



Факультет химии

Базовая кафедра неорганической химии  
и материаловедения института общей и  
неорганической химии имени  
Н. С. Курнакова

Москва 2022

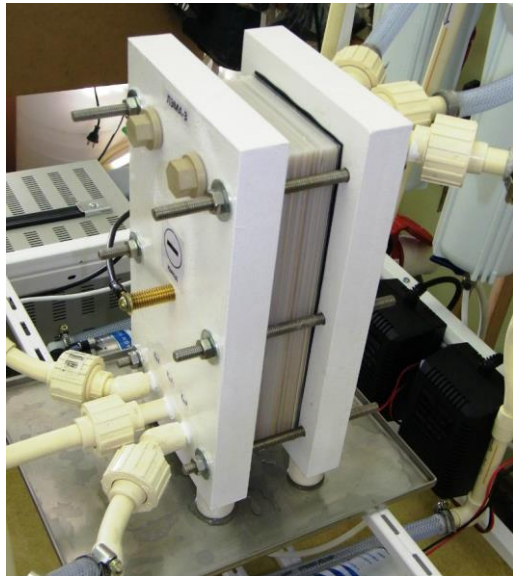
# Селективность ионного транспорта в ионообменных мембранных (ИОМ) материалах: природа и методы исследования

к.х.н. Голубенко Даниил Владимирович



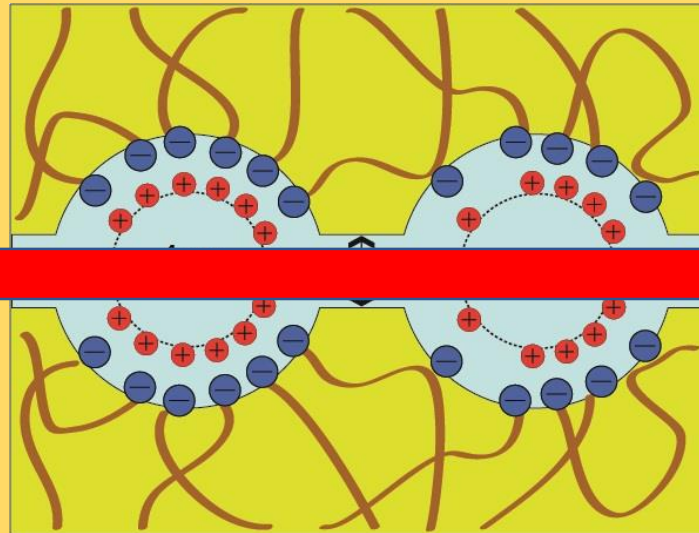
## Принцип действия ионпроводящих полимерных мембран в процессе обессоливания

КАТОД(-)



