



УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

© 2009

Член-кореспондент НАН України В. М. Беляков, Ю. С. Дзязько,  
С. Л. Василюк

### Формування зарядселективних властивостей неорганічних композиційних мембран під впливом нанорозмірних внутрішньопорових шарів іонообмінної складової

*Введення наночастинок іонообмінної складової — гідратованого діоксиду цирконію — до макропористої керамічної матриці призводить до появи в останньої зарядселективних властивостей, які зумовлені не тільки зниженням вмісту ко-іонів у внутрішньопоровому розчині, але й транспортом протіонів через фазу іоніту. Внаслідок цього мембрани демонструють селективність стосовно аніонів в інтервалі концентраційного 1,1-зарядного електроліту  $10\text{--}100\text{ моль}\cdot\text{м}^{-3}$ , де не відбувається перекриття внутрішньопорових дифузійних шарів.*

Процеси переносу в полімерних іонообмінних мембранах вивчені достатньо детально, результати досліджень систематизовано й проаналізовано у ряді монографій [1–5]. Загальновідомо, що іонний транспорт у таких мембранах реалізується через внутрішньопоровий розчин. Водночас, поза увагою залишаються закономірності іонного транспорту в композиційних неорганічних мембранах. Відомо, що мембрани, які містять, зокрема, нанорозмірний шар гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ), виявляють селективність стосовно аніонів у кислому середовищі та катіонів — у лужному [6, 7]. Наявність у порах мембран іонообмінного компонента, який демонструє іонпровідні властивості при контакті із полярною рідиною, дозволяє передбачити участь іонів, локалізованих у фазі іоніту, в процесах переносу заряду. Мета роботи авторів даного повідомлення полягала у встановленні закономірностей цих процесів.

Основа мембран — керамічна матриця ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ), сформована у вигляді трубок, зовнішній діаметр яких дорівнював 12 мм, а товщина стінок — 1 мм; радіус пор незаповненої керамічної основи —  $8,5\cdot 10^{-8}\text{ м}$ , а площа поверхні, що визначена методом теплової десорбції азоту, —  $8,9\cdot 10^6\text{ м}^2\cdot\text{м}^{-3}$ .

Матрицю поетапно заповнювали іонітом (кількості циклів введення ГДЦ відповідає символ  $n$ ), згідно з методикою [6, 8], яка включає імпрегнування мембрани у золі, осадження гелю в порах матриці та сушку при 423 К.

Мембранний потенціал у розчинах HCl вимірювали при 298 K за допомогою устаткування [9]. Концентрація розчину, в який було занурено мембрани, дорівнювала  $10 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ ; концентрацію розчину, який заповнював трубки, варіювали від 15 до  $100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ . Із отриманих значень мембранного потенціалу ( $E_M$ ) розраховували числа переносу  $\text{Cl}^-$  ( $t_{\text{Cl},M}$ ) [2]:

$$t_{\text{Cl},M} = 1 - \frac{z_{\text{Cl}}F}{2RT} \frac{d\left(E_M - \frac{RT}{z_{\text{Cl}}F} \ln \frac{a_{1,\text{Cl}}}{a_{2,\text{Cl}}}\right)}{d \ln a_{2,\text{Cl}}}, \quad (1)$$

де  $a_{1,\text{Cl}}$  та  $a_{2,\text{Cl}}$  — відповідно активності протіонів у менш та більш концентрованому розчині;  $z$  — заряд;  $R$  — універсальна газова константа;  $F$  — константа Фарадея;  $T$  — температура. Із залежностей чисел переносу від ефективної концентрації розчину ( $C_{\text{Cl}}$ ), що є середнім арифметичним концентрацій розчинів по обидва боки мембрани, визначали концентрацію розчину, яка відповідає  $t_{\text{Cl},M} = 1$ . Отримана величина  $C_{\text{Cl}}$  дорівнює концентрації фіксованих груп на одиницю об'єму мембрани.

