

PACS numbers: 61.43.Gt, 68.37.Lp, 78.67.Rb, 81.05.Rm, 82.33.Ln, 82.39.Wj, 82.45.Xu

**Неорганические зарядселективные мембраны,  
модифицированные наночастицами неорганического ионита:  
диагностика структуры при помощи метода эталонной  
контактной порометрии**

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

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

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

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 тем или иным 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  $6 \cdot 10^{-9}$  м. Пory, образуемые агрегатами наноразмерных частиц ионита, определяют зарядовую селективность композиционной мембраны.

З використанням метод етальонної 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 Льорентцові складові, смуги віднесено до тих або інших 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  $6 \cdot 10^{-9}$  м. Пори, які 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 Lorentzian functions; the stripes are related to this or that structure element; the particle sizes are calculated using homogeneous and heterogeneous globular models. The matrix is shown to be 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 the aggregates of nanosize particles of the ion-exchanger, determine charge selectivity of the composite membranes.

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

*(Получено 19 октября 2010 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 достаточно 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]. Сделано предположение о том, что возникновение таких свойств обусловлено 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  $3 \cdot 10^{-10}$ – $3 \cdot 10^{-3}$  м

[8, 9]. Метод ЭКП 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 мезопор. Цель данной работы заключается в выяснении механизма формирования зарядселективных свойств композиционных неорганических мембран с использованием данных ЭКП. Для разделения вкладов матрицы и наноразмерного наполнителя в пористую структуру композиционных мембран, порограммы разлагали на лоренцевы составляющие. Кроме того, для отнесения полос к тем или иным структурным элементам мембран использовали потенциометрический метод. Для верификации полученных результатов использовали также методы сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась керамическая мембрана на основе  $\text{TiO}_2$  (ТАМІ GVMH), не содержащая активный слой (образцу соответствует маркировка  $\text{TiO}_2$ ). Мембрану 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]. Указанная температура обеспечивала 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, в частности, с 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 пленку золота с помощью устройства SPI Module™ Sputter 12151-AX при давлении 100 Па.

Перед порометрическими измерениями мембраны термообработывали 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. Разложение порограмм на лоренцевы составляющие осуществляли при помощи программы PeakFit v. 4.12. Математическая обработка порограмм включала разложение в интервалах радиуса ( $r$ ) пор  $1 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  и  $1 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  м и сопоставление данных для пиков, соответствующих  $\approx 1 \cdot 10^{-7}$  м. 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  $1 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  м величины производной объёма пор ( $V$ ) по радиусу крайне низки по сравнению с таковыми в диапазоне  $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  м.

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

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>) рассчитывали из мембранного потенциала аналогично [7].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При введении ионита в матрицу кажущаяся плотность образцов возрастала, а истинная оставалась без изменений. Таким образом, можно утверждать, что истинная плотность ГДЦ ( $\bar{\rho}_{\text{н}}$ ), вводимого в матрицу, соответствует плотности матрицы (4260 кг·м<sup>-3</sup>). Параметры пористой структуры ионита можно определить, исходя из следующих соображений. Удельный объём ионита ( $\bar{V}_{\text{м}}$ ) на единицу массы мембраны ( $m$ ) в первом приближении рассчитывается как

$$\frac{V(\rho_{\text{к}} - \rho_{\text{к},0})}{\bar{\rho}_{\text{н}} m}, \text{ где } \rho_{\text{к},0} \text{ — кажущаяся плотность незаполненной мат-}$$

рицы,  $V$  — объём образца. По относительному приросту массы заполненной мембраны и объёму микропор можно определить удельную поверхность ионообменной составляющей, объём пор на единицу массы ионита, а также рассчитать пористость ГДЦ ( $\epsilon$ ) (табл.).

