

УДК 544.6.018.47-036.5+544.725.2+544.622

## АСИММЕТРИЯ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В ГИБРИДНЫХ МЕМБРАНАХ МФ-4СК С ГРАДИЕНТНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ, В ТОМ ЧИСЛЕ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2025 г. Е. Ю. Сафронова<sup>1, \*</sup>, Ю. А. Караванова<sup>1</sup>, И. А. Стенина<sup>1</sup>,  
Д. Ю. Воропаева<sup>1</sup>, Д. В. Сафронов<sup>1</sup>, А. А. Лысова<sup>1</sup>, В. А. Крутько<sup>1</sup>, А. Д. Манин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский просп., 31, Москва, 119991, Россия

\*e-mail: safronova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 06.02.2025

После доработки 10.03.2025

Принята к публикации 02.04.2025

В работе приведены результаты исследования свойств гибридных материалов на основе гомогенной мембраны МФ-4СК с градиентным распределением допанта по толщине. В качестве допанта использованы наночастицы гидратированного оксида кремния, в том числе с функционализированной поверхностью, содержащей протоноакцепторные группы. Выявлено наличие асимметрии диффузионной проницаемости растворов HCl и NaCl исследуемых мембран. Показано, что диффузионная проницаемость зависит от ориентации мембраны по отношению к раствору электролита и асимметрия достигает 65%. В зависимости от свойств поверхности внедренного оксида кремния (от природы и размера привитых групп) направление преимущественного транспорта ионов меняется. Описаны причины возникновения асимметрии диффузионной проницаемости и факторы, определяющие ее направление.

**Ключевые слова:** гибридные мембраны, ионный транспорт, асимметрия ионного транспорта, диффузионная проницаемость

**DOI:** 10.31857/S2218117225010021, **EDN:** LBBHYU

### ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные мембраны в настоящее время широко используются в различных областях промышленности, в частности в фармацевтической и пищевой промышленности, в процессах очистки и концентрирования жидких сред [1, 2]. Они являются ключевыми компонентами в процессах электродиализа, электрохимического синтеза, применяются для создания сенсорных систем, топливных элементов и электролизеров [3, 4]. Ионообменные мембраны состоят из гидрофобной полимерной матрицы с ионообменными группами, обеспечивающими функциональные свойства. К основным функциональным свойствам ионообменных полимерных мембран, необходимых для их эффективного практического применения, относятся высокая скорость пере-

носа целевых ионов, высокая селективность переноса необходимых ионов, механическая и химическая устойчивость в условиях эксплуатации [3]. Также важна низкая стоимость и доступность материалов. Промышленно выпускаемые на сегодняшний день ионообменные мембраны имеют различную емкость в диапазоне 0.9–2.3 мг-экв/г и селективность переноса противоионов, которая варьируется от 85 до >99% [1]. Вместе с тем число подходящих ионообменных мембранных материалов весьма ограничено, поэтому для оптимизации их свойств и повышения эффективности использования развиваются подходы, основанные на модификации существующих ионообменных мембран. В частности, широкое распространение получили гибридные мембраны, или *mixed matrix membranes*, с различными внедренными частицами [5–7]. Подобный подход

часто используется для получения материалов для топливных элементов [7–9]. Присутствие различных добавок влияет на микроструктуру материалов, позволяет повысить селективность и ускорить ионный транспорт, а также в некоторых случаях улучшить стабильность мембран в условиях их эксплуатации [10, 11].

Интересным направлением является получение мембран, обладающих асимметрией ионного транспорта, в которых в зависимости от ориентации материала меняется скорость и селективность переноса ионов. Такое свойство присуще природным системам, например клеточным мембранам. Ионообменные мембраны с асимметрией ионного переноса можно использовать для повышения эффективности процессов концентрирования и обессоливания, водоподготовки, для повышения чувствительности ион-селективных сенсоров. Применение такого типа мембран будет иметь положительное влияние на скорость процессов и их энергопотребление. Добиться асимметрии ионного переноса можно путем создания мембран с несколькими слоями. Нанесение тонкого слоя анионообменной мембраны на поверхность гомогенной перфторсульфосодержащей мембраны позволило увеличить в 6 раз специфическую селективность к однозарядным противоионам [12]. Также эффект асимметрии может быть достигнут путем изменения геометрии поры. При формировании в трековых мембранах пор в форме усеченного конуса скорость ионного переноса меняется в зависимости от ориентации мембраны [13, 14]. Скорость переноса ионов выше при диффузии раствора электролита со стороны основания конуса (большого радиуса поры). Отношение радиусов поры в основании и сечении конуса определяет асимметрию ионного переноса. Нанесение тонкого селективного слоя катионообменного материала на поверхность пористой подложки приводит к улучшению характеристик мембран в процессе электродиализного опреснения [15]. К возникновению эффекта асимметрии приводит формирование двухслойных мембран путем нанесения на поверхность гетерогенной мембраны тонкого слоя гомогенной мембраны и/или модификация приповерхностных слоев мембран наночастицами полианилина, гидратированных оксидов, галлузита [16–20]. Асимметрия ионного переноса проявляется отличием в значениях диффузионной проницаемости растворов электролитов, а также изменением вольтамперных характеристик мембран в зависимости от их ориентации. Предполагается, что асимметрия ионного переноса возникает вследствие пространственной

неоднородности распределения заряда в порах мембраны. Предложена математическая модель для описания асимметрии вольтамперной характеристики мембраны МФ-4СК с поверхностной модификацией и установлено, что такая модификация приводит к снижению предельного тока за счет уменьшения объемной плотности заряда [21]. Ранее нами было показано, что при внедрении в поверхностный слой перфторированной сульфосодержащей мембраны МФ-4СК наночастиц гидратированного оксида циркония асимметрия переноса электролитов достигает 60%. Поскольку эффект асимметрии зависит от распределения зарядов внутри мембраны, а также от организации внутриводородного пространства, интересным представляется исследование влияния дополнительной функционализации поверхности вводимых частиц на скорость ионного переноса и его асимметрию. Объектом исследования выбрана перфторсульфополимерная мембрана МФ-4СК, являющаяся аналогом мембраны Nafion®, которая обладает высокой проводимостью, селективностью, а также достаточно подробно описана в литературе [22, 23]. В качестве допанта для получения мембран выбран гидратированный оксид кремния, способствующий повышению протонной проводимости гибридных мембран.