Як видно з табл. 1, концентрації фіксованих груп, отримані сорбційним та потенціометричним методом, значно різняться. Ця невідповідність, вочевидь, зумовлена тим, що перенос іонів у мембрані визначається функціональними групами, локалізованими на стінках пор мембрани, тобто на зовнішній поверхні шару ГДЦ, у той час як сорбція відбувається на зовнішній та внутрішній поверхнях наночастинок. Для досліджуваних мембран питомий об'єм наночастинок ( $\bar{V}$ ) досягає 80% об'єму пор незаповненої матриці ( $V_0$ ) (рис. 1). Водночас іонообмінна ємність ГДЦ на одиницю об'єму іоніту, яка реалізується за рахунок внутрішньої поверхні наночастинок ( $\bar{C}_{\text{Cl},M}$ ), зменшується при заповненні матриці. Це, безумовно, свідчить про заростання пор у наночастині, тобто про зменшення внутрішньої поверхні іонообмінної складової.

Для моделювання залежностей чисел переносу від концентрації розчину передусім необхідно визначити вміст електроліту в порах мембрани. З цією метою розраховували щільність заряду ( $\eta$ ), яка визначає параметри подвійного електричного шару (ПЕШ) у порах:

$$\eta = \frac{FX}{2\pi rL}, \quad (2)$$

де  $X$  — концентрація фіксованих груп, що знайдена потенціометричним методом;  $L$  — довжина пор в одиниці об'єму мембрани. Величина  $L$  розрахована із площі поверхні незаповненої матриці та радіуса її пор. Знайдено, що  $L = 1,49 \cdot 10^{13} \text{ м} \cdot \text{м}^{-3}$ . Електричний потенціал

Таблиця 1. Характеристики мембран

Кількість циклів введення ГДЦ до матриці	0	1	2	3	4	5	6	7
Концентрація фіксованих груп, що визначена сорбційним методом, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$	3,56	7,30	9,79	12,28	15,49	16,38	16,91	17,44
Концентрація фіксованих груп, що визначена потенціометричним методом, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$	—	2,39	2,50	3,08	4,46	6,84	8,44	8,67
Коефіцієнт пористості	0,41	0,39	0,33	0,27	0,22	0,16	0,11	0,08
Радіус пор $\times 10^8$ , м	9,50	9,25	8,50	7,75	7,00	6,00	5,00	4,25
Товщина шару ГДЦ $\times 10^8$ , м	0	0,25	1,00	1,75	2,50	3,50	4,50	5,25
$\frac{r}{\lambda_2}$ ( $C_{\text{Cl}} = 12,5 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ )	—	10,72	10,06	9,25	8,44	7,28	6,10	5,21

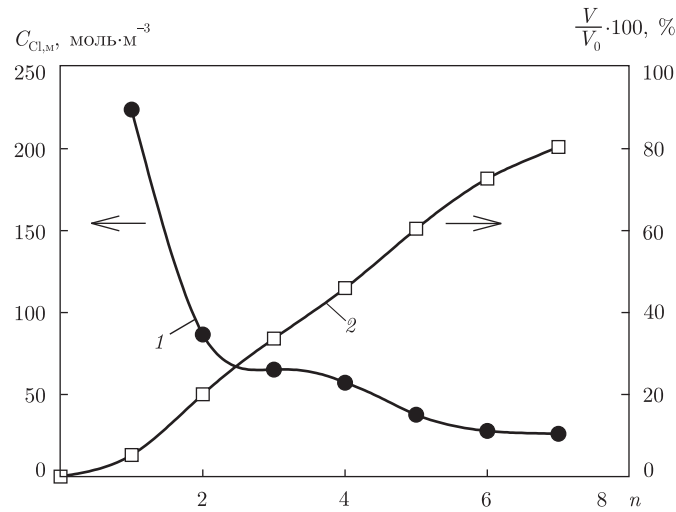


Рис. 1. Іонообмінна ємність ГДЦ (який заповнює пори), що перерахована на одиницю об'єму іоніту (1), та відношення об'єму ГДЦ до об'єму пор незаповненої матриці (2) як функції циклів послідовного введення іоніту до матриці

