

УДК 544.726+661.887''043'08+666.291.762

Ю.С.Дзязько, А.С.Руденко, Ю.М.Юхин, Н.Н.Циба, В.Н.Беляков

**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТОМ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ОКСИНИТРАТА ВИСМУТА**

Модифицированием макропористой керамической матрицы наноккомпозитом гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута основного синтезированы неорганические мембраны. Полученные мембраны исследованы с применением сканирующей электронной микроскопии, а также порометрического и потенциометрического методов. Найдено, что в интервале концентраций  $\text{HCl}$  10—100 моль·м<sup>-3</sup> мембраны проявляют зарядовую селективность — потенциометрические числа переноса противоионов  $\text{Cl}^-$  достигают 0.97. Радиус пор, определяющих зарядовую селективность, оценен как 3—6 нм.

*ВВЕДЕНИЕ.* Как известно, неорганические мембраны характеризуются высокой химической и термической стабильностью, а также значительной механической прочностью, что выгодно отличает их от полимерных [1]. Это позволяет использовать их в некоторых мембранных процессах разделения, недоступных для полимерных мембран [2—4], а также в высокотемпературных топливных элементах [5]. К перспективной сфере применения неорганических мембран можно было бы отнести и мембранный электролиз [6], однако известные способы синтеза неорганических мембран, как правило, включают высокотемпературную термообработку [1], которая сводит к минимуму их ионообменную способность и приводит к крайне низкой плотности заряда, исключая зарядовую селективность [7, 8]. Мембраны остаются проницаемыми по отношению как к катионам, так и к анионам.

В Институте общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины разработаны методы синтеза композиционных неорганических ионообменных мембран на основе жесткой керамической матрицы [9]. В поры матрицы вводится слой неорганического ионита гидратированного диоксида циркония (ГДЦ) [10—15], функциональные группы которого ( $-\text{OH}$ ) обеспечивают фиксированный заряд, компенсируемый эквивалентным числом зарядов противоположного знака — противоионов. Поры, определяющие функциональные свойства композиционных мембран, формируются за счет агре-

гатов наночастиц ионита, максимальный размер которых оценивается как 25—50 нм [14, 15], а зарядовая селективность обеспечивается сужением этих пор. Можно предположить возможность формирования более узких пор при использовании в качестве модификатора не индивидуального, а наноккомпозиционного ионита. Цель данной работы заключалась в разработке метода синтеза неорганических мембран, модифицированных наноккомпозитом, и оценка их зарядовой селективности.

*ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.* Для приготовления неорганических мембран была выбрана трубчатая керамическая матрица, в состав которой входят  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (70 %),  $\text{ZrO}_2$  (29 %) и  $\text{Y}_2\text{O}_5$  (1 %). Ее модифицировали введением наноккомпозита, содержащего ГДЦ и оксинитрат висмута основного (ОНВ). Синтез этого ионита осуществляли согласно методике, разработанной в Институте химии твердого тела и механохимии РАН [16]. Состав материала, полученного по данной методике, отвечал  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3]-(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Синтез мембран включал приготовление золь ГДЦ путем постепенного добавления 1 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  к 1 М  $\text{ZrOCl}_2$  при перемешивании с последующим кипячением в течение 48 ч. Затем в золь вводили ОНВ при массовом соотношении ОНВ : Zr 0.5:1. Полученную суспензию совместно с мембранами активировали ультразвуком 5 мин при 30 кГц с помощью ультразвукового диспергатора Vandelin. После этого мем-

браны выдерживали в суспензии 24 ч, промывали дистиллированной водой, обрабатывали 1 М раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  и подвергали термообработке при 420 К. Процедуру модифицирования проводили несколько раз, нумерация образцов соответствовала числу циклов модифицирования. После каждого цикла слой ионита, осажденный на внешней поверхности мембраны, удаляли ультразвуком. Для сравнения свойств осаждением из суспензии аммиачным раствором был синтезирован гранулированный ионит. Химический анализ гранулированного материала заключался в фотометрическом определении Zr и Bi, после растворения в  $\text{HClO}_4$  [17].

Анионообменную емкость по ионам  $\text{Cl}^-$  ( $A_{\text{Cl}^-}$ ) устанавливали в растворе  $\text{HCl}$  определенной концентрации после контакта мембран в течение 24 ч. Затем мембраны промывали деионизированной водой до pH 6–7, обрабатывали 50  $\text{cm}^3$  0.1 М  $\text{NaOH}$ . Находили содержание  $\text{Cl}^-$  при помощи потенциометра И 160М, снабженного ионселективным электродом ЭЛИС 131 Cl.

