

Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах

А.Б.Ярославцев, В.В.Никоненко, В.И.Заболоцкий

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)954–1279*

*Кубанский государственный университет
350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149, факс (861)269–9501*

Рассмотрены современные представления о транспорте вещества в твердых телах. Приведены основные сведения о строении органических и неорганических ионообменных материалов и о процессах дефектообразования в них. Описаны основные методы изучения ионного переноса. Обобщены результаты исследований процессов переноса в мембранных системах, протекающих под действием различных движущих сил, включая градиенты концентрации, электрического и электрохимического потенциала.
Библиография — 530 ссылок.

Оглавление

I. Введение	438
II. Строение мембранных и ионообменных материалов	439
III. Диффузия ионов в твердом теле	443
IV. Уравнения переноса	449
V. Лимитирующие стадии переноса и диффузионные слои	456
VI. Методы исследования ионного транспорта в мембранах	460
VII. Заключение	463

I. Введение

Транспорт вещества в твердых телах и на их поверхностях играет важную роль при разделении и очистке жидкостей (включая водоподготовку),^{1–5} в работе топливных элементов,⁶ в каталитических реакциях,⁴ в многочисленных твердофазных,^{7–9} сорбционных^{4,10} и многих других процессах. Поэтому проблема описания кинетики ионного и молекулярного переноса привлекает внимание исследователей. Однако несмотря на очевидную важность и актуальность этой проблемы, достаточно общего подхода к ее решению до настоящего времени не существует. Для каждого конкретного случая используют свои соотношения и методы, свою терминологию. Как следствие этого исследователи, занимающиеся проблемой транспорта вещества в какой-либо области знаний, зачастую мало знакомы с работами коллег в смежных областях. Узкая специализация определяется и

чрезвычайной сложностью явлений, сопровождающих ионный и молекулярный транспорт, например таких, как сорбция и десорбция веществ, дефектообразование внутри и на поверхности материалов с ионообменными свойствами (ионообменников), протекание химических реакций; размерность системы и наличие альтернативных путей переноса также могут влиять на транспорт вещества.^{11,12} Поэтому нередко кинетические соотношения, успешно применяемые для описания ионного транспорта в некоторой системе, могут оказаться неприемлемыми для ее близких аналогов. Тем не менее это не исключает общности процессов переноса, протекающих в различных по природе твердых системах. Следовательно, необходима разработка общих подходов для описания химической кинетики ионного переноса. Над решением этой задачи работают многие исследователи, которые широко используют новейшую экспериментальную технику, современные теоретические построения и различного рода методы численного анализа.

Цель данной работы — обобщение закономерностей процессов переноса в различных по природе ионообменных и мембранных материалах, а также описание основных методов исследования ионного переноса в этих системах. При изложении материала авторы старались избежать сложных математических выкладок. Основное внимание уделено рассмотрению сравнительно простых подходов, соотношений, трактовке полученных с их помощью результатов, а также описанию закономерностей транспортных процессов в органических высокомолекулярных и неорганических материалах, включая системы, проявляющие ионообменные свойства и ионную проводимость.

А.Б.Ярославцев. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИОНХ РАН. Телефон: (095)978–8527, e-mail: yaroslav@rfbr.ru

В.В.Никоненко. Доктор химических наук, заведующий лабораторией электромембранных явлений КубГУ. E-mail: nikon@chem.kubsu.ru

В.И.Заболоцкий. Доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии того же университета.

Область научных интересов авторов: ионный транспорт в твердом теле, химическая кинетика.

Дата поступления 21 ноября 2002 г.

II. Строение мембранных и ионообменных материалов

1. Строение органических ионообменных материалов

Ионообменные и мембранные материалы на основе органических соединений в настоящее время используют гораздо чаще, чем аналогичные материалы на основе неорганических веществ. Поэтому большинство современных моделей переноса и строения ионообменных материалов разработано именно для систем на основе органических соединений. В связи с этим целесообразно вначале рассмотреть строение материалов на полимерной основе. Разные по природе ионообменные материалы, включая так называемые гомогенные мембраны и гелевые ионообменники, являются неоднородными.^{1, 11–13} Существуют различные формы неоднородности: структурная, химическая и физическая, которые могут проявляться как на макро-, так и на микроскопическом уровнях. В одних случаях неоднородность специально формируется в процессе синтеза (макропористые ионообменники, грануляты, гетерогенные мембраны), в других — возникает самопроизвольно. Неоднородность материала существенно влияет на механизм переноса и многие физико-химические свойства ионообменников, а также на эксплуатационные характеристики мембранных систем.

Ионообменник, находящийся в равновесии с атмосферой, называют сухим (воздушно-сухим). Но даже в этих условиях в нем присутствует некоторое количество воды, например, для сульфокатионита — ~2 молекулы H_2O на одну ионогенную группу, а для перфторуглеродных мембран — 3 мас.% или ~2–3% от возможного максимального количества сорбированной воды.^{13, 14} Строение сухого ионообменника определяется условиями синтеза полимера и перестройкой его структуры, обусловленной наличием ионогенных групп.

При синтезе ионообменников методами полимеризации и поликонденсации сначала образуются мелкие зародыши с большим числом поперечных связей. Зародыши затем срастаются, образуя островную структуру;¹¹ при этом возможно переплетение полимерных цепей.¹² В результате в полимере появляется большое число разнообразных по природе и по размерам дефектов, придающих его структуре различные уровни гетерогенности: от микрон неоднородностей (отдельных групп атомов и молекул) до макрон неоднородностей (макропор, агрегатов частиц с размерами 100 нм и более).

Начиная с середины 1950-х годов выполнено множество исследований, в которых наличие пор и других деталей гетерогенной структуры полимерной матрицы зафиксировано как с помощью прямых наблюдений (методами электронной и электронно-растровой микроскопии,¹² малоуглового рентгеновского рассеяния,^{13–16} мёссбауэровской спектроскопии,^{13, 17, 18} ЯМР^{19–22} и др.^{13, 20, 21, 23–28}), так и с помощью косвенных измерений (методами ртутной порометрии,²⁹ эталонной порометрии,^{30–32} дифференциальной сканирующей калориметрии^{33, 34} и пр.^{1, 34–37}).

Одна из первых попыток анализа влияния заряженных ионов на структуру иономера была предпринята Эйзенбергом.³⁸ В качестве основной структурной единицы он выбрал ионную пару (ионогенную группу, представляющую собой частично или полностью дегидратированную пару фиксированный ион–противоion) и показал, что в результате диполь-дипольного взаимодействия ионные пары объединяются в так называемые мультиплеты, не содержащие полимерных включений. Вследствие стерических препятствий число ионных пар в мультиплете невелико: не более 6–8 по оценке Вейсса с соавт.³⁹ и 2 по оценке Дрейфюса.⁴⁰ Под действием диполь-дипольного притяжения мультиплеты могут объединиться в более крупные структурные

образования (кластеры). Однако такая трансформация приводит к существенной деформации упругой полимерной матрицы. Возможность трансформации зависит от ряда факторов, например от эластичности и степени сшитости полимерных цепей, концентрации ионогенных групп и др. Пономарев и Ионова⁴¹ рассмотрели изменения энергии упругой деформации, гидрофобного взаимодействия полимерных цепей и кулоновского взаимодействия при объединении ионогенных групп в кластеры и показали, что этот процесс энергетически выгоден, если концентрация ионогенных групп не слишком мала, а полимерный каркас достаточно эластичен. Вновь образованный кластер выполняет роль дополнительной сшивки и делает матрицу полимера более жесткой.

В работе⁴⁰ рассмотрена простая модель, с помощью которой можно оценить структуру и размеры сухих кластеров, а также установить их расположение в мембране (рис. 1). В соответствии с этой моделью предполагается идеальная гибкость полимерных цепей. Единственным фактором, сдерживающим рост плотности скопления ионогенных групп, являются размеры самих полимерных цепей. В случае перфторуглеродных мембран радиус сухого ионного кластера составляет 1–2 нм.⁴⁰ Это значение согласуется с результатами экспериментов по малоугловому рентгеновскому рассеянию.¹⁵

При гидратации ионообменников происходит существенная перестройка их структуры. Следствием гидратации ионов и гидрофильных участков полимерной матрицы является набухание ионообменника. При этом подвижность полимерных цепей возрастает, что, наряду с образованием разветвленных водородных связей, облегчает дополнительное агрегирование и приводит к формированию кластеров и других элементов структуры, строение и состав которых более или менее однородны. В силу этого в работах, посвященных мембранным системам, такие структурные образования называют «фазами». Несмотря на то, что данный термин не вполне строгий, мы будем использовать его при дальнейшем изложении. Одной из таких фаз является гидрофильная «гелевая» фаза, представляющая собой систему микропор, образованных достаточно близко расположенными друг от друга фиксированными и подвижными ионами и гидрофильными участками полимерных цепей. Другая — гидрофобная — фаза формируется из скопления гидрофобных полимерных цепей и их пучков, а также из участков инертного связующего вещества (например, полиэтилена), которое вводят для повышения механической прочности мембраны. Электронейтральный раствор, заполняющий

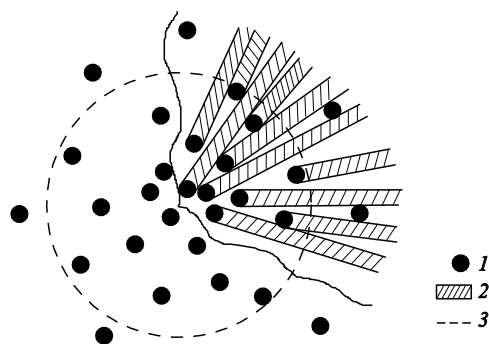


Рис. 1. Схема строения сухого кластера в ионообменной мембране с эластичными гидрофобными полимерными цепями.⁴⁰ 1 — мультиплеты; 2 — сегменты или пучки полимерных цепей, 3 — примерные границы кластера.

при набухании пустоты, мезо- и макропоры, можно рассматривать как третью фазу.

В случае перфторуглеродных сульфокатионитовых мембран интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей на кластерах возрастает почти на порядок при переводе мембраны из сухого состояния в набухшее с содержанием воды 20 мас.%.¹³ Расстояние между кластерами увеличивается при этом от 2–3 до 4–5 нм.^{13, 15, 42–44} Аналогичные результаты получены¹⁶ для полифосфазеновых мембран, перспективных для использования в топливных элементах.⁴⁵ При проникновении воды внутрь кластера его объем увеличивается, что вызывает деформацию упругой матрицы. Гидрофобные сегменты полимерных цепей при этом могут покинуть объем кластера и сформировать гидрофобную фазу. Равновесие достигается при равенстве энергии, освобождающейся при гидратации ионов, и энергии, необходимой для упругой деформации матрицы.^{42–44, 46} В результате гидратированный кластер приобретает вид вывернутой наизнанку мицеллы.

В соответствии с кластерно-канальной моделью Гирке с соавт.⁴² предполагается, что кластер имеет сферическую форму. Фиксированные ионы расположены по его периферии, что обеспечивает минимум поверхностной энергии и исключает контакт полимера с водой. Протоионы нейтрализуют заряд фиксированных ионов, образуя вместе с ними двойной электрический слой (рис. 2). Внутренний объем кластера заполнен водным раствором электролита. Для упрощения Хсу и Гирке⁴² предположили, что в зависимости от энергетического состояния существуют два типа воды — «внутренняя» и «поверхностная». Последняя заполняет первый и второй внешние слои кластера и входит в состав гидратных оболочек фиксированных ионов и протоионов.

Диаметр кластера нетрудно оценить, зная количество воды, адсорбируемой мембраной. Если считать, что кластеры распределены в узлах кубической решетки, то при расстоянии между ними 5 нм число кластеров в одном кубическом сантиметре мембраны составит $8 \cdot 10^{18}$, а число молекул воды, приходящихся на один кластер (при содержании воды 15 об. %), — $\sim 10^3$. Число фиксированных ионов в кластере при емкости мембраны $1 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$ близко к 70. Диаметр кластера равен $\sim 4 \text{ нм}$.⁴² Его размер увеличивается с повышением обменной емкости мембраны и с уменьшением степени сшивки полимерной матрицы.^{15, 16}

В рамках этого подхода можно рассмотреть и каналы, соединяющие соседние кластеры (см. рис. 2). Показано,⁴² что такие каналы термодинамически устойчивы, однако изменение свободной энергии системы при их образовании мало ($-11 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-3}$), поэтому каналы непрерывно образуются и исчезают; по образному выражению Тимашева,¹³ они являются «мерцающими». Расчетное значение диаметра канала ($1.4 \pm 0.2 \text{ нм}$) соответствует экспериментальным данным ($1.2–1.3 \text{ нм}$).⁴⁶

С ростом концентрации фиксированных ионов и влагосодержания мембраны диаметр кластеров увеличивается, а

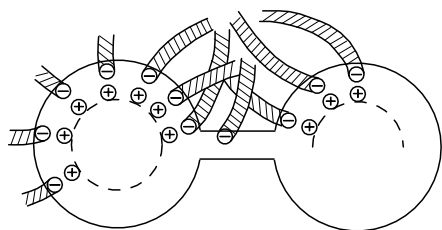


Рис. 2. Схема строения набухшей перфторированной мембраны согласно кластерно-канальной модели Гирке.⁴²

расстояние между ними уменьшается. При этом проявляется сильная тенденция к «коллапсу» системы гидратированных кластеров в систему сквозных пор-каналов.⁴⁰ Часть кластеров «сливается» вместе, межкластерные каналы укорачиваются и увеличиваются в диаметре, а структура мембраны становится менее регулярной. Транспортные свойства сильно гидратированных перфторуглеродных мембран со сравнительно высокой концентрацией фиксированных ионогенных групп близки к свойствам «гелевых» углеводородных мембран, а при низком содержании воды между свойствами этих двух типов мембран имеются существенные различия (например, в характере зависимости удельной электропроводности и диффузионной проницаемости от концентрации электролита и др.⁴⁷).

Кластерно-канальная модель Гирке была в дальнейшем подвергнута критике,^{13, 48, 49} поскольку с ее помощью нельзя было объяснить новые результаты, полученные методами рентгеновского рассеяния, мессбауэровской спектроскопии и др. Для их интерпретации была предложена канальная модель структуры аморфной части перфторуглеродной мембраны.¹³ В соответствии с этой моделью предполагается наличие гребнеобразной периодической слоевой системы проводящих пор (каналов), расстояние между стенками которых 3–4 нм. В развитие данной модели Товбин, Васюткин и Дьяконов^{48, 49} разработали трехмерную структурную модель перфторированной мембраны, согласно которой имеется два вида пор: щелевидные и цилиндрические. Более крупные щелевидные поры с расстоянием между стенками 3–5 нм образованы плотноупакованными цепями полимера. Размеры таких пор составляют 10–17 нм в длину и 5–10 нм в ширину. Регулярная упаковка цепей, образующих «стенки» щелевидных пор, периодически нарушается переходными областями, которые характеризуются изгибами и переплетениями цепей. Такие переходные области можно представить как наборы цилиндрических пор, образованных фрагментами изгибающихся цепей полимера; характерный диаметр и длина пор составляют 1.5 и 2.5 нм соответственно. Роль этих пор аналогична роли межкластерных каналов в модели Гирке. Характерные размеры структурных элементов в моделях Гирке и Товбина–Васюткина хорошо согласуются, а различие между ними фактически сводится к разной интерпретации формы кластеров и каналов.

К настоящему времени выполнено большое число экспериментов, по результатам которых можно достаточно определенно судить о структуре набухших мембран на углеводородной основе. Одной из первых работ в этой области является исследование Гнусина,⁵⁰ в котором неравномерное распределение концентрации ионогенных групп было изучено методом рентгеноструктурного микроанализа. Результаты, аналогичные данным этой работы, были получены спектроскопическими методами,^{13, 17, 22, 51, 52} методом контактной эталонной порометрии,^{30–32} а также другими методами.^{34–37} На рис. 3 представлены данные, полученные для катионообменной гетерогенной мембраны МК-40 методами контактной эталонной порометрии^{31, 53} и ртутной порометрии.³⁴ Кривая распределения пор по радиусам имеет два максимума, соответствующих двум типам пор: микро- и мезопорам с радиусом $\sim 10 \text{ нм}$ и макропорам с радиусом порядка 1000 нм. Поры первого типа локализованы в частицах катионообменной смолы КУ-2, использованной для изготовления мембраны, а поры второго типа представляют собой промежутки между частицами смолы и связующего вещества (полиэтилена).

По мнению Вольфовича с соавт.³¹ микро- (с радиусом 1–2 нм) и мезопоры (с радиусом 2–10 нм) в структуре углеводородных мембран сформированы промежутками между отдельными полимерными цепями и их пучками. Объем макропор (с радиусом $> 10 \text{ нм}$) представляет собой

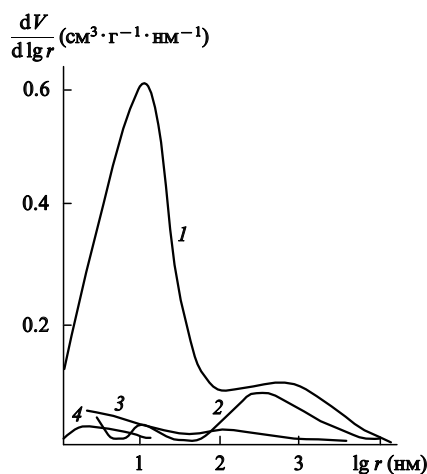


Рис. 3. Кривые распределения пор по радиусам для мембраны МК-40, полученные методами контактной эталонной порометрии (1),⁵³ ртутной порометрии (2),³¹ (3)³⁴ и сорбции (4).³⁴
 V — суммарный объем пор радиуса r .

пространство между крупными пучками этих цепей, а также между этими пучками и частицами связующего полиэтилена. Крупные поры гофрированы, их относительная доля может служить мерой неоднородности ионообменников. Однако суммарный объем крупных пор существенно (иногда на порядок³¹) меньше, чем мелких, определяющих ионообменные и сорбционные свойства ионообменника. Так, в гомогенной мембране МА-100 более 80% пор имеют радиус < 10 нм, а наибольшую часть объема составляют поры с радиусом 4.5 нм.³¹

2. Строение неорганических ионообменных материалов

Основным отличием неорганических систем от рассмотренных выше полимерных является более высокая степень упорядоченности их структуры. При замещении одного типа ионов на другой основной каркас решетки, как правило, сохраняется. В структуре ионообменных материалов с жестким трехмерным каркасом в основном сохраняется тип координационных полиэдров, характерный для определенного сорта ионов. Среди неорганических ионообменных веществ преобладают материалы с катионообменными или бифункциональными свойствами. Последние представлены в основном гидратированными оксидами поливалентных элементов.

Среди неорганических ионообменных материалов можно выделить такие классы соединений, как сложные и гидратированные оксиды, а также соли поливалентных металлов. Подробное описание каждого из классов можно найти в работах^{2, 54, 55}. В данном разделе мы рассмотрим строение некоторых наиболее распространенных неорганических ионообменников. В дальнейшем для более системного изложения ионообменники удобно разделить на наноматериалы, материалы со слоистой и трехмерной структурой.

В последние годы исследования наноматериалов получили мощный импульс для развития. Это во многом связано с их специфическими свойствами^{56–60} и с успехами в синтезе, исследовании и применении фуллеренов.^{61–64} Геометрия частиц малого размера во многом определяется требованием минимума энергии поверхностного натяжения. Поэтому наиболее типичной для них оказывается форма, близкая к сферической. Развитая поверхность наночастиц (НЧ) содержит множество нескомпенсированных связей, которые могут стабилизироваться при сорбции различного рода ионов и

молекул.⁵⁵ Следствием слабости связи последних с ядром НЧ является возможность обратимой диссоциации и перемещения по поверхности частиц.⁵⁵ В сочетании с высоким коэффициентом диффузии по поверхности частиц это обуславливает хорошие транспортные свойства подобных материалов.^{60, 65, 66}

Ионообменные материалы подобного рода часто называют глобулярными гидратами.⁵⁵ Типичный пример таких гидратов — гидратированные оксиды поливалентных металлов. Ионный транспорт в них протекает преимущественно в межзеренном пространстве, содержащем значительное количество молекул воды (рис. 4). Для этих соединений характерна сравнительно невысокая ионообменная емкость, которая может меняться на несколько порядков при нагревании или длительном хранении в результате протекания процессов оляции, оксоляции и кристаллизации. В некоторых случаях обработка при температурах до 400°C может даже несколько улучшить обменные свойства этих соединений вследствие приближения гидроксильных групп к поверхности частиц.⁶⁷

Особенности строения аморфных гидратированных оксидов обусловлены неоднородностью связей, формируемых ОН-группами, и, как следствие, их способностью диссоциировать по кислотному или основному механизму с заметно различающимися константами диссоциации. Поэтому обменная емкость гидратированных оксидов, реализующаяся при контакте с водным раствором, существенно зависит от концентрации протонов в последнем.^{54, 68} Кроме того, при повышении pH раствора такие материалы могут менять свои свойства от анионо- к катионообменным. Соотношение катионо- и анионообменных свойств у гидратированных оксидов, в первую очередь, определяется электроотрицательностью структурообразующего катиона. Так, двойные гидроксиды двух- и трехвалентных элементов^{69, 70} и гидроксид иттрия⁷¹ являются анионитами. Гидратированные оксиды циркония и олова в зависимости от условий проявляют как катионо-, так и анионообменные свойства,⁵⁴ а гидратированный оксид сурьмы(V) может участвовать только в катионном обмене.⁷²

К глобулярным гидратам относятся и вольфрамфосфаты ряда одновалентных металлов, обладающие катионообменными свойствами. Число молекул воды, формирующих монослой на поверхности частиц, как правило, изменяется от 7 до 12 на формульную единицу. На поверхности таких соединений сорбируются гетерополианионы и протоны, что эквивалентно осаждению кислых солей, содержание ионов водорода в которых может превышать 1.0 на формульную единицу.⁷³ С помощью метода ЯМР установлено, что одновалентные катионы, локализованные на поверхности частиц, при комнатной температуре находятся

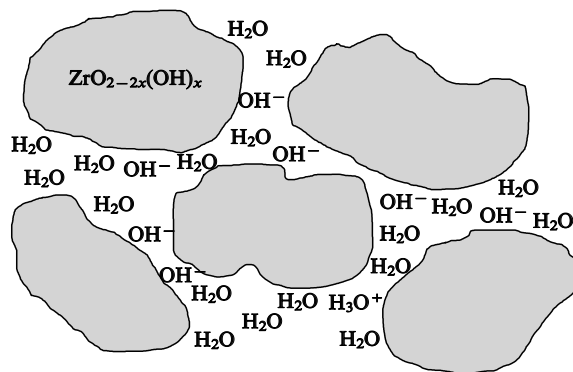


Рис. 4. Схема строения гидратированного оксида циркония.^{54, 55}

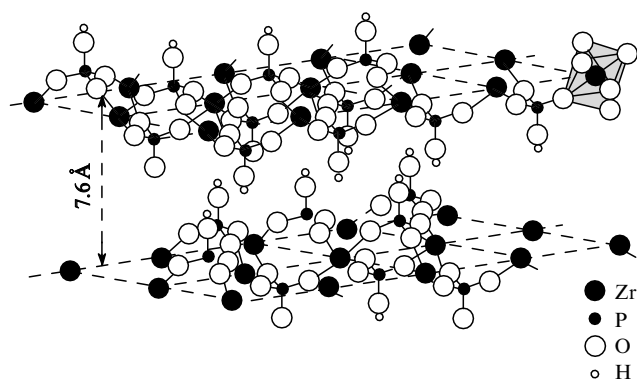


Рис. 5. Кристаллическая структура кислого фосфата циркония.⁷⁵

в высокоподвижном состоянии.^{73, 74} Именно эти ионы могут легко замещаться при контакте с водными растворами солей.

Достоинством слоистых соединений является высокая концентрация доступных сорбционных центров или ионообменных групп. Среди неорганических ионообменных материалов этого класса наиболее широко представлены кислые фосфаты и арсенаты поливалентных элементов ($MH_x(ZO_4)_2 \cdot nH_2O$, $Z = P, As$), строение типичного представителя которых — кислого фосфата циркония — иллюстрирует рис. 5. Катионы с малым радиусом сравнительно легко перемещаются в большом межслоевом пространстве (межслоевое расстояние $d = 7-8 \text{ Å}$) в направлении, параллельном ориентации слоев,^{76, 77} в связи с чем обменная емкость подобных соединений чаще всего существенно превышает аналогичную характеристику для глобулярных гидратов. Так, типичное значение ионообменной емкости, например для кислых фосфатов четырехвалентных элементов, составляет $4-8 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$ (см.⁷⁸⁻⁸³). В связи с неэквивалентностью атомов водорода в кислых фосфатах четырехвалентных элементов и со стерической затрудненностью размещения второго катиона в матрице процесс обмена в них чаще всего протекает в две стадии. Кроме того, в отличие от большинства мембранных материалов на основе полимеров, обмен в таких системах часто осуществляется за счет перемещения границы раздела фаз, состав каждой из которых в ходе обмена сравнительно мало меняется.^{55, 84} Несколько меньшей емкостью ($2 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$) характеризуется кислый фосфат тантала.⁸⁵ В то же время катионная подвижность в этом соединении существенно превышает таковую для кислых фосфатов четырехвалентных элементов.^{86, 87}

Другим примером слоистых соединений, проявляющих ионообменные свойства, являются гидратированные оксифосфаты пентавалентных металлов состава $H_2XO_2PO_4 \cdot nH_2O$ ($X = V, Nb, Mo$). Соединение ниобия, например, содержит две гидроксильные группы,⁸⁸ однако только один из протонов этих групп может замещаться на катион при взаимодействии со щелочами.⁸⁹⁻⁹² Подобным образом протекают обменные процессы и в уранилфосфате ($HUO_2PO_4 \cdot nH_2O$).^{93, 94} Не менее важной является способность рассматриваемых веществ к интеркаляции катионов щелочных металлов или водорода, сопровождающейся восстановлением части поливалентных катионов и образованием соединений переменного состава $M_xVOPO_4 \cdot nH_2O$.⁹⁵⁻⁹⁷ Последние также обладают ионообменными свойствами⁹⁸⁻¹⁰⁰ и, кроме того, заметной электропроводностью, что немаловажно для протекания ряда практически важных процессов переноса.

К слоистым ионообменникам относится огромный класс глинистых материалов, построенных из блоков, по составу близких к $Si_2Al_4O_{24}^{4-}$. Электронейтральность соединения в

целом обеспечивается вхождением в межслоевое пространство катионов щелочных или щелочноземельных металлов или протонов. Значительная часть катионов, локализованных в межслоевом пространстве, может легко замещаться, причем суммарная ионообменная емкость таких материалов может достигать $1.5 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$. Для водородной формы материалов с составом, близким к идеальному, ионообменная емкость по катионам и анионам примерно одинакова.^{2, 101-103} Многие неорганические ионообменники со слоистой структурой характеризуются низкой растворимостью, и их синтез, как правило, сопровождается образованием сильно пересыщенных растворов. Это приводит к формированию частиц малого размера. Последние термодинамически менее устойчивы, зато реакции обмена на их поверхностях обычно протекают существенно быстрее. Поэтому многие авторы ограничиваются синтезом материалов, сформированных частицами достаточно малого размера, что делает границу между слоистыми ионообменниками и материалами, образованными наночастицами, размытой. Промежуточное положение между двумя описанными классами занимают волокнистые материалы.^{104, 105}

Обменные процессы в рассмотренных выше слоистых соединениях, как правило, сопровождаются значительным изменением межслоевого расстояния за счет различия радиусов обменивающихся катионов и изменения степени их гидратации.⁸⁵ Однако подобная закономерность характерна не для всех соединений. Так, важными в практическом отношении неорганическими мембранными материалами являются β -глиноземы состава $M_{1+x}Al_{11}O_{17+x/2}$ (M^+ — протон, ион аммония, щелочного или одновалентного металла). Они также характеризуются слоистым строением. Особенность структуры таких соединений заключается в том, что четырехслойные блоки состава $(Al_{11}O_{16})_n$ с плотноупакованными атомами кислорода пятого слоя, которых в 4 раза меньше, чем в каждом из четырех предыдущих слоев. За счет этого межслоевое расстояние в ходе обмена мало меняется. Кроме того, катионный обмен в них при обычных температурах протекает сравнительно медленно. Поэтому чаще всего обменные процессы осуществляют в нитратных расплавах β -глинозёмов при температурах не ниже 300°C .¹⁰⁶⁻¹¹⁵ Эти соединения можно рассматривать как переходную форму от слоистых ионообменников к материалам с трехмерной структурой.

