



Факультет химии

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

Москва 2022

# Селективность ионного транспорта в гибридных композиционных ионообменных материалах

Манин Андрей Дмитриевич  
студент 2 курса Факультета Химии





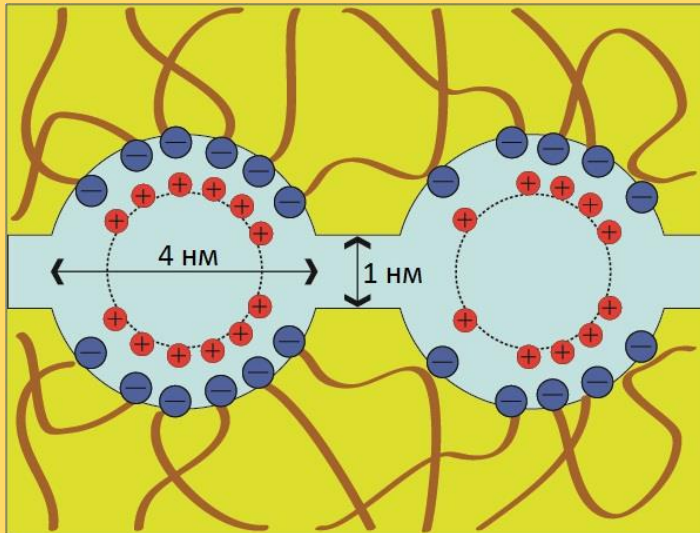
# Мембранные технологии – авангардное направление развития науки и техники XXI века

Н. А. Платэ

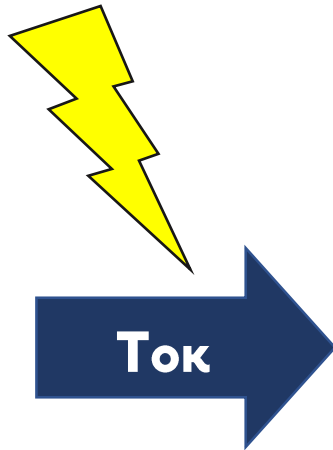


# Ионообменная мембрана (ИОМ)

Ион-проводящая мембрана-  
Селективный барьер

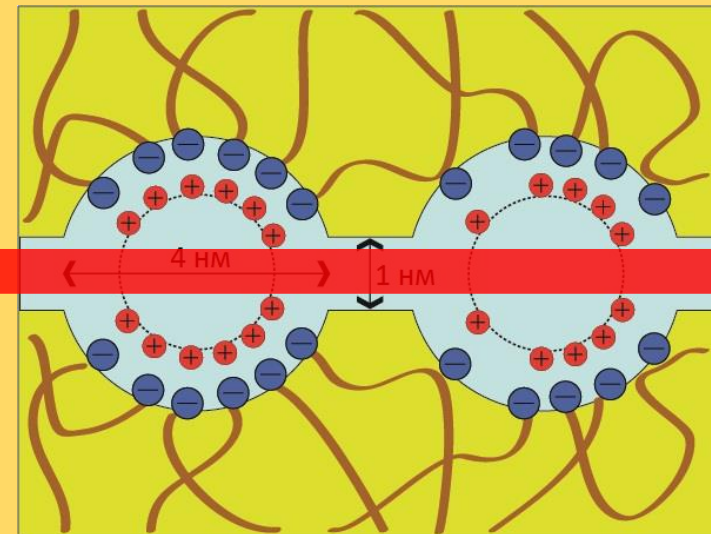


Самоорганизация приводит к формированию системы пор и каналов внутри материала

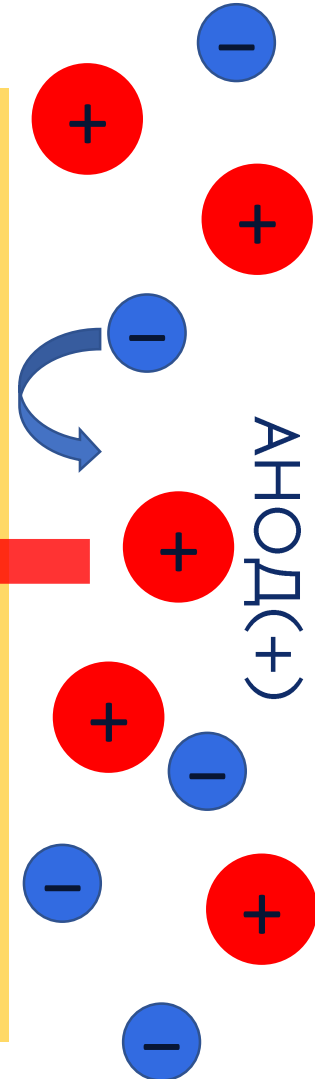


КАТОД(-)