Удельную поверхность мембран, а также пористость определяли методом тепловой десорбции азота при помощи прибора Quantachrome As1 WIN (Quantachrome Instruments). Электронные микрофотографии получали с использованием сканирующего микроскопа JEOL JSM 6700 F (Jeol), а также трансмиссионного JEOL JEM 1230 (Jeol). Измерения мембранного потенциала проводили с помощью установки [14], а потенциометрические числа переноса противоионов  $\text{Cl}^-$  ( $t_{\text{Cl}^-}$ ) рассчитывали в соответствии с уравнением [10]:

$$t_{\text{Cl}^-} = 1 - \frac{zF}{2RT} \frac{d \left( E_M - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \right)}{d \ln a_2}. \quad (1)$$

Здесь  $a_1$  и  $a_2$  — активности противоионов  $\text{Cl}^-$  в менее и более концентрированных растворах соответственно;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $F$  — постоянная Фарадея;  $T$  — температура.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Можно видеть, что при осаждении ГДЦ—ОНВ из суспензии, приготовленной на основе золя ГДЦ, образуются агрегаты, состоящие из частиц размером 20–100 нм (рис. 1). ТЭМ-изображение показывает, что полученный материал может быть отнесен к нанокompозиту [18]: глобулярные нано-

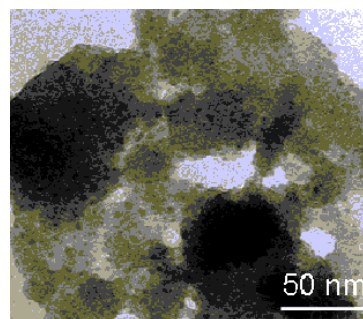


Рис. 1. ТЭМ-изображение нанокompозита ГДЦ—ОНВ.

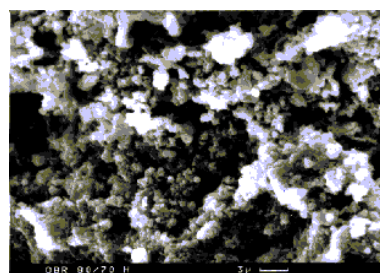


Рис. 2. СЭМ-изображение поперечного разреза композиционной мембраны.

частицы ОНВ (темные пятна) размером до 5 нм равномерно распределены в частицах ГДЦ, которые по форме близки к сферическим.

На СЭМ-изображении поперечного разреза композиционной мембраны заметны поры микронного размера, переходящие в узкие каналы, ширина которых составляет десятые доли микрона (рис. 2). Последние изолированы между собой перемычками, образуемыми при смыкании стенок пор. На стенках пор матрицы можно заметить слой ионита.

Модифицирование с каждым циклом приводило к увеличению массы мембран до 1 %, соответственно возрастали кажущаяся плотность  $\rho_k$  (табл. 1) и полная обменная емкость ( $A$ ) как по катионам  $\text{Na}^+$ , так и анионам  $\text{Cl}^-$ . Интегральные кривые распределения объема пор ( $V$ ) по радиусам ( $r$ ) показали, что в результате первого цикла модифицирования наблюдается некоторое уменьшение объема мезопор, однако при дальнейшем модифицировании объем мезопор возрастал (рис. 3). Одновременно с этим по мере заполнения матрицы микропористость увеличивалась (экстраполяция кривых на  $r = 1$  нм). Соответственно возрастала и удельная поверх-

Т а б л и ц а 1

## Характеристики синтезированных неорганических мембран

| Образец | $\Delta m$ , % | $\rho_{к'}$ , кг·м <sup>-3</sup> | $S_{м} \cdot 10^{-6}$ , м <sup>2</sup> ·кг <sup>-1</sup> | $A \cdot 10^3$ , моль·кг <sup>-1</sup> |                 | $r$ , нм из формул |     |
|---------|----------------|----------------------------------|--|--|-----------------|--------------------|-----|
|         |                |                                  |  | Na <sup>+</sup>                        | Cl <sup>-</sup> | (3), (5), (6)      | (9) |
| Матрица | —              | 2127                             | 3.48   | 4.48                                   | 7.02            | —                  | —   |
| 1       | 0.5            | 2137                             | 3.61   | 7.14                                   | 7.51            | 6                  | 3   |
| 2       | 0.6            | 2139                             | 3.78   | 7.19                                   | 9.03            | 4                  | 3   |
| 3       | 1              | 2148                             | 3.92   | 7.55                                   | 10.05           | 3                  | 3   |

