

УДК 544.726 + 544.62

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ ОКСИДОМ ЦЕРИЯ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МА-41

© 2024 г. П. А. Юрова*, И. А. Стенина, А. Д. Манин,
Д. В. Голубенко, А. Б. Ярославцев

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

**e-mail: polina31415@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.09.2023 г.

После доработки 08.11.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

Проведена поверхностная модификация гетерогенных анионообменных мембран МА-41 частицами оксида церия, в том числе с функционализированной фосфорнокислотными группами поверхностью. Полученные композиционные мембраны были охарактеризованы методами РЭМ, ТГА, ИК-спектроскопии, вольтамперометрии. Для мембран в различных ионных формах определены их проводимость, числа переносов анионов, а также коэффициенты избирательной проницаемости одно- и двухзарядных анионов в процессе электродиализного обессоливания. Модифицирующий слой из оксида церия практически не меняет проводимость мембран, но увеличивает их селективность к однозарядным анионам. Так, величина коэффициента избирательной проницаемости $P(\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-})$ модифицированной мембраны МА-41 увеличивается от 0.82 до 1.01, а $P(\text{NO}_3/\text{SO}_4^{2-})$ от 1.38 до 1.60.

Ключевые слова: гетерогенные анионообменные мембраны, МА-41, оксид церия, ионная проводимость, селективность к однозарядным ионам

DOI: 10.31857/S2218117224020017, **EDN:** NXMFUY

ВВЕДЕНИЕ

Методы мембранного разделения привлекают значительное внимание благодаря различным преимуществам, среди которых можно отметить их простоту, невысокую стоимость при высокой селективности разделения и отсутствии дополнительных стоков [1–3], что полностью отвечает методам особенно актуальной в настоящее время “зеленой химии”. Так, благодаря ион-селективным мембранам электродиализная (ЭД) водоочистка позволяет получать чистую воду из морской или сточных вод, концентрировать растворы, содержащие ценные компоненты, с последующим их выделением, осуществлять глубокую очистку фармакологических препаратов и пр. [1, 4–7]. К мембранам, используемым в ЭД, предъявляется ряд требований: необходимы высокие величины проводимости и селективности наряду с высокой химической стабильностью и механической прочностью. В то же время мембраны, характеризующиеся высокой проводимостью, обычно обладают низкой селективностью, и, наоборот, увеличение

селективности мембран приводит к снижению их проводимости [8–11]. Достижение компромисса между этими параметрами является ключевой проблемой в разработке ионообменных мембран, используемых для разделения ионов. Причем в последние годы повышенное внимание уделяется разделению ионов с одинаковым знаком, но разной величиной заряда [12–15]. В электродиализных аппаратах могут использоваться как гомогенные, так и гетерогенные мембраны. Авторы [4, 16, 17] отмечают, что невысокая стоимость гетерогенных мембран обеспечивает их преимущества перед гомогенными.

Гетерогенные анионообменные мембраны МА-41 производства ОХК “Шекиноазот” являются одними из наиболее распространенных в России. Мембраны МА-41 производят смешением полиэтилена низкого давления и ионообменного полимера с дальнейшим горячим прессованием и прокаткой. Формирующиеся в ходе этого процесса макропоры между инертной составляющей и ионитом могут приводить к уменьшению селективности мембран [18, 19]. В последнее время возрастает интерес

к увеличению коэффициентов избирательной проницаемости анионообменных мембран к однозарядным анионам (моновалентной селективности), повышению их устойчивости к фаулингу (засорению) без значительного увеличения электросопротивления мембран [20–23]. Использование в электродиализе мембран, селективных к однозарядным анионам, может существенно увеличить эффективность процессов разделения различных ионов [3, 24, 25].

Улучшить свойства ионообменных мембран можно с помощью их модификации. Одним из широко используемых подходов является введение оксидов металлов в поры мембран (допирование) [26–28]. Материалы на основе оксида церия широко используются в процессах водоподготовки [29]. В работе [30] показано, что увеличения селективности гомогенных анионообменных мембран к однозарядным ионам ($\text{PCl}^-/\text{SO}_4^{2-}$) можно достичь с помощью их допирования кислотным фосфатом церия. При этом рост $\text{P}(\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-})$ обусловлен образованием отрицательно заряженными фосфорнокислотными группами фосфата церия “солевых мостиков” с фиксированными анионообменными группами матрицы мембраны, обладающими положительным зарядом. Это приводило к изменению так называемой электростатической селективности, способствующей транспорту сульфат-ионов [30]. Кроме того, кислородная нестехиометрия и легкость протекания обратимой окислительно-восстановительной реакции $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ обуславливают антиоксидантные свойства наночастиц оксида церия [31, 32], что может способствовать увеличению времени работы допированных им мембран в ЭД установках. С другой стороны, ионная проводимость мембран, допированных оксидами, как правило, оказывается ниже из-за уменьшения объема пор, доступных для процессов переноса ионов. При этом особенно привлекательными представляются поверхностно модифицированные мембранные материалы, поскольку для них вклад в понижение проводимости вносит лишь поверхностный слой, который играет роль селективного слоя.