Ион-проводящая мембрана-  
Селективный барьер



Самоорганизация приводит к формированию системы пор и каналов внутри материала



# 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



Задача:  
Увеличение селективности  
мембраны к ионам  
определенного знака заряда



Предполагаемый результат:  
Получение материала с  
улучшенными свойствами

## Способы увеличения селективности к однозарядным ионам



- ✓ Поверхностная модификация ИОМ
- ✓ Получение мембран с развитой внутренней поверхностью
- ✓ Использование мембран на основе смеси полимеров
- ✓ Использование гибридных ИОМ
- ✓ Изменение природы ионогенных групп



Факультет химии

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

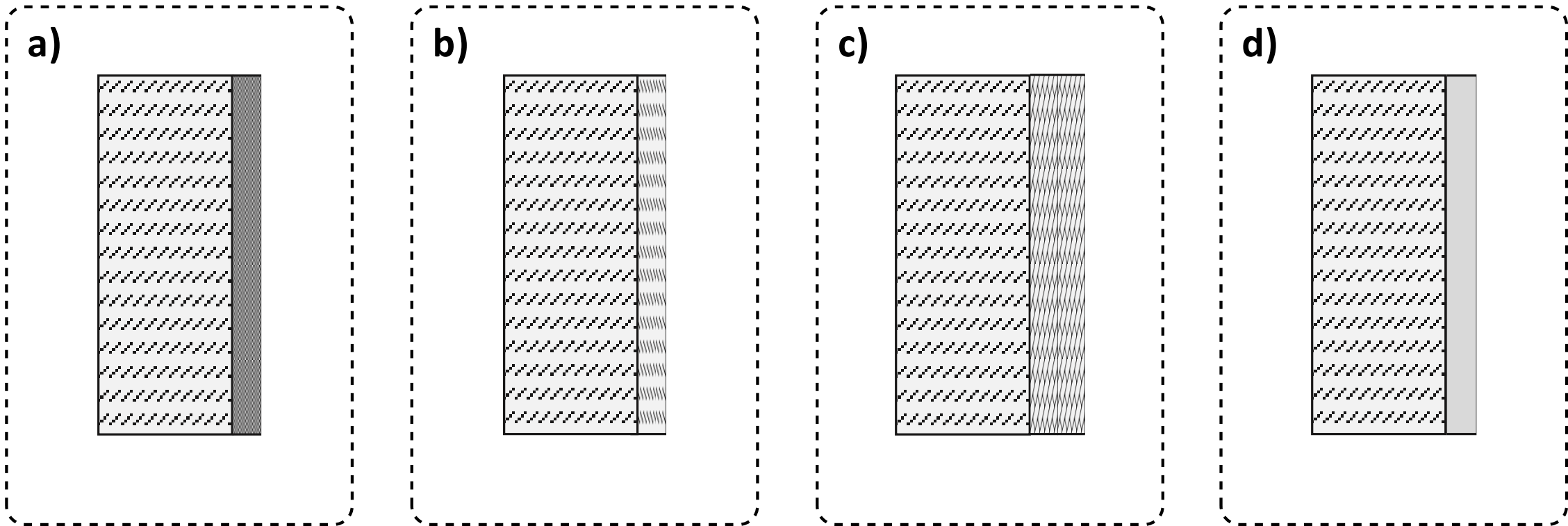
Москва 2022

7

# Поверхностная модификация ИОМ



## Поверхностная модификация ИОМ

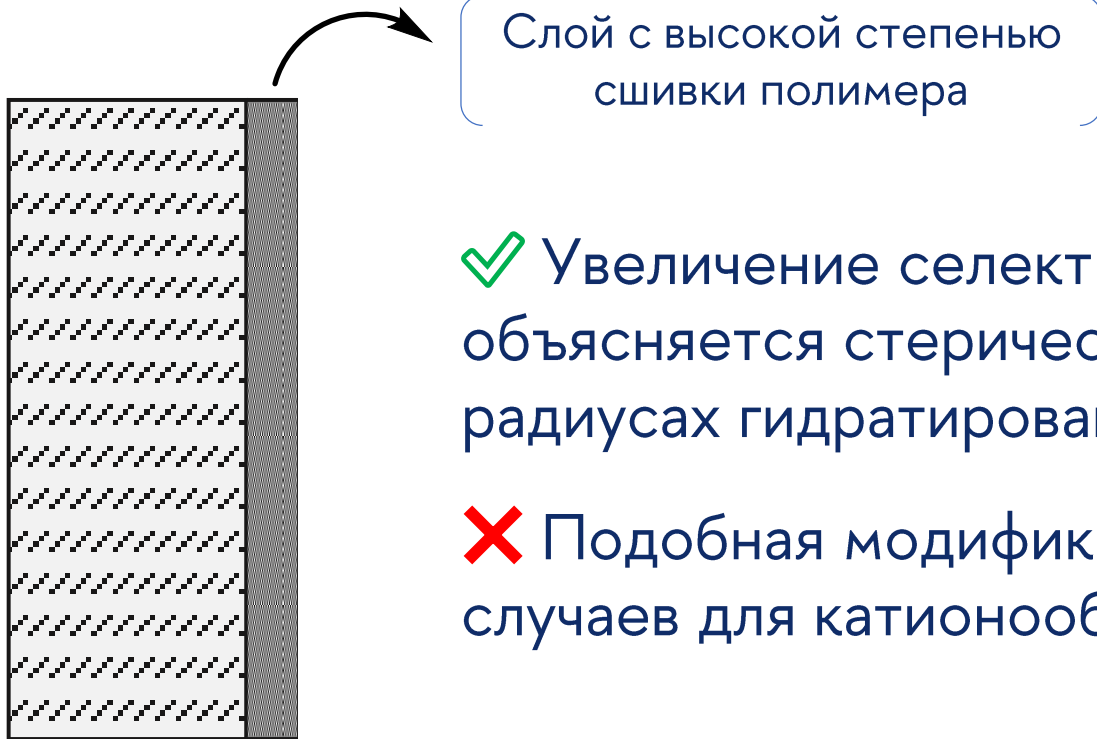


**Рис. 1 Способы поверхностной модификации ИОМ**



## Увеличение степени сшивки поверхностного слоя ИОМ (Рис. 1а)

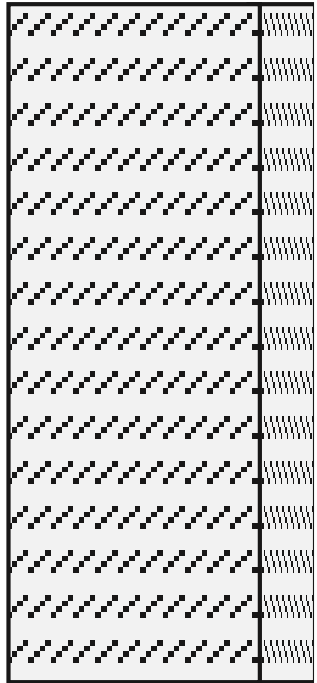
а)



- ✓ Увеличение селективности к однозарядным ионам объясняется стерическими эффектами – разницей в радиусах гидратированных одно- и двухзарядных ионов
- ✗ Подобная модификация эффективна только в ряде случаев для катионообменных мембран (КОМ)

