

PACS numbers: 61.43.Gt, 68.37.-d, 68.47.Gh, 81.05.Rm, 82.33.Ln, 82.45.Mr, 82.45.Yz

## **Неорганические зарядселективные мембраны, модифицированные наночастицами неорганического ионита**

Ю. С. Дзязько, Ю. М. Вольфович\*, В. Н. Беляков\*\*, В. Е. Сосенкин\*,  
Н. Ф. Никольская\*, Ю. А. Куницкий\*\*

*Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины,  
просп. Акад. Палладина, 32/34,  
03142 Киев, Украина*

*\*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31,  
119991, ГСП-1, Москва, Россия*

*\*\*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
просп. Акад. Глушкова, 4<sup>а</sup>,  
03022 Киев, Украина*

С применением методов эталонной контактной порометрии, трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии, а также потенциометрии исследована структура неорганических мембран: немодифицированной керамической матрицы и матрицы, содержащей наночастицы неорганического ионита — гидратированного диоксида циркония. Порограммы разложены на лоренцевы составляющие, полосы отнесены к соответствующим элементам структуры, размеры частиц рассчитаны с использованием гомогенной и гетерогенной глобулярных моделей. Показано, что матрицу формируют, в основном, частицы микронного размера, а внутрипоровый слой ионита — глобулы диаметром 6 нм. Поры, образуемые агрегатами наноразмерных частиц ионита, определяют зарядовую селективность композиционной мембраны.

З використанням метод еталонної контактної порометрії, трансмісійної та сканівної електронної мікроскопії, а також потенціометрії досліджено структуру неорганічних мембран: немодифікованої керамічної матриці та матриці, яка містить наночастинки неорганічного йоніту — гідратованого діоксиду цирконію. Порограми розкладено на Лорентцові складові, смуги віднесено до відповідних елементів структури, розміри частинок розраховано з використанням гомогенного та гетерогенного гльобулярних моделей. Показано, що матрицю формують, в основному, частинки мікронного розміру, а внутрішньопоровий шар йоніту — гльобулі діаметром у 6 нм. Показано, що пори, утворені агрегатами нанорозмірних частинок йоніту, визначають зарядову селективність композиційної мембрани.

Structure of inorganic membranes, namely non-modified ceramic matrix and matrix containing nanoparticles of inorganic ion-exchanger based on hydrated zirconium dioxide, is investigated, using methods of standard contact porometry, transmission and scanning electron microscopy as well as potentiometry. The porogrammes are simulated by Lorentz functions, the stripes are related to corresponding structure element, and the particle size is calculated, using homogeneous and heterogeneous models. As shown, the matrix is formed mainly by particles of micron size; at the same time, the base of the intraporous ion-exchanger layer is globules of 6 nm. The pores, which are formed by aggregates of nanosize particles of the ion-exchanger, determine charge selectivity of the composite membranes.

**Ключевые слова:** неорганические мембраны, электродиализ, порометрия, порограммы, диоксид циркония, наночастицы, агрегаты наночастиц.

*(Получено 1 декабря 2011 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Неорганические мембраны характеризуются высокой механической, химической и термической стабильностью, а также устойчивостью к загрязнению органическими веществами, что делает эти материалы весьма привлекательными для использования в мембранных процессах разделения [1–3], в частности, в электромембранных [4]. В последнем случае перспективность неорганических сепараторов ограничена отсутствием у них зарядовой селективности в концентрированных растворах, несмотря на наличие активного слоя, размер пор которого во многих случаях находится в нанометровом диапазоне. Отсутствие зарядовой селективности обусловлено тем, что известные способы нанесения активного слоя (как правило, оксидов многовалентных металлов) предполагают термообработку при высоких температурах [1–4], что приводит к уменьшению ионообменной ёмкости оксидов и, соответственно, к снижению плотности заряда, определяющей избирательность мембран по отношению к ионам того или иного знака заряда.

Ранее нами было показано, что модифицирование неорганической матрицы наночастицами неорганического ионита — гидратированного диоксида циркония (ГДЦ), проявляющего амфотерные свойства, приводит к появлению у мембран зарядселективных свойств [5–7]. Такие свойства предположительно обусловлены закупоркой либо гофрировкой макропор исходной керамической мембраны (матрицы) вследствие осаждения наночастиц ГДЦ [6]. Для выяснения причины возникновения зарядовой селективности у композиционных неорганических мембран целесообразно использование метода эталонной контактной порометрии (ЭКП), позволяющего определять поры в диапазоне 0,3 нм–0,3 мм [8, 9]. Ме-

тод ЭЖП предполагает измерение равновесного относительного содержания рабочей жидкости (как правило, воды или октана) в исследуемом образце от содержания этой жидкости в эталонном образце. В отличие от ртутной порометрии, указанный метод не связан с использованием высоких давлений и, таким образом, является неразрушающим, что минимизирует погрешность измерений, особенно при диагностике мезо- и микропор.

