумму индивидуальных характеристик мембран при допущении, что число переноса коионов стремится к нулю, и электроосмотический поток с коионом отсутствует. В то же время определение электроосмотических характеристик для индивидуальных мембран открывает возможность оптимизации структуры отдельной мембраны на стадии ее получения, а также прогнозирования характеристик электродиализного аппарата при его разработке. Однако

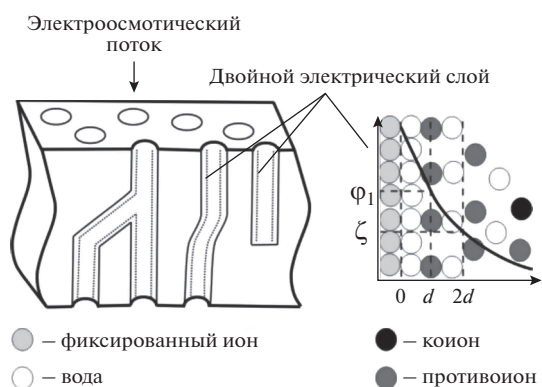


Рис. 1. Схематическое представление мембраны в рамках капиллярной модели.

в данном случае также, как правило, пренебрегают переносом воды с коионом. Экспериментальное определение электроосмотической проницаемости индивидуальных материалов заключается в определении объема воды (высоты уровня жидкости, массы и т.д.), перенесенного при протекании через систему определенного количества электричества [12, 13]. Указанные эксперименты являются трудоемкими, поэтому важным является теоретический расчет электроосмотической проницаемости отдельных ионообменных мембран [14–19]. Для этого эффективным инструментом является неравновесная термодинамика, которая описывает взаимосвязь между потоками и вызывающими их силами через параметры непрерывной проводящей среды [14–16]. Однако рассмотрение ионообменных мембран как микронеоднородных материалов позволяет раскрыть особенности влияния структурной организации на транспортные характеристики мембран [18, 19], что открывает возможность к направленному изменению свойств материала. Кроме того, хорошо известно, что структура мембраны оказывает определяющее влияние на величину электроосмотического потока.

Формирование пор и каналов в ионообменной мембране обусловлено гидратацией ионогенных групп, в связи с чем модельное описание их геометрии является затруднительным. Одним из распространенных методов учета сложной геометрии системы является использование фактора извилистости пор, впервые предложенного в работе [20]. В таком случае набухшую мембрану можно представить в виде системы сквозных капилляров, часть из которых является тупиковыми (недоступными для транспорта) и разветвленными. Так, с использованием капиллярной модели можно рассчитать числа переноса воды в ионообменных мембранах на основании более простых экспериментальных данных. Ранее при описании транспорта воды с ионом натрия в растворах хло-

рида натрия с концентрацией более 1 М в рамках капиллярной модели была показана ключевая роль структурного типа мембраны, что позволило раскрыть взаимосвязь между извилистостью пор и удельным влагосодержанием полимера [21]. Также с применением капиллярной модели было исследовано влияние природы катиона щелочного металла на электроосмотический перенос в гетерогенной катионообменной мембране МК-40. Это открыло возможность на основании известного значения удельного влагосодержания рассчитать число переноса воды. Однако взаимосвязь между величиной фактора извилистости и природой полимерной матрицы и электролита до сих пор не до конца изучена.

Целью настоящей работы являлось исследование с использованием капиллярной модели влияния природы катиона на электроосмотический перенос свободного растворителя в катионообменных мембранах МФ-4СК и МК-40 на примере ионов щелочных металлов и протона. В задачу работы входило изучение влияния структурного типа мембраны и природы противоиона на распределение воды по эффективным радиусам пор и удельную электропроводность, а также сравнение результатов расчета чисел переноса свободного растворителя в рамках капиллярной модели с экспериментальными данными.

## ТЕОРИЯ

Структура набухшей мембраны может быть представлена как изопористая капиллярная система, которая схематически изображена на рис. 1.

Можно предположить, что электроосмотический перенос реализуется преимущественно в мезопорах, поскольку радиус микропор мал, а макропоры представляют собой структурные дефекты. В таких порах, заполненных раствором с концентрацией более 1 М толщина двойного электрического слоя (ДЭС) и дебаевская длина много меньше радиуса кривизны поры, и электроосмотический поток можно рассчитать с использованием уравнения Гельмгольца–Смолуховского:

$$v_{eo} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta \varphi}{\eta l} \zeta, \quad (1)$$

где  $v_{eo}$  — линейная электроосмотическая скорость растворителя,  $l$  — длина поры равная толщине мембраны,  $\eta$  — динамическая вязкость раствора,  $\zeta$  — электрокинетический потенциал,  $\Delta \varphi$  — разность потенциалов на мембране,  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_0$  — диэлектрические проницаемости воды и вакуума, равные соответственно 81 и  $8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м. Потенциал в плоскости Гельмгольца можно рассчитать на основании теории Штерна для плоского ДЭС по уравнению:

$$q = 4dCFsh\left(\frac{\varphi_1 F}{RT}\right) + 2A\sqrt{C}sh\left(\frac{\varphi_1 F}{2RT}\right), \quad (2)$$

где  $q$  – плотность заряда на внутренней межфазной поверхности;  $\varphi_1$  – электростатический потенциал в плоскости Гельмгольца;  $d$  – координата плоскости Гельмгольца;  $C$  – концентрация электролита в глубине раствора;  $A = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 RT}$ ;  $F$  – число Фарадея;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура. Принимается, что расстояние  $d$  равно сумме диаметра молекулы воды (0.28 нм) и радиуса противоиона,  $T = 293$  К.