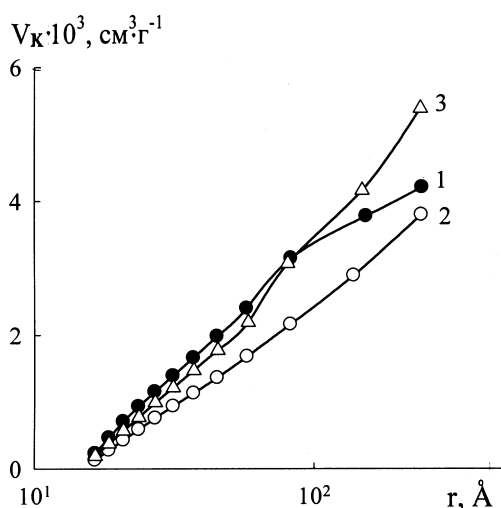


Рис. 3. Интегральное распределение объема пор по радиусам для немодифицированной матрицы (1), образцов 1 (2) и 3 (3).

ность мембраны  $S_{и}$ , отвечающая слою ионита, которая может быть найдена из соотношения:

$$S_{и} = \frac{\Delta S_{м} m_{м}}{\Delta m_{м}}, \quad (2)$$

где  $\Delta S_{м}$  и  $\Delta m_{м}$  — прирост удельной поверхности и массы мембраны соответственно, а  $m_{м}$  — масса образца (табл. 2). Аналогичным образом рассчитывали кажущуюся плотность ( $\rho_{к,и}$ ) и емкость ионита ( $A_{и}$ ).

Введение ионита в поры, безусловно, определяет зарядовую селективность композиционной мембраны, зависящую от концентрации растворов по обе ее стороны. Эффективная

концентрация ( $C$ ) может быть рассчитана как  $(C_1 + C_2)/2$ . Зависимость чисел переноса ионов СГ от концентрации представлена на рис. 4. Анализ зависимостей, приведенных на рисунке, показывает, что при концентрации раствора 15 моль·м<sup>-3</sup> числа переноса достигают значений 0.8—0.97.

Необходимо особо отметить, что при  $C=55$  моль·м<sup>-3</sup> число переноса СГ для исследуемых материалов превышает 0.5, что показывает зарядовую селективность мембран в области достаточно концентрированных растворов. Наличие конвективного переноса может несколько искажать зависимости  $t_{м}—C_{м}$ , вследствие чего экспериментально определяемые числа переноса противоионов могут оказаться заниженными.

Значение  $C$ , при котором число переноса противоионов достигает 1, может быть найдено экстраполяцией кривых  $t_{м}—C$ . При этом диффузные составляющие внутрипоровых двойных электрических слоев (ДЭС) перекрыты. Величина  $C$ , отвечающая  $t_{м}=1$ , соответствует объемной концентрации противоионов в слое ионита, откуда приблизительно может быть рассчитана величина  $A_{и}$  (как  $(C_{м} V_{м})/m_{м}$ ). Сравнение значений  $A_{и}$ , определенных потенциометрическим методом, показывает, что они несколько ниже оце-

Т а б л и ц а 2

## Характеристики нанокompозита в матрице

| Образец | $\rho_{к,и}$ , кг·м <sup>-3</sup> | $A_{и} \cdot 10^3$ (СГ), моль·кг <sup>-1</sup> |                           | $\eta_{и} \cdot 10^2$ , Кл·м <sup>-2</sup> | $\lambda_1$ | $\lambda_2$ |
|---------|-----------------------------------|--|---------------------------|--|-------------|-------------|
|         |                                   | Сорбционный метод                              | Потенциометрический метод |  |             |             |
| 1       | 2000                              | 17.60  | 2.02                      | 2.76                                       | 4.3         | 1.3         |
| 2       | 2000                              | 35.00  | 4.91                      | 4.22                                       | 2.8         | 0.9         |
| 3       | 2100                              | 54.51  | 6.04                      | 5.09                                       | 2.6         | 0.7         |