Цель данной работы — выяснение механизма формирования зарядселективных свойств композиционных неорганических мембран с использованием данных ЭЖП. Для верификации полученных результатов использовали также методы сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования являлись керамические мембраны на основе  $\text{TiO}_2$  (TAMI GBMH), не содержащие активный слой (образцу соответствует маркировка  $\text{TiO}_2$ ). Мембраны импрегнировали золев ГДЦ, полученным из 1 М раствора  $\text{ZrOCl}_2$ , осаждали гидрогель в порах посредством раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , высушивали при 298 К (при этом гидрогель переходил в ксерогель) и прокачивали при 423 К аналогично [8]. Такой режим синтеза обеспечивал сохранение ионообменной способности ГДЦ. Процедуру введения наночастиц ГДЦ в матрицу повторяли семикратно, после 7 цикла введения слой ионита, осаждённый на внешней поверхности мембран, удаляли механическим путём с последующим использованием ультразвуковой обработки (образец маркировали как  $\text{TiO}_2$ -ГДЦ-7).

Синтезировали также дисперсный ионит ГДЦ, способ получения заключался в осаждении гидрогеля из золя указанного состава, высушивании и термообработке при 423 К.

Ионит исследовали при помощи трансмиссионного электронного микроскопа Leo 912 in-column CRYO EFTEM. Аналогичным образом изучали порошок керамики, полученный при механическом измельчении матрицы. СЭМ-изображения поперечного сечения мембран были получены при помощи сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP. Предварительно поперечный срез шлифовали, подвергали ультразвуковой обработке в деионизированной воде, высушивали при 373 К и затем наносили тонкую плёнку золота с помощью устройства SPI Module<sup>TM</sup> Sputter 12151-AH при давлении 100 Па.

Перед порометрическими измерениями мембраны подвергали термообработке при 423 К. Измерения выполняли при помощи поромера производства ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН, контакт образца с эталоном обеспечивали за счёт давления 0,1 МПа, в качестве рабочей жидкости использовали октан. Для разделения вкладов

матрицы и наноразмерного наполнителя в пористую структуру композиционных мембран, порограммы разлагали на лоренцевы составляющие при помощи программы PeakFit v. 4,12. Математическая обработка порограмм включала разложение в интервалах радиуса ( $r$ ) пор 1–100 нм и 1 нм–0,1 мкм и сопоставление данных для пиков, соответствующих  $\approx 100$  нм. Критерием достоверности являлось совпадение этих максимумов в двух диапазонах, а также высокий коэффициент корреляции (0,99). Необходимость такой процедуры была обусловлена тем, что в области 1–100 нм величины производной объема пор ( $V$ ) по радиусу ( $r$ ) крайне низки по сравнению с таковыми в диапазоне 1 нм–0,1 мкм.

Истинную плотность мембран ( $\rho_{\text{и}}$ ) определяли пикнометрическим методом. Для расчёта кажущейся плотности ( $\rho_{\text{к}}$ ) использовали геометрические параметры образцов.

Для отнесения полос к тем или иным структурным элементам мембран использовали потенциометрический метод. Мембранный потенциал измеряли в двухкамерной ячейке, через отделения которой циркулировали растворы HCl (10 и 15–100 моль·м<sup>-3</sup>). Хлорсеребряные электроды сравнения располагались по обе стороны мембраны. Числа переноса противоионов (Cl<sup>-</sup>) оценивали из мембранного потенциала аналогично [7].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При введении ионита в матрицу кажущаяся плотность образцов возрастала, а истинная оставалась без изменений. Это объясняется тем, что истинная плотность ГДЦ ( $\bar{\rho}_{\text{и}}$ ), вводимого в матрицу, соответствует плотности матрицы (4260 кг·м<sup>-3</sup>). Параметры пористой структуры ионита можно определить, исходя из следующих соображений. Удельный объем ионита ( $\bar{V}_{\text{м}}$ ) на единицу массы мембраны ( $m$ ) в первом приближении рассчитывается как  $V(\rho_{\text{к}} - \rho_{\text{к,0}})/(\bar{\rho}_{\text{и}} m)$ , где  $\rho_{\text{к,0}}$  — кажущаяся плотность незаполненной матрицы;  $V$  — объем образца. По относительному приросту массы заполненной мембраны и объёму микропор можно определить удельную поверхность ионообменной составляющей, объем пор на единицу массы ионита, а также рассчитать пористость ГДЦ ( $\epsilon$ ) (табл. 1).