Значение электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ), представляющего собой потенциал в точке диффузной части ДЭС, отстоящей от плоскости Гельмгольца на расстоянии, равном радиусу гидратированного иона, и которое в дальнейшем используется для расчета числа переноса растворителя, рассчитывается в рамках теории Гуи–Чепмена для диффузной части по формуле:

$$\xi = \ln \frac{e^{y/2} - 1}{e^{y/2} + 1} - \ln \frac{e^{y_1/2} - 1}{e^{y_1/2} + 1}, \quad (3)$$

где  $\xi = \frac{d}{\sqrt{\frac{RT\varepsilon\varepsilon_0}{2F^2c}}}$ ,  $y = \frac{F\zeta}{RT}$ ,  $y_1 = \frac{F\varphi_1}{RT}$  – безразмерные параметры;  $d$  – координата плоскости скольжения, численно равная сумме диаметра молекулы воды и радиуса противоиона.

Предполагая, что число переноса воды ( $t_w$ ) складывается из числа переноса свободной воды ( $\beta_w$ ) и числа первичной гидратации ионов ( $h$ ):

$$\beta_w = t_w - h, \quad (4)$$

и используя уравнение (1),  $\beta_w$  можно рассчитать по формуле [21]:

$$\beta_w = FC_w \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \theta \Delta V \rho_m \zeta}{\eta \kappa_m}, \quad (5)$$

где  $\kappa_m$  – удельная электропроводность мембран;  $\theta$  – коэффициент пропорциональности, характеризующий долю пор, доступных для переноса, т.е. направленных вдоль транспортной оси с учетом их извилистости, как показано на рис. 1;  $\Delta V$  – объем воды, находящейся в мезопорах;  $\rho_m$  – плотность набухшей мембраны;  $C_w$  – количество моль воды в 1 л. Плотность заряда на внутренней межфазной поверхности ( $q$ ), при условии его равномерного распределения по объему материала, может быть рассчитана по уравнению [22]:

$$q = \frac{QF}{S} \quad (6)$$

на основе величин ионообменной емкости мембраны ( $Q$ ) и удельной площади внутренней поверхности ( $S$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали российские коммерческие сульфокатионитовые мембраны с различной полимерной матрицей: гетерогенную мембрану МК-40 (ОАО Шекиноазот, г. Шекино) и гомогенную перфторированную мембрану МФ-4СК (ОАО Пластполимер, г. Санкт-Петербург).

Перед исследованием мембраны подвергали химическому кондиционированию (МФ-4СК – окислительно-термической подготовкой, МК-40 – солевой), затем последовательно переводили в исследуемую ионную форму. Перед измерением транспортных характеристик образцы приводили в равновесие с рабочими растворами LiCl, NaCl, KCl, CsCl или HCl, перед изучением пористой структуры мембраны отмывали дистиллированной водой с контролем ее сопротивления.

Электроосмотическую проницаемость мембран, которую использовали для сравнения с результатами расчета по капиллярной модели и оценки величины параметра, характеризующего долю пор, доступных для переноса с учетом их извилистости, определяли объемным методом в двухкамерной ячейке с поляризующими хлорид-серебряными электродами и горизонтально расположенными измерительными капиллярами [23]. Число переноса воды, представляющее количество моль воды, переносимое через мембрану при прохождении  $1F$  электричества, рассчитывали по формуле:

$$t_w = \frac{VF}{V_w i S_m \tau}, \quad (7)$$

где  $V$  – объем перенесенной воды;  $i$  – плотность тока;  $V_w$  – мольный объем воды;  $S_m$  – площадь мембраны;  $\tau$  – время.

Величину удельной электропроводности мембран определяли на основании их активного сопротивления, измеренного ртутно-контактным методом на переменном токе, по формуле:

$$\kappa_m = \frac{l}{R_m S_m}, \quad (8)$$

Распределение воды по энергиям связи и радиусам пор определяли методом эталонной контактной порометрии, который детально описан в работе [24]. Удельную площадь внутренней поверхности и объем воды в мезопорах рассчитывали по формулам, приведенным в [24] на основе экспериментально полученных порометрических кривых.

Все эксперименты были выполнены при температуре 25°C, ошибка определения экспериментальных величин не превышала 5%.

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики катионов в водном растворе

Противоион	$h$ [25]	$r_{cr}$ , нм [26]	$r_s$ , нм [27]	$\lambda^0 \times 10^4, \frac{см м^2}{моль}$ [28]
$H_3O^+$	2	0.136	0.334	349.8
$Li^+$	7	0.06	2.25	38.68
$Na^+$	4.5	0.095	1.68	50.8
$K^+$	2.5	0.133	1.16	73.5
$Cs^+$	1	0.165	1.15	77.2