## Создание на поверхности противоположно заряженного слоя (Рис. 1b)

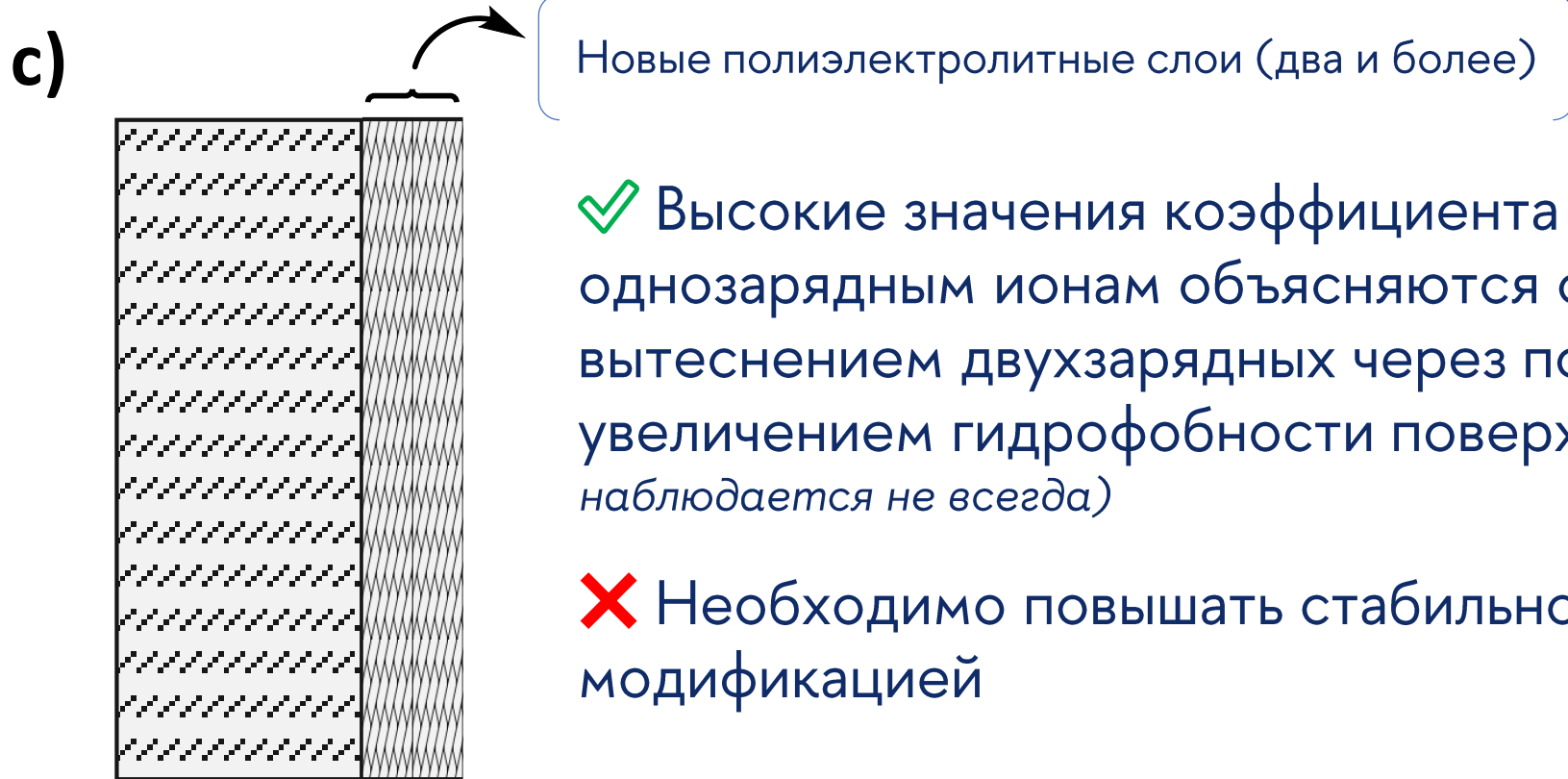
b)



Тонкий слой с противоположно заряженными фиксированными группами

- ✓ Наиболее эффективный способ увеличения селективности к однозарядным ионам – нет значительного повышения сопротивления ИОМ
- ✓ Увеличение селективности объясняется большим электростатическим отталкиванием между двухзарядными ионами и поверхностью ИОМ
- ✗ Процесс получения таких ИОМ довольно трудоемкий, также использование таких ИОМ приводит к увеличению энергозатрат