Целью настоящей работы является синтез и исследование транспортных свойств материалов на основе мембраны МФ-4СК с градиентным распределением по толщине образца наночастиц допанта. В качестве допанта использован гидратированный оксид кремния, в том числе с функционализированной поверхностью, содержащей протоноакцепторные группы 3-аминопропила- (R1) и 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила- (R2) на поверхности. В предыдущих исследованиях было показано, что аналогичный синтез приводит к получению гидратированного оксида кремния с модифицирующими группами, локализуемыми именно на поверхности частиц [24].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Используемые материалы и реагенты*

Раствор перфторсульфополимера МФ-4СК в изопропиловом спирте (ОАО “Пластполимер”, 10.0 мас.%, ионообменная емкость ИОЕ = 0.95 мг-экв/г). Тетраэтоксисилан (ТЕОС, Fluka, 98%), 3-аминопропилтриметоксисилан (Fluka, 98%), 3-(2-имидазолин-1-ил)пропилтриэтоксисилан (Fluka, 98%), кислота соляная (HCl, ОАО “Химмед”, “ос.ч”), перекись водорода

( $\text{H}_2\text{O}_2$ , ОАО “Химмед”, “ос.ч”), хлорид натрия ( $\text{NaCl}$ , ОАО “Химмед”, “ос.ч”), гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ , ОАО “Химмед”, “х.ч.”), спирт этиловый (Ферейн, 95%), аммиак водный (ОАО “Химмед”, “х.ч.”), вода деионизованная (сопротивление 18.2 МОм·см).

### Получение мембран

Формирование мембран с градиентным распределением допанта проводили путем послойной отливки из раствора полимера и раствора полимера, содержащего прекурсор для получения допанта. Методика подробно описана в работе [18]. Первый немодифицированный слой наносили на стеклянную поверхность чашки Петри и оставляли на 12 часов при комнатной температуре. Затем наносили второй слой, состоящий из раствора полимера и прекурсоров для получения допанта. Образцы мембран сушили 12 часов при 60°C для удаления остатков растворителя. Полученные пленки снимали со стеклянной поверхности и прессовали при 130°C и 5 МПа 3 мин. Прекурсором для получения гидратированного оксида кремния является тетраэтоксисилан, для получения гидратированного оксида кремния с модифицирующими группами на поверхности использовали смесь тетраэтоксисилана с 3-аминопропилтриметоксисиланом для модификации группами 3-аминопропила- (R1) и 3-(2-имидазолин-1-ил)пропилтриэтоксисилан для модификации группами 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила- (R2). К раствору полимера добавляли расчетное количество прекурсора с целью получения 1.5–10 мас.%  $\text{SiO}_2$  в модифицированном слое в мембранах с чистым оксидом и 3 мас.%  $\text{SiO}_2$  и 5 или 110 мольн.% R1 или R2 от количества  $\text{SiO}_2$ . Для формирования допантов мембраны, содержащие прекурсор в модифицированном слое, помещали на 30 мин в 10%-ный раствор аммиака [25]. Методика получения гидратированного оксида кремния в мембране ана-

логична методике получения частиц оксида вне мембраны [24].

Мембраны кондиционировали для перевода в протонную форму и стандартизации в соответствии с методикой, описанной в [26], по следующей схеме: выдерживание при 80°C по 2 часа последовательно в 10%-ном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 10%-ном растворе  $\text{HCl}$  и воде. Цикл обработки проводили 2 раза.

Толщина модифицированного слоя составляла 20% от общей толщины мембраны. Содержание гидратированного оксида кремния в модифицированном слое (20% от всей толщины мембраны) составляло 1.5, 3, 7, 10 мас.%  $\text{SiO}_2$ . Также были получены образцы, содержащие в модифицированном слое (20% от всей толщины мембраны) 3 мас.%  $\text{SiO}_2$  и 5 и 10 мольн.% (от количества  $\text{SiO}_2$ ) модифицирующих групп 3-аминопропила- (R1) и 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила- (R2) на поверхности.

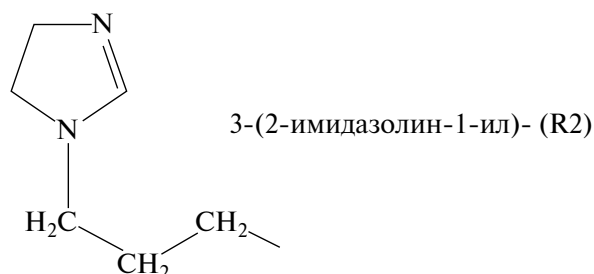
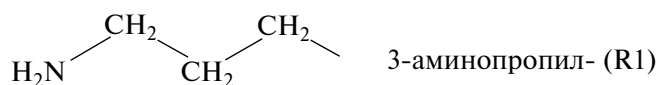
### Методы исследования

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке JEOL JEM-1011 (ускоряющее напряжение 100 кВ) проводили анализ микроструктуры мембран. Предварительно образцы диспергировали с помощью ультразвука с добавлением небольшого количества метанола.

Влагосодержание мембран (W, мас.%) определяли по разнице масс образца в гидратированном состоянии и после выдерживания при 150°C, отнесенной к массе образца в гидратированном состоянии. Для взвешивания использовали термовесы Netzsch-TG 209 F1, нагрев проводили в атмосфере аргона от комнатной температуры до 150°C (скорость нагрева 10 град/мин).