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

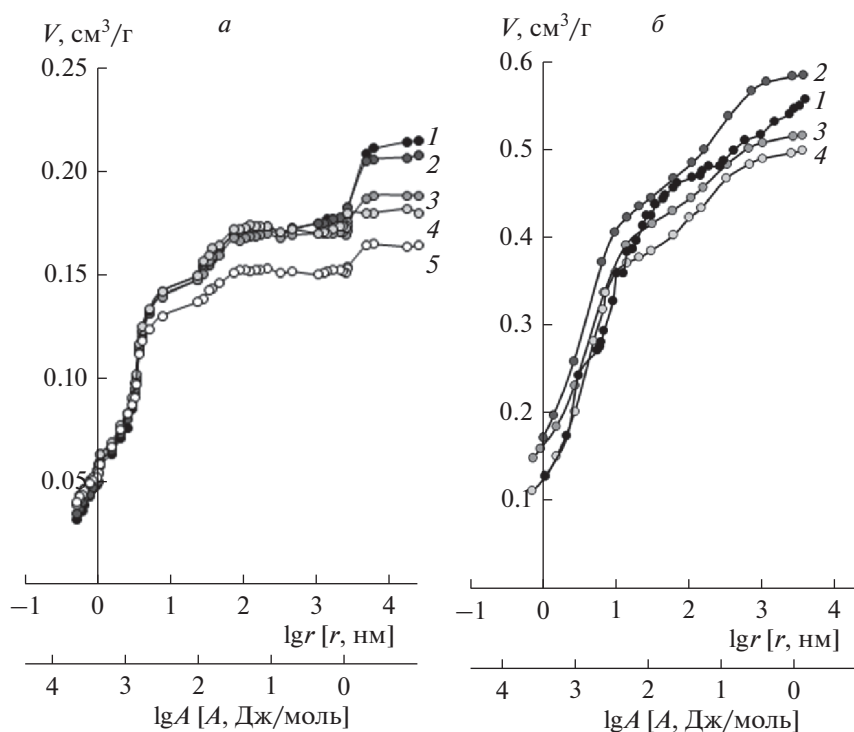
Для расчета электроосмотической проницаемости мембран в рамках капиллярной модели необходима информация о структурных характеристиках мембран в различных ионных формах и данных по удельной электропроводности в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоте. В табл. 1 приведены основные физико-химические характеристики исследованных катионов в водном растворе: число первичной гидратации ( $h$ ), кристаллографический радиус ( $r_{cr}$ ) и радиус в гидратированном состоянии ( $r_s$ ), предельная эквивалентная электропроводность ( $\lambda^0$ ).

### Структурные характеристики мембран в форме катионов щелочных металлов и протона

Результаты экспериментального исследования распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембране МФ-4СК в различной ионной форме представлены на рис. 2а. Для сравнения на этом же рисунке представлена порометрическая кривая для мембраны МФ-4СК в  $H^+$ -форме. Аналогичные кривые для гетерогенной мембраны МК-40 в форме катионов щелочных металлов взяты из [29] и дополнены кривой для  $H^+$ -формы (рис. 2б).

Из порометрических кривых был определен суммарный объем пор, заполненных водой ( $V_0$ ), рассчитаны удельная площадь внутренней поверхности ( $S$ ), расстояние между фиксированными ионами ( $L$ ), плотность заряда на внутренней межфазной поверхности ( $q$ ). Полученные структурные характеристики мембран представлены в табл. 2. В таблице также приведены значения удельного влагосодержания мембран ( $n_m$ ), рассчитанные из данных контактной эталонной порометрии с учетом обменной емкости мембран.

Как видно из табл. 2, параметр  $V_0$  для гетерогенной мембраны почти в 2 раза выше, чем для гомогенной. Анализируя влияние природы противоиона на характеристики пористой структуры мембран, можно отметить, что для обеих мембран



**Рис. 2.** Распределение воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор для мембран МФ-4СК (а) и МК-40 (б) в форме катионов:  $H^+$  (1),  $Li^+$  (2),  $Na^+$  (3),  $K^+$  (4),  $Cs^+$  (5).

**Таблица 2.** Характеристики пористой структуры сульфокатионитовых мембран в различных ионных формах

Мембрана	Противоион	$n_m$ , (моль H <sub>2</sub> O/моль – SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	$V_0$ , $\frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$S$ , $\frac{\text{м}^2}{\text{г}}$	$L$ , нм	$q$ , Кл/м <sup>2</sup>
МФ-4СК	H <sup>+</sup>	13.6	0.22	175	0.57	0.50
	Li <sup>+</sup>	13.1	0.21	177	0.57	0.50
	Na <sup>+</sup>	11.5	0.19	182	0.58	0.48
	K <sup>+</sup>	10.9	0.18	180	0.57	0.49
	Cs <sup>+</sup>	9.9	0.16	173	0.56	0.51
МК-40	H <sup>+</sup>	15.3	0.58	421	0.70	0.55
	Li <sup>+</sup>	15.8	0.59	526	0.60	0.44
	Na <sup>+</sup>	13.2	0.52	483	0.58	0.48
	K <sup>+</sup>	11.9	0.50	416	0.54	0.56

наблюдается закономерное уменьшение общей пористости в ряду щелочных металлов при переходе от Li<sup>+</sup>- к Cs<sup>+</sup>-форме, что связано с уменьшением гидратной оболочки противоиона. Для мембраны МК-40 переход от Li<sup>+</sup>- к K<sup>+</sup>-форме сопровождается также уменьшением удельной площади внутренней поверхности и расстояния между фиксированными ионами, однако для мембраны МФ-4СК такая закономерность отсутствует. Обращает на себя внимание высокое влагосодержание перфторированной мембраны в H<sup>+</sup>-форме, что отмечалось также авторами [30]. В работе [31] показано, что набухание перфторированной мембраны в некоторых спиртах уменьшается в ряду H<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> ≈ Cs<sup>+</sup>.

