



УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

© 2009

Член-корреспондент НАН України В. Н. Беляков, Ю. С. Дзязько,
Ю. М. Вольфович, В. Е. Сосенкин, Н. Ф. Никольская

Влияние нанопористой ионообменной составляющей на зарядселективные свойства неорганических композиционных мембран

Методами еталонної контактної порометрії та потенціометрії досліджено керамічні мембрани, які модифіковано наночастинками гідратованого діоксиду цирконію. Знайдено, що пориста структура композиційних мембран містить не тільки макропори, а й мезо- та мікропори. Розрахунками за геометричною та електрохімічною моделями доведено, що формування зарядселективних властивостей таких мембран обумовлено наявністю нанометрових провідних каналів, які виникають внаслідок закупорення або гофрування макропор.

В отличие от полимерных мембран неорганические характеризуются высокой химической и термической стабильностью, а также значительной механической прочностью. Благодаря этим уникальным качествам неорганические материалы применяются в топливных элементах [1], баромембранных процессах [2], газо- и пароразделении [3]. Известны также попытки использования неорганических сепараторов для мембранного электролиза [4], но отсутствие зарядовой селективности ухудшает производительность процесса разделения. Тем не менее введение наночастиц ионита в неорганические мембраны приводит к появлению у них зарядовой селективности: в кислой среде — по отношению к анионам, а в щелочной — к катионам [5]. Механизм формирования таких свойств исследуется в данном сообщении.

В качестве основы для композиционных мембран использовали изготовленную в виде плоских пластин керамическую матрицу (TiO_2), в которую вводили аморфный гидратированный диоксид циркония (ГДЦ) путем импрегнирования мембран в золе, осаждения геля и термообработки [5, 6]. Процедуру повторяли 2- и 7-кратно соответственно TiO_2 — ГДЦ-2 и TiO_2 — ГДЦ-4. После каждого цикла поверхность мембраны очищали от слоя ионита.

Порометрические измерения и расчеты пористой структуры проводили методом эталонной контактной порометрии [7, 8]. Сорбционную емкость мембран по отношению к Cl^- определяли аналогично методике [6]. Истинную плотность ($\rho_{\text{и,м}}$) образцов оценивали пикнометрическим методом, а кажущуюся плотность ($\rho_{\text{к,м}}$) образцов рассчитывали с учетом геометрических параметров. Мембранный потенциал измеряли в двухкамерной ячейке, через

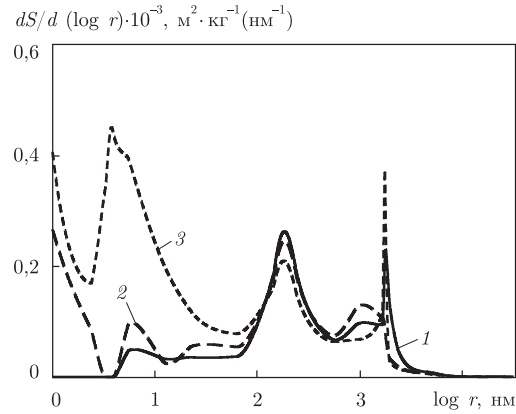


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам для образцов TiO_2 (1), TiO_2 — ГДЦ-2 (2) и TiO_2 — ГДЦ-7 (3)

отделения которой циркулировали растворы HCl (10 и 15–100 моль \cdot м $^{-3}$). Хлоросеребряные электроды сравнения размещали по обе стороны мембраны.

По мере введения ионита в матрицу увеличивается ее удельная поверхность (S_M) (табл. 1). $\rho_{к,м}$ образцов также возрастает, при этом $\rho_{и,м}$ остается без изменений, следовательно, истинная плотность ГДЦ ($\bar{\rho}_и$), вводимого в матрицу, составляет 4260 кг \cdot м $^{-3}$. Пористость мембран (ε_M), вычисленная как $1 - \rho_{к,м} / \rho_{и,м}$ [9], снижается с увеличением содержания ионита в матрице. При этом увеличивается удельный объем микропор (пор радиусом (r) менее 1 нм), который определяют из интегральных кривых распределения объема пор по радиусам (см. табл. 1). Средний радиус пор уменьшается в такой последовательности: $\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2 - \text{ГДЦ-7} > \text{TiO}_2 - \text{ГДЦ-2}$.