Для определения протонной проводимости мембран в контакте с водой использовали импедансметр Elins E-1500 (в диапазоне частот 10 Гц – 3 МГц). Образец помещали в симметричную ячейку углерод/мембрана/углерод с активной площадью поверхности 1 см<sup>2</sup>. Годографы импеданса измеряли каждые 5°C в интервале 25–80°C. Величину удельной протонной проводимости ( $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) рассчитывали из сопротивления, найденного из годографа импеданса как точка пересечения с осью активных сопротивлений.

Для определения диффузионной проницаемости растворов электролитов (0.1 М растворы соляной кислоты и хлорида натрия) использовали двухкамерную ячейку, разде-



ленную мембраной. Эксперимент проводили при комнатной температуре ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) без термостатирования. В одну камеру помещали раствор электролита, а в другую — деионизованную воду. В ходе эксперимента в каждой камере проводили перемешивание с постоянной скоростью. Контролировали изменение во времени величины pH (с использованием pH-метра Эксперт-001, ООО “Эконикс-Эксперт”) или электропроводности (с использованием кондуктометра Эксперт-002 (ООО “Эконикс-эксперт”) раствора в камере, где в начале эксперимента находилась деионизованная вода. Перед каждым экспериментом мембрану переводили в протонную форму путем выдерживания в 10%-ном растворе HCl с последующей отмывкой от ионов  $\text{Cl}^-$  деионизованной водой. Величину диффузионной проницаемости ( $P$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$ ) определяли из уравнения:

$$P = \frac{V \cdot l}{S \cdot \Delta c} \cdot \frac{dc}{dt}, \quad (1)$$

где  $V$  — объем раствора в каждой камере,  $\text{см}^3$ ;  $l$  — толщина мембраны,  $\text{см}$ ;  $S$  — активная площадь мембраны,  $\text{см}^2$ ;  $\Delta c$  — градиент концентрации,  $\text{моль}/\text{см}^3$ ;  $t$  — время,  $\text{с}$ . Для каждой мембраны определяли диффузионную проницаемость в различной ориентации модифицированной стороны по отношению к диффундирующему раствору электролита (рис. 1).

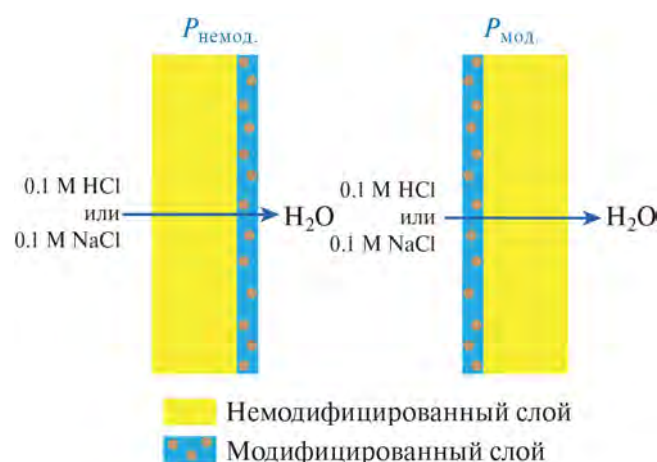
Коэффициент асимметрии ( $X$ , %) диффузионной проницаемости определяли из соотношения:

$$X = \frac{P_{\text{немод.}} - P_{\text{мод.}}}{P_{\text{мод.}}} \cdot 100. \quad (2)$$

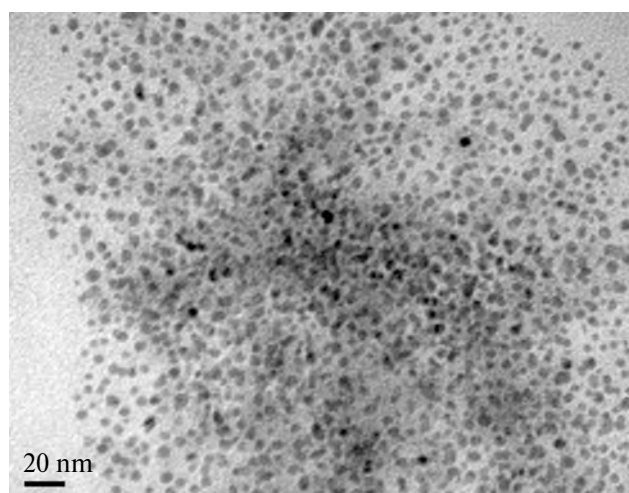
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность модификации мембран наночастицами допантов была подтверждена данными ПЭМ. Размер внедренных частиц варьируется в пределах 5–10 нм (рис. 2).

Присутствие слоя с небольшим (3 мас.%) содержанием наночастиц оксида кремния приводит к увеличению количества воды в мембране от 16.7 мас.% для исходной МФ-4СК до 18.2 мас.% для мембраны с модифицированным слоем МФ-4СК + 3 мас.%  $\text{SiO}_2$  (табл. 1). Внедрение более 3 мас.% гидратированного оксида кремния в модифицированный слой приводит к снижению количества воды в матрице мембраны до значений, меньших, чем для исходной МФ-4СК. В соответствии с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембран, при внедрении небольшого количества допанта увеличивается размер пор и сорбируется дополнительная вода, что приводит к росту влагосодержания [27]. Однако ввиду ограниченной эластичности стенок пор мембраны, увеличение количества и размера частиц допанта приводит к ограничению объема внутрипорового пространства и снижению влагосодержания образцов. Присутствие слоя, содержащего гидратированный оксид кремния с протоноакцепторными группами,



**Рис. 1.** Схема измерения диффузионной проницаемости гибридных мембран с градиентным распределением допанта в зависимости от ориентации по отношению к диффундирующему раствору.