Рисунок 1 иллюстрирует интегральные кривые распределения объема пор ( $V$ ) по радиусам. Характер кривых (резкий подъем при  $r > 100$  нм) свидетельствует о преимущественно макропористой структуре мембран. Тем не менее, пористая структура мембран включает также и микропоры ( $r < 1$  нм), объем которых может быть найден из пересечения кривой с осью ординат. Установлено, что для мембраны TiO<sub>2</sub> объем микропор составляет  $3 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>·кг<sup>-1</sup>, а

**ТАБЛИЦА.** Параметры глобулярных моделей для немодифицированной мембраны и слоя ионита.

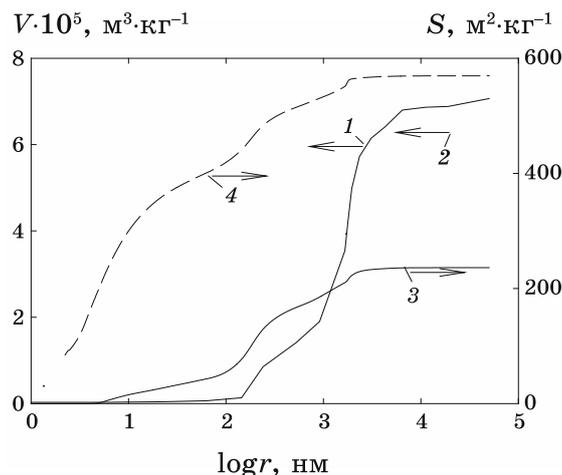
Параметр	Гомогенная модель		Гетерогенная модель		
	Матрица	Ионит	*Глобулы	Матрица	Ионит
$\epsilon_0$	0,23			—	—
$\epsilon$	—		I	0,02	0,42
	—	—	II	0,21	0,04
Упаковка глобул	КГЦ или ГКС	ПК	I	КГЦ	ПК
			II	или ГКС	
Число касаний глобул с соседними	12	6	I	12	6
			II	12	6
$S_0, \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	820	$2,09 \cdot 10^5$	—	—	—
$S_0(\epsilon_0/\epsilon), \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	—	—	I	8176	$2,27 \cdot 10^5$
			II	201	$3,88 \cdot 10^4$
$r_{\text{ч}}, \text{ нм}$	859	4	I	86	3
			II	3500	20
			III	—	( $\approx 400$ )
$r_{\text{г}}, \text{ нм}$	133 (204)	1 ( $\leq 1$ )	I	13 (8)	1 ( $\leq 1$ )
			II	542 (204)	8 (4)
			III	—	(190)
$r_{\text{п}}, \text{ нм}$	355 (1730)	2 (2)	I	36 (39)	2 (2)
			II	1449 (1730)	13 (6)
			III	—	(331)

*Примечание.* \*Размер глобул: I — минимальный; II — средний; I — максимальный. В скобках приведены экспериментальные значения, идентифицируемые по порогаммам. КГЦ — кубическая гранецентрированная упаковка; ГКС — гексагональная, ПК — простая кубическая.

$\text{TiO}_2$ -ГДЦ-7 —  $5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ . О наличии мезопор свидетельствуют кривые интегрального распределения поверхности ( $S$ ) по радиусам: для модифицированной мембраны наиболее крутой подъем кривой  $S - \log r$  наблюдается в области 1–10 нм. Поверхность, приходящаяся на поры радиусом менее 10 нм, составляет  $\approx 10$  (матрица) и 55% (модифицированная мембрана) от общей величины  $S$ , которая достигает 820 и  $10430 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  для мембран  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ -ГДЦ-7 соответственно.

Более детальную информацию о пористой структуре мембран можно получить при рассмотрении дифференциальных кривых распределения объема пор по радиусам. Разложенные на лоренцевы составляющие зависимости  $\frac{dV}{d(\log r)} - \log r$  представлены на рис.

2. Вид кривых свидетельствуют о том, что в незаполненной матрице



**Рис. 1.** Интегральное распределение объёма (1, 2) и поверхности (3, 4) пор по радиусам для мембран  $\text{TiO}_2$  (1, 3) и  $\text{TiO}_2$ -ГДЦ-7 (2, 4).