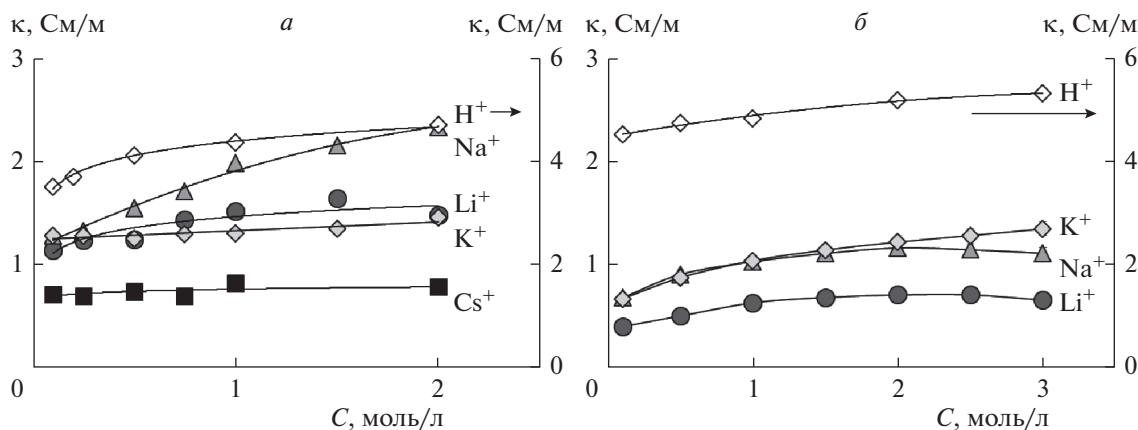
Как видно из табл. 2, плотность заряда на внутренней межфазной поверхности гетерогенной мембраны МК-40 изменяется в диапазоне от 0.44 до 0.56 Кл/м<sup>2</sup> для различных ионных форм, а для мембраны МФ-4СК – от 0.48 до 0.51 Кл/м<sup>2</sup>. Полу-

ченные значения параметра  $q$  были использованы для расчета  $t_w$  через мембраны в рамках капиллярной модели.

*Проводящие свойства мембран в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты*

Для расчета  $\beta_w$  были изучены концентрационные зависимости удельной электропроводности катионообменных мембран МФ-4СК и МК-40 в растворах LiCl, NaCl, KCl, CsCl и HCl в диапазоне концентраций 0.1–3 М, которые представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3б, для гетерогенной мембраны МК-40 электропроводность в ряду исследованных противоионов уменьшается в ряду H<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup> и коррелирует со значениями предельной эквивалентной электропроводности этих ионов в растворах электролитов, представленными в табл. 1. В то же время в случае перфто-



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости электропроводности мембран МФ-4СК (а) и МК-40 (б) в растворах LiCl, NaCl, KCl, CsCl и HCl.

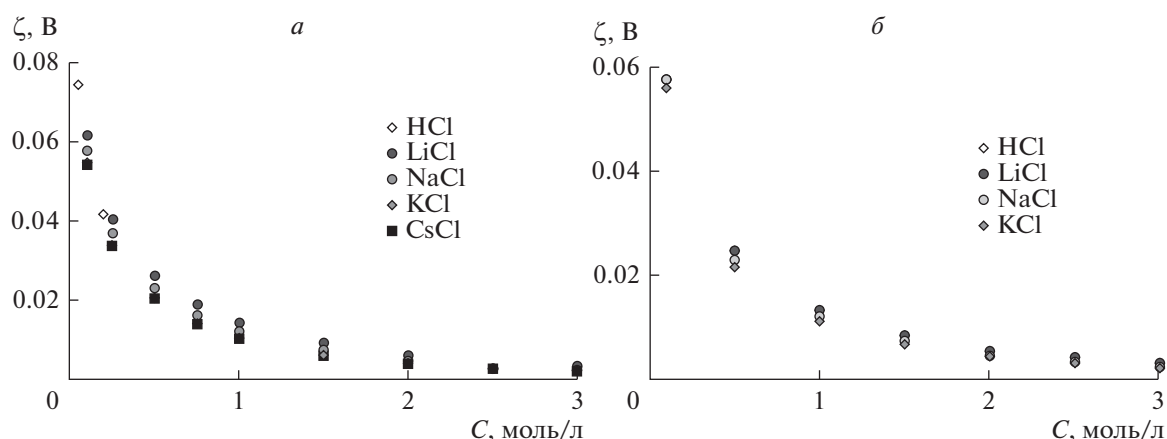


Рис. 4. Концентрационные зависимости электрокинетического потенциала мембран МФ-4СК (а) и МК-40 (б) в растворах электролитов различной природы.