**Рис. 2.** ПЭМ-микрофотография гибридной мембраны МФ-4СК. Состав модифицированного слоя: МФ-4СК + 3 мас.%  $\text{SiO}_2$  (5 мольн.% 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил-, R2). Концентрация модифицирующих групп рассчитана от концентрации  $\text{SiO}_2$  в модифицированном слое.

приводит к уменьшению влагосодержания мембран по сравнению с мембраной, содержащей слой с чистым  $\text{SiO}_2$  (табл. 1). При этом с увеличением степени модификации поверхности уменьшается влагосодержание образцов. Снижение влагосодержания происходит из-за взаимодействия функциональных сульфогрупп мембраны с протоноакцепторными группами на поверхности, в результате чего часть из них не участвует в сорбции воды.

Разница между влагосодержанием немодифицированной мембраны и гибридных мембран сравнительно невелика (не более 1.5 мас.%). При получении объемно модифицированных мембран аналогичными допантами наблюдаемый гибридный эффект является более выраженным, и увеличение влагосодержания при внедрении 3 мас.%  $\text{SiO}_2$  достигало 5 мас.% [25, 27]. Такое отличие определяется локализацией допанта лишь в 20% объема всего материала и меньшей его концентрацией в пересчете на объем.

Гибридные мембраны характеризуются более высокими значениями проводимости по сравнению с исходной МФ-4СК (рис. 3). Максимальной проводимостью среди материалов, содержащих гидратированный оксид кремния, обладают мембраны с 3 мас.% допанта в модифицированном слое (рис. 3а). Аналогичный ход зависимостей наблюдался и для объемно модифицированных мембран [27], хотя, как и в случае с влагосодержанием, их проводимость несколько выше, чем в случае мембран с неравномерным распределением допанта по толщине. Проводи-

**Таблица 1.** Влагосодержание гибридных мембран МФ-4СК с неоднородным распределением по толщине образца гидратированного оксида кремния с модифицированной поверхностью

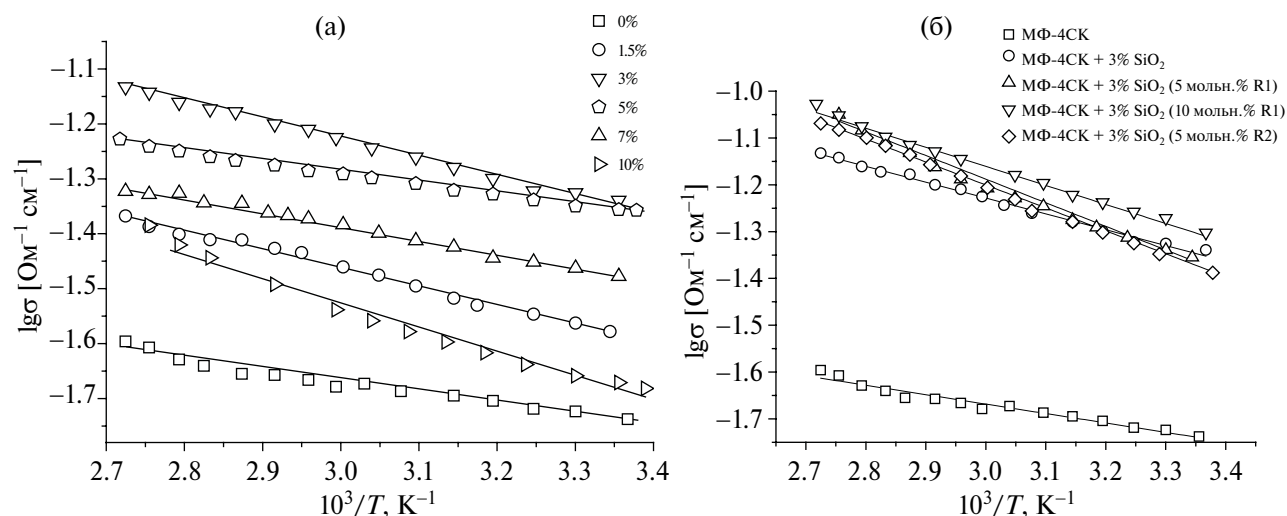
Состав модифицированного слоя (20% от всей толщины мембраны)	$W(\text{H}_2\text{O})$ , %
МФ-4СК	16.7
МФ-4СК + 1.5 мас.% $\text{SiO}_2$	17.9
МФ-4СК + 3 мас.% $\text{SiO}_2$	18.2
МФ-4СК + 7 мас.% $\text{SiO}_2$	15.1
МФ-4СК + 10 мас.% $\text{SiO}_2$	14.3
МФ-4СК + 3 мас.% $\text{SiO}_2$ (5 мольн.% R1)	16.5
МФ-4СК + 3 мас.% $\text{SiO}_2$ (10 мольн.% R1)	15.8
МФ-4СК + 3 мас.% $\text{SiO}_2$ (5 мольн.% R2)	16.0

мость гибридных мембран МФ-4СК, содержащих в модифицированном слое наночастицы гидратированного оксида кремния с модифицированной поверхностью с протоноакцепторными группами, практически не отличается от проводимости мембраны, допированной чистым  $\text{SiO}_2$  (рис. 3б). Небольшое отличие объясняется тем, что концентрация модифицирующей группы в пересчете на всю толщину мембраны очень мала. Следует отметить, что получение и исследование материалов с более высоким содержанием в модифицированном слое допанта (более 10 мас.%) и модифицирующих групп на его поверхности невозможно (более 10 мольн.% от количества  $\text{SiO}_2$ ) ввиду неудовлетворительных механических свойств таких материалов. Можно отметить более высокую энергию активации проводимости мембран с модифицированным слоем, содержащим оксид кремния с модифицированной поверхностью, по сравнению с мембраной с модифицированным слоем, содержащим чистый  $\text{SiO}_2$  (рис. 3б). Некоторое увеличение энергии активации проводимости можно объяснить уменьшением количества носителей заряда в результате взаимодействия части сульфогрупп мембраны с  $-\text{NH}_2$ -группами на поверхности допанта.