Целью данной работы была модификация поверхностного слоя мембран МА-41 методом *in situ* с помощью оксида церия, в том числе содержащего фосфорнокислотные группы, и исследование ее влияния на такие свойства полученных материалов, как проводимость, вольт-амперные характеристики, числа переноса, коэффициенты избирательной проницаемости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед модификацией мембраны МА-41 (толщина 430–460 мкм в набухшем состоянии) кондиционировали по стандартной методике [33]. Для получения модифицированных образцов мембрану МА-41 закрепляли горизонтально в

двухсекционной ячейке. В нижнюю часть наливали деионизованную воду, в верхнюю — 0.3 М раствор $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (прекурсор) и выдерживали в течение 10 мин. После этого поверхность мембраны промывали деионизованной водой и в верхнюю секцию ячейки наливали 8% раствор аммиака на 30 мин. Последовательную обработку растворами прекурсора и аммиака проводили 3 или 6 раз. Для дополнительной модификации допанта полученные материалы выдерживали 24 ч в 1 М растворе дигидрофосфата натрия. Далее по тексту в обозначении полученных композиционных мембран приведены количество циклов обработок прекурсором и водным раствором аммиака (МА_Се_число), а также наличие дополнительной обработки раствором NaH_2PO_4 (NaP), например МА_Се_6 или МА_Се_3_NaP.

ИК-спектры были получены с помощью ИК-спектрометра Nicolet iS5 с приставкой Specac Quest в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на алмазном кристалле.

Краевой угол смачивания определяли методом “лежащей капли” с помощью прибора KRUSS DSA25. Объем капли воды 10 мкл. Мембраны предварительно выдерживали при 30%-ной относительной влажности в течение 24 ч.

Морфологию исследуемых мембран исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN AMBER; картирование образцов было проведено методом энергодисперсионного микроанализа с помощью приставки AZtec Oxford Instruments.

Для определения влагосодержания, количества допанта, ионообменной емкости (ИОЕ) мембранные материалы предварительно переводили в OH^- -форму выдерживанием в 8%-ном растворе аммиака и деионизованной воде. Определение влагосодержания мембранных материалов проводили на термовесах Netzsch TG 209 в диапазоне температур 20–200°C и рассчитывали по следующей формуле:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_n - m_c}{m_c} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_n и m_c — массы набухшей и сухой мембраны соответственно. Определение ИОЕ мембранных материалов проводили методом прямого титрования [34]. Величины ИОЕ приведены из расчета на 1 г набухшего образца. Для определения содержания допанта образцы отжигали на воздухе при 800°C. Содержание допанта определяли как отношение массы остатка после отжига к массе мембранного материала в сухом состоянии.

Проводимость полученных материалов в различных ионных формах исследовали с помощью потенциостат-гальваностата Smart Start PS-20, оснащенного модулем измерения импеданса FRA,

в диапазоне частот $10\text{--}3 \cdot 10^6$ Гц. Перевод мембран в соответствующие ионные формы проводили последовательным выдерживанием в 0.5 М растворе карбоната или хлорида натрия и деионизованной воде по 2 ч. Измерения проводили по двухэлектродной схеме, используя графитовые электроды, в деионизованной воде в интервале температур $25\text{--}80^\circ\text{C}$. Величину ионной проводимости при каждой температуре находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений.

Числа переноса анионов вычисляли из величины мембранного потенциала, метод измерения которого описан в [35]. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измеряли в четырехкамерной ячейке согласно методике, описанной в [30].

Коэффициенты избирательной проницаемости мембран определяли в процессе модельного электродиализного опреснения в лабораторной шестикамерной ячейке, представленной на рис. 1. Электродный и буферный растворы прокачивали через камеры со скоростью 300 мл/мин. Исследуемая мембрана (активная площадь 4.90 см^2) находилась между камерами концентрирования (4) и обессоливания (3). Исследование проводили для мембраны, повернутой к обессоливаемому раствору как модифицированной, так и немодифицированной стороной. Между остальными камерами расположены промышленные мембраны RALEX CM (Mega, Чехия). В качестве электродного раствора использовали 0.2 М Na_2SO_4 , в качестве буферного — 0.042 М NaHCO_3 . В камеру концентрирования помещали 50.0 мл 0.042 М раствора бикарбоната натрия, а в камеру обессоливания — эквинормальные растворы хлорида, сульфата и нитрата натрия с концентрацией каждого компонента 0.014 г-экв/л (суммарный объем 50.0 мл). Перемешивание в этих камерах осуществляли с помощью двухпозиционной магнитной мешалки.

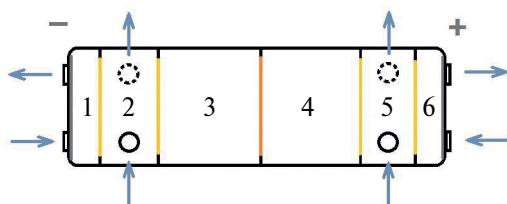


Рис. 1. Схема ячейки для измерения избирательной проницаемости мембран: 1 и 6 — камеры, в которых циркулирует электродный раствор, 2 и 5 — камеры, в которых циркулирует буферный раствор, 3 — камера обессоливания, 4 — камера концентрирования. Исследуемая мембрана находится между камерами 3 и 4. Стрелками обозначены направления потоков растворов, окружности и выступы по бокам обозначают места крепления шлангов для прокачки растворов сквозь ячейку.