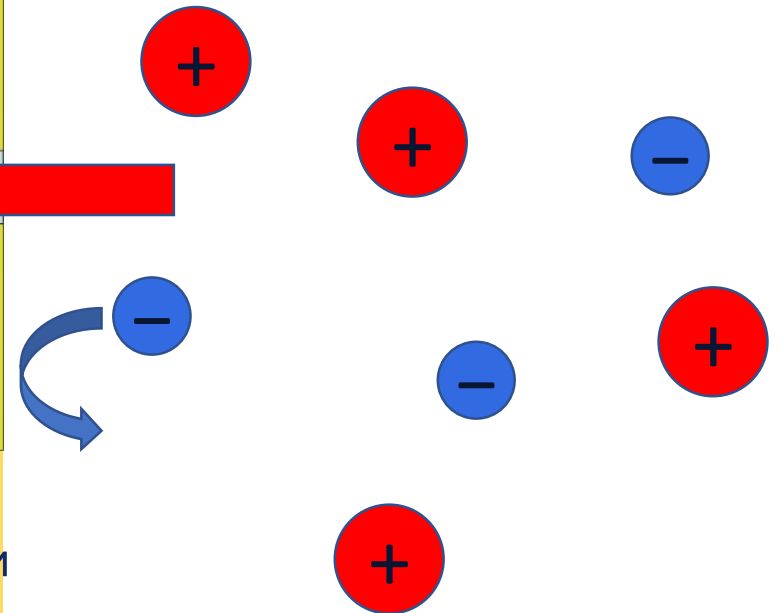
Электродиализный модуль

Ион-проводящая мембрана-  
Селективный барьер

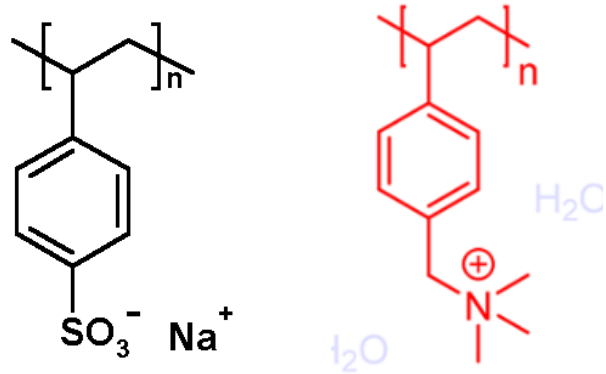


Самоорганизация приводит к формированию системы пор и каналов внутри материала

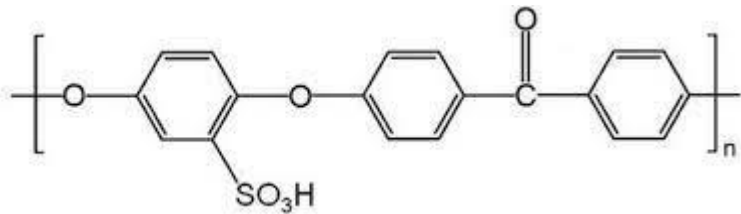
АНОД(+)



## Полиэлектролиты входящие в состав ИОМ

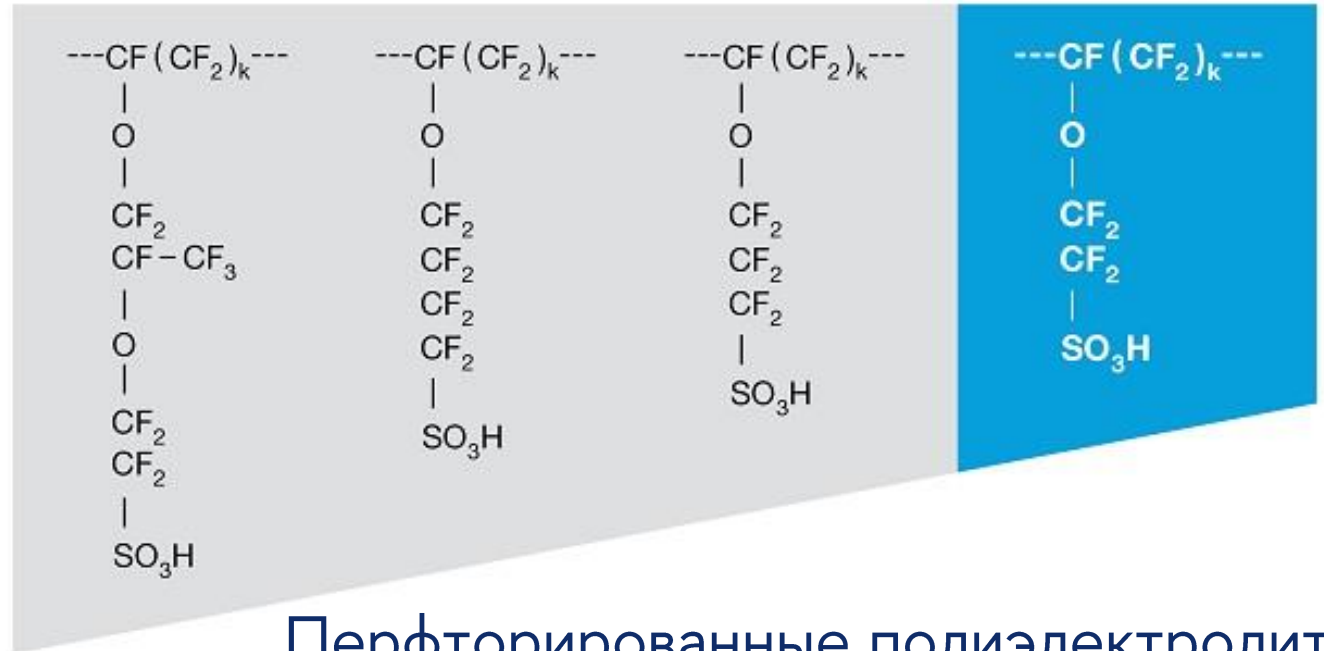


SPEEK



Ароматические полиэлектролиты  
 -дешёвые  
 -не устойчивые в окислительных средах