Рисунок 1 иллюстрирует интегральные кривые распределения объёма пор ( $V$ ) по радиусам. Характер кривых (резкий подъём при  $r > 1 \cdot 10^{-7}$  м) свидетельствует о преимущественно макропористой структуре мембран. Тем не менее, пористая структура мембран включает также и микропоры ( $r < 1 \cdot 10^{-9}$  м), объём которых может быть найден из пересечения кривой с осью ординат. Установлено, что для мембраны TiO<sub>2</sub> объём микропор составляет  $3 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>·кг<sup>-1</sup>, а

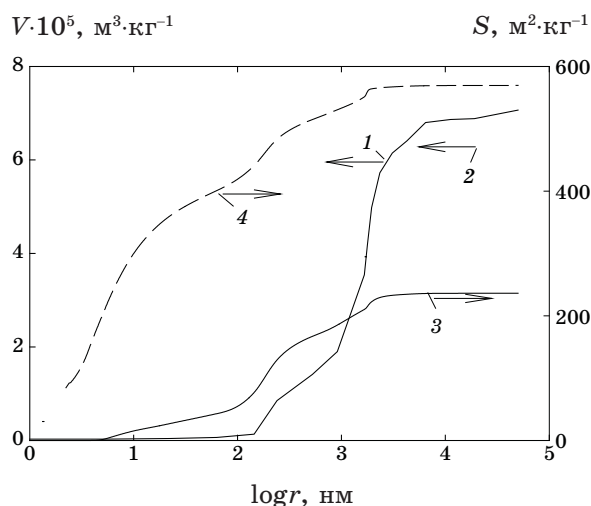
**ТАБЛИЦА.** Параметры глобулярных моделей для немодифицированной мембраны и слоя ионита.

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	ПК	I	КГЦ	ПК
			II		
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	$3,88 \cdot 10^4$
$r_v \cdot 10^9, \text{ м}$	859	4	I	86	3
			II	3500	20
			III	—	( $\approx 400$ )
$r_r \cdot 10^9, \text{ м}$	133 (204)	1 ( $\leq 1$ )	I	13 (8)	1 ( $\leq 1$ )
			II	542 (204)	8 (4)
			III	—	(190)
$r_n \cdot 10^9, \text{ м}$	355 (1730)	2 (2)	I	36 (39)	2 (2)
			II	1449 (1730)	13 (6)
			III	—	(331)

\*Размер глобул: I — минимальный, II — средний, I — максимальный. В скобках приведены экспериментальные значения, идентифицируемые по порогам. КГЦ — кубическая гранецентрированная упаковка, 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 подъём кривой  $S$ - $\log r$  наблюдается в области  $1 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-8}$  м. Поверхность, приходящаяся на поры радиусом менее  $1 \cdot 10^{-8}$  м, 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 объёма пор по радиусам. Зависимости  $\frac{dV}{d(\log r)} - r$ , разложенные на лоренцевы составляющие, представлены на рис. 2.



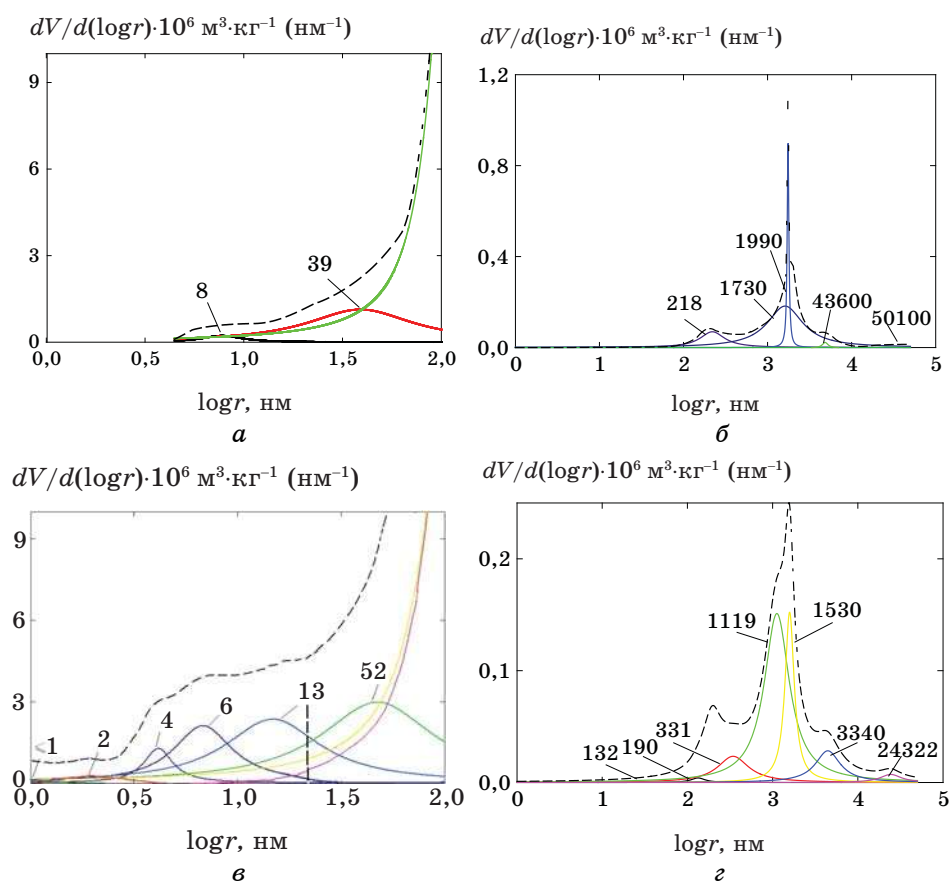
**Рис. 1.** Интегральное распределение объёма (1, 2) и поверхности (3, 4) пор по радиусам для мембран  $\text{TiO}_2$  (1, 3) и  $\text{TiO}_2$ -ГДЦ-7 (2, 4).