( $\varphi_1$ ) зовнішньої границі щільної частини ПЕШ (або внутрішньої — його дифузійної частини) для 1,1-зарядного електроліту дорівнює [3]:

$$\varphi_1 = \frac{2RT}{z_{Cl}F} \operatorname{arsh} \left( -\frac{\eta}{2AC_{HCl}^{0,5}} \right), \quad (3)$$

де  $A = (2\varepsilon\varepsilon_0RT)^{0,5}(1,88 \cdot 10^{-3} \text{ Кл (моль} \cdot \text{ м)})^{0,5}$  при  $T = 298 \text{ К}$ ,  $\varepsilon_0$  — діелектрична стала;  $\varepsilon$  — діелектрична проникність. Товщина щільного шару ( $\lambda_1$ ) знаходиться в ангстремному діапазоні і тому може бути знехтувана. Водночас порядок величини наведеної товщини дифузійної частини ПЕШ ( $\lambda_2$ ) становить  $10^{-9} \text{ м}$  при концентрації 1,1-зарядного електроліту  $10\text{--}100 \text{ моль} \cdot \text{ м}^{-3}$ . Величину  $\lambda_2$  можна отримати за формулою:

$$\lambda_2 = \left( \frac{\varepsilon\varepsilon_0kT}{2e^2N_A C_{HCl}} \right)^{0,5}, \quad (4)$$

де  $k$  — постійна Больцмана;  $e$  — заряд електрона;  $N_A$  — число Авогадро. Дебаївський радіус екранування визначається як  $1/\lambda_2$  [10]. Якщо дифузійні шари перекриваються ( $r/\lambda_2 < 1$ ), для розрахунку концентрацій іонів у фазі мембрани застосований підхід Доннана [10]. Як свідчать дані табл. 1, дифузійні шари в порах не перекриті навіть при найнижчій концентрації розчину, таким чином, для визначення концентрації проти- ( $C_{Cl,m}$ ) та ко- ( $C_{H,m}$ ) іонів у фазі мембрани необхідно враховувати об'єми дифузійного шару, який містить надлишковий заряд, та нейтрального розчину, концентрація якого відповідає  $C_{Cl}$ :

$$C_{Cl,m} = C_{Cl} + C_{Cl,PEШ}^- - \frac{C_{Cl,PEШ}^- \lambda_2^2}{r^2}; \quad (5)$$

$$C_{H,m} = C_H - C_{H,PEШ}^+ + \frac{C_{H,PEШ}^+ \lambda_2^2}{r^2}. \quad (6)$$

Тут  $C_{Cl,PEШ}^-$  і  $C_{H,PEШ}^+$  відповідають надлишковому заряду  $Cl^-$  та  $H^+$  у ПЕШ.