Неорганические ионообменные вещества с трехмерным каркасом наиболее разнообразны по строению. Возможность переноса в такого рода соединениях обеспечивается наличием протяженных непрерывных каналов. Поскольку ионный перенос может протекать только за счет перемещения дефектов — вакансий или ионов, расположенных в междоузлиях, — часть позиций, предназначенных для подвижных ионов, должна быть вакантна.⁶ Примерами таких веществ являются сложные фосфаты и силикаты состава $A_xB_2(YO_4)_3$, где A — одно-, B — трех- или четырехвалентный катион, $Y = P$ или Si . Материалы такого типа, содержащие натрий,[†] характеризуются высокой катионной подвижностью.¹¹⁶ Высокая катионная подвижность была обнаружена и для других соединений аналогичного строения, содержащих протоны, аммоний, литий и ряд других катионов (см., например,^{117, 118}). Трехмерная кристаллическая решетка соединений структурного типа НАСИКОН образована октаэдрами XO_6 (X — трех- или четырехвалентные металлы) и тетраэдрами PO_4 , сочлененными таким образом, что в структуре формируются объемные каналы, простираю-

[†] Они получили название НАСИКОН — сокращение от английского названия Na Super Ion Conductor — натриевый суперионный проводник.

щиеся вдоль кристаллографической оси с.¹¹⁹ Именно в них и локализованы все атомы типа А. Но если в $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ они полностью заняты, то в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и в $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ соответственно остаются вакантными 25 и 75% позиций. В связи с этим при температурах выше температуры суперионного фазового перехода (320 К) часть атомов лития в структуре $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ не удается локализовать дифракционными методами.¹¹⁹ Кроме того, оказалось, что подобные материалы можно легировать гетеровалентными примесями. Так, часть атомов фосфора удается заместить на атомы кремния, ванадия или ниобия.^{120, 121} Наибольшего увеличения проводимости можно достичь при замене части катионов в позиции X на трехвалентные с одновременным увеличением содержания катионов щелочного металла А (см., например,^{122–125}). Проводимость (катионная подвижность) в таких системах может на несколько порядков превышать проводимость исходных фаз.

Наиболее часто катионный обмен в соединениях со структурой НАСИКОН осуществляют путем обработки исходной фазы расплавами солей.^{126–128} К соединениям с трехмерным каркасом относятся и широко используемые в качестве сорбционных материалов и катализаторов цеолиты,^{102, 129–135} ряд сложных оксидов и многие другие неорганические материалы, описание которых можно найти в обзорах^{2, 54, 55}. Следует упомянуть, что ежегодно синтезируют и исследуют множество новых неорганических ионообменников.^{136–142} Предпосылкой для развития исследований в этом направлении являются высокая селективность и стабильность неорганических ионообменных материалов.^{2, 102, 143, 144}

В последние годы интенсивно развиваются работы в области синтеза и изучения смешанных ионообменников на основе неорганической матрицы с химически связанными с ней органическими фрагментами, содержащими функциональные группы, или связывающими отдельные слои и ограничивающими объем межслоевого пространства. В качестве базовых соединений для синтеза таких ионообменников часто используют кислые фосфаты четырехвалентных элементов.² На их основе получено значительное число катионо- (см.^{145–148}) и анионообменных материалов¹⁴⁹ со специфическими свойствами. Ведутся работы и по созданию подобных материалов на базе других классов соединений.¹⁵⁰

Композиционные материалы на полимерной основе с гетерогенными неорганическими присадками, которые можно отнести к новому классу ионообменных материалов, характеризуются особыми физическими и химическими свойствами. Такие материалы можно разделить на два типа: с инертной и с ионообменной полимерной матрицей. В системах первого типа подвижные катионы генерирует неорганическая составляющая.^{151–155} Подобные материалы образуются, например, при взаимодействии полимерной матрицы с галогенидами или псевдогалогенидами щелочных металлов. Присутствие высокоэластической фазы полимерного компонента обеспечивает высокую подвижность ионов.^{156, 157} Максимум проводимости в таких композитах достигается при некотором оптимальном соотношении концентраций молекул соли и мономерных звеньев полимера, которое обычно составляет 0.2–0.4. В отдельных случаях оптимальное значение оказывается существенно ниже.^{151, 158, 159} На первых этапах допирования резкий рост катионной подвижности достигается за счет увеличения концентрации носителей заряда. С ее дальнейшим ростом резко повышается степень кристалличности полимера, сопровождающаяся снижением подвижности носителей.¹⁵¹ Изучено влияние различного рода микрокристаллических оксидных,^{156, 157, 160} фосфатных¹⁶¹ и других гетерогенных присадок к твердым полимерным электролитам на ионообменные свойства рассматриваемых композиционных материалов.

Для второго типа материалов в качестве полимерной составляющей используют активные ионообменные мембраны, способные сорбировать как катионы,^{162–164} так и анионы.¹⁶⁵ Перечень используемых неорганических присадок весьма разнообразен — гидратированные оксиды поливалентных элементов (алюминия, титана, кремния, сурьмы),^{162, 166, 167} гетерополиоксикислоты^{163, 168, 169} и ряд других веществ.¹⁶⁴ Характерный размер внедренных частиц присадки может составлять от нескольких единиц до сотен нанометров.¹⁶⁸ Наиболее вероятно, что в большинстве случаев они формируют отдельные островки в мембране. Так, с помощью метода рентгеновского малоуглового рассеяния показано,¹⁷⁰ что среднее расстояние между внедренными частицами в системе Нафюн– SiO_2 составляет ~5 нм. Достоинствами композиционных мембран являются их механическая прочность, селективность и возможность увеличения ионной проводимости для ряда систем (для некоторых композиционных материалов она достигает $10^{-3} - 0.2 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.^{162, 165, 171})).

III. Диффузия ионов в твердом теле

1. Общие закономерности

Скорости диффузионных процессов в разных твердых телах существенно различаются. В подавляющем большинстве соединений такие процессы протекают сравнительно медленно, тем не менее это не уменьшает их значимость. Так, при геохимических процессах (идущих очень медленно) меняются состав и структура земной коры.¹⁷² Повышение температуры позволяет существенно ускорить ионную и молекулярную подвижность. При высоких температурах с заметной скоростью происходят твердофазные реакции даже между весьма устойчивыми, на первый взгляд, оксидными фазами.⁵ Диффузией катионов и анионов обусловлены ионный обмен и мембранные процессы.⁵⁵ Механизм и скорость переноса в ионообменных и мембранных материалах во многом определяет возможность их практического использования. Селективный электротранспорт катионов через катионообменные мембраны и анионов через анионообменные мембраны позволяет осуществлять, например, обессоливание жидких смесей.

В основе процессов переноса ионов лежат два механизма: диффузия и конвекция. В данной работе рассмотрен в основном первый механизм. Скорость диффузионных процессов определяется произведением подвижности носителей тока на их концентрацию. Первый сомножитель зависит от природы подвижного иона и матрицы того материала, в котором осуществляется перенос.^{173–175} В большинстве неорганических соединений можно выделить один тип ионов с высокой подвижностью, что дает возможность отнести их к униполярным электролитам. Максимальной подвижностью обладают небольшие ионы, способные легко проходить сквозь грани смежных координационных полиэдров. Вместе с тем они должны иметь возможность сравнительно легко образовывать и разрывать формирующиеся связи, что предполагает их сравнительно низкую поляризующую способность. По этой причине в неорганических системах высокую подвижность при умеренных температурах (до 700–800 К) способны проявлять лишь небольшие однозарядные ионы. Из анионов к таковым можно отнести только ионы фтора и при повышенных температурах — кислорода. Катионы с меньшим радиусом, как правило, тоже более подвижны. Максимальная ионная подвижность достигается для ряда соединений одновалентных металлов — меди, серебра и натрия.¹⁷³ При близких радиусах первые два катиона выгодно отличаются высокой поляризуемостью своей электронной оболочки.

Для большинства неорганических соединений определяющими факторами, обуславливающими появление транспортных свойств, являются наличие в структуре вакантных позиций, энергия подвижных ионов в которых близка к энергии структурообразующих ионов, а также соотношение размеров катиона и граней координационного полиэдра, которые ему необходимо пересечь при перемещении.^{174, 175} В случае диффузии протонов с малым радиусом ($\sim 10^{-5}$ Å) последний фактор оказывается незначимым. Более существенную роль для переноса протонов играет система межатомных расстояний и протоноакцепторная способность электроотрицательных атомов, формирующих решетку.^{176, 177}

Ионный перенос в твердых телах реализуется посредством перемещения дефектов (вакансий или междоузлий), отношение числа которых к числу подвижных ионов определяет концентрацию носителей заряда. Следует отметить, что именно этот показатель является главным среди других характеристик. Все материалы, отличающиеся большой скоростью переноса ионов, имеют высокую концентрацию заряженных точечных дефектов.^{173, 177, 178} Подобный подход применим к широкому ряду систем. Так, вода является плохим проводником, в первую очередь, по причине низкой концентрации в ней носителей заряда (гидратированных протонов или гидроксид-ионов). При добавлении кислот или щелочей генерируются дефекты, что приводит к резкому росту проводимости системы.¹⁷⁹ Аналогично, в низкотемпературной модификации иодида серебра (β -AgI) концентрация дефектов сравнительно низка, а в суперионной фазе этого соединения она возрастает на несколько порядков.¹⁸⁰ Концентрация дефектов в суперионных соединениях достигает 10^{18} см $^{-3}$ (см.^{172, 181}). Значением именно этого показателя определяется способность вещества к быстрому ионному транспорту.

В ионном кристалле M^+X^- с дефектами Френкеля реакция образования дефектов может быть представлена уравнением¹⁸²



где M — катион, V — вакансия, подстрочные индексы M и i показывают локализацию атома в катионных позициях и междоузлиях соответственно, а надстрочные индексы точка и штрих означают соответственно положительный и отрицательный заряды частицы относительно стехиометрического для данного узла решетки. Пусть N_i и N_v — мольные доли ионных междоузлий и вакансий в объеме кристалла. Их произведение может быть выражено через константу равновесия (K_F) или энергию Гиббса (ΔG_F) реакции (1)

$$N_i N_v = CK_F = C \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{RT}\right), \quad (2)$$

где C — число междоузлий, приходящихся на один узел регулярной решетки (например, для кристаллов со структурой каменной соли $C = 2$). В силу электронейтральности кристалла концентрации вакансий и междоузлий внутри него равны. Поэтому можно записать

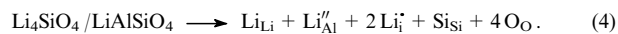
$$N_i = N_v = (CK_F)^{1/2} = C^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2RT}\right). \quad (3)$$

Для некоторых материалов понятия энергии атомов в узлах и в дефектных центрах почти совпадают. Так, в структуре β -алюмината натрия энергии катионов в пяти различных позициях с к.ч. 5, 8 и 9 близки.¹⁸³ Ввиду этого при комнатной температуре почти половина ионов натрия локализована в позициях с повышенной энергией, что делает понятия «узлы» и «междоузлия» неопределенными. Вместе с тем для $NH_4Al_{11}O_{17}$ размещение большого по размеру

катиона NH_4^+ в разных позициях приводит к большому различию энергий. Поэтому в $NH_4Al_{11}O_{17}$ практически все ионы аммония локализованы в так называемых пустотах Биверса–Росса. Очевидно, что в β -алюминате аммония $((NH_4)_{1+x}Al_{11}O_{17+x/2})$ избыточные ионы NH_4^+ должны попадать в междоузлия. Это должно привести к уменьшению концентрации катионных вакансий (см. уравнение (3)). Однако структурные данные указывают на резкое увеличение числа последних с ростом концентрации ионов аммония в междоузлиях. Так, в $(NH_4)_{1.2}Al_{11}O_{17.1}$ в среднем 23% регулярных позиций вакантны, а в междоузлиях находятся 0.43 иона аммония на формульную единицу.¹⁸⁴ Попадающий в междоузлие ион аммония вытесняет соседние катионы из регулярных позиций в близкие к ним по энергии междоузлия. При этом выгодным оказывается образование в структуре сравнительно больших областей (кластеров), в которых заселяются преимущественно междоузлия. Именно в этих кластерах локализовано подавляющее большинство избыточных катионов.

Значительного повышения скорости ионного транспорта удается добиться и за счет допирования ионных кристаллов гетеровалентными примесями. При допировании увеличивается концентрация катионных вакансий или междоузлий. Например, гетеровалентное замещение в высокодефектных твердых растворах на основе рассмотренных выше фаз со структурой НАСИКОН атомов фосфора или четырехвалентного металла катионами более низкой валентности с одно-временным введением избытка щелочного металла приводит к резкому увеличению концентрации подвижных ионов в междоузлиях, сопровождающемуся ростом ионной проводимости.^{116, 122, 185} В литийсодержащем соединении, как и в случае β -алюминатов щелочных металлов, отмечено формирование отдельных кластеров, которые содержат катионные междоузлия, чередующиеся с областями стехиометрического состава. Это дало основание Абрагаму и Брюсу¹⁸⁶ заключить, что в подобных материалах ионный перенос осуществляется за счет миграции кластеров, содержащих значительное число междоузлий.

Замещение кремния на фосфор в силикате состава $Li_{4-x}Si_{1-x}P_xO_4$ также приводит к возникновению в его решетке одной катионной вакансии. В системе Li_4SiO_4 – $LiAlSiO_4$ образуется непрерывный ряд твердых растворов состава $Li_{4-3x}Al_xSiO_4$ и индивидуальное соединение $Li_5AlSi_2O_8$. Вест с соавт.¹⁸⁷ показал, что минимальной проводимостью обладают индивидуальные вещества этой системы. В твердых растворах на основе Li_4SiO_4 доминирующим типом дефектов, определяющим уровень проводимости, являются ионы лития, находящиеся в междоузлиях,



В твердых растворах на основе $LiAlSiO_4$, напротив, доминируют катионные вакансии



Существенный вклад в процессы переноса в конденсированных средах вносят кооперативные явления.¹⁸⁸ Особенно сильно их влияние на перенос протонов. Транспорт всегда осуществляется путем последовательных перескоков протонов от одного электроотрицательного атома к другому и вращения протонсодержащих группировок.¹⁸⁹ Молекулы воды, локализованные вблизи гидрофобной матрицы ионообменника на полимерной основе, образуют сравнительно слабые водородные связи и легко переходят в состояние вращательной подвижности. Вращающаяся молекула воды становится уже не диполем, а незаряженной сферической частицей; при этом ее Н-связи разываются, что и облегчает подвижность ближайших соседей, вращение которых стимулирует подвижность окружающих молекул и в конечном

счете системы в целом. Так, часть водородных связей молекул воды и гидратов протонов в $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$, акцептором протонов в которых выступает кислород аниона с низкой протонакцепторной способностью, оказываются очень слабыми. Высокая вращательная подвижность этих фрагментов, в свою очередь выступающих в роли акцепторов протонов других Н-связей, за счет кооперативного эффекта распространяется на всю протон-гидратную подрешетку. Поэтому ее переход в высокоподвижное состояние происходит уже при низких температурах.¹⁹⁰ Подобным образом при низких температурах переходят в подвижное состояние слои молекул воды, сорбированные на поверхности ряда неорганических веществ.¹⁷⁶

Колебания частиц раствора и функциональных группировок ионообменника приводят к попеременному ослаблению одних и усилению других водородных связей в системе. При усилении водородных связей снижается энергия активации переноса протона и ускоряются протонные перескоки, при ослаблении — стимулируется вращательная подвижность. Эти процессы разнесены в пространстве, так что процесс протонного переноса приобретает кооперативный характер. Такой характер переноса протона отмечен и в солях полифункциональных органических кислот,^{191, 192} в цепочках типа кислота — $(\text{H}_2\text{O})_n$ — анион,¹⁹³ в сложных биологических молекулах.^{194, 195} Есть основания полагать, что кооперативный механизм переноса может реализоваться также и для некоторых катионов щелочных металлов.¹⁹⁶ Отметим, что все перечисленные системы характеризуются сравнительно слабой связанностью и это, видимо, играет важную роль для эффективного протекания кооперативных процессов. Чем выше разупорядоченность структуры, чем слабее образуемые в ней связи, тем выше амплитуда колебаний и тем больше скорость переноса. Именно слабость образуемых связей и легкость их перестройки приводят к большой амплитуде колебаний и к максимально эффективному протеканию кооперативных процессов.

В этой связи вернемся к упомянутым выше мембранным материалам на полимерной основе. Характерной особенностью подобных систем является уменьшение ионной проводимости с понижением подвижности фрагментов полимерных цепей, сопровождающимся повышением вязкости полимера.¹⁵¹ С учетом этого Драгер с соавт.¹⁹⁷ предложил перколяционную модель переноса, в которой учтена корреляция перескоков катионов с поворотом сегментов полимерных цепей, приводящим к переориентации координационных полиэдров катиона.

При описании процессов диффузии в мембранных и ионообменных материалах на полимерной основе обычно принимают, что наиболее вероятными являются три механизма переноса ионов: вакансионный, эстафетный и сольватационный.^{51, 198, 199} В соответствии с вакансионным механизмом подвижные ионы мигрируют от одной фиксированной (неподвижной) молекулярной группы к другой. Миграция происходит, если хотя бы одна из ее соседних групп не занята ионом. Эстафетный механизм заключается в «выталкивании» иона, связанного с фиксированной группой, «свободным» ионом, находящимся в канале. При этом «вытесненный» ион переходит в проводящий канал или выталкивает очередной связанный, передавая эстафету переноса. Третий, сольватационный механизм, соответствует движению ионов в растворе и во многом аналогичен переносу по междоузлиям в ионных кристаллах.

Первый и третий механизмы могут реализоваться одновременно, так как покинувший свою потенциальную яму противоион не может выйти за пределы объема ионообменника (в кристаллах это соответствует формированию дефектов Шоттки²⁰⁰). Эстафетный механизм реализуется в случае

тесного канала (узкой поры), когда в силу стерических причин проявление вакансионного механизма затруднено.^{201, 202}

Глубина потенциальной ямы определяется энергией электростатического взаимодействия гидратированных ионов, химическим взаимодействием иона и связанной с ним молекулярной группы, а также энергией, необходимой для деформации сетки полимерного каркаса для обеспечения выхода иона;⁵¹ при некоторых механизмах переноса высота барьера зависит также от энергии образования ионных вакансий и внедренных ионов.²⁰⁰ Согласно квантовомеханическим расчетам Шапошника с соавт.,^{203, 204} внедрение молекул воды между противоионом и фиксированным ионом существенно уменьшает электростатическое взаимодействие между ними. В то же время необходимо учитывать энергию водородной связи между молекулами воды с противоионами и фиксированными ионами, что обуславливает определяющую роль разрыва водородной связи в транспорте ионов. Потенциальный барьер определяется длиной единичного скачка λ диффундирующего иона. В ионных кристаллах ионы перескакивают от одного междоузлия к другому, поэтому для них λ определяется расстоянием между узлами решетки.²⁰⁰ В ионообменных материалах, вероятнее всего, λ определяется расстоянием между соответствующими молекулярными группами и зависит от емкости ионообменника.⁵¹ Для обычных ионообменных мембран среднее расстояние между этими группами составляет 0.5–1.0 нм.^{13, 51} Возможно, что перенос ионов от одной фиксированной группы к другой происходит в результате нескольких элементарных перескоков, при этом, по крайней мере в системах с высокой концентрацией ионных солей в каналах, роль посредника могут выполнять подвижные ионы с зарядом, совпадающим по знаку с зарядом указанных групп (коионы), или молекулы растворителя.

При оценке коэффициента самодиффузии многозарядных ионов авторы работ^{203, 204} обратили внимание на то, что вероятность флуктуации, обеспечивающей отрыв иона одновременно от нескольких фиксированных групп, с которыми он связан, очень мала. Предположив, что выход иона из потенциальной ямы происходит поэтапно, они пришли к заключению, что коэффициенты диффузии двухзарядных ионов должны быть в ~ 4 раза меньше соответствующих характеристик для однозарядных ионов.

2. Процессы переноса и границы раздела

Большинство мембранных и сорбционных процессов — гетерогенные, для них явления на границах раздела двух фаз имеют важное значение.²⁰⁵ В работах Френкеля,²⁰⁶ Чеботина и Перфильева²⁰⁷ отмечено, что границы зерен и поверхности частиц твердых веществ являются источниками избыточных точечных дефектов, концентрация которых для ионных кристаллов определяется поверхностным потенциалом. Условия локализации катионов и анионов на поверхности кристаллов чаще всего не одинаковы. Очевидно поэтому на ней сорбируются преимущественно катионные вакансии или междоузлия, а дефекты противоположного знака концентрируются в узком слое вблизи поверхности. Вследствие этого в пределах дебаевского слоя, составляющего $\sim 1-3$ нм, возникает так называемый «поверхностный» заряд, объемная плотность которого стремится к нулю по мере удаления от границы в глубь кристалла.²⁰⁸⁻²¹⁰ Величина заряда определяется морфологией, кристаллохимией и сорбционными свойствами поверхности. Аналогично формируется двойной электрический слой на границе органический ионообменник — раствор.^{11, 173}

Концентрация дефектов и поверхностный потенциал для поликристаллического хлорида серебра были оценены Майером²¹¹ на основании данных о ионной проводимости этого

соединения. Результаты хорошо согласуются с данными, полученными независимыми методами. Так, для хлорида и бромид серебра при нагревании от 298 до 550 К поверхностный потенциал менялся от -0.1 до -0.25 эВ.^{212, 213} Расчеты показали, что при комнатной температуре концентрация катионных междоузлий в этих соединениях должна быть на три порядка выше, чем в объеме кристалла.²¹² Слабой связью атомов на поверхности, наряду с ее высокой дефектностью, обусловлены увеличение трансляционной подвижности ионов и интенсификация диффузионных процессов на поверхности кристаллов.^{65, 66, 214}

Вклад поверхностной составляющей в процессы переноса оказывается наиболее существенным для наноматериалов, линейный размер частиц которых может оказаться сопоставимым с толщиной дебаевского слоя. В этом случае фактически весь объем частицы характеризуется повышенной концентрацией дефектов, и материал в целом должен обладать аномально высокой проводимостью.²¹⁵ Подробное описание ионного переноса в наноматериалах можно найти в обзорах^{60, 216}.

В начале 1970-х годов Лиангом²¹⁷ был обнаружен эффект увеличения на несколько порядков ионной проводимости низкотемпературной модификации иодида серебра при его контакте с мелкодисперсным оксидом алюминия, несмотря на практически полное отсутствие проводящих свойств у последнего. Интерес к этому открытию возрос в связи с возможностью использования композиционных электролитов в компактных источниках тока с высокой электрической емкостью.²¹⁸ Проведен ряд экспериментов с целью увеличить ионную проводимость галогенидов серебра, ртути, лития и одновалентной меди за счет добавления мелкодисперсного порошка инертной фазы, в основном мелкодисперсных оксидов алюминия, кремния и титана.^{219–227} Примерно в то же время Шахи и Вагнер,^{228, 229} Хардвиг и Вешпнер²³⁰ отметили эффект увеличения ионной проводимости двухфазных смесей твердых электролитов ($\text{AgI} - \text{AgBr}$, $\text{LiI} - \text{NH}_4\text{I}$). В последующие годы поток работ в данном направлении резко увеличился.

Рост проводимости при гетерогенном допировании ионных соединений, в первую очередь, определяется значительным увеличением вклада поверхностной составляющей. Предпринято множество попыток объяснить данное явление. Так, Стунхейм с соавт.²³¹ постулировал, что образование высокопроводящей фазы обусловлено наличием следовых количеств воды. Однако экспериментальные данные свидетельствовали в пользу того, что увеличение проводимости в бинарных системах типа $\text{AgI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ связано, в первую очередь, с ростом концентрации дефектов в ионных солях, содержащих подвижные ионы.²²⁰

Предположим, что химически инертная по отношению к ионному соединению M^+X^- добавляемая фаза В обладает свойствами основания и не образует с M^+X^- твердых растворов. Известно, что условием равновесия двух фаз является равенство химических потенциалов всех образующих их компонентов (в том числе и ионов) в каждой из фаз. Поэтому на поверхности В может протекать сорбция ионов M^+ и X^- до тех пор, пока их активности не уравниваются с таковой в объеме M^+X^- . Например, в системе $\text{AgI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ подвижны только ионы серебра, которые не способны проникнуть внутрь частиц оксида алюминия, но, как известно, могут активно сорбироваться на границе раздела. Вследствие этого в прилегающем слое твердого электролита концентрируются катионные вакансии, сообщая ему отрицательный заряд (рис. 6,а). По аналогии с ситуацией, реализующейся при контакте твердого вещества с раствором электролита,^{232, 233} на поверхности раздела $\text{AgI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ формируется двойной электрический слой. Теория этого явления подробно описана в трудах Майера с соавт.^{208, 234–248} Про-

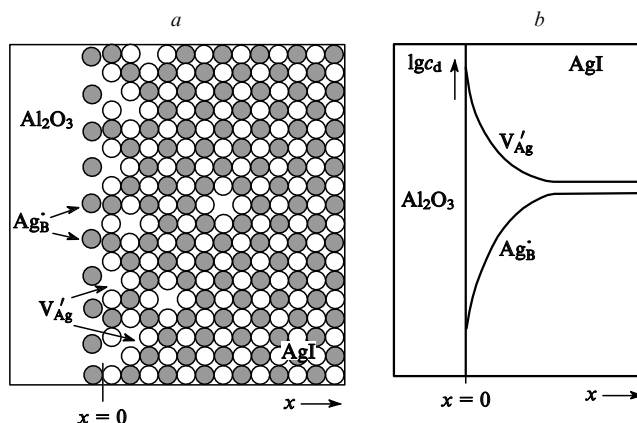


Рис. 6. Схемы формирования дефектов на границе раздела $\text{AgI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) и изменения концентрации дефектов (c_d) вблизи границы раздела (б).⁹

x — расстояние от поверхности частицы Al_2O_3 (фаза В) в глубь частицы AgI .

цессы дефектообразования могут быть описаны следующими уравнениями:²⁰⁸

$$\text{M}_\text{M} + \text{V}_\text{B} = \text{M}_\text{B}^+ + \text{V}_\text{M}^-, \quad (6)$$

$$\text{M}_\text{B}^+ + \text{V}_\text{I} = \text{M}_\text{I}^+ + \text{V}_\text{B}, \quad (7)$$

где подстрочный индекс В обозначает сорбционный центр на поверхности раздела.

Для термодинамического описания протекающих процессов введены функции ΔG_{VB} и ΔG_{IB} . Разность значений этих функций по сравнению с таковыми для поверхности чистого кристалла соответствует энергии Гиббса реакции перехода иона металла из MX на поверхность В. Если $\Delta G_{\text{VB}} < \Delta G_{\text{IB}}$, часть ионов выходит из объема на поверхность раздела за счет сорбции. При этом концентрация вакансий в пределах дебаевского слоя резко увеличивается. Распределение концентрации катионов в направлении, перпендикулярном границе раздела, аналогично приведенному на рис. 6,б. Если основные свойства фазы В выражены слабо, то она не проявляет склонности к сорбции катионов и может отторгать их (адсорбировать анионы), что приводит к росту концентрации междоузлий в приповерхностном слое. В обоих случаях при достаточно сильном взаимодействии происходит увеличение концентрации дефектов некоторого типа, что отражается на физических и химических свойствах композиционных систем.