Дифференциальные кривые распределения площади поверхности по радиусам иллюстрирует рис. 1. В незаполненной матрице преобладающими являются макропоры. Широкий пик наблюдается в диапазоне 80–630 нм, а доля пор, радиус которых ниже 80 нм, незначительна. По мере заполнения матрицы узкий пик в микронном диапазоне несколько уширяется в сторону меньших значений r , его интенсивность снижается, а максимум смещается к оси ординат, что обусловлено осаждением ионита на стенках пор мембран. Аналогичная ситуация наблюдается и для пика в интервале 80–630 нм. В случае TiO_2 — ГДЦ-2 на дифференциальной кривой возникает дополнительный пик при ~ 6 нм, а TiO_2 — ГДЦ-7 — 4 нм. Для этих мембран характерно наличие пор радиусом меньше 2,5–3,0 нм. Два пика в интервале 1–10 нм свидетельствуют о многоуровневой структуре наночастиц: пик в области более низких значений r возникает вследствие агрегирования самых мелких частиц, а более высоких — вследствие сочленения агрегатов.

Удельная поверхность, диагностируемая методом эталонной контактной порометрии, включает как внешнюю, так и внутреннюю поверхности слоя ионита. Параметры пористой

Таблица 1. Характеристики пористой структуры мембран

Образец	S_M , м $^2 \cdot$ кг $^{-1}$	Эффективный радиус пор, нм	Плотность, кг \cdot м $^{-3}$		Объем микропор, м $^3 \cdot$ кг $^{-1}$	Относительный прирост массы, %	ε_M
			$\rho_{и,м}$	$\rho_{к,м}$			
TiO_2	820	2464	4260	3270	$3,0 \cdot 10^{-7}$	—	0,23
TiO_2 — ГДЦ-2	3340	1979	4260	3350	$1,5 \cdot 10^{-6}$	2,4	0,21
TiO_2 — ГДЦ-7	10430	2026	4260	3420	$5,0 \cdot 10^{-6}$	4,6	0,20

структуры ионита определяли следующим образом. Удельный объем ионита (\bar{V}_m) на единицу массы мембраны (m) в первом приближении рассчитывается как $V(\rho_{к,м} - \rho_{к,м0})/(\bar{\rho}_n m)$, где $\rho_{к,м}$, $\rho_{к,м0}$ — кажущаяся плотность заполненной мембраны и матрицы соответственно; V — объем мембраны. По относительному приросту массы заполненной мембраны и объему микропор можно определить удельную поверхность ионообменной составляющей (\bar{S}), объем пор на единицу массы ионита (\bar{V}_n), а также рассчитать пористость ГДЦ ($\bar{\epsilon}$), учитывая, что объем 1 кг ионита равен $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ (табл. 2).

Обычно для моделирования структуры ксерогелей используют глобулярную модель, параметрами которой выбраны диаметр глобул ($6m/(\bar{\rho}_n \bar{S})$), число касаний глобул с соседями и диаметр горл пор, определяемые по интерполяционным зависимостям [9]. Для мембраны TiO_2 — ГДЦ-2 полученные значения r соответствуют максимуму в области 4–16 нм, а для TiO_2 — ГДЦ-7 — пику при $r < 2$ нм. Следовательно, частицы ионита в высокозаполненной мембране находятся в виде агрегатов мельчайших частиц, а в низкозаполненной — в виде частиц большего размера, образованных вследствие соединения этих агрегатов.

Для разделения внешней и внутренней поверхности слоя ионита использовали сорбционный и потенциометрический методы. Концентрация функциональных групп на внешней поверхности слоя ($X_{м,вн}$), выраженная в молях на единицу объема, может быть определена по зависимости потенциометрических чисел переноса ($t_{Cl,м}$), полученных при измерении мембранного потенциала в растворах HCl (функцию противоионов выполняли Cl^- , а ко-ионов — H^+), от эффективной концентрации внешнего раствора [10]. Незаполненная матрица не проявляет электрохимическую активность, а в случае модифицированных мембран регистрируется мембранный потенциал, из которого рассчитывали величину $t_{Cl,м}$ [5].

