

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



БЕРЕКЧИЯН МИХАИЛ ВАРТАНОВИЧ

**ДИФФУЗИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ЧЕРЕЗ ПОРЫ
НАНОМЕТРОВОГО РАЗМЕРА В АНОДНОМ ОКСИДЕ
АЛЮМИНИЯ**

02.00.21 – химия твердого тела

05.17.18 – мембраны и мембранная технология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах

МГУ имени М.В.Ломоносова

Научные руководители

- Лукашин Алексей Викторович,
д.х.н., проф., член-корр. РАН
Петухов Дмитрий Игоревич,
к.х.н., с.н.с.

Официальные оппоненты

- Клямкин Семен Нисонович,
д.х.н., доц., проф. кафедры химической
технологии и новых материалов химического
факультета МГУ имени М.В.Ломоносова
Тойка Александр Матвеевич,
д.х.н., проф., проф., зав. кафедрой химической
термодинамики и кинетики Института химии
Санкт-Петербургского государственного
университета
Федоров Сергей Васильевич,
к.х.н., в.н.с. лаборатории функциональной
керамики Института металлургии и
материаловедения имени А.А. Байкова РАН

Защита диссертации состоится «04» декабря 2020 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, Химический факультет, аудитория 337.

E-mail: mikhail.berekchiyan@yandex.ru (Берекчиян М.В., соискатель),
ea_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27).

С диссертацией, а также со сведениями о регистрации участия в удаленном интерактивном режиме в защите можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»:
<https://istina.msu.ru/dissertations/327002422/>

Автореферат разослан «02» ноября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.09,
кандидат химических наук



Е.А. Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время подготовка воды является одной из наиболее острых проблем, которая актуальна как при обеспечении населения питьевыми ресурсами, так и в различных технологических отраслях, таких как энергетика (охлаждение теплообменных аппаратов) и промышленное производство (обеспечение экологической чистоты осуществляемых процессов). Большинство современных технологий очистки и опреснения воды являются крайне энергоёмкими вследствие использования процессов дистилляции. В связи с этим, для решения описанной проблемы всё чаще применяются мембранные технологии [1]. Основное преимущество данного подхода состоит в существенном снижении энергозатрат, так как отпадает необходимость нагрева рабочей системы. Кроме того, мембранные технологии представляются перспективным методом для переработки молочной сыворотки и производства концентратов фруктового сока. Однако для наиболее эффективного использования мембранных технологий необходимо знать механизмы диффузии через нанопористые среды. При этом если проникновение газов изучено довольно подробно [2], то общей единой модели ионной диффузии пока не существует. Среди современных моделей ионного транспорта стоит отметить ТМС-теорию и модель пространственного заряда как наиболее успешные [3, 4]. Однако их проблема, как и в случае любой другой феноменологической модели, заключается в том, что они не способны предоставить информацию о механизме процессов разделения, то есть не обладают достаточной предсказательной силой. Применение частных экспериментальных зависимостей эффективного коэффициента диффузии от свойств мембранного материала и состава электролита оказывается ещё более затруднительным, так как подобные результаты пригодны лишь для описания сильно ограниченного круга задач [5]. Существует также немало работ, посвящённых теоретическому моделированию диффузионных процессов [6, 7]. Несомненным преимуществом такого подхода является возможность изучения практически любых условий, которые не всегда удаётся реализовать на практике. Однако при этом часто возникает вопрос об интерпретации полученных результатов и, следовательно, о возможности применения теоретических расчётов в прикладных целях.

В связи с этим, возникает необходимость в развитии современных моделей диффузии заряженных частиц через нанопористые среды, а также их экспериментальной проверки, что позволит повысить эффективность существующих мембран и предложить новые подходы к созданию мембран, обладающих улучшенными характеристиками. Для получения необходимого массива экспериментальных результатов целесообразно использовать модельный объект, поддающийся хорошему описанию. В качестве такого объекта могут выступать мембраны анодного оксида алюминия, обладающие уникальной воспроизводимой пористой структурой [8]. Однако в литературе отсутствуют систематические исследования параметров процесса диффузии ионов через подобные мембраны (в частности одновременное измерение мембранного потенциала и скорости переноса ионов через мембрану), что позволило бы провести уточнение существующих моделей ионного транспорта и разработать новые модели переноса через нанопористые среды, что, несомненно, является **актуальной проблемой**.

Основной **целью** работы является изучение диффузии заряженных частиц в порах мембран анодного оксида алюминия, оценка применимости существующих моделей для описания данного процесса, а также построение модели ионного транспорта через каналы нанометрового размера, позволяющей предсказывать свойства и предлагать пути направленного синтеза высокоэффективных ионоселективных мембранных материалов.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Синтез мембран анодного оксида алюминия с воспроизводимой пористой структурой и оптимальными для проведения баромембранных процессов величинами проницаемости и механической прочности.

2. Изучение диффузии ионов и связанных с данным процессом параметров (мембранный потенциал и эффективные коэффициенты диффузии) в каналах нанометрового размера в зависимости от параметров микроструктуры (диаметр и длина пор) и условий проведения процесса разделения (рН, концентрация соли и состав раствора). Описание полученных экспериментальных зависимостей в рамках существующих моделей ионного транспорта, учитывающих свойства поверхности мембранного материала.

3. Изучение влияния свойств поверхности мембранного материала на его транспортные характеристики на примере исходных мембран анодного оксида алюминия, модифицированных полиэлектролитом мембран и трековых полиэтилентерефталатных мембран.

4. Установление корреляций между условиями проведения процесса разделения ионов (рН, концентрация соли и состав раствора) и транспортными характеристиками мембран (эффективный коэффициент диффузии и мембранный потенциал) для разработки модели ионного транспорта через нанопористые среды в случае, когда толщина двойного электрического слоя (ДЭС) сопоставима с радиусом поры.

В качестве **объектов исследования** были выбраны мембраны анодного оксида алюминия, являющиеся идеальным модельным объектом вследствие их уникальной микроструктуры. Диаметр пор таких мембран задаётся в процессе синтеза напряжением анодирования и может составлять от 10 до 200 нм. Механическая прочность мембран анодного оксида алюминия позволяет использовать их в баромембранных процессах, а высокая поверхностная плотность фиксированного заряда делает их пригодными для эффективного ионного разделения. При этом, были изучены как исходные образцы, так и мембраны, модифицированные полистиролсульфоновой кислотой методом пропитки оксидной плёнки, заряд поверхности которых отличается от исходных. Кроме того, в качестве образцов сравнения были исследованы коммерчески доступные трековые мембраны из полиэтилентерефталата, которые можно рассматривать как предельный случай незаряженных мембран.

Методическая новизна работы заключается во всесторонней характеристизации мембран с применением широкого спектра независимых методов: растровая электронная микроскопия, измерение газопроницаемости, капиллярная конденсация азота при 77К, что позволило достоверно определить диаметр пор и эффективную пористость используемых модельных объектов. Кроме того, для проверки существующих моделей переноса ионов в наноразмерных каналах и создания новой модели для описания наблюдаемых эффектов, были использованы результаты, полученные независимыми методами: на основании измерения

мембранного потенциала и на основании определения эффективного коэффициента диффузии с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Научная новизна работы:

1. Установлены зависимости мембранного потенциала и эффективных коэффициентов диффузии от pH, концентрации соли и состава электролита. Показано, что модель однородного потенциала достаточно хорошо описывает полученные экспериментальные результаты, с учётом физико-химических параметров, соответствующих параметрам изучаемого мембранного материала.

2. Продемонстрировано влияние химического состава и химических реакций на поверхности мембранного материала, таких как протонирование и депротонирование поверхностных групп и адсорбция проникающих ионов на процесс разделения анионов и катионов.

3. Установлена взаимосвязь между микроструктурой мембран анодного оксида алюминия и их транспортными свойствами. Показано, что отношение эффективных коэффициентов диффузии анионов и катионов является монотонной функцией от pH, не зависящей от диаметра пор для мембран с одинаковым химическим составом поверхности. Продемонстрировано, что транспортные свойства асимметричных мембран анодного оксида алюминия зависят от профиля мембранного потенциала вдоль поры.

4. Определены ограничения применимости существующих моделей ионного транспорта, связанные с немонотонной зависимостью мембранного потенциала от pH среды при низких концентрациях соли, что определяет необходимость учёта реакций адсорбции ионов.

5. На основе теории перколяции разработана модель диффузии ионов через нанопористые среды в условиях, при которых толщина ДЭС сопоставима с радиусом пор. Применимость модели подтверждена в широком диапазоне pH.

Положения, которые выносятся на защиту:

1. Результаты исследования зависимости мембранного потенциала и эффективных коэффициентов диффузии при различных граничных условиях, а также описание данных зависимостей с использованием модели однородного потенциала, учитывающей свойства границы раздела стенка поры/электролит.

2. Результаты исследования влияния химического состава поверхности мембранного материала на процессы разделения анионов и катионов для мембран с различной плотностью фиксированного заряда.

3. Отсутствие зависимости разделения анионов и катионов от диаметра пор в диапазоне от 20 до 100 нм для мембран с одинаковым химическим составом поверхности. Зависимость транспортных свойств асимметричных мембран от их расположения по отношению к пермеату.

4. Модель ионного транспорта через нанопористые среды, использующая в качестве основы теорию перколяции.

Практическая значимость работы:

1. Разработана методика синтеза механически прочных мембран анодного оксида алюминия с воспроизводимой пористой структурой и заданной проницаемостью, которые можно использовать в баромембранных процессах. Показано, что предел прочности мембраны на разрыв коррелирует с пористостью мембраны согласно уравнению Рышкевича.

2. Разработанная модель ионного транспорта через нанопористые мембраны может быть использована для предсказания оптимальных условий проведения процессов разделения и структурных параметров нанофильтрационных мембран, используемых для обессоливания воды, что может снизить капитальные и эксплуатационные затраты на проведение процесса мембранного разделения.