Перед наложением электрического поля исследуемые мембраны уравнивали в растворе смеси хлорида, сульфата и нитрата натрия с концентрацией каждого компонента 0.014 г-экв/л. Обессоливание проводили в гальваностатическом режиме при токе 5, 10 или 20 мА, задаваемом с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х (Elins, Россия), в 2 этапа по 40 мин каждый. Первый этап необходим для уравнивания мембраны в условиях электродиализного обессоливания. После него растворы в камерах обессоливания и концентрирования заменяли на новые. Концентрации хлорид-, сульфат- и нитрат-анионов в камере концентрата определяли методом капиллярного электрофореза (система капиллярного электрофореза “КАПЕЛЬ®-105М”, “Люмекс”, Россия). Из полученных значений концентраций рассчитывали парные коэффициенты избирательной проницаемости $P(i/j)$: $P(\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-)$, $P(\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-})$ и $P(\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-})$ с использованием следующего соотношения:

$$P(i/j) = \frac{c_i^c}{c_j^c} \cdot \frac{c_j^0 + (c_j^0 - c_j^c)}{c_i^0 + (c_i^0 - c_i^c)}, \quad (2)$$

где c_i^c и c_j^c — концентрации анионов i и j в камере концентрата после обессоливания, c_i^0 и c_j^0 — исходные концентрации анионов i и j в камере обессоливания до эксперимента.

Аналогичным образом проводили исследования стабильности полученных материалов по обессоливанию указанного выше раствора (ток 10 мА, длительность 24 ч). В этом случае мембрана была повернута модифицированной стороной к обессоливаемому раствору. Пробы для анализа на содержания анионов отбирали каждые 2 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ИК-спектрах как модифицированных мембранных материалов, так и исходной мембраны наблюдаются полосы, соответствующие асимметричным и симметричным валентным (2950 и 2850 см^{-1}), деформационным (1470 см^{-1}), маятниковым (720 см^{-1}) колебаниям связей углерод-водород полиэтилена (выполняющего роль связующего в составе мембран), а также валентным ($3800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) и деформационным (1630 см^{-1}) колебаниям воды (рис. 2). Слабая полоса при 1360 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям карбонат-ионов, образовавшихся в результате поглощения углекислого газа гидроксильными группами мембран. Валентные и деформационные колебания оксида церия имеют частоты ниже 400 см^{-1} и неактивны в исследуемом диапазоне частот. Поэтому ИК-спектры исходной и модифицированных оксидом церия мембран практически совпадают.

После обработки мембран MA_Ce_3 и MA_Ce_6 дигидрофосфатом натрия в их ИК-спектрах

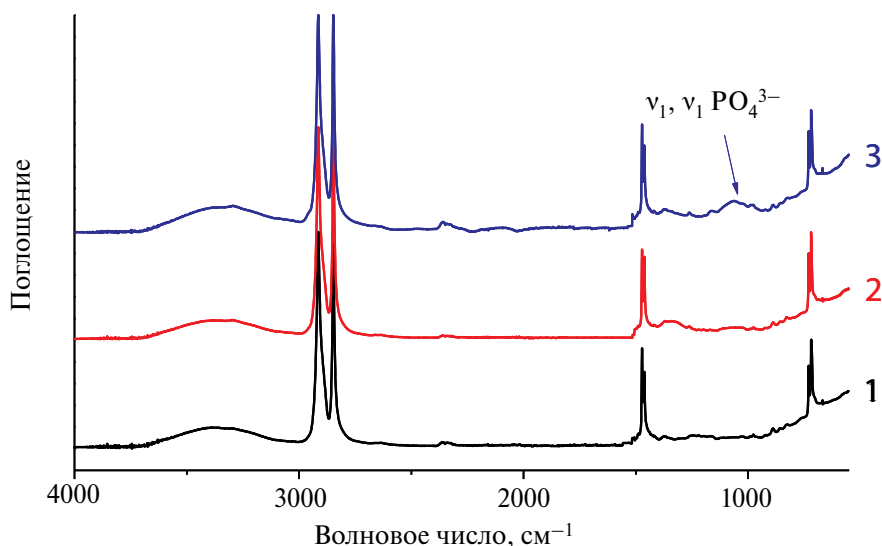


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров полученных композиционных материалов на основе мембраны МА-41 и оксида церия: МА_41 (1), МА_Ce_3 (2), МА_Ce_3_NaP (3).