рированной мембраны МФ-4СК расположение концентрационных зависимостей не согласуется с рядом подвижности катионов в растворе, представленном в табл. 1. Как видно из рис. 3а при концентрации растворов электролитов выше 0.5 М электропроводность мембраны МФ-4СК уменьшается в ряду:  $H^+ > Na^+ > Li^+ > K^+ > Cs^+$ . Аналогичный эффект наблюдался ранее авторами [32, 33]. В работе [34] также была отмечена аномально высокая электропроводность гомогенных мембран в растворах хлорида лития и было показано, что по величине ионной проводимости ион лития занимает положение между ионами водорода и натрия. По мнению авторов, перенос катиона лития через каналы гомогенной мембраны облегчен благодаря большой гидратной оболочке и меньшей энергии взаимодействия противоиона с фиксированной группой. В то же время менее гидратированные ионы калия и цезия характеризуются более высокими значениями энергии активации электропроводности, следствием чего является более низкая электропроводность мембраны МФ-4СК в форме катионов калия и цезия.

Немаловажным может являться также тот факт, что в гомогенных мембранах транспорт осуществляется главным образом через микро- и мезопоры, в то время как в гетерогенных мембранах перенос ионов происходит также через макропоры, заполненные равновесным раствором.

#### *Расчет динамических гидратных характеристик ионов щелочных металлов и протона в мембране*

Для оценки  $\beta_w$  в ионообменной мембране МФ-4СК были рассчитаны зависимости  $\phi_1$  и  $\zeta$  от концентрации растворов исследованных электролитов с учетом того, что координаты плоскости Гельмгольца и плоскости скольжения в случае ионов  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$  равны соответ-

ственно 0.334, 0.34, 0.375, 0.413, 0.445 нм. Эти значения получены путем суммирования радиуса молекулы воды, равного 0.28 нм и кристаллографического радиуса иона ( $r_{cr}$ ). Кроме того, для расчета были использованы значения площади внутренней удельной поверхности и плотности заряда на внутренней межфазной поверхности, представленные в табл. 2.

На рис. 4 показаны концентрационные зависимости электрокинетических потенциалов для исследованных мембран в растворах  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CsCl$  и  $HCl$ . Как видно из рисунка, с увеличением концентрации раствора электролита в диапазоне от 0 до 0.5 моль/л наблюдается резкое падение электрокинетического потенциала. Это обусловлено уменьшением толщины ДЭС при возрастании концентрации равновесного раствора. При дальнейшем увеличении концентрации растворов электролитов значения потенциалов выходят на плато. Анализируя данные зависимости видим, что у мембраны в  $Li^+$ -форме величина электрокинетического потенциала будет немного выше по сравнению с мембранами, находящимися в  $K^+$ - или  $Cs^+$ -форме. Это объясняется тем, что ион  $Li^+$  имеет наименьший кристаллографический радиус по сравнению с другими однозарядными ионами щелочных металлов, что позволяет ему ближе подойти к стенке поры. Необходимо отметить, что рассчитанные значения потенциалов плоскости Гельмгольца и потенциала в плоскости скольжения для мембраны МФ-4СК и гетерогенной мембраны МК-40 имеют близкие значения, что обусловлено сопоставимыми величинами плотности заряда на внутренней межфазной поверхности.

Для оценки значений доли пор, доступных для переноса, и последующего расчета  $\beta_w$  по формуле 5 были измерены концентрационные зависимости  $t_w$  для мембран в растворах  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,

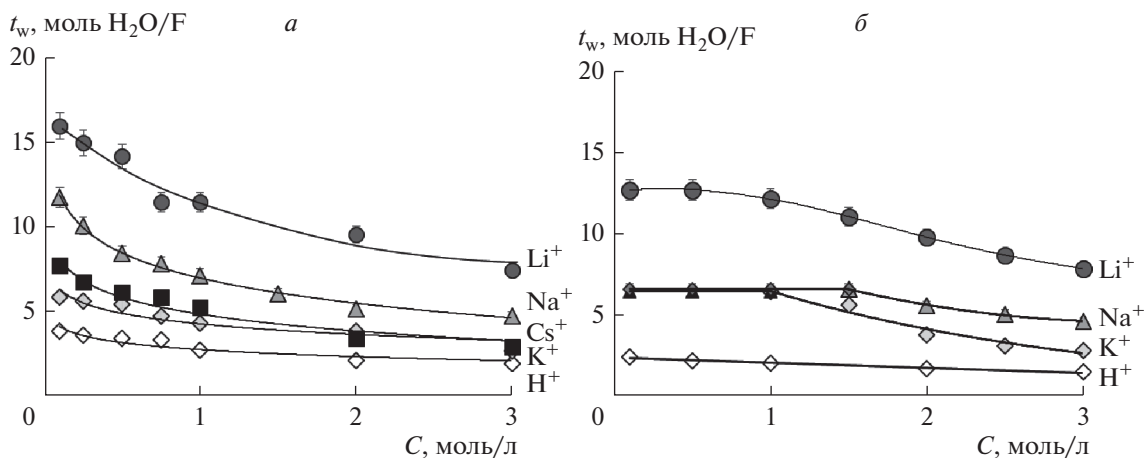


Рис. 5. Зависимости чисел переноса воды в мембранах МФ-4СК (а) и МК-40 (б) от концентрации растворов LiCl, NaCl, KCl, CsCl и HCl.

CsCl и HCl, которые представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, кривые располагаются в порядке  $LiCl > NaCl > CsCl > KCl > HCl$ , что соответствует значениям чисел первичной гидратации катионов в растворе, за исключением катиона цезия. Более высокое значение  $t_w$  для катиона цезия связано с эффектом прокачивания, подобно тому, как вода переносится с гидрофобными органическими ионами [11]. Также видно, что в концентрированных растворах электроосмотический перенос сводится к переносу воды в составе первичной гидратной оболочки иона.