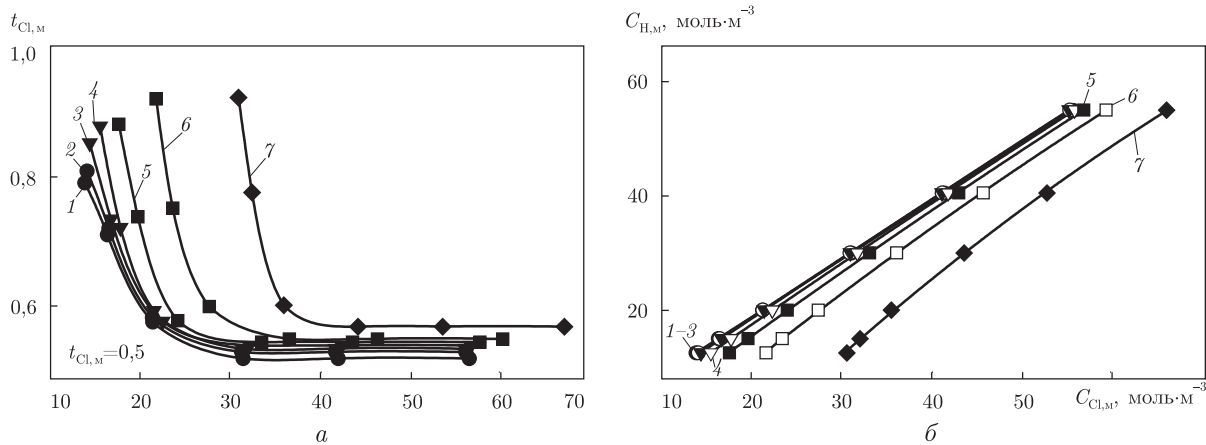


Рис. 2. Залежності: чисел переносу іонів  $Cl^-$  через композиційні мембрани (а); концентрації іонів  $H^+$  від концентрації  $Cl^-$  у фазі мембран (б).

Нумерація кривих відповідає числу циклів введення ГДЦ до матриці

Значення  $C_{Cl,ПЕШ}^-$  и  $C_{H,ПЕШ}^+$  визначали, згідно з роботами [11, 12]:

$$C_{Cl,ПЕШ}^- = \frac{2\pi rL | -AC_{Cl}^{0,5}(e^{2F\varphi_1/RT} - 1) |}{\beta F}; \quad (7)$$

$$C_{H,ПЕШ}^+ = \frac{2\pi rL | AC_H^{0,5}(e^{-2F\varphi_1/RT} - 1) |}{\beta F}, \quad (8)$$

де  $\beta$  — безрозмірний коефіцієнт пористості мембрани — величина, еквівалентна питомому об'єму пор.

Залежність експериментально отриманих чисел переносу від концентрації  $Cl^-$  у фазі мембрани, розрахованої за рівняннями (5) та (7), наведено на рис. 2, а. Як видно з рисунку, навіть у найбільш концентрованому розчині числа переносу  $Cl^-$  дещо більші за 0,5, отже, мембрани є селективними стосовно аніонів.

Згідно з традиційними уявленнями, зарядова селективність мембрани визначається тільки концентрацією проти- та ко-іонів у розчині, який заповнює пори мембрани, а також їх рухливістю ( $u_{H,M}$  та  $u_{Cl,M}$ ). При цьому числа переносу протиіонів визначаються як:

$$t_{Cl,M} = \frac{u_{Cl,M}C_{Cl,M}}{u_{Cl,M}C_{Cl,M} + u_{H,M}C_{H,M}}. \quad (9)$$

Оскільки мембрани є макропористими, слід вважати, що рухливість іонів у внутрішньопоровій рідині є дуже близькою до такої у вільному розчині, тобто  $u_{Cl,M} \approx 7,84 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  та  $u_{H,M} \approx 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Концентрацію  $H^+$  у фазі мембрани, розраховану за формулами (6) та (8), наведено на рис. 2, б як функцію  $C_{Cl,M}$ . Розрахунок за рівнянням (9) навіть для найбільш заповненої мембрани ( $n = 7$ ) та найменш концентрованого розчину ( $C_{Cl,M} = 30,92 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ ,  $C_{H,M} = 12,48 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ ) дає значення  $t_{Cl,M} = 0,35$ , що хоча й дещо більше числа переносу  $Cl^-$  у вільному розчині  $HCl$  при безперервному розведенні (0,18), проте не відповідає експериментальному значенню ( $t_{Cl,M} = 0,92$ ). Аналогічні розбіжності між експериментальним та розрахованими значеннями  $t_{Cl,M}$  було отримано й для інших мембран та концентрацій розчину.