## Послойная модификация поверхности ИОМ (Рис. 1с)

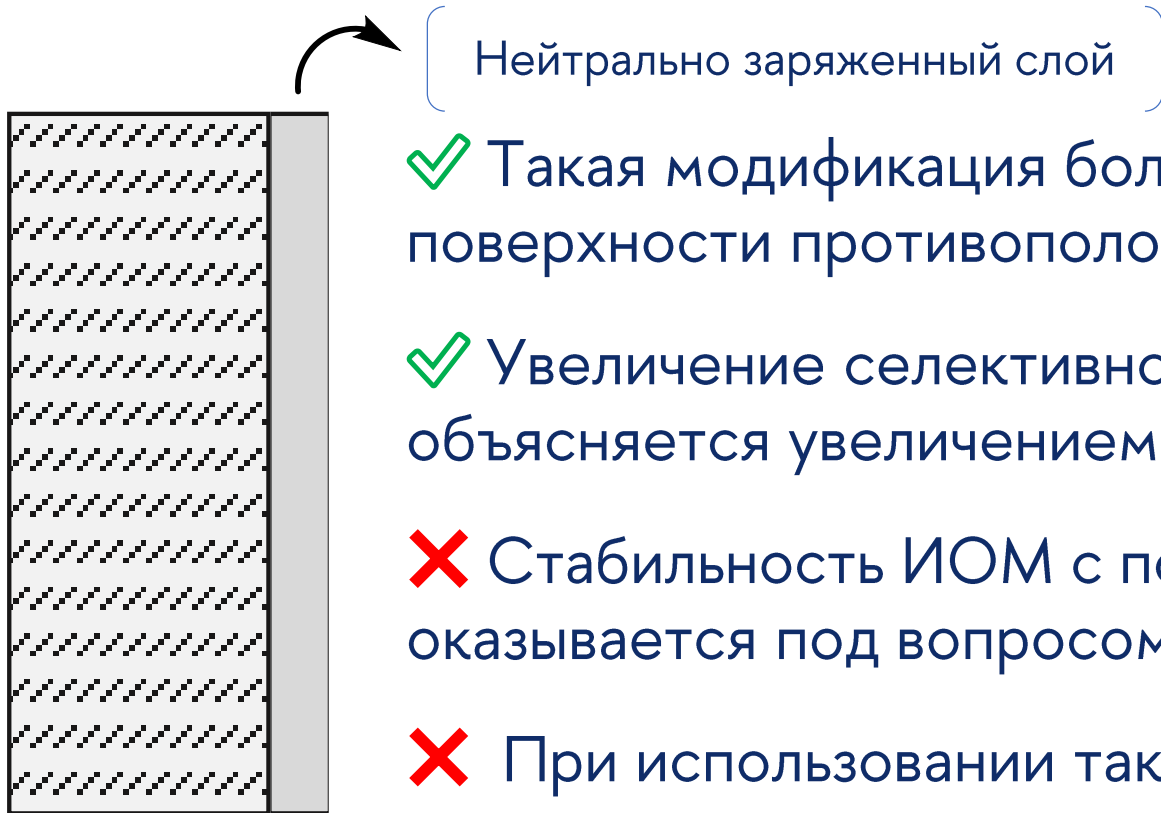


✓ Высокие значения коэффициента селективности к однозарядным ионам объясняются сильным доннановским вытеснением двухзарядных через полиэлектролитные слои и увеличением гидрофобности поверхности ИОМ (*последнее наблюдается не всегда*)

✗ Необходимо повышать стабильность ИОМ с подобной модификацией

## Создание на поверхности нейтрально заряженного слоя (Рис. 1d)

d)