В литературе описаны различные случаи взаимодействия на поверхностях раздела твердых тел.^{181, 240} Так, в системах, состоящих из оксида алюминия и иодида лития (или хлорида серебра, или фторида двухвалентного металла), на поверхности раздела сорбируются мобильные одновалентные ионы (Li^+ , Ag^+ , F^-). В результате в пределах дебаевского слоя резко возрастает концентрация вакансий.^{208, 243, 249} Взаимодействие поверхности хлорида серебра с парами аммиака приводит к росту концентрации катионных вакансий за счет образования на поверхности раздела сравнительно прочных катионных комплексов.²⁴⁰ Взаимодействие хлорида серебра или фторида кальция с кислотами Льюиса (BF_3 или AsF_5), напротив, приводит к формированию на поверхности прочных анионных комплексов. При этом в пределах дебаевского слоя резко возрастает концентрация ионов серебра в междоузлиях или вакансий в позициях ионов фтора.^{240, 242, 244} Взаимодействие иодида серебра с бромидом или хлоридом серебра также существенно увеличивает проводимость

системы.^{225, 250, 251} Последнее достигается за счет формирования гетерогенных (AgI/AgCl) контактов, сопровождающегося увеличением концентрации катионных вакансий и междоузлий вблизи поверхности раздела. Межфазное взаимодействие подобного рода аналогично формированию двойного электрического слоя у поверхности твердых тел, погруженных в растворы электролитов.^{232, 233} Сорбция атомов кислорода на поверхности ряда оксидов тоже приводит к формированию в приповерхностном слое катионных вакансий.²⁴⁵

Как отмечено выше, ионообменники и мембранные материалы можно представить в виде многокомпонентных и многофазных систем, которые включают мельчайшие прослойки, каналы или полости, заполненные заряженным раствором (микро-, мезо- и макропоры), а также неорганическую или полимерную матрицу, содержащую функциональные группировки. Вследствие взаимодействия раствора и матрицы формируются пространственно разделенные заряды. Преобладающий размер каналов и пор, в которых осуществляется перенос ионов, как правило, составляет несколько нанометров (см. рис. 3). Поскольку этот размер сопоставим с характерной толщиной дебаевского слоя, по всему объему пор происходят достаточно интенсивные процессы сорбции–десорбции, и даже при контакте с чистым растворителем в каналах проводимости высока концентрация заряженных частиц, образующихся вследствие диссоциации функциональных групп или сорбции одного из сортов ионов, входящих в состав растворителя (в случае воды — H^+ или OH^- -групп). Поэтому процессы переноса в этих каналах могут быть весьма эффективными. Кроме того, поскольку изменение концентрации заряженных частиц наиболее интенсивно происходит именно на приграничных с поверхностью раздела участках дебаевского слоя (рис. 7), распределение ионов по толщине каналов оказывается неравномерным. Соответствующим образом различается и скорость ионного транспорта. Распределение электрического потенциала и концентраций ионов в порах ионообменных материалов описывают теория Гуи–Чапмена и развивающие ее модели.^{252–255}

Влияние гомо- и гетерогенных контактов на скорость химического транспорта неоднозначно. С одной стороны, существенное увеличение концентрации носителей в пределах дебаевского слоя ускоряет перенос вдоль границ раздела. С другой — перенос ионов между двумя фазами может усложняться ввиду низкой концентрации носителей на границе раздела.^{9, 248, 256} Кроме того, явления на границе раздела существенно влияют на кинетику различных процессов, протекающих с участием твердой фазы. На границах раздела газ–твердое тело и жидкость–твердое тело могут наблюдаться нелинейные явления, такие как колебательные каталитические процессы,²⁵⁷ колебания электрохимического

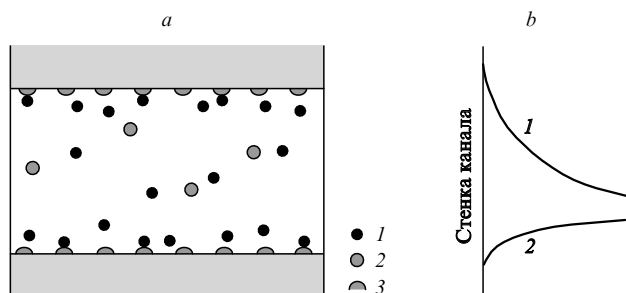


Рис. 7. Схемы распределения противо- и коионов в канале мембраны (а) и изменения их концентрации вблизи стенки канала (б). 1 — противоions; 2 — коионы; 3 — ионогенные группы.

потенциала на поверхности металлических электродов^{258, 259} и т.д. Поэтому важно учитывать все взаимодействия мембранного материала с его окружением в ходе переноса.

Рассмотрим перенос компонента М через ионное соединение $M^z + X^{y-}$, обладающее ионной и электронной проводимостью. В случае небольшой движущей силы можно полагать, что поток компонента пропорционален градиенту электрохимического потенциала ($\Delta\mu_M$). Направленный перенос ионов только одного сорта привел бы к разделению зарядов в объеме мембраны, что сопряжено с большими затратами энергии. Поэтому химический транспорт обычно осуществляется за счет односторонней диффузии различно заряженных ионов, одним из которых может быть электрон, или встречной диффузии одинаково заряженных ионов. В общем случае из стехиометрических соотношений можно рассчитать поток любого сорта ионов. Так, поток ионов металла задается уравнением Вагнера²⁶⁰

$$J_M = - \frac{\sigma \Delta\mu_M}{(ze n_M)^2}, \quad (8)$$

где σ — амбиполярная проводимость кристалла

$$\sigma = \frac{\sigma_M \sigma_B}{\sigma_M + \sigma_B} \quad (9)$$

(σ_M и σ_B — ионная проводимость материала по данному сорту ионов и электронная проводимость); e — заряд электрона; n_M — стехиометрический коэффициент. Уравнение (8) можно применять и для расчета транспорта через границы раздела.²⁵⁶

На основании приведенных выше соотношений можно заключить, что скорость массопереноса лимитируется концентрацией дефектов, которые характеризуются меньшей подвижностью. Если лимитирующим фактором является перенос ионов, то химический транспорт в системах, содержащих множественные границы раздела с повышенной концентрацией дефектов, протекает с большей скоростью. Ускорение процесса переноса осуществляется за счет более интенсивного химического транспорта вдоль границ раздела частиц (рис. 8, а).

В некоторых случаях перенос вещества вдоль границ раздела фаз ускоряется вследствие специфического взаимодействия последних. Так, при исследовании электропереноса многозарядных катионов на поверхности раздела двух оксидных фаз установлено,²⁶¹ что свойства керамики, полученной при синтезе ряда молибдатов и вольфраматов двухвалентных металлов в электрическом поле, существенно отличаются от свойств керамики, полученной при спекании порошков оксидов. В первую очередь, это проявляется в изменении адгезионных свойств границ раздела между исходным веществом и продуктом, а также в обогащении поверхности продукта диффузантом. Кроме того, было пока-

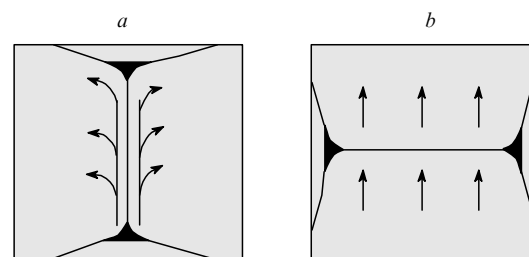


Рис. 8. Схемы транспорта вещества вдоль (а) и поперек (б) границ раздела.²⁵⁶

зано, что в подобных системах диффузия молибдена и вольфрама протекает быстрее по сравнению с диффузией кальция, стронция и свинца, что противоречит общепринятым моделям электропереноса. Авторы статьи²⁶¹ предположили, что молибден и вольфрам диффундируют в составе «много-частичных дефектных комплексов». Они также отметили ярко выраженную зависимость скорости переноса от пористости подложки. На основании сказанного выше было сделано заключение, что MoO_3 (WO_3), взаимодействуя с продуктом реакции, смачивает его поверхность, формируя тонкий слой «поверхностной фазы», который ускоряет перенос ионов.

При синтезе вольфраматов и молибдатов в электрическом поле, осуществляемом за счет односторонней диффузии MoO_3 и WO_3 , были обнаружены аномально сильное влияние электрического поля на кинетику синтеза этих соединений, «нефарадеевское поведение» реакции и немонотонная зависимость скорости процесса от величины приложенного напряжения.^{262–264} Подобные явления обнаружены при взаимодействии оксидов молибдена и вольфрама с оксидом трехвалентного висмута,²⁶⁵ оксидами ванадия и ниобия;^{266, 267} при взаимодействии V_2O_5 и Nb_2O_5 с оксидами редкоземельных элементов;²⁶⁸ Bi_2O_3 с оксидами переходных металлов;²⁶⁹ оксидов индия, галлия и хрома с Al_2O_3 и ZrO_2 .^{270, 271}

Продолжая аналогию между переносом в твердых телах и в жидкостях, уместно обсудить связь рассмотренных выше аномальных транспортных свойств границ раздела с высокой ионной подвижностью в глобулярных гидратах, строение которых было описано выше.

Молекулы воды, расположенные в межзеренном пространстве этих соединений, удерживаются на поверхности частиц лишь за счет слабых координационных и водородных связей. Поэтому молекулы воды легкоподвижны.^{66, 71, 74, 189} В то же время на поверхности частицы гидрата происходят описанные выше реакции дефектообразования, сопровождающиеся переходом ряда расположенных на поверхности глобул катионов и анионов в формирующийся раствор, который с определенными допущениями можно рассматривать как самостоятельную фазу. Входящие в ее состав ионы также характеризуются высокой подвижностью. Поэтому они могут легко обмениваться при контакте частиц с окружающим их реальным раствором. (Этим и обусловлены проводящие свойства подобных соединений.^{54, 71, 101}) Например, возможно частичное протекание процесса



так как гидроксильные группы в $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ способны к диссоциации по кислотному механизму.

В межзеренном пространстве глобулярного гидрата находится раствор состава $y\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который обуславливает высокую протонную проводимость этого соединения, достигающую при комнатной температуре $3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Этот раствор является аналогом заряженного дефектного слоя вблизи поверхности оксидной фазы. Процесс переноса протонов в межзеренном растворе глобулярных гидратов подобен таковому для водных растворов и протекает по механизму Гротгуса.¹⁷⁵ Аналогичными явлениями обусловлена также проводимость мелкодисперсного кислого фосфата циркония, подвижность протонов на поверхности которого на 4 порядка выше, чем в объеме вещества,⁶⁶ и нерастворимых вольфрамфосфатов щелочных металлов.^{74, 120}

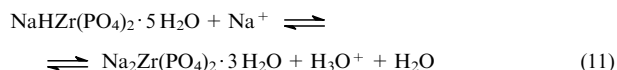
Перечисленные особенности строения глобулярных гидратов определяют быстрый транспорт ионов и протекание химических превращений, которые затрагивают только активные группировки, расположенные на поверхности

частиц. Основное перемещение обменивающихся ионов происходит в межзеренном пространстве — по границам раздела частиц. Характерным примером химического транспорта в глобулярных гидратах могут служить многочисленные реакции ионного обмена, протекающие в гидратированных оксидах^{54, 55, 71, 101} и гидратах гетерополикислот.^{74, 120, 272}

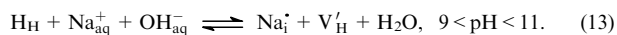
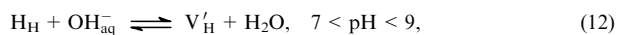
Подобные реакции наблюдаются и в ходе химического транспорта в случае обычных мембранных материалов на полимерной основе.^{9, 273} Процессы дефектообразования в них протекают главным образом на границе раздела полимерной матрицы с раствором, содержащимся в каналах проводимости.

Если транспортный процесс осуществляется за счет переноса вещества через границу раздела между двумя кристаллами (рис. 8, б), то на пути потока создается дополнительный скачок потенциала, замедляющий транспорт. Данное явление аналогично $p-n$ -переходу в полупроводниках. Ямник и Майер²⁵⁶ показали, что при прочих равных условиях скорость диффузии через систему, содержащую, расположенную перпендикулярно потоку границу раздела, существенно замедляется. Значительная доля переносимого вещества концентрируется на границе раздела двух кристаллов.

Однако реальные процессы, связанные с химическим транспортом в направлении, перпендикулярном границе раздела фаз, гораздо разнообразней. Межфазное взаимодействие может привести и к ускорению массопереноса в этом направлении. Так, при исследовании реакций обмена протонов на катионы щелочных металлов в кислых фосфатах титана и циркония была отмечена ярко выраженная зависимость кинетики протекающих процессов от значения pH раствора, контактирующего с твердой фазой. Скорость обмена лимитируется двумерной встречной диффузией катионов, участвующих в обмене, через слой формирующегося продукта.²⁷⁴ Для второй стадии обмена определяющим фактором является диффузия протонов. В ходе реакции обмена



расчетный коэффициент катионной диффузии (D) в слое $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ понижается с изменением pH на три порядка и более (рис. 9).^{275, 276} Показано,²⁷⁵ что для щелочных растворов это обусловлено протеканием на поверхности кристаллов процессов дефектообразования, которые в первом приближении можно описать следующими квазихимическими реакциями:



Первый из этих процессов доминирует в слабощелочных растворах и сопровождается формированием на поверхности отрицательно заряженного слоя с высокой концентрацией протонных вакансий. Заряд слоя может компенсироваться при сорбции катионов на поверхность твердого вещества. При более высоких значениях pH ($9 < \text{pH} < 11$) концентрация вакансий возрастает, и такого механизма компенсации заряда становится недостаточно. Поэтому происходит параллельное внедрение ионов натрия в междоузлия или выход анионов с поверхности вещества. Смена основного механизма дефектообразования сопровождается изменением тангенса угла наклона графика зависимости логарифма коэффициента диффузии от pH (см. рис. 9). Формирующиеся протонные вакансии мигрируют в глубь кристалла параллельно с катионами натрия, имеющими противоположный заряд. При этом концентрация протонных дефектов в объеме твердой фазы оказывается связанной с их концентрацией на

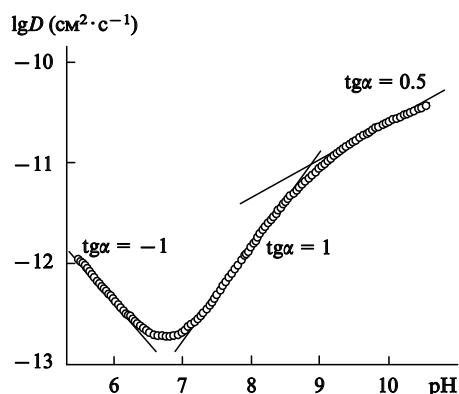


Рис. 9. Зависимость расчетного значения коэффициента катионной диффузии (D) в слое $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ от pH контактирующего раствора.

поверхности частиц.⁷⁶ Увеличение концентрации носителей, в свою очередь, приводит к росту коэффициента диффузии.

При $\text{pH} < 7$ наклон графика зависимости логарифма коэффициента диффузии от pH меняется на противоположный (см. рис. 9). Это означает, что в этой области доминирующим типом дефектов становятся протонные междоузлия. Они могут образовываться по реакции



На второй стадии обмена H^+/Na^+ на кислом фосфате циркония с приближением к положению равновесия, достигающемуся в области $4 < \text{pH} < 6$,⁷⁶ доля протонных междоузлий растет и приближается к равновесной в случае контакта двух фаз — $\text{NaHZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, основной процесс дефектообразования протекает на поверхности раздела двух твердых фаз, а формирующиеся протонные междоузлия, диффундируя через слой $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, переходят в раствор.^{76, 275}

Предложенное в работе⁷⁶ соотношение для нелинейной диффузии позволило описать распределение дефектов в объеме образца (исключая двойной электрический слой) на различных стадиях ионного обмена (рис. 10). В кислых средах во всем объеме продукта доминируют протонные междоузлия (рис. 10, а). Процесс обмена определяется их встречной диффузией с ионами натрия. В случае щелочных растворов диффузионный слой может быть разбит на две части (рис. 10, б). В области, прилегающей к незамещенной фазе $\text{NaHZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, доминирует встречная диффузия протонных междоузлий и ионов натрия, а в области, прилегающей к щелочному раствору, преобладают протонные вакансии. В последнем случае обмен определяется параллельной диффузией ионов натрия и протонных вакансий. В некоторой точке, характеризующейся равной концентрацией протонных вакансий и междоузлий, происходит их аннигиляция и смена доминирующего типа носителей.

В работах^{277, 278} обнаружено существенное влияние анионов, присутствующих в растворе, на кинетику реакции ионного обмена H^+/Na^+ на кислом фосфате циркония. Скорость обмена возрастала с ростом склонности анионов к сорбции на поверхности фосфата циркония в рядах $\text{NO}_3^- \approx \text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^{2-}$ и $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$. Рост скорости обусловлен необходимостью компенсации заряда протонных вакансий, формирующихся на поверхности двойного фосфата. Одним из возможных его механизмов является десорбция фосфат-ионов с поверхности частиц. Последняя облегчается при сорбции в высвободившиеся позиции на поверхности анионов с меньшим зарядом.^{277, 278}

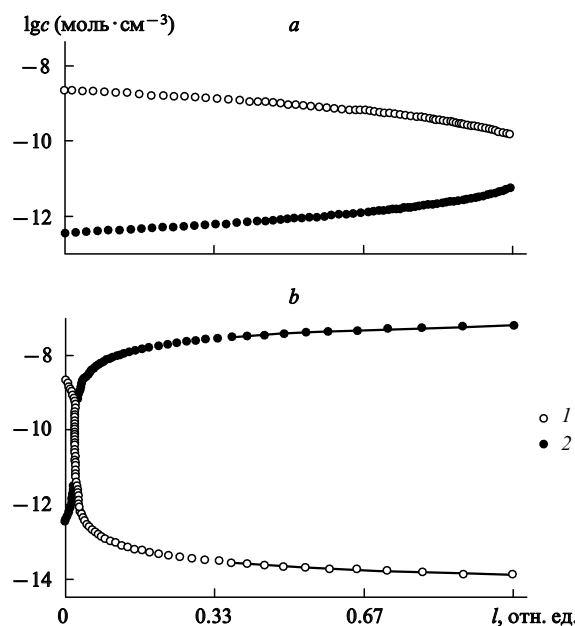


Рис. 10. Изменение концентрации дефектов (c) в зависимости от длины диффузионного слоя $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (l) при контакте с раствором с pH 4 (а) и 11 (б).⁷⁶ l — междоузлия; 2 — вакансии.

Значительно слабее проявляются подобные эффекты при взаимодействии продуктов обмена с различной степенью замещения. Их наличие было отмечено при исследовании кинетики ионного обмена и ионной проводимости в системах $\text{NaHZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} - \text{NaHZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и при анализе спектров ЯМР на ядрах натрия.^{84, 87}

IV. Уравнения переноса

1. Основные системы уравнений

При выводе уравнений переноса с использованием термодинамики неравновесных процессов мембранный материал рассматривается как «черный ящик»: информация о его термодинамических, структурных и кинетических параметрах изначально не известна. В состоянии равновесия электрохимический потенциал $\tilde{\mu}_i$ компонента i во всех точках системы одинаков. При наличии ненулевых градиентов электрохимического потенциала $d\tilde{\mu}_i/dx$ (для простоты рассматриваем одномерный перенос перпендикулярно поверхности мембраны) в системе возникают потоки i -тых частиц J_i . При малых отклонениях от равновесия существует линейная связь между потоками и вызывающими их силами.^{279–281} Если учесть, что сила $d\tilde{\mu}_i/dx$, действующая на частицы j , может вызывать перенос частиц i (например, электромиграция ионов вызывает перенос воды — электроосмос), то получаем уравнение Онзагера

$$J_i = - \sum_j L_{ij} \frac{d\tilde{\mu}_j}{dx} \quad (15)$$

Задача нахождения феноменологических коэффициентов переноса L_{ij} осложняется тем, что их число достаточно велико даже для простых систем. Например, для мембраны, находящейся в контакте с раствором бинарного электролита, нужно знать 6 коэффициентов. Кроме того, локальные коэффициенты L_{ij} являются функциями локальной концентрации

так называемого «виртуального раствора». Виртуальный раствор, впервые введенный в рассмотрение Кедемом и Качальским²⁸² и названный ими Corresponding Solution, представляет собой гипотетический раствор, находящийся в равновесии с некоторым слоем мембраны.

Обобщенный электрохимический потенциал $\tilde{\mu}_i$ в уравнении (15) можно представить в виде функции концентрации (или активности a_i), электрического потенциала φ и давления p виртуального раствора

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi + \bar{V}_i p, \quad (16)$$

где z_i — заряд, F — число Фарадея, $\bar{V}_i$ — парциальный молярный объем ионов i .

Чтобы из экспериментально найденных интегральных значений коэффициентов переноса, характеризующих мембрану в целом, найти локальные значения L_{ij} , характеризующие тонкий слой мембраны толщиной dx , необходимо, чтобы мембрана была макрогетерогенной,^{283, 284} т.е. значения L_{ij} не должны зависеть от координаты слоя dx при условии, что каждый слой dx уравновешен с одним и тем же раствором. На рис. 11 приведены зависимости коэффициентов L_{ij} для перфторуглеродной мембраны Нафион-120 с сульфокислотными группами от концентрации равновесного раствора NaCl. Приведенные коэффициенты рассчитаны²⁸⁵ по данным Наревской с соавт.,^{286, 287} полученным в шести экспериментах по измерению удельной электропроводности, кажущихся чисел переноса, диффузии соли, осмотического и электроосмотического потоков жидкости, а также потока жидкости, вызванного перепадом гидростатического давления.

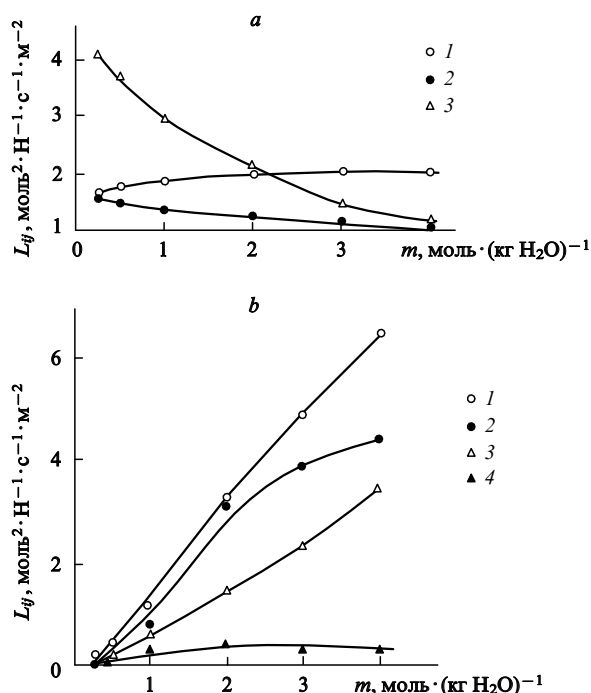


Рис. 11. Зависимости феноменологических коэффициентов L_{ij} для мембраны Нафион-120 от концентрации равновесного раствора NaCl.²⁸⁵

a : 1 — $L_{++} \cdot 10^{10}$, 2 — $L_{+w} \cdot 10^9$, 3 — $L_{ww} \cdot 10^8$; b : 1 — $L_{--} \cdot 10^{11}$, 2 — $L_{-w} \cdot 10^{10}$, 3 — $L_{+-} \cdot 10^{11}$, 4 — $l_1 \cdot 10^{11}$ ($l_1 = L_{+-} - m M_w L_{-w}$, где m — моляльность равновесного раствора, M_w — молярная масса воды); индексы: + — катион, — — анион, w — вода.

Выбор потоков (J_i) и сопряженных с ними термодинамических сил (F_i) в уравнениях переноса неравновесной термодинамики не является произвольным: при правильном выборе J_i и F_i сумма произведений этих величин должна давать диссипативную функцию, равную произведению абсолютной температуры на скорость возникновения энтропии в единице объема мембраны^{279–282}

$$T \frac{ds}{dt} = \sum_i J_i F_i, \quad (17)$$

где $s = S/Ad$, S — энтропия адиабатической системы, составленной из мембраны и двух разделяемых ею растворов, A — площадь, d — толщина мембраны. В рассматриваемом нами случае термодинамическая сила

$$F_i = - \frac{d\tilde{\mu}_i}{dx}.$$

Важно, что возможен выбор сил и потоков, так как это позволяет правильно подойти к описанию различных аспектов явлений переноса через мембраны. Так, уравнение Онзагера (15) очень удобно для теоретического анализа: условие равновесия получается при отсутствии внешних сил ($d\tilde{\mu}_i/dx = 0$); известное уравнение Нернста–Планка (см. ниже) также вытекает из уравнения (15); наконец, вклад сопряженных эффектов может быть оценен при сопоставлении численных значений L_{ij} ,²⁸⁶ поскольку эти коэффициенты имеют одинаковую размерность. В то же время коэффициенты L_{ij} сложным образом связаны с непосредственно измеряемыми величинами (электропроводностью мембраны, ее диффузионной проницаемостью и др.). Определенные проблемы при использовании уравнений типа (15) возникают при описании явлений переноса с выраженной конвективной составляющей.²⁸⁸

Помимо уравнения Онзагера в литературе можно найти много других уравнений,^{288–292} в которых учтены перекрестные эффекты. Например, уравнения Стефана–Максвелла могут быть рассмотрены как эвристическое обобщение уравнений переноса для идеальных газов.²⁹³ Эти уравнения можно также вывести из уравнений статистической механики в рамках микроскопического подхода. Возможность использования скоростей движения частиц вместо плотностей потоков и выделения градиента давления в явном виде в качестве движущей силы делает их удобными, в частности, и для описания конвективного переноса.^{294–296}

В основе так называемой «фрикционной» модели транспорта вещества лежит аналогия между движением частиц (ионов, молекул) в сплошной среде и движением тел в вязкой жидкости. Применительно к мембранам эта теория была разработана Шпиглером²⁸⁹ и развита в работах других исследователей.^{297, 298} Другие приложения (перенос в ионных растворах и расплавах) обобщены в монографии²⁹⁰. Работы Мирса с соавт.²⁹⁷ и Наревской с соавт.^{286, 287} показали, что фрикционные коэффициенты f_{ij} также зависят от концентрации, хотя и в несколько меньшей мере, чем L_{ij} .

2. Система уравнений Кедема – Качальского

Рассмотрим систему уравнений Кедема – Качальского, представляющую наибольший интерес для практического описания явлений переноса через мембраны.^{282, 283, 299} Уравнения Кедема – Качальского записывают в виде²⁸⁵

$$J_v = -L_p \left(\frac{dp}{dx} - \sigma_s RT c_s v \frac{d \ln a_{\pm}}{dx} \right) + \beta I, \quad (18)$$

$$J_i = -c_i L_p (1 - \sigma_s) \frac{dp}{dx} - \omega \frac{d\pi}{dx} + \frac{It_i}{z_i F} = \quad (19)$$

$$= -c_i L_p (1 - \sigma_s) \frac{dp}{dx} - P \frac{dc_i}{dx} + \frac{It_i}{z_i F},$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{I}{\kappa} - \frac{RT}{F} \left(\frac{t_+}{z_+} \frac{d \ln a_+}{dx} + \frac{t_-}{z_-} \frac{d \ln a_-}{dx} - \beta c_s v_i F \frac{d \ln a_{\pm}}{dx} \right) - \beta \frac{dp}{dx}. \quad (20)$$

Здесь J_v — плотность потока объема растворителя; J_i — плотность потока ионов i ; I — плотность тока; c_i и c_s — молярные концентрации ионов i и соли в виртуальном растворе в мембране; $a_{\pm}$ — средняя активность электролита, π и p — осмотическое и гидростатическое давление в виртуальном растворе соответственно; v_i — стехиометрическое число иона i ; φ — электрический потенциал.

Проводящие свойства мембраны характеризуются шестью локальными коэффициентами переноса: удельной электропроводностью (κ); диффузионной проницаемостью (P или ω); гидравлической проницаемостью (L_p); числом переноса противоионов (t_+); электроосмотической проницаемостью (β); коэффициентом отражения Ставермана (σ_s): $\sigma_s = 1$, если мембрана полностью задерживает растворенное вещество при его переносе в конвективном потоке объема, и $\sigma_s = 0$, если задержки нет.

Удобство практического применения уравнений (18)–(20) видно на примере уравнения (20): можно четко выделить три составляющих градиента электрического потенциала — омическую (первое слагаемое), диффузионную (второе и третье слагаемые), потенциалы течения, обусловленные осмотическим переносом (четвертое слагаемое) и переносом под действием перепада гидростатического давления (пятое слагаемое).

Необходимо отметить, что перечисленные выше системы уравнений переноса, в том числе уравнений Онзагера и Кедема–Качальского, являются математически эквивалентными:¹ простой заменой переменных можно перейти от одной системы к другой.

3. Уравнение Нернста – Планка

Уравнение Нернста – Планка наиболее широко применяют в теории переноса в мембранах, так как оно проще полных уравнений, используемых в теории неравновесных процессов, однако учитывает только две основные составляющие переноса: диффузию и электромиграцию. Это уравнение нетрудно получить из уравнения Онзагера (15), допустив, что перекрестные коэффициенты равны нулю.^{289, 290} Представляет интерес рассмотреть процесс диффузии на микроскопическом уровне, используя теорию случайных блужданий отдельных ионов или вакансий.³⁰⁰ Это позволяет иначе взглянуть на уравнение Нернста – Планка.

Предположим, что длина каждого перескока одинакова и равна λ , а движение i -го иона может происходить в любом направлении хаотически и независимо от предшествующих перескоков, причем вероятность скачка в любом направлении одинакова. Тогда плотность потока частиц в некотором направлении описывается уравнением Фика с коэффициентом самодиффузии D

$$D_i = -\frac{\omega \lambda^2}{6}, \quad (21)$$

где ω — частота перескоков, зависящая от частоты выхода иона из потенциальной ямы (v) и числа ближайших потен-

циальных ям (n), которые ион может достигнуть в результате одного перескока

$$\omega = vn; \quad (22)$$

n равно числу ближайших доступных позиций данного иона в структуре кристалла или числу фиксированных функциональных групп в молекуле органических ионообменников. При вакансионном механизме переноса n равно числу ближайших к вакансии ионов.

