

# Модификация ионообменных мембран для увеличения селективности переноса противоионов

Грант РФФИ № 20-08-00933, руководитель В.В. Никоненко

Аннотация проекта за 2021 г.

Целью проекта является получение и исследование ионообменных мембран с улучшенной селективностью в отношении переноса противоионов. Основная идея заключается в применении ионообменного полимерного модификатора, который способен заполнить макропоры, являющиеся путями нежелательного переноса коионов. Особую роль играют протяженные макропоры, образующиеся в местах контакта нитей армирующей ткани и ионообменного материала мембраны. «Закупорка» таких пор должна ликвидировать пути быстрой доставки коионов от поверхности мембраны в ее объем. Результаты выполнения этапа 2021 г. показали, что в концепция, согласно которой макропоры играют основную роль в переносе коионов и блокировка этих пор позволяет повысить селективность мембран в отношении переноса противоионов, подтверждается.

Получены и исследованы модифицированные мембраны на основе китайской гомогенной анионообменной мембраны CJMA-3 (Hefei Chemjoy Polymer Materials 17 Co. Ltd., China) в качестве модификатора использованы ионные жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий и поликвартерниум-22, а также сульфированный перфторуглеродный полимер ЛФ-4СК. Проведено исследование свойств поверхности (оптическая микроскопия, СЭМ, углы смачивания; измерены транспортные (удельная электропроводность, диффузионная проницаемость, числа переноса) и электрохимические характеристики (вольтамперометрия, хронопотенциометрия, скорость генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ ) исходных и модифицированных мембран. При использовании поликвартерниума-22 число переноса ионов  $Na^+$  в модифицированной мембране CJMA-3 в контакте с 1 М NaCl удалось снизить с 0.034 до 0.017. Такой показатель уже приближается к аналогичному показателю японской мембраны Neosepta AMX (Astom), одной из лучших анионообменных мембран на мировом рынке. Кроме того, при введении поликвартерниума-22 в поры мембраны, происходит замена вторичных и третичных аминогрупп на четвертичные аммониевые основания. Последние не проявляют каталитическую активность в отношении генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , тогда как вторичные и третичные аминогруппы являются сильными катализаторами этой реакции. В результате скорость генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на границе модифицированной мембраны с обедненным раствором при протекании сверхпредельного тока существенно снижается в сравнении с исходной мембраной CJMA-3.

Проведен теоретический анализ процессов перестройки структуры мембраны и соответствующего изменения ее транспортных характеристик (электропроводности, диффузионной проницаемости, чисел переноса ионов) в ходе различных способов модификации. Для этой цели использована известная микрогетерогенная модель, в которую были внесены новые элементы. Основное новшество заключается в том, что межгелевые промежутки, ранее считавшиеся заполненными равновесным с мембраной раствором, в новой версии могут также содержать некоторое количество ионообменного материала, отличного от материала исходной мембраны. Для анализа взят случай модификации китайской анионообменной мембраны CJMA-7 раствором перфторированного сульфосодержащего полимера ЛФ-4СК, эксперимент выполнен на этапе 2020 г.. В

результате модификации число переноса коионов  $\text{Na}^+$  удалось снизить с 0.11 до 0.03 (в 1 М  $\text{NaCl}$ ). Показано, что такого снижения удастся добиться за счет того, что полимер ЛФ-4СК вытесняет из макропор раствор хлорида натрия, являющийся каналом для переноса коионов. В результате увеличивается доля тока, текущего через высокоселективную микропористую гелевую фазу мембраны, что и обеспечивает рост селективности переноса противоионов через модифицированную мембрану.

Эксперименты и расчеты показывают, что ионные жидкости/суспензии с одноименно заряженными фиксированными группами (в отношении исходной мембраны) с трудом внедряются в макропоры ИОМ и слабо удерживаются там – в силу электростатического отталкивания. В то же время, модификаторы с противоположно заряженными фиксированными группами легко входят в макропоры, при этом часть фиксированных групп и модификатора и исходной мембраны взаимно нейтрализуют друг друга. Однако оставшиеся активными фиксированные группы модификатора притягивают в макропоры ионы, являющиеся коионами для исходной мембраны. Наибольший интерес представляют, по-видимому, жидкие полимеры (такие как поликвартерний-22), имеющие в составе как положительно, так и отрицательно заряженные фиксированные группы.