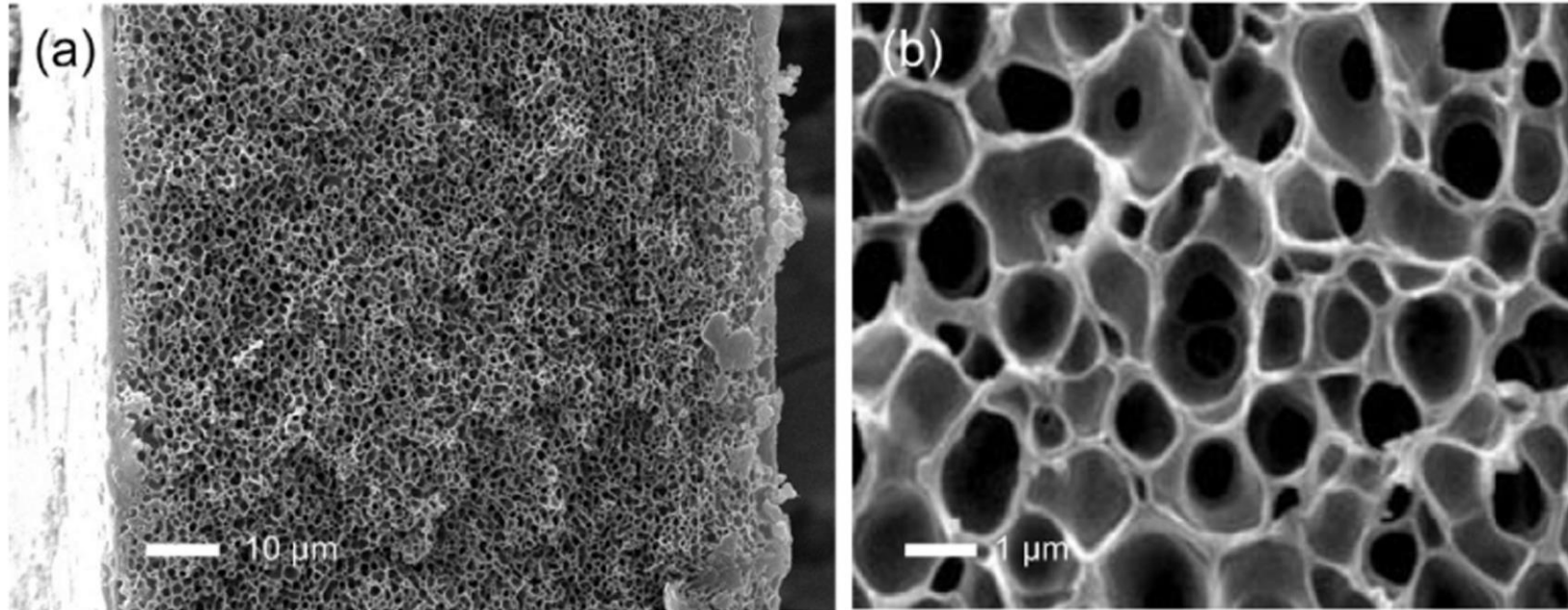


- ✓ Такая модификация более эффективна, чем создание на поверхности противоположно заряженного слоя
- ✓ Увеличение селективности к однозарядным ионам объясняется увеличением мембранного сопротивления
- ✗ Стабильность ИОМ с подобной модификацией часто оказывается под вопросом