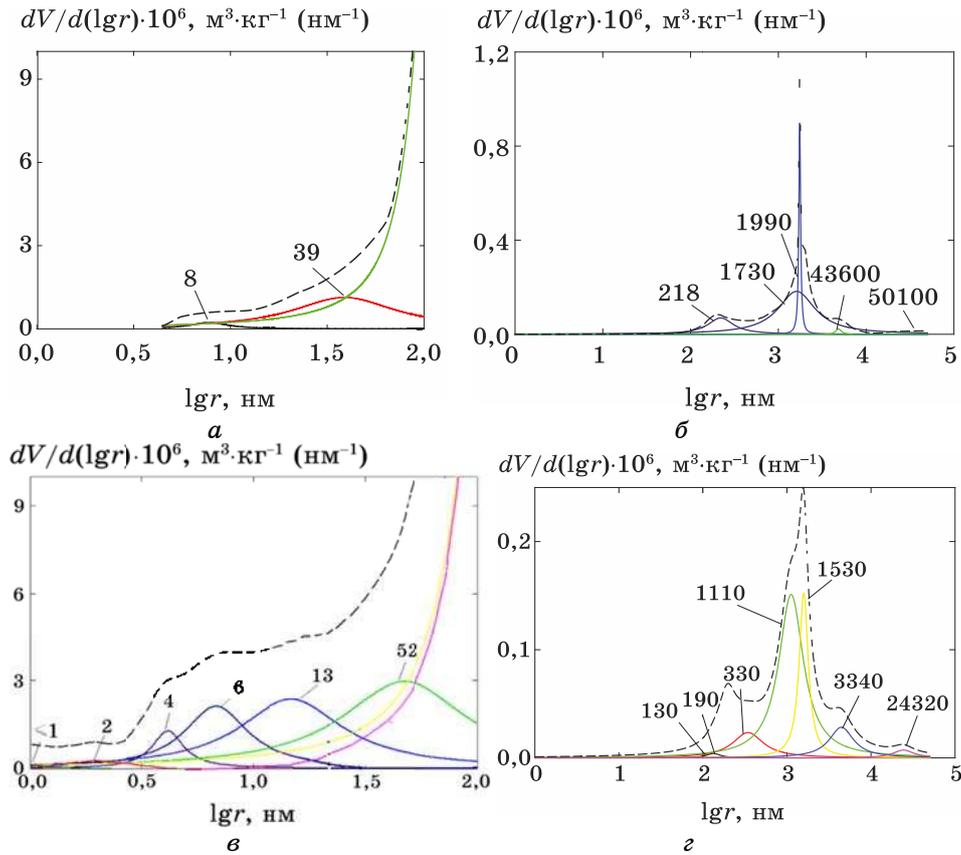
преобладающими являются макропоры, радиус которых составляет 1,8 мкм. На кривых заметны несколько максимумов: введение ионита в матрицу приводит к появлению дополнительных пиков в нанометровом диапазоне.

Для отнесения максимумов к тем или иным элементам структуры использовали гомогенную и гетерогенную глобулярные модели, разработанные для моно- и полидисперсных материалов соответственно [10]. Согласно гомогенной глобулярной модели, твёрдая фаза представляет собой совокупность одинаковых контактирующих сферических частиц. Промежутки между частицами образуют извилистую систему пор с чередующимися расширениями и сужениями. В каждое расширение (полость поры) ведут несколько проходов (горл пор) из соседних расширений. Параметрами глобулярной модели выбра-

ны радиус глобул  $\left( r_{\text{г}} = \frac{3}{\rho_{\text{н}} S_{\text{о}}} \right)$ , где  $S_{\text{о}}$  — удельная поверхность, соот-

ветствующая общей поверхности для всех пор), число касаний глобул с соседями, зависящее от упаковки глобул, которая может быть идентифицирована по пористости ( $\epsilon_0$ ), радиусы горл ( $r_{\text{г}}$ ) и полостей ( $r_{\text{п}}$ ) пор, рассчитываемые из радиуса частиц при помощи специальных множителей для каждого типа упаковки [11].

При расчётах по гомогенной модели используются величины общей пористости и поверхности, определённые на основании порометрических изменений, т.е. учитывается вклад всех типов пор. В случае незаполненной матрицы, расчёт по гомогенной модели даёт величины  $r_{\text{г}}$  и  $r_{\text{п}}$ , различающиеся на порядок (см. табл.). Основными



**Рис. 2.** Дифференциальные кривые распределения объёма пор по радиусам для мембран:  $\text{TiO}_2$  (а, б),  $\text{TiO}_2$ -ГДЦ-7 (в, г) в диапазоне 1–100 нм (а, в) и 1 нм–0,1 мм (б, г). Штриховые линии соответствуют экспериментальным значениям, а сплошные — рассчитанным. Числа соответствуют положению максимумов.

структурообразующими элементами матрицы являются сферы микронного размера, что согласуется с данными СЭМ-микроскопии (рис. 3). Действительно, на поперечном разрезе немодифицированной мембраны видны частицы микронного размера, сферическая форма которых несколько искажена вследствие воздействия высокого давления. Кроме того, при спекании частицы образуют агрегаты неправильной формы.