Long Side Chain Ionomers



Перфторированные полиэлектролиты  
 -дорогие  
 -стабильные в окислительной среде  
 -нет анионообменных мембран стабильных в щелочной среде



## Селективность ионного транспорта через ИОМ

Когда в растворе появляется больше одного типа противоионов – возникает ионная избирательность

$$P_2^1 = \frac{U_1}{U_2} \cdot \frac{C_1}{C_2}$$

- Ряд селективности для стандартных анионообменных мембран:  
 $I^- > (NO_3^- \approx Br^-) > NO_2^- > Cl^- > OH^- > SO_4^{2-} > F^-$
- Ряд селективности для стандартных катионообменных мембран  
 $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > H^+ > (Cu^{2+} \approx Zn^{2+} \approx Ni^{2+}) > K^+ > Na^+ > Li^+ > Fe^{3+}$

$P_2^1$  - Коэффициент селективности

$U$  - Подвижность в фазе мембраны

$C$  - Концентрация в фазе мембраны

[1] *J. Memb. Sci.* 555 (2018) 429–454. doi:10.1016/j.memsci.2018.03.051.

[2], *Int. J. Mol. Sci.* 21 (2020) 5517. doi:10.3390/ijms21155517.

## Природа селективности ионного транспорта через ИОМ

**Кинетическая селективность** – подвижность иона в матрице мембраны во внешнем электрическом поле

- Заряд иона (ионы с большим зарядом сильнее взаимодействуют с функциональными группами)
- Размер гидратированного иона (иону сложнее проходит в узких порах)

$$P_2^1 = \frac{U_1}{U_2} \cdot K_2^1$$

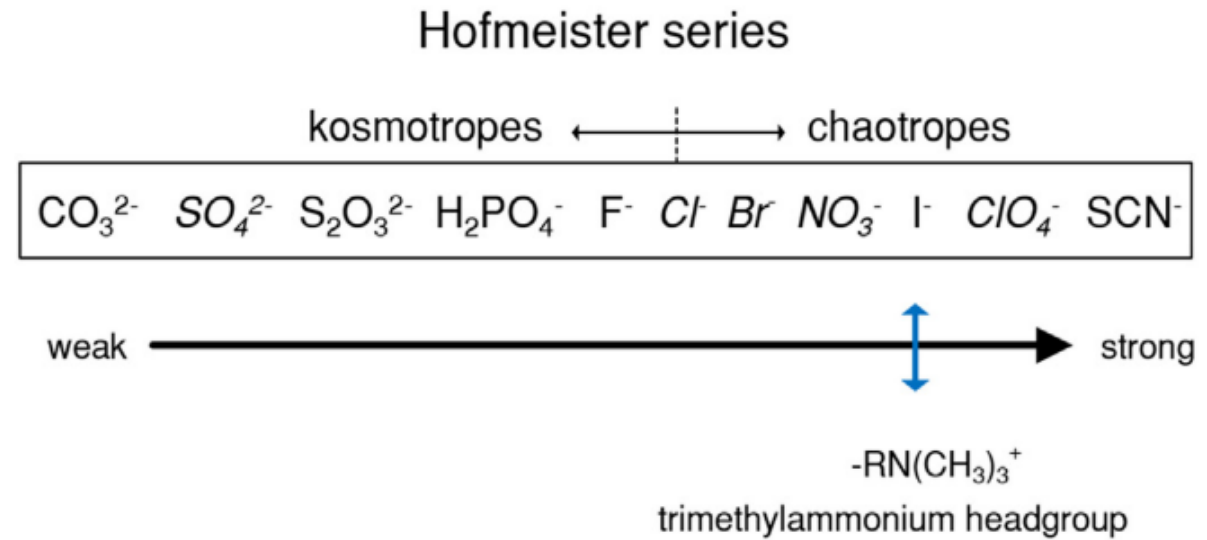
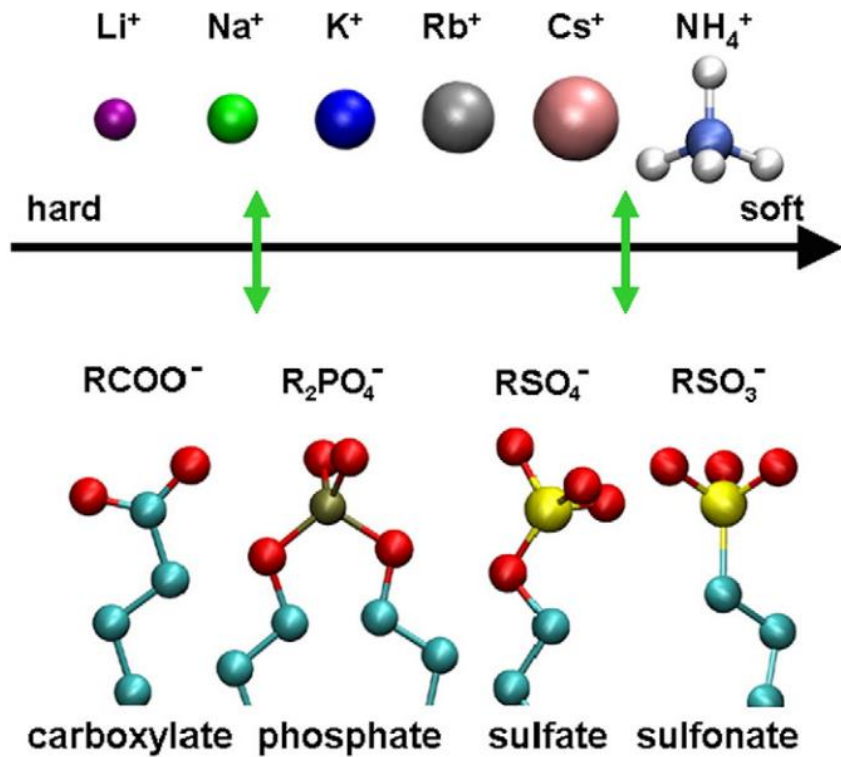
**Термодинамическая селективность** – разностью энергий взаимодействия обменивающихся ионов с матрицей мембраны и разностью энергии их в растворе.