3. Синтезированные мембраны анодного оксида алюминия могут быть использованы для осуществления нанофильтрационных процессов в водной среде в широком диапазоне pH (от 3 до 9), со степенью отсека 85% для 1,1-электролитов и 90% для 2,1-электролитов.

Результаты, представленные в работе, использованы при составлении задачи специализированного практикума «Методы получения материалов» для магистрантов 1-го года обучения факультета наук о материалах и студентов 5-го курса химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием современных физико-химических методов исследования, включая растровую электронную микроскопию, масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, спектроскопию комбинационного рассеяния, измерение газопроницаемости и мембранного потенциала, а также контролем воспроизводимости полученных результатов путём проведения нескольких экспериментов в одинаковых условиях и статистической обработкой полученных результатов.

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 14 работах, в том числе в 4 статьях в зарубежных и российских научных журналах и 10 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Апробация работы. Результаты работы представлены на международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2017 – 2020), конференциях молодых учёных по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, Москва, 2017 – 2019), международной конференции «Euromembrane 2018» (Валенсия, Испания), международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2017), всероссийской конференции с международным участием «Мембраны-2019» (Сочи, 2019).

Вклад автора в разработку проблемы. В основу работы положены результаты научных исследований, которые были проведены непосредственно автором в период с 2016 по 2020 год. Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах и кафедре неорганической химии химического факультета. В выполнении отдельных пунктов диссертационной работы принимал участие студент ФНМ Сизов Г.Н., у которого автор был руководителем курсовой работы и выпускной квалификационной работы бакалавра.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 134 страницах машинописного текста, проиллюстрирована 97 рисунками и дополнена 18 таблицами. Список использованной литературы содержит 153 ссылки. Работа состоит из шести глав (введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы и список цитируемой литературы).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе **«Введение»** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, перечислены объекты исследования, отмечены методическая и научная новизна работы, её практическая значимость, степень достоверности и апробация полученных результатов, а также личный вклад автора.

В главе «Литературный обзор» рассмотрены особенности переноса ионов в мембранах при реализации различных процессов разделения в жидкой среде (обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация, диализ) и описаны современные модели ионного транспорта через нанопористые среды, основанные как на теоретическом моделировании, так и на эмпирических данных. Отдельно рассмотрены приложения теории перколяции, применяемые, в том числе, для описания транспортных и структурных характеристик мембран. Особое внимание уделено ионному транспорту через мембраны анодного оксида алюминия, а также методу их синтеза и морфологическим свойствам. В завершение обзора литературы сформулирована цель исследования и перечислены решаемые задачи.

В главе «Экспериментальная часть» описаны методики синтеза и модификации мембран анодного оксида алюминия, а также перечислены использованные методы исследования.

Синтез мембран проводили по классической методике анодного окисления алюминия в 0,3 М растворе щавелевой кислоты. Использованные напряжения: 20В, 40В, 80В и 120В. Толщину всех образцов контролировали кулонометрически. По завершении анодирования удаляли металлическую подложку в 0,5 М растворе CuCl_2 в 5 масс.% растворе HCl , а затем проводили контролируемое травление барьерного слоя в двухсекционной электрохимической ячейке, где инертные электроды разделены мембраной: барьерный слой был обращён в 2,5 М раствор H_3PO_4 , а противоположная поверхность – в 0,2 М раствор KCl . Между двумя электродами подавалась разность потенциалов в 4 В. Момент открытия пор определяли по резкому скачку силы тока в цепи.

Для удобства в работе были приняты следующие условные обозначения:

1. $\text{AAo_Xnm_Y}\mu\text{m}$ – симметричные мембраны ААО, диаметр пор X нм, толщина Y мкм (модифицированные мембраны отмечены окончанием «PSS»);
2. $\text{AAo_X}\rightarrow\text{Ynm_T/Z}\mu\text{m}$ – асимметричные мембраны ААО, диаметр пор крупнопористого слоя X нм, диаметр пор мелкопористого слоя Y нм, толщина крупнопористого слоя T мкм, толщина мелкопористого слоя Z мкм.

Для изучения микроструктуры и транспортных свойств синтезированных мембран использовали комплекс *методов исследования*.

Микроструктура всех синтезированных мембран исследована методом растровой электронной микроскопии на микроскопах Supra 50 VP (LEO, Германия) и Nvision 40 (Carl Zeiss, Германия).

Для определения эффективной пористости синтезированных мембран измерена их газопроницаемость. Вакуум за образцом создавался при помощи насоса, поток газа измерялся при помощи расходомера SLA5850 (Brooks). Перепад давления на мембране регистрировался при помощи датчиков давления Carel SPKT00E3R.

Исследование микроструктуры проводилось также методом адсорбции-десорбции азота при 77К на анализаторе NOVA Quantachrome 4200e. Полученные изотермы адсорбции-десорбции использовали для оценки удельной площади поверхности по методу BET и построения распределения пор по размерам по методу ВЈН.

Предел прочности на разрыв σ_{max} рассчитывали в рамках модели мембраны с жёстко закреплёнными концами на основании экспериментальных данных по определению давления разрушения круглого образца P_{max} , нагруженного избыточным давлением.

Мембраны, модифицированные полистиролсульфоновой кислотой, исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния на рамановском спектрометре Renishaw InVia. Длина волны использовавшегося лазера 514 нм.

Для изучения ионного транспорта мембраны анодного оксида алюминия закрепляли в ячейке, при этом исследуемые образцы разделяли сырьевой раствор соли (раствор RbBr, BaBr₂ или KCl с концентрацией соли от 1 до 100 мМ и с рН в диапазоне от 3 до 9 в зависимости от эксперимента) и пермеат (раствор соли с меньшей концентрацией или раствор кислоты или щёлочи с необходимым значением рН). Объёмы обоих растворов составляли 20 мл, а их рН контролировался в процессе измерения. Каждые 15 мин из пермеата отбиралась проба, концентрация ионов в которой определялась методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре Perkin-Elmer ELAN DRC-II.

Для измерения мембранного потенциала использовали аналогичную ячейку. Разность потенциалов между двумя хлорсеребряными электродами ЭСр-10107/3,5, помещёнными по разные стороны мембраны, регистрировали на потенциостате Solartron EI 1287. При этом рабочий электрод помещали в сырьевой раствор, а электрод сравнения – в пермеат. В экспериментах использовали растворы RbBr, BaBr₂, LiCl, NaCl, KCl и NH₄Cl с концентрацией соли от 0,5 мМ до 0,1 М и с рН в диапазоне от 3 до 9.

В главе **«Обсуждение результатов»** описаны структурные и транспортные характеристики полученных мембран и образцов сравнения, а также приведены теоретические обоснования полученных экспериментальных данных и предложена перколяционная модель ионного транспорта для случая, когда толщина ДЭС сопоставима с диаметром пор.

Характеризация микроструктуры синтезированных мембран выполнена на основе данных растровой электронной микроскопии, измерения газопроницаемости по гелию, азоту и аргону, а также по результатам изучения их механических характеристик. Согласно полученным данным, метод кулонометрического контроля позволяет синтезировать мембраны с точно заданной толщиной (рис. 1).

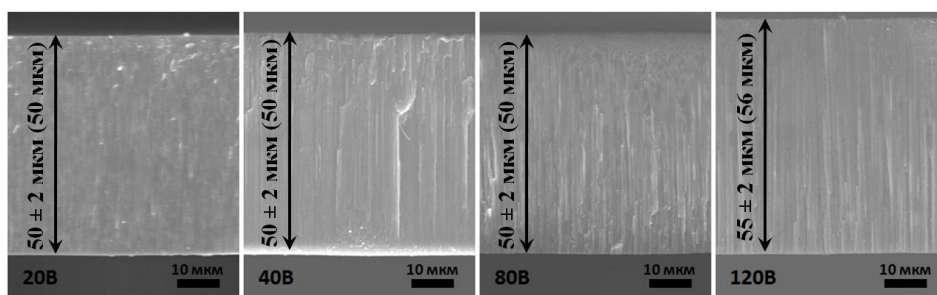


Рис. 1. Микрофотографии боковых сколов мембран, синтезированных при напряжениях 20В, 40В, 80В и 120В. В скобках указано расчётное значение

В работе показано, что для получения мембран с необходимым диаметром пор и эффективной пористостью после анодирования необходимо проводить контролируемое травление барьерного слоя с детектированием момента открытия пор (таблица 1, рис. 2). Продолжительность травления барьерного слоя прямо пропорциональна напряжению анодирования: $t = a \cdot U + b$, где $a = 1,29 \pm 0,04$ мин/В, $b = -19 \pm 4$ мин. Скорость травления равна $1,4 \pm 0,2$ нм/мин.