Анализ положения, ширины и интенсивности пиков позволяет заключить, что максимум при 204 нм отвечает горлам пор, а при 1730 нм — полостям. Тем не менее, следует отметить, что рассчитанные данные несколько ниже экспериментальных, особенно для полостей пор. Это позволяет предположить, что структурообразу-

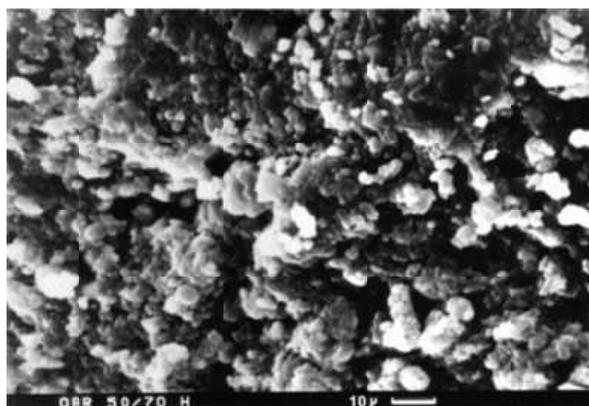


Рис. 3. СЭМ-изображение поперечного разреза мембраны  $\text{TiO}_2$ .

ющими элементами матрицы являются глобулы не только микронного, но и меньшего размера. Наличие двух максимумов в нанометровом диапазоне указывает на справедливость такого подхода.

Для идентификации указанных пиков использовали гетерогенную глобулярную модель, предполагающую выделение на дифференциальных кривых распределения областей, отвечающих частицам того или иного размера, и затем нахождение объёма и поверхности соответствующих пор по интегральным кривым [10]. На наш взгляд, для точной оценки размера частиц целесообразен пересчёт поверхности, формируемой глобулами определённого диаметра, на общую пористость. Иными словами, поверхность, обусловленная

частицами одного размера, определяется как  $S_0 \frac{\epsilon_0}{\epsilon}$ , где  $\epsilon$  — пористость за счёт этих частиц. Данное соотношение отвечает поверхности

вещества, состоящего из сфер одинакового размера, пористость которого составляет  $\epsilon_0$ . Предполагается также, что плотность упаковки частиц разного размера одинакова и определяется значением общей пористости.

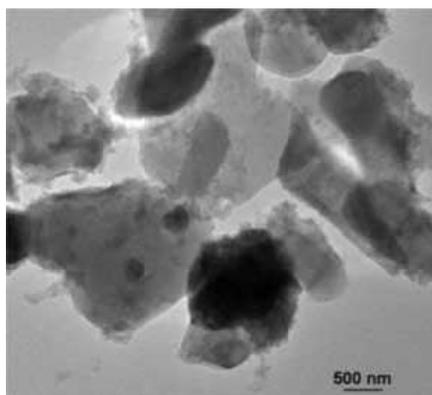
Анализ порограммы для исходной матрицы позволил выделить 2 вида частиц: с меньшим (86 нм) и большим (3500 нм) радиусами, в таблице эти частицы обозначены как I и II соответственно. Большие частицы формируют поры, которым соответствуют максимумы при 1730 (полости) и 218 (горла) нм, а меньшие — поры с радиусами 39 и 8 нм. Три максимума: 1990, 4360 и 50100 нм не укладываются в рамки глобулярной модели, о чем свидетельствует снижение их интенсивности с увеличением значения  $r$ . Эти поры формируются, вероятно, за счёт агрегатов неправильной формы, образующихся при спекании (см. рис. 3). Соотношение между радиусами горл и полостей пор для частиц II значительно больше рассчитанных. Это мож-

но объяснить, с одной стороны, перекрыванием пика, отвечающего полости пор, с максимумом при 4360 нм и, особенно, с интенсивным пиком при 1990 нм. С другой стороны, деформация частиц и их максимальное уплотнение при высоком давлении могут приводить к отклонениям от параметров глобулярной модели. Подтверждением этого предположения служат данные работы [11]: при увеличении плотности упаковки глобул, а именно, при переходе от кубической объёмно-центрированной упаковки к кубической гранецентрированной уменьшается соотношение  $r_r/r_q$  (от 0,225 до 0,155), в то же время происходит увеличение соотношения  $r_n/r_q$  (от 0,291 до 0,414). Очевидно, для прессованных материалов разность между этими соотношениями ещё более возрастает. Действительно, величина радиуса горл пор завышена по сравнению с экспериментальной, а значение радиуса полостей — занижено. Между тем, рассчитанные значения  $r_r$  и  $r_q$  для меньших частиц находятся в хорошем соответствии с экспериментальными. Таким образом, отклонение от глобулярной модели демонстрируют частицы II, в большей степени подвергающиеся воздействию высокого давления.