- Заряд иона (ионы с большим зарядом притягиваются сильнее к функциональным группам)
- Энергия гидратации иона (при вхождении в матрицу мембраны часть гидратной воды теряется)
  - Специфические взаимодействия

[1] *J. Memb. Sci.* 555 (2018) 429–454. doi:10.1016/j.memsci.2018.03.051.

[2], *Int. J. Mol. Sci.* 21 (2020) 5517. doi:10.3390/ijms21155517.

## Природа селективности ионного транспорта через ИОМ – влияние взаимодействия ионов с функциональными группами мембраны

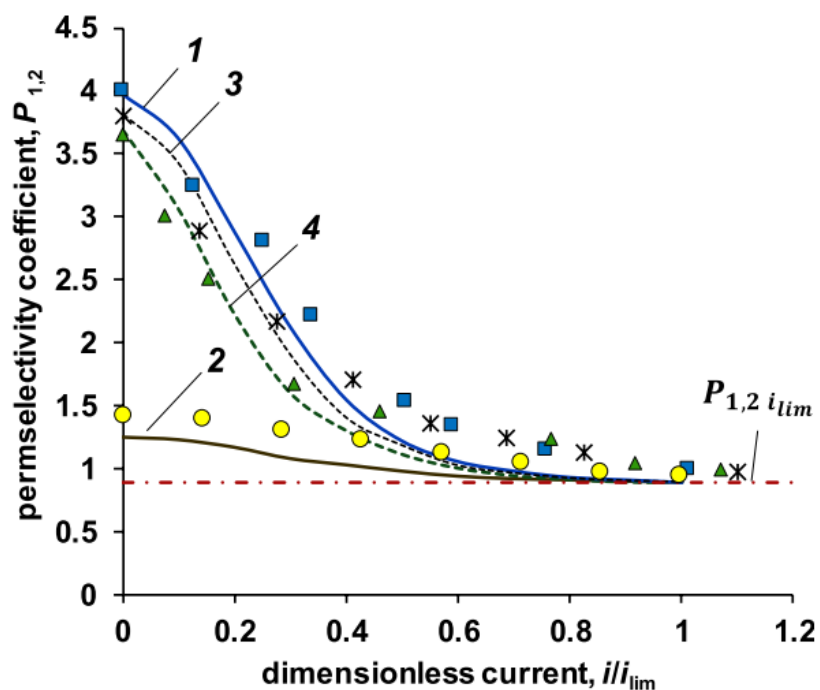


$$P_2^1 = \frac{U_1}{U_2} \cdot K_2^1$$

[1] *J. Memb. Sci.* 555 (2018) 429–454. doi:10.1016/j.memsci.2018.03.051.