Для мембраны МФ-4СК самые высокие значения  $t_w$  наблюдаются в растворе хлорида лития, что должно замедлять движение этого иона в электрическом поле. Несмотря на это электрическая проводимость перфторированной мембраны в  $Li^+$ -форме выше, чем в  $K^+$ - или  $Cs^+$ -форме. Поэтому наиболее вероятной причиной anomalно высокой проводимости мембраны в растворе хлорида лития является деформация гидратной оболочки катиона лития при его движении по узким каналам перфторированной мембраны. В то же время гидратная оболочка катионов калия и цезия является жесткой из-за ее малого радиуса, в связи с чем подвижность этих катионов в перфторированной мембране снижается.

Ранее было показано [21], что расчет  $\beta_w$  по капиллярной модели дает завышенное значение, что обусловлено сложной структурой системы транспортных каналов в ионообменных материалах. Потому авторами был введен формальный параметр  $\theta$ , характеризующий долю сквозных мезопор и их доступность для переноса с учетом извилистости. В данной работе для оценки указанного параметра использовали экспериментальные концентрационные зависимости  $t_w$ , представленные на рис. 5. Расчеты параметра  $\theta$  проводили путем ми-

нимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальных и рассчитанных по капиллярной модели значений  $\beta_w$  в интервале концентраций растворов LiCl, NaCl, KCl, CsCl от 1 М до 3 М. Выбранный диапазон концентраций имеет важное практическое значение для концентрирования растворов электролитов с применением электродиализа. На рис. 6 представлены концентрационные зависимости  $\beta_w$  для мембраны МФ-4СК, рассчитанные по капиллярной модели (кривые) с использованием формулы (5) и по формуле (4) с учетом экспериментальных значений чисел переноса воды (точки). Как видно из рисунка, рассчитанные по капиллярной модели  $\beta_w$  в мембране МФ-4СК в растворах электролитов с концентрацией выше 0.75 М хорошо согласуется с экспериментальными значениями. Аналогичные кривые для

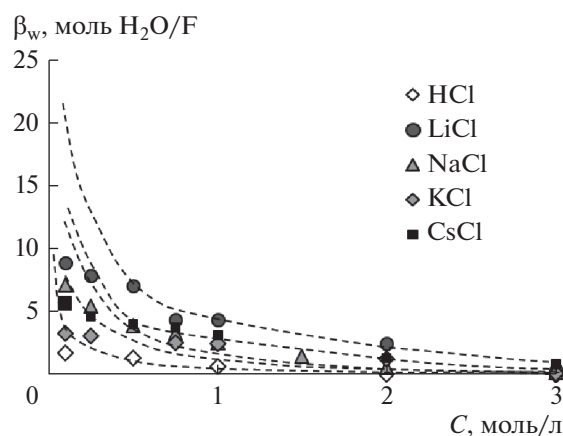


Рис. 6. Концентрационные зависимости чисел переноса свободной воды, рассчитанные по капиллярной модели (кривые) с учетом доли сквозных мезопор и на основании экспериментальных данных по числам переноса воды (точки) для мембраны МФ-4СК.

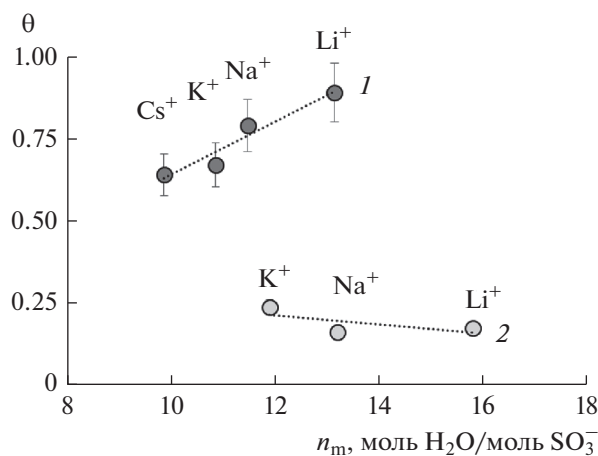


Рис. 7. Зависимость доли сквозных мезопор в мембране МФ-4СК (1) и МК-40 (2), находящихся в различной ионной форме, от величины удельной влагоемкости мембран в форме катионов щелочных металлов.

гетерогенной мембраны МК-40 в растворах LiCl, NaCl, KCl были получены ранее и представлены в работе [35].

Результаты оценки величины  $\theta$  для перфторированной мембраны МФ-4СК представлены на рис. 7. На этом же рисунке для сравнения представлена зависимость доли сквозных мезопор для гетерогенной мембраны МК-40 в форме катионов щелочных металлов из работы [21].

Результаты расчета, показали, что значения параметра  $\theta$  для перфторированной мембраны существенно выше, чем для гетерогенной мембраны МК-40. Это в первую очередь объясняется различием в структурной организации указанных мембран. Перфторированные мембраны представляют собой нештитую гелевую структуру, не имеющую пор в сухом состоянии. Именно за счет гидратации ионогенных групп происходит формирование этих пор, которые в большинстве случаев являются сквозными. При этом в соответствии с теорией полуэластичности перфторированной матрицы [36] более гидратированный ион лития сильнее раздвигает полимерные цепи, что формально приводит к увеличению доли сквозных мезопор в мембране МФ-4СК при переходе от Cs<sup>+</sup>- к Li<sup>+</sup>-форме.

