



УДК 544.726

Влияние эффектов гидратации в перфторированных мембранах на их селективность

Шкирская С.А., Назырова Е.В., Кононенко Н.А., Демина О.А.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Поступила в редакцию 07.06.2016 г.

Изучены концентрационные зависимости влагосодержания, удельной влагоемкости, гидратной емкости гелевой фазы, чисел переноса воды и чисел переноса протона в исходных и модифицированных перфторированных мембранах Нафион в растворах HCl. Полученные концентрационные зависимости макроскопических электротранспортных свойств ионообменных мембран использованы для расчета гидратных характеристик фрагментов их микроструктуры в рамках развитого модельного подхода к описанию переноса ионов и воды через структурно-неоднородные мембраны. Оценено влияние модифицирующих добавок гидратированного оксида кремния на гидратные характеристики и селективность мембраны Нафион.

Ключевые слова: мембрана Нафион, модифицирование, гидратированный оксид кремния, электротранспорт воды, ионная селективность, числа гидратации ионов.

Influence of hydration effects on selectivity of modified perfluorinated membranes

Shkirskaya S.A., Nazyrova E.V., Kononenko N.A., Dyomina O.A.

Kuban State University, Krasnodar

The concentration dependence of the water content, the specific water capacity, the hydration capacity of the gel phase, the water transport numbers and proton transport numbers were studied in the original and modified Nafion perfluorinated membranes in HCl solutions. The concentration dependences of the macroscopic electrotransport properties of ion-exchange membranes were used for the calculation of the hydration characteristics of their microstructure fragments within the developed model approach to describe the transport of ions and water through the structurally heterogeneous membrane. The effect of modifying additives silica on hydrate and selectivity characteristics of the membrane Nafion was estimated.

Keyword: Nafion membrane, modification, silica, water electrotransport, ionic selectivity, hydration numbers.

Введение

Вода играет ключевую роль при формировании структуры транспортных каналов в ионообменных мембранах. Состояние воды в мембране, зависящее от локальных электрических полей ионов и структуры полимерной матрицы, существенно влияет на весь комплекс транспортных свойств [1-8]. Поэтому установление корреляции между гидратными характеристиками, морфологией и транспортными свойствами ионообменных мембран является фундаментальной задачей и имеет большое практическое значение. Особенно важным является изучение структуры ион-дипольного ассоциата фиксированный ион – противоион в модифицированных

мембранах. Выявление доли воды, перенесённой в электрическом поле, от равновесного её содержания, позволяет оценить эффективность применения мембранных материалов в процессах электродиализного концентрирования растворов электролитов.

Данная работа посвящена оценке гидратных свойств и селективности модифицированных перфторированных мембран на основе экспериментального изучения их влагосодержания и электротранспортных характеристик.

Эксперимент

Объектами исследования являлась мембрана Нафийон 115 (Dupont, США), модифицированная *in situ* гидратированным оксидом кремния (3%). Обменную емкость (Q , ммоль/г_н) и влагосодержание (W , %) образцов определяли с помощью стандартных методов [9]. Экспериментальные данные по обменной емкости и концентрационной зависимости влагосодержания мембран в растворах HCl были использованы для нахождения удельной влагоемкости образцов, характеризующей количество молей воды приходящихся на одну функциональную группу ($n_m, \frac{\text{МОЛЬ}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{МОЛЬ}_{\text{SO}_3^-}}$). Измерение

электроосмотической проницаемости мембран проводилось в широком интервале концентраций HCl объемным методом в двухкамерной ячейке с поляризующими хлоридсеребряными электродами и горизонтально расположенными измерительными капиллярами [10]. Для количественной характеристики потока растворителя использовали число переноса воды (t_w , моль H₂O/F), представляющее количество молей воды, переносимое через мембрану при прохождении 1 F электричества:

$$t_w = \frac{VF}{18iS\tau}, \quad (1)$$

где V – объем, перенесенной воды, см³; i – плотность тока, А/см²; 18 – объем одного моля воды, см³/моль; S – площадь мембраны, см²; τ – время, ч; F – число Фарадея, равное 26.8 А·ч/моль. Эксперименты были выполнены при температуре 25°C, ошибка эксперименты не превышала ±5%.