Путем экстраполяции зависимостей $t_{Cl,м} - C$ (рис. 2) на $t_{Cl,м} = 1$ получены значения $X_{м,вн}$ ионита на единицу объема мембраны, рассчитанные с учетом ее $\rho_{к,м}$ (табл. 3). Суммарную концентрацию групп ($X_{м,с}$) определяли по сорбции Cl^- из раствора HCl [6]. Логично предположить, что внешняя поверхность слоя ионита ($S_{вн}$) определяется как

$$S_{вн} = \frac{S_c X_{м,вн}}{X_{м,с}},$$

где S_c соответствует величине S_m , вычисленной по порометрическим измерениям и пересчитанной на единицу объема мембраны.

Таблица 2. Характеристики пористой структуры слоя ионита

Образец	$\bar{V}_m, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$	$\bar{V}_n, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$	$\bar{\epsilon}$	$\bar{S}, \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	Диаметр глобул, м	Число касаний	r , нм
TiO_2 — ГДЦ-2	0,019	$6,25 \cdot 10^{-5}$	0,29	$1,05 \cdot 10^5$	$1,34 \cdot 10^{-8}$	8	11,70
TiO_2 — ГДЦ-7	0,035	$1,09 \cdot 10^{-4}$	0,46	$2,09 \cdot 10^5$	$6,74 \cdot 10^{-9}$	6	1,68

Таблица 3. Оценка параметров внутрипорового диффузного ДЭС и размеров проводящих каналов

Образец	$S_0, \text{ м}^2 \cdot \text{м}^3$	$X_{м,с}, \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$	$X_{м,вн}, \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$	$S_{вн}, \text{ м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$	$\eta, \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$	$\frac{\eta}{2A\sqrt{C}}$ ($C = 12,5 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$)	$\delta_{\text{макс}}, \text{ м}$	r , нм
TiO_2	$2,68 \cdot 10^6$	1,61	—	—	0,058	4,36	$6,34 \cdot 10^{-10}$	—
TiO_2 — ГДЦ-2	$1,12 \cdot 10^7$	7,72	2,50	$3,62 \cdot 10^6$	0,068	5,12	$5,29 \cdot 10^{-10}$	13
TiO_2 — ГДЦ-7	$3,57 \cdot 10^7$	66,22	8,67	$4,67 \cdot 10^6$	0,177	12,80	$2,12 \cdot 10^{-10}$	25

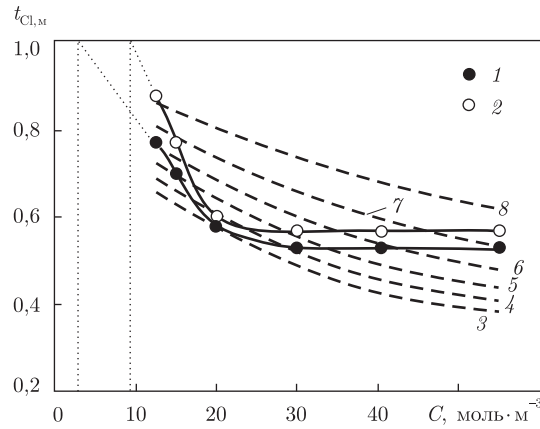


Рис. 2. Зависимости числа переноса Cl^- через мембраны TiO_2 — ГДЦ-2 (1, 3–8) и TiO_2 — ГДЦ-7 от эффективной концентрации раствора HCl : экспериментальные (1, 2, сплошные линии) и рассчитанные (штриховые линии) по уравнению (1) значения радиуса, нм: 10 (3); 11 (4); 12 (5); 13 (6); 14 (7); 15 (8). Пунктирные линии — экстраполяция экспериментальных кривых на $t_{\text{Cl},m} = 1$. Здесь $k = 1$

Для количественных оценок переноса противоионов для внешней поверхности внутрипорового слоя ГДЦ была рассчитана плотность поверхностного заряда (η) как $FX_{\text{м,вн}}/S_{\text{вн}}$ (F — постоянная Фарадея). В случае незаполненной мембраны величина η составляла $FX_{\text{м,с}}/S_{\text{с}}$ [10].