Виходячи з припущення, що носіями заряду у композиційних мембранах є не тільки проти- й ко-іони внутрішньопорового розчину, але й протиіони, що локалізовані на внутрішній поверхні нанопору ГДЦ, число переносу  $\text{Cl}^-$  через мембрану можна представити як:

$$t_{\text{Cl},\text{M}} = \frac{\gamma_1 u_{\text{Cl},\text{M}} C_{\text{Cl},\text{M}} + \gamma_2 \bar{u}_{\text{Cl},\text{M}} \bar{C}_{\text{Cl},\text{M}}}{\gamma_1 (u_{\text{Cl},\text{M}} C_{\text{Cl},\text{M}} + u_{\text{H},\text{M}} C_{\text{H},\text{M}}) + \gamma_2 \bar{u}_{\text{Cl},\text{M}} \bar{C}_{\text{Cl},\text{M}}}. \quad (10)$$

Тут  $\bar{u}_{\text{Cl},\text{M}}$  — рухливість  $\text{Cl}^-$  у нанопорі іоніту;  $\gamma_1$  та  $\gamma_2$  — безрозмірні емпіричні коефіцієнти, які відображають відповідно внесок фаз розчину та ГДЦ до загальної електропровідності системи іоніт — розчин. Коефіцієнти  $\gamma_1$  та  $\gamma_2$  залежать від електропровідностей твердої та рідкої фаз, з одного боку, та геометрії системи — з іншого. Вочевидь,  $\gamma_1 + \gamma_2 = 1$ . Рівняння (10) можна представити у простішому вигляді, а саме:

$$t_{\text{Cl},\text{M}} = \frac{\gamma_1 a_1 + (1 - \gamma_1) a_2}{\gamma_1 a_3 + (1 - \gamma_1) a_2},$$

де  $a_1 = u_{\text{Cl},\text{M}} C_{\text{Cl},\text{M}}$ ,  $a_2 = \bar{u}_{\text{Cl},\text{M}} \bar{C}_{\text{Cl},\text{M}}$ ,  $a_3 = u_{\text{Cl},\text{M}} C_{\text{Cl},\text{M}} + u_{\text{H},\text{M}} C_{\text{H},\text{M}}$ , звідки отримуємо:

$$\gamma_1 = \frac{a_2(1 - t_{\text{Cl},\text{M}})}{t_{\text{Cl},\text{M}}(a_3 - a_2) - a_1 + a_2}. \quad (11)$$

При цьому передбачається, що  $\bar{u}_{\text{Cl},\text{M}} \bar{C}_{\text{Cl},\text{M}}$  не залежить від концентрації розчину. У досить вузькому концентраційному інтервалі це передбачення є цілком справедливим. Крім того, постулюється повна відсутність у фазі ГДЦ необмінно сорбованого електроліту, тобто величина  $\bar{C}_{\text{Cl},\text{M}}$  відповідає аніонообмінній ємності у дослідженому інтервалі концентрацій, як відображено на рис. 1. Як було попередньо встановлено, рухливість  $\text{Cl}^-$  у нанопорі ГДЦ досягає  $8,23 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Виходячи із зазначених міркувань, отримували параметр  $a_2$  для кожної мембрани. Параметри  $a_1$  та  $a_3$  розраховували, як було вказано вище.

Залежність коефіцієнта  $\gamma_1$ , що характеризує внесок внутрішньопорового розчину в електропровідність системи іоніт — розчин, від концентрації протиіонів у фазі мембрани ілюструє рис. 3, а. Видно, що внесок розчину до електропровідності бінарної системи зменшується із зростанням товщини нанопору.