Распределение воды по эффективным радиусам пор и энергиям связи в структуре мембран изучалось методом контактной эталонной порометрии путем измерения равновесной кривой относительного влагосодержания образца мембраны в комплекте с эталоном – пористым образцом, для которого порометрическая кривая известна [11]. Из полученных порометрических кривых рассчитывались параметры пористой структуры мембран: общая пористость или максимальное влагосодержание (V_0 , см³/г), площадь внутренней удельной поверхности (S , м²/г), расстояние между функциональными группами (L , нм), объем макропор ($V_{\text{макро}}$, см³/г) и доля гелевых пор, имеющих эффективный радиус не более 100 нм, в общем объеме пор мембраны (V_r/V_0) [12]. Параметры $V_{\text{макро}}$ и V_r/V_0 характеризуют структурную неоднородность и селективность мембраны соответственно.

Обсуждение результатов

Исследование равновесных гидратационных характеристик показало, что с увеличением концентрации равновесного раствора HCl от 0.1 до 3 М наблюдается закономерное уменьшение величины W и n_m исходных и модифицированных мембран в среднем на 15% (рис. 1).

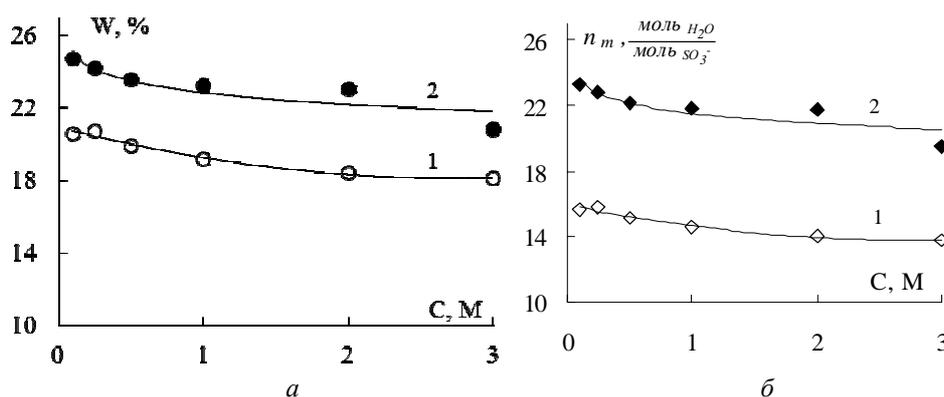


Рис. 1. Концентрационные зависимости влагосодержания (а) и удельной влагоемкости (б) для мембран Нафион (1) и Нафион/SiO₂ (2) в растворах HCl

Подобный ход зависимости W и n_m от концентрации имеет место только для мембран с достаточно высокой удельной влагоемкостью [13]. Из рис. 1 видно, что введение в исходную мембрану Нафион гидратированного оксида кремния приводит к увеличению равновесного содержания воды во всем исследованном интервале концентраций раствора HCl. Это согласуется с данными контактной эталонной порометрии. Анализ порометрических кривых исследуемых мембран Нафион и Нафион/SiO₂ (рис. 2) и рассчитанных характеристик их пористой структуры (табл. 1) показал, что модифицирование приводит к увеличению общей пористости V_0 на 30%, однако микроструктура мембраны в диапазоне до 10 нм практически не изменяется. Существенное увеличение объема макропор $V_{\text{макро}}$ согласуется с возрастанием параметра f_2 , характеризующего объемную долю равновесного раствора в рамках двухфазной модели проводимости микрогетерогенной мембраны и определенного для данных образцов из концентрационной зависимости ее удельной электропроводности в работе [14]. Следствием уменьшения обменной емкости мембраны Q и возрастания площади внутренней удельной поверхности S после введения в нее гидратированного оксида кремния является увеличение расстояния между фиксированными ионами L . В то же время параметр V_T/V_0 , характеризующий долю селективных или «гелевых» пор, в общем объеме пор, практически одинаков для исходной и модифицированной мембран. Это свидетельствует о том, что введение модификатора не приводит к ухудшению селективности мембраны Нафион.