При хаотической самодиффузии в условиях наложения внешнего постоянного электрического поля E , направленного вдоль некоторой оси x ,

$$E = -\frac{d\varphi}{dx},$$

результатирующий поток ионов i через единичное сечение можно определить так же, как в теории абсолютных скоростей реакций Эйринга

$$J = \frac{\lambda}{2\sqrt{3}} nv \left[c_1 \exp\left(-\frac{zF\Delta\varphi}{2RT}\right) - c_2 \exp\left(\frac{zF\Delta\varphi}{2RT}\right) \right], \quad (23)$$

где c_1 и c_2 — концентрации иона слева и справа от рассматриваемого барьера. Если электрическое поле не слишком велико ($|\Delta\varphi| \ll RT/F \approx 25$ мВ при комнатной температуре), то, разложив экспоненты в уравнении (23) в ряд и ограничившись первыми двумя членами разложения, получим уравнение Нернста – Планка

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} + zc \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \right). \quad (24)$$

В отсутствие градиента концентрации ($dc/dx = 0$) уравнение (24) преобразуется к виду

$$J = -Dzc \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx}. \quad (25)$$

Используя такую характеристику, как подвижность иона u , величину J можно представить в виде

$$J = -cu \frac{d\varphi}{dx}. \quad (26)$$

Из уравнений (25) и (26) получим соотношение Нернста – Эйнштейна

$$u = D \frac{zF}{RT}. \quad (27)$$

Уравнение Нернста – Планка имеет важное значение в теории переноса, однако область его применимости ограничена. Ограничения рассмотрены в работах Бака³⁰⁰ и ряда других исследователей.^{13, 51, 301–311} Основные выводы этих работ следующие.

1. При микроскопическом подходе к выводу уравнения Нернста – Планка подразумевается усреднение по достаточно большому числу скачков, т.е. мембрана на молекулярном уровне должна представлять собой достаточно однородную среду. Применение уравнения Нернста – Планка к тонким биологическим мембранам, к мембранам с узкими (молекулярного масштаба) проводящими каналами, к мозаичным мембранам проблематично. Энергетический профиль иона при пересечении биологической мембраны может содержать всего 3–4 барьера,^{301, 302} поэтому для описания ионного транспорта лучше применять метод абсолютных скоростей реакций.^{300, 303}

2. Уравнение Нернста–Планка также не следует применять для времен, меньших времени, необходимого для усреднения случайных флуктуаций, действующей на ион, внешней силы.³⁰⁰ Одним из наиболее быстрых процессов, который можно описать с помощью уравнения Нернста–Планка, является релаксация пространственного заряда в двойном электрическом слое на границе двух растворов электролитов или на границе раствора электролита с электродом.³⁰⁶ Время такой релаксации

$$\tau = \frac{\lambda^2}{D}$$

порядка $10^{-8} - 10^{-9}$ с для растворов электролитов с концентрацией $10^{-2} - 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$.

3. Выше отмечалось, что переход иона через границу раздела фаз может быть медленной стадией переноса,^{13, 51, 300, 304, 305} связанной с протеканием химической реакции, с перестройкой гидратной оболочки, с преодолением многозарядными противоионами кулоновского барьера и др. В последнем случае высота потенциального барьера может быть значительно выше, чем в объеме фазы, а межфазный скачок потенциала $|\Delta\phi|$ (перенапряжение межфазной границы) может быть сравним с суммарным скачком потенциала в мембранной системе. Условие

$$|\Delta\phi| \ll \frac{RT}{F},$$

необходимое для представления экспонент в уравнении (23) суммой небольшого числа членов разложения в ряд, в таком случае будет нарушено, а следовательно, уравнение (24) не будет выполняться.

4. При выводе уравнения (24) предполагалось, что движение ионов хаотично и каждый последующий перескок не связан с предыдущим. Однако такое предположение справедливо далеко не всегда. При диффузии частиц в кристаллах,³⁰⁷ ионообменниках^{51, 301–303, 311} и растворах⁵¹ последовательные перескоки отдельной частицы оказываются коррелированными между собой. При диффузии по вакансиям с малой концентрацией перескок иона в исходное положение более вероятен, чем перескок в другом направлении. В результате такой корреляции после n перескоков ион сместится от своего исходного положения на расстояние, меньшее по сравнению с тем, которое он прошел бы в случае хаотической диффузии. Коэффициент диффузии в уравнении Нернста–Планка зависит от механизма переноса на микроуровне (самодиффузия или электропроводность), что, видимо, можно трактовать как зависимость D от природы движущей силы переноса. Учет этой зависимости, которую иногда интерпретируют как нарушение соотношения Нернста–Эйнштейна, осуществляется с помощью кажущегося коэффициента корреляции

$$f = \frac{D_{id}}{D_{ie}}, \quad (28)$$

где D_{id} и D_{ie} — коэффициенты диффузии, найденные из экспериментов по изучению самодиффузии и электропроводности соответственно. Значение f , в первую очередь, зависит от особенностей структуры и изменяется в ионных кристаллах от 0.5 до величин, близких к единице.³⁰⁸ При эстафетном механизме переноса f может быть значительно меньше 0.5. Значения f для некоторых ионообменников приведены в работах^{1, 51, 308}.

5. Имеется различие во взаимодействии иона и его ионной атмосферы при хаотической диффузии и при электропроводности.^{309, 310} При диффузии проявляется только тормозящий релаксационный эффект, обусловленный конечным временем разрушения и создания ионной атмосферы (время релаксации). При электропроводности ион под дей-

ствием внешнего электрического поля перемещается не в неподвижной среде, а в движущейся ему навстречу ионной атмосфере. Поэтому он испытывает тормозящее действие за счет как релаксационного, так и электрофоретического эффектов.^{309, 310}

6. Серьезный недостаток уравнения Нернста–Планка заключается в том, что оно не учитывает параметры переноса воды и потенциал течения — важные характеристики для баромембранных процессов и электродиализа концентрированных растворов.³¹¹ Кроме того, не учитываются и некоторые перекрестные эффекты, обусловленные «фрикционным» взаимодействием движущихся и неподвижных ионов и молекул. В частности, этот недостаток в ряде случаев не позволяет использовать уравнение Нернста–Планка для характеристики ионообменных мембран.²⁸⁵

Несмотря на перечисленные выше ограничения, уравнение Нернста–Планка имеет широкую область применения. Его используют при описании переноса в жидкостях, твердых телах и гелях, в объеме фаз и на их границах. Если известны коэффициенты активности и перекрестные коэффициенты, область применения этого уравнения еще более расширяется. В случаях, когда межфазную границу можно рассматривать как квазиравновесную, уравнение Нернста–Планка преобразуется в уравнения Больцмана и Доннана. Применительно к электрическому переносу оно преобразуется в закон Ома, а в случае диффузии — в закон Фика. Уравнение Нернста–Планка описывает как стационарные, так и нестационарные процессы, в том числе такие быстрые, как релаксация пространственного заряда. Это уравнение легко сочетается с другими уравнениями, описывающими сопряженные химические реакции, образование ассоциаций ионов и молекул и их диссоциацию, адсорбцию, формирование пространственного заряда. Используя уравнение Нернста–Планка совместно с уравнениями, описывающими гидродинамику раствора, граничащего с мембраной, можно создавать математические модели, с помощью которых оценивать роль концентрационной поляризации в процессах переноса в мембранах.

4. Обобщения уравнения Нернста–Планка

Часто удобно использовать уравнение переноса ионов, аналогичное уравнению Нернста–Планка, которое учитывает некоторые перекрестные эффекты. Такое уравнение получается, если соотношение (20) подставить в (19) при $dp/dx = 0$ и в предположении линейной зависимости между индивидуальными и среднеионным коэффициентами активности²⁸⁵

$$J_i = -P_i \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \frac{d\phi}{dx}, \quad (29)$$

где P_i — индивидуальный коэффициент локальной проницаемости мембраны при диффузии иона i ; u_i — подвижность иона i в мембране. Оба коэффициента являются явными функциями непосредственно измеряемых экспериментальных величин: чисел переноса, электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости мембраны. Это обстоятельство значительно упрощает определение коэффициентов уравнения (29). Достоинством данного уравнения является то, что в нем неявно учитывается влияние потенциала течения (а значит, и транспорта воды) на перенос ионов (через электроосмотическую проницаемость мембраны). Наконец, при использовании виртуального раствора отпадает необходимость в расчете скачков потенциала на границе мембрана/раствор, а в некоторых случаях не нужно знать действительные концентрации ионов в мембране.

При сравнении уравнений Онзагера и Кедема–Качальского можно установить связь между входящими в них коэффициентами переноса.²⁸⁵ Может быть получено 6 соотношений, связывающих 6 пар коэффициентов. Часть из этих соотношений известна. Например, одно из них выражает удельную электропроводность мембраны (коэффициент Кедема–Качальского) через коэффициенты L_{ij} в уравнении Онзагера.^{312–314} При условии пренебрежения в одном из соотношений перекрестными коэффициентами, которые отражают взаимодействие коионов с противоионами (L_{+-}) и водой ($mM_w L_{-w}$), получено следующее уравнение, приближенно устанавливающее связь между коэффициентами переноса Кедема–Качальского²⁸⁵

$$P = \frac{2RT\kappa t_{+ap}\gamma}{F^2 c}, \quad (30)$$

где t_{+ap} — кажущееся число переноса противоионов; γ — коэффициент активности.²⁸⁵

Уравнение (30) является обобщением соотношения Нернста–Эйнштейна, если учитывается осмотический и электроосмотический перенос воды через мембрану. Чтобы использовать это уравнение, необходимо знать значения всех входящих в него параметров. Найти эти значения трудно. Тем не менее многие авторы^{36, 285, 312–316} использовали и проверяли данное уравнение в разных условиях, в основном в предположении $t_w = 0$ и $t_{+ap} = t_+$. При изучении мембран Нафион-120, МФ-4СК и МК-40 без упрощающих предположений установлено, что коэффициент I_1

$$I_1 = L_{+-} - mM_w L_{-w}$$

имеет положительное значение²⁸⁵ (см. рис. 11, б). Это означает, что первый член (L_{+-}), отражающий взаимодействие между различно заряженными ионами, больше, чем второй ($mM_w L_{-w}$), отражающий взаимодействие между коионами и водой. Следуя классификации Кедема и Перри,³¹³ эти мембраны можно рассматривать как гидрофобные. Если $I_1 = 0$, то оба типа взаимодействий компенсируют друг друга и соотношение (30) должно выполняться точно. В работе³¹³ рассмотрен пример, когда $I_1 < 0$.

Используя соотношение (30), можно преобразовать уравнение (29) в уравнение переноса, еще более приближенное по форме к уравнению Нернста–Планка,²⁸⁵

$$J_i = L_i \left(b_i RT \frac{d \ln c_i}{dx} + z_i F \frac{d\varphi}{dx} \right), \quad (31)$$

где коэффициенты L_i и b_i в явном виде выражаются через t_i и κ ; b_i стремятся к единице, если c_i стремится к нулю; b_i зависит от чисел переноса ионов и воды.²⁸⁵ Отличие уравнения (31) от уравнения Кедема–Качальского (19) заключается в том, что в первом не учитывается взаимодействие коионов с противоионами и водой. Достоинство уравнения (31) в том, что его можно применять в случае многоионных систем.

Отметим, что градиент электрического потенциала, входящий в уравнение (31), включает потенциал течения, обусловленный конвективным переносом под действием градиентов как гидростатического, так и осмотического давления (см. уравнение (20)). Таким образом, уравнение (31) неявно учитывает влияние осмотического переноса объема на транспорт ионов. В так называемом «расширенном» уравнении Нернста–Планка эти составляющие учитываются в явном виде в конвективном члене^{11, 317–320}

$$J_i = -D_i \left(\frac{dc_i}{dx} + c_i \frac{d \ln \gamma_i}{dx} + z_i c_i \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \right) + c_i \vartheta, \quad (32)$$

где γ_i — ионный коэффициент активности; ϑ — линейная скорость переноса центра масс жидкости; концентрации и электрический потенциал относятся к объему мембраны. При расчете ϑ учитывается, что эта величина пропорциональна градиентам электрического потенциала и гидростатического давления;¹¹ ее можно найти экспериментально при определении потока объема через мембрану.³²⁰

Уравнение (30) и аналогичные ему соотношения,^{315, 316} обобщающие уравнение Нернста–Эйнштейна, используют для характеристики ионообменных мембран;^{285, 316, 321} число переноса t_i проще рассчитать, зная κ и P (эти величины легко измерить), чем находить путем прямого измерения потоков ионов.³²²

5. Внутридиффузионная кинетика ионного обмена

При исследовании кинетики ионного обмена в системах с неорганическими ионообменниками в качестве лимитирующей стадии, как правило, рассматривают диффузию внутри зерна, так как диффузия в растворах протекает существенно быстрее. Количественное описание диффузионных процессов осложняется необходимостью отбора фракции частиц (кристаллов) заданного размера, который может заметно меняться в ходе обмена. По мере протекания процесса могут меняться и коэффициенты взаимной диффузии участвующих в ней ионов. Это может быть связано как с постепенным изменением содержания ионов с различной подвижностью в исследуемом материале, так и с изменением характерных размеров каналов и пор в матрице, в которой протекает обмен.⁵⁵ Важным может оказаться и изменение концентрации дефектов в объеме ионообменника по мере расходования активного компонента в растворе.⁹ Тем не менее при описании кинетики обмена этими факторами чаще всего пренебрегают.

Одно из первых обобщений уравнений переноса в объектах разной формы с учетом различия граничных условий дано Бэррером.³²³ Наиболее часто для описания транспортных явлений, протекающих при контакте ионообменника с внешним раствором, используют соотношение, предложенное Бойдом с соавт.³²⁴ для диффузии в гомогенном зерне. Необходимым условием является протекание обмена через формирование непрерывного ряда твердых растворов, т.е. отсутствие фазовых переходов при обмене, а также соблюдение локального термодинамического равновесия на границе зерно/раствор. Так, для сферического зерна это соотношение имеет вид

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{Dt\pi^2 n^2}{R^2} \right), \quad (33)$$

где F — степень завершенности процесса обмена; D — коэффициент взаимной диффузии ионов внутри зерна; t — время; R — радиус частиц ионообменника. Приведенный ряд быстро сходится в случае больших степеней обмена. Заметим, что данное соотношение может быть получено из закона Фика,^{11, 325} являющегося частным случаем уравнения (19).

Соотношение (33) было использовано рядом авторов для определения коэффициентов катионной диффузии в различных ионообменниках.⁵⁵ Предложено⁸⁶ несколько видоизмененное соотношение в дифференциальной форме, включающее дополнительный член, который учитывает изменение условий процессов дефектообразования при обмене.

Во многих неорганических ионообменниках обмен сопровождается изменением фазового состава. В этом случае он протекает при сосуществовании исходной и вновь формирующейся фаз. Процесс сводится к постепенному перемещению границы раздела между фазами внутрь зерна. На

основании описания движения частицы в кристаллическом поле с периодическим потенциалом и наложенным на него градиентом химического потенциала предложено соотношение для определения коэффициентов диффузии с помощью данных по кинетике ионного обмена. В случае двумерной диффузии (в приближении цилиндрического зерна), например при ионном обмене в слоистых фосфатах ряда поливалентных металлов, оно имеет вид³²⁶

$$J = \frac{2\pi c D h \Delta\mu}{RT} \ln \frac{r_0}{r}, \quad (34)$$

где c — концентрация подвижных ионов; h — высота зерна ионита; $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов обменивающихся ионов между поверхностью кристалла и границей раздела исходной и вновь формирующейся фаз; r и r_0 — радиус частицы и оставшейся внутри нее области исходной фазы соответственно.

При проведении обмена за счет приливания раствора щелочи к кристаллическому кислому α -фосфату циркония расчетный коэффициент взаимной диффузии меняется на три порядка.⁷⁶ Причина этого — резкое изменение концентрации щелочи, приводящее к изменению условий процессов дефектообразования. Предложено^{76–84} более сложное по сравнению с уравнением (34) соотношение, позволившее описать все протекающие процессы и распределение концентраций различных дефектов в слое формирующегося продукта.

Отметим, что обмен в системах с органическими ионообменниками часто является смешанно-диффузионным. Лимитирующая стадия такого процесса изменяется с концентрацией раствора: в разбавленных растворах перенос контролируется диффузией через внешний диффузионный слой, а в концентрированных — внутренней диффузией.^{11, 327–329} Тем не менее эксперименты по изучению ионного обмена, взаимной диффузии двух противоионов через мембрану или диффузии одного электролита (диализ) дают информацию для определения коэффициентов диффузии^{330, 331} и селективности ионообменных мембран.³³² Для мембран на основе органических соединений, достаточно хорошо пропускающих воду, необходимо учитывать осмотический перенос воды и возникающий при этом потенциал течения.^{328, 329, 333}

6. Континуальные модели

Формальное описание процессов переноса, когда мембрану рассматривают как «черный ящик», не позволяет связать статические и кинетические свойства мембран с особенностями их структуры. Знание такой связи важно для понимания механизма селективности переноса через мембраны, зависимости транспортных свойств от концентрации, электрического тока и др. Подобные сведения необходимы и синтетикам для получения мембран с заданными свойствами.

Существует много моделей, связывающих структурные и кинетические свойства мембран. Эти модели можно разбить на две большие группы: гетерогенные модели, в которых мембрану рассматривают как многофазную систему и каждую фазу характеризуют структурными и кинетическими параметрами; континуальные модели, в которых свойства мембран непрерывно изменяются с учетом только одной фазы (в материале могут присутствовать и другие фазы, но перенос в них обычно не рассматривают).

Континуальные модели, в свою очередь, можно разделить на три группы:

1) модели, в которых мембрана представляется как одна фаза (заряженный гель); в ней статические и кинетические параметры (концентрация фиксированных ионов, коэффи-

циенты диффузии ионов и др.) мембраны могут непрерывно изменяться с координатой без явной связи с параметрами структуры;^{334, 335}

2) капиллярные модели,³³⁶ известные также как модели пространственного заряда,^{253–255, 337–345} в которых перенос происходит внутри капиллярных пор с заряженными стенками;

3) модели, основанные на теории перколяции;^{346–348} перенос ионов в этом случае моделируют как течение жидкости через систему резервуаров, соединенных узкими каналами.^{13, 346}

Капиллярные модели дают наиболее детальную информацию о параметрах переноса и базируются на сведениях о строении мембран. Впервые эти модели были разработаны для описания электрокинетических явлений в микрокапиллярах с заряженными стенками.^{254, 336} Впоследствии^{253–255, 337–345} они были усовершенствованы и адаптированы для описания мембранных явлений переноса. Такие модели позволяют учесть достаточно тонкие эффекты: изменение диэлектрической проницаемости с расстоянием до стенки поры,³³⁷ действие сил адсорбции^{254, 341–343} и др.^{255, 344, 345} В таких моделях рассматривают различные варианты геометрии поры:³⁴⁰ плоскую, цилиндрическую и сферическую.

Уравнение переноса в поре, схематически изображенной на рис. 12, записывается в виде уравнений Нернста – Планка с конвективным членом (32) в проекции на продольную (x) и поперечную (z) координаты,^{337, 339} причем коэффициент диффузии ионов в растворе, находящемся в поре, обычно принимают равным коэффициенту диффузии в свободном растворе. Поперечное распределение локальной концентрации $\tilde{c}_i$ ионов i в поре описывается с помощью уравнения Пуассона – Больцмана.^{253, 339, 340} По оценкам авторов работ^{42, 252, 349} поверхностная плотность электрического заряда на стенках поры (q) составляет 110–440 мКл·м^{–2}; радиус поры — от 0.5 до 5 нм.³³⁹

Численные решения с нахождением скорости конвективного переноса $\dot{q}(r)$ из уравнений Навье – Стокса получены в исследованиях^{253, 255, 337–340, 344, 345}. Авторы работ^{338, 350} нашли коэффициенты Онзагера L_{ij} для мембраны Нафюн-120 и таким образом «перекинули мост» между двумя подходами. Параметры модели (эффективный радиус поры, концентрацию фиксированных ионов в расчете на единицу объема раствора, содержащегося в поре, и фактор извилистости) подбирали, исходя из данных по измерению пористости, обменной емкости, электропроводности мембраны и ее гидравлической проницаемости.

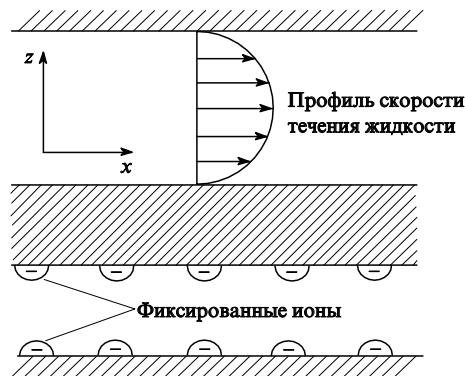


Рис. 12. Схема строения мембраны, содержащей цилиндрические параллельные поры с заряженными стенками. Заштрихована нерастворимая полимерная матрица.

Теория перколяции (протекания)^{13, 347, 348} хорошо адаптирована для описания переноса в системе с разветвленной сетью каналов, часть которых характеризуется высокой (к ним можно отнести кластеры), а другая часть — низкой (межкластерные каналы в перфторированных мембранах) способностью к переносу ионов. В рамках этой теории можно объяснить зависимость проводимости мембран (κ) от их влагосодержания (w).^{351, 352} При низком влагосодержании кластеры и каналы слабо гидратированы, и их сопротивление переносу столь велико, что кластеры практически не имеют контактов друг с другом. По мере увеличения содержания воды все большее число кластеров соединяется друг с другом каналами, образуя единую сеть, охватывающую всю мембрану. Существует некоторое пороговое влагосодержание (порог перколяции w_0), соответствующее переходу изолятор — проводник: при $w < w_0$ проводимость мембраны равна нулю, а при $w > w_0$ она экспоненциально возрастает.^{347, 348} Теоретически оцененное значение показателя степени составляет 1.5 ± 0.2 для трехмерной системы;³⁴⁸ предэкспоненциальный множитель определяется особенностями ион-ионного и ион-молекулярного взаимодействий, а также диффузионными процессами между двумя соседними кластерами.^{42, 351, 352} Перколяционные модели переноса ионов и молекул воды в ионообменниках разработаны Тимашевым.¹³

7. Гетерогенные модели

Анализ структуры ионообменника, проведенный выше, показал, что в нем можно выделить отдельные более или менее однородные области, которые условно называют фазами.³⁵³ К одной из них относится электронейтральный раствор, заполняющий макроскопические дефекты структуры (макропоры, каверны, трещины), а также внутренние части мезопор, к которым, в частности, относятся кластеры в перфторированных мембранах. Вторая фаза, называемая гелем,^{11, 354–356} образована ансамблем микропор и внешних частей мезопор, содержащих фиксированные и подвижные ионы, воду и полимерные цепи. В составе геля иногда выделяют третью (инертную) фазу, образованную переплетением гидрофобных цепей полимера (как в случае перфторированных мембран) или инертным наполнителем, используемым для повышения механической прочности (например, как в случае гетерогенных мембран МК-40 и МА-40).

Основная идея моделирования переноса в многофазной мембране состоит в том, чтобы охарактеризовать каждую область определенными физико-химическими свойствами, а затем получить характеристики мембраны в целом в виде функций свойств отдельных фаз. Рассмотрим макроскопический объем, представленный слоем, который содержит все фазы мембраны, находящиеся в равновесии между собой. Толщина этого слоя δx мала по сравнению с толщиной мембраны (рис. 13). Уравнения переноса для каждой фазы k в отдельности и для всего слоя толщиной δx в рамках термодинамики неравновесных процессов можно записать в виде

$$J_i^{(k)} = -L_i^{(k)} \frac{\delta \tilde{\mu}_i}{\delta x}, \quad (35)$$

$$J_i = -L_i^* \frac{d\tilde{\mu}_i}{dx},$$

где $\delta \tilde{\mu}_i$ и $d\tilde{\mu}_i$ — изменение электрохимического потенциала на длине δx внутри фазы k и в пределах слоя δx соответственно. Задачу можно сформулировать как нахождение эффективного коэффициента L_i^* для слоя мембраны как функции коэффициентов $L_i^{(k)}$, характеризующих отдельные фазы, а также геометрических параметров, описывающих форму и взаимное расположение фаз.

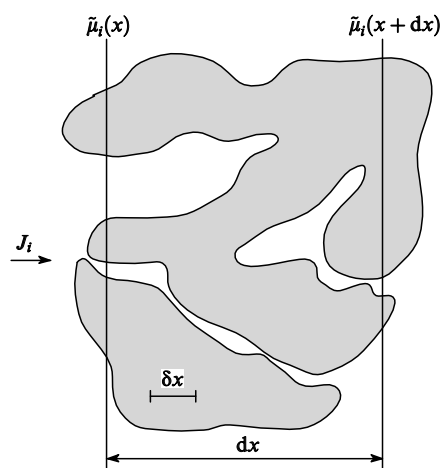


Рис. 13. Схема двухфазной микрогетерогенной мембраны.

Заштрихована гелевая фаза; показаны два масштаба — микро- (δx) и макроскопический (dx).

Поиски функций, связывающих эффективный коэффициент проводимости с соответствующими величинами в отдельных фазах для различных явлений переноса (электропроводности, диффузионной проницаемости, теплопроводности и др.), начались давно. Еще в 1873 г. Максвелл³⁵⁷ решил задачу об электропроводности системы, представляющей собой проводящую среду, в которой на достаточном удалении друг от друга распределены шары с удельной электропроводностью, отличающейся от удельной электропроводности среды. Следует упомянуть также работы Рэлея,³⁵⁸ Ландау и Лифшица,³⁵⁹ Биера, Личекера и Ротера (см. литературу в работе³⁶⁰), а также ряда других исследователей,^{361–366} внесших заметный вклад в решение данной задачи. Полученные результаты обобщены в гипотезе, названной «принципом обобщенной проводимости»,³⁶¹ в соответствии с которой вид функции, связывающей L_i^* и $L_i^{(k)}$, не зависит ни от природы приложенной к гетерогенной системе силы, ни от вида переносимого вещества.

В литературе можно найти разнообразные подходы к описанию структуры ионообменных мембран.^{11, 354–356, 363} Анализ такого рода работ проведен в обзорах^{9, 362, 364}. В первых гетерогенных структурно-кинетических моделях для описания формы и взаимного расположения фаз использовали достаточно большое число параметров, что затрудняло их применение. Гнусин и Гребенюк³⁵⁴ предложили так называемую трехпроводную модель переноса тока в неоднородных мембранах. Они выделили три канала проводимости: по гелевым участкам, по межгелевым промежуткам и смешанный канал. Модель адекватно описывала зависимость удельной электропроводности мембран от концентрации, однако требовала знания трех независимых геометрических параметров. Позже Гнусин с соавт.³⁶⁵ нашел способ описания геометрии системы, требующий два параметра. Другим важным шагом в развитии гетерогенных моделей был переход от конкретной действующей силы (электрической или диффузионной) к обобщенной силе, выраженной градиентом электрохимического потенциала.³⁶⁶ Была разработана так называемая «микрогетерогенная модель», в которой реализованы оба указанных выше усовершенствования.^{36, 366–369}

В работе³⁷⁰ предложена модель «гетерогенного внутреннего раствора», основные положения которой близки к описываемой ниже микрогетерогенной модели. Для простоты будем считать ионообменник двухфазной системой, которая состоит из гелевой фазы с объемной долей f_1 и межгелевых промежутков, заполненных равновесным раствором, с

объемной долей f_2 . Записав уравнение переноса в каждой из фаз и используя условие непрерывности электрохимического потенциала при переходе через межфазную границу, можно получить соотношение в рамках микрогетерогенной модели^{36, 366}

$$L_i = [f_1 \bar{L}_i^\alpha + f_2 (L_i^*)]^{1/\alpha}, \quad (36)$$

где $\bar{L}_i$ относится к фазе геля, а L_i^* к фазе раствора; α — структурный параметр. Соотношение (36) обобщает частные выражения, полученные для двух крайних случаев расположения фаз: при их параллельном расположении относительно направления переноса $\alpha = 1$, при последовательном — $\alpha = -1$; при наличии и последовательного, и параллельного расположения фаз α находится в интервале $-1 < \alpha < 1$.³⁶⁶ Величины L_i и $\bar{L}_i$ можно выразить через коэффициенты диффузии ионов D_i и $\bar{D}_i$ в соответствующих фазах

$$L_i = \frac{D_i c_i}{RT},$$

$$\bar{L}_i = \frac{\bar{D}_i \bar{c}_i}{RT},$$

а концентрации ионов в гелевой фазе $\bar{c}_i$ — через их концентрации в фазе раствора c_i с помощью соотношения Доннана.

Коэффициенты диффузии в межгелевом растворе принимаются такими же, как и в свободном растворе. Полученная модель позволяет рассчитывать концентрации ионов в гелевой фазе $\bar{c}_i$ и эффективные коэффициенты проводимости в мембране L_i^* как функции концентрации электролита в межгелевом растворе.