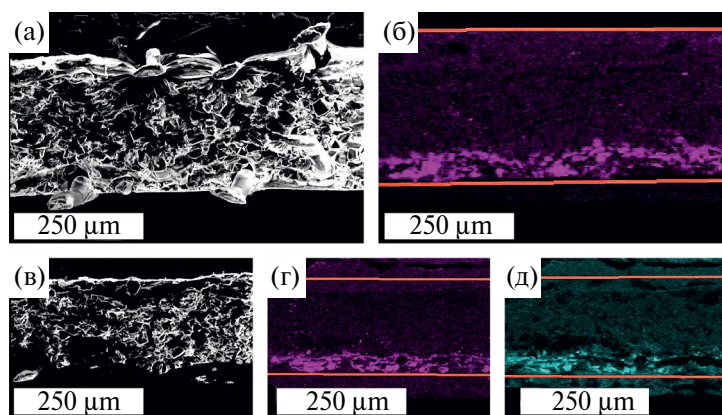


Рис. 3. РЭМ-изображения (а, в) и распределение церия (б, г) и фосфора (д) по толщине в мембранах МА_Ce_3 (а, б) и МА_Ce_3_NaP (в–д) согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

появляется малоинтенсивная полоса с максимумом около 1070 см^{-1} , соответствующая колебаниям фосфорнокислотных групп (рис. 2). С одной стороны, ее наличие может служить подтверждением модификации оксида церия фосфорнокислотными группами. Небольшая интенсивность этой полосы обусловлена низкой концентрацией допанта в мембране (не более 1% оксида церия относительно массы всего материала). Однако появление колебаний PO_4 -групп также может быть вызвано и частичным замещением противоионов OH^- на фосфат-ионы при ее обработке дигидрофосфатом натрия. Для уточнения локализации фосфорнокислотных групп было проведено картирование распределения элементов в поперечных сечениях модифицированных мембран с помощью приставки для энергодисперсионного микроанализа, совмещенной с РЭМ. РЭМ-изображения поперечного сечения

и карты распределения атомов церия и фосфора по толщине некоторых полученных материалов представлены на рис. 3. На срезе мембран видны гранулы ионита, а также армирующие нити и отверстия, оставшиеся после их удаления. Согласно представленным изображениям, толщина слоя, модифицированного оксидом церия, составляет около 70 мкм , что не превышает 20% от толщины мембраны (рис. 3б). Для образцов, обработанных дигидрофосфатом натрия, распределение фосфора в целом воспроизводит распределение церия в мембранах, что свидетельствует о модификации поверхности частиц оксида церия фосфорнокислотными группами. При увеличении количества циклов обработок толщина модифицированного слоя практически не изменяется.

Согласно данным термогравиметрического анализа, поверхностная модификация мембран МА-41

приводит к внедрению небольшого количества оксида церия (табл. 1). При этом незначительно (менее чем на 1%) увеличивается влагосодержание модифицированных мембранных материалов. В то же время обработка дигидрофосфатом натрия приводит к некоторому его уменьшению, как относительно исходной мембраны МА-41, так и мембран, модифицированных только оксидом церия (табл. 1). Ионообменная емкость всех модифицированных образцов оказалась несколько ниже, чем у исходной мембраны (табл. 1). Наиболее вероятно, это связано с формированием солевых мостиков между фосфорнокислотными группами на поверхности допанта и аминогруппами анионообменной мембраны. Трехкратная обработка мембран МА-41 0.3 М раствором $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ с последующим его гидролизом не приводит к значимым изменениям гидрофильности поверхности материала (краевой угол смачивания поверхности мембран изменяется в пределах погрешности измерения (табл. 1)). Однако увеличение количества повторений такой обработки до 6 циклов приводит к увеличению гидрофильности поверхности материала. Так, краевой угол смачивания уменьшается

с $84 \pm 2^\circ$ (для исходной мембраны МА-41) до $76 \pm 2^\circ$ (для мембраны МА_Се_6). Это является следствием повышения содержания более гидрофильного оксида церия в поверхностных слоях мембраны.

Проводимость всех модифицированных образцов в хлоридной форме близка к таковой для исходной мембраны (рис. 4а). В случае образцов в бикарбонатной форме величины проводимости исходной мембраны МА-41 и материалов, содержащих фосфорнокислотные группы, (МА_Се_3_NaP и МА_Се_6_NaP) близки (рис. 4б). В то время как проводимость мембран, модифицированных только оксидом церия, оказалась заметно ниже. Карбонат церия нерастворим в воде, поэтому поверхность оксида церия взаимодействует с карбонат-ионами и препятствует их свободному переносу по мембране, что приводит к уменьшению проводимости. В мембранах МА_Се_3_NaP и МА_Се_6_NaP поверхность оксида церия “занята” фосфорнокислотными группами, и понижения проводимости не происходит из-за невозможности взаимодействия карбонат-ионов с поверхностью оксида.