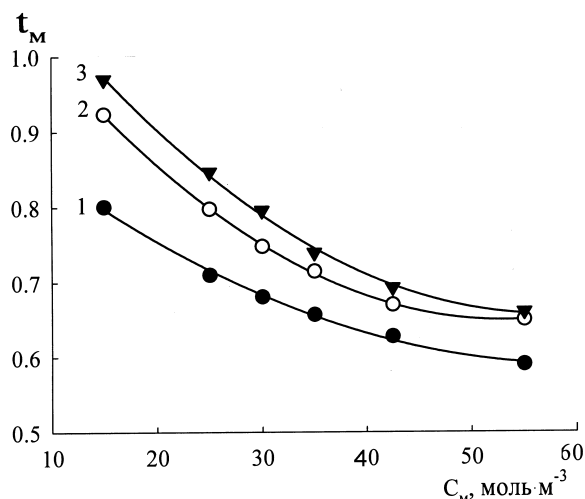


Рис. 4. Зависимости чисел переноса противоионов СГ от эффективной концентрации раствора электролита. Нумерация кривых соответствует маркировке образцов.

ненных по сорбции СГ, хотя и являются величинами того же порядка. Это подтверждает предположение о том, что зарядовая селективность мембран формируется введением слоя ионита и определяется наличием функциональных групп, локализованных на внешней поверхности частиц ионита, находящихся в порах матрицы.

Как уже отмечалось, числа переноса противоионов в фазе мембраны достигают 1 в том случае, если диффузные составляющие внутрипоровых двойных электрических слоев (ДЭС) перекрыты, при этом толщина плотной части ДЭС ( $\lambda_1$ ) равна [19]:

$$\lambda_1 = \frac{A^2}{F(\eta_{и}^2 + 4A^2C)^{0.5}}, \quad (3)$$

здесь  $A = (2\epsilon\epsilon_0RT)^{0.5} (1.88 \cdot 10^{-3} \text{ Кл} \cdot (\text{моль} \cdot \text{м})^{-0.5})$  при  $T = 298 \text{ К}$ ;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость;  $\eta_{и}$  — плотность заряда, определяемая в соответствии с выражением [19]:

$$\eta_{и} = \frac{A_{и}F}{S}. \quad (4)$$

Толщину диффузной составляющей ДЭС можно рассчитать по формуле [19]:

$$\lambda_2 = \left( \frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{2F^2 NC} \right)^{0.5}. \quad (5)$$

Как известно, так называемый дебаевский

радиус экранирования определяется как  $1/(\lambda_1 + \lambda_2)$  [7]. Если диффузные составляющие ДЭС перекрыты, то есть справедливо неравенство:

$$\left\{ \left( \frac{r}{\lambda_1 + \lambda_2} \right) \right\} < 1, \quad (6)$$

а для расчета концентраций коионов в фазе мембраны ( $C_M'$ ) может быть применен подход Доннана [7], в соответствии с которым:

$$C_M' = \frac{A_b}{2} + \sqrt{\frac{A_{и}^2}{4} + C^2}. \quad (7)$$

При найденной обменной емкости ионита, отвечающей  $t_M = 1$ , концентрация коионов  $H^+$  должна быть равна 0. По данным рис. 4 радиус пор, определяющих зарядовую селективность, оценен в соответствии с формулами (3), (5), (6) (табл. 1). Показано, что эти поры являются наноразмерными. Их радиус может быть также оценен согласно уравнению [8]:

$$t_M = t \cdot \frac{1 + FrC/k\eta}{t + FrC/k\eta}, \quad (8)$$

где  $k$  — коэффициент формы (2.8 для пор, образуемых глобулами);  $t$  — число переноса противоионов в растворе (0.18),  $t_M > 0.5$ .

Уравнение (8) получено для чисел переноса в том случае, если разность концентраций растворов по обе стороны мембраны стремится к нулю. ГДЦ и ОНВ относятся к слабокислотным ионитам, плотность заряда которых зависит от концентрации раствора. Эти два фактора можно разделить, учитывая следующее. При достаточно высоком содержании кислоты в растворе функциональные группы диссоциированы полностью и плотность заряда не зависит от концентрации, иными словами,  $d\eta/dC \rightarrow 0$ . Для определения максимальной концентрации, при которой числа переноса противоионов через мембрану превышают 0.5 (то есть мембрана проявляет электрохимическую активность), запишем выражение (8) в виде:

$$\eta = \frac{rFC}{tk} \cdot \frac{t_M - t}{1 - t_M}. \quad (9)$$

При дифференцировании функции (9) следует учитывать, что величина  $t_M$  зависит от концентрации раствора. Таким образом, выражение (9) представляет собой сложную функцию,