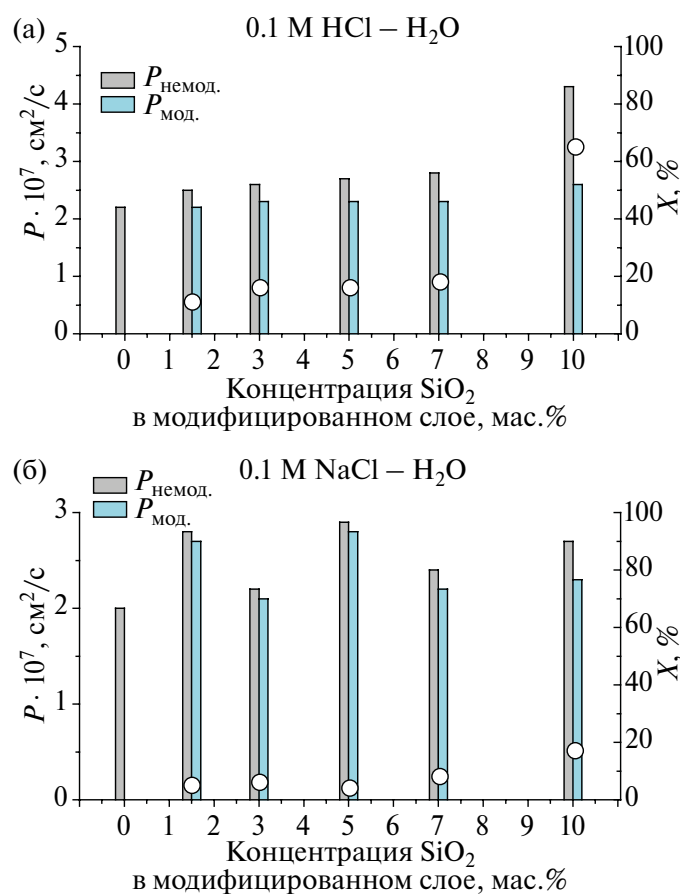
Внедрение гидратированного оксида кремния в модифицированный слой приводит к увеличению диффузионной проницаемости мембран в сравнении с немодифицированной МФ-4СК (рис. 4). Для мембран с неравномерным распределением оксида кремния по толщине характерна асимметрия диффузионной проницаемости от 5 до 65%, которая зависит от содержания оксида в модифицированном слое и состава раствора электролита. При переносе ионов с немодифицированной стороны мембраны ( $P_{\text{немод.}}$ ) диффузионная проницаемость выше. С увеличением количества оксида кремния в модифицированном слое возрастает коэффициент асимметрии.

При диффузионном переносе соляной кислоты через двухслойные мембраны коэффициент асимметрии выше, чем у хлорида натрия. Наибольший коэффициент асимметрии для раствора  $\text{HCl}$  составляет 65%, в то время как для раствора  $\text{NaCl}$  — лишь 17% (рис. 4).

Для исследования влияния функционализации поверхности гидратированного оксида кремния протоноакцепторными группами на свойства мембран была выбрана концентрация оксида кремния 3 мас.%, поскольку зависимость проводимости от концентрации допанта имеет максимум в этой точке (рис. 3). Содержание



**Рис. 3.** Зависимость протонной проводимости от температуры для мембран МФ-4СК с различным содержанием SiO<sub>2</sub> в модифицированном слое (а) и мембран, содержащих в модифицированном слое 3 мас.% SiO<sub>2</sub> с модифицированной поверхностью с группами 3-аминопропила- (R1) и 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила- (R2) (б). Состав модифицированного слоя приведен на рисунках. Изменения проведены в контакте с водой.



**Рис. 4.** Диффузионная проницаемость исследуемых мембран (столбцы) в 0.1 М растворах HCl (а) и NaCl (б) и коэффициент асимметрии диффузионной проницаемости (точки) для мембран с неравномерным распределением допанта по всей толщине мембраны. Содержание гидратированного оксида кремния в модифицированном слое (мас.%) приведено на рисунке.

в модифицированном слое мембраны гидратированного оксида кремния с протоноакцепторными группами на поверхности влияет как на величину диффузионной проницаемости, так и на отношение значений диффузионной проницаемости в зависимости от ориентации мембраны (табл. 2). При использовании 3-аминопропила- (R1) в качестве модификатора наблюдается асимметрия в обратном направлении, и при небольшой концентрации модифицирующих групп (5 мольн.% от  $\text{SiO}_2$ ) диффузионная проницаемость выше при диффузии с модифицированной стороны ( $P_{\text{мод.}}$ ). В то же время, при использовании в качестве модифицирующей группы объемного заместителя 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила- (R2) наблюдаются те же тенденции, что и для мембраны, содержащей в модифицированном слое чистый оксид кремния: значения коэффициента асимметрии практически не изменяются по сравнению с мембраной, содержащей 3 мас.%  $\text{SiO}_2$  в модифицированном слое, хотя значения диффузионной проницаемости для этих двух мембран отличаются. При этом более высокие величины коэффициента асимметрии получены при диффузии раствора соляной кислоты. Можно предположить, что такое изменение свойств связано с более высокой протоноакцепторной способностью amino-группы, входящей в состав группы 3-аминопропила- (R1), а также ее доступностью по сравнению с группами 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила- (R2).