[1] *Adv. Colloid Interface Sci.* 146 (2009) 42–47. doi:10.1016/j.cis.2008.09.010.

## Влияние величины удельного тока обессоливания



Зависимость коэффициента селективности гетерогенных катионообменных мембран (1) от тока обессоливания

Для стандартных ионообменных мембран с приближением величины тока обессоливания к предельным величинам коэффициент селективности приближается к величине  $P_{1,2lim}$ , определяемой подвижностью ионов в водных растворах

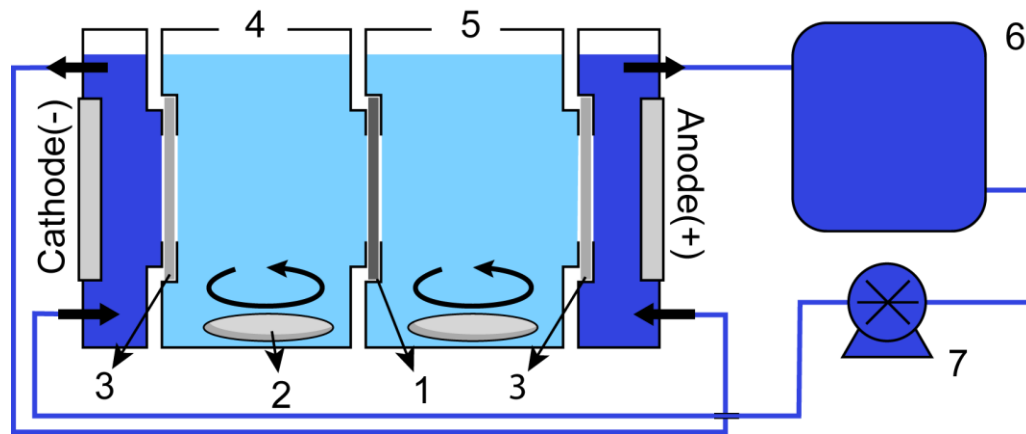
$$P_{1,2lim} = \frac{(z_1 - z_3) D_1}{(z_2 - z_3) D_2}$$

где  $z$  – величина заряда ионов,  $D$  – коэффициент диффузии в воде

[1] *J. Memb. Sci.* 555 (2018) 429–454. doi:10.1016/j.memsci.2018.03.051.

[2] *J. Memb. Sci.* 608 (2020) 118152. doi:10.1016/j.memsci.2020.118152.

## Методика измерения селективности – модельное обессоливание

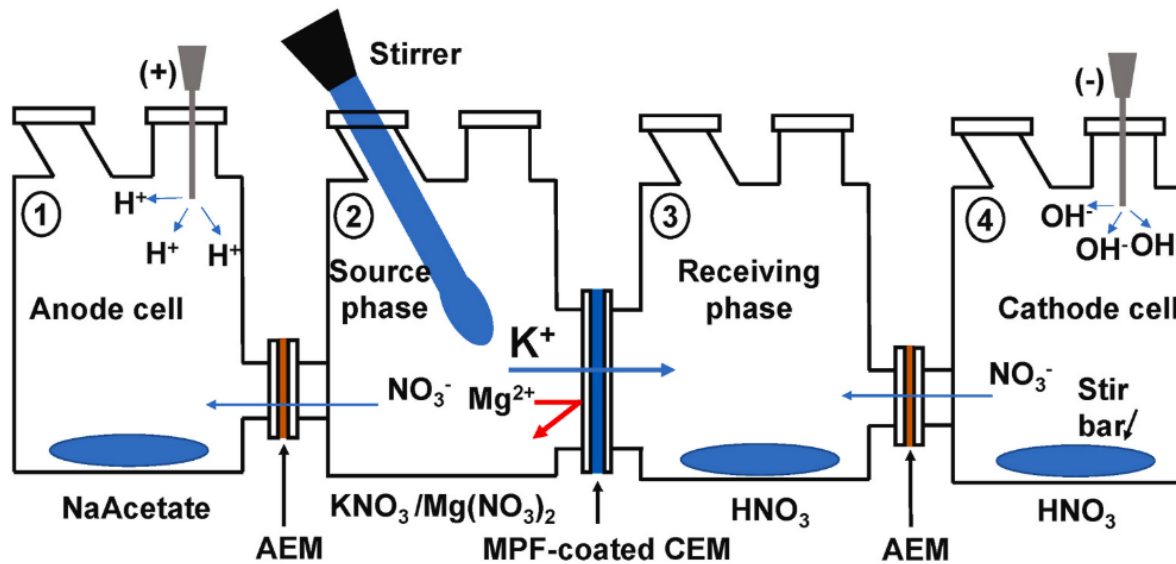


1 – Исследуемая анионообменная мембрана, 2 – магнитное перемешивание, 3 – катионообменные мембраны, 4,5 – камеры обессоливания и концентрирования одинакового состава, 6 – ёмкость с электродным раствором, 7 – насос