Таблица 1. Параметры мембран толщиной 100 мкм, синтезированных при 120В, с различной продолжительностью травления барьерного слоя

Продолжительность травления, с	Диаметр пор на нижней поверхности, нм	Эффективная пористость, %	Проницаемость, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$			Прочность на разрыв, МПа
			He	N ₂	Ar	
0	0	0	0	0	0	910 ± 80
9250	63 ± 5 *	5,1 ± 0,4	14,3 ± 0,7	6,2 ± 0,4	5,3 ± 0,3	890 ± 77
10500	84 ± 6 *	9,1 ± 0,3	19,3 ± 0,9	6,9 ± 0,4	6,6 ± 0,4	820 ± 70
12150	117 ± 7	14,7 ± 0,2	306 ± 12	108 ± 5	90 ± 5	670 ± 60
13900	142 ± 9	18,5 ± 0,2	1048 ± 42	410 ± 20	334 ± 17	440 ± 40
19000	214 ± 14	35,9 ± 0,2	5015 ± 150	2079 ± 104	2052 ± 103	25 ± 2

* размер дефектов в структуре

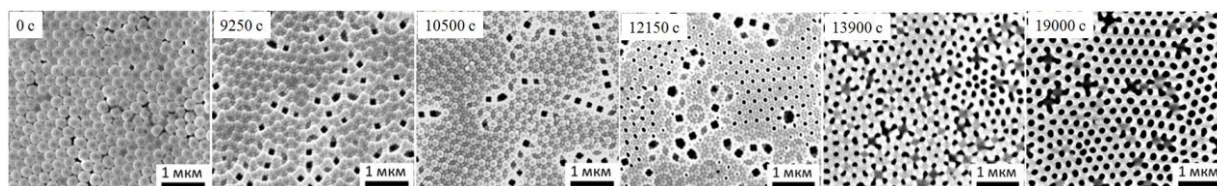


Рис. 2. Микрофотографии нижней поверхности мембран с разной продолжительностью травления барьерного слоя

Зависимость предела прочности на разрыв хорошо описывается формулой Рышкевича (сплошная линия на рис. 3): $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - a \cdot \varepsilon$, где σ_0 – прочность сплошной плёнки из оксида алюминия (Па), σ – предел прочности образца (Па) с пористостью ε , a – коэффициент пропорциональности, ε – пористость.

В спектрах комбинационного рассеяния мембран, модифицированных полистиролсульфоновой кислотой, присутствуют как пики, присущие оксиду алюминия, так и пики, соответствующие колебаниям функциональных групп SO₃, S=O, C–S, C=C и C–H полистиролсульфоновой кислоты, что доказывает иммобилизацию модификатора в порах. Кроме того, модификация подтверждается результатами измерения газопроницаемости: наблюдается уменьшение проницаемости модифицированных мембран, что обусловлено уменьшением диаметра пор в результате модификации.

На первом этапе изучения ионного транспорта была исследована зависимость мембранного потенциала от различных параметров процесса. Полученные результаты описывали в рамках модели однородного потенциала, разработанной Рыжковым И.И. (Институт Вычислительного моделирования СО РАН, г. Красноярск) и учитывающей диссоциацию поверхностных групп, а также адсорбцию анионов и катионов на поверхностных группах.

Поскольку pH растворов электролита (KCl) задавали добавлением HCl или KOH, массоперенос через мембрану моделировался как диффузия всех четырёх ионов: K⁺, Cl[–], H⁺ и OH[–]. Кроме того, были учтены возможные химические

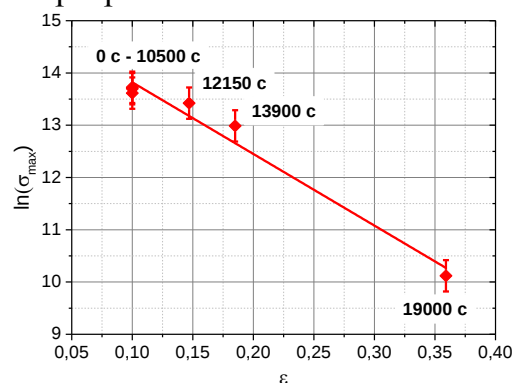


Рис. 3. Зависимость логарифма предела прочности на разрыв от пористости для мембран AAo_90nm_100μm

процессы, происходящие на поверхности оксида алюминия, контактирующего с водным раствором электролита:

1. протонирование гидроксильных групп $\text{Al-OH}_2^+ \leftrightarrow \text{Al-OH} + \text{H}^+$, $\text{pK}^+ = 6,0$ [9]
2. депротонирование гидроксильных групп $\text{Al-OH} \leftrightarrow \text{Al-O}^- + \text{H}^+$, $\text{pK}^- = 10,2$ [9]
3. адсорбция анионов $\text{Al-OH}_2^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Al-OH}_2^+ \text{Cl}^-$,
4. адсорбция катионов $\text{Al-O}^- + \text{K}^+ \leftrightarrow \text{Al-O}^-\text{K}^+$.

В рамках модели однородного потенциала рассчитаны значения мембранного потенциала при различных значениях pH растворов, которые довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными для мембран с различным диаметром пор (рис. 4а). Немонотонная pH-зависимость $\Delta\Phi_m$ связана с неодинаковой ионной силой растворов в разных экспериментах, поскольку к раствору хлорида калия добавляли HCl или KOH для создания необходимого значения pH. А так как концентрация хлорида калия в пермеате во всех случаях составляла 0,5 мМ, то излом наблюдается при $\text{pH} \approx 4$, то есть когда концентрация фонового электролита оказывается сопоставимой с концентрацией диффундирующей соли. Поэтому добавление большего количества кислоты приводит к тому, что эффект, связанный с изменением ионной силы раствора, начинает превосходить влияние поверхностной плотности фиксированного заряда. Аналогичный излом наблюдается и на pH-зависимости потоков диффундирующих ионов (рис. 4б), что ещё раз подтверждает влияние фоновых электролитов на ионный транспорт.

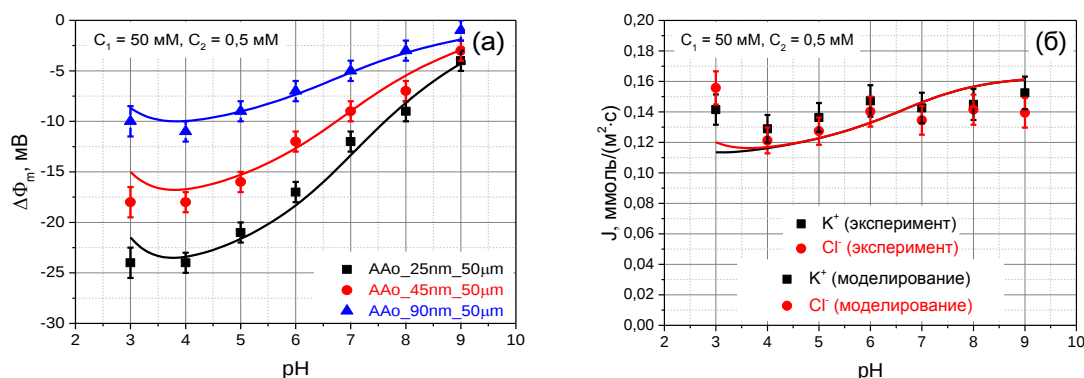


Рис. 4. pH-зависимости мембранного потенциала для мембран с различным диаметром пор (а) и потоков ионов через мембрану AAo_25nm_50μm (б)

Средняя по поре поверхностная плотность фиксированного заряда при различных pH рассчитана на основании описания экспериментальных данных теоретическими зависимостями. Стоит отметить, что в рамках модели однородного потенциала рассчитывается три типа поверхностного заряда: заряд на поверхности поры σ_o , который формируется только вследствие протонирования и депротонирования гидроксильных групп на поверхности оксида алюминия, заряд на поверхности адсорбции ионов σ_b , который формируется только за счёт ионов электролита, и заряд σ_d на поверхности, ограничивающей диффузный слой, который непосредственно влияет на мембранный потенциал.

Согласно полученным данным, заряд на поверхности поры, формируемый вследствие протонирования и депротонирования гидроксильных групп, не зависит от диаметра пор мембраны (рис. 5а), в отличие от самого мембранного потенциала, что объясняется приблизительно одинаковым химическим составом мембран, синтезированных в одном электролите [10]. Кроме того, σ_o меняет свой знак при $\text{pH} \approx 7,1$, что соответствует значению pH, при котором сравниваются эффективные коэффициенты диффузии катионов и анионов, что будет детально рассмотрено

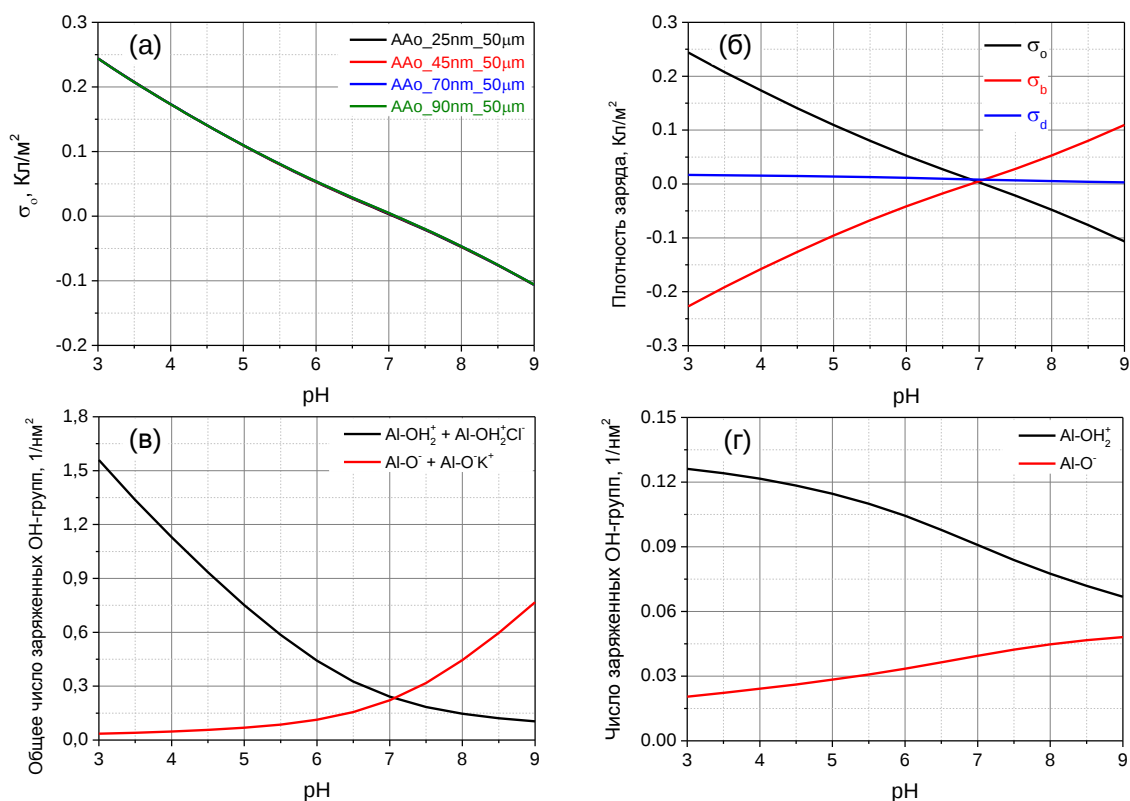


Рис. 5. pH-зависимость поверхностной плотности фиксированного заряда для мембран с различным диаметром пор (а), общего количества заряженных гидроксильных групп (б), количества адсорбированных ионов (в) и количества не связанных с адсорбированными ионами протонированных и депротонированных ОН-групп (г) для мембраны AAo_25nm_50μm. $C_1(\text{KCl}) = 50 \text{ mM}$, $C_2(\text{KCl}) = 0,5 \text{ mM}$