*Эффект асимметрии ионного переноса  
в мембранах с неравномерным распределением  
допанта по толщине*

Обсуждение эффекта асимметрии и диффузионного переноса растворов электролитов

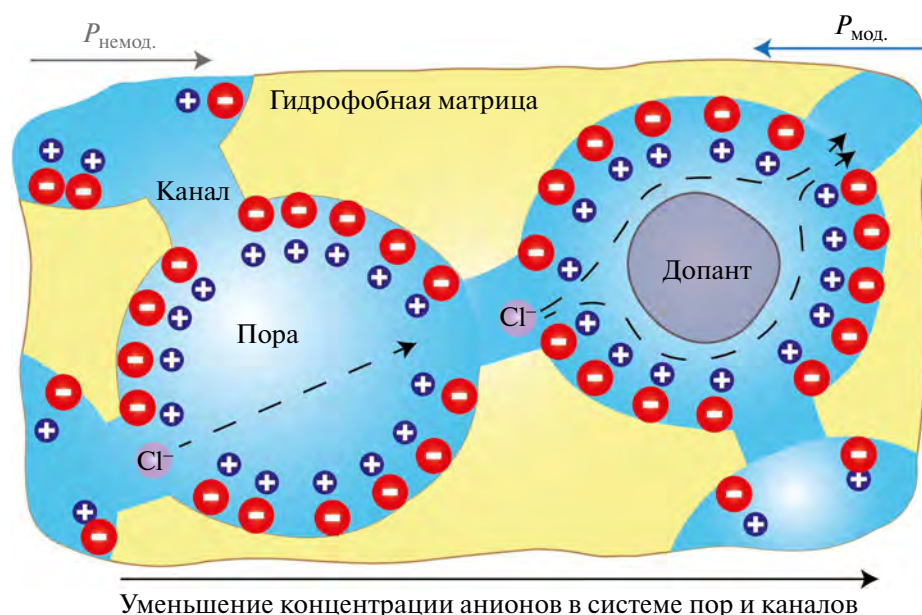
в ионообменных мембранах будет основано на привлечении представлений о микроструктуре (строении системы пор и узких каналов, соединяющих их) перфторированных сульфосодержащих мембран. Микроструктура подобных мембран подробно описана в ряде работ [22]. Схематично изображение системы пор и каналов мембран МФ-4СК представлено на рис. 5. Градиент концентрации ионов является движущей силой переноса раствора электролита через ионообменную мембрану. Коэффициент диффузии противоионов на несколько порядков выше, чем коионов [28]. В силу условия электронейтральности, при диффузии раствора электролита через ионообменную мембрану происходит перенос как противоионов, так и коионов. При этом величина диффузионной проницаемости определяется более медленной диффузией коионов. Стенки пор мембраны содержат фиксированные функциональные сульфогруппы. Вблизи них располагается основная часть противоионов. Сульфогруппы с противоинами образуют тонкий дебаевский слой. Перенос противоионов происходит преимущественно в пределах этого слоя [28, 29]. Напротив, подвижные коионы вытесняются из этих участков, и их основная концентрация локализована в середине поры, содержащей электронейтральный раствор. При этом наиболее медленно ионы переносятся через узкие участки – поры.

В модифицированных мембранах гидратированные оксиды находятся внутри гидрофильных пор (рис. 5). Частица допанта занимает часть объема внутрипорового пространства, где в немодифицированной мембране локализуется электронейтральный раствор, что должно приводить к вытеснению части его объема [30]. Согласно модели ограниченной эластичности пор, вне-

**Таблица 2.** Диффузионная проницаемость  $\text{NaCl}$  и  $\text{HCl}$  ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) мембран МФ-4СК с неоднородным распределением по толщине образца гидратированного оксида кремния с модифицированной поверхностью и коэффициенты асимметрии ионного переноса ( $X$ , %)

Состав модифицированного слоя	0.1 М $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$			0.1 М $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$		
	$P_{\text{немод.}}$	$P_{\text{мод.}}$	$X$ , %	$P_{\text{немод.}}$	$P_{\text{мод.}}$	$X$ , %
МФ-4СК	$2.16 \cdot 10^{-7}$		—	$2.06 \cdot 10^{-7}$		—
МФ-4СК + 3% $\text{SiO}_2$	$2.6 \cdot 10^{-7}$	$2.3 \cdot 10^{-7}$	17	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	6
МФ-4СК + 3% $\text{SiO}_2$ (5 мольн.% R1)	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$	—14	$3.3 \cdot 10^{-7}$	$3.4 \cdot 10^{-7}$	—3
МФ-4СК + 3% $\text{SiO}_2$ (10 мольн.% R1)	$3.3 \cdot 10^{-7}$	$3.3 \cdot 10^{-7}$	0	$3.4 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$	—3
МФ-4СК + 3% $\text{SiO}_2$ (5 мольн.% R2)	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	19	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	10





**Рис. 5.** Схематичное изображение системы пор и каналов в мембране с немодифицированной (левая часть рисунка) и модифицированной (правая часть рисунка) стороны.

дрение допанта приводит к увеличению диаметра пор и расширению каналов между ними [27]. Добавление небольшого количества гидратированного оксида кремния приводит к расширению пор и увеличению скорости переноса противоионов. Это подтверждается увеличением протонной проводимости мембран с небольшим содержанием гидратированного оксида кремния в модифицированном слое. Увеличение концентрации оксида приводит к росту размера частиц. Поскольку пора мембраны перестает расти при достижении некоторого предельного размера, образуются участки между поверхностью частицы и стенкой поры, ограничивающие проводимость. Необходимо отметить, что присутствие частиц допанта практически не влияет на дебаевский слой, в котором происходит перемещение основной части противоионов, однако приводит к вытеснению значительной части “свободного” раствора и содержащихся в нем коионов. Таким образом, при диффузионном переносе через мембраны с неоднородным распределением допанта по толщине внутри образца возникает градиент концентрации коионов, направленный от модифицированного слоя к немодифицированному. По этой причине диффузионная проницаемость выше при диффузии электролита с немодифицированной стороны.