Достоинством модели является возможность с помощью одного набора перечисленных выше структурно-кинетических параметров описать статические и транспортные свойства мембраны. В этом отношении интересен расчет удельной электропроводности мембраны при протекании постоянного (κ_d) и переменного (κ_a) токов. Связь между κ_d и κ_a изучена Гнусиным с соавт.^{366, 367} Выведено и экспериментально проверено приближенное соотношение

$$\kappa_d = \bar{\kappa}^{f_1} (\kappa^* t_i)^{f_2} = \kappa_a t_i^{f_2},$$

где $\bar{\kappa}$ и κ^* — удельная электропроводность гелевой фазы и межгелевого раствора соответственно; t_i — число переноса ионов i в растворе. Для расчета κ_a можно получить приближенное соотношение (верное при $\alpha \rightarrow 0$)³⁶⁶

$$\kappa_a = \bar{\kappa}^{f_1} (\kappa^*)^{f_2}, \quad (37)$$

согласно которому кривая $\lg \kappa - \lg \kappa^*$ должна быть линейной с тангенсом угла наклона f_2 . Действительно, как видно из рис. 14, уравнение (37) хорошо описывает экспериментальные данные. Авторы статей^{34–36} провели сравнение значений f_2 , вычисленных с помощью уравнения (37) и найденных методами сорбции электролита, контактной эталонной порометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Близкие значения этого параметра, определенные независимыми методами, указывают, что микрогетерогенная модель верно отражает строение ионообменных мембран, а электронейтральный раствор с объемной долей f_2 реально существует в мембране. Уравнение (37) и микрогетерогенную модель многие исследователи используют для оценки степени гетерогенности органических ионообменных мембран.^{371–373}

В заключение отметим, что в рассмотренных выше капиллярной и микрогетерогенной моделях используются все

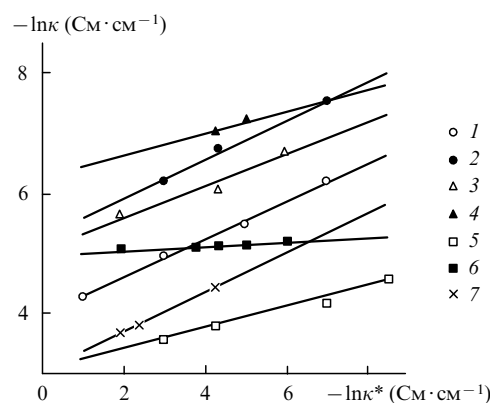


Рис. 14. Зависимость удельной электропроводности ионообменных мембран, измеренной на переменном токе, от удельной электропроводности раствора.³⁶

Мембрана в растворе: 1 — C-60/65 в HCl; 2, 3 — Amberplex C-1 в NaCl и KCl соответственно; 4 — Amberplex A-1 в NaCl; 5 — AMF C-103 в NaCl; 6 — МФ-4СК в NaCl; 7 — Nepton CR-61 в KCl.

уравнения переноса и соотношения между коэффициентами переноса, полученные в рамках термодинамики неравновесных процессов. Дополнительные параметры, определяемые структурой мембраны, позволяют установить связь коэффициентов переноса со структурно-кинетическими параметрами мембраны и с концентрацией равновесного раствора.

V. Лимитирующие стадии переноса и диффузионные слои

1. Изменение электрохимического потенциала и лимитирующие стадии переноса

Выше отмечено, что движущей силой направленной диффузии в мембранных материалах является градиент электрохимического потенциала, который создается в системе в силу различных причин.

Одна из особенностей гетерогенных процессов — неоднородность скорости изменения градиента электрохимического потенциала в направлении, перпендикулярном границам раздела фаз. Системы, включающие мембранные или ионообменные материалы, как правило, являются многослойными. Часто сами мембраны содержат несколько слоев, например органические биполярные мембраны³⁷⁴ и мембраны с модифицированным поверхностным слоем^{375, 376} состоят из двух слоев. В любом случае мембрану окружают два диффузионных слоя раствора (см. ниже). При интенсивных токовых режимах в растворе возле поверхности мембраны образуется макроскопический пространственный заряд,^{377, 378} который также можно рассматривать как слой, оказывающий сопротивление переносу. Скачки электрохимического потенциала при переходе через разные слои системы неодинаковы; наибольшее сопротивление переносу оказывают слои, где скачок потенциала максимален.

Рассмотрим взаимодействие веществ А и В с образованием новой фазы АВ при диффузии А через слой формирующегося продукта и перемещении границы раздела АВ/В. Различные варианты изменения химического потенциала компонента А для этой системы ($\Delta \mu_A$) представлены на рис. 15. Для реакций, скорость протекания которых определяется диффузией через слой продукта, основное изменение $\Delta \mu_A$ реализуется именно в этом слое. Если коэффициент диффузии в нем можно считать постоянным, то для квазистационарных процессов в силу требования равенства потока

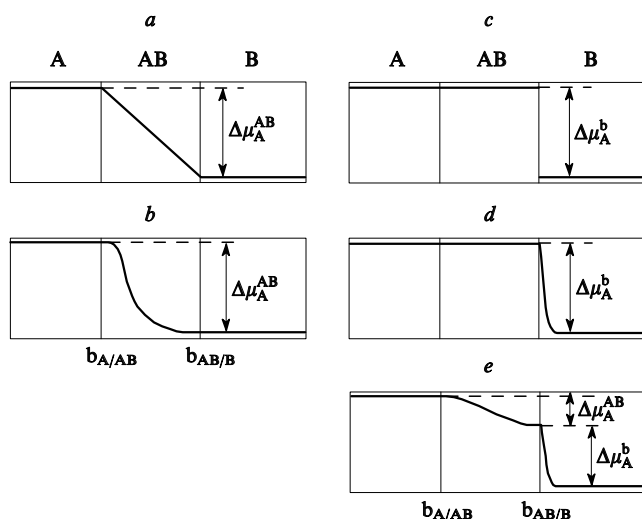


Рис. 15. Изменение химического потенциала в направлении, перпендикулярном границе раздела фаз, для твердофазных реакций.⁹ Реакцию лимитирует: *a* — диффузия, $D = \text{const}$; *b* — диффузия, $D = \text{var}$; *c* — перенос через границу раздела; *d* — релаксационные процессы в приповерхностном слое; *e* — изменение химического потенциала за счет диффузионных и релаксационных процессов.

ионов через любое сечение спад химического потенциала происходит равномерно (рис. 15, *a*). Однако чаще (с учетом рассмотренных выше явлений) взаимодействие продукта с исходными компонентами приводит к увеличению концентрации дефектов на границах раздела A/AB и AB/B . В этом случае равномерность спада химического потенциала нарушается. Если на противоположных границах раздела генерируются разноименные дефекты (например, катионные междоузлия и вакансии, как в описанном выше процессе ионного обмена), то максимальное изменение химического потенциала наблюдается в точке, соответствующей минимальному совокупному коэффициенту диффузии по дефектам обоих типов (рис. 15, *b*).⁷⁶

Еще большие значения градиента химического потенциала достигаются для реакций, контролирующихся процессами на границе раздела фаз (рис. 15, *c, d*). Скорость таких процессов определяется площадью поверхности раздела двух фаз и их свойствами. Принято считать, что возможны два основных механизма процессов, протекающих на поверхности и определяющих скорость химических реакций: активированная диффузия через поверхность раздела и релаксационные процессы, приводящие к перестройке структуры. В первом случае основной спад химического потенциала происходит на перемещающейся границе раздела (см. рис. 15, *c*), во втором — в узкой области одного из исходных веществ, прилегающей к этой границе (см. рис. 15, *d*). В реальных системах, как правило, наблюдается комбинация одного из последних случаев со спадом химического потенциала в слое формирующегося продукта (рис. 15, *e*). Авторы статьи³⁷⁹ пришли к заключению, что высокие значения энергии активации для переноса ионов через границу раздела маловероятны, поскольку поверхность раздела обладает повышенной энергией и диффузионные процессы вблизи нее идут с ускорением. Поэтому ниже основное внимание уделено релаксационным процессам в области, прилегающей к продукту реакции.

Увеличение разности химических потенциалов ионов A на границе раздела AB/B приводит к ускорению их переноса через данную поверхность. При этом в фазе B вблизи поверхности раздела формируется пересыщенный раствор A . Для

его перехода в AB необходимо упорядочение раствора и изменение геометрии окружения частиц. Так, при взаимодействии кристаллических фаз AB , B и твердого раствора образование большого числа линейных дислокаций и точечных дефектов на поверхности раздела обусловлено различием параметров решеток этих фаз. В силу описанных причин переход твердого раствора $A-B$ в химическое соединение сопровождается переносом внутри него ионов A и B . Такого рода процесс неизбежно сопряжен с преодолением некоторых активационных барьеров и временной задержкой (индукционный период). По оценкам Шмальцрайда и Янека³⁷⁹ среднее время переноса ионов серебра через границу раздела $\alpha\text{-AgI}/\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ на пять порядков меньше соответствующих характеристик для индивидуальных фаз. Толщина слоя, внутри которого происходит перестройка структуры, достигает ~ 10 нм,³⁷⁹ что превышает толщину дебаевского слоя и соответствует нескольким десяткам кристаллографических плоскостей.

Поток ионов A через границу раздела AB/B (J_A) задается уравнением Нернста–Планка. Значение J_A можно определить в электрохимических экспериментах. Так, установлено,³⁸⁰ что для поверхности раздела $\alpha\text{-AgI}/\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при 260°C эта величина составляет $2.3 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ см² $\cdot$ с⁻¹. Торможение переноса через границу раздела может быть сопряжено с протеканием ряда других процессов: с химической реакцией (например, комплексообразованием), с перестройкой гидратной оболочки, с преодолением многозарядными противоионами кулоновского барьера и пр.^{13, 51}

По мере протекания реакции толщина слоя продукта (L_{AB}) увеличивается, что приводит к росту диффузионного сопротивления слоя AB и суммарного изменения химического потенциала внутри него ($\Delta\mu_A^{AB}$). Совокупное изменение химического потенциала в системе равно свободной энергии реакции (ΔG_{AB}), поэтому параллельно с ее изменением меняется и разность потенциалов на поверхности раздела AB/A (см. рис. 15, *e*)

$$\Delta\mu_A^b = \Delta G_{AB} - \Delta\mu_A^{AB}.$$

Из условия квазистационарности процесса следует, что потоки A через поверхность раздела и слой AB должны быть равны друг другу

$$J_A = -\frac{J_A^0 \Delta\mu_A^b}{RT} = -\frac{D_A^{AB} c_A^{AB} \Delta\mu_A^{AB}}{RTL_{AB}}, \quad (38)$$

где D_A^{AB} и c_A^{AB} — коэффициент диффузии и концентрация A в AB соответственно. Отсюда легко найти условие равенства величин $\Delta\mu_A^b$ и $\Delta\mu_A^{AB}$, которое соответствует смене лимитирующей стадии реакции от релаксации на поверхности раздела к диффузии в слое AB . Это условие реализуется при достижении слоем продукта AB некоторой характеристической толщины, при которой происходит изменение характера зависимости массы продукта от времени проведения реакции от линейного к параболическому. Характерная толщина такого слоя, например для процесса формирования шпинелей, порядка 1 мкм,³⁸⁰ а время, за которое изменяется лимитирующая стадия, — порядка нескольких минут.³⁸¹

Перенос ионов в сложной многослойной системе контролируется теми слоями, в которых перепад электрохимического потенциала сопоставим с его суммарным изменением в системе. Если скачок потенциала через какой-то слой мал по сравнению с его суммарным изменением, то можно приближенно считать значения электрохимического потенциала одинаковыми на левой и правой границах слоя. В этом случае в первом приближении можно полагать, что границы находятся в квазиравновесии друг с другом. Такое допущение значительно упрощает решение задачи нахождения потоков

компонентов раствора через мембрану. Обычно принимают, что поверхностные слои мембраны находятся в локальном термодинамическом равновесии с поверхностными слоями раствора. Это позволяет связать граничные концентрации в мембране и в растворе соотношениями Доннана.^{1, 11, 327} В работах Тимашева с соавт.^{13, 304, 305} обсуждены неравновесные граничные условия, которые уместно применять, например, для мембран с модифицированными поверхностными слоями.

2. Диффузионные слои

В ряде случаев скорость переноса через мембрану контролируется доставкой (или отводом) вещества к поверхности мембраны из объема раствора через прилегающий к мембране пограничный слой, названный диффузионным слоем.

Концепцию диффузионного слоя предложил Нернст,³⁸² изучавший процесс растворения твердых тел. Он предположил, что скорость этого процесса лимитируется диффузией через перемешиваемый пограничный слой жидкости толщиной δ

$$J = -\frac{D(c_0 - c_s)}{\delta}, \quad (39)$$

где D — коэффициент диффузии растворенного вещества; c_0 — концентрация в перемешиваемом растворе; c_s — концентрация вещества на границе с твердым телом.

Левич³⁸³ дал непротиворечивую интерпретацию понятия диффузионного слоя в рамках развитой им теории конвективной диффузии. Согласно этой теории, вектор плотности потока вещества в жидкости складывается из диффузионной и конвективной составляющих

$$\vec{J} = -D\text{grad}c + c\vec{v}, \quad (40)$$

где c — концентрация вещества; $\vec{v}$ — скорость переноса объема.

Конвективный перенос внутри диффузионного слоя возможен, но стремится к нулю при приближении к поверхности твердого тела. Представление Нернста о наличии пограничного слоя, в котором вещество переносится только за счет диффузии, можно рассматривать как удобную идеализацию. Толщина диффузионного слоя определяется координатой точки пересечения касательных, проведенных к концентрационному профилю у поверхности тела и в объеме перемешиваемого раствора.

Для ламинарного течения жидкости в канале, образованном двумя плоскопараллельными пластинами, получено следующее выражение для расчета толщины диффузионного слоя

$$\delta = 1.02 \left(\frac{yDh}{\bar{v}} \right)^{1/3}, \quad (41)$$

где y — координата вдоль потока жидкости, отсчитываемая от входа в канал; h — расстояние между пластинами; $\bar{v}$ — средняя скорость течения жидкости. Проверка этой формулы в рамках конвективно-диффузионной модели электродиализа^{384, 385} с помощью численных расчетов показала,³⁸⁵ что она справедлива для сравнительно коротких каналов, когда $y \leq 0.02\bar{v}h^2/D$. В этом случае толщина диффузионных слоев возле мембран мала по сравнению с межмембранным расстоянием h (рис. 16). При дальнейшем увеличении длины канала горизонтальное плато на концентрационном профиле начинает размываться, зона диффузии заполняет весь канал, и понятие диффузионного пограничного слоя теряет смысл. Численный расчет^{385, 386} показал, что при формальном опре-

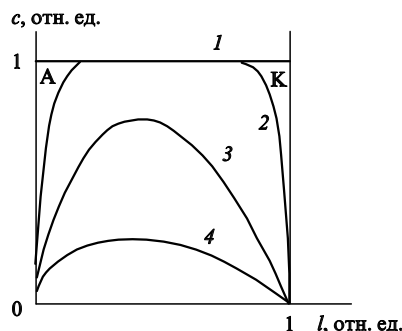


Рис. 16. Профиль концентрации NaCl в канале обессоливания электродиализатора, образованном анионо- (А) и катионообменной (К) мембранами, при разных значениях безразмерной продольной координаты $Y = yD/(\bar{v}h^2)$. Расчет по конвективно-диффузионной модели.³⁸⁴
Y: 1 — 0; 2 — 0.001; 3 — 0.05; 4 — 0.2.

деления толщины слоя по точке пересечения касательных, диффузионный слой в этом случае занимает примерно треть часть расстояния между мембранами.

Экспериментальное исследование распределения концентраций в камерах обессоливания электродиализаторов проведено авторами работ^{387–389}. При наличии в канале препятствий (сепаратора, гранул ионита) диффузионный слой частично прерывается, когда поток раствора наталкивается на эти препятствия; его локальная толщина периодически изменяется.^{386, 390}

При ионном обмене и при диффузии электролита через мембрану концентрационные профили формируются как в ионообменном материале, так и в окружающих его диффузионных слоях. Можно показать,^{1, 391} что форма профилей зависит от безразмерного параметра p , который представляет собой относительную диффузионную проницаемость мембраны (рис. 17)

$$p = \frac{Pc^I\delta}{Dd},$$

где P — диффузионная проницаемость мембраны; D — коэффициент диффузии электролита в растворе; d — толщина мембраны. При малых p основное изменение концентрации, а значит, и электрохимического потенциала происходит в мембране (внутридиффузионная кинетика), а при боль-

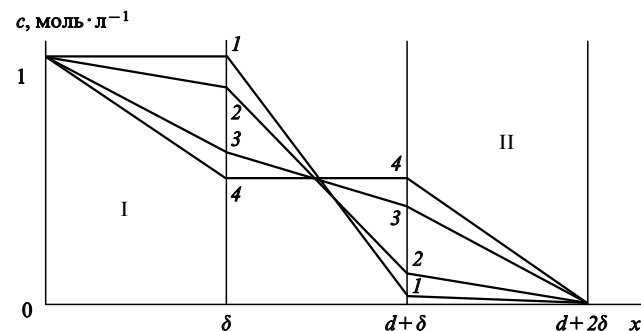


Рис. 17. Концентрационные профили виртуального раствора в мембране и в двух диффузионных слоях (I и II) при диффузии бинарного электролита ($I = 0$).

Расчет с использованием микрогетерогенной модели для системы МК-40–NaCl, $\delta^I = \delta^{II} = \delta$; $p = 0.01$ (1), 0.1 (2), 1 (3) и 10 (4); $c^I = 1$ моль·л⁻¹, $c^{II} = 0$.³⁶⁸

ших p — в диффузионных слоях раствора (внешнедиффузионная кинетика). Для органических мембран P/D имеет порядок $10^{-1} - 10^{-2}$, а отношение δ/d изменяется от 0.1 до 1, таким образом, $p \approx 10^{-3} - 10^{-1}$. Для большинства неорганических мембран $p < 10^{-2}$ и изменением концентрации в диффузионных слоях можно пренебречь. Роль параметра p аналогична роли критериев Био или Гельфериха,^{11, 327} применяемых в теории ионного обмена; иногда используют величину, обратную p , — относительное электродиффузионное сопротивление мембраны.^{1, 391}

Однако полная аналогия диффузии электролита с ионным обменом имеет место только при нулевом токе. При протекании тока плотностью I из-за различия чисел переноса ионов в растворе и в мембране слой раствора возле одной из поверхностей мембраны обессоливается (формируется обедненный электролитом диффузионный слой), а слой раствора возле другой поверхности концентрируется.¹¹ С ростом скачка потенциала концентрация электролита на границе обедненного диффузионного слоя/мембрана становится много меньше концентрации в объеме раствора, а плотность тока достигает предельного значения I_{lim} . В идеальной системе (с постоянной толщиной диффузионного слоя и соблюдением локальной электронейтральности) значение плотности тока не должно превышать значение I_{lim} . Однако в реальных системах, особенно в разбавленных растворах, плотность тока может превышать I_{lim} в десятки раз.^{392–397} Это обусловлено рядом явлений,^{394–405} сопряженных с электродиффузионным переносом при высоких напряжениях: генерацией ионов H^+ и OH^- при необратимой диссоциации воды на границе мембрана/раствор;³⁹⁴ сопряженной конвекцией, вызванной градиентами концентрации и (или) температуры (гравитационная конвекция)^{394–397} и плотности объемного электрического заряда (электроконвекция);^{398–404} эффектом «экзальтации».^{394, 405} Отметим, что экспериментальное и теоретическое изучение этих явлений важно для понимания и оптимизации процесса электродиализа при интенсивных токовых режимах.^{394, 402}

Значение предельной плотности тока обратно пропорционально толщине диффузионного слоя δ .^{1, 11} Во многих случаях эту зависимость используют для нахождения δ по плотностью предельного тока к поверхности мембраны^{406, 407} или по предельному потоку одного из компонентов.⁴⁰⁸ В случае разбавленных растворов сопряженные эффекты, перечисленные выше, значительно искажают форму вольт-амперной кривой и затрудняют корректное определение предельного тока и величины δ .^{394, 406, 409} Авторами статьи⁴⁰⁶ разработана методика, предусматривающая использование вспомогательной электродной системы, которая позволяет преодолеть эту трудность.

3. Лимитирующие стадии и математическое описание многостадийного переноса

Выявление лимитирующих стадий переноса имеет важное значение для понимания закономерностей протекания этого процесса, в том числе с целью его практического использования. Однако это непростая задача. В общем случае, как отмечалось выше, перенос ионов через мембрану является смешанно-диффузионным,^{306, 327, 391} т.е. результирующая скорость переноса определяется транспортом как через мембрану, так и через диффузионные слои раствора. С ростом силы тока, независимо от величины p , кинетический контроль процесса переноса ионов все в большей степени переходит к обедненному диффузионному слою, и в предельном случае перенос через данный слой является лимитирующим. С учетом этого можно объяснить многие закономерности транспорта ионов в мембранных системах, известные из эксперимента. Так, потеря селективности переноса через мембрану

одного из конкурирующих противоионов обусловлена переходом от внутридиффузионной (или смешанно-диффузионной) кинетики при малых токах к внешнедиффузионной кинетике при токах, близких к предельному.^{391, 410, 411} Даже наличие специально модифицированного поверхностного слоя,³⁷⁵ оказывающего разное сопротивление переносу двух конкурирующих противоионов, способно заметно улучшить селективность переноса только при токах, меньших предельного.^{410, 412}

Часто ионный перенос осложняется протеканием химических реакций, например таких, как диссоциация воды на границе двух слоев биполярной мембраны,^{392, 393, 413–417} или вблизи межфазной границы мембрана/раствор.^{392–394, 414–421} Это возможно при протекании токов, близких к предельному или превышающему его; ассоциации или диссоциации ионов и молекул слабых электролитов при так называемом облегченном переносе (аминокислоты)^{422–426} или при электродиализе природных вод (карбонаты, фосфаты).^{427–430} Диссоциация воды в водных растворах протекает медленно (с константой скорости $2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (см.³⁹²)), поэтому данный процесс может быть лимитирующей стадией переноса в мембранных системах. Однако механизм этой реакции достаточно сложен. В объеме мембраны в тонком пограничном слое толщиной 1–10 нм реакция ускоряется под каталитическим влиянием некоторых функциональных групп (вторичных и третичных аммониевых оснований, карбоксильных слабokислотных групп), ионов тяжелых металлов, а также градиента электрического поля двойного электрического слоя,^{392, 414–417, 431, 432} достигающего $5 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.³⁹²). В результате скорость реакции может возрасти на ~ 5 порядков. В некоторых случаях к этому стремятся (например, при получении кислот и щелочей из их солей на биполярных мембранах³⁷⁴), в других, напротив, это заметно осложняет технологический процесс (например, при электродиализном обессоливании растворов^{356, 433}). Ионы гидрокарбоната в мембране также могут играть роль катализатора диссоциации воды, увеличивая скорость генерации ионов H^+ и OH^- (см.⁴²⁹). В то же время диссоциация анионов некоторых слабых электролитов на границе с мембраной может частично контролировать скорость электродиализа.^{356, 433}

Таким образом, для понимания процессов переноса в мембранных системах недостаточно рассматривать транспорт только внутри мембраны. Перенос через диффузионные слои и поверхность раздела, а точнее, сопряжение этих процессов с транспортом внутри мембраны, сильно влияет на поведение системы в целом. Трехслойные математические модели переноса в мембранных системах^{1, 369, 391, 410, 411, 434–441} дают достаточно полное представление о протекающих процессах: перенос рассматривается как внутри мембраны, так и в двух граничащих с ней диффузионных слоях. Впервые трехслойная смешанно-диффузионная модель была предложена Уилсоном и Лайтфутом⁴³⁴ для электродиффузии бинарного электролита. В работах^{391, 434–437} рассмотрены случаи электродиффузии бинарного и тернарного электролитов через гомогенную, а в исследованиях^{369, 411} — через микрогетерогенную мембрану. Жолковский⁴³⁶ и Гнусин⁴²¹ учли перенос ионов H^+ и OH^- , появляющихся при диссоциации воды на границе мембрана/раствор. Анализ вклада электроосмотического переноса ионов проведен в работе³¹⁹. Манзанарес с соавт.³⁰⁶ с помощью специальной численной процедуры учли нарушение условий электронейтральности в диффузионных слоях и в мембране. В публикации⁴¹⁰ описана роль модифицированного поверхностного слоя; в статьях^{328, 329} изучен бионный потенциал; в исследованиях^{422–425} — облегченная диффузия аминокислот через мембраны.

Авторы всех упомянутых выше работ использовали довольно сходные постановки математических задач, разли-

чия обуславливались желанием учесть тот или иной дополнительный эффект. В обоих диффузионных слоях ($0 \leq x < \delta^I$ и $d + \delta^I < x \leq d + \delta^I + \delta^{II}$) и в мембране ($\delta^I \leq x \leq d + \delta^I$) (см. рис. 17) перенос описывается уравнениями Нернста–Планка^{306, 391, 439} при условии локальной электронейтральности. Предполагается выполнение на границах мембраны локального термодинамического равновесия, а также условий непрерывности электрохимического потенциала и потоков. На внешних границах диффузионных слоев задают концентрации всех ионов (c_i^I и c_i^{II}), плотность тока считается известной. В этом случае поставленная задача представляет собой краевую задачу для трехслойной области, для решения которой находят потоки, концентрации и потенциалы как функции координаты x .

Общее аналитическое решение задачи для однослойной области предложено Шлеглем.²⁹² Авторы работ^{391, 435, 439} разделили исследуемую систему на три области (см. рис. 17) и провели последующую сшивку решений. Гарридо с соавт.³¹⁹ и Карлин⁴³⁷ предложили численные методы, пригодные в стационарном и нестационарном случаях. Систат и Пурсели⁴³⁹ нашли аналитическое решение задачи для бинарного электролита, используя функцию Ламберта. Лебедев с соавт.^{391, 411, 440, 441} модифицировал известный метод «стрельбы», описанный в работах^{442, 443}, с целью адаптировать его для многослойных областей. Более полный обзор методов решения такого рода задач можно найти в работах^{411, 438} и в монографии¹.

Использование условия локальной электронейтральности обеспечивает достаточную адекватность моделей, если плотность тока меньше I_{lim} . Однако многие практически важные процессы (например, получение деионизованной воды электродиализом^{356, 444} или функционирование биполярных мембран³⁷⁴) проводят в интенсивных токовых режимах, когда плотность тока превышает I_{lim} . Левич⁴⁴⁵ рассмотрел задачу переноса ионов через границу электрод/раствор и показал, что при малых токах концентрация электронейтрального раствора электролита вблизи поверхности электрода (c_s) меняется; вместе с этим изменяется толщина диффузной части двойного электрического слоя, однако в ней сохраняется больцмановское равновесное распределение концентраций ионов. Толщина двойного электрического слоя обратно пропорциональна величине $\sqrt{c_s}$, поэтому с уменьшением c_s толщина слоя увеличивается. К аналогичному выводу пришли авторы статей^{446, 447}, которые расширили область токов до $I = I_{\text{lim}}$. Рубинштейн и Штильман³⁹⁸ впервые получили численное решение уравнений Нернста–Планка–Пуассона для случая протекания сверхпредельного тока через диффузионный слой вблизи ионообменной мембраны. Они показали, что при $I > I_{\text{lim}}$ область пространственного заряда выходит за пределы квазиравновесного двойного электрического слоя на межфазной границе. Это приводит к уменьшению эффективной толщины диффузионного слоя, что и обеспечивает «сверхпредельный» прирост тока ионов соли. Публикация³⁹⁸ вызвала большой интерес, поскольку дала ключ к пониманию механизма феномена «запредельного» тока. Следом за этим исследованием появилось большое число других работ^{377, 378, 398 – 404, 448 – 452}, в которых рассматривалась роль пространственного заряда в формировании «запредельного» тока. Значительного прогресса удалось добиться, благодаря строгому и достаточно простому решению уравнений Нернста–Планка–Пуассона, полученному Уртенковым с соавт. (см.^{403, 448, 449}). Использование условия квазиравномерного распределения пространственного заряда^{403, 404} вместо условия электронейтральности позволило в некоторых случаях свести систему получающихся дифференциальных уравнений к решению алгебраического уравнения третьей степени.⁴⁰³ При этом удалось существенно упростить решение задачи и изучить

случаи трехслойной системы с двумя⁴⁵¹ и тремя типами ионов.⁴⁵²

Параллельно с описанием структуры диффузионного слоя при $I > I_{\text{lim}}$ многие исследователи^{394, 399 – 402} пытались моделировать механизм возникновения конвективных потоков жидкости, возникающих под действием электрического поля на объемный пространственный заряд и разрушающих диффузионный слой. В настоящее время наиболее вероятным представляется механизм электроосмотического скольжения, впервые предложенный Духиным с соавт.⁴⁰¹ и названный им электроосмосом второго рода (поскольку пространственный заряд, порождающий конвекцию, сам является следствием протекания тока). Рубинштейн с соавт.^{377, 399, 400} всесторонне проанализировал явление электроконвекции и показал, что она возникает возле поверхности как неоднородной, так и однородной мембраны. Электроосмотическое проскальзывание жидкости может приводить к неустойчивости концентрационной поляризации на мембране, что выражается в осцилляциях скачка электрического потенциала, превращающихся при сильных превышениях предельного тока в хаотическое движение, регистрируемое как низкочастотный избыточный электрический шум. Уртенов с соавт.^{394, 449} провел численный расчет электроосмотических вихрей в предположении постоянства объемной электрической силы, рассчитанной с помощью уравнений Нернста–Планка–Пуассона. Полученные результаты качественно хорошо согласуются с результатами расчета Рубинштейна.