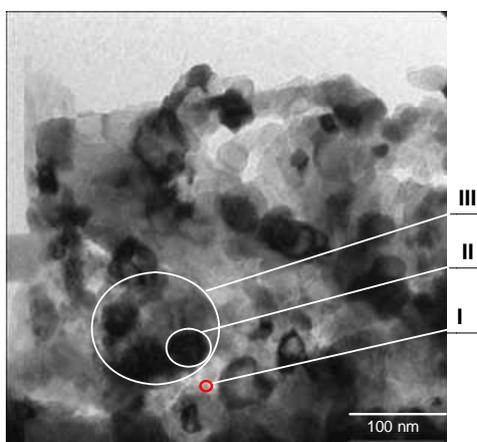
Из величин поверхности, обеспечиваемой глобулами того или иного размера, и поверхности единичной сферы, рассчитано количество глобул на единицу массы, которое составляет  $5,4 \cdot 10^{16}$  (частицы I) и  $1,2 \cdot 10^{14}$  (частицы II)  $\text{кг}^{-1}$ , таким образом, количество меньших частиц превышает количество больших в  $\approx 450$  раз. В то же время, поверхность сферы II больше поверхности сферы I в  $\approx 1650$  раз. Следовательно, основными структурообразующими элементами матрицы являются частицы II, на поверхности которых неравномерно локализованы единичные агрегаты частиц I. Подтверждением этому служат расчёты по гомогенной модели: диаметр частиц, полученный таким образом, и диаметр частиц II являются величинами одного порядка. О правильности предложенного подхода свидетельствуют также данные электронной микроскопии для порошка, полученного при измельчении матрицы (рис. 4).

На порограммах для модифицированной мембраны (см. рис. 2) заметны 2 дополнительных пика в интервале 1–3 нм, менее интенсивный из которых отвечает горлам пор, а более интенсивный — полостям. Появление дополнительных максимумов связано с наличием слоя ионита в порах матрицы. Расчёты по гомогенной и гетерогенной моделям дают весьма близкие размеры частиц в нанометровом диапазоне. Таким образом, основными структурообразующими элементами ГДЦ являются наноразмерные частицы.

В случае заполненной мембраны интенсивности пиков, относящихся к матрице (в диапазоне 4–100 нм), возрастают. Прослеживается также тенденция к сдвигу максимумов в сторону больших значений  $r$ , хотя вполне логично было бы ожидать их смещение в противоположном направлении. Данный факт, вероятно, обусловлен



**Рис. 4.** ТЭМ-изображение порошка керамики, полученного при измельчении образца  $\text{TiO}_2$ .



**Рис. 5.** ТЭМ-изображение дисперсного ионита ГДЦ. Цифрами указаны частицы I, II, III.

образованием агрегатов наночастиц ГДЦ: вследствие этого происходит наложение максимумов, отвечающих иониту и матрице.

Расчёты по гетерогенной модели дают весьма близкие величины радиусов горл и полостей пор, которые, в свою очередь, близки к значению  $r_r$  для частиц I матрицы. Очевидно, три этих пика весьма близки также по ширине и интенсивности, что делает невозможным их разделение, особенно учитывая их невысокий вклад в общую пористость.

Смещение пика с максимумом при 39 нм в сторону больших значений  $r$ , а также возрастание его интенсивности и уширение свидетельствует о формировании ещё более сложной структурной едини-

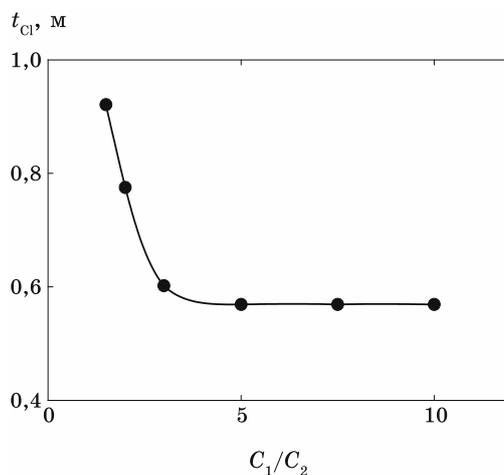
цы ГДЦ (частицы III), расчёт которой затруднён вследствие перекрывания указанного пика с максимумом, который относится к полостям пор, образуемым частицами II матрицы.

Необходимо также отметить, что для заполненной мембраны проявляются 2 дополнительных пика при 190 и 330 нм, соответствующие горлам и полостям пор, образуемыми частицами III. Действительно, частицы III видны на ТЭМ-микрофотографии ГДЦ (рис. 5).

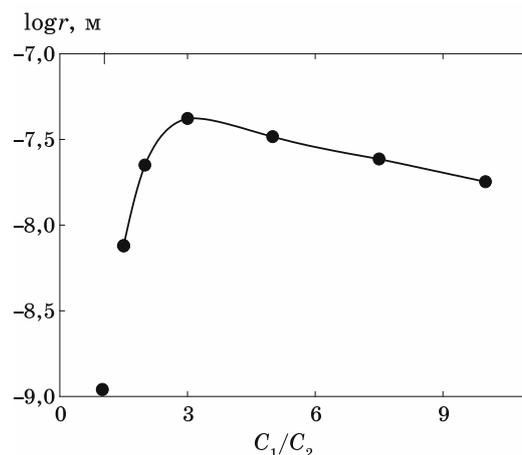
Для модифицированной мембраны максимумы, отвечающие  $r > 100$  нм, смещены в сторону более низких значений  $r$ , кроме того, их интенсивность снижается, что, очевидно, является результатом гофрировки стенок пор мембраны. В наибольшей степени уменьшается интенсивность пиков, отвечающих горлам пор, образованным частицами II матрицы.