В случае мембран с неоднородным распределением допанта по толщине на границе между

модифицированным и немодифицированным слоями формируются поры разного размера. Это аналогично формированию пор в форме усеченного конуса в трековых мембранах [14]. При этом основание таких пор, соответствующее большему объему свободного пространства, находится со стороны немодифицированного слоя МФ-4СК, а сечение — со стороны модифицированного слоя. Скорость переноса ионов будет выше при переносе со стороны основания конуса, то есть со стороны немодифицированной МФ-4СК. Согласно полученным данным, в мембранах с неоднородным распределением гидратированного оксида кремния  $P_{\text{немод.}} > P_{\text{мод.}}$ . При этом на значение коэффициента асимметрии влияет концентрация допанта в модифицированном слое. При увеличении концентрации гидратированного оксида кремния в модифицированном слое возникают участки, ограничивающие перенос ионов.

Таким образом, значения коэффициентов асимметрии в полученных мембранах с неравномерным распределением по толщине гидратированного оксида кремния в мембранах МФ-4СК определяются двумя основными факторами: градиентом концентрации подвижных ионов на границе слоев, а также возможностью формирования асимметричных пор между модифицированной и немодифицированной частью за счет влияния допанта на микроструктуру мембран.



Существенное отличие коэффициентов асимметрии растворов NaCl и HCl также может быть связано с градиентом концентрации коионов по толщине образца. Поверхность оксида кремния, проявляющего свойства слабой кислоты, может сорбировать некоторое количество протонов, что приводит к увеличению градиента концентрации противоионов при переходе от немодифицированного к модифицированному слою в растворах HCl по сравнению с NaCl. Это позволяет достичь более высоких коэффициентов асимметрии в растворах кислоты.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано наличие асимметрии ионного переноса в мембранах МФ-4СК с неравномерным распределением по толщине оксида кремния, в том числе с функционализированной поверхностью, в зависимости от ориентации мембраны по отношению к раствору электролита на основании исследования скорости диффузионной проницаемости электролита в воду. Варьировалась концентрация гидратированного оксида кремния в модифицированном слое (от 0 до 10 мас.%). Показано, что с увеличением содержания SiO<sub>2</sub> в модифицированном слое возрастает диффузионная проницаемость и коэффициент асимметрии. Коэффициент асимметрии диффузионной проницаемости достигает 65% для 0.1 М HCl и 17% для 0.1 М NaCl в мембране с модифицированным слоем, содержащим 10 мас.% SiO<sub>2</sub>. Предложено объяснение причин возникновения асимметрии ионного переноса в мембранах с неравномерным содержанием допанта по толщине. Одной из причин является возникновение градиента концентрации подвижных ионов в мембранах с неравномерным распределением допанта по толщине. Кроме того, присутствие допанта приводит к изменению размера пор и каналов, в результате чего на границе двух немодифицированного и модифицированного слоев формируются участки с порами особой формы, способствующие изменению скорости ионного транспорта в зависимости от ориентации мембраны к диффундирующему раствору.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang S., Sun H., Wang H., Ladewig B.P., Yao Z. A comprehensive review on the synthesis and applications of ion exchange membranes // *Chemosphere*. 2021. V. 282. 130817. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130817>
2. Strathmann H., Grabowski A., Eigenberger G. Ion-exchange membranes in the chemical process industry // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 10364–10379. <https://doi.org/10.1021/ie4002102>
3. Ran J., Wu L., He Y., Yang Z., Wang Y., Jiang C., Ge L., Bakangura E., Xu T. Ion exchange membranes: New developments and applications // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 522. P. 267–291. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2016.09.033>
4. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // *Успехи химии*. 2021. № 90. С. 627–643.
5. Bakangura E., Wu L., Ge L., Yang Z., Xu T. Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives // *Prog. Polym. Sci.* 2016. V. 57. P. 103–152. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2015.11.004>
6. Safronova E.Y., Lysova A.A., Voropaeva D.Y., Yaroslavtsev A.B. Approaches to the Modification of Perfluorosulfonic Acid Membranes // *Membranes (Basel)*. 2023. V. 13. <https://doi.org/10.3390/membranes13080721>
7. Zakaria Z., Shaari N., Kamarudin S.K., Bahru R., Musa M.T. A review of progressive advanced polymer nanohybrid membrane in fuel cell application // *Int. J. Energy Res.* 2020. V. 44. P. 8255–8295. <https://doi.org/10.1002/ER.5516>
8. Prykhodko Y., Fatyeyeva K., Hespel L., Marais S. Progress in hybrid composite Nafion®-based membranes for proton exchange fuel cell application // *Chem. Eng. J.* 2020. 127329. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127329>
9. Wong C.Y., Wong W.Y., Ramya K., Khalid M., Loh K.S., Daud W.R.W., Lim K.L., Walvekar R., Kadhum A.A.H. Additives in proton exchange membranes for low- and high-temperature fuel cell applications: A review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 6116–6135. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.01.084>
10. Kim D.J., Jo M.J., Nam S.Y. A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 21. P. 36–52. <https://doi.org/10.1016/J.IJEC.2014.04.030>
11. Makhsos A., Kandidayeni M., Pollet B.G., Boulon L. A perspective on increasing the efficiency of proton exchange membrane water electrolyzers – a review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.048>