Вид кривых свидетельствуют о том, что в незаполненной матрице преобладающими являются макропоры, радиус которых составляет  $1,8 \cdot 10^{-6}$  м. 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 выбраны радиус глобул ( $r_g = \frac{3}{\rho_p S_0}$ , где  $S_0$  — 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 ( $r_g$ ) и полостей ( $r_p$ ) 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, иными словами, учитывается вклад всех



**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  $1 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  (а, в) и  $1 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  м (б, г). Штриховые линии соответствуют экспериментальным значениям, а сплошные — рассчитанным. Числа соответствуют положению максимумов ( $\times 10^9$  м). Вертикальная линия (в) указывает на поры, определяющие зарядовую селективность.

типов пор. В случае незаполненной матрицы расчёт по гомогенной модели даёт величины  $r_r$  и  $r_n$ , различающиеся на порядок (см. табл.). Основными структурообразующими элементами матрицы являются сферы микронного размера, что согласуется с данными СЭМ (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

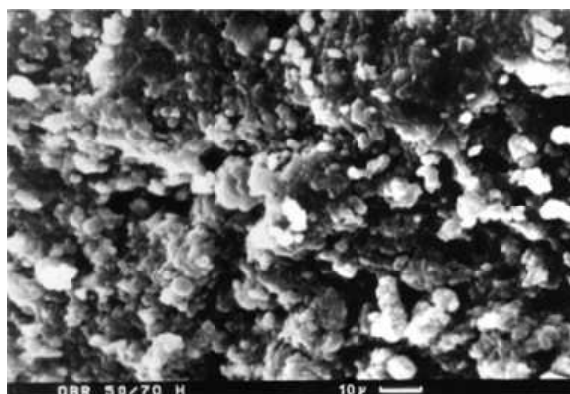


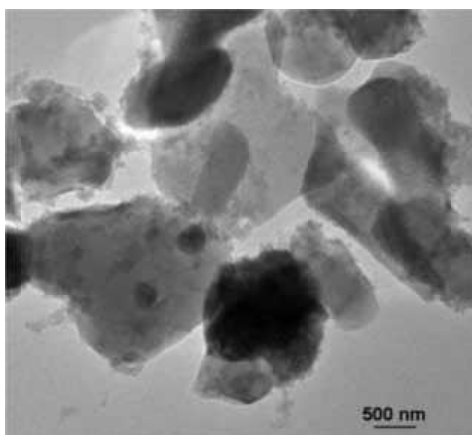
Рис. 3. СЭМ-изображение поперечного разреза мембраны  $\text{TiO}_2$ .