Известно, что при $\eta/(2A\sqrt{C}) \gg 1$ ($A = 1,88 \cdot 10^{-3}$ Кл (моль · м) $^{-0,5}$ при 298 К) реализуется максимальная толщина ($\delta_{\text{макс}}$) внутрипорового диффузного двойного электрического слоя (ДЭС), определяемая как $A^2/F\eta$ [11]. Оцененные таким образом значения $\delta_{\text{макс}}$ находятся в ангстремном диапазоне. Следовательно, можно утверждать, что диффузная составляющая ДЭС в порах практически отсутствует. Полученные результаты позволяют теоретически оценить числа переноса противоионов в мембране [11]:

$$t_{\text{Cl},m} = t_{\text{Cl}} \left(1 + \frac{FrC}{k\eta} \right) \left(t_{\text{Cl}} + \frac{FrC}{k\eta} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где t_{Cl} — число переноса Cl^- в растворе (0,18); k — коэффициент формы (2,8 — для горл пор, образуемых глобулами [9]). Принимая во внимание максимальный размер пор, для исследуемого диапазона концентраций получаем число переноса противоионов, близкое к 0,18. Однако в отличие от матрицы модифицированные мембраны демонстрируют электрохимическую активность, что позволяет предположить возможность образования в порах мембран узких проводящих каналов вследствие закупорки макропор либо гофрировки пор мембраны частицами (рис. 3). В последнем случае такие каналы представляют горла пор, образуемых сферическими частицами ионита. Для оценки размера таких каналов моделировали зависимости $t_{\text{Cl},m} - C$, используя в качестве подгоночного параметра радиус пор и полагая, что $k = 2,8$. Кроме того, моделирование проводили исходя из предположения, что форма пор не оказывает влияние на числа переноса ($k = 1$). Экспериментальные значения не совпадают с рассчитанными (см. рис. 2), что обусловлено, вероятно, различной формой и протяженностью нанопор, а также неравномерностью распределения пор по размерам.

Для оценки соответствия экспериментальных и рассчитанных данных использовали следующий прием. Для каждой серии теоретических величин чисел переноса определяли абсолютные погрешности ($\Delta t_{\text{Cl},m}$ — разность экспериментальных и теоретических значений)

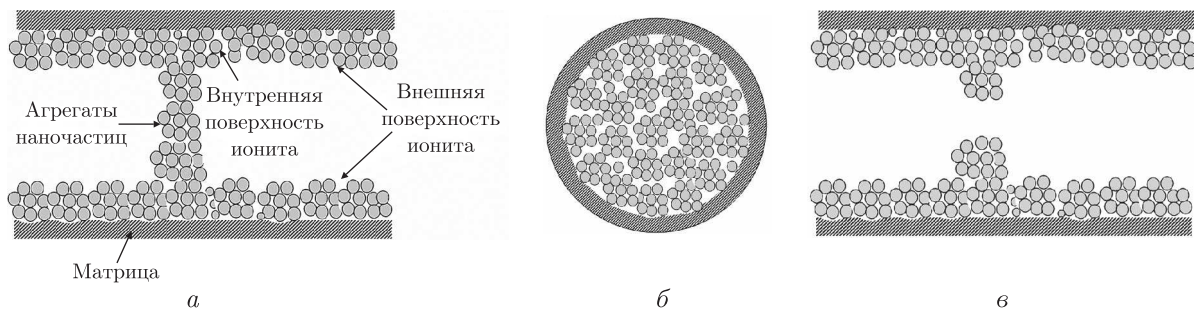


Рис. 3. Образование проводящих каналов в композиционных мембранах вследствие закупорки (а, б) и гофрировки (в) макропор. На схеме представлены продольный (а, в) и поперечный (б) разрезы макропор