У відповідності з рівнянням (10), число переносу  $\text{Cl}^-$  через нанопор іоніту ( $\bar{t}_{\text{Cl}}$ ) становить

$$\frac{\gamma_2 \bar{u}_{\text{Cl},\text{M}} \bar{C}_{\text{Cl},\text{M}}}{\gamma_1 (u_{\text{Cl},\text{M}} C_{\text{Cl},\text{M}} + u_{\text{H},\text{M}} C_{\text{H},\text{M}}) + \gamma_2 \bar{u}_{\text{Cl},\text{M}} \bar{C}_{\text{Cl},\text{M}}},$$

а через внутрішньопоровий розчин ( $t_{\text{Cl}}$ ) —

$$\frac{\gamma_1 u_{\text{Cl},\text{M}} C_{\text{Cl},\text{M}}}{\gamma_1 (u_{\text{Cl},\text{M}} C_{\text{Cl},\text{M}} + u_{\text{H},\text{M}} C_{\text{H},\text{M}}) + \gamma_2 \bar{u}_{\text{Cl},\text{M}} \bar{C}_{\text{Cl},\text{M}}}$$

(див. рис. 3, б). Видно, що навіть при товщині шару ГДЦ  $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$  ( $n = 1$ ), число переносу через іоніт досягає 0,21–0,73 залежно від концентрації розчину, водночас величина  $t_{\text{Cl}}$  зменшується зі зростанням концентрації і становить лише відповідно 0,31–0,05. Таким чином, зарядова селективність такої мембрани досягається в основному за рахунок участі у переносі іонів  $\text{Cl}^-$ , локалізованих у фазі іоніту. Зростання товщини нанопору призводить

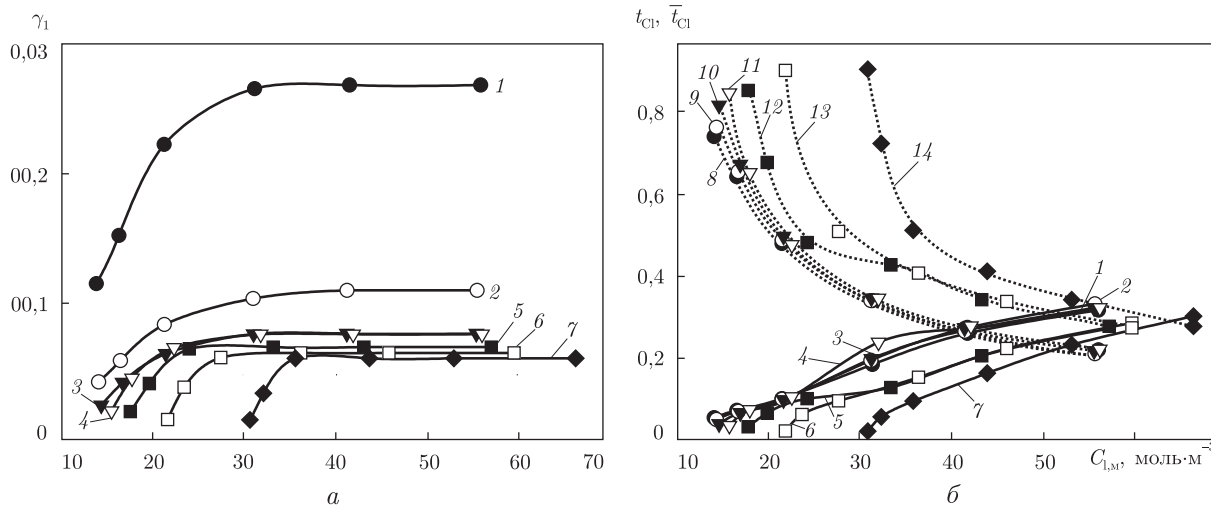


Рис. 3. Залежності: коефіцієнта, який відображає внесок розчину до електропровідності системи іоніт — розчин (*a*); чисел переносу  $\text{Cl}^-$  через фазу внутрішньопорового розчину (1–7) та іоніту (8–14) від концентрації  $\text{Cl}^-$  у фазі мембран (*b*).