- Четырёхкамерная ячейка, электродные камеры отделены от дилюата и концентрата
- Одинаковый состав камер дилюата и концентрата → нет влияния различия состава дилюата и концентрата на мембрану, но для высокоселективных мембран велика погрешность определения селективности за счёт малого изменения концентрации одного из ионов
- Для высоких токов необходимо учитывать вклад электроосмоса

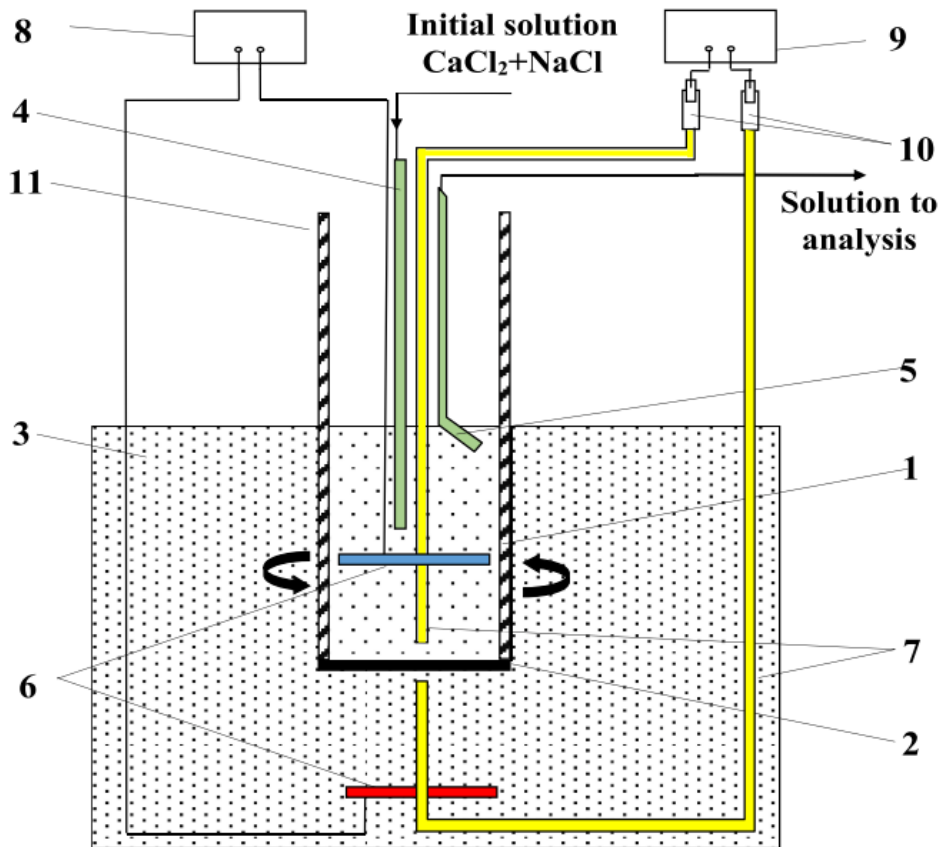


## Методика измерения селективности – модельное обессоливание 2



- Четырёхкамерная ячейка, электродные камеры отделены от дилюата и концентрата
- Состав концентрата отличается от состава дилюата → можно исследовать высокоселективные мембраны, но доп. компонент в концентрате осложняет ионный транспорт за счёт дополнительного ионного равновесия
- Нет необходимости учёта электроосмоса

## Методика измерения селективности – модельное обессоливание 3



- Двухкамерная ячейка с мембраной в качестве вращающегося электрода → можно контролировать величину толщины диффузионного слоя, но электродные реакции влияют на состав растворов
- Состав концентрата отличается от состава дилуата → можно исследовать высокоселективные мембраны, но доп. компонент в концентрате осложняет ионный транспорт за счёт дополнительного ионного равновесия
- Нет возможности учёта электроосмоса



Спасибо за внимание