далее. Это объясняет катионообменные свойства мембран анодного оксида алюминия, которые проявляются при pH выше 7. Однако во всём изученном диапазоне pH мембранный потенциал остаётся отрицательным, что характерно для анионообменных мембран. Данный феномен связан со специфической адсорбцией диффундирующих ионов, которая приводит к положительным значениям плотности заряда на поверхности, ограничивающей диффузный слой, и, следовательно, к отрицательным значениям мембранного потенциала во всём изученном диапазоне pH (рис. 5б). Таким образом, потенциал, создаваемый за счёт протонирования и депротонирования ОН-групп, и ζ -потенциал могут отличаться вследствие адсорбции диффундирующих ионов и экранирования ионов ДЭС. Действительно, согласно теоретическим расчётам, количество всех протонированных гидроксильных групп равно числу всех депротонированных гидроксильных групп при том же значении pH, которое соответствует нулевому значению σ_0 (рис. 5в). Однако вследствие адсорбции диффундирующих катионов и анионов количество не связанных с адсорбированными ионами протонированных гидроксильных групп во всём диапазоне pH оказывается больше числа депротонированных гидроксильных групп (рис. 5г).

Влияние адсорбции катионов на ионный транспорт подтверждается также различными зависимостями мембранного потенциала от концентрации электролита в пермеате для различных 1,1-электролитов (рис. 6). Согласно экспериментальным данным, мембранный потенциал обусловлен не только подвижностью диффундирующих ионов в растворе, но их взаимодействием с поверхностью

оксида. Например, для растворов KCl и NH₄Cl полученные зависимости существенно различаются, несмотря на близкие коэффициенты диффузии данных ионов. Это может быть связано с различиями в ионных радиусах ($r(K^+) = 0,138$ нм, $r(NH_4^+) = 0,148$ нм [11]) и со специфической адсорбцией катионов поверхностью пор, что подтверждается различными расчётными значениями констант равновесия реакции адсорбции, полученными при описании экспериментальных результатов в рамках модели однородного потенциала:

$$Al-OH_2^+ + Cl^- \leftrightarrow Al-OH_2^+ Cl^-,$$

$$Al-O^- + Li^+ \leftrightarrow Al-O^-Li^+,$$

$$Al-O^- + Na^+ \leftrightarrow Al-O^-Na^+,$$

$$Al-O^- + K^+ \leftrightarrow Al-O^-K^+,$$

$$Al-O^- + NH_4^+ \leftrightarrow Al-O^-NH_4^+.$$

Таким образом, экспериментально продемонстрировано и теоретически обосновано влияние фоновых электролитов, процессов протонирования и депротонирования гидроксильных групп на поверхности оксида алюминия и адсорбции ионов стенками пор на диффузию через нанопористые среды. Для описания экспериментальных результатов использована модель однородного потенциала, учитывающая связанные потоки всех присутствующих в растворе ионов и позволяющая, в отличие от классических моделей, корректно их интерпретировать. Кроме того, на основе данной модели определены поверхностная плотность фиксированного заряда как функция pH растворов и константы равновесия реакций адсорбции диффундирующих ионов.

Мембранный потенциал также был измерен с использованием растворов RbBr и BaBr₂. Выбор данных электролитов обусловлен методологической составляющей: измерения проводились в условиях, аналогичных экспериментам по определению эффективных коэффициентов диффузии. При этом, начальная концентрация соли в сырьевом растворе составляла от 0,001 М до 0,1 М в зависимости от эксперимента, а начальная концентрация электролита в пермеате либо равнялась 0,5 мМ, либо была обусловлена только значением pH раствора.

Результаты экспериментов по измерению зависимости мембранного потенциала от времени в процессе диффузии RbBr ($C_1 = 50$ мМ, $C_2 = 0,5$ мМ) свидетельствуют об удовлетворительном описании экспериментально полученных величин потоков ионов в рамках модели однородного потенциала (рис. 7а, 7б). Теоретическое значение потока ионов рассчитывалось исходя из значения мембранного потенциала в определенный момент времени (рис. 7в). Аналогичные эксперименты были проведены с использованием мембраны сравнения – полимерной трековой мембраны из полиэтилентерефталата (диаметр пор 50 нм, пористость 5%, толщина 19 мкм). Измеренные значения потоков также довольно точно описываются в рамках модели однородного потенциала (рис. 7б), а их большая величина по сравнению с мембранами анодного оксида алюминия объясняется меньшей толщиной трековой мембраны и практически нулевой

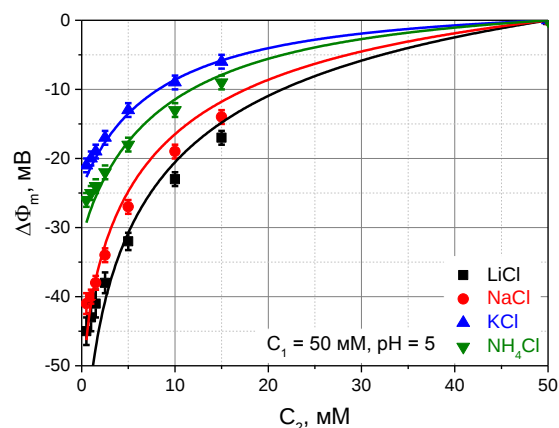


Рис. 6. Зависимость мембранного потенциала от концентрации соли в пермеате. Мембрана ААо_25нм_50μм

$pK_A^- = -1,0$
 $pK_C^+ = -5,0$
 $pK_C^+ = -4,3$
 $pK_C^+ = -3,1$
 $pK_C^+ = -5,5$

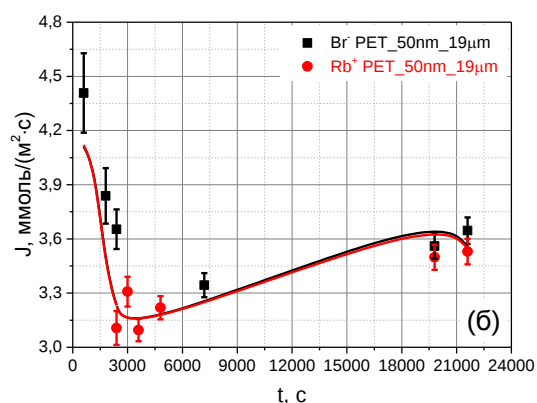
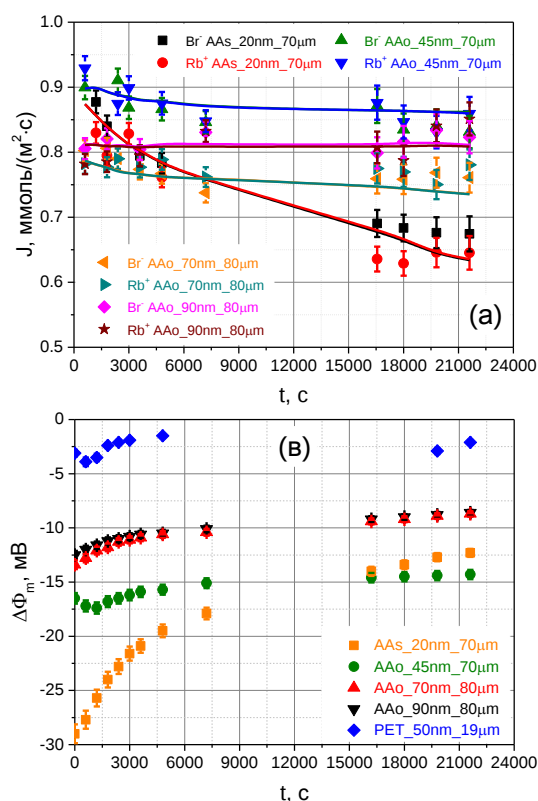


Рис. 7. Потоки ионов (а, б) и соответствующие им значения мембранного потенциала (в) для мембран анодного оксида алюминия и трековой мембраны из полиэтилентерефталата. Точки – экспериментальные величины, сплошные линии – моделирование

поверхностной плотностью фиксированного заряда. Важно отметить, что хорошее соответствие теоретически рассчитанных потоков ионов и экспериментально измеренных величин подтверждает определяющее влияние условий диффузионного процесса на мембранный потенциал и позволяет перейти к описанию ионного транспорта в терминах эффективных коэффициентов диффузии, вычисленных на основании потоков диффундирующих ионов.