Отметим, что электроконвекция — не единственная форма сопряженного конвективного движения жидкости при интенсивных токовых режимах. Гравитационная конвекция также играет важную роль в мембранных системах, особенно при достаточно высокой концентрации раствора и большом расстоянии между мембранами.^{396, 397} В таких случаях число Грасгофа¹ (или Рэлея^{377, 400}) может превысить критическое значение, при этом в системе развиваются конвективные потоки, разрушающие диффузионный слой. Вклад электроконвекции в протекание сверхпредельного тока более существен в разбавленных растворах при малых межмембранных расстояниях.^{1, 394}

В заключение подчеркнем, что концентрационная поляризация и перенос через диффузионный слой играют очень важную роль в формировании свойств мембранной системы в целом. Чтобы проследить, каким образом свойства мембраны, в частности ее структура и кинетические характеристики, отражаются на интегральных свойствах всей мембранной системы, важно уметь описывать процессы переноса, протекающие на разных уровнях, — в одной мембране и в модуле, включающем большое число мембран. В этом может помочь иерархическая система математических моделей,⁴⁵³ часть которых была кратко рассмотрена выше.

VI. Методы исследования ионного транспорта в мембранах

Условно можно выделить два направления исследований ионного переноса в мембранах. С одной стороны, актуальной задачей является сравнение и оптимальный подбор мембран для различных процессов.^{356, 454} Главной проблемой на этом пути является выбор базовых физико-химических статических и транспортных характеристик мембран, которые были бы максимально информативны и имели однозначный и четкий физический смысл, но вместе с тем не требовали бы для своего определения сложной аппаратуры и были непродолжительными.

С другой стороны, измерения физико-химических характеристик мембран необходимы для фундаментальных иссле-

дований механизма переноса ионов и его количественного описания.

К настоящему времени опубликовано много работ, посвященных методике химических и термодинамических исследований ионного обмена.^{11, 327} Для определения характеристик диффузионного слоя успешно применяют методы лазерной интерферометрии,^{388, 389} вольт-амперометрии,^{409, 420, 455} хронопотенциометрии,^{372, 409, 456} измерения электрохимических шумов,^{396, 397, 457} импеданса^{416, 417, 456} и пр. Обзор электрохимических методов исследования свойств систем с ионообменными мембранами можно найти в работе⁴⁵⁶.

В данном разделе мы остановимся только на способах измерения проводящих и селективных свойств мембран, благодаря которым мембраны и выделяются среди разнообразия современных материалов. К таким свойствам в первую очередь, следует отнести электропроводность, диффузионную проницаемость и числа переноса ионов.^{285–287, 458, 459} Ниже кратко рассмотрены применяемые для этого электрохимические, ионообменные и спектроскопические методы.

1. Электропроводность и числа переноса

Методы измерения ионной проводимости твердых тел наиболее часто используют для описания транспортных свойств различных мембранных материалов — от неорганических солей и оксидных систем до мембран на полимерной основе. Область их приложения простирается от получения фундаментальных знаний о природе ионной подвижности, ее взаимосвязи со структурой и поверхностью до имеющих важное практическое значение работ по получению различного рода электрохимических, мембранных устройств и источников тока, в частности топливных элементов, работы по исследованию которых быстро развиваются в последние годы.^{4, 460–462} В связи с этим напомним, что один из наиболее высокопроводящих твердых протонных электролитов — известный мембранный полимерный материал Нафюн.^{463, 464}

Для описания ионной проводимости чаще всего используют импедансную спектроскопию — комплексное измерение активного сопротивления мембран и его емкостной составляющей. Построив годограф импеданса или адмитанса для широкого диапазона частот измерений, можно найти ионную проводимость исследуемого материала. Мы коротко рассмотрим используемые методики с упоминанием некоторых из недавних публикаций. Проводимость неорганических мембран,⁴⁶⁵ различного рода полиэлектролитов^{159, 461, 462, 466–469} и композиционных мембран^{469, 470} чаще всего исследуют посредством измерения их импеданса. Подробное описание методик измерения, измерительных ячеек и анализ результатов, полученных с использованием различных эквивалентных схем, можно найти в работах^{456–458, 471–478}. В частности, использование импедансной спектроскопии позволяет измерить коэффициенты диффузии электролита в диффузионном слое и найти константы скорости диссоциации молекул воды в мембранных системах.^{414–417, 439, 479–482}

Поскольку проводимость большинства мембранных материалов сильно зависит от влажности,^{351, 458, 461, 462} предпринимаются значительные усилия для контроля давления водяных паров и его поддержания на постоянном уровне. Но даже подобный подход не обеспечивает выбора условий, эквивалентных реализуемым при исследовании транспортных свойств в водных растворах электролитов. Для обеспечения таких условий часто измеряют проводимости мембран, помещенных между двумя рабочими растворами, в которых и располагают измерительные электро-

ды.^{456, 458, 477–478} Чтобы учесть дополнительное сопротивление раствора, проводят измерения этой же ячейки без мембраны (разностный метод). В ряде случаев сопротивление раствора сопоставимо или больше, чем сопротивление мембраны. Это приводит к заметному росту погрешности измерения. Кроме того, интерпретация полученных данных осложняется дополнительным вкладом в измеряемую величину сопротивлений границ мембрана/электрод и возможной деформацией мембран в ячейке.^{458, 478} Способы решения данной проблемы можно найти в работах^{458, 476–478}.

Одной из разновидностей разностного подхода является зондовый метод, в котором для измерения используют четырехэлектродную ячейку (два поляризующих и два измерительных зондовых электрода).⁴⁷¹ Использование дополнительно двух хлорсеребряных или каломельных электродов дает возможность проводить измерения одновременно на переменном и постоянном токе.³⁶⁷

Ценную информацию можно получить, исследуя частотный спектр мембран в неравновесных условиях, когда через мембрану протекает постоянный ток. Для этой цели можно использовать шестиэлектродную ячейку. Одна пара электродов служит для поляризации исследуемой мембраны постоянным током, другая — для создания переменного синусоидального электрического поля, третья пара электродов выполняет роль зондов потенциала. Для параллельного снятия вольт-амперной характеристики мембраны ячейка дополнительно снабжается двумя обратимыми электродами сравнения. Использование такого измерительного комплекса позволяет существенно расширить возможности мембранной кондуктометрии.⁴⁷⁷

Простым и достаточно точным методом измерения электропроводности ионообменных материалов как в форме пленок, так и в виде фрагментов произвольной геометрии является метод точки изоэлектропроводности.^{354, 355, 458} Его суть состоит в измерении в кондуктометрической ячейке электропроводности раствора с ионообменником и раствора без него.

Селективность мембран зависит от подвижности ионов и их концентрации в данном материале. Фундаментальными характеристиками мембраны, отражающими их ионоселективные свойства, являются числа переноса, определенные как величина электрического заряда, переносимая ионами данного сорта при отсутствии градиентов давления и концентрации. Основы метода определения чисел переноса для различных твердых и жидких объектов разработаны Турбандтом.⁴⁸³

Селективность часто оценивают методом ЭДС в ячейке, содержащей обратимые электроды и мембрану, разделяющую растворы различной концентрации.⁴⁸⁴ На практике чаще всего определяют так называемые эффективные числа переноса, представляющие собой долю переносимого заряда при наличии градиентов концентраций и давления.^{485, 486} Для оптимизации эксперимента предлагают использовать большие по величине, но кратковременные токи;⁴⁸⁴ применять замкнутые объемы с изменяющимся по знаку в ходе эксперимента перепадом концентраций;^{444, 487} использовать устройства для автоматического поддержания постоянной концентрации компонентов на входе в ячейку.^{394, 488, 489} и др.⁴⁴⁴ Для расчета «истинных» чисел переноса предложено экстраполировать эффективные числа на бесконечно большой ток: при этом диффузионной (в отличие от миграционной) составляющей потока можно пренебречь.⁴⁷¹

Более подробное описание методов измерения чисел переноса можно найти в монографиях^{307, 308, 444, 472}. Уместно упомянуть, что для выделения на электродах ряда веществ, например кислорода, в случае вольтометрического контроля процесса переноса необходимо достаточно высокое

напряжение. В этом случае полученные результаты могут быть искажены по отношению к результатам, полученным в условиях, используемых в импедансной спектроскопии.

Другие электрохимические методы исследования явлений переноса также могут быть достаточно информативны. Среди них можно выделить термоэлектрические измерения, термостимулируемую деполяризацию, исследование эффекта Холла и пр.^{472, 474}

2. Спектроскопические методы

Для исследования явлений переноса, ионной и молекулярной подвижности часто используют разнообразные спектроскопические методы. Среди них можно выделить колебательную спектроскопию.^{165, 490} Но, пожалуй, наиболее важным и перспективным является метод ЯМР. Достоинства этого метода — широкий диапазон характеристических частот и возможность описания локального окружения данного сорта атомов. Поскольку энергия диполь-дипольных взаимодействий обратно пропорциональна кубу расстояния между этими диполями, форма и ширина линии для данного ядра определяются лишь его ближайшим окружением. Это позволяет различать кристаллографически неэквивалентные позиции в кристаллической структуре и характеризовать ближайшее окружение данного типа ядер.^{491–494} В случае твердого вещества вращение межатомного вектора относительно направления магнитного поля с частотой, близкой или превышающей резонансную, приводит к усреднению взаимодействия между ядрами. В первую очередь, это проявляется в сужении линии ЯМР.⁴⁹⁵ Анализ изменения ширины линий или величин их вторых моментов позволяет получить информацию о вращательной подвижности в твердых телах.^{180, 494} К аналогичным последствиям приводит и наличие трансляционной подвижности ионов и молекул, хотя сужение линии при этом выражено заметно сильнее. Линии неэквивалентных ядер, между которыми осуществляется быстрый обмен, сливаются. Подобные исследования позволяют охарактеризовать частоту подвижности данного рода и определить ее энергию активации.^{494, 496, 497} Наиболее ценную информацию о катионной подвижности дает метод ЯМР-релаксации в твердом теле. При этом исследователь получает возможность описания непосредственно частоты вращательной подвижности и процессов переноса ионов и молекул. Следует заметить, что энергия активации подвижности, найденная с помощью ЯМР, далеко не всегда совпадает с данными электрохимических измерений, в частности импедансной спектроскопии. Причина этого — упомянутая выше локальность описания окружения ядер методом ЯМР, в то время как проводимость, несомненно, является интегральной характеристикой материала. Доминирующий вклад в суммарный процесс переноса через мембрану может определяться незначительной долей наиболее высокоподвижных атомов и ионов, например локализованных на поверхности материала. Многочисленные примеры исследования процессов переноса с помощью ЯМР можно найти в работах^{87, 166, 494, 496–502}.

Другим перспективным методом исследования явлений переноса в мембранах является спектроскопия комбинационного рассеяния,^{456, 503–506} позволяющая описать колебательные спектры компонентов мембраны. Особенно ценную информацию этот метод дает в случаях, когда мембрана контактирует с растворами слабых электролитов. С помощью этого метода можно находить концентрации в мембране и в растворе различных ионов: полихроматов,⁵⁰³ сульфатов и гидросульфатов,⁵⁰⁴ азотной кислоты и нитратов,⁵⁰⁵ а также изучать отравление мембран при электродиализе.⁵⁰⁶

3. Измерение скорости ионного обмена и диффузионной проницаемости

Первые количественные эксперименты по исследованию кинетики ионного обмена были проведены Бойдом, Адамсом и Майерсом.³²⁴ Они предложили модель, в которой зерно ионита представляли как однородную сферу. В последующие годы эту модель широко использовали Бэррер и Фалькoner.^{507, 508} Полученные с ее помощью решения для процессов, лимитирующихся диффузией в зерне или в пленке (прилегающем диффузионном слое), в неизменном виде до сих пор широко используют для описания кинетики ионообменных экспериментов. Доминирующим является случай, для которого определяющей стадией является диффузия в зерне ионита.

Существуют процессы, для которых упомянутая выше модель не является корректной. Туницкий с соавт.⁵⁰⁹ и Гельферих^{510–512} развили эту модель для случаев диффузии ионов с разной подвижностью и процессов, осложненных протеканием химической реакции. Для случаев, когда ионный обмен протекает в гетерогенном зерне за счет перемещения границы раздела между исходной и вновь формирующейся фазами, в работах^{76, 274, 513} предложена другая модель, в соответствии с которой диффузия протекает через слой продуктов обмена переменной толщины.

Общим для перечисленных моделей является то, что массив экспериментальных данных получают после выведения системы из состояния равновесия путем добавления реагента, содержащего один из типов обмениваемых ионов или, напротив, понижающего их концентрацию за счет комплексообразования, либо при образовании некоторого мало-диссоциирующего соединения, например воды. После этого система релаксирует к равновесному состоянию. Измеряемой величиной является непрерывно меняющаяся концентрация какого-либо сорта ионов в растворе или в фазе ионита. В соответствии с этим подобные методы называют нестационарными. Состав раствора можно анализировать, используя различные аналитические методы, включая потенциометрические, полярографические и ряд других.^{161, 273, 274} Недостатком данного подхода принято считать переменный состав раствора, приводящий к изменению движущей силы процесса и усложняющий его математическое описание.

Чтобы избежать подобных осложнений, стремятся либо увеличить соотношение объемов раствора и ионита, либо используют так называемые методы бесконечного объема (большой объем раствора с высокой скоростью пропускается через тонкий слой ионита). О ходе процесса судят на основании анализа изменения состава фазы сорбента.^{55, 514, 515} С помощью подобного подхода можно получить точные результаты, но сам метод оказывается весьма трудоемким, что существенно ограничивает его применение. Кроме того, требование непрерывности эксперимента может вступать в противоречие с необходимостью частого контроля состава твердой или жидкой фазы. Для более детального изучения диффузионных процессов используют также методы, основанные на послойном анализе ионита, сформированного в виде цилиндра или конуса.^{516–519}

Гораздо менее трудоемкими являются изоконцентрационные методы, суть которых сводится к компенсации изменения состава раствора за счет внешнего воздействия. Так, Хааген,⁵¹⁹ предложивший данный метод, исследовал реакцию обмена H^+/M^+ , вследствие которой в растворе образуется кислота. Появление последней приводит к изменению окраски индикатора. Добавление необходимого количества щелочи приводит к нейтрализации кислоты и восстановлению окраски. О скорости обмена можно судить по количеству щелочи, которое приходится добавлять в течение некоторого времени. Позже этот метод был усовершен-

шенствован (установлен режим автоматической компенсации выделяющегося продукта, использован ряд новых методов фиксации отклонения системы от исходного состояния). Разработан и ряд других подходов, существенно расширяющих его применимость.^{520, 521}

Используя плоские мембраны, можно изучать процессы переноса под действием различного рода движущих сил — градиентов концентрации, давления или электрического потенциала. Наиболее близок к рассмотренным выше метод, связанный с исследованием протекания диффузионных процессов под действием разности концентраций или химического потенциала одного из сортов ионов. Мембрану помещают между двумя полужайками, содержащими растворы с различной концентрацией переносимого вещества.^{522–524} Таким методом можно исследовать процессы переноса, существенно различающиеся по скорости, а также процессы, протекающие в квазистационарных или существенно неравновесных условиях.⁵²⁴ В первую очередь, это обусловлено возможностью варьирования концентрации растворов, объемов ячеек и геометрических параметров (площадь, толщина) мембраны. Кроме того, разность химических потенциалов для какого-либо из ионов можно существенно увеличить за счет использования реагентов, вступающих с ним в химическое взаимодействие, приводящее к образованию комплексных, слабодиссоциирующих или нерастворимых соединений.⁵²⁴ Авторами статьи⁵²⁵ развит метод, позволяющий измерять парциальные потоки отдельных ионов через мембрану при изменении разности их концентраций и электрического потенциала по обе стороны мембраны. Для увеличения точности измерений значения pH и концентраций ионов в растворах, циркулирующих через обе полужайки, автоматически поддерживаются постоянными.

Для изучения стадии переноса через объем мембраны и выявления роли ее поверхности необходимо иметь наиболее достоверные данные о диффузионном слое вблизи поверхности. К сожалению, в обычных проточных ячейках учесть роль диффузионного слоя трудно, поскольку его толщина меняется по координате и ее расчет возможен только в случае плоскопараллельной геометрии. Бобрешова с соавт.^{526, 527} разработала метод вращающегося мембранного диска, значительно облегчающий задачу учета влияния диффузионного слоя, поскольку он обеспечивает равную доступность поверхности мембраны для массопереноса и дает возможность рассчитать толщину диффузионного слоя. С помощью этого метода можно проанализировать поляризационные характеристики мембранной системы и сравнительно легко выделить различные стадии массопереноса.

Экспериментальные методы измерения диффузионной проницаемости мембран условно можно разделить на две группы: методы без протока раствора и методы с протоком. Непроточная ячейка для первой группы методов состоит из двух камер, разделенных исследуемой мембраной. Одну из камер заполняют равновесным раствором с заданной концентрацией электролита, а другую — деионизованной водой. О диффузионном потоке электролита через мембрану можно судить, например, по росту проводимости раствора в камере с деионизованной водой.⁵²⁸ Недостатком таких ячеек является то, что концентрации электролита в обеих камерах со временем меняются. Это ограничивает нижнюю границу концентраций значением $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Расширить диапазон концентраций и снизить нижнюю границу до $10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ позволяют методы с проточными камерами.³⁶⁸

Необходимо отметить метод определения коэффициентов самодиффузии ионов в мембранах с использованием

изотопов (обзор этих методов приведен в работе¹²⁹). Как правило, параметры самодиффузии меченых ионов измеряют с высокой точностью.

Исследование процесса взаимной диффузии ионов при наличии внешнего электрического поля и без него позволяет определить диффузионную и электромиграционную подвижности ионов. Если найти зависимость таких коэффициентов для ионов от содержания воды в мембране, можно сделать заключение о микроструктуре мембран. Например, в работах^{529, 530} показано, что для перфторуглеродной мембраны с ростом концентрации окружающего ее раствора (или с уменьшением влагоемкости мембраны) происходят распад крупных кластеров на мелкие и укорачивание соединяющих их узких каналов с одноярным движением различных ионов. Для сшитых полистирольных сульфокатионитовых мембран эти коэффициенты практически не зависят от концентрации раствора,⁵³⁰ что, по мнению авторов, свидетельствует о наличии в мембране жесткой канальной микроструктуры.

VII. Заключение

Прогрессу науки о мембранах способствует широкое использование мембранных и ионообменных материалов в различных промышленных процессах — для очистки воды, воздуха, при разделении и производстве высокоэффективных источников энергии и т.д. Для различных практических целей необходимы разные материалы, способные работать в разных средах и температурных режимах, обладающие высокой селективностью и химической стабильностью, определенными механическими свойствами. Поэтому ежегодно синтезируют и исследуют значительное число новых мембранных материалов, описывают новые направления и методы их применения. В частности, в последние годы бурно развивается такое направление, как синтез новых композиционных мембранных материалов с заданными свойствами. Однако в любом случае важнейшее значение имеет способность мембран к быстрому переносу ионов или молекул. С этой точки зрения первостепенную роль играют методы описания явлений переноса.

Наиболее полные сведения о строении мембран и процессах переноса в них можно получить при использовании взаимодополняющих друг друга экспериментальных методов исследования. При всей общности явлений переноса в различных неорганических и высокомолекулярных ионообменных и мембранных материалах их корректное описание невозможно без знания особенностей строения и свойств этих систем и протекающих в ходе обмена фазовых превращений. Крайне важным в большинстве случаев оказывается использование разных подходов для теоретического описания указанных явлений. В то же время, часто интерпретация результатов измерений, а значит, во многом и их ценность, ограничены существующими математическими моделями изучаемого явления. Особенно это касается нестационарных методов исследования явлений переноса (хронопотенциметрия, импеданс), быстро развивающихся в последние годы. Описание этих явлений требует постановки и решения сложных математических задач. Однако, учитывая бурное развитие расчетных методов, можно надеяться на быстрый прогресс и в этой области.

Разнообразие явлений переноса в мембранных системах в совокупности с ограниченностью объема обзора не позволило затронуть многие важнейшие проблемы, относящиеся к данной теме. Тем не менее авторы надеются привлечь внимание исследователей к этой области науки как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Литература

- В.И.Заболоцкий, В.В.Никоненко. *Перенос ионов в мембранах*. Наука, Москва, 1996
- A. Clearfield. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **18**, 655 (2000)
- S.P.Nunes, K.-V.Peinemann. *Membrane Technology in Chemical Industry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001
- K.Prater. *J. Power Sources*, **51**, 129 (1994)
- Ю.Д.Третьяков. *Твердофазные реакции*. Химия, Москва, 1978
- H.Schmalzried. *Solid State Reactions*. Verlag Chemie, Weinheim, 1981
- В.В.Болдырев. *Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **44**, 14 (2000)
- А.М.Кутепов, А.Д.Полянин, З.Д.Запryanов, А.В.Вязьмин, Д.А.Казенин. *Химическая гидродинамика*. Бюро Квантум, Москва, 1996
- А.В.Yaroslavl'tsev. *Russ. J. Inorg. Chem. (Suppl. 3)*, **45**, S249 (2000)
- В.В.Болдырев. *Реакционная способность твердых веществ*. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 1997
- Ф.Гельферих. *Иониты*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1962
- С.Л.Гольдринг. В кн. *Ионный обмен*. Мир, Москва, 1968. С. 76
- С.Ф.Тимашев. *Физикохимия мембранных процессов*. Химия, Москва, 1988
- Р.Дюплесси, М.Эксоубе, Б.Родмак, Ф.Волино, Е.Роче, А.Эйзенберг, М.Пинери. В кн. *Вода в полимерах*. Мир, Москва, 1984. С. 443
- T.D.Gierke, G.E.Munn, F.C.Wilson. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1687 (1981)
- L.Jones, P.N.Pintauro, H.Tang. *J. Membr. Sci.*, **162**, 135 (1999)
- Ф.Х.Чибилова, Д.С.Захарьин, С.Ф.Тимашев, Ю.М.Попков, В.Е.Седов, А.А.Корнилова, С.И.Рейман. *Журн. физ. химии*, **62**, 645 (1988)
- B.Rodmacq, M.Pinéri, J.M.D.Coe, A.Meagher. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 603 (1982)
- В.И.Волков, С.Ф.Тимашев. *Журн. физ. химии*, **63**, 209 (1989)
- G.Gebel, S.Schlick. *Ionomers: Characterisation, Theory and Applications*. (Ed. S.Schlick). CRC Press, Boca Raton, FL, 1996
- S.Schlick, P.Eagle, K.Kruczala, J.Pilar. In *Spatially Resolved Magnetic Resonance: Methods, Materials, Medicine, Biology, Rheology, Ecology, Hardware. Ch. 17*. Wiley, New York, 1998. P. 221
- V.I.Volkov, Yu.M.Popkov, S.F.Timashev, D.G.Bessarabov, R.D.Sanderson, Z.Twardowski. *J. Membr. Sci.*, **180**, 1 (2000)
- A.Gruger, A.Régis, T.Schmatko, Ph.Colomban. *Vib. Spectrosc.*, **26**, 215 (2001)
- B.Mattsson, H.Ericson, L.M.Torell, F.Sundholm. *Electrochim. Acta*, **45**, 1405 (2000)
- U.Reichert, T.Linden, G.Belfort, M.-R.Kula, J.Thömmes. *J. Membr. Sci.*, **199**, 161 (2002)
- W.R.Bowen, T.A.Doneva, J.A.G.Stoton. *Colloids Surf., A*, **201**, 73 (2002)
- I.Masselin, L.Durand-Bourlier, J.-M.Laine, P.-Y.Sizaret, X.Chasseray, D.Lemordant. *J. Membr. Sci.*, **186**, 85 (2001)
- K.C.Khulbe, T.Matsuura. *J. Polym. Sci.*, **41**, 1917 (2001)
- J.Dobrevsky, A.Zvezdov. *Desalination*, **28**, 283 (1979)
- Ю.М.Вольфкович, В.С.Багоцкий, В.Е.Сосенкин, Е.И.Школьников. *Электрохимия*, **16**, 1620 (1980)
- Ю.М.Вольфкович, В.К.Лужин, А.Н.Ванюлин, Е.И.Школьников. *Электрохимия*, **20**, 656 (1984)
- Н.П.Березина, Н.А.Конonenko, Ю.М.Вольфкович. *Электрохимия*, **30**, 366 (1994)
- С.Деодар, Ф.Лувер. В кн. *Вода в полимерах*. Мир, Москва, 1984. С. 273
- М.Т.Брык, В.И.Заболоцкий, И.Д.Атаманенко, Г.А.Дворкина. *Химия и технология воды*, **11**, 491 (1989)
- В.И.Заболоцкий, В.В.Никоненко, О.Н.Костенко, Л.Ф.Ельникова. *Журн. физ. химии*, **67**, 2423 (1993)
- V.I.Zabolotsky, V.V.Nikonenko. *J. Membr. Sci.*, **79**, 181 (1993)
- В.И.Заболоцкий, Н.П.Гнусин, А.И.Мешечков, Г.А.Дворкина. *Электрохимия*, **21**, 1044 (1985)
- A.Eisenberg. *Macromolecules*, **3**, 147 (1970)
- R.A.Weiss, W.Y.Macknight, R.D.Lundberg. In *Coulombic Interactions in Macromolecular Systems. (ACS Symp. Ser.)*. (Eds A.Eisenberg, F.E.Bailey). American Chemical Society, Washington, DC, 1986. P. 2
- B.Dreyfus. In *Coulombic Interactions in Macromolecular Systems. (ACS Symp. Ser.)*. (Eds A.Eisenberg, F.E.Bailey). American Chemical Society, Washington, DC, 1986. P. 103
- О.А.Пономарев, И.А.Ионова. *Высокомолекулярные соединения*, **16**, 1023, (1974)
- W.Y.Hsu, T.D.Gierke. *J. Membr. Sci.*, **13**, 307 (1983)
- K.A.Mauritz, A.J.Hopfinger. In *Modern Aspects of Electrochemistry. Vol. 14*. Plenum, New York, 1972
- M.Pinéri. In *Coulombic Interactions in Macromolecular Systems. (ACS Symp. Ser.)*. (Eds A.Eisenberg, F.E.Bailey). American Chemical Society, Washington, 1986. P. 159
- Q.Guo, P.N.Pintauro, H.Tang, S.O'Connor. *J. Membr. Sci.*, **154**, 175 (1999)
- W.Y.Hsu. In *Coulombic Interactions in Macromolecular Systems. (ACS Symp. Ser.)*. (Eds A.Eisenberg, F.E.Bailey). American Chemical Society, Washington, DC, 1986. P. 120
- Н.П.Березина, С.В.Тимофеев, О.А.Демина, А.Н.Озерин, А.В.Ребров. *Электрохимия*, **28**, 1050 (1992)
- Ю.К.Товбин, Н.Ф.Васюткин. *Журн. физ. химии*, **67**, 524 (1993)
- Ю.К.Товбин, Ю.А.Дьяконов, Н.Ф.Васюткин. *Журн. физ. химии*, **67**, 2122 (1993)
- Н.П.Гнусин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **2**, 47 (1972)
- Н.И.Николаев. *Диффузия в мембранах*. Химия, Москва, 1980
- В.А.Манк, Н.И.Лебовка. *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах*. Наукова думка, Киев, 1988
- Н.П.Березина, Ю.М.Вольфкович, Н.А.Конonenko, Н.А.Блинов. *Электрохимия*, **23**, 912 (1987)
- A.Clearfield. *Chem. Rev.*, 125 (1988)
- А.Б.Ярославцев. *Успехи химии*, **66**, 641 (1997)
- А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Нанокристаллические материалы*. Физматлит, Москва, 2000
- И.П.Суздаев, П.И.Суздаев. *Успехи химии*, **70**, 203 (2001)
- M.N.Vargaftic, N.Yu.Kozitsyna, V.Sherkashina, R.I.Rudy, D.I.Kochubey, I.I.Moiseev. In *Metal Clusters in Chemistry. Vol. 3*. VCH, New York, 1999. P. 1363
- H.Gleiter. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **4**, 474 (1992)
- H.Tuller. *Solid State Ionics*, **131**, 143 (2000)
- J.S.Miller. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **3**, 262 (1991)
- В.И.Соколов, И.В.Станкевич. *Успехи химии*, **62**, 455 (1993)
- В.И.Трефилов, Д.В.Щур, Б.П.Тарасов, Б.П.Шульга, А.В.Черногоренко, В.К.Пишук, С.Ю.Загинайченко. *Фуллерены — основа материалов будущего*. Изд-во АДЕФ, Киев, 2001
- Б.П.Тарасов, Н.Ф.Гольдшлегер, А.П.Моравский. *Успехи химии*, **70**, 149 (2001)
- S.Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Springer, Darmstadt, 1991
- А.Б.Ярославцев, А.Л.Миракьян, В.Ф.Чуваев, Л.Н.Соколова. *Журн. неорг. химии*, **42**, 900 (1997)
- С.А.Новикова, А.Б.Ярославцев, А.Д.Смоленков, А.В.Шпак, О.Н.Обрезков, О.А.Шпигун. *Сорбционные и хроматографические процессы*, **1**, 285 (2001)
- G.L.Gaines, H.C.Thomas. *J. Chem. Phys.*, **21**, 714 (1953)
- S.Miyata. *Clays Clay Miner.*, **31**, 365 (1983)
- A.deRoy, C.Forano, K.El-Malki, J.-P.Beese. In *Expanded Clays and Other Microporous Solids*. (Eds M.L.Occelli, H.Robson.). Van Nostrand Reinhold, New York, 1992
- А.В.Ерин, З.Н.Прозоровская, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **38**, 200 (1993)
- L.H.Baetsle, D.J.J.Huys. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 639 (1968)
- Е.М.Ярославцева, А.Б.Ярославцев, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **39**, 948 (1994)
- Е.М.Ярославцева, А.Б.Ярославцев, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 2769 (1990)
- J.M.Troup, A.Clearfield. *Inorg. Chem.*, **16**, 3311 (1977)