Таблица 1. Физико-химические и структурные характеристики исследуемых мембран

Мембрана	Q , ммоль/гн	V_0 , см ³ /г	$V_{\text{макро}}$, см ³ /г	f_2 [14]	S , м ² /г	L , нм	V_T/V_0
Нафион	0.73	0.26	0.12	0.14	205.5	0.68	0.95
Нафион/SiO ₂	0.59	0.37	0.22	0.20	222.9	0.79	0.96

Независимая оценка селективности исходной и модифицированной мембран была проведена с использованием уравнения Скачарда, связывающего «истинные» (t^*_+), «кажущиеся» (t_{+app}) числа переноса противоионов и числа переноса воды:

$$t^*_+ = t_{+app} + M_w m_{\pm} 10^{-3} t_w, \quad (2)$$

где M_w – молярная масса растворителя, 18 г/моль; m_{\pm} – средняя моляльная концентрация внешнего раствора. Для расчета использовались экспериментально измеренные нами потенциометрические числа переноса ионов [14] и числа переноса воды

(рис. 3). Как видно из рис. 3, модифицирование приводит к увеличению чисел переноса воды на 10 – 25 % относительно исходной мембраны в диапазоне концентраций от 0.1 М до 0.5 М HCl. При дальнейшем увеличении концентрации до 3 М различия в значениях t_w для исходной и модифицированной мембраны не выходят за пределы погрешности эксперимента. Представленные на рис. 4 концентрационные зависимости рассчитанных значений чисел переноса противоионов в исследованных мембранах подтверждают сохранение достаточно высокой селективности мембраны Нафион после ее модифицирования гидратированным оксидом кремния.

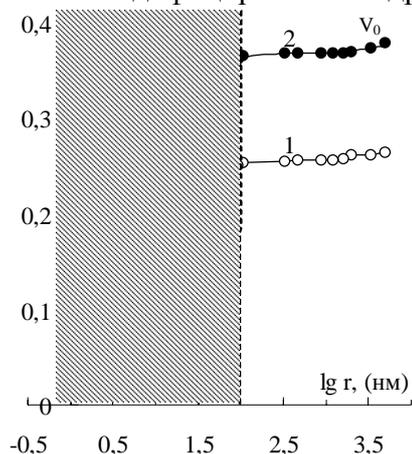


Рис. 2. Интегральные кривые распределения воды по радиусам пор для мембран Нафион (1) и Нафион/SiO₂ (2)

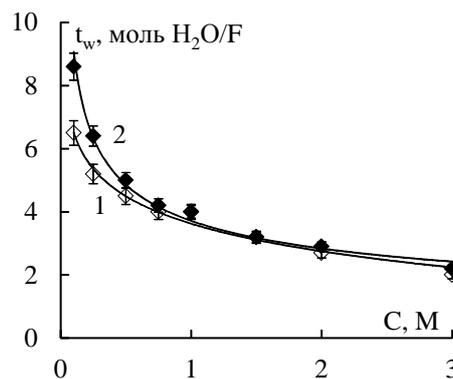


Рис. 3. Концентрационные зависимости чисел переноса воды в мембранах Нафион (1) и Нафион/SiO₂ (2) в растворах HCl