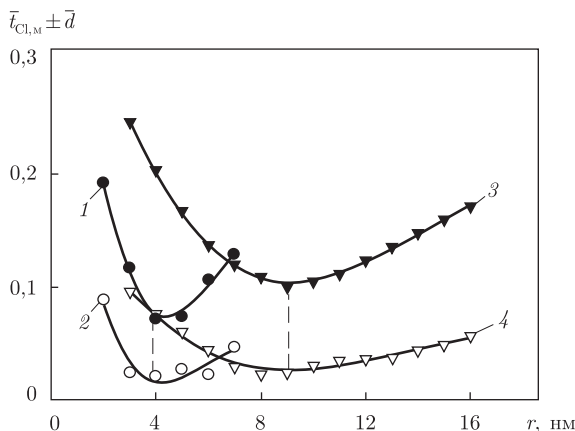


Рис. 4. Зависимости верхней (1, 3) и нижней (2, 4) границ отклонения экспериментальных значений числа переноса противоионов через мембраны $\text{TiO}_2 - \text{ГДЦ-2}$ (1, 2) и $\text{TiO}_2 - \text{ГДЦ-7}$ (3, 4) от теоретических, рассчитанных по уравнению (1)

и отклонение величин $\Delta t_{\text{Cl},m}$ от средней величины (\bar{d}), оценивали среднее значение отклонения (\bar{d}), а также верхний и нижний предел отклонений. Зависимости $\Delta \bar{t}_{\text{Cl},m} + \bar{d}$ и $\Delta \bar{t}_{\text{Cl},m} - \bar{d}$ от задаваемого радиуса нанопор иллюстрирует рис. 4. Минимумы на указанных зависимостях достигаются при наибольшем соответствии задаваемого радиуса истинному значению.

При $k = 1$ наибольшее соответствие теоретических и экспериментальных результатов достигается при радиусах каналов 4 нм ($\text{TiO}_2 - \text{ГДЦ-2}$) и 9 нм ($\text{TiO}_2 - \text{ГДЦ-7}$). В случае $k = 2,8$ величины r оценены как 13 и 25 нм соответственно. Для $\text{TiO}_2 - \text{ГДЦ-2}$ значение r , полученное с учетом коэффициента формы пор, находится в хорошем соответствии с величиной (11,7 нм), приведенной в табл. 2. В случае высокозаполненной мембраны значение r , найденное из потенциометрических измерений, превосходит таковое (1,68 нм) для ионита. Таким образом, можно полагать, что зарядовая селективность низкозаполненной мембраны обусловлена закупоркой макропор агрегатами наночастиц, а высокозаполненной — гофрировкой макропор.

Полученные результаты позволяют моделировать числа переноса анионов через мембраны. Так, уравнение (1) для композиционных мембран может быть представлено в виде

$$t_{\text{Cl},m} = \frac{t_{\text{Cl}}\eta^m + t_{\text{Cl}}Fr^mC}{t_{\text{Cl}}\eta^m + Fr^mC}. \quad (2)$$

Здесь показатель степени m учитывает форму пор, а также сложное строение внешней поверхности ионита. При условии $t_{Cl}\eta^m \ll r^m C F$ уравнение (2) трансформируется в выражение

$$t_{Cl,m} = \frac{t_{Cl}}{F} \left(\frac{\eta}{r}\right)^m \frac{1}{C} + t_{Cl},$$

справедливое для мембран с порами одинаковой формы и размера. Для композиционных мембран, пористая структура которых весьма неоднородна, зависимость $t_{Cl,m} - C$ аппроксимируется полиномом типа

$$t_{Cl,m} = a_1 + \frac{a_2}{C} + \frac{a_3}{C^2},$$

где $a_1 - a_3$ — эмпирические коэффициенты. Полагая, что $r = 13$ нм и $r = 25$ нм для мембран $TiO_2 - ГДЦ-2$ и $TiO_2 - ГДЦ-7$ соответственно, $a = (t_{Cl}/F)(\eta/r)^m$, и используя показатель степени в качестве подгоночного параметра для моделирования коэффициентов $a_1 - a_3$, получаем зависимость:

$$t_{Cl,m} = \frac{t_{Cl}}{F} \sum_{i=1}^i (-1)^{i-1} \left(\frac{\eta}{r}\right)^{m_i} C_i^{1-i}, \quad (3)$$