заключить, что максимум при  $2,04 \cdot 10^{-7}$  м отвечает горлам пор, а при  $1,73 \cdot 10^{-6}$  м — полостям. Тем не менее, следует отметить, что рассчитанные данные несколько ниже экспериментальных, особенно для полостей пор. Это позволяет предположить, что структурообразующими 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  $S_0 \varepsilon_0 / \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  — пористость за счёт этих частиц. Данное соотношение отвечает поверхности вещества, состоящего из сфер одинакового размера, пористость которого составляет  $\varepsilon_0$ . 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 ( $8,6 \cdot 10^{-8}$  м) и большим ( $3,5 \cdot 10^{-6}$  м) радиусами, в таблице эти частицы обозначены как I и II соответственно. Большие частицы формируют поры, которым соответствуют максимумы при  $1,73 \cdot 10^{-6}$  (полости) и  $2,18 \cdot 10^{-7}$  (горла) м, а меньшие — поры с радиусами  $3,9 \cdot 10^{-8}$  и  $8,0 \cdot 10^{-9}$  м. Три максимума:  $1,99 \cdot 10^{-6}$ ,  $4,36 \cdot 10^{-6}$  и  $5,01 \cdot 10^{-5}$  м не укладываются в рамки глобулярной модели, о чем свидетельствует снижение их интенсивности с увеличением значения  $r$ . Эти поры формируются, вероятно, за счёт агрегатов





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

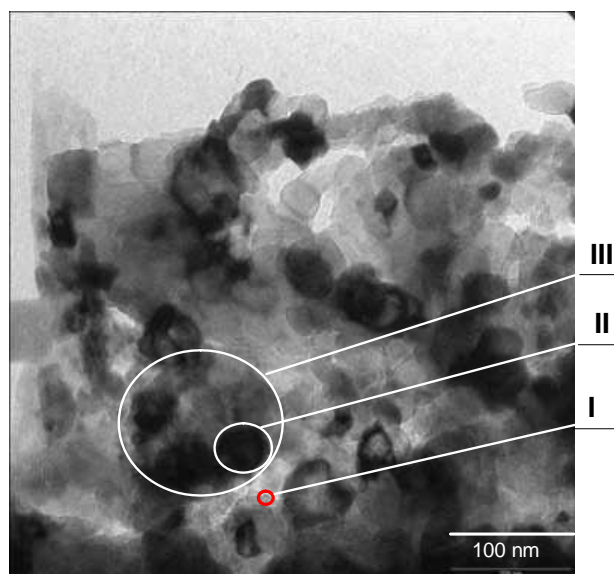
неправильной формы, образующихся при спекании (см. рис. 3). Соотношение между радиусами горл и полостей пор для частиц II значительно больше рассчитанных. Это можно объяснить, с одной стороны, перекрытием пика, отвечающего полости пор, с максимумом при  $4,36 \cdot 10^{-6}$  м и, особенно, с интенсивным пиком при  $1,99 \cdot 10^{-6}$  м. С другой стороны, деформация частиц и их максимальное уплотнение при высоком давлении могут приводить к отклонениям от параметров глобулярной модели.

Подтверждением этого предположения служат литературные данные [11]: при увеличении плотности упаковки глобул, а именно при переходе от кубической объёмноцентрированной упаковки к кубической гранецентрированной уменьшается соотношение  $\frac{r_r}{r_{\text{ч}}}$  (от

0,225 до 0,155), в то же время происходит увеличение соотношения  $\frac{r_{\text{п}}}{r_{\text{ч}}}$  (от 0,291 до 0,414). Очевидно, для прессованных материалов раз-

ность 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  $r_{\text{ч}}$  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  $5,40 \cdot 10^{16} \text{ кг}^{-1}$  (частицы

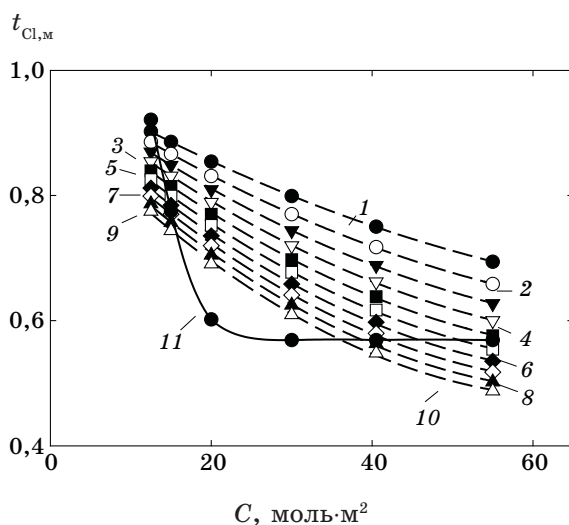


**Рис. 5.** ТЭМ-изображение дисперсного ионита ГДЦ. Цифрами указаны частицы.

I) и  $1,21 \cdot 10^{14} \text{ кг}^{-1}$  (частицы II); 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 эпизодически 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  $(1-3) \cdot 10^{-9}$  м, менее интенсивный из которых отвечает горлам пор, а более интенсивный — полостям. Появление дополнительных максимумов, безусловно, 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.