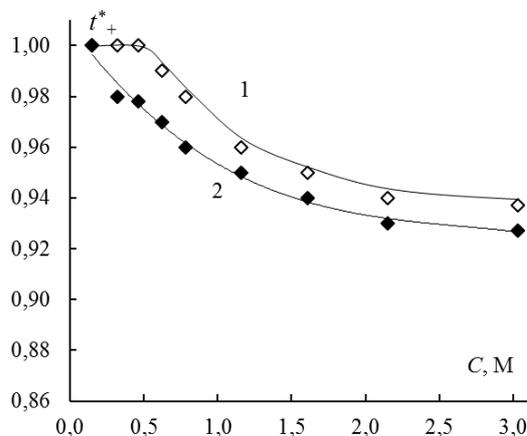


Рис. 4. Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов в мембранах Нафион (1) и Нафион/SiO₂ (2) в растворах HCl

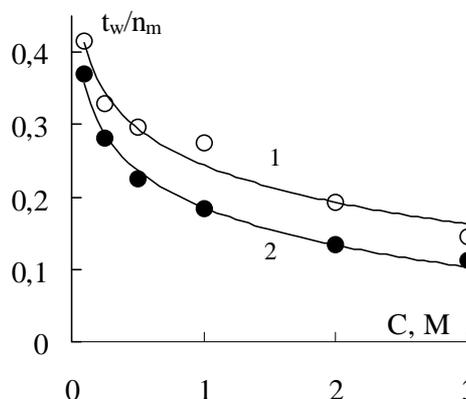


Рис. 5. Концентрационные зависимости доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от её равновесного содержания в мембране Нафион (1) и Нафион/SiO₂ (2)

Из экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости и удельной влагоемкости мембран была определена доля воды, переносимая при наложении внешнего электрического поля, от её равновесного содержания в мембране (рис. 5). Уменьшение этой характеристики в случае мембраны Нафион/SiO₂ свидетельствует о структурировании воды при введении модификатора. Сделанный вывод подтверждается анализом транспортно-структурных параметров расширенной трехпроводной модели, выполненным нами в работе [14] на основании экспериментальных данных по удельной электропроводности мембран в широком диапазоне концентраций растворов HCl. Было показано, что модифицирование мембраны Нафион

гидратированным оксидом кремния приводит к некоторому перераспределению долей тока, протекающего по каналу геля и смешанному каналу гель–раствор, однако доля тока, переносимого через фазу раствора не возрастает. Следствием этого является сохранение в модифицированной мембране достаточно высокой селективности и уменьшение доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от её равновесного содержания, несмотря на увеличение как равновесных гидратационных характеристик (рис. 1), так и чисел переноса воды (рис. 3).

Для оценки параметров гидратных структур наносистемы ион–дипольный ассоциат фиксированный ион–противоион в исходных и модифицированных мембранах применен разработанный ранее модельный подход для описания электроосмотических свойств ионообменных мембран [13]. Разделение структурных элементов набухшей мембраны на две псевдофазы (фазу геля и межгелевого раствора) проводится по механизму проводимости и позволяет в первом приближении допустить, что общий поток воды через мембрану аддитивно складывается из потоков воды, переносимых через составляющие её фазы:

$$t_w = \frac{\gamma}{(1-A)} \frac{(W-f_2) \frac{\rho_w}{\rho_m}}{QM_w} + (1-\gamma)(t_+ - Bt_-)h_+, \quad (3)$$

где $A = \frac{\bar{h}_-}{\bar{h}_+}$ – параметр, равный отношению чисел гидратации фиксированного иона

\bar{h}_- и противоиона \bar{h}_+ в гелевой фазе сульфокатионитовой мембраны; $B = \frac{h_-}{h_+}$ – пара-