76. А.Б.Ярославцев, И.А.Стенина. *Журн. неорг. химии*, **44**, 701 (1999)
77. В.Ю.Котов, М.А.Кислицын, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1984 (1999)
78. S.Yamanaka, M.Tanaka. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 45 (1979)
79. М.И.Жук, Н.Г.Черноруков, И.А.Коршунов, Г.Ф.Сибрина. *Журн. неорг. химии*, **29**, 2253 (1984)
80. А.Б.Ярославцев, З.Н.Прозоровская, В.Ф.Чуваев, В.В.Паршуткин, Г.Г.Шифанова. *Журн. неорг. химии*, **34**, 1188 (1989)
81. A.N.Christensen, E.K.Andersen, I.G.K.Andersen, G.Alberti, M.Nielsen, M.S.Lehmann. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 865 (1990)
82. I.Nakai, K.Imai, T.Kawashima, K.Ohsumi, F.Izumi, I.Tomita. *Anal. Sci.*, **6**, 689 (1990)
83. G.Schuck, R.Melzer, R.Sonntag, R.E.Lechner, A.Bohn, K.Langer, M.Casciola. *Solid State Ionics*, **77**, 55 (1995)
84. И.А.Стенина, В.Ю.Котов, А.И.Ребров, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1886 (1999)
85. А.Б.Ярославцев, В.А.Тарнопольский. *Журн. неорг. химии*, **42**, 548 (1997)
86. В.А.Тарнопольский, И.А.Стенина, А.Б.Ярославцев. *Неорг. материалы*, **35**, 1177 (1999)
87. V.A.Tarnopolsky, I.A.Stenina, A.B.Yaroslavtsev. *Solid State Ionics*, **145**, 261 (2001)
88. А.Б.Ярославцев, А.Е.Николаев, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1255 (1996)
89. F.Preuss, H.Schug. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **30**, 334 (1975)
90. S.Pulvin, E.Bordes, M.Ronis, P.Courtine. *J. Chem. Res. (S)*, 29 (1981)
91. S.Bruque, M.M.Lara, L.Moreno, T.Ramirezcardenas, J.Chaboy, M.Marziali, S.Stizza. *J. Solid State Chem.*, **114**, 317 (1995)
92. В.В.Гончаров, В.Ю.Котов, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1978 (1999)
93. V.Pekarek, M.Benesova. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1793 (1969)
94. Н.Г.Черноруков, Н.В.Карякин, Е.В.Суллейманов, Г.Н.Черноруков. *Радиохимия*, **36**, 227 (1994)
95. A.J.Jacobson, J.W.Johnson, J.F.Brody, J.C.Scanlon, J.T.Lewandowski. *Inorg. Chem.*, **24**, 1782 (1985)
96. M.R.Antonio, R.L.Barbour, P.R.Blum. *Inorg. Chem.*, **26**, 1235 (1987)
97. P.Amoros, R.Ibanez, E.Martinez, A.Beltran-Porter, D.Beltran-Porter, G.Villeneuve. *Mater. Res. Bull.*, **24**, 1347 (1989)
98. M.M.Eddy, T.E.Gier, N.L.Keder. *Inorg. Chem.*, **27**, 1856 (1988)
99. M.L.Phillips, T.E.Gier, M.M.Eddy, N.L.Keder, G.D.Stuchy, J.D.Bierlein. *Solid State Ionics*, **32/33**, 147 (1989)
100. M.L.F.Phillips, W.T.A.Harrison, T.E.Gier, G.D.Stuchy, G.V.Kulkarni, J.K.Burdett. *Inorg. Chem.*, **29**, 2158 (1990)
101. C.B.Amphlett. *Inorganic Ion Exchangers*. Elsevier, Amsterdam; London; New York, 1964
102. R.Harjula, J.Lehto, E.H.Tusa, A.Paavola. *Nucl. Technol.*, **107**, 272 (1994)
103. T.C.Watling, L.V.C.Rees. *Zeolites*, **14**, 687 (1994)
104. A.I.Bortun, S.A.Khainakov, L.N.Bortun, D.M.Poojary, J.Rodriguez, J.R.Garcia, A.Clearfield. *Chem. Mater.*, **9**, 1805 (1997)
105. L.Q.Chen, G.L.Yang, J.Zhang. *React. Funct. Polym.*, **29**, 139 (1996)
106. L.M.Foster, M.P.Anderson, G.V.Chandrashekhhar, G.Burns, R.B.Bradford. *J. Chem. Phys.*, **75**, 2412 (1981)
107. Y-F.Yao, J.T.Kummer. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2453 (1981)
108. Ph.Colomban, A.Novak. *Solid State Ionics*, **5**, 241 (1981)
109. K.G.Frase, G.C.Farrington, J.O.Thomas. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **14**, 279 (1984)
110. T.Tsurumi, H.Ikawa, M.Ishimori, K.Urabe, S.Udagawa. *Solid State Ionics*, **21**, 31 (1986)
111. Y.Sheng, B.Cobbledick, P.S.Nicholson. *Solid State Ionics*, **27**, 233 (1988)
112. A.Tan, C.K.Kuo, P.S.Nicholson. *Solid State Ionics*, **52**, 357 (1992)
113. F.Rocca, A.Kuzmin, J.Purans, G.Mariotto. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **50**, 6662 (1994)
114. M.Wolf, J.O.Thomas. *J. Mater. Chem.*, **4**, 839 (1994)
115. T.Dedecke, J.Kohler, F.Tietz, W.Urland. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**, 185 (1996)
116. H.Y.-P.Hong. *Mater. Res. Bull.*, **11**, 173 (1976)
117. A.D.Robertson, A.R.West, A.G.Ritchie. *Solid State Ionics*, **104**, 1 (1997)
118. А.А.Вашман, К.И.Петров. *Функциональные неорганические соединения лития*. Энергоатомиздат, Москва, 1996
119. M.Catti, S.Stramare, R.Ibberson. *Solid State Ionics*, **123**, 173 (1999)
120. R.O.Fuentes, F.M.Figueiredo, F.M.B.Marques, J.I.Franco. *Solid State Ionics*, **140**, 173 (2001)
121. A.S.Best, P.J.Newman, D.R.MacFarlane, K.M.Nairn, S.Wong, M.Forsyth. *Solid State Ionics*, **126**, 191 (1999)
122. E.R.Losilla, S.Bruque, M.A.G.Aranda, L.Moreno-Real, E.Morin, M.Quarton. *Solid State Ionics*, **112**, 53 (1998)
123. Y.Mijajima, T.Miyoshi, J.Tamaki, M.Matsuoka, Y.Yamamoto, C.Masquelier, M.Tabuchi, Y.Saito, H.Kegeyama. *Solid State Ionics*, **124**, 201 (1999)
124. A.S.Best, M.Forsyth, D.R.MacFarlane. *Solid State Ionics*, **136–137**, 339 (2000)
125. E.R.Losilla, M.A.G.Aranda, S.Bruque, J.Sanz, M.A.Paris, J.Campo, A.R.West. *Chem. Mater.*, **12**, 2134 (2000)
126. M.Nagai, T.Nishino, T.Kanazawa. *Solid State Ionics*, **18/19**, 964 (1986)
127. A.Ono. *J. Mater. Sci.*, **19**, 2691 (1984)
128. M.A.Subramanian, B.D.Roberts, A.Clearfield. *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1471 (1984)
129. J.V.Smith. *Chem. Rev.*, **88**, 149 (1988)
130. C.Constantopoulou, M.Loizidou, Z.Loizidou, N.Spyrellis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **178**, 143 (1994)
131. P.K.Sinha, R.V.Amalraj, V.Krishnasamy. *Radiochim. Acta*, **65**, 125 (1994)
132. M.T.Olguin, M.Solache, M.Asomoz, D.Acosta, P.Bosch, P.Bulbulian. *Sep. Sci. Technol.*, **29**, 2161 (1994)
133. E.Malliou, M.Loizidou, N.Spyrellis. *Sci. Total Environ.*, **149**, 139 (1994)
134. K.H.Lieser. *Radiochim. Acta*, **70–71**, 355 (1995)
135. A.E.W.Beers, I.Hoek, T.A.Nijhuis, R.S.Dowing, F.Kapteijn, J.A.Moulijn. *Top. Catal.*, **13**, 275 (2000)
136. A.I.Bortun, L.Bortun, A.Clearfield, M.A.VillaGarcia, J.R.Garcia, J.J.Rodriguez. *Mater. Res.*, **11**, 2490 (1996)
137. I.M.El-Naggar, E.S.Zakaria, M.A.AbdelWahab, N.Belacy, H.F.Aly. *Solid State Ionics*, **92**, 309 (1996)
138. A.I.Bortun, L.N.Bortun, A.Espina, J.R.Garcia, A.Clearfield. *J. Mater. Chem.*, **7**, 2525 (1997)
139. A.I.Bortun, S.A.Khainakov, L.N.Bortun, E.Jaimez, J.R.Garcia, A.Clearfield. *Mater. Res. Bull.*, **34**, 921 (1999)
140. A.I.Bortun, L.N.Bortun, A.Clearfield. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **16**, 669 (1998)
141. K.G.Varshney, U.Gupta, S.M.Maheshwari. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **61**, 127 (1997)
142. A.P.Gupta, P.K.Varshney. *React. Funct. Polym.*, **32**, 67 (1997)
143. E.S.Zakaria, I.M.El-Naggar. *Colloids Surf., A*, **131**, 33 (1998)
144. A.I.Bortun, L.N.Bortun, A.Clearfield. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **15**, 909 (1997)
145. C.-Y.Yang, A.Clearfield. *React. Polym.*, **5**, 13 (1987)
146. E.W.Stein, A.Clearfield, M.A.Subramanian. *Solid State Ionics*, **83**, 113 (1996)
147. G.Alberti, M.Casciola. *Solid State Ionics*, **97**, 177 (1997)
148. G.Alberti, R.Vivani, S.M.Mascaro. *J. Mol. Struct.*, **470**, 81 (1998)
149. C.Y.Ortiz-Avila, C.Bharwaj, A.Clearfield. *Inorg. Chem.*, **33**, 2499 (1994)
150. D.M.Poojary, B.Zhang, A.Clearfield. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2324 (1994)
151. *Polymer Electrolyte Reviews*. (Eds J.R.MacCallum, C.A.Vincent). Elsevier, London, 1987
152. F.M.Gray. *Polymer Electrolytes*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997
153. L.Tortet, J.R.Gavarri, G.Nihoul. *Solid State Ionics*, **89**, 99 (1996)
154. L.Tortet, J.R.Gavarri, J.Musso, G.Nihoul, A.K.Sarychev. *Solid State Ionics*, **141**, 392 (1998)
155. H.C.Chen, F.J.Lin, T.L.Chen, Y.W.-Chen-Yang. *Solid State Ionics*, **156**, 383 (2003)
156. B.Kumar, L.G.Scanlon. *Solid State Ionics*, **142**, 239 (1999)

157. Y.Dai, S.Greenbaum, D.Golodnitsky, G.Ardel, E.Strauss, E.Peled, Yu.Rosenberg. *Solid State Ionics*, **106**, 25 (1998)
158. N.Binesh, S.V.Bhat. *Bull. Mater. Sci.*, **18**, 917 (1995)
159. J.Y.Kim, S.H.Kim. *Solid State Ionics*, **124**, 91 (1999)
160. A.S.Best, A.Ferry, D.R.MacFarlane, M.Forsyth. *Solid State Ionics*, **126**, 269 (1999)
161. K.M.Nairn, A.S.Best, P.J.Newman, D.R.MacFarlane, M.Forsyth. *Solid State Ionics*, **121**, 115 (1999)
162. E.Peled, T.Duvdevani, A.Milman. *Electrochem. Solid State Chem.*, **1**, 210 (1998)
163. B.Baradie, C.Poinsignon, J.Y.Sanchez, Y.Piffard, G.Vitter, N.Bestaoui, D.Foscallo, A.Denoyelle, D.Delaouglise, M.Vaujany. *J. Power Sources*, **74**, 8 (1998)
164. B.Bonnet, D.J.Jones, J.Roziere, L.Tchicaya, G.Alberti, M.Casciola, L.Massinelli, B.Bauer, A.Peraio, E.Ramunni. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **3**, 87 (2000)
165. P.Staiti, M.Minutoli, S.Hocevar. *J. Power Sources*, **90**, 231 (2000)
166. P.L.Antonucci, A.S.Arico, P.Creti, E.Ramunni, V.Antonucci. *Solid State Ionics*, **125**, 431 (1999)
167. J.M.Amarilla, R.M.Rojas, J.M.Rojo, M.J.Cubillo, A.Linares, J.L.Acosta. *Solid State Ionics*, **127**, 133 (2000)
168. S.M.J.Zaidi, S.D.Mikhailenko, G.P.Robertson, M.D.Guiver, S.Kaliaguine. *J. Membr. Sci.*, **173**, 17 (2000)
169. B.Tazi, O.Saadogo. *Electrochim. Acta*, **45**, 4329 (2000)
170. Q.Deng, K.M.Cable, R.B.Moore, K.A.Mauritz. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 1917 (1996)
171. B.Baradie, J.P.Dodelet, D.Guay. *J. Electroanal. Chem.*, **489**, 101 (2000)
172. В.С.Урусов, В.Л.Тайсон, В.В.Акимов. *Геохимия твердого тела*. ГЕОС, Москва, 1977
173. Ю.Я.Гуревич. *Твердые электролиты*. Наука, Москва, 1986
174. P.Hartwig, K.Rudd, W.Weppner. *Solid State Ionics*, **5**, 403 (1981)
175. Ph.Colomban. *Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels — Materials and Devices*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992
176. А.Б.Ярославцев. *Успехи химии*, **63**, 449 (1994)
177. А.Б.Ярославцев, Д.Л.Горбачев. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1986 (1996)
178. K.D.Kreuer. *Solid State Ionics*, **94**, 55, (1997)
179. W.Ellis, M.J.Geselbracht, B.J.Jonson, G.C.Lisensky, W.R.Robinson. *Teaching General Chemistry: A Material Science Companion*. American Chemical Society, Washington, DC, 1993
180. A.Kvist, A.M.Josefson. *Z. Naturforsch., A: Astrophys. Phys. Phys. Chem.*, **23**, 625 (1968)
181. A.L.Laskar, S.Chandra. *Superionic Solid and Solid Electrolytes, Resent Trends*. Academic Press, New York, 1989
182. Ф.Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, Москва, 1969
183. N.Iyi, S.Takekawa, S.Kimura. *J. Solid State Chem.*, **83**, 8 (1989)
184. N.Iyi, Y.Yajima, S.J.Kimura. *J. Solid State Chem.*, **92**, 578 (1991)
185. O.Bohnke, S.Ronchetti, B.Mazza. *Solid State Ionics*, **122**, 127 (1999)
186. I.Abrahams, P.G.Bruce. *Philos. Mag.*, **64**, 1113 (1991)
187. A.Garrcia, G.Torres-Trevino, A.R.West. *Solid State Ionics*, **40/41**, 13 (1990)
188. W.A.Luck. *J. Mol. Struct.*, **448**, 131 (1998)
189. А.Б.Ярославцев, В.Ю.Котов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 515 (2002)
190. А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **39**, 558 (1994)
191. B.Brzezinski, G.Zundel, R.Kramer. *Chem. Phys. Lett.*, **124**, 395, (1986)
192. B.Brzezinski, G.Zundel. *Chem. Phys. Lett.*, **157**, 512 (1989)
193. M.Eckert, G.Zundel. *J. Phys. Chem.*, **93**, 5327 (1989)
194. J.Olejnik, B.Brzezinski, G.Zundel. *J. Mol. Struct.*, **271**, 157 (1992)
195. G.Zundel. *J. Mol. Struct.*, **322**, 33 (1994)
196. B.Brzezinski, B.Swoboda, G.Zundel. *J. Mol. Struct.*, **476**, 69 (1999)
197. S.D.Druger, A.Nitzman, M.A.Ratner. *J. Chem. Phys.*, **79**, 3133 (1983)
198. М.М.Шульц, О.К.Стефанова. *Вестн. ЛГУ*, **1**, 22 (1971)
199. О.Г.Стефанова, М.М.Шульц. *Вестн. ЛГУ*, **4**, 80 (1972)
200. П.Кофстад. *Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов*. Мир, Москва, 1975
201. В.С.Маркин, Ю.А.Чизмаджев. *Индукцированный ионный транспорт*. Наука, Москва, 1974
202. Ю.А.Чизмаджев, В.С.Маркин, Р.Н.Кузлин. *Биофизика*, **16**, 230 (1971)
203. В.А.Шапошник, В.И.Васильева, О.В.Григорчук. *Явления переноса в ионообменных мембранах*. МФТИ, Москва, 2001
204. В.А.Шапошник. *Электрохимия*, **30**, 638 (1994)
205. *Reactivity of Molecular Solids. Molecular Solid State Series*. (Eds E.V.Boldyreva, V.V.Boldyrev). Wiley, Chichester, 1999
206. Я.Френкель. *Собрание избранных трудов*. Изд-во АН СССР, Москва; Ленинград, 1959
207. В.Н.Чеботин, В.Н.Перфильев. *Электрохимия твердых электролитов*. Металлургия, Москва, 1978
208. J.J.Maier. *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 309 (1985)
209. J.Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1946
210. K.L.Kliwer. *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 705 (1966)
211. J.Maier. *Phys. Status Solidi A*, **112**, 115 (1989)
212. S.K.Wonnell, L.M.Slifkin. *Solid State Ionics*, **75**, 101 (1995)
213. S.K.Wonnell, L.M.Slifkin. *Phys. Rev. B*, **48**, 78 (1993)
214. Y.Tan. *J. Appl. Phys.*, **46**, 469 (1975)
215. J.Maier, S.Prill, B.Reichert. *Solid State Ionics*, **28–30**, 28 (1988)
216. J.Maier. *Solid State Ionics*, **131**, 13 (2000)
217. C.C.Liang. *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1289 (1973)
218. C.C.Liang, A.V.Joshi, N.E.Hamilton. *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 445 (1978)
219. G.Crosbie. *J. Solid State Chem.*, **25**, 1978 (1978)
220. T.Jow, J.B.Wagner. *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1963 (1979)
221. S.Pack, B.Owens, J.B.Wagner. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2177 (1980)
222. J.B.Wagner. *Mater. Res. Bull.*, **15**, 1691 (1980)
223. N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ionics*, **96**, 219 (1997)
224. P.Skarstad, D.B.Merritt, B.B.Owens. *Solid State Ionics*, **3/4**, 277 (1981)
225. K.Shahi, J.B.Wagner. *Solid State Ionics*, **3/4**, 295 (1981)
226. K.Shahi, J.B.Wagner. *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 6 (1981)
227. O.Nakamura, J.B.Goodenough. *Solid State Ionics*, **7**, 119 (1982)
228. K.Shahi, J.B.Wagner. *J. Phys. Chem. Solids*, **43**, 713 (1982)
229. K.Shahi, J.B.Wagner. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 757 (1982)
230. P.Hartwig, W.Weppner. *Solid State Ionics*, **3/4**, 249 (1981)
231. A.M.Stoneham, E.Wade, J.A.Kilner. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 661 (1979)
232. S.Levine, G.M.Bell. *Discuss. Faraday Soc.*, **42**, 69 (1966)
233. O.A.Petrii. *Electrochim. Acta*, **41**, 2307 (1996)
234. J.Maier. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **93**, 1468 (1989)
235. J.Maier. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **93**, 1474 (1989)
236. J.Maier. *Solid State Ionics*, **70**, 43 (1994)
237. J.Jamnik, H.U.Habermeier, J.Maier. *Physica B (Amsterdam)*, **204**, 57 (1995)
238. J.Jamnik, J.Maier, S.Pejovnik. *Solid State Ionics*, **75**, 19 (1995)
239. J.Jamnik, J.Maier, S.Pejovnik. *Solid State Ionics*, **75**, 51 (1995)
240. J.Maier. *Solid State Ionics*, **75**, 139 (1995)
241. J.Maier. *Proc. Solid State Chem.*, **23**, 171 (1995)
242. Y.Saito, J.Maier. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3078 (1995)
243. K.Hariharan, J.Maier. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3469 (1995)
244. Y.Saito, J.Maier. *Solid State Ionics*, **86–88**, 581 (1996)
245. J.Jamnik, J.Maier. *Solid State Ionics*, **94**, 189 (1997)
246. J.Jamnik, J.Maier. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **101**, 23 (1997)
247. J.Jamnik, J.Maier. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1762 (1998)
248. J.Jamnik, J.Maier. *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 1555 (1998)
249. A.Kumar, K.Shahi. *J. Mater. Sci.*, **28**, 1257 (1993)
250. U.Lauer, J.Maier. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **96**, 111 (1992)
251. U.Lauer, J.Maier. *Solid State Ionics*, **51**, 209 (1992)
252. Ю.М.Вольфович. *Электрохимия*, **20**, 665 (1984)
253. P.N.Pintauro, M.W.Verbrugge. *J. Membr. Sci.*, **44**, 197 (1989)
254. С.С.Духин, М.П.Сидорова, А.Э.Ярошук. *Электрохимия мембран и обратный осмос*. Химия, Ленинград, 1991
255. S.Koter. *J. Membr. Sci.*, **166**, 127 (2000)
256. J.Jamnik, J.Maier. *Solid State Ionics*, **119**, 191 (1999)

257. R.Imbuhl, M.P.Cox, G.Ertl. *J. Chem. Phys.*, **84**, 3519 (1986)
258. U.F.Frank. *Angew. Chem.*, **90**, 1 (1978)
259. S.K.Scott. *Chemical Chaos*. Clarendon Press, Oxford, 1991
260. C.Wagner. *Z. Phys. Chem.*, **21**, 25 (1933)
261. А.Я.Нейман, А.Ф.Гусева. *Кинетика и катализ*, **35**, 211 (1994)
262. A.Neiman, E.Konisheva. *Solid State Ionics*, **110**, 121 (1998)
263. Е.Ю.Коньшева, А.Я.Нейман. *Электрохимия*, **34**, 272 (1998)
264. А.Я.Нейман, А.Ф.Гусева. *Кинетика и катализ*, **40**, 38 (1999)
265. А.Я.Нейман, Т.А.Кирпищикова. *Электрохимия*, **32**, 511 (1996)
266. A.Neiman. *Solid State Ionics*, **83**, 263 (1996)
267. А.Я.Нейман, С.Ю.Барсанов. *Кинетика и катализ*, **40**, 50 (1999)
268. А.Я.Нейман, И.Е.Анимца, И.Э.Городецкая. *Журн. физ. химии*, **70**, 242 (1996)
269. Т.Б.Белкова, Ю.П.Костиков, А.Я.Нейман. *Журн. неорг. химии*, **44**, 202 (1999)
270. A.Neiman, V.Utiomov. *Solid State Ionics*, **119**, 49 (1999)
271. А.Я.Нейман, О.Дириле, В.Ю.Утюмов. *Неорг. материалы*, **36**, 39 (2000)
272. А.Б.Ярославцев, В.Ф.Чуваев, Е.М.Ярославцева. *Журн. неорг. химии*, **39**, 951 (1994)
273. K.D.Kreuer. *Solid State Ionics*, **136**, 149 (2000)
274. A.B.Yaroslavtsev. *Defect Diffusion Forum*, **216–217**, 133 (2003)
275. В.Ю.Котов, И.А.Стенина, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1786 (1998)
276. М.А.Кислицын, В.Ю.Котов, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **45**, 376 (2000)
277. V.Yu.Kotov, I.A.Stenina, A.B.Yaroslavtsev. *Solid State Ionics*, **125**, 55 (1999)
278. V.Yu.Kotov, I.A.Stenina, A.B.Yaroslavtsev. *Mendeleev Commun.*, **50** (1999)
279. И.Пригожин, Д.Кондепуди. *Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур*. Мир, Москва, 2002
280. С.Р.Кеплен, Э.Эсиг. *Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов*. Мир, Москва, 1986
281. B.Baranowski. *J. Membr. Sci.*, **57**, 119 (1991)
282. O.Kedem, A.Katchalsky. *J. Gen. Physiol.*, **45**, 143 (1961)
283. K.S.Spiegler, O.Kedem. *Desalination*, **1**, 311 (1966)
284. P.Kramer, P.Meares. *Biophys. J.*, **9**, 1006 (1969)
285. B.Auclair, V.Nikonenko, C.Larchet, M.Métayer, L.Dammak. *J. Membr. Sci.*, **195**, 89 (2002)
286. A.Narebska, S.Koter, W.Kujawsky. *Desalination*, **51**, 3 (1984)
287. A.Narebska, S.Koter, W.Kujawsky. *J. Membr. Sci.*, **25**, 15 (1985)
288. E.A.Mason, H.K.Lonsdale. *J. Membr. Sci.*, **51**, 1 (1990)
289. K.S.Spiegler. *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1408 (1958)
290. Дж.Ньюмен. *Электрохимические системы*. (Под ред. Ю.А.Чизмаджева). Мир, Москва, 1977
291. Р.Берд, В.Стьюарт, Е.Лайтфут. *Явления переноса*. Химия, Москва, 1974
292. R.Schlögl. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **1**, 305 (1954)
293. E.A.Mason, L.A.Viehl. *J. Chem. Phys.*, **68**, 3562 (1978)
294. S.W.Thiel, D.R.Lloyd. *J. Membr. Sci.*, **37**, 233 (1988)
295. P.Schaetzel, B.Auclair. *Eur. Polym. J.*, **24**, 623 (1988)
296. Э.Лайтфут. *Явления переноса в живых системах*. Мир, Москва, 1977
297. P.Meares, J.F.Thain, D.G.Dawson. In *Membranes. Vol. 1*. (Ed. G.Esenman). Marcel Dekker, New York, 1972
298. S.Tanimura, S.-I.Nakao, S.Kimura. *J. Membr. Sci.*, **84**, 79 (1993)
299. A.Kargol. *J. Membr. Sci.*, **174**, 43 (2000)
300. R.P.Buck. *J. Membr. Sci.*, **17**, 1 (1984)
301. *Мембраны: ионные каналы*. (Под ред. Ю.А.Чизмаджева). Мир, Москва, 1981
302. Ю.А.Чизмаджев, С.Х.Айтъян. *Биофизика мембран. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1982
303. М.А.Спицин, Л.И.Кришталек. *Электрохимия*, **21**, 1133 (1985)
304. А.А.Овчинников, С.Ф.Тимашев, А.А.Белый. *Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов*. Химия, Москва, 1986
305. O.V.Bobreshova, P.J.Kulintsov, S.F.Timashev. *J. Membr. Sci.*, **48**, 221 (1990)
306. J.A.Manzanares, W.D.Murphy, S.Mafé, H.Reiss. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8524 (1993)
307. J.Hladik. *Physics of Electrolytes. Vol. 1*. Academic Press, London; New York, 1972
308. Ф.Лидьярд. *Ионная проводимость кристаллов*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1962
309. P.Turq, J.Barthel, M.Chemla. *Transport, Relaxation and Kinetic Processes in Electrolyte Solutions*. Springer-Verlag, Berlin, 1992
310. A.Chhih, P.Turq, O.Bernard, J.M.G.Barthel, L.Blum. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **98**, 1 (1994)
311. G.Pourcelly, Ph.Sistat, A.Chapotot, C.Gavach, V.Nikonenko. *J. Membr. Sci.*, **110**, 69 (1996)
312. C.R.Paterson, C.R.Gardner. *J. Chem. Soc. A*, 2254 (1971)
313. O.Kedem, M.Perry. *J. Membr. Sci.*, **14**, 249 (1983)
314. A.Narebska, S.Koter. *Electrochim. Acta*, **38**, 815 (1993)
315. Н.А.Гнусин, Н.А.Кононенко, С.Б.Паршиков. *Электрохимия*, **29**, 757 (1993)
316. Н.П.Гнусин, О.А.Демина, К.П.Березина, С.Б.Паршиков. В кн. *Теория и практика сорбционных процессов. Т. 25. (Межвузовский сб. науч. тр.)*. Изд-во Воронеж. ун-та, Воронеж, 1999. С. 213
317. L.Dresner. *Desalination*, **10**, 27 (1972)
318. T.Tsuru, S.Nakao, S.Kimura. *J. Chem. Eng. Jpn*, **24**, 511 (1991)
319. J.Garrido, S.Mafé, J.Pellicer. *J. Membr. Sci.*, **24**, 7 (1985)
320. L.Dammak, B.Larchet, B.Auclair. *J. Membr. Sci.*, **155**, 193 (1999)
321. E.Da Silva. Ph. D. Thesis. Rouen University, Rouen, 2002
322. R.Lteif, L.Dammak, C.Larchet, B.Auclair. *Eur. Polym. J.*, **37**, 627 (2001)
323. R.M.Barrer. *Diffusion in and Through Solids*. Cambridge University Press, Cambridge, 1941
324. G.E.Boyd, A.W.Adamson, L.S.Myers. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2836 (1947)
325. J.Cranck. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 1975
326. А.Б.Ярославцев, А.А.Хрулев. *Журн. неорг. химии*, **42**, 553 (1997)
327. Ю.А.Кокотов, П.П.Золотарев, Г.Э.Елькин. *Теоретические основы ионного обмена*. Химия, Москва, 1986
328. L.Dammak, C.Larchet, B.Auclair, J.A.Manzanares, S.Mafé. *J. Membr. Sci.*, **119**, 81 (1996)
329. V.V.Nikonenko, K.A.Lebedev, V.I.Zabolotsky, L.Dammak, C.Larchet, B.Auclair. *Eur. Polym. J.*, **33**, 1057 (1997)
330. Z.Palaty, A.Zakova. *J. Membr. Sci.*, **173**, 211 (2000)
331. S.Mokrani, L.Dammak, G.Bulvestre, C.Larchet, B.Auclair. *J. Membr. Sci.*, **199**, 147 (2002)
332. V.Tourreuil, L.Dammak, G.Bulvestre, B.Auclair. *New J. Chem.*, **22**, 1463 (1998)
333. L.Dammak, R.Lteif, C.Larchet, B.Auclair. *New J. Chem.*, **22**, 605 (1998)
334. C.Selvey, H.Reiss. *J. Membr. Sci.*, **23**, 11 (1985)
335. J.A.Manzanares, S.Mafé, J.Pellicer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 2355 (1992)
336. L.Dresner. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1635 (1967)
337. A.G.Guzmbá-Garcia, P.N.Pintauro, M.V.Verbrugge. *AIChE J.*, **36**, 1061 (1990)
338. E.H.Cwirko, R.G.Carbonell. *J. Membr. Sci.*, **67**, 227 (1992)
339. W.H.Koh, H.P.Silverman. *J. Membr. Sci.*, **13**, 279 (1983)
340. M.W.Verbrugge, P.N.Pintauro. In *Modern Aspects of Electrochemistry. Vol. 19*. Plenum, New York, 1989. P. 120
341. А.Е.Ярошчук, Я.А.Вовкогон. *J. Membr. Sci.*, **86**, 1 (1994)
342. А.Е.Ярошчук. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **60**, 1 (1995)
343. А.Е.Ярошчук. *Colloids Surf., A*, **140**, 169 (1998)
344. S.Basu, M.Sharma. *J. Membr. Sci.*, **124**, 77 (1997)
345. J.Cervera, J.A.Manzanares, S.Mafé. *J. Membr. Sci.*, **191**, 179 (2001)
346. Л.И.Хейфец, А.В.Неймарк. *Многофазные процессы в пористых средах*. Химия, Москва, 1982
347. S.Kirkpatrick. *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 574 (1973)
348. R.Zallen. *The Physics of Amorphous Solids*. Wiley, New York, 1983
349. Ю.М.Вольфович, Н.А.Дрейман, О.Н.Беляева, И.А.Блинов. *Электрохимия*, **24**, 352 (1988)
350. M.W.Verbrugge, R.F.Hill. *J. Phys. Chem.*, **92**, 6778 (1988)