- ✗ При использовании таких ИОМ происходит увеличение энергозатрат



# Получение мембран с развитой внутренней поверхностью





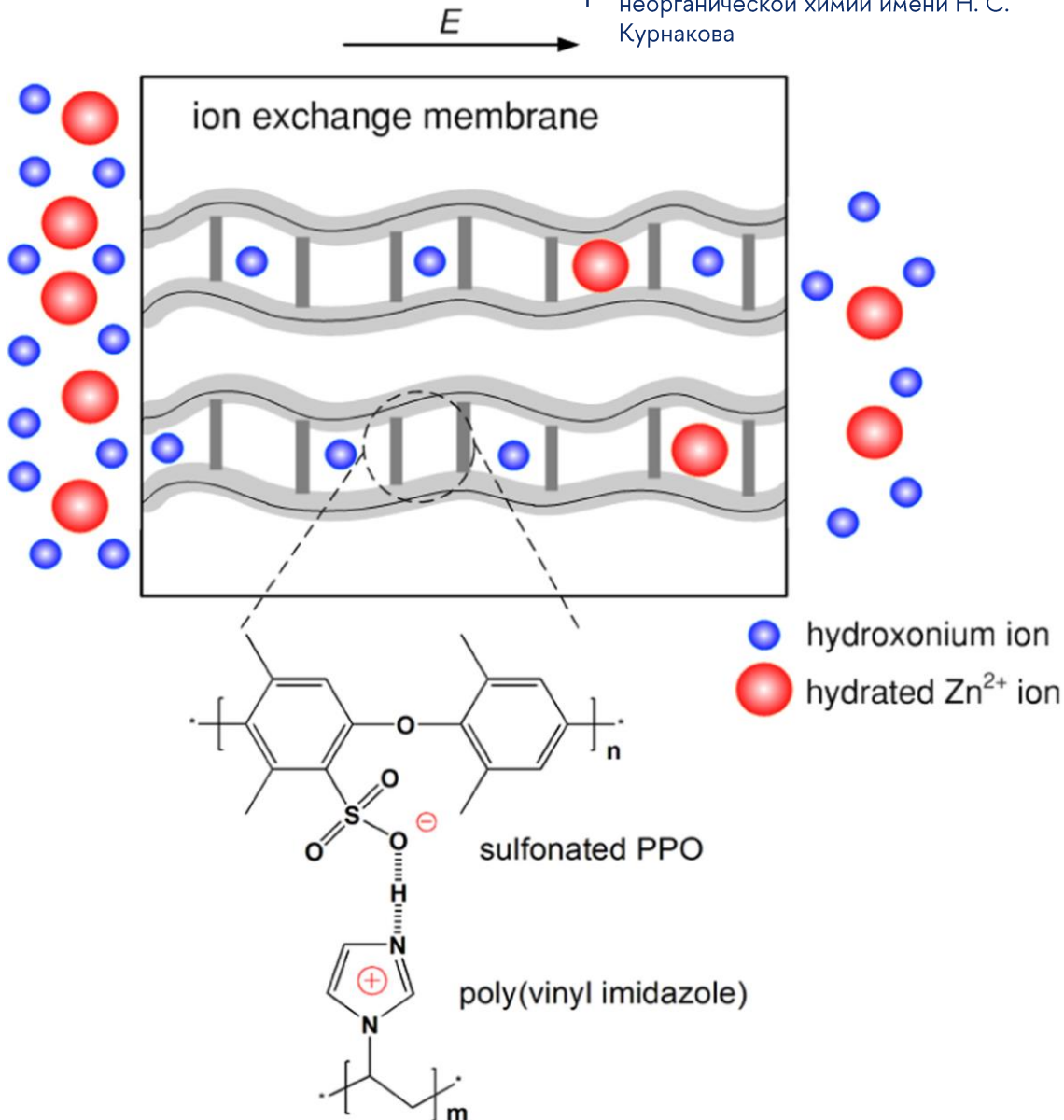
✓ В зависимости от природы пор в таких ИОМ увеличение селективности к однозарядным ионам может объясняться различными эффектами: доннановским вытеснением и электростатическим отталкиванием