Число циклів введення ГДЦ до матриці: 1 (1, 8), 2 (2, 9), 3 (3, 10), 4 (4, 11), 5 (5, 12), 6 (6, 13), 7 (7, 14)

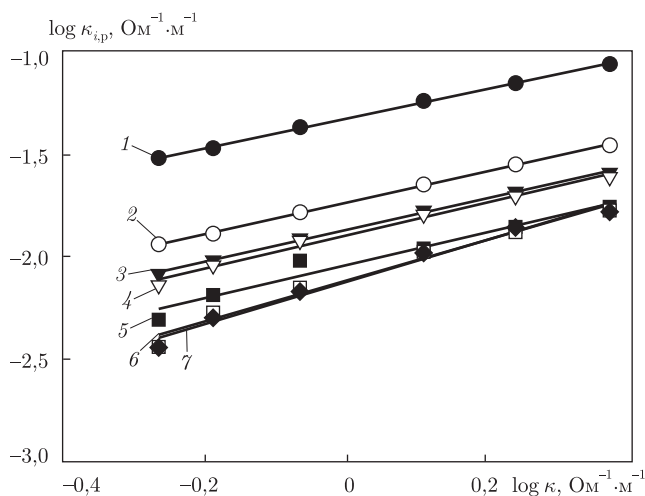


Рис. 4. Електропровідність системи іоніт — розчин, що розрахована за рівняннями (10), (11) як функція електропровідності розчину.

Нумерація кривих відповідає числу циклів введення ГДЦ до матриці

до деякого зменшення чисел переносу протиіонів через розчин, що, безумовно, пов'язано із зростанням об'ємної частки іоніту в порах (див. рис. 1).

Залежності логарифму електропровідності системи іоніт — розчин ( $\kappa_{i,p}$ ), розрахованої за рівняннями (10), (11), від логарифма електропровідності розчину ( $\kappa$ ) НСІ, концентрація якого відповідає  $C_{\text{Cl}}$ , представлено на рис. 4. Дані залежності апроксимуються рівнянням:

$$\log \kappa_{i,p} = m + n \log \kappa, \quad (12)$$

де  $m$  та  $n$  — емпіричні коефіцієнти. Коефіцієнт  $m$ , вочевидь, пов'язаний із електропровідністю іоніту та часткою його об'єму в системі, а параметр  $n$  — із об'ємною часткою розчину.

Слід особливо підкреслити, що співвідношення (12) відповідає лише системі іоніт — розчин, а повне рівняння, яке б пов'язувало електропровідність іоніту та розчину із електропровідністю мембрани, може бути отримане лише при експериментальному визначенні електропровідності останньої, оскільки необхідно враховувати й екрануючий ефект інертної матриці.

Отримані результати дозволяють передбачити поведінку мембран в електродіалізних процесах. Так, у середовищі HCl потік ко-іонів  $Cl^-$  через мембрану ( $N_{H,M}$ ) з анодного до катодного відділення дорівнює (без урахування конвекції):

$$N_{H,M} = \frac{RTu_H}{z_H F} \text{grad } C_H^0 + \gamma_1 u_H C_{H,M} \text{grad } U_M, \quad (13)$$

де  $\text{grad } C_H^0$  — градієнт концентрації  $H^+$  у розчині біля поверхонь віддаючого та приймаючого боків мембрани,  $\text{grad } U_M$  — падіння потенціалу в мембрані. Оскільки іоніт знаходиться у  $Cl^-$  заміщеній формі, дифузія  $H^+$  відбувається тільки через внутрішньопоровий розчин.