Для изучения ионного транспорта при низких концентрациях соли в сырьевом растворе дальнейшие эксперименты по измерению мембранного потенциала были проведены с использованием 0,001 М растворов. Начальная концентрация электролита в пермеате была обусловлена только значением pH раствора. Согласно полученным результатам, мембранный потенциал и в данном случае пропорционален логарифму отношения концентраций соли в сырьевом растворе и пермеате. В частности, увеличение концентрации соли в пермеате при неизменной

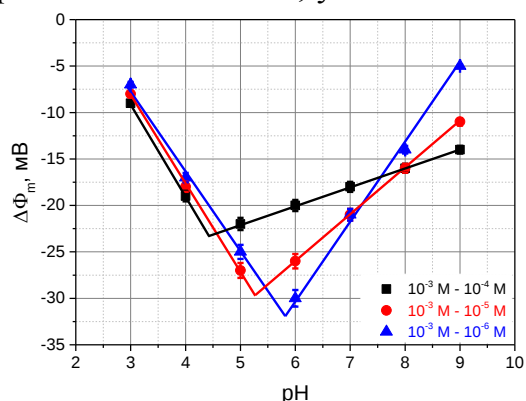


Рис. 8. pH-зависимость мембранного потенциала в экспериментах с различной концентрацией RbBr в пермеате. Мембрана AAo_25nm_50μm

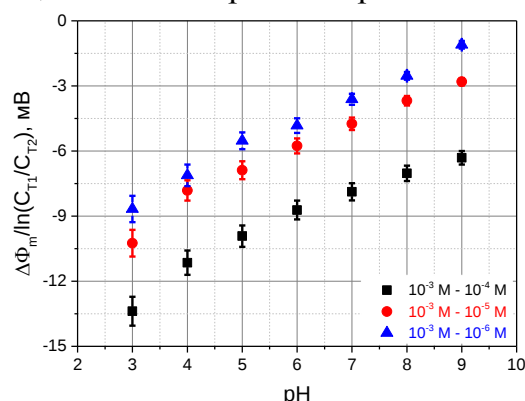


Рис. 9. pH-зависимость мембранного потенциала, нормированного на логарифм отношения полных концентраций. Нормированы значения с рис. 8

концентрации в сырьевом растворе приводит к смещению положения точки излома на графике рН-зависимости мембранного потенциала в сторону более низких значений рН, то есть в сторону более высоких концентраций фонового электролита (рис. 8). В таком случае, нормировка мембранного потенциала на логарифм отношения суммарных концентраций всех содержащихся электролитов должна приводить к монотонным рН-зависимостям. Экспериментальные результаты полностью подтверждают это предположение, причём полученные зависимости оказываются близкими к линейным (рис. 9).

Ещё один эффект, важный для понимания ионного транспорта, был обнаружен при изучении диффузии RbBr через асимметричную мембрану ААо_45→15nm_40/10µm. Оказалось, что мембранный потенциал зависит от ориентации образца относительно сырьевого раствора. В частности, при расположении мембраны крупнопористым слоем к сырьевому раствору значения $\Delta\Phi_m$ близки к величинам, полученным для симметричной мембраны ААо_45nm_50µm, в то время как при обратном расположении они оказываются заметно ниже (рис. 10), поскольку в асимметричной поре в зависимости от её ориентации по отношению к сырьевому раствору и пермеату реализуются различные профили потенциала.

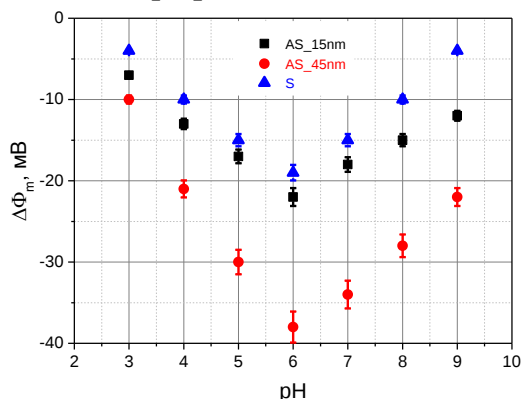


Рис. 10. рН-зависимость мембранного потенциала для асимметричной мембраны ААо_45→15nm_40/10µm (AS_15nm и AS_45nm – мелкопористый и крупнопористый слой к пермеату соответственно) и симметричной мембраны ААо_45nm_50µm (S)

Зависимости *эффективных коэффициентов диффузии* D_e от различных параметров изучены с использованием растворов RbBr и BaBr₂. Согласно полученным данным, эффективный коэффициент диффузии ионов монотонно зависит от рН среды. Повышение кислотности раствора приводит к росту D_e аниона и снижению D_e катиона (рис. 11), так как ионный транспорт в значительной степени определяется электростатическим взаимодействием проникающих ионов со стенками поры, фиксированный заряд на поверхности которых зависит от значения рН, как было показано ранее.

Данное предположение подтверждают результаты исследования диффузии бромида бария. Как и ожидалось, $D_e(\text{Ba}^{2+})$ существенно ниже $D_e(\text{Rb}^+)$ при одинаковых значениях рН вследствие вдвое большего заряда и, как следствие, более сильного электростатического отталкивания от стенок пор. Стоит также отметить, что в случае бромида бария меньше оказываются не только эффективные коэффициенты диффузии катионов, но и эффективные коэффициенты диффузии анионов (рис. 12). Связано это с необходимостью сохранения электронейтральности раствора, вследствие чего низкая скорость переноса катионов бария уменьшает скорость транспорта бромид-анионов. Кроме того, изменение состава электролита приводит к смещению изоэлектрической точки анодного оксида алюминия, поскольку эффективные коэффициенты диффузии бромид-аниона и катиона бария при рН = 7 отличаются приблизительно в 3 раза, в

отличие от бромид-аниона и катиона рубидия, отношение D_e которых при том же значении pH близко к единице (рис. 12).

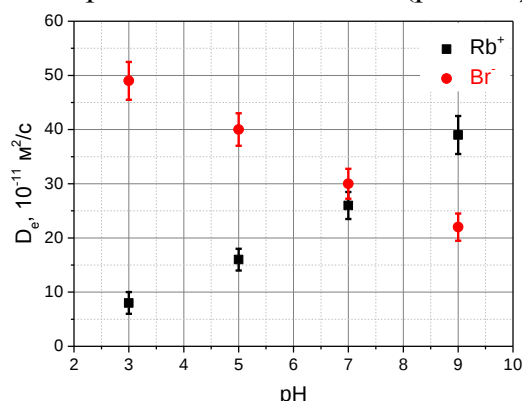


Рис. 11. pH-зависимость эффективных коэффициентов диффузии катиона Rb^+ и аниона Br^- для мембраны AAo_25nm_50μm

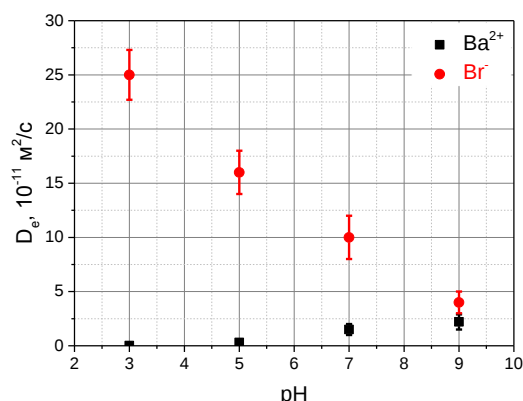


Рис. 12. pH-зависимости эффективных коэффициентов диффузии катиона Ba^{2+} и аниона Br^- для мембраны AAo_25nm_50μm

Также установлено, что D_e анионов возрастают при увеличении диаметра пор, стремясь к объёмному коэффициенту диффузии D_0 , что можно объяснить снижением электростатического взаимодействия с поверхностью оксида. Для катионов наблюдается аналогичная зависимость, единственным отличием которой является уменьшение эффективных коэффициентов диффузии с ростом pH раствора. Однако отношение D_e аниона к D_e катиона оказывается постоянным для мембран с различным диаметром пор при неизменном значении концентрации соли в сырьевом растворе и зависит только от pH, уменьшаясь при его повышении и обращаясь в единицу вблизи точки нулевого заряда (рис. 13). Связано это с тем, что поверхностная плотность фиксированного заряда, определяющая соотношение эффективных коэффициентов диффузии, одинакова для всех мембран (рис. 5a), поскольку они были синтезированы в аналогичных условиях.

Кроме того, при диффузии бромида рубидия через асимметричную мембрану AAo_45→15nm_40/10μm проявляется яркий эффект асимметричного массопереноса. Эффективные коэффициенты диффузии ионов, так же как и мембранный потенциал, зависят от ориентации образца относительно сырьевого раствора и пермеата. Так, при расположении мембраны крупнопористым слоем к

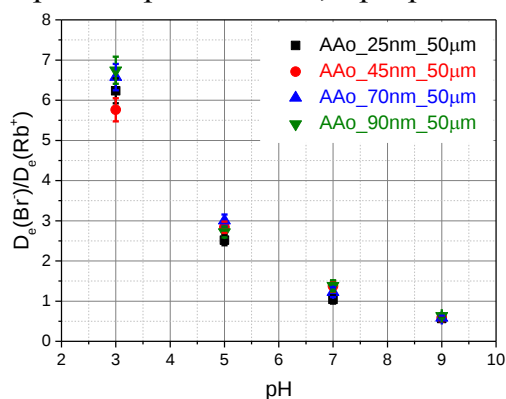


Рис. 13. pH-зависимость отношения эффективных коэффициентов диффузии (концентрация соли в сырьевом растворе 0,001 M)

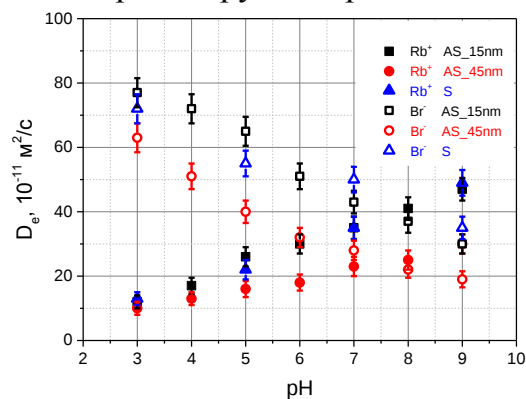


Рис. 14. pH-зависимости $D_e(Rb^+)$ и $D_e(Br^-)$ для симметричной (AAo_45nm_50μm) и асимметричной (AAo_45→15nm_40/10μm) мембран

сырьевому раствору (рис. 14, AS_15nm) D_e близки к значениям, полученным для симметричной мембраны AAo_45nm_50μm (рис. 14, S), в то время как при обратном расположении (рис. 14, AS_45nm) они оказываются заметно ниже. При этом отношение эффективных коэффициентов диффузии катионов и анионов для всех мембран остаётся постоянным для заданной величины pH. Сохраняется также и значение pH, при котором эффективные коэффициенты диффузии катионов и анионов оказываются равны друг другу (для всех образцов ~ 7,5).