12. Ачох А.Р., Бондарев Д.А., Мельников С.С., Заболоцкий В.И. Избирательная проницаемость гомогенной бислойной мембраны МФ-4СК с селективным слоем из катионного полиэлектролита в смешанном растворе хлорида кальция и хлорида натрия // Мембраны и мембранные технологии. 2024. № 14. С. 358–367.  
<https://doi.org/10.31857/S2218117224050026>
13. Siwy Z., Kosińska I.D., Fuliński A., Martin C.R. Asymmetric diffusion through synthetic nanopores // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. 048102.  
<https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.94.048102/FIGURES/4/THUMBNAI>
14. Apel P.Y., Korchev Y.E., Siwy Z., Spohr R., Yoshida M. Diode-like single-ion track membrane prepared by electro-stopping // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2001. V. 184. 337–346.  
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00722-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00722-4)
15. Fan H., Xu Y., Zhao F., Chen Q.B., Wang D., Wang J. A novel porous asymmetric cation exchange membrane with thin selective layer for efficient electrodialysis desalination // Chem. Eng. J. 2023. V. 472. 144856.  
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.144856>
16. Лысова А.А., Стенина И.А., Горбунова Ю.Г., Кононенко Н.А., Ярославцев А.Б. Композиционные системы полианилин/МФ-4СК с модифицированным поверхностным слоем // Электрохимия. 2011. № 47. С. 618–624.
17. Loza N., Falina I.V., Kutenko N., Shkirskaya S., Loza J., Kononenko N. Bilayer Heterogeneous Cation Exchange Membrane with Polyaniline Modified Homogeneous Layer: Preparation and Electrotransport Properties // Membranes (Basel). 2023. V. 13. P. 829.  
<https://doi.org/10.3390/membranes13100829>
18. Сафронова Е.Ю., Прихно И.А., Пурсели Ж., Ярославцев А.Б. Асимметрия ионного транспорта в гибридных мембранах МФ-4СК с градиентным распределением гидратированного оксида циркония // Мембраны и мембранные технологии. 2013. № 3. С. 308–313.
19. Филиппов А.Н., Кононенко Н.А., Фалина И.В., Тицкая Е.В., Петрова Д.А. Электродиффузионные характеристики бислойных мембран, модифицированных галлузитом // Коллоидный журнал. 2020. № 82. С. 106–118.  
<https://doi.org/10.31857/S002329122001005X>
20. Filippov A.N., Kononenko N.A., Loza N.V., Kopitsyn D.S., Petrova D.A. Modelling of transport properties of perfluorinated one- and bilayer membranes modified by polyaniline decorated clay nanotubes // Electrochim. Acta. 2021. V. 389. 138768.  
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2021.138768>
21. Filippov A.N. Asymmetry of current-voltage characteristics of ion-exchange membranes: Model of charge density of fixed groups linear by membrane thickness // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 257–269.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193517030053/METRICS>
22. Kusoglu A., Weber A.Z. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 987–1104.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>
23. Lim J.H., Hou J., Kim W.Y., Wi S., Lee C.H. The relationship between chemical structure of perfluorinated sulfonic acid ionomers and their membrane properties for PEMEC application // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 49. P. 794–804.  
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.09.131>
24. Сафронова Е.Ю., Ильин А.Б., Лысова А.А., Ярославцев А.Б. Влияние модификации поверхности углеродсодержащими фрагментами на размер, свойства и морфологию частиц оксида кремния // Неорганические материалы. 2012. № 48. С. 437–442.
25. Mikheev A.G., Safronova E.Y., Yurkov G.Y., Yaroslavltssev A.B. Hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated sulfo cation-exchange membranes and silica with proton-acceptor properties // Mendelev Commun. 2013. V. 23.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.03.002>
26. Kononenko N.A., Shkirskaya S.A., Rybalko M.V., Zotova D.A. The Influence of Inert Fluoropolymer on Equilibrium and Dynamic Hydration Characteristics of MF-4SC Membrane // Colloid J. 2023. V. 85. P. 908–916.  
<https://doi.org/10.1134/S1061933X23600732/FIGURES/7>
27. Novikova S.A., Safronova E.Y., Lysova A.A., Yaroslavltssev A.B. Influence of incorporated nanoparticles on the ionic conductivity of MF-4SC membrane // Mendelev Commun. 2010. V. 20.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.05.011>
28. Stenina I.A., Yaroslavltssev A.B. Ionic Mobility in Ion-Exchange Membranes // Membranes (Basel). 2021. V. 11. P. 198.  
<https://doi.org/10.3390/membranes11030198>
29. Larchet C., Nouri S., Auclair B., Dammak L., Nikonenko V. Application of chronopotentiometry to determine the thickness of diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane under natural convection // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 45–61.  
<https://doi.org/10.1016/J.CIS.2008.01.007>
30. Porozhnyy M.V., Shkirskaya S.A., Butylskii D.Y., Dotenko V.V., Safronova E.Y., Yaroslavltssev A.B., Deabate S., Huguet P., Nikonenko V.V. Physicochemical and electrochemical characterization of Nafion®-type membranes with embedded silica nanoparticles: Effect of functionalization // Electrochim. Acta. 2021. V. 370.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137689>

## **Ion Transport Asymmetry in Hybrid Membranes MF-4SK with Gradient Distribution of Hydrated Silicon Oxide, Including Modified Surface**

**E. Yu. Safronova<sup>1, \*</sup>, Yu. A. Karavanova<sup>1</sup>, I. A. Stenina<sup>1</sup>, D. Yu. Voropaeva<sup>1</sup>,  
D. V. Safronov<sup>1</sup>, A. A. Lysova<sup>1</sup>, V. A. Krutko<sup>1</sup>, A. D. Manin<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninsky Prospekt, 31, Moscow, 119991, Russia*

*\*e-mail: safronova@igic.ras.ru*

The paper presents the results of investigation of properties of hybrid materials based on homogeneous membrane MF-4SC with gradient distribution of dopant along the thickness. Hydrated silicon oxide nanoparticles, including those with a functionalized surface containing proton acceptor groups, were used as dopant. The presence of asymmetry of diffusion permeability of HCl and NaCl solutions of the studied membranes was revealed. It is shown that the diffusion permeability depends on the orientation of the membrane with respect to the electrolyte solution and the asymmetry reaches 65%. Depending on the surface properties of the introduced silicon oxide (on the nature and size of grafted groups) the direction of preferential ion transport changes. The causes of the diffusion permeability asymmetry and factors determining its direction are described.

**Keywords:** hybrid membranes, ion transport, ion transport asymmetry, diffusion permeability