Пористая структура мембран определяет их способность пропускать ионы того или иного знака заряда. В исследуемом интервале концентраций HCl незаполненная матрица не проявляет электрохимическую активность: мембранный потенциал в этом случае не был зарегистрирован. Для модифицированной мембраны было найдено, что величина мембранного потенциала отлична от нуля. Из величин мембранного потенциала были рассчитаны потенциометрические числа переноса  $\text{Cl}^-$  ( $t_{\text{Cl},\text{M}}$ ) по алгоритму, аналогичному [7] (рис. 6). Поскольку величины  $t_{\text{Cl},\text{M}}$  превышают 0,5, можно утверждать, что композиционная мембрана проявляет избирательность к анионам в кислой среде.

Для оценки размера пор, формирующих зарядовую селективность, рассчитывали зависимости величин  $t_{\text{Cl},\text{M}}$  от концентрации



**Рис. 6.** Значения чисел переноса  $\text{Cl}^-$  через мембрану  $\text{TiO}_2$ -ГДЦ-7 как функция соотношения концентраций растворов по обе стороны мембраны.



**Рис. 7.** Логарифм радиуса пор, рассчитанного по уравнению (1), как функция соотношений концентраций растворов по обе стороны мембраны. Радиус пор, определяющих зарядовую селективность, получен путём экстраполяции кривой на  $C_1/C_2 = 1$ .

раствора в фазе мембраны ( $C$ ) по уравнению [12]:

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

где  $t_{\text{Cl}}$  — число переноса  $\text{Cl}^-$  в растворе (0,18);  $k$  — коэффициент формы (2,8 — для горл пор, образуемых глобулами [9]);  $F$  — постоянная Фарадея;  $\eta$  — плотность заряда, определяемая аналогично [6]. Правомерность использования данного уравнения показана также в [6]. Числа переноса в уравнении (1) соответствуют электромиграционным («истинным»), являющимися фундаментальной характеристикой мембраны. Данный параметр получают при равенстве давлений и концентраций растворов по обе стороны мембраны ( $C_1$  и  $C_2$ ) [13]. Для неидеально селективной мембраны потенциметрические числа переноса можно отнести к разряду «кажущихся» величин, приближающихся к «истинному» значению лишь при  $C_1/C_2 = 1$ .

В связи с этим величины  $r$ , полученные по уравнению (1), изменяются с соотношением  $C_1/C_2$  (рис. 7): значение радиуса, отвечающее электромиграционному числу переноса, может быть оценено путём экстраполяции кривой  $r-C_1/C_2$  на  $C_1/C_2 = 1$ . Видно, что радиус пор, определяющих зарядовую селективность, составляет  $\approx 2$  нм. С другой стороны, моделирование зависимостей чисел переноса от средней концентрации электролита по обе стороны мембраны даёт  $r = 25$  нм [6].

Исходя из предположения, что при перекрывании диффузионных составляющих внутриворонных двойных электрических слоёв число переноса противоположных ионов достигает 1, радиус пор рассчитывали по формуле:

$$r = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{2F^2 C}}. \quad (2)$$

Здесь  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость воды;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $F$  — постоянная Фарадея. Концентрацию электролита определяли экстраполяцией зависимости  $t_{\text{cl,m}} - C$  на  $t_{\text{cl,m}} = 1$ . Расчёт по формуле (2) даёт  $r = 5$  нм.

Величины радиусов пор, определённые тремя способами, находятся в интервале 2–25 нм, полученные данные отвечают порам, образуемым агрегатами наночастиц ГДЦ (см. рис. 2, в).

На основании результатов порометрических и потенциометрических измерений, а также данных СЭМ- и ТЭМ-микроскопии предложена структура неорганических композиционных мембран. Матрицу формируют крупные частицы, искажённые вследствие воздействия давления, на поверхности частиц эпизодически располагаются агрегаты более мелких частиц. Поры матрицы закупориваются агрегатами наночастиц ГДЦ — частицами II. Смещение пиков, отвечающих горлам и полостям пор, образуемыми частицами II матрицы, в сторону больших значений  $r$ , обусловлено, вероятно, образованием более сложных частиц III, которые формируются агрегатами ГДЦ. Пористость и поверхность для пор, соответствующих частицам III, не могут быть идентифицированы по интегральным порогаммам, поскольку максимумы при 190 и 330 нм на кривых  $\frac{dV}{d(\log r)} - \log r$

перекрываются пиками, которые отвечают порам матрицы.