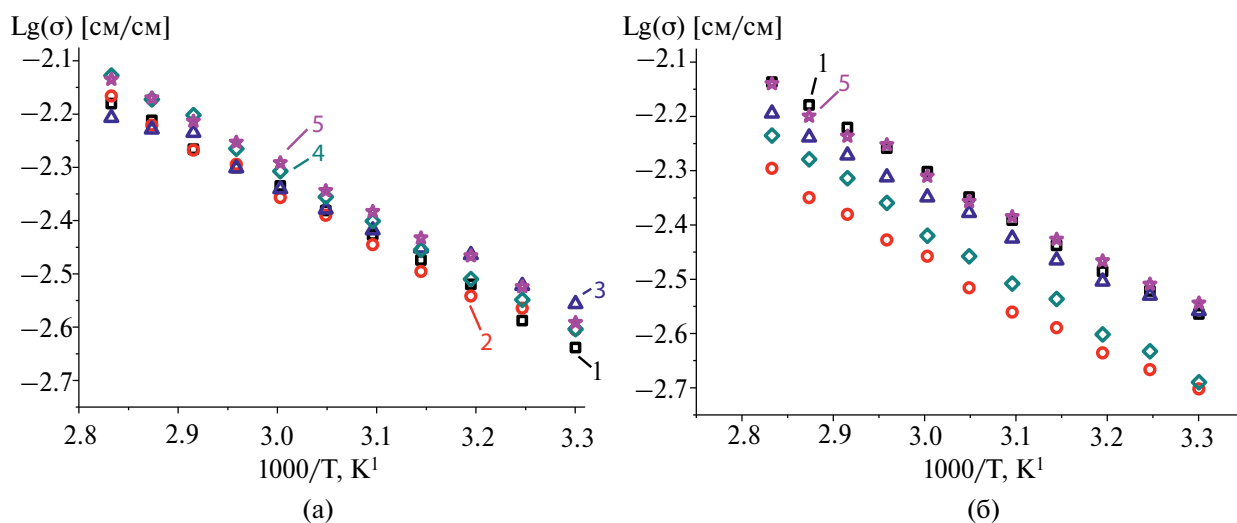


Рис. 4. Зависимости проводимости от обратной температуры для полученных мембран в хлоридной (а) и бикарбонатной (б) формах: МА-41 (1), МА_Се_3 (2), МА_Се_3_NaP (3), МА_Се_6 (4), МА_Се_6_NaP (5).

Таблица 1. Содержание допанта (ω допанта, %), влагосодержание ($\omega\text{H}_2\text{O}$, %), ионообменная емкость (ИОЕ, ммоль/г) и краевой угол смачивания (q_c , °) полученных мембранных материалов

Образец	ω допанта $\pm 0.1\%$	$\omega \text{H}_2\text{O} \pm 0.5\%$	ИОЕ ± 0.05 ммоль/г	$q_c \pm 2^\circ$
МА-41	—	30.6	1.33	84
МА_Се_3	0.6	30.9	1.20	85
МА_Се_3_NaP	1.0	28.0	1.14	85
МА_Се_6	0.8	31.6	1.19	76
МА_Се_6_NaP	0.9	30.0	1.10	78

Число переноса анионов (t_-) для исходной мембраны МА-41 составляет 0.94, а у полученных образцов t_- изменяются в диапазоне 0.91–0.93. С учетом погрешности измерения (1%), можно сказать, что модификация не оказывает значимого влияния на числа переноса анионов и селективность к анионам не изменяется.

Вольтамперные характеристики исследуемых мембран представлены на рис. 5. На них можно выделить три участка: 1) начальный (“омический”) участок, который можно аппроксимировать прямой (зависимость между током и измеряемым скачком потенциала линейна); 2) “плато”, обусловленное тем, что все ионы вовлечены в процесс переноса и имеют максимальную подвижность в направлении переноса; 3) область “сверхпредельного” тока, характеризующаяся электрохимической генерацией новых носителей заряда (H^+ и OH^-) на границе мембрана/раствор и электроконвекцией.

Величины предельных токов, а также протяженности “плато” в области предельного тока приведены в табл. 2. Модификация мембран МА-41

оксидом церия приводит к росту величины предельного тока и уменьшению длины “плато”. Переход всех модифицированных мембранных систем в сверхпредельное состояние происходит при меньших потенциалах, чем аналогичный переход исходной мембраны, причем переход образцов, содержащих фосфорнокислотные группы, происходит раньше. Такой эффект может быть вызван тем, что фосфорнокислотные группы катализируют процессы диссоциации молекул воды [36]. Подобный эффект наблюдали при исследовании обессоливания растворов фосфатов [37, 38].

Кроме того, внедрение оксида церия приводит к снижению значений плотности предельного тока, а дополнительная модификация фосфорнокислотными группами позволяет вернуться к исходному значению и даже превысить его в случае образца МА_Ce_6_NaP, обращенного немодифицированной стороной к рабочему электроду потенциостата.