351. C.Gavach, G.Pamboutzoglou, M.Nedyalkov, G.Pourcelly. *J. Membr. Sci.*, **45**, 37 (1989)
352. G.Pourcelly, A.Oikonomou, C.Gavach, H.D.Hurwitz. *J. Electroanal. Chem.*, **287**, 43 (1990)
353. E.J.Roche, M.Pinéri, R.Duplessix. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 107 (1982)
354. Н.П.Гнусин, В.Д.Гребенюк. *Электрохимия гранулированных ионитов*. Наукова думка, Киев, 1972
355. Н.П.Гнусин, В.Д.Гребенюк, М.В.Певницкая. *Электрохимия ионитов*. Наука, Новосибирск, 1972
356. T.A.Davis, V.Grebenyuk, O.Grebenyuk. In *Membrane Technology in Chemical Industry*. (Eds S.P.Nunes, K.-V.Peinemann). VCH, Weinheim, 2001. P. 222
357. J.C.Maxwell. In *A Treatise on Electricity and Magnetism. Vol. 1*. Clarendon Press, Oxford, 1904. P. 440
358. J.W.Rayleigh. *Philos. Mag.*, **34**, 481 (1892)
359. L.D.Landau, E.M.Lifshitz. *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon Press, Oxford, 1960
360. I.Bunget, M.Popescu. *Physics of Solid Dielectrics*. Elsevier, Amsterdam, 1984
361. А.Тян, Ф.А.Усманов. *Журн. техн. физики*, **42**, 1974 (1972)
362. H.L.Frish. *J. Membr. Sci.*, **3**, 149 (1978)
363. R.Wodzki, A.Narebska. *Angew. Makromol. Chem.*, **88**, 149 (1980)
364. G.Banhegyi. *Colloid Polym. Sci.*, **264**, 1030 (1986)
365. Н.П.Гнусин, Н.П.Березина, В.П.Бекетова, Т.А.Меркулова. *Электрохимия*, **13**, 1712 (1977)
366. Н.П.Гнусин, В.И.Заболоцкий, В.В.Никоненко, А.И.Мешечков. *Журн. физ. химии*, **54**, 1518 (1980)
367. Н.П.Гнусин, О.А.Демина, А.И.Мешечков, И.Я.Турьян. *Электрохимия*, **21**, 1525 (1985)
368. В.И.Заболоцкий, К.А.Лебедев, А.А.Шудренко. *Электрохимия*, **25**, 913 (1989)
369. Н.П.Гнусин, Н.А.Конonenko, С.Б.Паршиков. *Электрохимия*, **30**, 34 (1994)
370. N.N.Belaid, B.Ngom, L.Dammak, C.Larchet, B.Auclair. *Eur. Polym. J.*, **35**, 879 (1999)
371. A.Elattar, A.Elmdaoui, N.Pismenskaia, C.Gavach, G.Pourcelly. *J. Membr. Sci.*, **143**, 249 (1998)
372. J.-H.Choi, S.-H.Moon. *J. Membr. Sci.*, **191**, 225 (2001)
373. T.Xu, W.Yang, B.He. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 5343 (2001)
374. *Handbook on Bipolar Membrane Technology*. (Ed. A.J.B.Kemperman). Twente University Press, Twente, 2000
375. T.Sata. *J. Membr. Sci.*, **167**, 1 (2000)
376. V.D.Grebenyuk, R.D.Chebotareva, S.Peters, V.Linkov. *Desalination*, **115**, 313 (1998)
377. I.Rubinstein, B.Zaltzman, O.Kedem. *J. Membr. Sci.*, **125**, 17 (1997)
378. В.В.Никоненко, В.И.Заболоцкий, Н.П.Гнусин. *Электрохимия*, **25**, 301 (1989)
379. H.Schmalzried, J.Janek. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **102**, 127 (1998)
380. H.Schmalzried, M.Ullrich, H.Wysk. *Solid State Ionics*, **51**, 91 (1992)
381. C.A.Duckwitz, H.Schmalzried. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **76**, 1734 (1971)
382. W.Nernst, E.H.Riesenfeld. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **8**, 600 (1902)
383. В.Г.Левич. *Физико-химическая гидродинамика*. Изд-во АН СССР, Москва, 1952
384. В.И.Заболоцкий, Н.П.Гнусин, В.В.Никоненко, М.Х.Уртенев. *Электрохимия*, **21**, 296 (1985)
385. Н.П.Гнусин, В.И.Заболоцкий, В.В.Никоненко, М.Х.Уртенев. *Электрохимия*, **22**, 298 (1986)
386. В.В.Никоненко, Н.Д.Письменская, В.И.Заболоцкий. *Электрохимия*, **28**, 1682 (1992)
387. V.Sanchez, M.Clifton. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **77**, 421 (1980)
388. V.A.Shaposhnik, V.I.Vasil'eva, D.B.Praslov. *J. Membr. Sci.*, **101**, 23 (1995)
389. В.А.Шапошник, В.А.Васильева, Е.В.Решетникова. *Электрохимия*, **36**, 872 (2000)
390. N.A.Shaposhnik, O.V.Grigorchuk, E.N.Korzhov, V.I.Vasil'eva, V.I.Klimov. *J. Membr. Sci.*, **139**, 85 (1998)
391. К.А.Лебедев, В.В.Никоненко, В.И.Заболоцкий, Н.П.Гнусин. *Электрохимия*, **22**, 638 (1986)
392. R.Simons. *Electrochim. Acta*, **29**, 151 (1984)
393. R.Simons. *Electrochim. Acta*, **30**, 275 (1985)
394. V.I.Zabolotsky, V.V.Nikonenko, N.D.Pismenskaya, E.V.Laktionov, M.Kh.Urtenov, H.Strathmann, M.Wessling, G.H.Koops. *Sep. Purif. Technol.*, **14**, 255 (1998)
395. М.В.Певницкая. *Электрохимия*, **28**, 1708 (1992)
396. А.В.Коллобин, А.В.Максимычев, С.Ф.Тимашев. *Электрохимия*, **32**, 227 (1996)
397. Е.Ю.Будников, А.В.Максимычев, А.В.Коллобин, В.Г.Меркин, С.Ф.Тимашев. *Журн. физ. химии*, **73**, 198 (1999)
398. I.Rubinstein, L.F.A.Shtilman. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **75**, 231 (1979)
399. I.Rubinstein, B.Zaltzman. *Math. Models Methods Appl. Sci.*, **11**, 263 (2001)
400. И.Рубинштейн, Б.Зальцман, И.Прец, К.Линдер. *Электрохимия*, **38**, 956 (2002)
401. S.S.Dukhin, N.A.Mishchuk. *J. Membr. Sci.*, **79**, 199 (1993)
402. N.A.Mishchuk, L.K.Koopal, F.Gonzalez-Caballero. *Colloids Surf. A*, **176**, 195 (2001)
403. М.Х.Уртенев, В.В.Никоненко. *Электрохимия*, **29**, 239 (1993)
404. В.В.Никоненко, М.Х.Уртенев. *Электрохимия*, **32**, 215 (1996)
405. Ю.И.Харкац. *Электрохимия*, **21**, 974 (1985)
406. В.В.Никоненко, Н.Д.Письменская, К.А.Юраш, В.И.Заболоцкий. *Электрохимия*, **37**, 693 (2001)
407. R.Valerdi-Perez, J.A.Ibanez-Mengual. *Desalination*, **141**, 23 (2001)
408. D.Langevin, M.Metayer, M.Labbe. In *Charge and Field Effects in Biosystems*. (Eds M.J.Allen, P.N.R.Usherwood). Abacus Press, Tunbridge Well, 1984. P. 201
409. J.J.Krol, M.Wessling, H.Strathmann. *J. Membr. Sci.*, **162**, 145 (1999)
410. В.В.Никоненко, В.И.Заболоцкий, К.А.Лебедев. *Электрохимия*, **32**, 258 (1996)
411. К.А.Лебедев, В.В.Никоненко, В.И.Заболоцкий, М.Метайе, И.В.Ковалев. *Электрохимия*, **38**, 776 (2002)
412. H.Strathmann, J.J.Krol, H.-P.Rapp, G.Eigenberger. *J. Membr. Sci.*, **125**, 123 (1997)
413. A.Alcaraz, P.Ramirez, S.Mafe, H.Holdik, B.Bauer. *Polymer*, **41**, 6627 (2000)
414. В.И.Заболоцкий, Н.В.Шельдешов, Н.П.Гнусин. *Успехи химии*, **57**, 1403 (1988)
415. Н.В.Шельдешов, В.В.Заболоцкий, В.В.Ганыч. *Электрохимия*, **30**, 458 (1994)
416. В.В.Умнов, Н.В.Шельдешов, В.И.Заболоцкий. *Электрохимия*, **35**, 411 (1999)
417. В.В.Умнов, Н.В.Шельдешов, В.И.Заболоцкий. *Электрохимия*, **35**, 871 (1999)
418. В.И.Заболоцкий, В.И.Никоненко. *Электрохимия*, **32**, 246 (1996)
419. В.В.Никоненко, Н.Д.Письменская, К.А.Юраш, В.И.Заболоцкий. *Электрохимия*, **35**, 52 (1999)
420. С.А.Юраш, В.В.Никоненко, N.D.Pismenskaya, V.I.Zabolotsky, E.I.Vlodina. *Desalination*, **124**, 105 (1999)
421. Н.П.Гнусин. *Электрохимия*, **34**, 1310 (1998)
422. M.Metayer, D.Langevin, B.E.Mahi, M.Pinoche. *J. Membr. Sci.*, **61**, 191 (1991)
423. T.T.V.To, R.D.Noble, C.A.Koval. *J. Membr. Sci.*, **75**, 293 (1992)
424. О.В.Григорчук, В.А.Шапошник, В.А.Васильева, В.В.Никоненко, М.Метайе. В кн. *Теория и практика сорбционных процессов. Т. 26. (Межвузовский сб. науч. тр.)*. Изд-во Воронеж. ун-та, 2000. С. 36
425. M.Metayer, M.Legras, O.Grigorchouk, V.Nikonenko, D.Langevin, M.Labbé, L.Lebrun, V.Shaposhnik. *Desalination*, **147**, 375 (2002)
426. V.A.Shaposhnik, T.V.Eliseeva. *J. Membr. Sci.*, **161**, 223 (1999)
427. Т.В.Елисеева, В.А.Шапошник. *Электрохимия*, **36**, 73 (2000)
428. Т.В.Елисеева, В.А.Шапошник. *Электрохимия*, **36**, 902 (2000)
429. N.Pismenskaya, E.Laktionov, V.Nikonenko, A.El Attar, B.Auclair, G.Pourcelly. *J. Membr. Sci.*, **181**, 185 (2001)
430. N.Pismenskaya, G.Nikonenko, G.Pourcelly, B.Auclair. *J. Membr. Sci.*, **189**, 129 (2001)

431. N.Pismenskaya, V.Nikonenko, E.Volodina, G.Pourcelly. *Desalination*, **147**, 345 (2002)
432. S.Mafé, P.Ramirez, A.Alcaraz, V.Aguilella. In *Handbook on Bipolar Membrane Technology*. (Ed. A.J.B.Kemperman). Twente University Press, Twente, 2000
433. H.Strathmann. In *Membrane Handbook*. (Eds W.S.W.Ho, K.K.Sirkar). Van Nostrand Reinhold, New York, 1992. P. 217
434. G.B.Wills, E.N.Lightfoot. *AIChE J.*, **7**, 273 (1961)
435. Y.Oren, A.Litan. *J. Phys. Chem.*, **78**, 1805 (1974)
436. Э.К.Жолковский. *Электрохимия*, **23**, 180 (1987)
437. Ю.В.Карлин. *Электрохимия*, **29**, 782 (1993)
438. К.А.Лебедев, И.В.Ковалев. *Электрохимия*, **35**, 1224 (1999)
439. Ph.Sistat, G.Pourcelly. *J. Electroanal. Chem.*, **460**, 53 (1999)
440. K.A.Lebedev, S.Mafé, A.Alcaraz, P.Ramirez. *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 87 (2000)
441. K.Lebedev, P.Ramirez, S.Mafé, J.Pellicer. *Langmuir*, **16**, 9941 (2000)
442. А.Н.Тихонов, А.Б.Васильева, А.Г.Свешников. *Дифференциальные уравнения*. Наука, Москва, 1980
443. Н.С.Бахвалов, Н.П.Жидков, Г.М.Кобельков. *Численные методы*. Физматлит, Москва; Санкт-Петербург, 2001
444. В.Д.Гребенюк, М.И.Пономарев. *Электромебранное разделение смесей*. Наукова думка, Киев, 1992
445. В.Г.Левич. *Докл. АН СССР*, **67**, 309 (1949)
446. Б.М.Графов, А.А.Черненко. *Журн. физ. химии*, **37**, 664 (1963)
447. W.H.Smyrl, J.Newman. *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 207 (1967)
448. В.А.Бабешко, В.И.Заболоцкий, Н.М.Корженко, Р.Р.Сеидов, М.Х.Уртенев. *Докл. АН*, **361**, 41 (1998)
449. А.В.Лаврентьев, М.Х.Уртенев. *Методы регулярного представления сингулярно возмущенных уравнений*. КубГУ, Краснодар, 2002
450. В.И.Заболоцкий, В.В.Никоненко, Н.М.Корженко, Р.Р.Сеидов, М.Х.Уртенев. *Электрохимия*, **38**, 912 (2002)
451. В.И.Заболоцкий, Х.А.Манзанарес, С.Мафе, В.В.Никоненко, К.А.Лебедев. *Электрохимия*, **38**, 921 (2002)
452. V.I.Zabolotsky, J.A.Manzanares, V.V.Nikonenko, K.A.Lebedev, E.G.Lovtsov. *Desalination*, **147**, 387 (2002)
453. V.Nikonenko, V.Zabolotsky, C.Larchet, B.Auclair, G.Pourcelly. *Desalination*, **147**, 369 (2002)
454. В.И.Заболоцкий, Н.П.Березина, В.В.Никоненко, В.А.Шапошник, А.А.Цхай. *Мембраны*, **4**, 6 (1999)
455. Н.В.Шельдешов, О.Н.Круненко, М.В.Шадрина, В.И.Заболоцкий. *Электрохимия*, **38**, 991 (2002)
456. Ph.Sistat, P.Huguet, S.Resbeut, C.Innocent, J.L.Bribes, G.Pourcelly. *J. Electroanal. Chem.*, **460**, 18 (1999)
457. Y.Fang, Q.Li, M.Green. *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 185 (1982)
458. Л.В.Карпенко, О.А.Демина, Г.А.Дворкина, С.Б.Паршиков, К.Ларше, Б.Оклер, Н.П.Березина. *Электрохимия*, **37**, 328 (2001)
459. О.А.Демина, Н.П.Березина, Т.Сата, А.В.Демин. *Электрохимия*, **38**, 1002 (2002)
460. *Fuel Cell Handbook*. (Eds A.J.Appleby, R.L.Foulkes). Van Nostrand, New York, 1989
461. R.Mikukawa, K.Sanui. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000)
462. C.Boyer, S.Gamburzev, O.Velev, S.Srinivasan, A.J.Appleby. *Electrochim. Acta*, **43**, 3703 (1998)
463. G.Alberti, M.Casciola. *Solid State Ionics*, **145**, 3 (2001)
464. R.C.Slade, A.Hardwick, P.C.Dickens. *Solid State Ionics*, **9/10**, 1093 (1983)
465. X.Qi, Y.S.Lin. *Solid State Ionics*, **120**, 85 (1999)
466. T.Lehtinen, G.Sundholm, F.Sundholm, P.Bjornbom, M.Bursell. *Electrochim. Acta*, **43**, 1881 (1998)
467. S.Nouri, L.Dammak, G.Bulvesre, B.Auclair. *Eur. Polym. J.*, **38**, 1907 (2002)
468. P.D.Beattie, F.P.Orfino, B.V.Iasura, K.Zychowska, J.Ding, C.Chuy, J.Schmeisser, S.Holdcroft. *J. Electroanal. Chem.*, **503**, 45 (2001)
469. B.Bauer, D.J.Jones, J.Roziere, L.Tchicaya, G.Alberti, M.Casciola, L.Massinelli, A.Peraio, S.Besse, E.Ramunni. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **3**, 93 (2000)
470. Y.Ding, D.J.Jones, P.Maireles-Torres, J.Roziere. *Chem. Mater.*, **7**, 749 (1995)
471. Б.М.Графов, Е.А.Укше. *Электрохимические цепи переменного тока*. Наука, Москва, 1973
472. А.К.Иванов-Шиц, И.В.Мурин. *Ионика твердого тела. Т. 1*. Изд-во С.-Петерб. ун-та, Санкт-Петербург, 2000
473. W.L.Fielder, H.E.Kautz, J.S.Fordyce, J.Singer. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 528 (1975)
474. Л.М.Метелица, Е.П.Сабо, Г.Г.Цвейга. *Приборы и техника эксперимента*, 225 (1984)
475. Н.В.Шельдешов, Н.П.Гнусин, В.И.Заболоцкий. *Электрохимия*, **14**, 898 (1978)
476. Г.А.Дворкина, А.И.Мешечков, Н.П.Гнусин, В.И.Заболоцкий. *Электрохимия*, **20**, 85 (1984)
477. А.И.Мешечков, О.А.Демина, Н.П.Гнусин. *Электрохимия*, **23**, 1452 (1987)
478. Т.Ктари, Л.Ларше, Б.Оклер. *Электрохимия*, **32**, 219 (1996)
479. В.И.Заболоцкий, Н.В.Шельдешов, В.В.Ганыч. *Электрохимия*, **27**, 1245 (1991)
480. J.R.Segal. *J. Theor. Biol.*, **14**, 11 (1967)
481. H.G.L.Coster, T.C.Chilcott, A.C.F.Coster. *Bioelectrochem. Bioenergetics*, **40**, 79 (1996)
482. J.R.Smith, R.Simons, J.Weidenhaun. *J. Membr. Sci.*, **140**, 155 (1998)
483. C.Turbandt, E.Lorenz. *Z. Phys. Chem.*, **87**, 513 (1914)
484. N.Lakshminarayanaiah. *Transport Phenomena in Membranes*. Academic Press, New York, 1969
485. С.Г.Хванг, К.Каммермейер. *Мембранные процессы разделения*. (Под ред. Ю.И.Дытнерского). Химия, Москва, 1981
486. К.А.Лебедев, В.В.Никоненко, В.И.Заболоцкий. *Электрохимия*, **23**, 501 (1987)
487. D.K.Hale, D.J.McCanley. *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 135 (1961)
488. K.S.Spiegler, T.S.Brun, A.Berg. *Polym. Sci. Technol.*, **16**, 19 (1982)
489. В.И.Заболоцкий, Л.Ф.Ельникова, Н.В.Шельдешов, А.В.Алексеев. *Электрохимия*, **23**, 1626 (1987)
490. G.Zundel. *Adv. Chem. Phys.*, **111**, 1 (2000)
491. А.Абрагам. *Ядерный магнетизм*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1963
492. А.Г.Лундин, Э.И.Федин. *Ядерный магнитный резонанс. Основы и применения*. Наука, Новосибирск, 1980
493. Р.Н.Плетнев, Л.В.Золотухина, В.А.Губанов. *ЯМР в соединениях переменного состава*. Наука, Москва, 1983
494. С.П.Габуда, Р.Н.Плетнев. *Применение ЯМР в химии твердого тела*. Изд-во «Екатеринбург», Екатеринбург, 1996
495. V.Bloembergen, E.M.Purcell, R.V.Pound. *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948)
496. В.М.Бузник. *Ядерная спектроскопия неорганических фторидов*. Дальнаука, Владивосток, 1997
497. A.V.Yaroslavtsev, V.F.Chuvaev, R.Sonntag. *Solid State Ionics*, **97**, 277 (1997)
498. J.Nikolakopoulos, C.Zachariah, D.M.de Freitas, C.F.G.C.Geraldes. *Inorg. Chim. Acta*, **251**, 201 (1996)
499. А.Б.Ярославцев, И.А.Стенина. *Журн. неорг. химии*, **42**, 1445 (1997)
500. J.Emery, J.Y.Buzare, O.Bohnke, J.L.Fourquet. *Solid State Ionics*, **99**, 41 (1997)
501. O.Bohnke, J.Emery, A.Veron, J.L.Fourquet, J.Y.Buzare, P.Florian, D.Massiot. *Solid State Ionics*, **109**, 25 (1998)
502. S.Gibot, G.Jemmet, J.Juillard, C.Gumila, M.L.Ancelin, H.Vial, A.M.Delort. *Arch. Biochem. Biophys.*, **363**, 361 (1999)
503. M.E.Vallejo, P.Huguet, C.Innocent, F.Persin, J.-L.Bribes, G.Pourcelly. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11366 (1999)
504. A.Hasdou, G.Pourcelly, P.Huguet, J.-L.Bribes, J.Sandeaux, C.Gavach. *New J. Chem.*, **20**, 515 (1996)
505. S.Logette, C.Eysseric, P.Huguet, C.Gavach, G.Pourcelly. *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 371 (1999)
506. M.Chaouki, P.Huguet, F.Persin, J.-L.Bribes. *New J. Chem.*, **20**, 233 (1998)
507. R.M.Barrer, J.Falconer. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **236**, 227 (1956)
508. R.M.Barrer. *Proc. Chem. Soc., London*, 99 (1958)

509. Е.П.Чернева, В.В.Некрасов, Н.Н.Туницкий. *Журн. физ. химии*, **30**, 2185 (1956)
510. F.Helfferich. *Angew. Chem.*, **68**, 693 (1956)
511. F.Helfferich. *J. Chem. Phys.*, **28**, 418 (1958)
512. F.Helfferich. *J. Phys. Chem.*, **69**, 1178 (1965)
513. А.В.Ярославцев. *Solid State Ionics*, **97**, 281 (1997)
514. Ю.П.Знаменский, Н.В.Бычков. *Кинетика ионообменных процессов*. Принтер, Обнинск, 2000
515. R.A.Blickenstaff, J.D.Wagner, J.S.Dranoff. *J. Phys. Chem.*, **71**, 1670 (1967)
516. A.Despic, G.J.Hills. *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1262 (1957)
517. F.Helfferich. *J. Phys. Chem.*, **66**, 39 (1962)
518. А.И.Калиничев, Е.В.Колотинская, Т.Д.Семеновская. *Теорет. основы хим. технологии*, **17**, 313 (1983)
519. K.Naagen. *Z. Electrochem.*, **57**, 178 (1953)
520. Ю.П.Знаменский, Г.Н.Давыдова. *Журн. физ. химии*, **43**, 1353 (1955)
521. Г.И.Ушакова, Ю.П.Знаменский, В.А.Григорьев. *Журн. физ. химии*, **50**, 1574 (1976)
522. J.S.Mackie, P.Meares. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **232**, 498 (1955)
523. T.Daniel, W.Seidel, E.L.Satter, G.Seibold. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **97**, 1049 (1993)
524. В.В.Гончаров, В.Ю.Котов, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **47**, 1223 (2002)
525. V.I.Zabolotsky, V.V.Nikonenko, N.D.Pismenskaia. *J. Membr. Sci.*, **119**, 171 (1996)
526. Э.М.Балавадзе, О.В.Бобрешова, П.И.Кулинцов. *Успехи химии*, **57**, 1031 (1988)
527. O.V.Bobreshova, P.I.Kulintsov, E.M.Balavadze. *J. Membr. Sci.*, **101**, 1 (1995)
528. Н.П.Гнусин, Н.П.Березина, А.А.Шудренко, О.П.Ивина. *Журн. физ. химии*, **68**, 565 (1994)
529. М.А.Спицын, Л.И.Кришталлик. *Электрохимия*, **23**, 380 (1988)
530. М.А.Спицын, Л.И.Кришталлик. *Электрохимия*, **21**, 1123 (1985)

ION TRANSFER IN MEMBRANE AND ION EXCHANGE MATERIALS

A.B.Yaroslavtsev, V.V.Nikonenko, V.I.Zabolotsky

N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)954-1279

Kuban State University

149, Ul. Stavropol'skaya, 350040 Krasnodar, Russian Federation, Fax +7(861)269-9501

Modern views on the substance transport in solids are considered. The main data on the structures of organic and inorganic ion exchange materials and defect formation processes are given. The key methods used to study ion transfer are described. The results of studies of the transfer processes in membrane systems induced by various driving forces, including the concentration, electrical potential, and electrochemical potential gradients, are generalised.

Bibliography — 530 references.

Received 21st November 2002