✗ Мало работ описывающих подобную модификацию ИОМ



# Использование мембран на основе смеси полимеров





✓ В случае протонпроводящих мембран увеличение селективности к  $H^+$  объясняется реализацией переноса протона по Гроттусу (эстафетный механизм)

✗ Подобные ИОМ применимы только в тех случаях, когда необходимо добиться повышения селективности к протону или гидроксильной группе в парах  $H^+/K^+$  и  $OH^-/A^-$

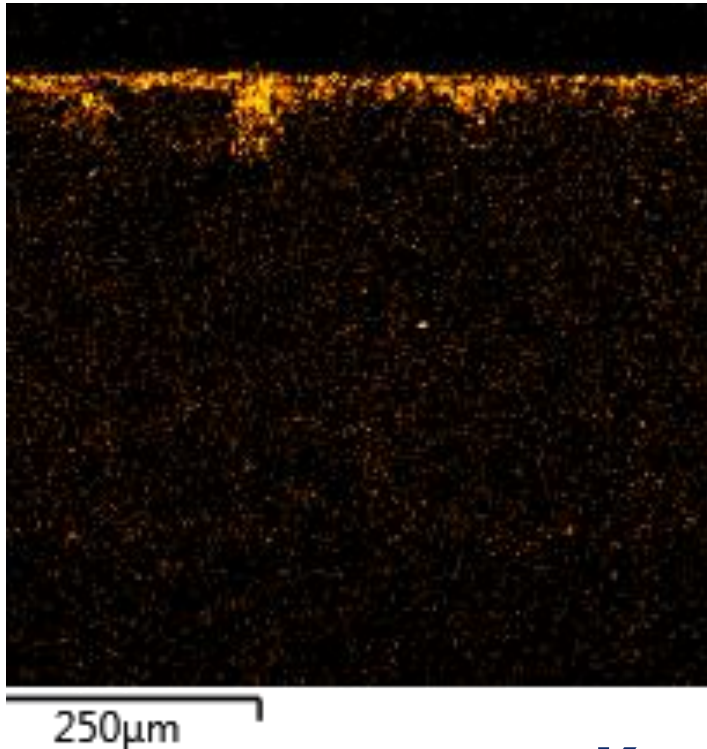




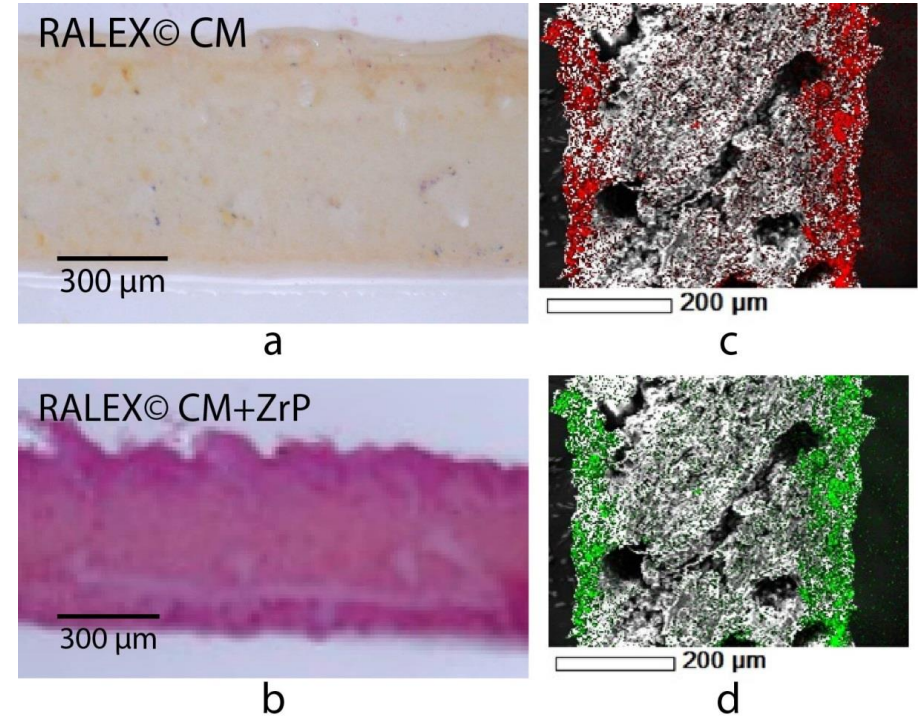