дифференцирование которой приводит к формуле:

$$\frac{d\eta}{dC} = \frac{rF}{tk} \cdot \left( \frac{\frac{dt_M}{dC}}{1-t_M} + \frac{\frac{dt_M}{dC}(t_M+t)}{(1-t_M)^2} \right) + \frac{rF}{tk} \cdot \frac{(t_M+t)}{(1-t_M)} \quad (10)$$

Приравняв правую часть уравнения (10) нулю, получаем:

$$C \cdot \left( \frac{\frac{dt_M}{dC}(1-t_M) + \frac{dt_M}{dC}(t_M+t)}{(1-t_M)^2} \right) + \frac{t_M-2t}{1-t_M} = 0 \quad (11)$$

или

$$C \cdot \frac{dt_M}{dC} (1+t) + t_M - 2t - t_M^2 + 2tt_M = 0 \quad (12)$$

Поскольку  $t_M^2 \ll 1$  и  $tt_M \ll 1$ , уравнение (12) приобретает вид:

$$\frac{dt_M}{dC} = \frac{a}{C}, \quad (13)$$

где  $a = \frac{2t-t_M}{1+t}$ . Положительное значение  $C$  обеспечивается за счет того, что  $\frac{dt_M}{dC} < 0$  и  $2t-t_M < 0$ .

Уравнение (9) дает, очевидно, наиболее достоверные результаты при разности  $\left| \frac{dt_M}{dC} \right| - \left| \frac{a}{C} \right|$ ,

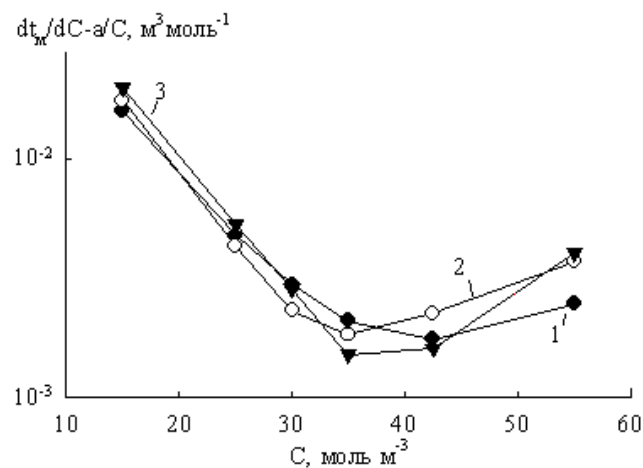


Рис. 5. Зависимости разности  $\left| \frac{dt_M}{dC} \right| - \left| \frac{a}{C} \right|$  от эффективной концентрации раствора электролита.

наиболее близкой к 0. Для малозаполненной мембраны концентрация раствора составляет 42, а для более высокозаполненных — 35 моль·м<sup>-3</sup> (рис. 5). Это свидетельствует об изменении состава наполнителя после второго и третьего циклов модифицирования. Можно полагать, что при данных значениях концентраций ионообменная емкость достигает постоянных значений и  $d\eta/dC \rightarrow 0$ . Понижение концентрации приводит к возрастанию величины  $\frac{dt_M}{dC} - \frac{a}{C}$ , что свя-

зано, вероятно, с некоторым уменьшением плотности заряда, а при более высоких концентрациях — с формированием концентрационного профиля в мембране. В последнем случае эта тенденция более выражена для высокозаполненных мембран.

Радиусы пор, рассчитанные для найденных концентраций по формуле (9), соответствуют данным, полученным с применением выражений (3), (5), (7). Более того, эти значения не противоречат результатам порометрических измерений: величины  $r$  отвечают подъему кривых  $V-r$ .

**ВЫВОДЫ.** Показано, что модифицирование мембран нанокompозитом ГДЦ-ОНВ приводит к появлению у мембран зарядовой селективности. Сравнение полученных результатов с данными [10, 11, 13—15] позволяет заключить, что модифицирование нанокompозитом дает возможность достигнуть высоких значений потенциометрических чисел переноса противоионов (до 0.97). Нанопоры, определяющие зарядовую селективность, образуются, вероятно, вследствие блокирования макропор матрицы наночастицами наполнителя. Формирование таких пор происходит в ходе первого цикла модифицирования. В дальнейшем увеличение проницаемости мембран по отношению к противоионам происходит за счет возрастания плотности поверхностного заряда при осаждении внутри мембраны наночастиц, размер которых меньше размера пор, определяющих зарядовую селективность. Частицы ОНВ в неинкорпорированном нанокompозите более мелкие по сравнению с ГДЦ. По аналогии можно предположить, что формирование в порах мембраны слоя ионита происходит, в основном, за счет ОНВ. На основании данных потенциометрических измерений стоит ожидать улучшения разделительной способнос-

ти мембран, модифицированных наноккомпозитом, по сравнению с мембранами, содержащими только ГДЦ.