Гетерогенные ионообменные мембраны имеют неоднородную структуру за счет наличия в них полимерного связующего (полиэтилена), который формирует в них зачастую тупиковые поры. Как видно из рис. 7, в перфторированной мембране в растворах хлоридов щелочных металлов, наблюдается возрастание доли сквозных мезопор как от удельного влагосодержания мембраны, так и от радиуса гидратированного катиона. Это связано с увеличением объема пор при сохранении их общего количества ввиду кластерной структу-

ры этого полимера. Следствием этого является увеличение доступности пор для транспорта гидратированных ионов.

Особый интерес представляет изучение переноса воды с протоном. Как известно, перенос протона в гидратированных ионообменных мембранах описывается двумя основными механизмами: эстафетный (или механизм Гротгуса) и миграционный (или “экипажный” механизм) [37]. Эстафетный механизм является причиной высокой электропроводности обеих мембран в H<sup>+</sup>-форме, по сравнению с солевыми формами этих же мембран (рис. 3). Однако в электроосмотических экспериментах мы наблюдаем перенос воды с протоном, который движется только по миграционному механизму. По физическому смыслу  $t_w$  показывает число молекул воды, переносимое с одним противоионом. Таким образом, из рис. 5 видно, что  $t_w$  с протоном изменяется от 4 до 2 моль H<sub>2</sub>O/F. Это указывает на перенос протона в составе различных гидратных комплексов для мембраны МФ-4СК: в разбавленных растворах — ион Эйгена [H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, а в концентрированных — ион Цунделя [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, что согласуется с полученными ранее результатами [23]. В то же время для гетерогенной мембраны МК-40 практически не наблюдается изменения  $t_w$  от концентрации HCl и, следовательно, перенос воды осуществляется гидратным комплексом [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Используя допущение о том, что в электрическом поле вода переносится только с протоном, движущимся по миграционному механизму, на основании анализа статических ( $n_m$ ) и динамических гидратных характеристик ( $t_w$ ) мембран в соляной кислоте можно оценить долю миграционного механизма в общем переносе протона. Установлено, что доля воды, переносимой в составе гидратных комплексов в электрическом поле, от общего ее содержания в обоих типах мембран, составляет 15–20%, что согласуется с полученными ранее результатами для мембраны МФ-4СК [23]. Были рассчитаны значения параметра  $\theta$  для обеих мембран в растворе HCl, которые составили 0.44 и 0.11 для МФ-4СК и МК-40 соответственно. Данные значения не соответствуют в полной мере доле сквозных мезопор в этих полимерах ввиду указанных причин.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучено влияние природы противоионов на распределение воды по энергиям связи и радиусам пор, электропроводности и электроосмотическую проницаемость сульфокатионитовых мембран МФ-4СК и МК-40 в растворах LiCl, NaCl, KCl, CsCl и HCl. Анализ характеристик пористой структуры мембран на перфторированной и полистирольной матрице показал,



что для мембраны МК-40 наблюдается закономерное уменьшение общей пористости, удельной площади внутренней поверхности и расстояния между фиксированными ионами при переходе от  $\text{Li}^+$ - к  $\text{K}^+$ -форме, в то время как для мембраны МФ-4СК закономерность наблюдается только в изменении общей пористости.

Выявлены особенности влияния природы щелочного металла на электропроводность гомогенной и гетерогенной сульфокатионитовой мембраны. На основании анализа концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты установлено, что электропроводность гетерогенной мембраны МК-40 коррелирует с поведением исследованных противоионов в растворе, в то время как электропроводность перфторированной мембраны МФ-4СК уменьшается в ряду:  $\text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ . Проанализированы причины высокой электропроводности мембраны МФ-4СК в растворе хлорида лития, наиболее вероятной из которых является деформация гидратной оболочки катиона лития в структуре перфторированной мембраны.

Из порометрических кривых для сульфокатионитовых мембран рассчитана плотность заряда на внутренней межфазной поверхности, которая вместе с результатами определения их удельной электропроводности в растворах электролитов различной природы использована для оценки чисел переноса свободного растворителя через мембраны в рамках капиллярной модели. Впервые рассчитано число переноса свободного растворителя в мембране МФ-4СК в растворах  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CsCl}$  и  $\text{HCl}$ . Для корректного расчета введен параметр, характеризующий долю сквозных мезопор и их извилистость в структуре мембраны. Показано, что указанный параметр в несшитой мембране МФ-4СК существенно выше, чем в гетерогенной мембране МК-40, и возрастает с увеличением удельного влагосодержания мембраны и радиуса противоиона в гидратированном состоянии, что согласуется с особенностью их структурной организации.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № Н-21.1/23/21.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaqub M., Lee W.* // Science of the Total Environment. 2019. V. 681. P. 551.
2. *Havelka J., Fárová H., Jiříček T., Kotala T., Kroupa J.* // Water Science & Technology. 2019. V. 79. № 8. P. 1580.