Следует также отметить, что в случае заполненной мембраны интенсивности пиков, относящихся к матрице (в диапазоне  $4 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  м), возрастают, тем не менее, прослеживается тенденция к



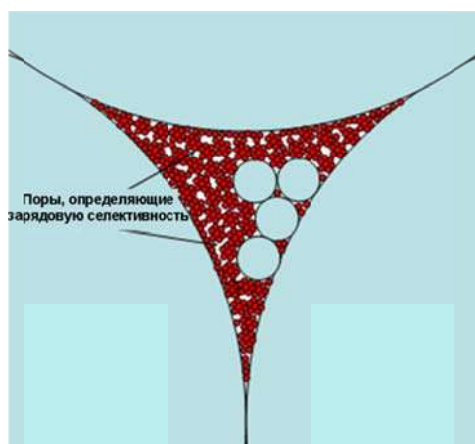
**Рис. 6.** Рассчитанные по уравнению (1) (1–10) и экспериментальные (11) значения чисел переноса  $\text{Cl}^-$  через мембрану  $\text{TiO}_2$ -ГДЦ-7 как функции эффективной концентрации  $\text{HCl}$  в мембране.  $r$  ( $\times 10^8$  м): 1,0 (1), 1,2 (2), 1,4 (3), 1,6 (4), 1,8 (5), 2,0 (6), 2,2 (7), 2,4 (8), 2,6 (9), 2,8 (10).

сдвигу максимумов в сторону больших значений  $r$ , хотя вполне логично было бы ожидать их смещение в противоположном направлении. Данный факт, вероятно, обусловлен образованием агрегатов наночастиц ГДЦ.

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  $3,9 \cdot 10^{-8}$  м в сторону больших значений  $r$ , а также возрастание его интенсивности и уширение свидетельствует о формировании ещё более сложной структурной единицы ГДЦ (частицы III), расчёт которой затруднён вследствие перекрывания указанного пика с максимумом, который относится к полостям пор, образуемым частицами II матрицы.

С учётом объёма единичной сферы и общей пористости ГДЦ количество мельчайших частиц в агрегате II было оценено как 1233 (с учётом объёма единичной сферы II) и 2702 (с учётом площади). Следовательно, некоторая часть глобул I не агрегирована, они, по-видимому, осаждаются на стенках пор матрицы. Необходимо также отметить, что для заполненной мембраны проявляются 2 дополнительных пика при  $1,90 \cdot 10^{-7}$  и  $3,32 \cdot 10^{-7}$  нм, соответствующих горлам



**Рис. 7.** Схематическое изображение структуры композиционной мембраны. Здесь  $\odot$  — матрица,  $\bullet$  — ГДЦ. Стрелками указаны поры, формирующие зарядовую селективность. Для упрощения частицы III ГДЦ не показаны.

и полостям пор, образуемыми частицами III. Действительно, частицы III видны на ТЭМ-микрофотографии ГДЦ (рис. 5). Большой размер частиц ионита в фазе мембраны по сравнению с индивидуальным материалом ( $\approx 100$  нм), очевидно, обусловлен многократным осаждением ГДЦ, при этом частицы выполняют функцию коллектора.

Для модифицированной мембраны максимумы, отвечающие  $r > 1 \cdot 10^{-7}$  м, 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, отвечающим горлам пор, образованных частицами II матрицы.