Коэффициенты избирательной проницаемости полученных образцов представлена на рис. 6. Модификация мембраны приводит к увеличению селективности к однозарядным анионам (Cl^- и NO_3^-),

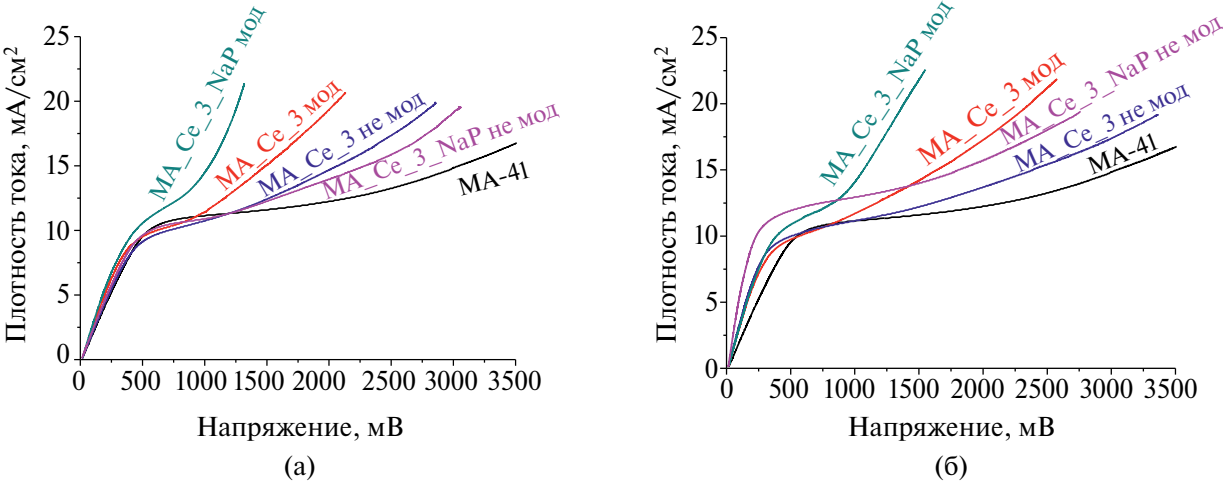


Рис. 5. Вольтамперные кривые для мембран, полученных с использованием трех (а) и шести (б) циклов обработки. Обозначения “мод” и “немод” соответствуют тому, какой стороной (модифицированной или немодифицированной) мембрана повернута к обессоливаемому раствору.

Таблица 2. Некоторые характеристики вольтамперных кривых полученных мембранных материалов

Образец	Модифицированная сторона			Немодифицированная сторона		
	$i_{пред}$ мА/см ²	Длина плато, мВ	1/R мембр.	$i_{пред}$ мА/см ²	Длина плато мВ	1/R мембр.
МА-41	—	—	—	10.5	1170	0.023
МА_Ce_3	9.2	500	0.028	9.3	1090	0.024
МА_Ce_3_NaP	10.2	390	0.031	10,1	1120	0.025
МА_Ce_6	8.9	430	0.033	9.7	710	0.037
МА_Ce_6_NaP	10.3	270	0.029	11.5	1100	0.048

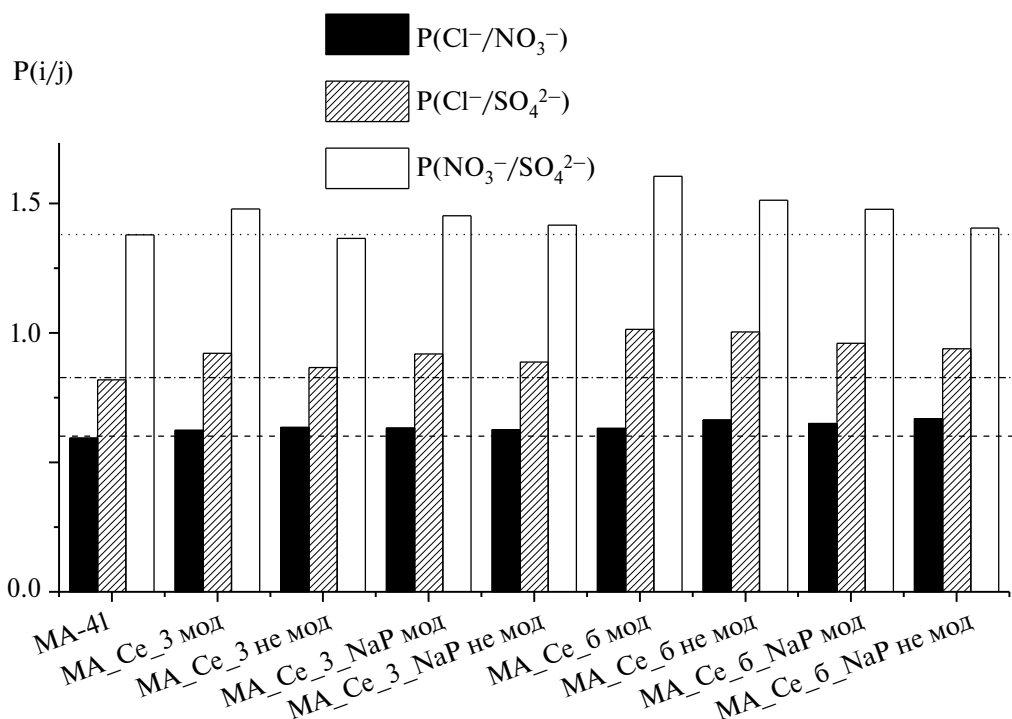


Рис. 6. Коэффициенты избирательной проницаемости полученных мембран для различных пар анионов: $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$. Обозначения “мод” и “немод” соответствуют тому, какой стороной (модифицированной или немодифицированной) мембрана повернута к обессоливаемому раствору.