где i — целое число. Параметр m линейно возрастает с i : для $TiO_2 - ГДЦ-2$ отрезок, отсекаемый на оси ординат зависимости $m - i$, равен 0,65, а тангенс угла наклона — 0,16. В случае $TiO_2 - ГДЦ-7$ эти величины равны 0,68 и 0,18 соответственно. Тангенс угла наклона весьма близок к t_{Cl} , а средний коэффициент (0,66), очевидно, характеризует геометрию системы. Число переноса Cl^- через композиционные мембраны аппроксимируется эмпирическим уравнением

$$t_{Cl,m} = \frac{t_{Cl}}{F} \sum_{i=1}^i (-1)^{i-1} \left(\frac{\eta}{r}\right)^{0,66+t_{Cl}i} C_i^{1-i}. \quad (4)$$

Таким образом, в результате порометрических и потенциометрических измерений и расчетов по геометрической и электрохимической моделям показано, что зарядселективные свойства композиционных неорганических мембран обусловлены наличием нанометровых проводящих каналов, возникающих вследствие закупорки либо гофрировки макропор.

1. Atkinson A., Ramos T. Assessment of ceramic membrane reforming in a solid oxide fuel cell stack // J. Power Sources. — 2004. — **130**, No 1./2. — P. 129–135.
2. Condor S., Larbot A., Younssi S. A., Persin M. Use of ultra- and nanofiltration ceramic membranes for desalination // Desalination. — 2004. — **168**. — P. 207–213.
3. Peters T. A., Fontalvo J., Vorstman M. A. G. et al. Hollow fibre microporous silica membranes for gas separation and pervaporation: Synthesis, performance and stability // J. Membr. Sci. — 2005. — **248**, No 1. — P. 73–80.
4. Huang K.-L., Holsen T. M., Selman J. R. Impurity partitioning in Nafion and ceramic separators used for purification of spent chromium plating solutions // Ibid. — 2002. — **210**, No 1. — P. 137–145.
5. Беляков В. М., Дзязько Ю. С., Василюк С. Л. Формування зарядселективних властивостей неорганічних композиційних мембран під впливом нанорозмірних внутрішньопорових шарів іонообмінної складової // Доп. НАН України. — 2009. — № 1. — С. 117–123.
6. Dzyazko Yu. S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V. N. Cr (VI) transport through ceramic ion-exchange membranes for treatment of industrial wastewaters // J. Appl. Electrochem. — 2007. — **37**, No 2. — P. 209–217.

7. Volkovich Yu. M., Bagotzky V. S. The method of standard porosimetry – 1. Principles and possibilities // J. Power Sources. – 1994. – **48**, No 3. – P. 327–338.
8. Volkovich Yu. M., Bagotzky V. S., Sosenkin V. E., Blinov I. A. The standard contact porosimetry // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect. – 2001. – **187**. – P. 349–365.
9. Карнаузов А. П. Модели пористых систем // Моделирование пористых материалов. – Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1976. – С. 42–59.
10. Духин С. С., Сидорова М. П., Ярощук А. Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. – Ленинград: Химия, 1991. – 188 с.
11. Вольфович Ю. М. Влияние двойного электрического слоя у внутренней межфазной поверхности ионита на его электрохимические и сорбционные свойства // Электрохимия. – 1984. – **20**, № 5. – С. 665–672.

*Институт общей и неорганической химии
им. В. И Вернадского НАН Украины, Киев
Институт физической химии и электрохимии
им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва*

Поступило в редакцию 23.03.2009

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. N. Belyakov, Yu. S. Dzyazko,
Yu. M. Volkovich, V. E. Sosenkin, N. F. Nikolskaya**

Charge-selective properties of inorganic composite membranes influenced by nanoporous ion-exchange constituent

Ceramic membranes modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide are investigated with standard contact porometry and potentiometric methods. The porous structure of composite membranes is found to involve not only macropores, but also meso- and micropores. Calculations within the geometric and electrochemical models showed that the charge-selective properties of membranes are caused by the presence of nanosized conductive channels which are formed due to the corking or corrugation of macropores.