Поскольку описанные результаты свидетельствуют о возможности контроля ионного транспорта, обусловленного только параметрами микроструктуры мембран, то для более подробного исследования этого феномена была синтезирована серия асимметричных образцов с диаметром пор крупнопористого слоя ~ 70 нм и диаметром пор мелкопористого слоя в диапазоне от 20 до 60 нм. Согласно экспериментальным данным, при расположении мембраны крупнопористым слоем к пермеату эффективные коэффициенты диффузии ионов возрастают с увеличением диаметра пор мелкопористого слоя и стремятся к значениям, которые были получены в случае симметричной мембраны AAo_70nm_50μm (рис. 15). Таким образом, транспортные свойства асимметричных мембран определяются структурными параметрами мелкопористого слоя, в то время как крупнопористый слой обеспечивает механическую прочность образцов, практически не снижая их проницаемость. Однако практическая значимость описанного эффекта заключается не только в уменьшении продолжительности синтеза и снижении стоимости подобных фильтрационных мембран, но и в принципиальной возможности создания асимметричных мембран, обладающих высокой селективностью, которая обусловлена их микроструктурой и химическим составом.

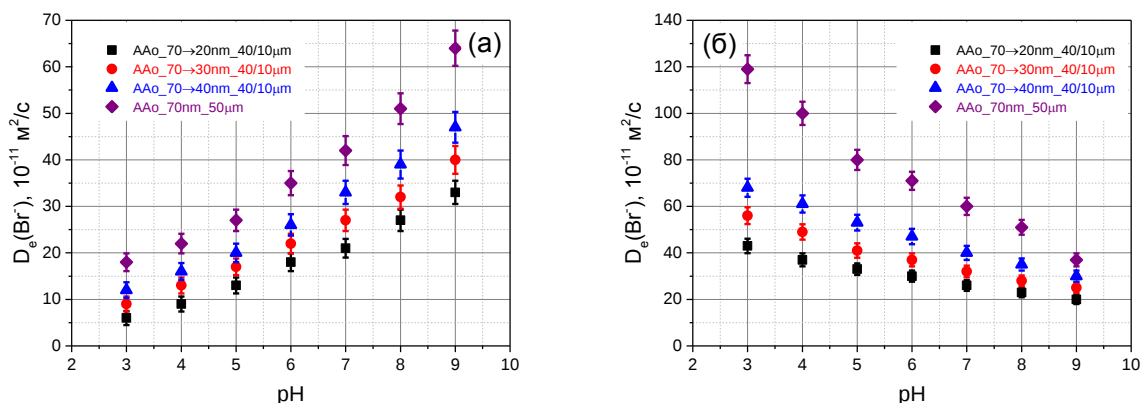


Рис. 15. pH-зависимости эффективных коэффициентов диффузии Rb^+ (а) и Br^- (б) через асимметричные мембраны AAo_70→Ynm_40/10μm, ориентированные крупнопористым слоем к пермеату, и симметричную мембрану AAo_70nm_50μm

Поскольку разделение ионов обусловлено фиксированным зарядом на стенках пор, то для изменения состава поверхности исходных мембран серия образцов с различным диаметром пор была **модифицирована полистиролсульфоновой кислотой**. Согласно экспериментальным данным, модификация действительно привела к изменению транспортных характеристик мембран, поскольку введённые функциональные группы, так же как и исходные гидроксогруппы анодного оксида алюминия, участвуют в процессах протонирования и депротонирования, но имеют выраженные кислотные свойства [12]. Проявилось это в виде смещения

изоэлектрической точки в сторону более низких значений pH примерно на единицу (рис. 16). Такой относительно небольшой сдвиг, какого следовало бы ожидать с учётом силы полистиролсульфоновой кислоты, может быть обусловлен тем, что связь с модификатором образует только некоторая часть гидроксильных групп, присутствующих на поверхности пор. В связи с этим, при $\text{pH} < 6,5$ значения поверхностной плотности фиксированного заряда по-прежнему остаются положительными, но оказываются более низкими, что приводит к возрастанию эффективных коэффициентов диффузии катионов в 2 и более раза при всех значениях pH. Кроме того, увеличиваются также эффективные коэффициенты диффузии анионов из-за сохранения электронейтральности раствора.

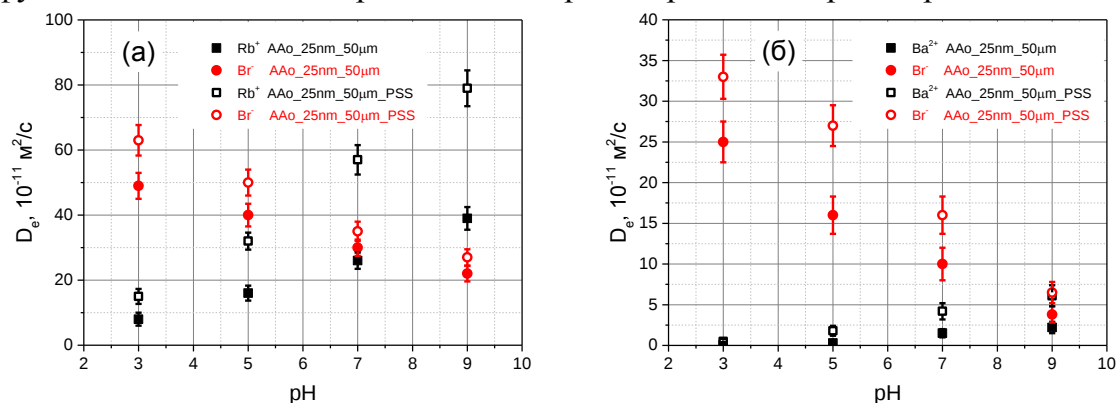


Рис. 16. pH-зависимости эффективных коэффициентов диффузии ионов при проникновении RbBr (а) и BaBr₂ (б) через исходную мембрану AAo_25nm_50um и модифицированную мембрану AAo_25nm_50um_PSS

Результаты измерения мембранного потенциала также свидетельствуют об уменьшении поверхностной плотности фиксированного заряда после модификации: при одних и тех же значениях pH модуль мембранного потенциала оказался ниже, чем у исходных мембран.

Учитывая вышесказанное, **трековые мембраны из полиэтилентерефталата** можно рассматривать как предельный случай практически незаряженных мембран, поскольку они почти не имеют на поверхности функциональных групп, участвующих в процессах протонирования и депротонирования в исследуемом диапазоне pH. Для изучения ионного транспорта были выбраны мембраны толщиной 19 мкм с диаметром пор 50 нм, пористость которых составляет 5%. Согласно экспериментальным данным, эффективные коэффициенты диффузии Rb⁺ и Br⁻ даже в случае 0,001 М раствора RbBr действительно слабо зависят от pH: их соотношение близко к единице во всём изученном диапазоне кислотности, хотя и монотонно снижается с ростом pH (рис. 17а). А поскольку ионы проникают через мембрану практически в стехиометрическом соотношении, во время диффузии ни один из них не испытывает сильного электростатического отталкивания от стенок пор.

Так же как и эффективные коэффициенты диффузии, мембранный потенциал трековых мембран слабо зависит от pH растворов, что ещё раз подтверждает низкую поверхностную плотность фиксированного заряда и почти полное отсутствие предпочтительного электростатического отталкивания катионов или анионов от стенок пор (рис. 17б).

Как уже было отмечено, теория перколяции позволяет описывать некоторые диффузионные процессы. Несмотря на это, для интерпретации ионного транспорта

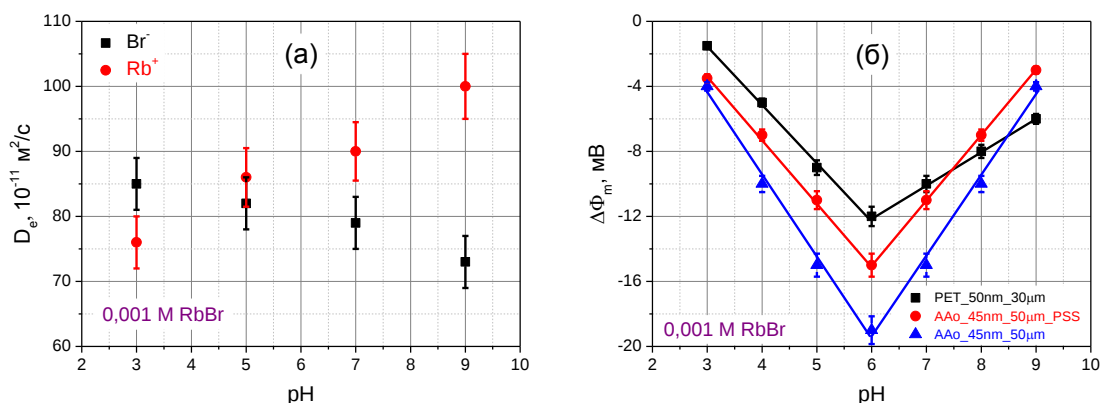


Рис. 17. pH-зависимости эффективных коэффициентов диффузии Rb^+ и Br^- (а) и мембранного потенциала (б) при диффузии RbBr через трековую мембрану из полиэтилентерефталата. Для сравнения приведены мембранные потенциалы мембран из анодного оксида алюминия AAo_45nm_50μm и AAo_45nm_50μm_PSS