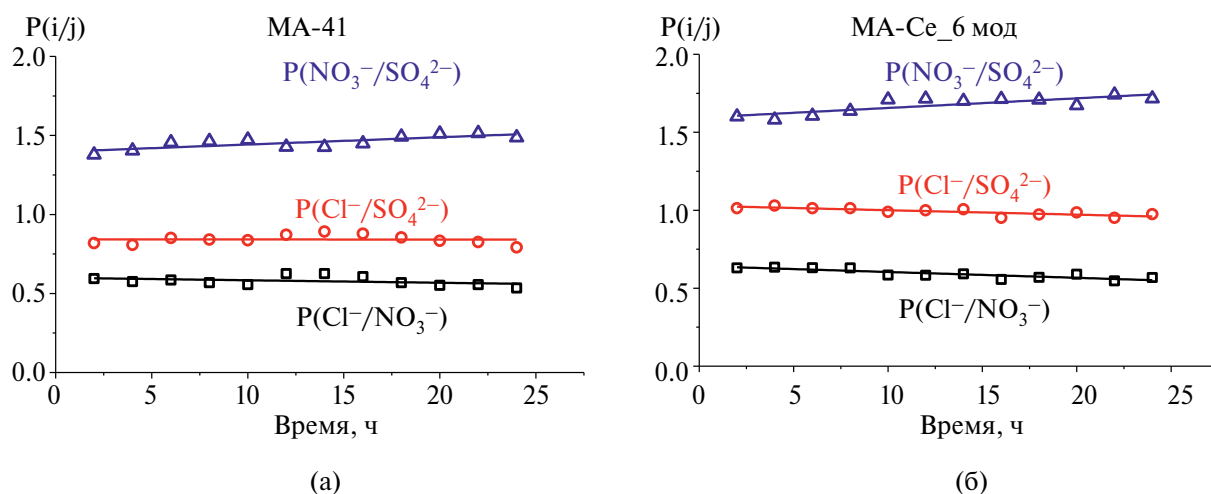


Рис. 7. Коэффициенты избирательной проницаемости мембран МА-41 (а) и МА_Се_6 (б) для различных пар анионов: $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ (1), $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ (2) и $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ (3), определяемые на протяжении 24 ч.

причем во всех случаях, когда модифицированная сторона обращена к обессоливаемому раствору, значения коэффициентов избирательной проницаемости выше. Наибольший рост селективности относительно исходной мембраны наблюдается для образца МА_Се_6. Так, величина $P(\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-})$ увеличивается с 0.82 до 1.01, а $P(\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-})$ с 1.38 до 1.60 (рис. 6).

Для исходной мембраны МА-41 и образца МА_Се_6, продемонстрировавшего наибольшую проницаемость к одновалентным анионам, были