3. *Doornbusch G.J., Tedesco M., Post J.W., Borneman Z., Nijmeijer K.* // Desalination. 2019. V. 464. P. 105.
4. *Протасов К.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Заболоцкий В.И.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 10. С. 1131.
5. *Han L., Galier S., Roux-de Balmann H.* // Desalination. 2015. V. 373. P. 38.
6. *Galama A.H., Saakes M., Bruning H., Rijnaarts H.H.M., Post J.W.* // Desalination. 2013. V. 342. P. 61.
7. *Sun B., Zhang M., Huang S., Cao Z., Lu L., Zhang X.* // Separation and Purification Technology. 2022. V. 281. 119907.
8. *Sun B., Zhang M., Huang S., Wang J., Zhang X.* // Desalination. 2021. V. 498. 114793.
9. *Porada S., van Egmond W.J., Post J.W., Saakes M., Hamelers H.V.M.* // J. Membrane Science. 2018. V. 552. P. 22.
10. *Bockris J.O'M., Reddy K.N.* Modern electrochemistry. Ionics. London: Kluwer Academic Publishers, 2002. 767 p.
11. *Xie G., Okada T.* // Electrochimica Acta. 1996. V. 41. № 9. P. 1569.
12. *Sprocati R., Rolle M.* // Water Research. 2022. V. 213. 118161.
13. *Yamanaka T., Takeguchi T., Takahashi H., Ueda W.* // J. Electrochemical Society. 2009. V. 156. № 7. P. B831.
14. *Garrido J., Compan V., Lopez M.L., Miller D.G.* // J. Physical Chemistry. 1997. V. 101. P. 5740.
15. *Larchet C., Auclair B., Nikonenko V.* // Electrochimica Acta. 2004. V. 49. P. 1711.
16. *Park H.M., Choi Y.J.* // Int. J. Heat and Mass Transfer. 2009. V. 52. P. 4279.
17. *Schaetzel P., Nguyen Q.T., Riffault B.* // J. Membrane Science. 2004. V. 240. P. 25.
18. *Филиппов А.Н.* // Коллоидный журн. 2018. Т. 80. № 6. С. 758.
19. *Xin Y., Zheng Y.-X., Yu Y.-X.* // Molecular Physics. 2016. V. 114. P. 2328.
20. *Meares P.* // J. Polymer Science. 1956. V. 20, P. 507.
21. *Falina I.V., Zabolotsky V.I., Demina O.A., Sheldeshov N.V.* // J. Membrane Science. 2019. V. 573. P. 520.
22. *Вольфкович Ю.М.* // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 669.
23. *Березина Н.П., Шкирская С.А., Сычева А.А.-Р., Криштопа М.В.* // Коллоидный журн. 2008. Т. 70. № 4. С. 437.
24. *Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volkovich Yu.* // Advances Colloid Interface Science. 2017. V. 246. P. 196.
25. *Бакеев М.И.* Гидратация и физико-химические свойства растворов электролитов. Алма-Ата: Наука, 1978. 243 с.
26. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наукова Думка, 1987. 796 с.

27. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд. Ин. лит., 1963. 646 с.
28. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина; Л.: Химия, 1981. 486 с.
29. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Advances in Colloid Interface Science*. 2008. V. 139. P. 3.
30. Safronova E.Yu., Volkov V.I., Pavlov A.A., Chernyak A.V., Volkov E.V., Yaroslavtsev A.B. // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2011. V. 56. № 2. P. 156.
31. Jalani N.H., Datta R. // *J. Membrane Science*. 2005. V. 264. P. 167.
32. Stenina I.A., Sistas P., Rebrov A.I., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. // *Desalination*. 2004. V. 170. P. 49.
33. Pourcelly G., Oikonomou A., Gavach C. // *J. Electroanalytical Chemistry*. 1990. № 287. P. 43–59.
34. Волков В.И., Волков Е.В., Тимофеев С.В., Сангинов Е.А., Павлов А.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // *Журн. неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 3. С. 355.
35. Фалина И.В., Демина О.А., Заблоцкий В.И. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2019. Т. 9. № 2. С. 101.
36. Filippov A.N., Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. // *J. Membrane Science*. 2014. V. 471. P. 110.
37. Kreuer K.D., Paddison S.J., Spohr E., Schuster M. // *Chemical Reviews*. 2004. V. 104. № 10. P. 4637.

## Influence of Counterion Nature on Water Electroosmotic Transport in Cation-Exchange Membranes: Experiment and Theory

I. V. Falina<sup>1, \*</sup>, N. A. Kononenko<sup>1</sup>, S. A. Shkirskaia<sup>1</sup>, O. A. Demina<sup>1</sup>, Yu. M. Volfkovich<sup>2</sup>,  
V. E. Sosenkin<sup>2</sup>, and M. V. Gritsay<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Kuban State University, Stavropolskaya str., 149, Krasnodar, 350040 Russia*

<sup>2</sup> *A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Leninsky prospect, 31, Moscow, 119071 Russia*

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

For the first time, the water transport number in MF-4SK perfluorinated membrane was calculated within the framework of capillary model on the base of porosimetric and conductometry data. The calculation was performed in alkali metal chlorides and hydrochloric acid solutions. The reasons for the changes in structural characteristics and specific conductivity with a change in counterion form of the membrane are discussed. The portion of through mesopores in MK-40 heterogeneous and MF-4SK homogeneous membranes was estimated using the experimental water transport numbers in specified electrolyte solutions.

**Keywords:** ion-exchange membrane, electroosmotic permeability, capillary model, pore volume distribution, conductivity