Как было установлено в результате потенциометрических измерений, в исследуемом интервале концентраций HCl незаполненная матрица не проявляет электрохимическую активность: мембранный потенциал в этом случае не был зарегистрирован. В то же время, для модифицированной мембраны было найдено, что величина мембранного потенциала отлична от 0 В. Из величин мембранного потенциала были рассчитаны числа переноса  $\text{Cl}^-$  ( $t_{\text{Cl,м}}$ ). Для оценки размера пор, формирующих зарядовую селективность, моделировали зависимости величин ( $t_{\text{Cl,м}}$ ) от концентрации 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]. В качестве подгоночного параметра использовали радиус пор. Найдено, что рассчитанные значения не совпадают с экспериментальными (рис. 6), что обусловлено, вероятно, сложной структурой внутриворончатого слоя ионита. Поскольку величины  $t_{\text{Cl,м}}$  превышают 0,5, можно утверждать, что композиционная мембрана проявляет избирательность к анионам в кислой среде, хотя и не является идеально селективной.

Путём статистической обработки полученных данных было установлено, что наибольшее соответствие теоретических и экспериментальных результатов достигается при радиусе пор  $2,5 \cdot 10^{-8}$  м. Это значение соответствует максимальному размеру горл пор, образуемым частицами I ГДЦ (см. рис. 2, в; эти поры обозначены вертикальной линией). Данное соотношение вполне логично, поскольку зарядовая селективность мембран определяется порами наибольшего размера. Таким образом, избирательность композиционных мембран по отношению к ионам того или иного знака заряда обусловлена закупоркой пор матрицы, образуемыми крупными частицами II. Иными словами, поры, формирующие зарядовую селективность, представляют собой горла пор, образуемые агрегатами наночастиц ГДЦ.

На основании результатов порометрических и потенциометрических измерений, а также данных СЭМ и ТЭМ предложена структура неорганических композиционных мембран. Матрицу формируют крупные частицы, искажённые вследствие воздействия давления, на поверхности частиц эпизодически располагаются агрегаты более мелких частиц (рис. 7). Поры матрицы закупориваются агрегатами наночастиц ГДЦ — частицами II. Смещение пиков, отвечающим горлам и полостям пор, образуемыми частицами II матрицы, в сторону больших значений  $r$ , обусловлено образованием более сложных частиц III, которые формируются агрегатами ГДЦ. Пористость и поверхность для пор соответствующие частицам III, не могут быть идентифицированы по интегральным порограммам, поскольку максимумы при  $1,90 \cdot 10^{-7}$  и  $3,31 \cdot 10^{-7}$  на кривых  $\frac{dV}{d(\log r)} - \log r$  перекрываются пиками, отвечающим порам матрицы.

#### 4. ВЫВОДЫ

Метод ЭКП, позволяющий диагностировать поры в широком диапазоне, в сочетании с разложением порограмм на лоренцевы состав-

ляющие, расчётами по гетерогенной и гомогенной глобулярным моделям, а также потенциометрическими измерениями, дает информацию о структуре неорганических композиционных мембран, модифицированных наночастицами ионита ГДЦ. Так, установлено, что матрицу образуют частицы микронного размера, искажённые вследствие воздействия давления. На поверхности этих частиц эпизодически располагаются агрегаты более мелких частиц. ГДЦ состоит из наноразмерных частиц ( $6 \cdot 10^{-9}$  м), формирующих агрегаты ( $4 \cdot 10^{-8}$  м), которые, в свою очередь, образуют ещё более крупные глобулы ( $8 \cdot 10^{-7}$  м). Полученные результаты подтверждаются данными сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии. Зарядселективные свойства таких мембран обусловлены закупоркой полостей пор матрицы агрегатами наночастиц ГДЦ, размер этих агрегатов составляет  $4 \cdot 10^{-8}$  м. Агрегаты формируют поры, определяющие зарядовую селективность: размер таких пор достигает  $5 \cdot 10^{-8}$  м. Зарядовая селективность неорганических композиционных мембран обуславливает возможность их практического применения для решения ряда задач, предполагающих электромембранное разделение: например, для обессоливания шахтных вод [13] и выделения тетраоксохромат-анионов из слабokonцентрированных растворов [14].

## БЛАГОДАРНОСТИ

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. Вольфкович, 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. хим. 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. Volkovich, 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. М. Линков, Ю. С. Дзязько, В. Н. Беляков, В. Ю. Атаманюк, *Журн. прикл. химии*, **80**, № 4: 590 (2007).
14. 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. Commn.*, **196**, No. 1–2: 22 (2009).