# Использование гибридных ИОМ



## Внедрение неорганических частиц в приповерхностный слой ИОМ



## Диспергирование неорганических частиц по объёму ИОМ



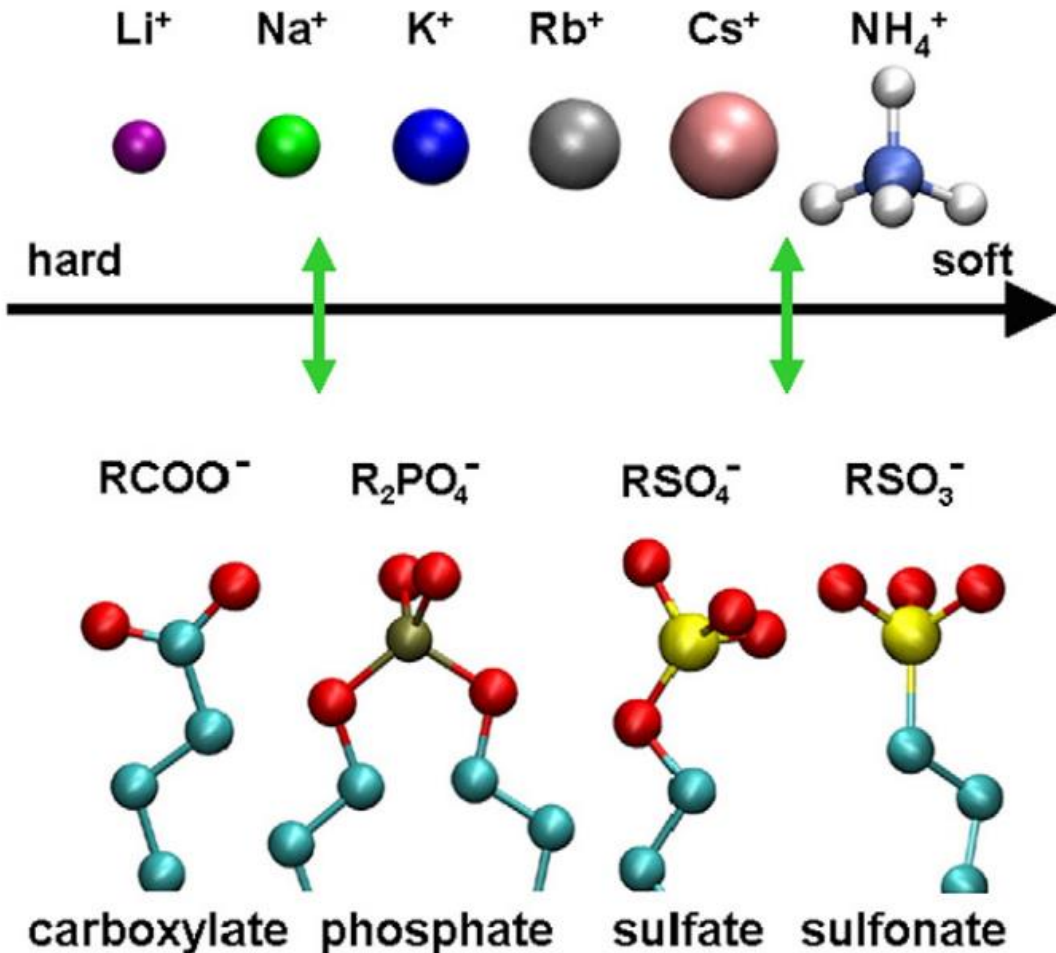
### Критерии выбора допанта:

- ✓ Ионообменная емкость
- ✓ Низкая растворимость (стабильность в матрице ИОМ)



# Изменение природы ионогенных групп





✓ Варьирование природы фиксированных ионогенных групп в ИОМ позволяет направленно изменять селективность в парах одноименно заряженных ионов и смесей полиэлектролитов с различным зарядом (одно- и двухзарядные ионы)

✗ Для объяснения наблюдаемых тенденций необходимо учитывать большее число параметров



Спасибо за внимание!