метр, равный отношению чисел гидратации ионов H^+ и Cl^- в растворе HCl , контактирующем с мембраной; t_+ , t_- – числа переноса ионов в растворе; γ и $(1-\gamma)$ – доли тока, протекающего через фазы геля и межгелевый раствор соответственно; ρ_m и ρ_w – плотность мембраны и воды соответственно. В первое слагаемое, характеризующее перенос воды через фазу геля, входят также физико-химические характеристики мембраны, которые можно объединить в параметр \bar{n} , имеющий смысл гидратной емкости гелевой фазы:

$$\bar{n} = \frac{(W-f_2) \frac{\rho_w}{\rho_m}}{QM_w}, \quad (4)$$

С учетом этого уравнение (3) примет вид:

$$t_w = \frac{\gamma}{(1-A)} \bar{n} + (1-\gamma)(t_+ - Bt_-)h_+ \quad (5)$$

Величины параметра \bar{n} были рассчитаны для мембран Нафион и Нафион/ SiO_2 в широкой области концентраций раствора HCl с использованием определенных экспериментально величин W , Q , ρ_m . Значения параметров f_2 и γ были найдены в работе [14] с помощью расширенной трехпроводной модели. Графическая обработка экспериментальных данных в координатах $t_w - \bar{n}$ (рис. 6) позволила определить параметр A , характеризующий структуру гидратного комплекса фиксированный ион–противоион и равный отношению объёма воды, приходящейся на 1 моль фиксированных групп, к объёму воды, связанной с 1 моль противоионов. Полученные значения параметра A представлены в табл. 2, из которой видно, что введение гидратированного оксида кремния в перфторированную мембрану приводит к уве-

личению содержания воды в гелевой фазе мембраны и более равномерному ее распределению между фиксированным ионом и противоионом.

Таблица 2. Равновесные гидратные характеристики гелевой фазы в 0.1 М HCl.

Мембрана	$\bar{n}, \frac{\text{моль}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{моль}_{\text{SO}_3^-}}$	$A = \frac{\bar{h}_{\text{SO}_3^-}}{\bar{h}_{\text{H}^+}}$	$\bar{h}_{\text{SO}_3^-}, \frac{\text{моль}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{моль}_{\text{SO}_3^-}}$	$\bar{h}_{\text{H}^+}, \frac{\text{моль}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{моль}_{\text{H}^+}}$
Нафион	10	1/2	1	2
Нафион/SiO ₂	12	1/1	2	2

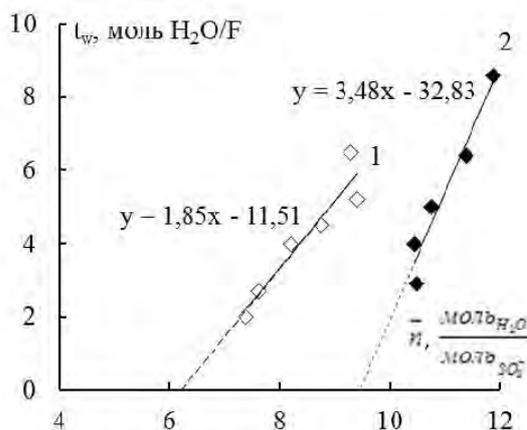


Рис. 6. Зависимость чисел переноса воды от гидратной емкости гелевой фазы для мембран Нафион (1) и Нафион/SiO₂ (2)

Для оценки числа гидратации противоиона в ионообменной мембране необходимо сопоставить значения гидратной емкости гелевой фазы и параметра A , при этом значения гидратного числа сульфогруппы можно взять из литературы. В соответствии с данными ЯМР и ИК-спектроскопии величина $\bar{h}_{\text{SO}_3^-}$ равна 1-3 $\frac{\text{моль}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{моль}_{\text{SO}_3^-}}$ [15,

16]. Поскольку в концентрированных растворах HCl величина \bar{n} в случае исходной мембраны Нафион снижается до 7 $\frac{\text{моль}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{моль}_{\text{SO}_3^-}}$, значение $\bar{h}_{\text{SO}_3^-}$ не может быть больше 2

$\frac{\text{моль}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{моль}_{\text{SO}_3^-}}$. При $\bar{h}_{\text{SO}_3^-} = 2$ в соответствии со значением параметра $A=1/2$ число гидрата-

ции протона должно быть равно 4. Однако с учетом того, что число переноса воды в концентрированных растворах HCl снижается до 2 моль H₂O/F (рис. 3) остается предположить, что $\bar{h}_{\text{SO}_3^-}=1$, и тогда $\bar{h}_{\text{H}^+}=2$. Аналогичное рассмотрение эффектов гидратации в равновесном и динамическом состоянии в модифицированной мембране Нафион/SiO₂ показало, что в этом случае $\bar{h}_{\text{SO}_3^-}=2$ и $\bar{h}_{\text{H}^+}=2$ (табл. 2).