через нанопористые среды данная теория пока не применялась, хотя и представляется довольно перспективным инструментом. Поэтому в рамках этой работы была предпринята попытка построения *перколяционной модели диффузии ионов*. В рамках данной работы в качестве параметра связности выбрано отношение потенциала идеальной анионообменной мембраны к текущему значению мембранного потенциала. Такой выбор обусловлен рядом причин, обоснованию которых стоит уделить отдельное внимание. Во-первых, это связано с тем, что большинство экспериментальных данных получено при pH, меньших значения изоэлектрической точки, то есть в условиях, когда поверхность мембраны заряжена положительно, а наибольшие проблемы с проникновением через поры испытывают катионы. Во-вторых, мембранный потенциал является универсальной характеристикой системы, состоящей из мембраны и разделяемых ею растворов. Как было показано, он зависит не только от структурных особенностей мембраны (диаметра пор) и химического состава заряженных групп на поверхности стенок пор, но и от свойств растворов, а именно от разности концентраций диффундирующего иона в сырьевом растворе и пермеате, от отношения полных концентраций электролитов по разные стороны от мембраны и от pH среды, который определяет поверхностный заряд на мембране. В-третьих, мембранный потенциал является тем параметром, который довольно легко измерить экспериментально, в отличие от поверхностной плотности фиксированного заряда. В-четвёртых, для сохранения физического смысла и возможности корректно сравнивать различные теоретические результаты между собой, параметр связности, по возможности, должен быть безразмерной величиной, поскольку показатель функции может быть дробным. Отношение потенциала идеальной анионообменной мембраны к мембранному потенциалу удовлетворяет всем перечисленным требованиям. Более того, выбранный параметр возрастает с уменьшением мембранного потенциала, так же как и эффективные коэффициенты диффузии, и, в отличие от мембранного потенциала, является монотонной функцией от pH, что заметно упрощает интерпретацию получаемых результатов. Значения потенциала идеальной анионообменной мембраны были оценены в соответствии с выражением

$$\Delta\Phi_a = -\frac{RT}{F} \cdot \ln\left(\frac{C_{T,1}}{C_{T,2}}\right), \text{ где } \Delta\Phi_a - \text{потенциал идеальной анионообменной мембраны}$$

(В), R – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль·К)), T – температура (К), F – постоянная Фарадея (Кл/моль), $C_{T,1}$ и $C_{T,2}$ – полная концентрация в сырьевом растворе и пермеате соответственно (моль/м³).

Таким образом, несмотря на то, что потенциал идеальной анионообменной мембраны не зависит от pH раствора при прочих равных условиях, его значения для различных pH в описанных экспериментах оказываются разными, поскольку они зависят от логарифма отношения полных концентраций по разные стороны от мембраны.

Удобство использования отношения потенциала идеальной анионообменной мембраны к мембранному потенциалу заключается ещё и в том, что такой параметр связности автоматически определяет критическое значение, при котором прекращается диффузия катионов через мембрану. Это достигается при равенстве мембранного потенциала потенциалу идеальной анионообменной мембраны:

$D_{e,c} = D_{0,c} \cdot \frac{1}{z^2} \cdot \frac{1}{pH_i^2} \cdot \left(\frac{\Delta\Phi_a}{\Delta\Phi_m} - 1 \right)^\beta$, где $D_{e,c}$ – эффективный коэффициент диффузии катиона (м²/с), $D_{0,c}$ – объёмный коэффициент диффузии катиона (м²/с), z – валентность иона, pH_i – значение pH в изоэлектрической точке, $\Delta\Phi_a$ – потенциал идеальной анионообменной мембраны (В), $\Delta\Phi_m$ – мембранный потенциал (В), β – показатель, зависящий от размерности задачи.

Согласно первому закону Фика, эффективные коэффициенты диффузии не должны зависеть от толщины мембраны. Экспериментально это было подтверждено на примере мембран с толщиной от 25 до 200 мкм. Следовательно, рассматриваемая перколяционная задача является двумерной, поэтому показатель β должен принимать значение, близкое к 1. Более того, зависимость отношения потенциала идеальной анионообменной мембраны к мембранному потенциалу с достаточной точностью описывается линейной функцией во всём диапазоне pH ниже точки нулевого заряда. Таким образом, для дальнейших расчётов можно принять, что $\beta = 1$.

Согласно полученным данным, рассчитанные значения эффективных коэффициентов диффузии катионов рубидия и бария довольно хорошо согласуются с экспериментально измеренными значениями (рис. 18). Несколько завышенными оказываются только эффективные коэффициенты диффузии катионов бария при pH = 3, что может быть связано с большой относительной

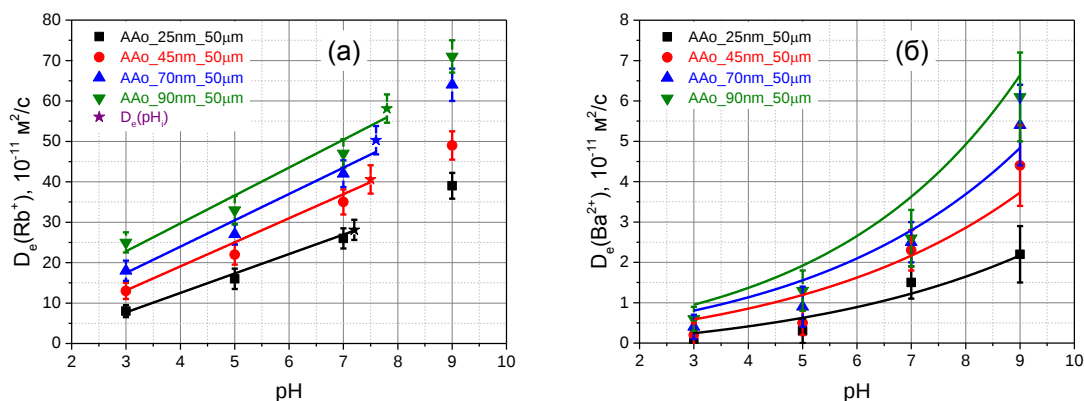


Рис. 18. pH-зависимость эффективных коэффициентов диффузии катионов рубидия (а) и бария (б) для мембран с различным диаметром пор.

★ – D_e в изоэлектрической точке, точки – экспериментальные значения, сплошные линии – теоретические расчёты

погрешностью экспериментальных значений.

Поскольку в рассматриваемых условиях предложенное выражение пригодно для расчёта только эффективных коэффициентов диффузии катионов, то для определения D_e анионов необходимо воспользоваться дополнительными физико-математическими приёмами. В частности, известно [13], что коэффициент диффузии соли связан с коэффициентами диффузии ионов в соответствии с

выражением $\frac{z_c + z_a}{z_c \cdot z_a} \cdot \frac{1}{D_{e,s}} = \frac{z_c}{D_{e,c}} + \frac{z_a}{D_{e,a}}$, где $D_{e,s}$, $D_{e,c}$ и $D_{e,a}$ – эффективный

коэффициент диффузии соли, катиона и аниона соответственно ($\text{м}^2/\text{с}$), z_c и z_a – валентность катиона и аниона соответственно.

Кроме того, эмпирически было установлено, что pH-зависимость эффективного коэффициента диффузии соли близка к квадратичной функции, которая принимает максимальное значение в точке нулевого заряда, когда диффузионных затруднений, связанных с электростатическим отталкиванием от поверхности мембраны, не испытывают ни катионы, ни анионы. Важно отметить, что в дальнейших расчётах эффективных коэффициентов диффузии соли используются сведения только о характере её pH-зависимости, в то время как численные значения эффективных коэффициентов диффузии катионов и анионов, измеренные экспериментально, не применяются. Таким образом, на основе предложенных выражений были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии соли и бромид-анионов, которые довольно хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными (рис. 19).

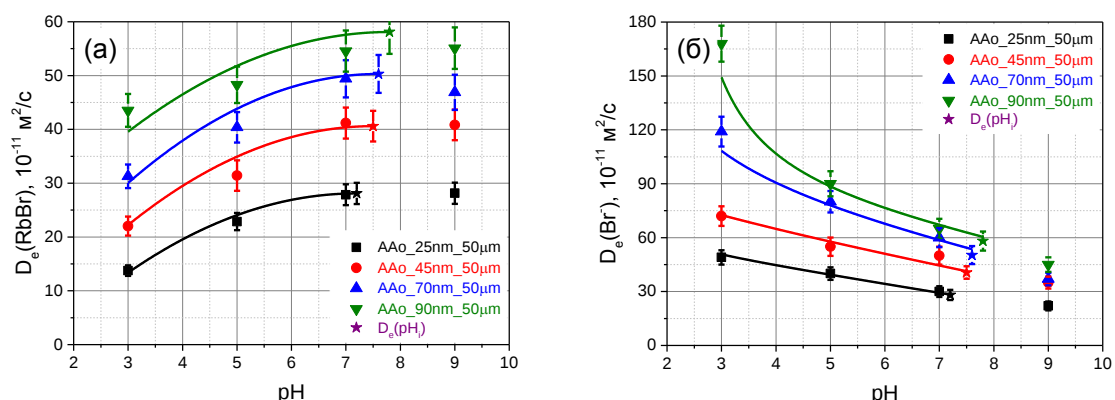


Рис. 19. pH-зависимость эффективных коэффициентов диффузии бромид рубидия (а) и бромид-анионов (б) для мембран с различным диаметром пор.