Мембрана виконуватиме роль аніонообмінного сепаратора лише за умови:

$$\frac{RT}{z_{Cl} F} \Delta C_H^0 \gg \gamma_1 C_{H,M} U_M, \quad (14)$$

Так, наприклад, якщо концентрація  $H^+$  з анодного боку становить  $1000 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ , а з катодного —  $1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ ,  $\Delta C_H^0 \approx 1000 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ , а  $C_{H,M} \approx 500 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$  (враховуючи, що за великих концентрацій  $C_{H,M} \approx C_{Cl,M} \approx C_{Cl}$ ),  $E_M = 2 \text{ В}$ , ліва частина нерівності (14) дорівнює  $1,93 \cdot 10^4$ , а права — менша за  $1000 \text{ В моль} \cdot \text{м}^{-3}$  (оскільки  $\gamma_1 < 1$ ). Отже, дифузійний потік набагато перевищуватиме міграційний. Якщо анодне відділення заповнене кислотою, а катодне — лугом, мембрана набуває біполярних властивостей, що спричинює зростання  $U_M$  щонайменше на порядок [6]. При цьому зростає міграційний потік катіонів до катодного відділення. Мінімізації міграційної складової потоку  $H^+$ , імовірно, сприяють велика різниця концентрацій кислоти по обидва боки мембрани (збільшення  $\Delta C_H^0$ ), робота у режимі дограничного або навіть позаграничного струму (зменшення  $U_M$  внаслідок мінімізації поляризації мембрани), підвищення швидкості та турбулізація потоку (збільшення граничного струму).

Таким чином, введення наношарів іонообмінної складової до макропористої керамічної матриці спричинює виникнення у останньої зарядселективних властивостей, обумовлених, не тільки зниженням вмісту ко-іонів у фазі мембрани, але й переносом протиіонів через фазу іоніту.

1. Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д., Певницкая М. В. Электрохимия ионитов. — Новосибирск: Наука, 1972. — 200 с.
2. Helfferich F. Ion Exchange. — New York: Dover, 1995. — 670 p.
3. Заблоцкий В. И., Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах. — Москва: Наука, 1996. — 395 с.
4. Strathmann H. Ion-Exchange Membrane Separation Processes. — New York: Wiley, 2004. — 348 p.
5. Tanaka Yo. Ion-Exchange Membranes. Fundamentals and Applications. — Amsterdam: Elsevier, 2007. — 546 p.
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. Дзязько Ю. С., Лапик Ф., Махмуд А. и др. Перенос ионов  $CrO_4^{2-}$  и  $Na^+$  через керамическую ионообменную мембрану // Сер. критич. технологии. Мембраны. — 2005. — **28**, № 4. — С. 30–34.
8. Дзязько Ю. С., Беляков В. Н., Стефаняк Н. В., Василюк С. Л. Зарядселективные свойства неорганических композиционных мембран // Укр. хим. журн. — 2006. — **72**, № 6. — С. 26–31.

9. Дзязько Ю. С., Беляков В. Н., Стефаняк Н. В., Василюк С. Л. Анионообменные свойства композиционных керамических мембран, содержащих гидратированный диоксид циркония // Журн. прикл. хим. – 2006. – **79**, № 5. – С. 778–782.
10. Духин С. С., Сидорова М. П., Ярощук А. Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. – Ленинград: Химия, 1991. – 188 с.
11. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. – Москва: Высш. шк., 1983. – 400 с.
12. 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.

*Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 30.05.2008*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. M. Belyakov, Yu. S. Dzyazko,  
S. L. Vasilyuk**

### **Formation of charge-selective properties of inorganic composite membranes influenced by nanosized intraporous layers of ion-exchange constituent**

*The insertion of nanolayers of an ion-exchange constituent, namely hydrated zirconium dioxide, into the macroporous ceramic matrix results in the appearance of charge-selective properties which are caused by not only a decrease of the co-ion amount in the intraporous solution, but also by the transport of counter-ions through the ion-exchanger phase. Thus, the membranes demonstrate the selectivity to anions in the interval of concentrations of the 1.1 electrolyte of  $10\text{--}100\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ , where no overlapping of intraporous diffusion layers occurs.*