Полученная информация позволяет также оценить количество воды в фазе геля \bar{h} , не входящей в первичную гидратную оболочку ион-дипольного ассоциата фиксированный ион-противоион:

$$\bar{n} = \bar{h}_{\text{SO}_3^-} + \bar{h}_{\text{H}^+} + \bar{h} \quad (6)$$

Проведенные расчеты показали, что в модифицированной мембране такой воды больше, однако с ростом концентрации раствора HCl величина \bar{h} закономерно снижается и достигает практически одинакового значения для обеих мембран.

Заключение

Исследование электротранспортных характеристик мембран Нафион 115 в широкой области концентраций соляной кислоты показало, что в результате модифицирования гидратированным оксидом кремния увеличивается влагоемкость и электроосмотическая проницаемость мембраны при сохранении достаточно высокой селективности. Из концентрационных зависимостей макроскопических электротранспортных свойств ионообменных мембран рассчитаны гидратные характеристики фрагментов их микроструктуры. Показано, что модифицирование мембраны Нафион гидратированным оксидом кремния приводит к перераспределению воды вблизи ион-дипольного ассоциата фиксированный ион-противоион, в результате чего гидратная структура этого комплекса становится более симметричной. Эффекты перераспределения воды в структуре модифицированной мембраны, обнаруженные на основании анализа равновесных гидратных характеристик и чисел переноса ионов и воды во внешнем электрическом поле, могут являться причиной сохранения высокой электропроводности этих материалов при пониженной относительной влажности среды [17].

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф., член.-корр. РАН Ярославцеву А.Б. и к.х.н. Сафроновой Е.Ю. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН) за предоставление образцов мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-01117 а.

Список литературы

1. Shaposhnik V.A., Butyrskaya E.V. // *Rus. J. Electrochem.* 2004, Vol. 40. pp. 767-770.
2. Liu J., Suraweera N., Keffer D.J., Cui S. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Vol. 114. pp. 11279-11292.
3. Feng S., Voth G.A. // *J. Phys. Chem. B.* 2011. Vol. 11. pp. 5903-5912.
4. Kreuer K.D., Paddison S.J., Spohr E., Schuster M. // *Chemical Reviews.* 2004. Vol. 104. No 10. pp. 4637-4678.
5. Saito M., Naoko A., Kikuko H., Okada T. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108. pp. 16064-16070.
6. Brandell D., Karo J., Liivat A., Thomas J.O. // *J. Mol. Model.* 2007. Vol. 13. pp. 1039-1046.
7. Idupulapati N., Devanathan R., Dupuis M. // *J. Phys. Chem. A.* 2010. Vol. 114. pp. 6904-6912.
8. Karpenko-Jereb L.V., Kelterer A.M., Berezina N.P., Pimenov A.V. // *J. of Membr. Sci.* 2013. Vol. 444. pp. 127-138.
9. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Advances Colloid Interface. Sci.* 2008. Vol. 139. pp. 3-28.
10. Березина Н.П., Шкирская С.А., Сыгчёва А.А.-Р., Криштопа М.В. // *Коллоидный журнал.* 2008. Т.70. № 4. С.437-446.
11. Volkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology. Springer-Verlag, 2014. 328 p.
12. Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volkovich Yu.M. // *Advances Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 222. pp. 425-435.
13. Berezina N., Gnusin N., Dyomina O., Timofeyev S. // *J. Membr. Sci.* 1994. Vol. 86. pp. 207.