проведены исследования по обессоливанию эквивалентных растворов хлорида, сульфата и нитрата натрия с концентрацией каждого компонента 0.014 г-экв/л на протяжении 24 ч. Показано, что стабильность коэффициентов избирательной проницаемости модифицированной мембраны сопоставима с исходной мембраной МА-41 (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и охарактеризованы мембранные материалы на основе гетерогенных анионообменных мембран МА-41 с анизотропным распределением по толщине оксида церия, в том числе модифицированного фосфорнокислотными группами. Показано, что поверхностная модификация оксида церия практически не влияет на проводимость полученных материалов, но приводит к повышению селективности мембран к однозарядным анионам (хлорид- и нитрат-ионам по отношению к сульфат-ионам). Продemonстрирована стабильность полученных материалов в ходе разделения одно- и двухзарядных анионов. Основываясь на полученных результатах, можно говорить о перспективности использования данного подхода для улучшения свойств гетерогенных анионообменных мембран.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-43-00138, <https://rscf.ru/project/23-43-00138/> с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khan M.I., Mondal A.N., Tong B., Jiang C., Emmanuel K., Yang Z., Wu L., Xu T. // *Desalination*. 2016. V. 391. P. 61.
2. Goh P.S., Wong K.C., Ismail A.F. // *Desalination*. 2022. V. 521. P. 115377.
3. Frioui S., Oumeddour R., Lacour S. // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 174. P. 264.
4. Mir N., Bicer Y. // *J. Environ. Manag.* 2021. V. 289. P. 112496.
5. Luo T., Abdu S., Wessling M. // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 555. P. 429.
6. Mends E.A., Chu P. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11. P. 110710.
7. Shahrin N.A., Abounahia N.M., El-Sayed A.M.A., Saleem H., Zaidi S.J. // *J. Water Process Eng.* 2023. V. 51. P. 103479.
8. Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavl'tsev A.B. // *Separation and Purification Technology*. 2018. V. 207. P. 329.
9. Russell S.T., Pereira R., Vardner J.T., Jones G.N., Di-marco C., West A.C., Kumar S.K. // *Macromolecules*. 2020. V. 53. P. 1014.
10. Liu H., She Q. // *J. Memb. Sci.* 2022. V. 650. P. 120398.
11. Singh A.K., Kumar S., Bhushan M., Shahi V. K. // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 234. P. 116078.
12. Reig M., Farrokhzad H., Van der Bruggen B., Gibert O., Cortina J.L. // *Desalination*. 2015. V. 375. P. 1.
13. Zhang Y., Wang L., Sun W., Hu Y., Tang H. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 81. P. 7.
14. Roghmans F., Evdochenko E., Martí-Calatayud M.C., Garthe M., Tiwari R., Walther A., Wessling M. // *J. Memb. Sci.* 2020. V. 600. P. 117854.
15. Pang X., Tao Y., Xu Y., Pan J., Shen J., Gao C. // *J. Memb. Sci.* 2020. V. 595. P. 117544.
16. Lee S., Meng W., Wang Y., Wang D., Zhang M., Wang G., Cheng J., Zhou Y., Qu W. // *Ain Shams Eng. J.* 2021. V. 12. P. 159.
17. Thakur A.K., Malmali M. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. P. 108295.
18. Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Novak L. // *Membranes*. 2019. V. 9. P. 169.
19. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volkovich Y. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 246. P. 196.
20. Güler E., van Baak W., Saakes M., Nijmeijer K. // *J. Memb. Sci.* 2014. V. 455. P. 254.
21. Wang C., Pan N., Liao J., Ruan H., Sotto A., Shen J. // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021. V.3. P. 342.
22. Manin A., Golubenko D., Novikova S., Yaroslavl'tsev A. // *Membranes*. 2023. V. 13. P. 624.
23. Ge L., Wu B., Yu D., Mondal A.N., Hou L., Afsar N.U., Li Q., Xu T., Miao J., Xu T. // *Chin. J Chem. Eng.* 2017. V. 25. P. 1606.
24. Ye B., Liu H., Ye M., Zeng C., Luo H., Liu G., Zhang R., Huang H. // *Desalination*. 2022. V. 523. P. 115394.
25. Cohen B., Lazarovitch N., Gilron J. // *Desalination*. 2018. V. 431. P. 126.
26. Bakangura E., Wu L., Ge L., Yang Zh., Xu T. // *Progr. Polym. Sci.* 2016. V. 57. P. 103.
27. Stenina I.A., Yaroslavl'tsev A.B. // *Membranes*. 2021. V. 11. P. 198.
28. Abdullah R., Astira D., Widyanto A.R., Dharma H.N.C., Hidayat A.R.P., Santoso L., Sulistiono D.O., Rahmawati Z., Gunawan T., Jaafar J., Kusumawati Y., Othman M.H.D., Fansuri H. // *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 2023. V. 8. P. 100485.
29. Kurian M. // *J. Envir. Chem. Eng.* 2020. V. 8. P. 104439.
30. Golubenko D.V., Manin A.D., Wang Y., Xu T., Yaroslavl'tsev A.B. // *Desalination*. 2022. 531. P. 115719.
31. Tinh V.D.C., Kim D. // *J. Memb. Sci.* 2020, V. 613. P. 118517.
32. Yurova P.A., Malakhova V.R., Gerasimova E.V., Stenina I.A., Yaroslavl'tsev A.B. // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 2513.
33. Berezhina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. P. 3.
34. Воропаева Е.Ю., Сангинов Е.А., Волков В.И., Павлов А.А., Шалимов А.С., Стенина И.А.,

- Ярославцев А.Б. // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. С. 1643.
35. Golubenko D.V., Van der Bruggen B., Yaroslavltssev A.B. // J. Appl. Polymer Sci. 2019. P. 48656.
36. Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 263.
37. Pismenskaya N., Rybalkina O., Solonchenko K., Pasechnaya E., Sarapulova V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Nikonenko V. // Polymers. 2023. V. 15. P. 2288.
38. Rybalkina O.A., Sharafan M.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. // J. Memb. Sci. 2022. V. 651. P. 120449.

Influence of Surface Modification With Ceria on Transport Properties of Heterogeneous Anion Exchange MA-41 Membranes

P. A. Yurova*, I. A. Stenina, A. D. Manin, D. V. Golubenko, A. B. Yaroslavltssev

Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: polina31415@mail.ru*

Heterogeneous anion-exchange MA-41 membranes were surface modified with cerium oxide, incl. that with a surface functionalized with phosphoric acid groups. Composite membranes were characterized by SEM, TGA, IR spectroscopy, and voltammetry; their conductivity in various ionic forms, anion transfer numbers, and selectivity coefficients for the separation of singly and doubly charged anions during electrodialysis desalination were determined. The modifying layer of cerium oxide practically does not change conductivity of the composite membranes, but increases their monovalent selectivity. E.g., the $P(\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-})$ selectivity of the modified MA-41 membrane increases from 0.82 to 1.01, and the $P(\text{NO}_3/\text{SO}_4^{2-})$ selectivity – from 1.38 to 1.60.

Keywords: heterogeneous anion exchange membranes, MA-41, cerium oxide, ionic conductivity, monovalent selectivity