★ – D_e в изоэлектрической точке, точки – экспериментальные значения, сплошные линии – теоретические расчёты

Аналогичные расчёты позволяют также предсказывать эффективные коэффициенты диффузии катионов Rb^+ и анионов Br^- , проникающих через мембраны анодного оксида алюминия, модифицированные полистиролсульфоновой кислотой, то есть имеющие более низкий поверхностный заряд, чем у исходных образцов. Согласно экспериментальным данным, теоретические вычисления довольно точно описывают ионный транспорт при концентрации бромид рубидия в сырьевом растворе 0,001 М (рис. 20).

Таким образом, в рамках разработанной перколяционной модели ионного транспорта удалось рассчитать эффективные коэффициенты диффузии катионов как для исходных, так и для модифицированных мембран. Исходя из общих соображений, также определены эффективные коэффициенты диффузии анионов.

Поскольку подобные расчёты требуют минимального набора экспериментальных данных, которые, при этом, возможно измерить напрямую, эта модель выглядит перспективной для предсказания транспортных свойств нанопористых мембран.

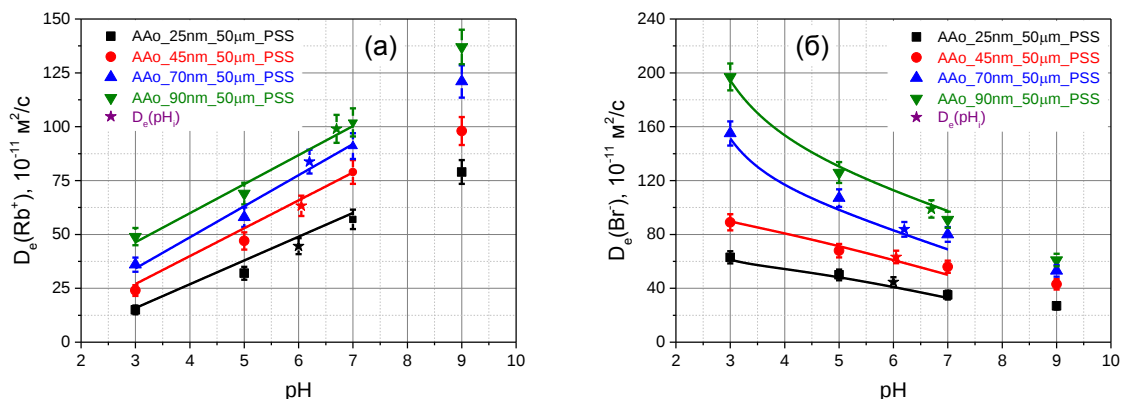


Рис. 20. pH-зависимость эффективных коэффициентов диффузии катионов Rb^+ (а) и анионов Br^- (б) для модифицированных мембран с различным диаметром пор.

★ – D_e в изоэлектрической точке, точки – экспериментальные значения, сплошные линии – теоретические расчёты

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с разработанной методикой синтезированы механически прочные мембраны анодного оксида алюминия, обладающие воспроизводимой проницаемостью и являющиеся идеальным модельным объектом для исследования ионного транспорта через каналы нанометрового размера: диаметр пор (от 15 до 100 нм) задаётся непосредственно в процессе синтеза, а поверхностная плотность фиксированного заряда принимает высокие значения (до $0,25 \text{ Кл}/\text{м}^2$ при $\text{pH} = 3$), что особенно важно для разделения ионов. Установлено влияние химического состава поверхности мембранного материала и химических реакций протонирования/депротонирования поверхностных функциональных групп и адсорбции проникающих ионов на процесс и эффективность разделения анионов и катионов. На основе полученных результатов определены ограничения в применимости существующих моделей ионного транспорта при низких концентрациях соли, когда возникает необходимость учёта реакций адсорбции ионов. Показано, что данную проблему успешно решает модель однородного потенциала, позволяющая учитывать химический состав поверхности мембранного материала (поверхностную плотность фиксированного заряда), взаимодействие проникающих ионов с поверхностными функциональными группами и микроструктуру мембраны (диаметр и длину пор, пористость материала). В рамках модели однородного потенциала показано специфическое взаимодействие диффундирующих ионов с поверхностью мембранного материала на основании рассчитанных констант адсорбции для однозарядных катионов. Установлена взаимосвязь мембранного потенциала и потока ионов через мембрану, что позволяет интерпретировать экспериментальные результаты в терминах эффективных коэффициентов диффузии. Продемонстрировано, что отношение эффективных коэффициентов диффузии анионов и катионов является монотонной функцией от pH, не зависящей от диаметра пор для мембран с одинаковым химическим составом поверхности. На основе теории перколяции разработана модель, объединяющая результаты исследования мембранного потенциала и эффективных коэффициентов диффузии, которая позволяет описывать диффузию

ионов через нанопористые среды в условиях, при которых толщина ДЭС сопоставима с радиусом пор. Модель позволяет подбирать параметры эксперимента для эффективного разделения ионов, а также предлагать пути создания высокоселективных мембран, работающих в широком диапазоне pH.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика синтеза механически прочных мембран анодного оксида алюминия с воспроизводимой пористой структурой и заданной проницаемостью, применимых в баромембранных процессах. Установлено, что взаимосвязь пористости материала мембраны и его прочности на разрыв описывается уравнением Рышкевича. Показано, что оптимизация условий травления барьерного слоя позволяет сформировать мембраны с проницаемостью по азоту до $400 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ и прочностью $440 \pm 40 \text{ МПа}$.

2. Установлено влияние химического состава поверхности мембранного материала, его микроструктуры и свойств электролита на ионный транспорт через мембраны с порами нанометрового размера. Показано, что увеличение диаметра пор приводит к росту эффективных коэффициентов диффузии, стремящихся к объёмному значению D_0 , а повышение pH приводит к увеличению эффективных коэффициентов диффузии катионов и уменьшению эффективных коэффициентов диффузии анионов. Показано, что модель однородного потенциала достаточно хорошо описывает полученные экспериментальные результаты.

3. Показано, что уменьшение поверхностной плотности фиксированного заряда приводит к ухудшению эффективности разделения ионов. Так, при $\text{pH} = 3$ для исходных мембран анодного оксида алюминия с диаметром пор 26 нм соотношение эффективных коэффициентов диффузии бромид-аниона и катиона рубидия составляет $6,3 \pm 0,4$, для модифицированных полистиролсульфоновой кислотой – $4,2 \pm 0,2$, а для полимерных трековых мембран – $1,12 \pm 0,05$.

4. При описании ионного транспорта через нанопористые среды впервые предложено использовать перколяционную модель для предсказания эффективных коэффициентов диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Werber J.R., Osuji C.O., Elimelech M. // *Nat. Rev. Materials*. – 2016. – Vol. 1. – P. 1-16
2. Petukhov D.I., Eliseev A.A. // *Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 27. – P. 085707
3. Romero V., Vega V., Garcia J., et. al. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – Vol. 376. – P. 40-46
4. Ярославцев А.Б. Мембраны и мембранные технологии // М: Научный мир. – 2013. – 612 с.
5. Bluhm E.A., Bauer E., Chamberlin R.M., et. al. // *Langmuir*. – 1999. – Vol. 15. – P. 8668-8672
6. Kalugin O.N., Chaban V.V., Prezhdo O.V. // *Carbon Nanotubes*. – 2011. – Vol. 16. – P. 325-344
7. Song Hi Lee // *Mol. Simulat.* – 2014. – Vol. 40. – P. 335-340
8. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Romanchuk A.Y., et. al. // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 11922-11926
9. Sprycha R. // *J. Colloid Interf. Sci.* – 1989. – Vol. 127. – P. 12-25
10. Fan D.H., Ding G.Q., Shen W.Z., et. al. // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2007. – Vol. 100. – P. 154-159
11. Marcus Yi. // *J. Chem. Soc. Faraday T.* – 1991. – Vol. 87. – P. 2995-2999

12. Li L., Ferng L., Wei Ye., et. al. // J. Colloid Interface Sci. – 2012. – Vol. 381. – P. 11-16
13. Ribeiro A.C.F., Barros M.C.F., Teles A.S.N., et. al. // Electrochim. Acta. – 2008. – Vol. 54. – P. 192-196

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи, опубликованные в реферируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и/или Scopus:

1. Roslyakov I.V., Shirin N.A., **Berekchiian M.V.**, Shatalova T.B., Garshev A.V., Napolskii K.S. Coarse-grain alpha-alumina films with highly ordered porous structure // Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. – Vol. 294. – P. 109840-&. – IF: 4,551.
2. Petukhov D.I., **Berekchiian M.V.**, Eliseev A.A. Meniscus Curvature Effect on the Asymmetric Mass Transport through Nanochannels in Capillary Condensation Regime // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122. – P. 29537-29548. – IF: 4,189.
3. Pyatkov E.S., **Berekchiyan M.V.**, Yeliseyev A.A., Lukashin A.V., Petukhov D.I., Solntsev K.A. Electrochemical Detection of Barrier Layer Removal for Preparation of Anodic Alumina Membranes with High Permeance and Mechanical Stability // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – Vol. 9. – P. 82-87. – IF: 0,550.
4. Petukhov D.I., **Berekchiian M.V.**, Pyatkov E.S., Solntsev K.A., Eliseev A.A. Experimental and theoretical study of enhanced vapour transport through nanochannels of anodic alumina membranes in capillary condensation regime // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120. – P. 10982-10990. – IF: 4,189.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям Петухову Д.И. и Лукашину А.В. за неоценимую помощь в подготовке и написании диссертационной работы; Елисееву А.А. за ценные советы и проведение измерений методом спектроскопии комбинационного рассеяния; Рыжкову И.И. за помощь в описании экспериментальных результатов с использованием модели однородного потенциала; Сизову Г.Н. за помощь в проведении отдельных экспериментов и поиске учебников по теории перколяции; коллективу лаборатории неорганического материаловедения и факультета наук о материалах за помощь в решении учебно-научных и организационных вопросов; родным и близким за постоянную помощь и моральную поддержку.