**РЕЗЮМЕ.** Шляхом модифікування макропористої керамічної матриці наноккомпозитом гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту основного синтезовано неорганічні мембрани. Отримані мембрани досліджено із застосуванням скануючої електронної мікроскопії, а також порометричного та потенціометричного методів. Знайдено, що в інтервалі концентрацій HCl 10—100 моль·м<sup>-3</sup> мембрани виявляють зарядову селективність: потенціометричні числа переносу протийонів СГ досягають 0.97. Радіус пор, що визначають зарядову селективність, оцінено як 3—6 нм.

**SUMMARY.** Inorganic membranes have been synthesized by modification of macroporous ceramic matrix with nanocomposite of hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate. The obtained membranes were investigated using scanning electron microscopy as well as porometric and potentiometric methods. It was found that the membranes demonstrate charge selectivity within the interval of HCl concentration of 10—100 mol·m<sup>-3</sup>; potentiometric transport numbers of СГ counter-ions reach 0.97. Radius of the pores, which determines charge selectivity, has been estimated as 3—6 nm.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Inorganic membranes, synthesis, characterization and application* / Ed. R.Mallada, M.Menendez. -Amsterdam: Elsevier, 2006. -Vol. 13.
2. *Hurt E., Zulewska J., Newbold M., Barbano D.M.* // *J. Dairy Sci.* -2010. -**93**, № 12. -P. 5588—5600.
3. *Ahmad A.L., Othman M.R., Idrus N.F.* // *J. Amer.*

- Ceram. Soc.* -2006. -**89**, № 10. -P. 3187—3193.
4. *Guerra K., Pellegrino J., Drewes J.E.* // *Separ. Purif. Technol.* -2012 -**87**. -P. 47—53.
5. *Tsui E.M., Wiesner M.R.* // *J. Membr. Sci.* -2008. -**318**, № 1—2. -P. 79—83.
6. *El-Sourougy M.R., Zaki E.E., Aly H.F.* // *Ibid.* -1997. -**126**, № 1. -P. 107—113.
7. *Духин С.С., Сидорова М.П., Яроцук А.Э.* Электрохимия мембран и обратный осмос. -Л.: Химия, 1991.
8. *Вольфкович Ю.М.* // *Электрохимия.* -1984. -**20**, № 5. -С. 665—672.
9. *Пат. України на корисну модель № 45732, 2009, 05480, МПК (2009) B01D 61/42, B01D 63/06, B01J 20/04.* -Опубл. 25.11.2009; Бюл. № 22.
10. *Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л.* // *Укр. хим. журн.* -2006. -**72**, № 6. -С. 26—31.
11. *Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л.* // *Журн. прикл. химии.* -2006. -**79**, № 5. -С. 778—782.
12. *Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N.* // *J. Appl. Electrochem.* -2007. -**37**, № 2. -P. 209—217.
13. *Дзязько Ю.С., Василюк С.Л.* // *Укр. хим. журн.* -2009. -**75**, № 5. -С. 16—23.
14. *Беляков В.Н., Дзязько Ю.С., Вольфкович Ю.М. и др.* // *Доп. НАН України.* -2009. -№ 11. -С. 121—127.
15. *Вольфкович Ю.М., Дзязько Ю.С., Сосенкин В. Е., Никольская Н.Ф.* // *Укр. хим. журн.* -2010. -**76**, № 12. -С. 80—86.
16. *Юхин Ю.М., Дамина Т.В., Афонина Л.И.* // *Хим. технология.* -2003. -**5**, № 10. -С. 36—43.
17. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ. -М.: Химия, 1976.
18. *Кравченко Т.А., Калинин А.И., Полянский Л.Н., Конев Д.В.* Наноккомпозиты металл—ионообменник. -М.: Наука, 2009.
19. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1983.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев  
Институт химии твердого тела и механохимии  
СО РАН, Москва  
Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 25.04.2012