Ранее было показано, что при двукратном заполнении керамической матрицы неорганическим ионитом формирование пор, ответственных за зарядовую селективность, происходит за счёт закупорки пор, которые образуются частицами II ГДЦ [14]. Дальнейшее модифицирование мембран приводит к гофрировке пор матрицы и к увеличению плотности заряда, что способствует улучшению зарядовой селективности.

#### 4. ВЫВОДЫ

Метод ЭКП в сочетании с разложением порогамм на лоренцевы составляющие, расчётами по гетерогенной и гомогенной глобулярным моделям, а также потенциометрическими измерениями, даёт ин-

формацию о структуре неорганических композиционных мембран, модифицированных наночастицами ионита ГДЦ. Матрицу образуют частицы микронного размера, искажённые вследствие воздействия давления. На поверхности этих частиц неравномерно располагаются агрегаты более мелких частиц. ГДЦ состоит из наноразмерных частиц (6 нм), формирующих агрегаты (40 нм), которые, вероятно, в свою очередь, образуют ещё более крупные глобулы (800 нм). Полученные результаты подтверждаются данными сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии. Поры матрицы закупориваются агрегатами наночастиц ГДЦ (40 нм). Сужения пор между агрегатами обуславливают зарядовую селективность композиционных мембран в растворах высоких концентраций. Зарядовая селективность, возникающая вследствие избыточной концентрации противоионов в диффузионных составляющих внутрипоровых двойных электрических слоёв, определяет возможность практического применения композиционных мембран для решения ряда задач, предполагающих электромембранное разделение: например, для обессоливания шахтных вод [15] и выделения тетраоксохроматионов из слабо концентрированных растворов [16].

Работа выполнена в рамках программ НАН Украины «Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии» (грант № 56/07-09), «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий» (грант № 49-10Н). Отдельная благодарность — проф. В. М. Линкову (Университет Вестерн-Кейп, ЮАР) за содействие в выполнении исследований с применением электронной микроскопии.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Kumar and S. Roy, *Sep. Sci. Technol.*, **43**, No. 5: 1034 (2008).
2. T. van Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, R. Leysen, B. van der Bruggen, and G. Maes, *J. Membr. Sci.*, **209**, No. 2: 379 (2002).
3. T. A. Peters, J. Fontalvo, M. A. G. Vorstman, N. E. Benes, R. A. Dam, Z. A. E. P. Vroon, E. L. J. Soest-Vercammen, and J. T. F. Keurentjes, *J. Membr. Sci.*, **248**, No. 1: 73 (2005).
4. M. R. El-Sourougy, E. E. Zaki, and H. F. Aly, *J. Membr. Sci.*, **126**, No. 1: 107 (1997).
5. Yu. S. Dzyazko, A. Mahmoud, F. Lapicque, and V. N. Belyakov, *J. Appl. Electrochem.*, **37**, No. 2: 209 (2007).
6. В. Н. Беляков, Ю. С. Дзязько, Ю. М. Вольфович, В. Е. Сосенкин, Н. Ф. Никольская, *Доповіди НАН України*, № 11: 121 (2009).
7. Ю. С. Дзязько, В. Н. Беляков, Н. В. Стефаняк, С. Л. Василюк, *Укр. хім. журн.*, **72**, № 6: 26 (2006).
8. Yu. M. Volkovich, V. E. Sosenkin, and V. S. Bagotzky, *J. Power Sources*, **195**, No. 17: 5429 (2010).

9. Y. M. Volfkovich, A.V. Sakars, and A.A. Volinsky, *Int. J. Nanotechnol.*, **2**, No. 3: 292 (2005).
10. А. П. Карнауков, *Моделирование пористых материалов* (Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР: 1976), с. 42.
11. А. П. Карнауков, *Кинетика и катализ*, **12**, № 4: 1025 (1971).
12. Ю. М. Вольфкович, *Электрохимия*, **20**, № 5: 665 (1984).
13. В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко, *Перенос ионов в мембранах* (Москва: Наука: 1996).
14. Ю. М. Вольфкович, Ю. С. Дзязько, В. Е. Сосенкин, Н. Ф. Никольская, *Укр. хим. журн.*, **76**, № 12: 86 (2010).
15. В. М. Линков, Ю. С. Дзязько, В. Н. Беяков, В. Ю. Атаманюк, *Журн. прикл. химии*, **80**, № 4: 590 (2007).
16. Yu. S. Dzyazko, S. L. Vasilyuk, L. M. Rozhdestvenskaya, V. N. Belyakov, N. V. Stefanyak, N. Kabay, M. Yulksel, O. Arar, and U. Yulksel, *Chem. Eng. Commun.*, **196**, No. 1–2: 22 (2009).