14. Назырова Е.В., Шкирская С.А., Кононенко Н.А., Демина О.А. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2016. Т. 6. № 3. С. 262-267.

15. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование поли-

электролитов методом инфракрасной спектроскопии. М. Мир. 1972. 404 с.

16. Xie G., Okada T. // *Electrochim. Acta*. 1996. Vol. 41. pp. 1569.

17. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. // *Журнал неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 10. С. 1587-1591.

References

1. Shaposhnik V.A., Butyrskaya E.V., *Rus. J. Electrochem.*, 2004, Vol. 40, pp. 767-770.

2. Liu J., Suraweera N., Keffer D.J., Cui S. et al., *J. Phys. Chem. C*, 2010, Vol. 114, pp. 11279-11292.

3. Feng S., Voth G.A., *J. Phys. Chem. B*, 2011, Vol. 115, pp. 5903-5912.

4. Kreuer K.D., Paddison S.J., Spohr E., Schuster M., *Chemical Reviews.*, 2004, Vol. 104, No 10, pp. 4637-4678.

5. Saito M., Naoko A, Kikuko H, Okada T., *J. Phys. Chem. B*, 2004, Vol. 108, pp. 16064-16070.

6. Brandell D., Karo J., Liivat A., Thomas J.O., *J. Mol. Model.*, 2007, Vol. 13, pp. 1039-1046.

7. Idupulapati N., Devanathan R., Dupuis M., *J. Phys. Chem. A*, 2010, Vol. 114, pp. 6904-6912.

8. Karpenko-Jereb L.V., Kelterer A.M., Berezina N.P., Pimenov A.V., *J. Membr. Sci.*, 2013, Vol. 444, pp. 127-138.

9. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P., *Advances Colloid Interface Sci.*, 2008, Vol. 139, pp. 3-28.

10. Berezina N.P., Shkirskaya S.A., Sytcheva A.A.-R., Krishtopa M.V., *Kolloid Journal*, 2008, Vol. 70, No 4, pp. 437-446.

11. Volkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology. Springer-Verlag, 2014, 328 p.

12. Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volkovich Yu.M., *Advances Colloid Interface Sci.*, 2015, Vol. 222, pp. 425-435.

13. Berezina N., Gnusin N., Dyomina O., Timofeyev S., *J. Membr. Sci.*, 1994, Vol. 86, pp. 207.

14. Nazyrova E.V., Shkirskaya S.A., Kononenko N.A., Demina O.A., *Membrane and Membrane Technologies*, 2016, Vol. 6, No 3, pp. 262-267.

15. Tsundel G. Hidratatsiya and mejmolekulyarnoe vzaimodestvie. Issledovanie polielectrolitov metodom infrakrasnoy spektroskopii. M.: Mir Publ., 1972, 404 p.

16. Xie G., Okada T., *Electrochim. Acta*, 1996, Vol. 41, pp. 1569.

17. Safronova E.Y., Yaroslavtsev A.B., *J. of Inorganic Chemistry*, 2010, Vol. 55, No 10, pp. 1587-1591.

Shkirskaya Svetlana A. – Associate Prof., Ph.D. (Chemistry), Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, E-mail: shkirskaya@mail.ru

Nazyrova Ekaterina V. – Postgraduate student, Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, E-mail: katerina.nazyrova@mail.ru

Kononenko Nataliya A. – Prof., Dr. Sci. (Chemistry), Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, E-mail: kononenk@chem.kubsu.ru

Demina Olga A. - Leading scientific researcher, Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, E-mail: demina_389@mail.ru

Шкирская Светлана Алексеевна – доцент кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

Назырова Екатерина Викторовна – аспирант кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

Кононенко Наталья Анатольевна – профессор кафедры физической химии, д.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар

Демина Ольга Алексеевна – старший научный сотрудник кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар