

УДК

# Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение



**А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко<sup>1</sup>**

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 31а*

<sup>1</sup> *Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149;*

*e-mail: yaroslav @ rfbr.ru, nikon@chem.kubsu.ru*

Поступила в редакцию:

Принята в печать:

**В** данном обзоре обобщены современные представления о строении и свойствах одного из наиболее востребованных классов наноматериалов — ионообменных мембран. Приведены данные об их транспортных свойствах, применении в электродиализе и в альтернативной энергетике, способах их модификации, приводящих к изменению проводящих и селективных свойств мембран, и о некоторых аспектах их использования в современных технологиях.

## ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные мембраны широко используются в современных технологиях и относятся к разря-

ду самых современных и технологичных типов материалов. По сути, мембраны весьма близки к ионообменным материалам, история исследования которых насчитывает

уже около полутора сотен лет. Прежде чем было доказано существование ионов как таковых, обнаружили, что при обработке образцов почв растворами солей аммония

происходит обратимое выделение солей кальция [1, 2] из-за наличия в этих образцах глинистых минералов, проявляющих ионообменные свойства. Синтетические ионообменные материалы были получены существенно позже [3]. Только в 30-х г. XX века были получены ионообменники на полимерной матрице-ионообменные смолы [4]. И уже вскоре после этого их стали получать и активно использовать не только в виде гранул, но и в виде тонких пластин, которые принято называть мембранами.

Все ионообменные мембранные материалы можно разбить на три больших класса: высокомолекулярные мембраны на основе полимеров, содержащих функциональные ионообменные группировки, неорганические мембранные материалы и гибридные материалы типа органика/неорганика [5]. Большой класс неорганических мембран был подробно описан нами в [5, 6]. Кроме того, к мембранам относятся также целый ряд различного рода пористых материалов, используемых для нано-, ультра- и микрофильтрации, а также для обратного осмоса (нанопористые полимерные и неорганические материалы, трековые мембраны и т.д.). Эти материалы были подробно рассмотрены в недавно опубликованном обзоре [7]. В данной публикации мы не будем подробно останавливаться на их свойствах, адресуя читателя к упомянутому обзору.

Исследования в области мембранных материалов и технологий бурно развиваются как во всем мире, так и в России. Они постоянно входят в число приоритетных научных направлений. Так, в Рабочей программе 7-й рамочной европейской программы (FP7, 2008 г.) есть специальный раздел «Наноструктурированные мембранные материалы» [8]. Кроме этого, мембраны и мембранные материалы являются объектом исследований во многих других разделах (Нанотехнологии для водоочистки; Разработка и совершенствование наноструктурирован-



**РИСУНОК 1** | Один из основателей российской мембранной науки – академик Н. А. Плат (1934 – 2007 гг.)

ных материалов; Неорганико-органические гибридные материалы; Моделирование границ раздела и дизайн высокоэффективных материалов; Катализ и экологичные процессы производства жидкого топлива из угля и природных газов и др.) [8]. Это определяет активное развитие мирового мембранного сообщества. С 2004 г. в Европе действует финансируемая 6-й Рамочной программой (FP6) сеть передового опыта NanoMemPro (<http://nanomempro.com/>), объединяющая 13 ведущих европейских лабораторий, работающих в области мембранных технологий. В 2008 г. для координации иссле-

довательской деятельности и прикладных разработок в области мембран в Брюсселе был создан Европейский мембранный дом [9].

В связи с обширным диапазоном практических приложений мембранные технологии быстро развиваются на целом ряде российских предприятий, среди которых можно отметить ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино), ОАО «Каменскволокно» (г. Каменск-Шахтинский), ОАО «Пластполимер» (г. С.-Петербург), ООО «Воронеж-Аква» (г. Воронеж), ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология»» (г. Краснодар), ООО НПП «Технофильтр» (г. Владимир),

ООО «Хенкель-Юг» (г. Энгельс). Причем с каждым годом круг этих предприятий расширяется, в последнее время в него вошли такие известные компании, как ОАО «ГМК «Норильский никель» (г. Дудинка), Национальная инновационная компания «Новые энергетические проекты» (г. Москва), РКК «Энергия» (г. Королев), ФГУП «Исследовательский Центр имени М. В. Келдыша» (г. Москва). Многие из перечисленных предприятий не ограничиваются производством мембран или технологических устройств на их основе и активно занимаются научными и инвестиционными разработками, как своими силами, так и с привлечением научно-исследовательских организаций. В этом плане можно отметить инициативу ОАО «ГМК «Норильский никель», который в 2004 г. начал финансирование работ в области водородной энергетики в рамках соглашения с Российской академией наук [10]. Совместные усилия научного сообщества и предпринимателей ведут к существенному прогрессу в данном направлении, эффективность которого можно заметно повысить при поддержке государственных структур. Надо отметить заметную роль мембранных технологий в Федеральной целевой программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы». Несколько лет назад для поддержки фундаментальных исследований в области мембран был создан специальный раздел в классификаторе РФФИ. Следует особо отметить, что существенный вклад в пропаганду мембранной науки внес выдающийся российский ученый – академик Н. А. Платэ (рис. 1).

Признавая факт успешного развития мембранной науки в России, 7-я Рамочная европейская программа приняла решение оказать финансовую поддержку системе мероприятий, направленных на развитие научного сотрудниче-

ства между европейскими и российскими исследователями в рамках проекта MemBridge (2009-2010 гг.). Одной из целей MemBridge является координация работ по различным направлениям развития мембранной науки: в области баро- и электромембранных процессов, газоразделения, гибридных органических-неорганических и трековых мембран.

### СТРОЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Высокомолекулярные ионообменные мембраны построены на основе гибких полимерных цепей, повторяющиеся звенья которых на основе алифатических циклических, ароматических (включая структуры, содержащие гетероатомы – кислород, азот и т.д.) углеводородных фрагментов или перфторированных звеньев содержат функциональные группы ( $-SO_3H$ ,  $-PO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_3OH$  и т.д.). Протоны или  $OH$ -группы последних могут замещаться на ионы, содержащиеся в контактирующих с мембраной растворах. В настоящее время существует большое число мембранных материалов, часть из которых производится на промышленной основе, а часть создается и используется в основном в исследовательских целях.

Многообразие областей практического применения мембран определяет разнообразие предъявляемых к ним требований и, в конечном итоге, стимулирует разработку широкого круга мембранных материалов, применяемых для осуществления тех или иных процессов. Наиболее очевидным является деление ионообменных мембран по заряду обмениваемых ионов при контакте с растворами: катионообменные и анионообменные мембраны. С точки зрения получения и строения, ионообменные мембраны целесообразно разделить на два основных типа – гомогенные и гетерогенные мембраны. Гомогенные мембраны получают сополиконденсацией или сополи-

меризацией мономеров, что обеспечивает однородность полимерного материала по объему. В состав гетерогенных мембран входят макрочастицы (размером 1-50 мкм) различных полимерных материалов; например, катионообменные мембраны МК-40 представляют собой композиты из ионообменной смолы КУ-2 и полиэтилена. Можно также отдельно выделить биполярные мембраны, которые состоят из двух слоев мембранных материалов различного состава (чаще всего катионообменные и анионообменные) [11-14].

Природа образующих даже самую простую на взгляд гомогенную мембрану фрагментов весьма разнообразна. Если основные углеводородные или перфторированные цепочки являются гидрофобными, то функциональные группы, напротив, гидрофильны. В совокупности с гибкостью основных цепей это неизбежно приводит к протеканию процессов самоорганизации при формировании мембран. По принципу «подобное растворяется в подобном» совокупность углеводородных или перфторированных цепей образует основу мембраны, а функциональные группировки объединяются в небольшие островки или кластеры, размер которых (несколько нм) зависит от гибкости цепей. В литературе, посвященной мембранным системам, эти малые образования часто называют «фазами» или «нанофазами» [15].

Тот факт, что размер кластеров составляет несколько нанометров, определяет принадлежность мембран к наноструктурированным объектам. Именно эта организация структуры мембран на наноразмерном уровне и определяет основные свойства мембран, в первую очередь, транспортные, которые делают возможным их обширное практическое применение [5, 16]. При этом, как будет показано несколько позже, гидратация приводит к существенному изменению размера пор и транспортных свойств мембраны. Таким образом,

для мембран типичны основные признаки наноматериалов: наличие наноразмерных объектов и т. н. размерный эффект – существенная зависимость свойств от их размера [17, 18].

Поры мембран, содержащие гидрофильные функциональные группировки, склонны к гидратации. Наиболее существенно это проявляется для сульфокислотных мембран, протон которых даже после сушки на воздухе связывает две молекулы воды [19]. Еще более существенная гидратация мембран наблюдается при их контакте с водными растворами [20, 15]. Гидратация ионов и гидрофильных участков полимерной матрицы вызывает набухание ионита и, как следствие, существенную перестройку его структуры. Образование разветвленных водородных связей в кластерах, содержащих функциональные группы и молекулы воды, приводит к дополнительному укрупнению кластеров [16, 21].

Наличие рефлексов в области малоуглового рассеивания рентгеновских лучей в сульфокислотных мембранах позволила сделать заключение о наличии в их структуре упорядоченно расположенных кластеров такого рода [22, 23]. Это позволило Гирке предложить наиболее распространенную на сегодняшний день модель строения перфторированных сульфокислотных мембран (Нафион) [21, 24], которая сейчас рассматривается как обобщенная модель строения гомогенных ионообменных мембран. Согласно этой модели, по периферии кластера, имеющего в первом приближении сферическую форму, расположены фиксированные ионы. Это обеспечивает минимизацию поверхностной энергии, ограничивая контакт гидрофобных цепей полимера с водой. Внутренний объем кластера заполнен водным раствором, содержащим противоионы, образующиеся при диссоциации функциональных групп.

При переводе мембраны из сухого состояния в набухшее с содержанием воды до 20 масс. % рас-

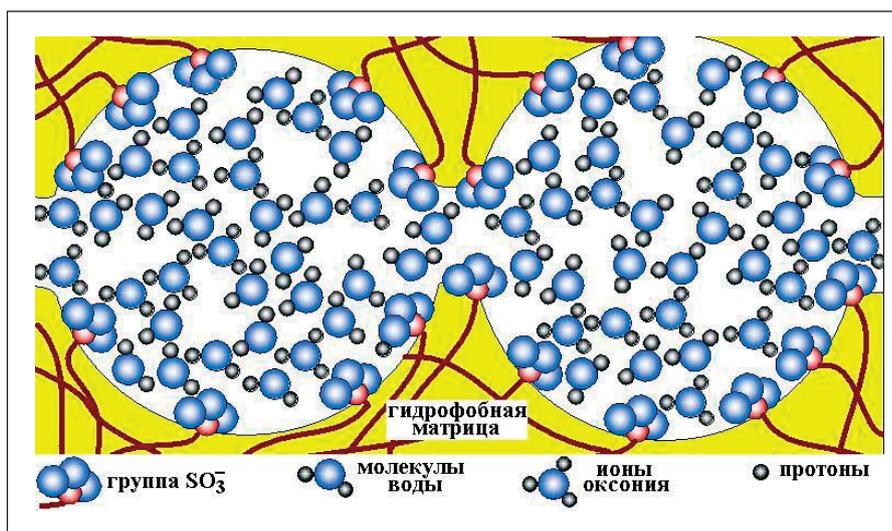
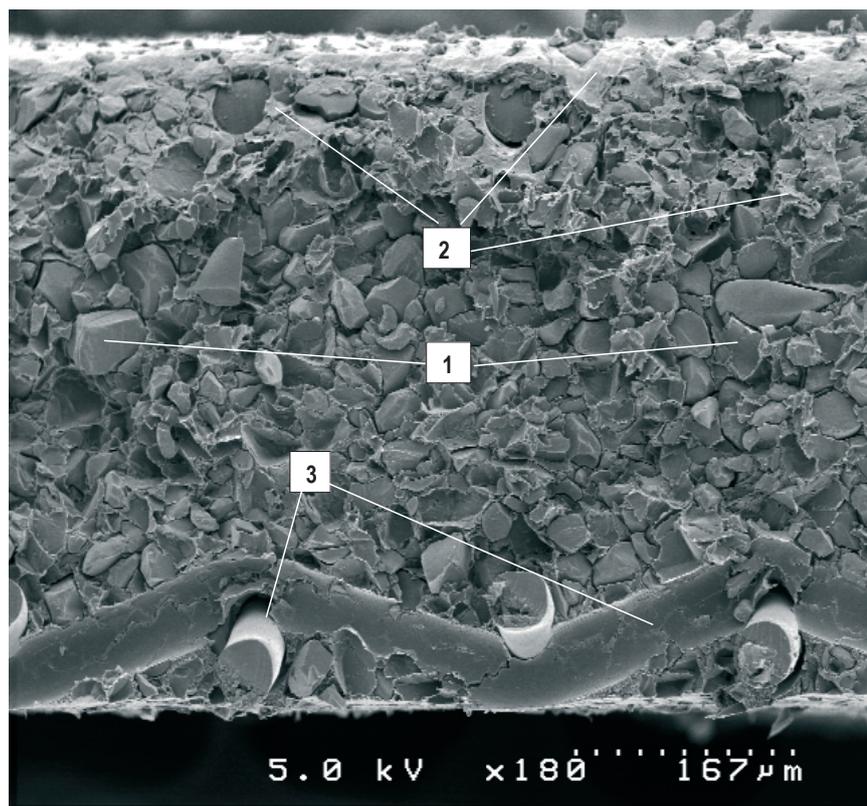


РИСУНОК 2 | Схема строения пор полимерной катионообменной мембраны в водородной форме

стояние между кластерами увеличивается от 2-3 до 4-5 нм [14, 21, 24]. В результате гидратированный кластер приобретает вид вывернутой наизнанку мицеллы [21, 24], представленный на рис. 2. В предположении о том, что кластеры распределены в «узлах кубической решетки» [24], при влагосодержании мембран в 15 об. % каждый кластер имеет диаметр около 4 нм и содержит примерно 10 молекул воды [24]. Размер кластера растет с увеличением обменной емкости мембраны и с уменьшением степени сшивки полимерной матрицы [21]. Общность явления формирования кластеров и изменения их размеров при гидратации мембраны подтверждается тем, что аналогичные результаты получены для других типов мембран [25]. Наличие быстрого ионного переноса через мембраны привело к необходимости допущения наличия в них каналов, соединяющих соседние кластеры (рис. 2). В [24] показано, что подобные каналы являются термодинамически устойчивыми, однако изменение свободной энергии системы при их образовании невелико, что приводит к тому, что каналы, по терминологии [14], являются «мерцающими», т. е. непрерывно образуются и исчезают.

С ростом концентрации фиксированных ионов и влагосодержания мембраны диаметр кластеров растет, а межкластерные каналы укорачиваются и увеличиваются в диаметре. Поэтому транспортные свойства гидратированных перфторированных мембран с высокой концентрацией фиксированных ионогенных групп приближаются к свойствам мембран с углеводородным цепочками, тогда как при низком содержании воды свойства этих мембран существенно различаются [26].

Альтернативная модель строения мембран предложена А. Н. Озериным с соавторами [27]. Изучая малоугловое рассеяние рентгеновских лучей в перфторированных сульфокислотных мембранах, аналогичных Нафиону, они пришли к заключению о том, что они имеют гребнеобразную форму и что не происходит полного разделения полимерных цепей и воды, а существует слой, состоящий из смеси этих «фаз». Согласно данной модели, матрица гребнеобразных слоев образована гидрофобными цепями, а функциональные группы ориентированы в межслоевое пространство [27, 28]. Наряду с моделью Гирке этот подход широко используется для описания свойств и строения ионообменных мембран.



**РИСУНОК 3** | Микрофотография среза мембраны МА-40. Частицы анионообменной смолы (1), полиэтилен (2), нити армирующей сетки (3)

Гетерогенные мембраны, представляющие собой композиты из ионообменных смол и наполнителя, характеризуются несколько более сложной структурой пор. Так, на рисунке 3 представлена электронная микрофотография анионообменной мембраны МА-40, представляющей собой композит из частиц анионообменника ЭДЭ-10П – полистирола, сшитого дивинилбензолом (частицы размером 10–30 мкм) (1), и полиэтилена (2), связывающего между собой отдельные частички ионита (рис. 3). Кривые распределения пор по размеру, полученные с помощью контактной эталонной и ртутной порометрии [29–31], имеют два максимума, соответствующих микро- и мезопорам с радиусом от нескольких до 10 нм и макропорам с характерным размером порядка 1000 нм. Поры первого типа локализованы в частицах ионообменной смолы, а поры

второго типа представляют собой промежутки между частицами смолы и связующего полиэтилена. Суммарный объем крупных пор на порядок меньше, чем мелких [30]. Именно наноразмерные поры определяют ионообменные свойства ионита, а относительная доля крупных пор может служить мерой их макронеоднородности [5].

### **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В МЕМБРАНАХ**

Закономерности процессов переноса в ионообменных мембранах являются определяющими для их практического применения в технологических процессах разделения и очистки жидкостей, наиболее важные из которых – водоподготовка [7, 16, 32, 33], альтернативная энергетика, в первую очередь конструирование топливных элементов [10, 34–36], электрохимический синтез [37] и ряд других [7, 16].

Транспортные процессы в мембранах в первую очередь связаны с особенностью их строения, а именно, с наличием в них развитой системы пор и каналов [5, 24]. Процессы переноса в мембранных материалах являются достаточно сложными. Они всегда сопровождаются сорбцией ионов или молекул на поверхности и включают собственно перенос и десорбцию. Кроме того, в ряде случаев необходимо учитывать возможность протекания реакций дефектообразования как внутри ионообменника, так и на его поверхности, а также сопряженных с переносом химических реакций [5]. Ситуация может осложняться геометрией системы пор и каналов и наличием альтернативных путей переноса (например, путем перескока ионов между функциональными группами мембраны либо непосредственно через раствор внутри пор) [38, 39].

В основе процессов переноса ионов в растворах и в ионообменных материалах лежат два механизма: диффузия в широком смысле и конвекция. Скорость протекания диффузионных процессов определяется произведением подвижности носителей (ионов) на их концентрацию [39, 40]. Первый множитель полностью определяется природой подвижного иона и матрицы того материала, в котором осуществляется перенос [41]. Конвективный перенос, имеющий место вне мембраны, а также внутри ее пор, определяется произведением скорости движения центра масс жидкости и концентрацией ионов в нем.

Поскольку ионообменные материалы являются гетерогенными, крайне значимыми для них оказываются явления, протекающие на границах раздела «фаз». В таких материалах перенос осуществляется через систему пор и каналов, окруженную гидрофобной матрицей полимерных волокон, непроницаемой для ионов и воды. Раствор внутри микропор диаметром 1–3 нм, в которых наблюдается перекрывание двойного электрического слоя, заряжен, и перенос заряда в нем

обеспечивается, главным образом, противоионами, что обуславливает селективность мембраны.

Ионный перенос через мембранные материалы может быть описан с помощью различных подходов [5]. С этой целью широко используются уравнения неравновесной термодинамики [16, 42]. Значительный интерес для практического описания явлений переноса через мембраны представляет система уравнений Кедем-Качальского [43, 44], использующая т. н. «практические коэффициенты переноса». В теории переноса широко применяется уравнение Нернста-Планка. Это уравнение можно вывести с использованием теории случайных блужданий [40]. Включенные в него коэффициенты учитывают две основные составляющие переноса: диффузию и электромиграцию. При учете конвективного переноса используется т. н. «расширенное» уравнение Нернста-Планка, содержащее конвективный член в явном виде [16, 45-47].

В последние годы значительные успехи в моделировании макроскопического поведения ионообменных мембран достигнуты при использовании микроскопического подхода молекулярной динамики [48-50, 51]. В Кубанском государственном университете разработана [16, 52-56] так называемая «микрорегетерогенная модель», в которой решается задача связи феноменологических и практических коэффициентов мембраны (таких как удельная электропроводность и диффузионная проницаемость) с ее структурными параметрами. Оклером и Ларше [57] предложена аналогичная модель «гетерогенного внутреннего раствора».

При подаче на мембрану высокой разности потенциалов ток через нее не ограничивается своей «предельной» величиной, как предсказывает классическая электрохимия, а аномально возрастает. Это явление имеет важное значение в мембранной электрохимии, в частности, в практике электролиза разбавленных растворов. В настоящее время в литературе [58-63] обсуж-

даются четыре эффекта, объясняющие явление сверхпредельного массопереноса. Появление дополнительных носителей тока, H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> ионов, генерируемых при диссоциации воды в мембранных системах [64-67], в течение длительного времени рассматривалось как основная, а первоначально и как единственная причина сверхпредельной проводимости [68]. Вместе с тем, появление у поверхности мембраны H<sup>+</sup> или OH<sup>-</sup> ионов возмущает электрическое поле и может увеличить (экзальтировать) перенос противоионов соли [69].

Существенный вклад в сверхпредельный перенос вносят два типа сопряженной конвекции, обеспечивающей дополнительное по сравнению с вынужденной конвекцией перемешивание раствора: гравитационная конвекция и электроконвекция [60, 70-74]. Обзор исследований гидродинамической неустойчивости, связанной с гравитационной конвекцией в электродных системах, можно найти в работе Волгина и Давыдова [71]. Результаты математического моделирования этого явления в мембранных системах представлены в ряде статей, например, в [75-78].

В соответствии со сложившимися к настоящему времени теоретическими представлениями, обзор которых можно найти в работах [59-62, 73, 79], основным механизмом электроконвекции в мембранных системах считается электроосмотическое скольжение второго рода [73, 60, 80]. Наличие такого электроосмоса было подтверждено экспериментально у поверхности гранул ионообменной смолы, помещенных в разбавленный раствор между двумя поляризуемыми электродами [80].

Перечисленные выше работы по физико-химической гидродинамике в мембранных системах тесно связаны с новым направлением — микро- и нанофлюидикой [81-83], находящей обширное приложение в микроэлектронике, медицине и др. Использование эффектов сопряженной конвекции позволяет

добиваться существенного прироста в скорости массопереноса в электромембранных системах глубокого обессоливания [62, 84] и, соответственно, снижения себестоимости водоподготовки [85]. Анализ современных тенденций развития электромембранной техники показывает, что направленная модификация поверхности мембран (раздел 4) и создание специальных конструкций аппаратов (раздел 5) позволят в будущем достичь еще более значимых результатов.

### ПРОИЗВОДСТВО ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Одним из наиболее широко используемых типов ионообменных материалов являются мембраны Nafion, запатентованные фирмой Du Pont в 1966 г. [86]. Они были разработаны для получения хлора с помощью электролиза растворов солей и представляют собой сополимер тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего винилового эфира [15, 37, 87]:

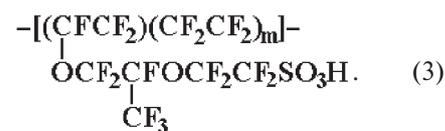


Схема их синтеза описана в [88]. По данным [89], полимеры с эквивалентной массой, равной 1000-1100, характеризуются оптимальными для большинства процессов свойствами. К достоинствам этих материалов можно отнести высокую химическую стойкость, механическую прочность и высокую протонную проводимость в интервале температур до 100 °С [90]. В России производство подобных мембран торговой марки МФ-4СК организовано в С.-Петербурге ОАО «Пластполимер» ([www.plastpolymer.ru](http://www.plastpolymer.ru)). Основные характеристики мембран Nafion по данным [91] сопоставлены в *таблице 1* с аналогичными параметрами, заявленными фирмами-производителями или найденными независимыми исследователями [92, 93] для некоторых других кати-

онообменных мембран. Мембраны МФ-4СК несколько уступают зарубежным аналогам по проводимости, однако кондиционирование позволяет существенно улучшить их свойства [94, 95]. Несомненным преимуществом является их существенно более низкая стоимость, что обеспечивает достаточно высокий спрос, несмотря на широкую конкуренцию. Эти мембраны широко применяются в первую очередь для электрохимического синтеза и в альтернативной энергетике [7, 87, 88].

Значительное преимущество по критерию стоимости имеют гетерогенные ионообменные мембраны. Именно это определяет их широкое использование для осуществления процессов очистки, концентрирования и других [96], несмотря на несколько худшие транспортные характеристики. Основным производителем гетерогенных ионообменных мембран в России является ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино) ([www.n-azot.ru](http://www.n-azot.ru)). Предприятием выпускаются мембраны различных марок, включая катионообменные (МК-40, МК-40Л, МК-41ИЛ) и анионообменные (МА-40, МА-41И). Эти мембраны предназначены в первую очередь для использования в электролизных установках и электролизерах. Кроме того, там же производятся и биполярные мембраны (МБ-1Э, МБ-2И, МБ-3И) [97], которые представляют собой бислойную систему, состоящую из совмещенных в один лист катионо- и анионообменных мембран. Биполярные мембраны позволяют оптимальным образом реализовать процессы электрохимического получения кислот и щелочей [66, 96].

Производство аналогичного типа мембран в настоящий момент налажено и рядом других фирм-производителей. Так, в *таблице 1* некоторые характеристики гетерогенных катионообменных мембран МК-40 сопоставлены с аналогичными мембранами Ralex CM другого крупного производителя - фирмы

Mega, Чехия ([www.mega.cz](http://www.mega.cz)). В данном случае мембраны МК-40, имея примерно ту же самую проводимость, отличаются меньшим набуханием. Сопоставление некоторых важных характеристик основных коммерческих российских и зарубежных мембран проведено в работах [98-101].

Поисковые работы в области разработки и исследования новых типов мембранных материалов широко ведутся рядом научных коллективов. В качестве перспективных материалов для изготовления сульфокатионитных ионообменных мембран можно отметить ароматические полиамиды и полисульфоны, которые разрабатываются совместно ООО НПП «Технофильтр», г. Владимир, и ОАО «Институт Пластмасс», г. Москва. На их основе были получены тонкие гомогенные мембраны, обладающие высокими физико-механическими свойствами. Удельная протонная проводимость при комнатной температуре ряда образцов достигает  $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  [102, 103] и вполне соответствует лучшим промышленным образцам гомогенных мембран (*табл. 1*).

Другим позитивным примером является синтез мембран на основе полибензимидазола, проводимый в Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН. Сотрудниками института разработан целый ряд мембран на основе полибензимидазола или его производных [89, 104, 105]. Основной областью их применения является водородная энергетика.

### СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К МОДИФИКАЦИИ МЕМБРАН

Несмотря на разнообразие существующих на настоящий момент ионообменных мембранных материалов, они не всегда удовлетворяют растущие потребности науки и производства. Поэтому интенсивно развиваются работы в области модификации мембранных материалов и, в особенности, получения гибридных мембран, содержащих

неорганические и высокомолекулярные компоненты [106, 107].

Модификация открывает широкие возможности получения мембран с разнообразными свойствами на основе использования сравнительно небольшого числа серийно выпускаемых мембран. Для этого применяются совершенно различные подходы, в т.ч. создание рельефной поверхности со специальным профилем [108, 109]. Недавно была разработана новая технология профилирования, заключающаяся в прессовании ионообменных мембран, предварительно переведенных в набухшее состояние [110]. Предложенный авторами подход позволяет повысить электропроводность мембран и долю их активной поверхности за счет разрушения пленки полиэтилена на поверхности, формирующейся в ходе горячего прессования. Использование профилированных мембран в электролизаторах обеспечивает более высокие числа переноса противоионов соли [110]; скорость массопереноса, по сравнению с обычными гладкими мембранами, возрастает в 4 раза [84, 85] за счет улучшения гидродинамики и эффекта электроконвекции [62]. Перспективной может оказаться и обработка поверхности мембран с использованием низкотемпературной плазмы [111-113].

В Воронежском аграрном государственном университете путем модификации получены мембраны, селективные к переносу однозарядных ионов [114, 115]. В Кубанском Государственном университете в сотрудничестве с ЗАО НТЦ Владипор получены анионообменные мембраны на основе мембран МА-40, у которых в тонком поверхностном слое вторичные и третичные функциональные аминогруппы заменены на четвертичные. Это позволило увеличить выход по току и скорость обессоливания растворов [62, 116].

В качестве наиболее перспективных рассматриваются работы, связанные с получением объемно модифицированных гибридных материалов типа органика/неорга-

**ТАБЛИЦА 1** | Основные характеристики некоторых катионообменных мембран

| Мембрана   | Фирма производитель    | Тип мембраны | Ионообменная емкость, мг-экв/г | Набухание, % | Ионная проводимость, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> |
|------------|------------------------|--------------|--------------------------------|--------------|--|
| Nafion-117 | Du Pont, США           | гомогенная   | 0.9-1.0                        | <20          | 0.012 (0.5 М NaCl), 0.03 (0.5 М HCl) [92]              |
| МФ-4СК     | «Пластполимер», Россия | гомогенная   | 0.9-1.0                        | 20           | 0.008 (0.5 М NaCl) [92]                                |
| Ralex CM   | Mega, Чехия            | гетероген.   | 2.2                            | <50          | >0.0062 [www.mega.cz]                                  |
| МК-40      | «Щекиноазот», Россия   | гетероген.   | 2.2                            | 30 ± 5       | 0.007 (0.5 М NaCl) [93]                                |

ника, широко используемых в альтернативной энергетике. Работы, связанные с модификацией высокомолекулярных мембран наноразмерными присадками, оказались более перспективными, и число исследований в этом направлении крайне быстро нарастает в течение последних лет [106, 107, 117, 118].

Чаще всего рассматривается наиболее простой путь введения нанодисперсных частиц в раствор, из которого производится отливка мембраны [106, 107]. Однако этот способ не всегда оказывается успешным, поскольку мелкодисперсные частицы склонны к формированию агрегатов, которые далеко не всегда разрушаются при переходе в раствор. Это существенным образом снижает эффективность модификации. В связи с этим в некоторых случаях рассматривается подход, связанный со стабилизацией их поверхности различными поверхностно-активными веществами [119, 120]. В случае мембран и этот подход не всегда оказывается целесообразным, поскольку сорбированные на поверхности частиц поверхностно-активные соединения сложно удалить из уже сформированной мембраны. С другой стороны, имеющиеся в мембранах нанопоры могут эффективно сорбировать исходные реагенты и ограничивают реакционный объем. Стенки мембран могут эффективно изолировать сформированные частицы

друг от друга и снижать силы поверхностного натяжения, обеспечивая термодинамическую стабильность формирующихся наночастиц. Таким образом, еще одним перспективным методом получения гибридных материалов является синтез наночастиц непосредственно в порах мембран [106, 107]. В этом случае поры выступают в роли своеобразных нанореакторов.

К преимуществам гибридных мембран можно отнести улучшение механических свойств, селективности ионной проводимости [106, 121].

Работы в области синтеза гибридных мембран стали развиваться сравнительно недавно. Так, в Институте общей и неорганической химии РАН синтезирован ряд материалов, содержащих наноразмерные частицы оксидов кремния, циркония и кислого фосфата циркония [122-126]. Следует заметить, что допирование неорганическими частицами гомогенных и гетерогенных мембран привело к существенно различающимся результатам. Так, синтез наночастиц кислого фосфата циркония в матрице гетерогенной мембраны МК-40, по сути, не дал ожидаемых результатов [122]. Наряду с ростом ионной проводимости модифицированные мембраны показали пониженную селективность переноса [122].

Принципиально иные результаты достигаются в случае допирова-

ния неорганическими присадками гомогенных ионообменных мембран МФ-4СК. В данном случае, наряду с увеличением ионной проводимости мембран удалось добиться улучшения селективности транспортных процессов [123-126].

Для понимания основных причин различия проявления допирования в данных системах кратко рассмотрим основные факторы, приводящие к изменению транспортных свойств мембран. В гомогенной мембране размер частиц, полученных непосредственно внутри нее, соответствует размеру пор исходной мембраны и составляет несколько нанометров. Гетерогенная мембрана МК-40 наряду с микро- и мезопорами содержит также и макропоры, поэтому размер частиц кислого фосфата циркония, определенный по данным РФА, оказался заметно выше, чем в МФ-4СК, и составлял порядка 10 нм. Основным фактором, приводящим к интенсификации процессов переноса, являются процессы сорбции/десорбции, протекающие на границе раздела фаз [117, 121, 127, 128]. Они приводят к увеличению концентрации дефектов в пределах тонкого дебаевского слоя вблизи раздела фаз и увеличивают ионную подвижность. Немаловажным фактором может являться и большая подвижность ионов вблизи границ раздела частиц [121]. Наконец, нельзя исключить влияния увеличения

общего влагосодержания за счет введения в мембрану гидрофильных частиц [106, 129, 130].

В случае гетерогенных мембран крупные частицы, образующиеся в макропорах, локализованных между ионообменной смолой и инертным связующим, имеют существенно меньшую удельную поверхность и создают сравнительно небольшую площадь новых границ раздела с фазой ионита, за счет которых происходит изменение процессов переноса. Это существенно снижает эффективность допирования. Кроме того, высокие температуры синтеза кислого фосфата циркония могут приводить к деградации структуры мембраны МК-40, которая по сравнению с МФ-4СК является менее термостабильной. Об этом могут свидетельствовать, в частности, некоторое понижение механической прочности и увеличение доли фазы раствора, локализованного в порах мембран [122].

Гибридные материалы, полученные путем синтеза неорганических наночастиц в матрице гомогенных мембран МФ-4СК и Nafion, обладают комплексом интересных и важных в практическом отношении свойств. В ряде случаев для них достигается повышение протонной проводимости [123-126, 129-131]. Аналогичный подход был реализован для повышения протонной проводимости сульфированных полиарилэфиркетонов. Путем модификации нанодисперсным кислым фосфатом циркония удалось добиться повышения их проводимости на порядок [131]. Кроме того, для ряда материалов достигалось повышение селективности ионного переноса, выражающееся в снижении в несколько раз величины чисел переноса по аниону [131].

Следует отметить, что повышение проводимости путем модификации ионообменных мембран удалось достичь не во всех случаях. Так, авторами [132-135] отмечается некоторое понижение проводимости мембран из сульфированно-

го полиэфирэфиркетона и Nafion, модифицированных кислым фосфатом циркония.

Еще одним важным типом гибридных материалов типа органика/неорганика являются ионообменные мембраны, содержащие диспергированные в них наночастицы металла. Они получались как непосредственно для синтеза наночастиц, обладающих специфическими физическими свойствами [136], так и для применения в процессах катализа, электрокатализа и сорбции различного рода реагентов, в т. ч. в процессах редокс-сорбции, т. е. одновременной сорбции ионов и осуществления окислительно-восстановительных реакций [137-141]. Эти материалы применяются также в качестве промежуточного электроноионопроводящего слоя в ионоселективных электродах для обеспечения устойчивого потенциометрического отклика [142, 143].

Несколько позже стали синтезировать ионообменные, преимущественно перфторированные мембраны (Nafion, МФ-4СК), в которые внедряли наночастицы благородных и некоторых других переходных металлов [137]. В этом плане можно отметить работы [136, 138, 139, 144-149]. Полученные таким образом частицы металлов в мембранах МФ-4СК имеют размер порядка 1-5 нм. Малый размер металлических частиц определяет их особые свойства. Так, по данным [136, 144-147], наночастицы переходных металлов, сформированные в матрице данных мембран, обладают суперпарамагнитными свойствами. В то же время, они отличаются и повышенной химической активностью [150]. Композиционные мембраны с включением даже сравнительно малоактивных металлов, таких как серебро и медь, легко восстанавливают кислород [148, 149, 151]. Для каталитического восстановления кислорода, растворенного в воде, предложено использовать также палладийсодержащие волокнистые мембраны [152, 153]. Мембраны, содержащие части-

цы благородных металлов, также используются в катализе [154-156].

В работе [157] были получены мембраны, модифицированные наночастицами углерода путем радиационно-химической прививки винилиденхлорида на поверхности и в объеме мембраны МФ-4СК с последующим дегидрохлорированием привитого полимера. Это придает мембране электронную проводимость, в то же время ее протонная проводимость несколько понижается [157].

В последнее время интенсивно развиваются и работы, связанные с получением нанокомпозитов на основе сульфокатионитных ионообменных мембран, содержащих наночастицы органических веществ, в частности, полианилина. Получение таких композитов может проводиться путем полимеризации анилина как непосредственно в матрице готовых мембран [158], так и в их растворах с последующей отливкой мембраны [159]. В последнем случае размер образующихся частиц полианилина в мембране МФ-4СК не ограничен размером пор и может достигать десятков нм в зависимости от концентрации используемых для синтеза растворов и способов подготовки мембран [159].

Композиты на основе полианилина, встроенного в матрицу перфторированной мембраны, обладают смешанной ионно-электронной проводимостью также. В материалах, полученных путем синтеза полианилина, доминирует вклад электронной составляющей [158]. В то же время ионная проводимость образцов, полученных формированием из раствора МФ-4СК, в котором проводилась полимеризация анилина, проходит через максимальное значение при отношении числа атомов азота полианилина к сульфогруппам МФ-4СК около 0.05. Дальнейшее увеличение содержания полианилина приводит как к снижению протонной проводимости мембран, так и к ухудшению их механических свойств. В связи с высокой константой дис-

социации –  $\text{SO}_3\text{H}$  групп в МФ-4СК концентрация носителей в нем достаточно высока. Добавка небольших количеств полианилина приводит к связыванию части протонов, возможно, сопряженному с формированием дополнительных дефектов и к улучшению микроструктуры мембран. При дальнейшем увеличении концентрации полианилина часть протонов, сравнительно прочно связанных с азотом сильными водородными связями –  $\text{SO}_3\text{H}-\text{N}-$ , выводится из процесса переноса. Следствием этого является падение проводимости при высоком содержании полианилина в мембране. Не исключена вероятность того, что при этом из протонного транспорта исключаются также и некоторые каналы проводимости, содержащие крупные полианилиновые фрагменты [159].

Полученные композиционные мембраны на основе МФ-4СК и полианилина также существенно отличаются от исходного материала по величине диффузионной проницаемости растворов кислот и солей. Авторы [160, 161] объясняют это снижением гидрофильности мембраны из-за присутствия полианилина и ассоциацией молекул воды на стыке водных кластеров, боковых сегментов темплатной матрицы и азотсодержащих ароматических цепей полианилина. Исследовано изменение вольтамперных характеристик композиционных мембран по сравнению с исходными образцами [162].

Особое внимание следует уделить проблеме асимметрии переноса в мембранных материалах. Так в выступлении на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, посвященном обзору работ в области нанотехнологий, М. В. Ковальчук отметил, что одной из основных задач науки в этой сфере является приближение свойств материалов к биологическим объектам [163], отличающимся высоким уровнем самоорганизации. Отличительным признаком биологических мембран является имен-

но асимметрия их проницаемости, выражающаяся в изменении потока при смене градиента концентрации компонентов. Например, в клеточных мембранах движение ионов щелочных металлов может быть направлено против градиента их концентрации [164, 165].

Наличие асимметрии диффузионной проницаемости на ионообменных мембранах, видимо, было впервые продемонстрировано [166] на примере мембран МК-40, одна сторона которых была модифицирована тетрабутиламмонием.

Для формирования мембран с асимметричной проницаемостью разработан целый ряд подходов, сводящихся к модификации их поверхности. Наиболее распространённым из них является формирование т.н. бислойных мембран, которые широко используются в процессах разделения. К ним относятся асимметричные нано-, ультра- и микрофильтрационные мембраны, биполярные и поверхностно-модифицированные ионообменные мембраны. Характерной особенностью этих систем является анизотропия физико-химических и транспортных свойств.

Мембраны с асимметричной проницаемостью были получены также путем введения наночастиц оксидов с градиентным распределением частиц неорганических допантов. Различие в величине коэффициентов диффузионной проницаемости в разных направлениях достигало 40 % [124, 125]. Эта особенность может в перспективе привести к возможности самопроизвольного концентрирования (опреснения) растворов с низкими энергозатратами.

Получены анизотропные композиции на основе МФ-4СК и полианилина [159, 167]. При исследовании этих образцов отмечена асимметрия диффузионной проницаемости и электропроводности, определенной на постоянном токе из вольтамперной характеристики мембраны [167].

Асимметрия диффузионной проницаемости была обнаруже-

на и для ионообменных мембран МК-40 и МА-41, модифицированных с одной стороны органическими противоионами тетрабутиламмония или додецилсульфата [165, 166, 168]. В этих же системах отмечена асимметрия электропроводности, измеренной на постоянном токе.

В литературе часто упоминается еще один подход для получения композиционных мембран на основе непроводящих полимеров, содержащих внедренные молекулы или нанодисперсные частицы неорганических веществ с ионообменными группами [169]. Для того чтобы они достаточно хорошо растворялись такие присадки или обеспечивали их хорошую диспергируемость (высокую адгезию), необходимо, чтобы полимер содержал электроотрицательные атомы. Так, широкое распространение получили мембраны на основе полиэтиленоксида ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ )<sub>n</sub>. Сам по себе этот материал не обладает проводящими свойствами, однако присутствие атомов кислорода определяет хорошую растворимость в нем различных солей или кислот. Их диссоциация в полимерной матрице обеспечивает высокую концентрацию подвижных ионов в композиционной мембране и придает такому материалу высокую ионную проводимость [121]. Полагают, что ионный перенос в этих материалах протекает посредством перемещения катионов от одной группы электроотрицательных атомов полимера к другой на фоне интенсивной сегментальной подвижности полимера, обеспечивающей перестройку вновь формирующегося координационного полиэдра и его приспособление для размещения подвижного иона [121, 169]. Мембраны такого типа с литиевой проводимостью часто используются в литиевых источниках тока [169], как, например, в работах Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН [170, 171].

Для придания некоторым мембранам протонной проводимости в них вводят неорганические

кислоты, например, фосфорную кислоту в полибензимидазол [89, 104, 105]. Для получения мембран с высокой ионной проводимостью также практикуется подход, связанный с добавкой солей или кислот к пленкообразующим полимерам, содержащим электроотрицательные атомы, наличие которых обеспечивает возможность образования растворов в этих системах [106, 107]. Этим подходом воспользовались ученые Института новых химических проблем РАН, которые продемонстрировали перспективность использования в топливных элементах мембран на основе поливинилового спирта этерифицированного фенол-2,4-дисульфокислотой [172, 173]. Существенным недостатком данных материалов является низкая механическая прочность. Для ее улучшения этот электролит капсулировали в нанопористую структуру оксида кремния или алюминия [174, 175]. Полученные системы отличаются высокой протонной проводимостью при комнатной температуре. Они успешно прошли апробацию в топливных элементах и газовых сенсорах на водород [172]. К их недостаткам следует отнести

сравнительно низкую химическую стабильность, например, по отношению к процессам окисления.

**МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В РОССИИ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

**ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ**

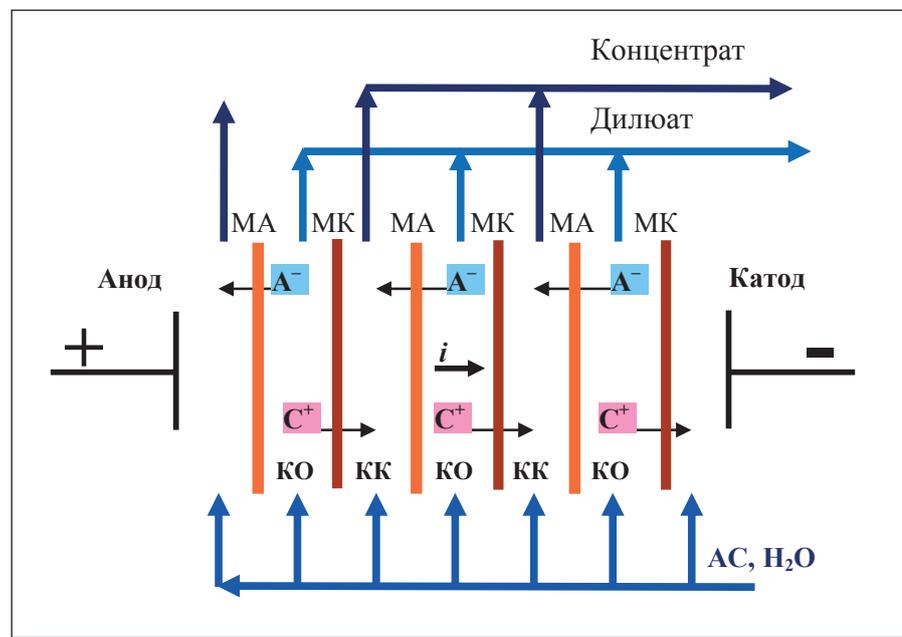
В последние годы в связи с развитием альтернативной энергетики и некоторых других приложений интерес к ионообменным материалам заметно возрос. Основной областью их использования остаются электродиализное обессоливание и концентрирование растворов электролитов. Несколько позже появились биполярные мембраны, которые находят широкое применение в процессах, связанных с генерацией H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> ионов, например, при производстве кислот, щелочей или регулировании pH различного рода растворов. Схема процесса электродиализа показана на рис. 4.

Суть электродиализа сводится к одновременному выведению из водного раствора катионов и анионов через соответствующие мембраны под действием электрического тока. Конечным про-

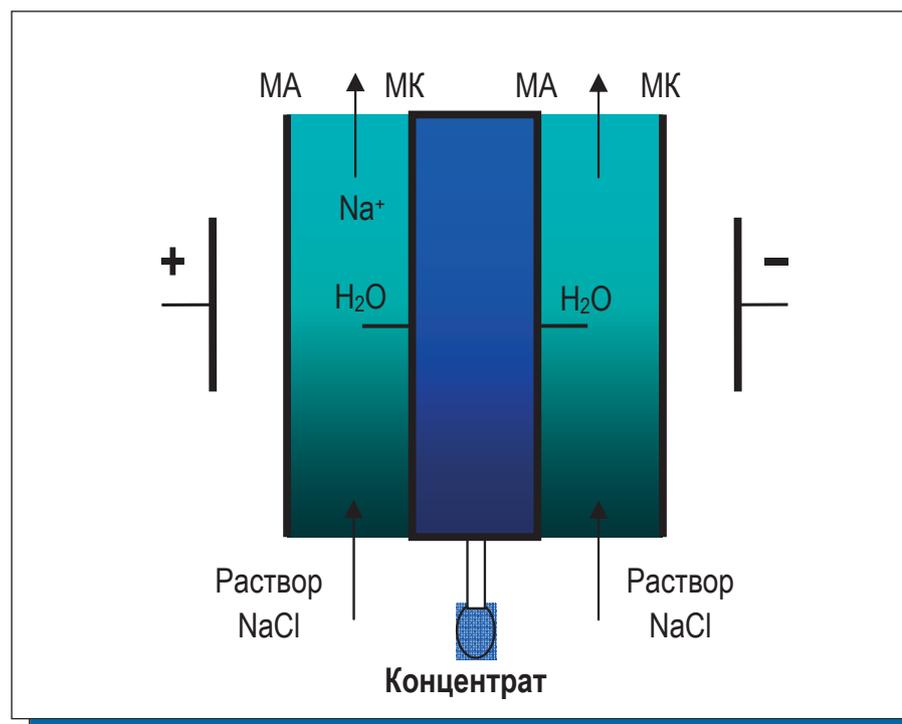
дуктом электродиализа может быть как обессоленный раствор, так и концентрат. Для получения предельно концентрированных растворов (близких к насыщенным) используются непроточные камеры концентрирования, показанные на рис. 5. Ионы соли переносятся в эти камеры под действием электричества. Небольшое количество воды попадает туда электроосмотически в составе гидратной оболочки ионов. Образующийся концентрат удаляется из камеры концентрирования через капилляр.

Если электрическое поле наложено на биполярную мембрану таким образом, что катионы и анионы движутся от биполярной границы во внешний раствор (рис. 6), то наступает истощение биполярной границы по ионам соли. Перенос заряда обеспечивается новыми переносчиками, ионами H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> которые образуются вследствие диссоциации воды. Реакция протекает в тонком пограничном слое толщиной 1–10 нм, где она ускоряется каталитическим участием функциональных групп или специально введенных катализаторов, а также мощным электрическим полем внутри двойного электрического слоя [64, 66, 67, 176-179]. Генерация ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> в электродиализной ячейке позволяет получать растворы с контролируемым значением pH вплоть до концентрированных (2-3 М) растворов кислот и щелочей. Приведенные на рис. 4-6 схемы дают представление о принципиальных возможностях электро-мембранных процессов, которые базируются на их функциональных свойствах: способности селективно переносить ионы, воду и генерировать H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> ионы.

Ионообменные мембраны и практический электродиализ появились раньше обратного осмоса [180-185]. Уже в начале 60-х г. прошлого века в СССР выпускались промышленные электродиализаторы [12, 13, 96, 186-193], которые успешно использовались в процессах водоподготовки. Обратный осмос начал широко применять-



**РИСУНОК 4** | Схематичное изображение переноса анионов A<sup>-</sup> и катионов C<sup>+</sup> через анионообменные и катионообменные мембраны, образующие камеры обессоливания и концентрирования в аппарате для электродиализа



**РИСУНОК 5** | Принципиальная схема ячейки с непроточными камерами концентрирования растворов

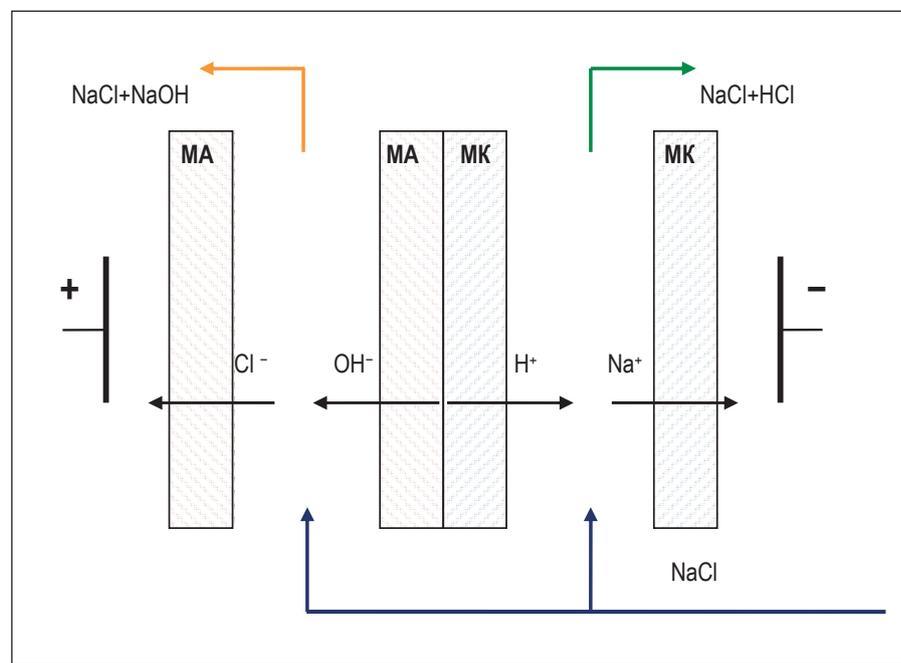
ся для тех же целей спустя 10-15 лет, когда были получены недорогие высокоселективные мембраны [194-196]. Обратный осмос стал вытеснять электродиализ из данной области, имея более высокие экономические показатели. Однако в настоящее время все большую роль играют гибридные схемы, сочетающие преимущество обоих методов. Экономически оправдано применение обратного осмоса для растворов с концентрацией от 2-5 мг/л солей в обессоленном продукте (удельное сопротивление 0.2 МОм см) до 50-70 г/л в рассоле, получаемом при переработке морской воды и других растворов электролитов. При производстве более разбавленных растворов энергозатраты становятся достаточно высокими, так как надо выделять из раствора макрокомпонент — воду. Получение более концентрированных рассолов ограничено необходимостью преодоления осмотического давления, величина которого в случае морской воды (концентрация солей  $\approx 30$  г/л) равна примерно 25 бар. В то же время, электродиа-

лиз показал высокую эффективность при получении как высокоочищенной воды, так и предельно концентрированных растворов.

Для получения высокоочищенной воды используются специальные

конструкции электродиализаторов, которые называют электродеионизаторами. Такие аппараты содержат в камерах обессоливания (а иногда и в камерах концентрирования) засыпку ионообменных гранул [12, 96, 184, 197-203], ионообменный текстиль [84, 204-206] или проводящий спейсер [207-212]. Аналогичное ионообменной засыпке действие оказывают выступы профилированной мембраны [110, 213]. Основное отличие электродеионизаторов от традиционных электродиализаторов заключается в том, что на электромиграционный процесс переноса ионов соли накладывается процесс генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Последние участвуют в обмене с ионами соли (рис. 7), выводя их из раствора, что позволяет более глубоко очищать воду от примесей [12, 84, 85, 184, 214].

Первая установка для электродеионизации в России была создана Гнусиным и Гребенюком в 1965 г. [215]. Аналогичные установки и систематические исследования этого процесса выполнялись Шапошником с сотрудниками [203, 212, 216]. В настоящее время опытные образцы различной про-



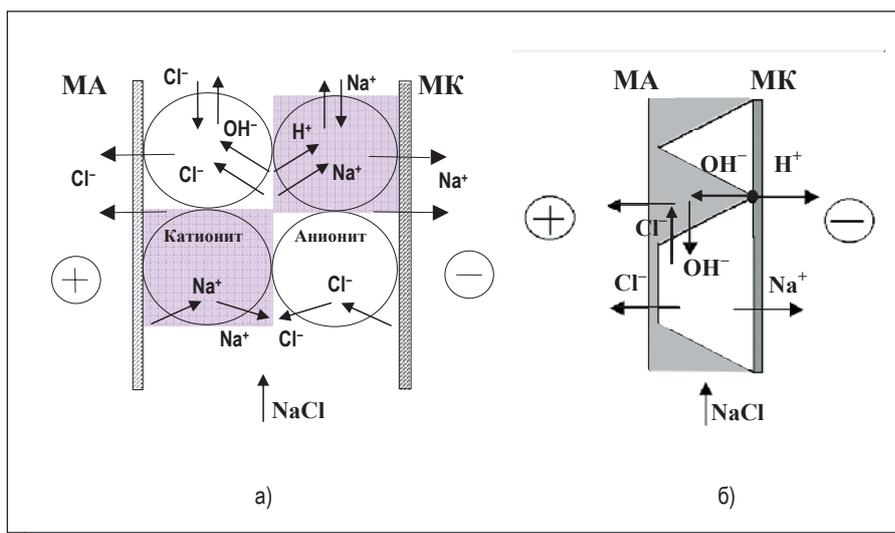
**РИСУНОК 6** | Схема процессов переноса в электродиализной ячейке с биполярной мембраной

изводительности (до 10 м<sup>3</sup>/час) выпускают ООО Инновационное предприятие «Мембранная технология» в Краснодаре [217-219] и ООО «Мембранные технологии» в Алматы [220]. Электродеионизаторы способны производить деионизованную воду, удельное сопротивление которой близко к 18 Мом/см.

Электродиализаторы с профилированными мембранами занимают промежуточную позицию между электродеионизаторами с ионообменной засыпкой и традиционными аппаратами с гладкими мембранами и непроводящим спейсером. Они наиболее эффективны в области концентраций 0.02 – 1 мМ NaCl (1-50 мг/л) [84, 85].

Совместное использование обратного осмоса и электродеионизаторов дает значительный положительный эффект при производстве деионизованной воды. Имеется достаточно большое количество различных решений по компоновке отдельных блоков в такой гибридной схеме [221]. Решения отличаются друг от друга использованием различных систем предподготовки и направлением потоков обессоленного раствора и концентрата [222]. В некоторых случаях рассол после обратного осмоса направляется для дополнительного концентрирования в электродиализный аппарат, что позволяет уменьшить объем сбрасываемой воды [223]. На этом этапе часто используют реверсивный электродиализ [224-226], в котором снижается риск появления осадка труднорастворимых солей на поверхности мембран. Электродиализ с биполярными мембранами применяется для получения кислых и щелочных растворов, которые направляются для регенерации ионообменных колонн [223].

Принципиальная схема гибридной системы [227] для питания ТЭЦ деионизованной водой [228] изображена на рис. 8. Ионы жесткости удаляются ионным обменом. Деминерализация до концентраций 10-50 мг/л осуществля-



**РИСУНОК 7** | Схема распределения потоков в камере обессоливания с полислоем ионита (а) и профилированной мембраной (б). Показано направление потоков ионов, протекающих через границы раздела ионообменных материалов

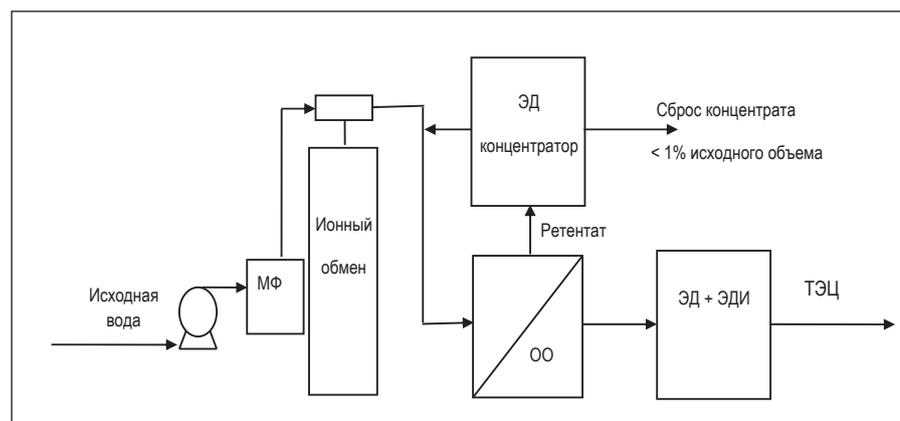
ется обратноосмотическим модулем. Оставшиеся ионные примеси извлекаются в электродиализном модуле с одновременной корректировкой рН. Корректировку рН можно производить электродиализом при использовании ионообменной засыпки между гладкими мембранами или с помощью профилированных мембран [229-232]. Более сильного эффекта изменения рН можно добиться при специальной модификации поверхности анионообменных мембран [116]. Скорость генерации H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> ионов на границе ионообменной мембраны/раствор при разных токовых режимах изучена в работе [233]. Расчет и масштабирование этих процессов описаны в [234, 235].

Значительный опыт применения ЭД концентрирования электролитов накоплен в Японии, где с 1960 г. налажено производство поваренной соли из морской воды [236, 237]. ОАО МЕГА, Чехия, использует ЭД для концентрирования жидких радиоактивных отходов [238]. В СССР и России также выполнено большое число исследований в этом направлении [224, 239-246]. Значительный интерес представляет использование электродиализа для концентрирования раство-

ров после обратного осмоса [247]. Электродиализное концентрирование целесообразно также применять совместно с ионным обменом, например, в случае концентрирования растворов хлорида лития [248, 249]. Так, разработана электромембранная технология переработки стоков, при которой концентрированный раствор хлорида лития (3.5–4 М) и органические растворители возвращаются в производство [250, 251].

Весьма успешным является использование электродиализа для утилизации конденсата пара, содержащего аммиачную селитру [244]. Электродиализ позволяет получить как чистую воду (с содержанием NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> менее 3 мг/л), так и концентрата (до 200 г/л). Описанная технология в настоящее время внедряется совместно ООО Мембранная технология (Краснодар) и фирмой МЕГА (Чехия) на заводе химических удобрений АО АХЕМА (Литва).

Выполнено значительное число работ по извлечению ценных компонентов (хром, никель, цинк и др.) из гальванических стоков [252-257]. Традиционным является использование электродиализа в пищевой и молочной промышленности



**РИСУНОК 8** | Технологическая схема гибридного мембранного комплекса для получения питающей воды на ТЭЦ. Комплекс включает в себя микрофильтр (МФ), блоки ионного обмена, обратного осмоса (ОО), а также аппараты электродиализа (ЭД) и электродеионизации (ЭДИ). Разработка ООО «Мембранная технология» [227]

[258-262]. Большое значение в этих приложениях имеет возможность регулирования рН путем использования биполярных мембран [263-265]. Активно ведутся исследования по переработке (очистке, концентрированию) растворов аминокислот [266-274].

Обширное приложение электродиализ находит для разделения смесей: разделение разновалентных ионов в смешанных растворах [275-277]; переработка растворов, содержащих поверхностно-активные вещества [166, 278-281]; выделение и концентрирование биологически активных веществ, например, аскорбиновой кислоты [282]. Примеры других приложений можно найти в монографии [33] и обзорах [283-286].

Интересным направлением, известным достаточно давно [96, 287], является разделение газов, в особенности CO<sub>2</sub>, с помощью ионообменных мембран. Эта область использования мембранных технологий вновь привлекает внимание мирового сообщества в связи с глобальным потеплением [288-290].

Новыми направлениями развития электромембранных процессов являются миниатюризация аппаратов, используемых для концентрирования растворов в аналитической химии [291-294], исполь-

зование пульсирующих токов [295-299]. Сравнительно недавно электромембранные процессы стали использовать для электрокинетического (электродинамического) перемещения жидкостей [60, 300] в микрофлюидных устройствах [301-306]. Микронасосы на их основе применяют для охлаждения микропроцессоров [307, 308]; для контроля за содержанием воды в мембранах топливных элементов [309]; в аналитической химии [310, 311], в т. ч. электрофорезе [312] и в био-аналитических системах [313]; в миниатюрных устройствах доставки лекарственных средств в организме [314]. Ионообменные мембраны используются в электрохроматографическом разделении [315], где важное значение имеют электрокинетические эффекты [316-318]. В связи с необходимостью перехода к возобновляемым источникам энергии актуальным становится разработка [319] обратных электродиализных систем для производства электроэнергии, в которых используется градиент солености, например, в местах впадения рек в море.

#### АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Современная цивилизация требует все большего энергопотребления для обеспечения нужд промышлен-

ности, транспорта и бытовой техники. Основным источником энергии для транспорта и значительной части бытового сектора является бензин и другие углеводороды. Прогнозы показывают, что добыча нефти на настоящий момент достигла максимума и скоро начнет снижаться. В настоящее время ископаемое топливо позволяет удовлетворять около 85 % потребности в энергоресурсах. Но все они являются невозобновляемыми и быстро расходуются. Кроме того, производство энергии неизбежно связано с интенсивным загрязнением окружающей среды продуктами сгорания. В связи с этим все большую озабоченность человечества вызывают проблемы экологии. Не многим лучше с этой точки зрения являются атомные реакторы (радиоактивные отходы) или гидроэлектростанции, сооружение которых сопряжено с перемещением жилых массивов, затоплением лесов, селений и хозяйственных угодий, нарушением путей миграции рыб и др. Частичным решением этой проблемы может стать использование энергосберегающих технологий с высоким КПД. Однако это решение может не более чем отсрочить необходимость поиска новых энергетических ресурсов. Основные усилия мирового сообщества в настоящее время сосредоточены на развитии водородной энергетики, которая представляется оптимальной, в первую очередь, с точки зрения экологии [35]. Действительно, работа топливного элемента основана на реакции окисления водорода кислородом, в ходе которой не образуется никаких других продуктов, кроме воды. Кроме того, современные топливные элементы работают с очень высоким КПД [320].

Очевидно, что и это решение энергетической проблемы не безупречно. Самый большой его недостаток - отсутствие водорода в чистом виде в природе. В монографии Б. Н. Кузика [36] отмечается, что к основным способам получения водорода следует отнести

термохимическое разложение воды, каталитическую конверсию метана и ряда других веществ, включая биомассу, а также электролиз воды. Первый метод сопряжен с высокими энергетическими затратами. Каталитическая конверсия в настоящее время представляется одним из самых привлекательных способов получения водорода. Однако она сопряжена с теми же проблемами загрязнения окружающей среды оксидами углерода и пр. Этот подход не решает и проблемы добычи исходного углеводородного сырья. Кроме того, при этом возникает дополнительная проблема глубокой очистки водорода от угарного газа, даже следовые количества которого необратимо отравляют катализатор низкотемпературных топливных элементов. Поэтому наиболее перспективным, по крайней мере для малой энергетики, способ получения водорода сводится к экологически чистому электролизу воды за счет использования возобновляемых (солнце, ветер) и невозобновляемых источников энергии. Заметим, что и в этом случае электролиз воды проводится с использованием мембранных технологий-см., например, [321].

Основные предпосылки для широкого развития водородной энергетики были заложены в последние десятилетия двадцатого века. Так, в 1974 г. во время очередного энергетического кризиса была основана международная ассоциация по водородной энергетике. Однако она возникла не на пустом месте. Немалую роль в разработке этой идеи сыграли российские ученые. Возможность получения электрической энергии с использованием химических процессов была описана еще в 1947 г. [322]. С 60-х г. советские ученые активно занимались проблемами водородной энергетики. Разработка топливных элементов проводилась в основном для обеспечения потребностей в энергии космических станций (РКК «Энергия» им. С. П. Королева). Активные работы проводились

также в Институте ядерных исследований им. И. В. Курчатова и Сибирском отделении Академии наук [321]. Существенный вклад в продвижение этого направления внес академик В. А. Легасов, который развивал идеологию использования топливных элементов в комплексе с атомной энергетикой [323]. Им была рассмотрена схема, предполагающая получение водорода конверсией природного газа в комплексе с перегревом воды для комплексной системы энергообеспечения. Он также активно развивал идею получения водорода в «провальные» часы работы атомных электростанций [324].

В конце XX века в России это направление отошло на второй план в связи с экономическими проблемами. Однако в начале нынешнего столетия они вновь активизировались. Так, в 2001 г. РКК «Энергия» им. С. П. Королева провел презентацию автомобиля «АНТЭЛ» (Лада), работающего на топливных элементах. В 2004 г. ОАО «ГМК «Норильский никель» начал финансирование работ по водородной энергетике в рамках соглашения с Российской академией наук [10]. В настоящее время это направление поддерживается Национальной инновационной компанией «Новые энергетические проекты». Основные концепции стратегии развития водородной энергетики в рамках данных работ изложены в монографии Кузыка [36] и в некоторых публикациях руководства этой компании [325-327]. В последнее время финансирование подобных исследований начало и Министерство образования и науки РФ. Следует заметить, что многие работы в данном направлении ведутся в рамках договоров с промышленными корпорациями. Поэтому многие из них являются закрытыми и не публикуются в открытой печати.

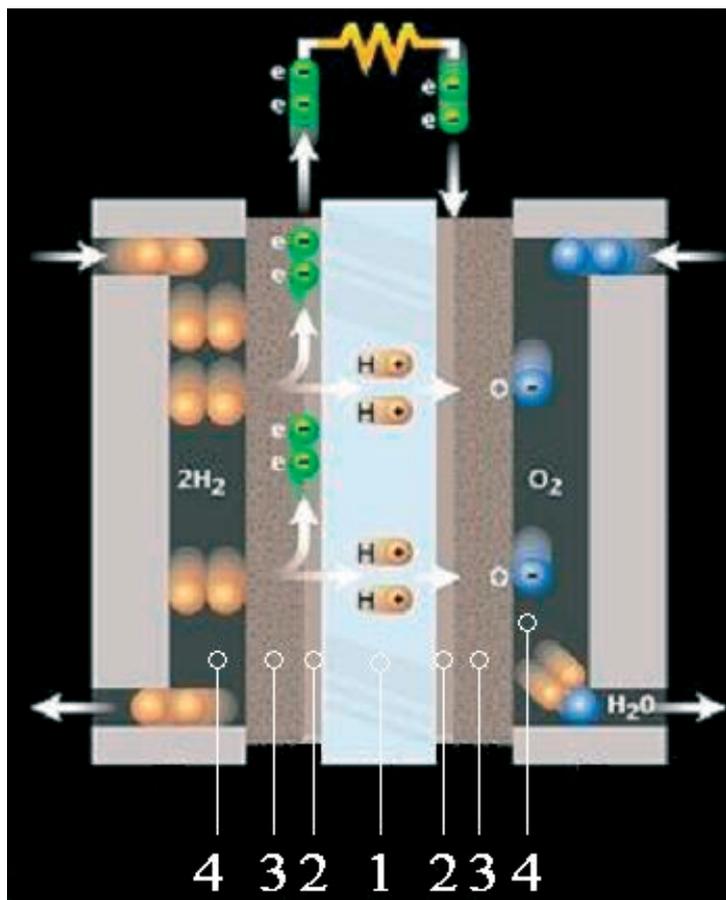
В последние годы идея повышения роли водородной энергетики в мировой экономике широко обсуждается в средствах массовой информации и в научной литерату-

ре. Развиваются идеи о необходимости перехода к «водородной экономике», которая призвана спасти мир от угрозы экологической катастрофы [328, 329]. Авторы [329] рассматривают водородную энергетику в качестве базовой энергетической системы XXI столетия. Следует заметить, что эти идеи активно рассматриваются и применительно к экономике России [10, 325, 330]. Предполагается, в частности, что водородная энергетика получит широкое развитие в космонавтике [331] и в автомобилестроении [332, 333].

Принципиальная схема топливного элемента [334] приведена на рис. 9. Основным его элементом является мембрана, обладающая протонной или, реже, кислородной проводимостью (1). Водород, подаваемый с одной стороны, диссоциативно сорбируется на платиновом катализаторе (2). После этого протоны под действием градиента химического потенциала мигрируют через протонпроводящую мембрану к аноду, придавая катодной части отрицательный потенциал. На другом каталитическом слое протекает реакция взаимодействия протонов с кислородом, приводящая к образованию молекул воды, а положительный заряд остается на аноде.

В рамках данного обзора нет смысла подробно разбирать все составляющие работы топливного элемента. Остановимся лишь на используемых в них мембранных материалах. Изначально в качестве мембран использовался пористый материал, пропитанный раствором щелочи [335]. Топливные элементы такого типа использовались в космических аппаратах «Буран» [331]. В настоящее время основной акцент делается на полимерных материалах, лидирующее положение среди которых занимают перфторированные сульфокатионитовые мембраны типа Нафион (российский аналог — МФ-4СК) и полибензимидазола, допированные фосфорной кислотой [87, 89].

К достоинствам перфторированных мембран следует отнести их



**РИСУНОК 9** | Принципиальная схема топливного элемента: 1-мембрана, 2-катализатор, 3-газо-диффузионный слой, 4-газовые потоки

высокую химическую стойкость, механическую прочность и высокую протонную проводимость в температурном интервале 40-100 °С [90]. В то же время, эти мембраны имеют определенные недостатки. В первую очередь, к ним относится необходимость поддержания высокой (около 95 %) влажности, ограниченный температурный интервал стабильной работы (до 100 °С) и высокая стоимость. Несмотря на эти недостатки, именно этот класс мембранных материалов в настоящий момент наиболее широко используется для конструирования топливных элементов [336].

Преимуществом мембран на основе полибензимидазолов является более высокая термостабильность и способность работать без увлажнения при температу-

рах 140-200 °С [89]. К их недостаткам следует отнести более низкую по сравнению с Нафием проводимость, большие количества допирующей фосфорной кислоты и возможность ее вымывания формирующейся в процессе работы топливного элемента влагой. В результате этого проводимость мембран может понижаться с одновременным формированием химически агрессивного конденсата. В некоторых работах отмечается высокая стоимость мембран из полидибензимидазола [172].

Модификация мембран неорганическими присадками в ряде случаев позволяет добиться существенного повышения проводимости мембран, в т. ч. при повышенных температурах и повышенной влажности, повысить механиче-

скую прочность, снизить деактивацию каталитического слоя Pt [106, 107, 124]. В связи с этим работы, связанные с получением мембран для топливных элементов и конструировании на их основе мембранно-электродных блоков, способных функционировать при повышенной температуре и пониженной влажности, в последние годы весьма часто появляются в литературе. Наиболее распространенными, пожалуй, являются системы на основе мембран Нафием и различных модификаций оксида кремния [124, 337-340], циркония [125, 341, 342] или других оксидных систем [343-346]. Одной из самых распространенных присадок к мембранам Нафием является кислый фосфат циркония [126, 130, 347-350]. Для придания перфторированным сульфокатионитовым мембранам повышенной кислотности практикуется добавка к ним гетерополикислот [351-354].

Весьма распространенными также являются исследования, связанные с модификацией мембран на основе сульфированного полиэфир-эфиркетона [355-357]. Эти мембраны несколько уступают Нафиему по проводимости и термостабильности, однако их большим преимуществом является более низкая стоимость. Модифицированные мембраны на их основе успешно прошли апробацию в топливных элементах и газовых сенсорах на водород [172]. К их недостаткам следует отнести сравнительно низкую химическую стабильность, например, по отношению к процессам окисления.

Несмотря на высокий уровень разработок, мембраны типа Нафием в некоторых случаях уступают поликонденсационным мембранам, например, при их использовании в метанольных топливных элементах. При температурах >100 °С более перспективными считаются поликонденсационные мембраны на основе полибензимидазолов. Мембраны на основе полибензимидазолов отличаются высокой термостабильностью,

физико-механическими, электроизоляционными и оптическими характеристиками [89, 104, 105, 358, 359]. Наличие в их структуре атомов азота, обладающих слабыми основными свойствами, определяет возможность поглощения ими достаточно больших количеств фосфорной кислоты. Примеры их успешного использования при конструировании водородно-воздушных топливных элементов можно найти в [360].

В среднетемпературном диапазоне (100-500 °С) перспективными могут оказаться некоторые неорганические протонпроводящие мембранные материалы на основе кислых сульфатов и фосфатов, работа над которыми активно ведется в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Институте проблем химической физики РАН, Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН и в ряде других научных центров России [6, 117, 121, 361-363].

Развитие водородной энергетики является комплексной проблемой, сопряженной с решением ряда задач, связанных с получением водорода, его хранением и обнаружением его остаточных количеств в отводящихся газах [326]. В этой связи отметим возможность использования протонпроводящих мембранных материалов для получения водорода с использованием электролиза [364, 365] и в сенсорах водорода [366].

Для конструирования высокотемпературных топливных элементов перспективно использование

неорганических мембранных материалов на основе оксида кремния, модифицированного иттрием. Эти работы традиционно развиваются в Уральском и Сибирском отделениях РАН [365-368].

Отметим, что в литературе обсуждаются топливные элементы, работающие не только на водороде или метаноле [369]. Так, разрабатывается [370, 371] микроэлемент, способный генерировать электричество, используя окисление глюкозы. Такой элемент мог бы снабжать ток биосенсоры, а также служить источником тока во вживляемых микродатчиках. Другие примеры миниатюрных топливных элементов со специально сконструированными мембранами можно найти в [372, 373].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ионообменные мембранные материалы прошли большой путь развития с момента своего появления и первых приложений в водоподготовке в начале 50-х г. Российские ученые внесли и продолжают вносить весомый вклад в этот процесс. Появившиеся сегодня новые технические возможности позволяют глубже проникнуть в наноструктуру ионообменных материалов, лучше понять связь структуры со свойствами и найти эффективные пути совершенствования этих материалов. Использование гибридных технологий, совмещающих баро-, электромембранные и другие процессы, приводит к высокоэффективным экологически чистым и экономичным производствам, где удает-

ся осуществить замкнутые циклы как по воде (или другому растворителю), так и по растворенным веществам. Сегодня без мембран немислимы не только производства, связанные с процессами разделения, но и альтернативная энергетика. Возможно, именно это имел в виду Н. А. Платэ, говоря, что мембраны должны обеспечить гармонию между промышленностью и окружающей средой.

Уникальные свойства ионообменных материалов открывают пути к новым приложениям, о которых не мечтали еще 10-15 лет назад. Использование этих или аналогичных материалов в микронасосах, в процессах жизнеобеспечения, в аналитической и препаративной химии, в микроэлектронике, возможность организации интенсивных процессов переноса на микро- и наномасштабах объясняют интерес к этим материалам очень широкого круга специалистов. Мы надеемся, что этот обзор даст определенную пищу для размышлений исследователям и инженерам, ищущим возможности создания высокоэффективных современных технологий.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации Целевой программы, контракт № 02.513.11.3163, программе отделения химии и наук о материалах РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений» и Российского фонда фундаментальных исследований.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thompson H.S. // J. Roy. Agr. Soc. Engl. 1850. V. 11. P. 68.
2. Way J.F. // J. Roy. Agr. Soc. Engl. 1850. V. 11. P. 313.
3. Gans R. // Jahrb. Preuss. Geol. Landesanstalt (Berlin). 1905. V. 26. P. 179.
4. Adams B.A., Holmes E.L. // J. Soc. Chem. Ind. London. 1935. V. 54. P. 1.
5. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 438.
6. Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 641.
7. Волков В.В., Мчедlishvili Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11-12. С. 67.

8. Cooperation Work Programme 2008: Theme 4 – Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and New Production Technologies ([http://cordis.europa.eu/fp7/wp\\_en.html#cooperation](http://cordis.europa.eu/fp7/wp_en.html#cooperation)).
9. [www.euromemhouse.com](http://www.euromemhouse.com).
10. Месяц Г.А., Прохоров М.Д. // Вестник РАН. 2004. Т. 74. С. 579.
11. Коженикова Н.Е., Нефедова Г.З., Власова М.А. Ионообменные мембраны в процессах электролиза. М., НИИТЭХИМ. 1975. 150 С.
12. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д. Электрохимия гранулированных ионитов. Киев, Наукова думка. 1972. 178 С.
13. Гребенюк В.Д. Электрохимия гранулированных ионитов. Киев, Техніка. 1976. 160 С.

14. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М., Химия. 1988. 240 С.
15. Mauritz K.A., Moore R.B. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 4535.
16. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М., Наука. 1996. 392 С.
17. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М., МГУ. 2003. 288 С.
18. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М., КомКнига. 2006. 592 С.
19. Дюплесси Р., Эксоубе М., Родмак Б. М. Абсорбция воды в кислотных мембранах типа Нафион, М., Мир. 1984. 443 С.
20. Gebel G. // *Polymer.* 2000. V. 41. P. 5829.
21. Gierke T. D., Munn G. E., Wilson F.C. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1981. V. 19. P. 1687.
22. Marx C.L., Caulfield D.F., Cooper S.L. // *Macromolecules.* 1973. V. 6. P. 344.
23. McKnight W.J., Taggart W.P., Stein R.S. // *J. Polymer Sci. C.* 1974. V. 45. P. 113.
24. Hsu W.Y., Gierke T.D. // *J. Membr. Sci.* 1983. V. 13. P. 307.
25. Jones L., Pintauro P.N., Tang H. // *J. Membr. Sci.* 1999. V. 162. P. 135.
26. Березина Н.П., Тимофеев С.В., Демина О.А., Озерин А.Н., Ребров А.В. // *Электрохимия.* 1992. Т.28. С. 1050.
27. Озерин А.Н., Ребров А.В., Якунин А.Н., Боговцева Л.П., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолекулярные соединения, сер. А.* 1986. Т. 28. С. 254.
28. Ребров А.В., Озерин А.Н., Свергун Д.И., Боброва Л.П., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолекулярные соединения, сер.А.* 1990. Т. 32. С. 1593.
29. Вольфкович Ю.М., Лужин В.К., Ванюлин А.Н., Школьников Е.И. // *Электрохимия.* 1984. Т.20. С. 656.
30. Березина Н.П., Вольфкович Ю.М., Кононенко Н.А., Блинов Н.А. // *Электрохимия.* 1987. Т.23. С. 912.
31. Брык М.Т., Заболоцкий В.И., Атаманенко И.Д., Дворкина Г.А. // *Химия и технол. воды.* 1989. Т.11. С. 491.
32. Clearfield A. // *Solvent extraction and ion exchange.* 2000. V. 18. P. 655.
33. Membrane technology in chemical industry, Eds. Nunes S.P., Peinemann K.–V., Weinheim, Wiley–VCH. 2001. P. 340.
34. Prater K. // *J. Power Sources.* 1994. V. 51. P. 129.
35. European Commission. Eur20719 EN – Hydrogen Energy and Fuel Cells – A Vision of Our Future. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Committees. 2003. P. 36.
36. Кузык Б.Н. Россия и мир в XXI веке. М.: Институт экономических стратегий. 2005. 544 с.
37. Ibrahim S.M., Price E.H., Smith R.A. // *Proc. Electrochem. Soc.* 1983. P. 83.
38. Гельферих Ф. Иониты. М., Иностран. лит. 1962. 490 С.
39. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М., Химия. 1980. 232 с.
40. Buck R.P. // *J. Membr. Sci.* 1984. V. 17. P. 1.
41. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. М., Наука. 1986. 174 с.
42. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М., Мир. 2002. 464 с.
43. Kedem O., Katchalsky A. // *J. Gen. Physiol.* 1961. V. 45. P. 143.
44. Spiegler K.S., Kedem O. // *Desalination.* 1966. V. 1. P. 311.
45. Dresner L. // *Desalination.* 1972. V. 10. P. 27.
46. Шельдешов Н.В., Чайка В.В., Заболоцкий В.И. // *Электрохимия.* 2008. V. 44. № 9. P. 1116.
47. Никоненко В.В., Лебедев К.А., Сулейманов С.С. // *Электрохимия.* 2008. Т.44. № 11. С. 1533.
48. Kreuer K.D., Paddison S., Spohr E., Schuster M. // *Chem. Rev. (Washington, D.C.).* 2004. V. 104. P. 4637.
49. Eikerling M., Kornyshev A.A. // *J. Electroanal. Chem.* 2001. V. 502. P. 1.
50. Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Spohr E., Ulstrup J. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 3351.
51. Fimrite J., Struchtrup H., Djilali N. // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. № 9. P. 1804.
52. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Мешечков А.И. // *Журн. физ. химии.* 1980. Т.54. С. 1518.
53. Гнусин Н.П., Демина О.А., Мешечков А.И., Турьян И.Я. // *Электрохимия.* 1985. Т.21. С. 1525.
54. Gnusin N.P., Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A. // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 243. P. 301.
55. Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Шудренко А.А. // *Электрохимия.* 1989. Т.25. С. 913.
56. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. // *J. Membr. Sci.* 1993. V. 79. P. 181.
57. Belaid N.N., Dammak L., Ngom B., Larchet C., Auclair B. // *Eur. Polym. J.* 1999. V. 35. P. 879.
58. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Urtenov M.Kh., Laktionov E.V., Strathmann H., Wessling M., Koops G.H. // *Sep. Purif. Technol.* 1998. V. 14. P. 255.
59. Belova E.I., Lopatkova G.Yu., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Larchet C., Pourcelly G. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 13458.
60. Zaltzman B., Rubinstein I. // *J. Fluid Mechanics.* 2007. V. 579. P. 173.
61. Balster J., Yildirim M.H., Stamatialis D.F., Ibanez R., Lammertink R.G.H., Jordan V., Wessling M. // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. P. 2152.
62. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю., Систа Ф., Пурсели Ж., Ларше К. // *Электрохимия.* 2007. Т. 43. № 3. С. 325.
63. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Grigorchuk O.V. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. P. 74.
64. Simons R. // *Electrochimica Acta.* 1984. V. 29. № 2. P. 151.
65. Тимашев С.Ф., Кирганова Е.В. // *Электрохимия.* 1981. Т. 17. № 3. С. 440.
66. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // *Успехи химии.* 1988. Т. 57. № 6. С. 1403.
67. Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // *Электрохимия.* 1999. Т. 35. № 8. С. 871.
68. Forgacs C., Ishibashi N., Leibovitz J., Sinkovic J., Spiegler K.S. // *Desalination.* 1972. V. 10. № 2. P. 181.
69. Харкац Ю.И. // *Электрохимия.* 1985. Т. 21. № 7. С. 974.
70. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // М., Физматлит. 2001. Т.4. 731 С.
71. Волгин В.М., Давыдов А.Д. // *Электрохимия.* 2006. Т. 42. № 6. С. 823.
72. Духин С.С., Мишук Н.А., Тахистов П.В. // *Коллоидн. журн.* 1989. Т. 51. № 3. С. 616.
73. Mishchuk N.A., Dukhin S.S. Electrokinetic phenomena of the second kind. In: Delgado A., Ed. *Interfacial electrokinetics and electrophoresis.* New York, Marcel Dekker. 2002. P. 241.
74. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К. // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. № 8. С. 956.
75. Afonso J.-L., Clifton M.J. // *Chem. Eng. Sci.* 2001. V. 56. P. 3056.
76. Волгин В.М., Тригин А.П., Давыдов А.Д. // *Электрохимия.* 2003. Т. 39. № 4. С. 335.
77. Григорчук О.В., Коржов Е.Н., Шапошник В.А. // *Электрохимия.* 1991. Т. 27. № 12. С. 1670.
78. Pismensky A.V., Nikonenko V.V., Urtenov M.Kh., Pourcelly G. // *Desalination.* 2006. V. 192. P. 374.
79. Dukhin S. S. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1991. V. 35. P. 173.
80. Mishchuk N.A., Takhistov P.V. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 1995. V. 95. № 2-3. P. 119.
81. Bazant Z., Squires T.M. // *Phys. Rev. Letters.* 2004. V. 92. № 6. P.1012.
82. Squires T.M., Quake S.R. // *Rev. Mod. Phys.* 2005. V. 77. № 3. P. 977.
83. Schoch R.B., Han J., Renaud Ph. // *Rev. Mod. Phys.* 2008. V. 80. P. 839.
84. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Сандо Р., Пурсели Ж., Цхай А.А. // *Электрохимия.* 2008. Т. 44. № 7. С. 1.
85. Larchet C., Zabolotsky V.I., Pismenskaya N., Nikonenko V.V., Tskhay A., Tastanov K., Pourcelly G. // *Desalination.* 2008. V. 222. № 1. P. 489.
86. Патент США № 3282875. 1966.
87. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 4587.
88. Yaughan D.J. // *Du Pont Innovation.* 1973. V. 4. № 3. P. 10.
89. Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Мюллен К. // *Успехи химии.* 2002. Т. 71. № 9. С. 862.
90. Багоцкий В.С., Осетрова А.М., Скундин А.М. // *Электрохимия.* 2003. Т.39. С. 1027.
91. Roziere J., Jones D.J. // *Ann. Rev. Mater. Res.* 2003. V. 33. P. 503.
92. Березина Н.П., Тимофеев С.В., Ролле А.-Л., Федорович Н.В., Дюран-Видаль С. // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. С. 1009.
93. Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А., Паршиков С.Б., Ларше К., Оклер Б., Березина Н.П. // *Электрохимия.* 2001. Т. 37. С. 328.
94. Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A. // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 209. P. 509.
95. Berezina N.P., Gnusin N., Dyomina O., Timofeyev S. // *J. Membr. Sci.* 1994. V. 86. P. 207.
96. Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.В., Шапошник В.А., Цхай А.А. // *Информационно-аналит. ж. «Мембраны».* 1999. Т.6. № 4. С. 598.
97. Гаршина Т.И., Маркова Л.П. // Тезисы докладов Российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». Краснодар, Изд-во КубГУ. 2006. С. 44.
98. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А., Шельдешов Н.В. Физико-химические свойства ионообменных материалов. Краснодар, Изд-во КубГУ. 1999. С. 82.
99. Демина О.А., Березина Н.П., Сата Т., Демин А.В. // *Электрохимия.* 2002. Т. 35. С. 1002.
100. Stenina I.A., Sizat Ph., Rebrov A.I., Pourcelly G., Yarolavtsev A.B. // *Desalination.* 2004. V. 170. P. 49.
101. Larchet C., Dammak L., Auclair B., Parchikov S., Nikonenko V. // *New J. Chem.* 2004. V. 28. P. 1260.
102. Федотов Ю.А., Кириш Ю.Э. // *Критические технологии. Мембраны.* 2000. № 5. С. 17.
103. Федотов Ю.А., Волков Е.В., Тарасов А.В., Лепешин С.А., Чеботарев В.П. // Тезисы докладов Российской конференции с международным

- участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». Краснодар, Изд-во КубГУ. 2006. С. 150.
104. Добровольский Ю.А., Писарев А.В., Федотов Ю.А., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // *Всеросс. хим. журн.* 2006. Т.50. С. 95.
  105. Добровольский Ю.А., Jannasch P., Lafitte V., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // *Электрохимия.* 2007. Т.43. С. 515.
  106. Jones D.J., Roziere J. *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications.* Ed. by Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. V. 3: Fuel Cell Technology and Applications, John Wiley & Sons, Ltd. 2003. P. 447.
  107. Yaroslavtsev A.B. // *Solid State Ionics.* 2005. V. 176. P. 2935.
  108. Гнусин Н.П., Певницкая М.В., Варенцов В.К., Гребенюк В.Д. А.С. № 216622 СССР, МКИ В01D 13/02. Оpubл. 21.10.72.
  109. Белобаба А.Г., Певницкая М.В., Козина А.А. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1980. Т.4. № 9. С. 161.
  110. Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. // *Электрохимия.* 2005. Т.41. № 10. С. 1185.
  111. Караванова Ю.А., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Акишев Ю.С., Трушкин Н.И., Ярославцев А.Б. // *Тезисы докладов Российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах».* Краснодар, Изд-во КубГУ. 2008. С. 136.
  112. Akishev Yu.S., Goossens O., Callebaut T., Leys C., Napartovich A., Trushkin N. // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2001. V. 34. P. 2875.
  113. Васильев В.Н., Тальрозе Р.В., Севастьянов В.И., Пономарев А.Н. // *Известия АН. Энергетика.* 2008. № 2. С. 133.
  114. Перегончая О.В., Котов В.В., Соколова С.А., Котова Д.Л., Кузнецова И.В. // *Журн. физич. химии.* 2004. Т.78. № 7. С. 1289.
  115. Котов В.В., Перегончая О.В., Ткаченко С.В., Никулин С.С. // *Сорбц. и хроматограф. процессы.* 2002. Т.2. № 1. С. 54.
  116. Лопаткова Г.Ю., Володина Е.И., Письменская Н.Д., Федотов Ю.А., Кот Д., Никоненко В.В. // *Электрохимия.* 2006. Т.42. № 8. С. 942.
  117. Yaroslavtsev A.B. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2000. V. 45. P. 249.
  118. Bonnet V., Jones D.J., Roziere J., Tchicaya L., Alberti G., Casciola M., Massinelli L., Bauer W., Peraio A., Ramunni E. // *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2000. V. 3. P. 87.
  119. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д., Королёв Ю.М., Фишер Х.Р., Антипов Е.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т.47. С. 1635.
  120. Герасин В.А., Зубова Т.А., Бахов Ф.Н., Баранников А.А., Мерекалова Н.Д., Королёв Ю.М., Антипов Е.М. // *Российские нанотехнологии.* 2007. Т. 2. С. 90.
  121. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М., Изд-во МИСИС, 2005. С. 362.
  122. Новикова С.А., Володина Е.И., Письменская Н.Д., Вересов А.Г., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // *Электрохимия.* 2005. Т.41. С. 1203.
  123. Шалимов А.С., Новикова С.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // *Журн. неорган. химии.* 2006. Т. 51. № 5. С. 767.
  124. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. № 10. С. 1637.
  125. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. № 11. С. 1797.
  126. Шалимов А.С., Перепелкина А.И., Стенина И.А., Ребров А.И., Ярославцев А.Б. // *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. № 12. в печати.
  127. Jannik J., Habermeyer H.U., Maier J. // *Physica B.* 1995. V. 204. P. 57.
  128. Maier J. // *Solid State Ionics.* 2000. V. 131. P. 13.
  129. Воропаева Е.Ю., Сангинов Е.А., Волков В.И., Павлов А.А., Шалимов А.С., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. № 10. С. 1643.
  130. Zhang Y., Zhang H., Bi C., Zhu X. // *Electrochim. Acta.* 2008. V. 53. P. 4096.
  131. Lin Y.-F., Yen C.-Y., Ma C.-C.M., Liao S.-H., Lee C.-H., Hsiao Y.-H., Lin H.-P. // *J. Power Sources.* 2007. V. 171. P. 388.
  132. Tomimaga Y., Hong I.-C., Asai S., Sumita M. // *J. Power Sources.* 2007. V. 171. P. 530.
  133. Фоменков А.И., Пинус И.Ю., Перегудов А.С., Зубавичус Я.В., Хохлов А.Р., Ярославцев А.Б. // *Высокомолекулярные соединения, сер.А.* 2007. Т. 49. С. 1299.
  134. Tripathi B.P., Shahi V.K. // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 316. P. 612.
  135. Sang S., Wu Q., Huang K. // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 305. P. 118.
  136. Yoon M., Kim Y., Kim Y.M., Yoon H., Volkov V., Avilov A., Park Y.J., Park I.-W. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 272. P. 1259.
  137. Кожевников А.В. *Электронониообменники.* Л.:Химия.1972. С. 128.
  138. Кравченко Т.А., Николаев Н.И. Кинетика и динамика процессов сорбции в редокситах. М., Химия. 1982. С. 144.
  139. Kravchenko T.A., Aristov I.V., In: D. Muraviev, V. Gorshkov and A. Warshawsky, Eds, *Kinetics and Dynamics of Redox Sorption.* N.-Y.- Basel: M. Dekker. 2000. P. 691.
  140. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М., ИКЦ Академкнига. 2004. С. 679.
  141. Кравченко Т.А., Цивадзе А.Ю., Калинин А.И., Золотухина Е.В., Конев Д.В., Пешков С.В. // *Доклады РАН.* 2008. Т. 419. С. 778.
  142. Алагова В.С., Стефанова О.К., Шевченко Н.П., Матерова Е.А., Кравченко Т.А. А.с. 1040400 СССР, МКИ G 01 № 27/30. Заявл. 26.11.83 (№ 3402554/18-25); Оpubл. 07.09.83 // *Бюл. Открытия. Изобретения.* 1983. № 33. С. 184.
  143. Куллапин А.И., Михайлова А.М., Матерова Е.А. // *Электрохимия.* 1998. Т. 34. С. 421.
  144. Park I.-W., Yoon M., Kim Y.M., Kim Y., Yoon H., Song H.J., Volkov V., Avilov A., Park Y.J. // *Solid State Communications.* 2003. V. 44. P. 385.
  145. Yoon M., Kim Y.M., Kim Y., Volkov V., Song H.J., Park Y.J., Vasilyak S.L., Park I.-W. // *J. Magn. Magn. Mat.* 2003. V. 265. P. 357.
  146. Park I.-W., Yoon M., Kim Y.M., Kim Y., Kim J.H., Kim S., Volkov V. // *J. Magn. Magn. Mat.* 2004. V. 272. P. 1413.
  147. Yoon M., Kim Y., Kim Y.M., Volkov V., Song H.J., Park Y.J., Park I.-W. // *Mat. Chem. Phys.* 2005. V. 91. P. 104.
  148. Кравченко Т.А., Крысанов В.А., Столповский А.С., Филатов Г.А., Золотухина Е.В., Загородный А.А. // *Электрохимия.* 2006. Т. 42. С. 272.
  149. Кравченко Т.А., Чайка М.Ю., Конев Д.В., Полянский Л.Н., Крысанов В.А. // *Электрохимия.* 2006. Т. 42. С. 725.
  150. Selevaraju T., Ramaraj R. // *Pramana J. Phys.* 2005. V. 65. P. 713.
  151. Antoine O., Durand R. // *J. Appl. Electrochem.* 2000. V. 30. P. 839.
  152. Терещенко Г.Ф., Орехова Н.В., Ермилова М.М. // *Мембраны.* 2007. Т. 33. С. 4.
  153. Романова И.А., Петрова И.В., Лебедева В.И. // *Мембраны.* 2007. Т. 35. С. 3.
  154. Wang H.-L., Li W., Jia Q.X., Akhadov E. // *Chem.Mater.* 2007. V. 19. P. 520.
  155. Rollins H.W., Feng L., Johnson J. // *Langmuir.* 2000. V. 16. P. 8031.
  156. Korchev A.S., Zozack M.J., Slaten B.L., Mills G. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 10.
  157. Пономарев А.Н., Москвин Ю.Л., Бабенко С.Д. // *Электрохимия.* 2007. Т. 43. С. 290.
  158. Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р., Алпатов Н.М., Андреев В.Н., Грига Е.И. // *Электрохимия.* 2004. Т. 40. С. 333.
  159. Стенина И.А., Ильина А.А., Пинус И.Ю., Сергеев В.Г., Ярославцев А.Б. // *Известия РАН Сер.Хим.* 2008. № 10. в печати.
  160. Березина Н.П., Кубайси А.А.Р. // *Электрохимия.* 2006. Т. 42. № 1. С. 91.
  161. Berезina N.P., Kubaisy A.A.-R., Timofeev S.V., Karpenko L.V. // *J. Solid State Electrochem.* 2006.V. 11. P. 378.
  162. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Лоза Н.В., Сычева А.А.-Р. // *Электрохимия.* 2007. Т. 43. С. 1417.
  163. Ковальчук М.В. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Москва. 2007. Т.1. С. 51.
  164. Mehrie W., Zimmermann U., Hump R. // *Biochim Biophys Acta.* 1989. V. 978. P. 267.
  165. Hibino M., Itoh H., Kinoshita K. // *Biophys. J.* 1993. V. 64. P. 1789.
  166. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Кононенко Н.А. // *Электрохимия.* 1987. Т. 23. С. 142.
  167. Лоза Н.В., Березина Н.П., Кононенко Н.А., Шкирская С.А. // *Изв. вузов Сев. Кавк. регион. Естеств. науки.* 2006. № 2. С. 51.
  168. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Кукора Т.В. // *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология.* 1987. Т. 30. С. 75.
  169. Блайт Э.Р., Блур Д. *Электрические свойства полимеров.* М.:Физматлит. 2008. 376 С.
  170. Бушкова О.В., Софронова Т.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. // *Электрохимия.* 2005. Т. 41. С. 537.
  171. Бушкова О.В., Корякова И.П., Лирова Б.И., Жуковский В.М., Бамбуров В.Г. // *Доклады АН.* 2006. Т. 407. С. 634.
  172. Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Леонова Л.С., Карелин А.И. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2004. № 12. С. 36.
  173. Старков В.В. // *Нано- и микросистемная техника.* 2006. № 3. С. 26.
  174. Волков Е.В., Старков В.В., Добровольский Ю.А., Гаврилин Е.Ю. // *Нано - и микросистемная техника.* 2006. № 10. С. 40.
  175. Старков В.В., Добровольский Ю.А., Лысков Н.В., Клименко Г.Л. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2007. № 6. С. 24.
  176. Simons R. // *Electrochimica Acta.* 1985. V. 30. P. 275.
  177. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.В., Письменская Н.Д., Гнусин Н.П. // *Электрохимия.* 1986. V. 22. P. 791.
  178. Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // *Электрохимия.* 1999. V. 35. P. 411.
  179. Mafé S., Ramirez P., Alcaraz A., Aguilera V., in: *Handbook on bipolar membrane technology.* Ed. A.J.B. Kemperman, Twente University Press. 2000. P. 47.
  180. Juda M., McRac W.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V. 72. P. 1044.
  181. Winger A.G., Bodamer G.W., Kunin R. // *J. Electrochem. Soc.* 1953. V. 100. P. 178.

182. Matejka Z. // J. Appl. Chem. Biotechnol. 1971. V. 21. P. 117.
183. Korngold E. // Desalination. 1975. V. 16. P. 225.
184. Гребенюк В.Д., Гребенюк О.В. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 906.
185. Shaposhnik V.A., Kesore K. // J. Membr. Sci. 1997. V. 136. P. 35.
186. Ласкорин Б.И., Смирнова Н.М., Гантман М.Н. Ионообменные мембраны и их применение. М., Госатомиздат. 1961. 287 С.
187. Ленчевский О.С. // Водоснабжение и санитарная техника. 1955. № 7. С. 1.
188. Теория и практика ионного обмена: труды респ. совещ. по ионному обмену, 11- 14 дек. 1962 г. Алма-Ата, Изд-во Акад. наук КазССР. 1963. 188 С.
189. Шостак Ф.Т., Середин Б.И., Любман Н.Я., Цхай А.А. // Труды Института химических наук. 1964. Т. 11. С. 1.
190. Бесман В.Л., Виттих М.В., Шостак Ф.Т. Опреснение солоноватых вод электродиализом в аппаратах лабиринтного типа. Опреснение соленых вод. М., 1966.
191. Гребенюк В.Д., Пономарев М.И. Электромембранное разделение смесей. Киев, Наук. думка. 1992. 183 С.
192. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. Воронеж, ВГУ. 1989. 175 С.
193. Шапошник В.А., Васильева В.И., Григорчук О.В. Явления переноса в ионообменных мембранах, М., МФТИ. 2001. 199 С.
194. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М., Химия. 1978. 352 с.
195. Карелин Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом. М., Стройиздат. 1988. 208 с.
196. Хванг С.Г., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения (под ред. Ю. И. Дытнерского). Химия, Москва. 1981. 464 с.
197. Kollman P., U. S. Patent number 2,815,320, December. 1957.
198. Verkeer H.E., UK Patent, 776,469. 1957.
199. Пат. 5961805 США, МКИ6 В 01 D 61/48. / Tirada I. et al (Yocogama, Japan); заявитель и патентообладатель Asahi Glass Company Ltd (Tokyo, Japan), Glegg water Conditioning Incorporated (Ontario, Canada). – № 08/952218; заявл. 19.05.97; опубл. 05.09.99.
200. Strathmann H. // Ion-exchange membrane separation processes. Membrane Science and Technology Series, 9; Amsterdam: Elsevier. 2004. 348 p.
201. Певницкая М.В., Стариковский Л.Г., Усов В.Ю., Бородин Л.И. // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 9. С. 2077.
202. Zhang G., Grabowski A., Strathmann H., Eigenberger G. International Congress on Membranes and Membrane Processes 2005 (ICOM 2005). Seoul, Korea. 2005. P. 1407.
203. Шапошник В.А., Стрыгина И.П., Зубец Н.Н., Милль Б.Е. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 9. С. 1942.
204. Dejean E., Sandeaux J., Sandeaux R., Gavach C. // Separ. Sci. Tech. 1998. V. 33. P. 801.
205. Ben C.E.M., Amor M.B., Pourcelly G. // Sep Purif. Technol. 2006. V. 51. P. 285.
206. Пат. 5512173 США, МКИ6 В 01 D 61/44. / Hajime Uchino (Yokohama) ; заявитель и патентообладатель Nirpon Rensui CO ( Japan ). – № 229299; заявл. 18.04.94 ; опубл. 30.04.96.
207. Kedem O. // Desalination. 1975. V. 16. P. 105.
208. Messalem R.I., Mirsky Y., Daltrophe N., Saveliev G., Kedem O. // J. Membr. Sci. 1998. V. 138. P. 171.
209. Григорчук О.В., Григорчук О.В., Корзов Е.Н., Шапошник В.А. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 8. С. 885.
210. Shaposhnik V. A., Grigoruchuk O. V., Korzhov E. N., Vasil'eva V. I., Klimov V. Ya. // J. Membr. Sci. 1998. V. 139. P. 85.
211. Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О.В. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 11. С. 1339.
212. Shaposhnik V.A., Zubets N.N., Mill B.E., Strigina I.P. // Desalination. 2001. V. 133. P. 211.
213. Пат. 2033850 Российская Федерация, МКИ5 В 01 D 13/02. / Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Письменский В.Ф., Лактионов Е.В.; заявитель и патентообладатель ИП «Мембранная технология» (Краснодар, РФ). – № 93006226; заявл. 04.02.93; опубл. 27.04.95. Бюл. № 12. С. 124.
214. Henley M. // Ultrapure Water. 1997. P. 15.
215. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д. // Завод. лаб. 1966. Т. 32. № 10. С. 1290.
216. Шапошник В.А., Решетникова А.К., Золотарева Р.И., Дробышева И.В., Исаев Н.И. // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 12. С. 2659.
217. Пат. 1646088 Россия, МКИ3 В 01 D 13/02. / Истошин Г.Н., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И. (Россия). – № 268303/23-26; заявл. 25.12.79; опубл. 07.01.89.
218. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Istoshin A.G. // Desalination. 1996. V. 108. P. 179.
219. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Письменская Н.Д. // Тез. докладов, Конференция международной водной ассоциации (IWA) «Мембранные технологии в водоподготовке и очистке сточных вод». Москва. 2008.
220. Larchet C., Eigenberger G., Tskhay A., Tastanov K., Nikonenko V. // Desalination. 2002. V. 149. P. 383.
221. Wood J., Gifford J., (USFilter Co.). Industrial water conference, Orlando. 2002.
222. US Patent 6607668, 2003; US Patent 6929748. 2005.
223. Mavrov V., Chmiel H., Heitele B., Rögener F. // Desalination. 1999. V. 123. P. 33.
224. Гребенюк В.Д. // Хим. и технол. воды. 1985. Т. 7. № 5. С. 39.
225. Mulder M. Basic principles of membrane technology. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 1996. 583 С.
226. Alison R.P. // Desalination. 1995. V. 103. P. 11.
227. Заболоцкий В.И., Письменская Н.Д., Белова Е.И., Никоненко В.В., Тез. Докладов, Конференция международной водной ассоциации (IWA) «Мембранные технологии в водоподготовке и очистке сточных вод». Москва. 2008.
228. Высоцкий С.П. // Энергетика. 1977. № 1. С. 18.
229. Шапошник В.А., Зубец Н.Н., Стрыгина И.П., Милль Б.Е. // Журн. прикл. химии. 2001. Т.74. № 10. С. 1604.
230. Iurash C.A., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Zabolotsky V.I., Volodina E.I. // Desalination. 1999. V. 124. P. 105.
231. Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Юраш К.А., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 2000. Т.36. № 7. С. 789.
232. Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Юраш К.А., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 2001. V. 37. № 6. P. 693.
233. Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Володина Е.И. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 11. С. 1351.
234. Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Истошин А.Г., Заболоцкий В.И., Шудренко А.А. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 9. С. 1125.
235. Nikonenko V.V., Pismenskaya N., Istoshin A.G., Zabolotsky V.I., A.A. Shudrenko A.A. // Chemical Engineering and Processing. 2008. V. 47. P. 1118.
236. Nishiwaki T. in: R.F. Lacey, S. Loch (Eds.), Industrial Process with Membranes, N.-Y., Wiley-Interscience. 1972. P. 94.
237. Sata T., Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application, Royal Society of Chemistry. London. 2004. 314 P.
238. Catalogue membranes Ralex by Mega A.S., Czech Republic (<http://www.mega.cz/heterogenous-ion-exchange-membranes-ralex.html>)
239. Гребенюк В.Д., Писарук В.И., Стрижак Н.П. // Химия и технол. воды. 1980. Т. 2. № 2. С. 36.
240. Гребенюк В.Д., Вейсов Б.К., Чеботарева Р.Д., Брауде К.П., Нефедова Г.З. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 4. С. 916.
241. Певницкая М.В., Варенцов В.К., Гнусин Н.П. // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. № 3. С. 336.
242. Пенкало И.И., Писарук В.И., Гребенюк В.Д. // Укр. хим. журнал. 1980. Т. 46. № 8. С. 870.
243. Письменский В.Ф., Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Шудренко А.А. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 4. С. 773.
244. Письменский В.Ф. Совершенствование электролитных аппаратов для глубокой деминерализации и предельного концентрирования растворов электролитов. Дис. канд. техн. наук. – Краснодар. 1982. 244 С.
245. Пономарев М.И., Локота-Фабуляк Я.Г., Гребенюк В.Д. // Журн. прикл. химии. 1983. № 11. С. 2601.
246. Шудренко А.А. Исследование процесса концентрирования электролитов в системах с ионообменными мембранами: Дис. канд. хим. наук. – Краснодар. 1997. С. 159.
247. Lawler D., Kim Y., Walker W. Oral presentation at International Congress on Membranes and Membrane Processes ICOM 2008, Honolulu, Hawaii.
248. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидро минералогического сырья. Новосибирск, изд-во «Геос». 2008. С. 292.
249. G. Pourcelly. Membrane processes, in: Industrial Liquid Effluents. A Guide Book. Cox M., Negre P., Yurramendi L., Eds. Donostia, INASMET Publishers, European Commission. 2007. P. 267.
250. Демин А.В., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 2008. Т.44. С. 1140.
251. Демин А.В. Электродиализное концентрирование хлорида лития из водно-органических растворов на основе N, N – диметилацетамида. Дис. канд. хим. наук. Краснодар. 2007. 210 с.
252. Родников С.Н., Лихачев В.А., Шишкина С.В., Кондратов В.М. Вопросы металловедения в гальванотехнике и коррозии: учеб. пособие / КирПИ. – Горький. 1989. С. 104.
253. Шишкина С.В., Дюков А.В., Михайлова И.Ю. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. № 2. С. 352.
254. Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Родзик И.Г. // Экология и промышленность России. 2002. С. 32.

255. Frenzel I., Holdik H., Stamatialis D.F., Pourcelly G., Wessling M. // *Sep. Purif. Technol.* 2005. V. 47. P. 27.
256. Ines F., Stamatialis D.F., Wessling M. // *Separ. Purif. Technol.* 2006. V. 49. № 1. С. 76.
257. Schlichter B., Mavrov V., Erwe T., Chmiel H. // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 232. P. 99.
258. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Федосеев В.Н., Кононенко Н.А., Гребенникова И.В. // *Изв. вузов. Сер.: Пищевая технология.* 1984. № 2. С. 83.
259. Бобровник Л.Д., Загородний П.П. *Электромембранные процессы в пищевой промышленности.* Киев, Выща школа. 1989. С. 272.
260. Vera E., Sandeaux J., Persin F., Pourcelly G., Dornier M., Ruales J. // *J. Food Eng.* 2007. V. 78. P. 1439.
261. Ayala E., Bribiesca, Pourcelly G., Bazinet L. // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 580. P. 790.
262. Balster J., Pünt I., Stamatialis D.F., Lammers H., Verver A.B., Wessling M. // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 303. P. 213.
263. Пурцели Ж. // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. С. 1026.
264. Pourcelly G., Bazinet L., in: *Handbook of membrane separation; Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, Ed. by Pabby A.K., Rizvi S.S.H., Sastre A.M., N.-Y., CRC Press. Taylor&Francis Group. 2009. P. 581.
265. Balster J., Sumbharaju R., Srikantharajah S., Pünt I., Stamatialis D.F., Jordan V., Wessling M. // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 287. P. 246.
266. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Ельникова Л.Ф., Бледных В.М. // *Журн. прикл. химии.* 1986. Т. 59. № 1. С. 140.
267. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V. // *J. Membr. Sci.* 1999. V. 161. P. 223.
268. Eliseeva T.V., Tekuchev A.Yu., Shaposhnik V.A., Lushchik I.G., *Elektrokhimiya* // 2001. V. 37. № 4. P. 492.
269. Бобрешова О.В., Аристов И.В., Кулинцов П.И., Хрыкина Л.А., Мамаева О.Ю., Балавадзе Э.М. // *Мембраны.* 2000. Т.7. С. 3.
270. Кулинцов П.И., Бобрешова О.В., Аристов И.В., Новикова И.В., Хрыкина Л.А. // *Электрохимия.* 2000. Т.36. № 3. С. 365.
271. Семенов В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В., Аристов И.В., Котова Д.Л. *Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот.* Воронеж, Изд-во Воронеж. гос. ун-та. 2001. С. 300.
272. Bobreshova O., Novikova L., Kulintsov P., Balavazde E. // *Desalination.* 2002. V. 149. P. 363.
273. Pismenskaya N., Igritskaya K., Belova E., Nikonenko V., Pourcelly G. // *Desalination.* 2006. V. 200. P. 149.
274. Письменская Н.Д., Белова Е.И., Никоненко В.В., Ларше К. // *Электрохимия.* 2008. V. 44. С. 11.
275. Котов В.В., Шапошник В.А. // *Коллоид. журн.* 1984. Т. 46. № 6. С. 1116.
276. Гребень В.П., Родзик И.Г. // *Электрохимия.* 2005. Т. 41. № 8. С. 997.
277. Gärtner R.S., Wilhelm F.G., Witkamp G.J., Wessling M. // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 250. P. 113.
278. Кононенко Н.А. *Электромембранные системы с поверхностно-активными органическими веществами.* Дис. докт. хим. наук. Краснодар, КубГУ. 2004.
279. Кононенко Н.А., Гнусин Н.П., Березина Н.П., Паршиков С.Б. // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. С. 930.
280. Шишкина С.В., Ковязина Л.И., Масленникова И.Ю., Печенкина Е.С. // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. № 8. С. 998.
281. Шишкина С.В. // *Электрохимия.* 1996. Т. 32. № 2. С. 290.
282. Koide S., Satta N., Kofujita H. // *J. Japan. Soc. Agricultur. Machinery.* 2001. V. 63. P. 68.
283. Xu T. // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 263. P. 1.
284. Huang C., Xu T., Zhang Y., Xue Y., Chen G. // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 288. P. 1.
285. Kariduraganavar M.Y., Nagarale R.K., Kittur A.A., Kulkarni S.S. // *Desalination.* 2006. V. 197. P. 225.
286. Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K. // *Advances Colloid Interface Sci.* 2006. V. 119. P. 97.
287. А. С. 1233894 СССР, МКИ4 В 01 D 13/12. *Электродиализатор для регенерации органических абсорбентов углекислого газа / В.И. Заболоцкий, В.П. Королев, Ю.Н. Омельченко, Н.П. Гнусин, Л.И. Гаврилов, Г.З. Нефедова, Б.Г. Фрейдлин; Кубанский госуниверситет (СССР).* - № 3771768/23-26; Заявлено 17.07.84; Опубл. 30.05.86. Бюл. № 20.18.
288. Yamaguchi T., Koval C.A., Noble R.D., Bowman C.N. // *Chem. Engineering Sci.* 1996. V. 51. P. 4781.
289. El-Azzami L.A., Grulke E.A. // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 323. P. 225.
290. Метайе М., Григорчук О.В., Никоненко В.В., Ланжевен Д., Легра М., Лебрэн Л., Шапошник В.А. // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. № 8. С. 977.
291. Huötyläinen T. // *J. of Chromatography A.* 2007. V. 1153. P. 14.
292. Jönsson J.Å., Mathiasson L. // *Trends Anal. Chem.* 1999. V. 18. P. 318.
293. Wang Y., Stevens A. Han J. // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. P. 4293.
294. Miró M., Estela J.M., Cerdà V. // *Talanta.* 2004. V. 62. P. 1.
295. Карлин Ю.В., Кропотов В.И. // *Электрохимия.* 1989. V. 24. P. 1654.
296. Карлин Ю.В., Кропотов В.И. // *Электрохимия.* 1995. V. 31. P. 472.
297. Lee H.-J., Moon S.-H. // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 287. P. 597.
298. Ruiz B., Sizat Ph., Pourcelly G., Huguet P. // *Desalination.* 2006. V. 199. P. 62.
299. Ruiz B., Sizat P., Huguet P., Pourcelly G., Araya-Farias M., Bazinet L. // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 287. P. 41.
300. Squires T.M., Bazant M.Z. // *Induced-charge electro-osmosis.* *J. Fluid Mech.* 2004. V. 509. P. 217.
301. Yao S.H., Santiago J.G. // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 268. P. 133.
302. Kim D., Posner J.D., Santiago J.G. // *Sensors and Actuators A.* 2008. V. 141. P. 201.
303. Laser D.J., Santiago J.G. // *J. Micromech. Microeng.* 2004. V. 14. P. 35.
304. Olesen L. H., Bruus H., Ajdari A. // *Phys. Rev. E.* 2006. V. 73. P. 127.
305. Ajdari A. // *Phys. Rev. E.* 2000. V. 61. P. 45.
306. Brask A., Kutter J.P., Bruus H. // *Lab Chip.* 2005. V. 5. P. 730.
307. Singhal V., Garimell S.V. // *Sensors and Actuators A: Physical.* 2007. V. 134. P. 650.
308. Berrouche Y., Avenas Y., Schaeffer C., Wang P., Chang H.-C., *Design of a Porous Electroosmotic Pump Used in Power Electronics Cooling.* *Industry Applications Conference 2007. 42nd IAS Annual Meeting.* P. 1397.
309. Buie C., Posner J.D., Fabian T., Cha S.W., Kim D., Prinz F.B., Eaton J.K., Santiago J.G. // *J. Power Sources.* 2006. V. 161. P. 191.
310. Pretorius V., Hopkins B.J., Schieke J.D. // *J. Chromatogr.* 1974. V. 99. P. 23.
311. Dasgupta P.K., Liu S. // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. P. 1792.
312. Takamura Y., Onoda H., Inokuchi H., Adachi S., Oki A., Horiike Y. // *Electrophoresis.* 2003. V. 24. P. 185.
313. Kutter J.P. // *Trac-Trends Anal. Chem.* 2000. V. 19. P. 352.
314. Theeuwes F. // *J. Pharm. Sci.* 1975. V. 64. P. 1987.
315. Tallarek U., Leinweber F.C., Nischang I. // *Electrophoresis.* 2005. V. 26. № 2. P. 391.
316. Ben Y., Demekhin E.A., Chang, H.-C. // *J. of Colloid and Interface Sci.* 2004. V. 276. P. 483.
317. Leinweber F.C., Tallarek U. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 21481.
318. Jong J., Lammertink R.G.H., Wessling M. // *Lab Chip.* 2006. V. 6. P. 1125.
319. Dlugolecki P., Nymeijer K., Metz S., Wessling M. // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 319. P. 214.
320. Scott D.S., Hafele W. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1990. V. 15. № 10. P.1539.
321. Тимонов А.М. // *Соросовский образовательный Журн.* 2000. Т. 6. С. 69.
322. Давтян О.К. *Проблемы непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую.* М., Изд. АН СССР 1947. С. 144.
323. Легасов В.А., Пахомов В.П., Сарумов Ю.А. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2006. № 7. С. 63.
324. Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2006. № 5. С. 28.
325. Кузык Б.Н. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2007. № 2. С. 21.
326. Пивнюк В.А. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2007. № 2. С. 29.
327. Полега О.С., Туманов В.Л. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2007. № 2. С. 135.
328. Goltsov V.A., Veziroglu T.N., Goltsova L.F. // *Альтернативная энергетика и экология.* —2006. № 5. С. 42.
329. Veziroglu T.N. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2007. № 4. С. 29.
330. Кириллов Н.Г. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2006. № 3. С. 11.
331. Перминов А.Н. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2006. № 5. С. 101.
332. Коротеев А.С. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2006. № 7. С. 15.
333. Кириллов Н.Г. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2006. № 7. С. 54.
334. Wang C.-Y. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 4727.
335. Кондратьев Д.Г., Матренин В.И., Овчинников А.Т., Поспелов Б.С., Соловьев Г.С., Стихин А.С., Шипанов И.В. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2006. № 5. С. 102.
336. Glösen A., Stolten D. // *Chemie Ingenieur Technik.* 2003. V. 75. P. 1591.
337. Antonucci P.L., Aricò A.S., Creti P., Ramunni E., Antonucci V. // *Solid State Ionics.* 1999. V. 125. P. 431.
338. Sahu A.K., Selvarani G., Pitchumani S., Sridhar P., Shukla A.K. // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. P. 123.
339. Tang H., Wan Z., Pan M., Jiang S.P. // *Electrochem.Com.* 2007. V. 9. P. 2003.
340. Yen C.-Y., Lee C.-H., Lin Y.-F., Lin H.-L., Hsiao Y.-H., Liao S.-H., Chuang C.-Y., Ma C.-C.M. // *J. Power Sources.* 2007. V. 173. P. 36.
341. Silva V.S., Ruffmann B., Silva H., Silva V.B., Mendes A., Madeira L.M., Nunes S. // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 284. P. 137.

342. Saccà A., Gatto I., Carbone A., Pedicini R., Passalacqua E. // *J. Power Sources*. 2006. V. 163. P. 47.
343. Adjemian K.T., Dominey R., Krishnan L., Ota H., Majsztzik P., Zhang T., Mann J., Bocarsly A.B. // *Chem. Mat.* 2006. V. 18. P. 2238.
344. Matos B.R., Santiago E.I., Fonseca F.C., Linardi M., Lavayen V., Lacerda R.G., Ladeira L.O., Ferlauto A.S. // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. P. 1358.
345. Di Noto V., Gliubizzi R., Negro E., Vittadello M., Pace G. // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 53. P. 1618.
346. Park K.T., Jung U.H., Choi D.W., Chun K., Lee H.M., Kim S.H. // *J. Power Sources*. 2008. V. 177. P. 247.
347. Yang C., Srinivasan S., Aricò A.S., Creti P., Baglio V., Antonucci V. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2001. V. 4. P. 31.
348. Bauer F., Willert-Porada M. // *Fuel Cells*. 2006. V. 6. P. 261.
349. Chalkova E., Fedkin M.V., Komarneni S., Lvov S.N. // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. —P. 288.
350. Alberti G., Casciola M., Capitani D., Donnadio A., Narducci R., Pica M., Sganappa M. // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 52. P. 8125.
351. Staiti P., Aricò A.S., Baglio V., Lufrano F., Passalacqua E., Antonucci V. // *Solid State Ionics*. 2001. V. 145. P. 101.
352. Li M., Shao Z.-G., Zhang H., Zhang Y., Zhu X., Yi B. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006. V. 9. P. 92.
353. Ramani V., Kunz H.R., Fenton J.M. // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 279. P. 506.
354. Helen M., Viswanathan B., Murthy S.S. // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 292. P. 98.
355. Xue S., Yin G. // *Acta Polymerica Sinica*. 2006. P. 1083.
356. Luo H., Ji S., Vaivars G., Bladergroen B., Linkov V. // *South African J. Chem.* 2007. V. 60. P. 85.
357. Tsai J.-C., Kuo J.-F., Chen C.-Y. // *J. Power Sources*. 2007. V. 174. P. 103.
358. Пономарев И.И., Рыбкин Ю.Ю., Горюнов Е.И., Петровский П.В., Лысенко К.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. С. 1937.
359. Пономарев И.И., Рыбкин Ю.Ю., Горюнов Е.И., Петровский П.В., Лысенко К.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. С. 2762.
360. Тарасевич М.Р., Модестов А.Д., Емец В.В. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2007. № 2. С. 72.
361. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // *Успехи химии*. 2001. Т. 70. С. 307.
362. Пономарева В.Г., Тарнопольский В.А., Бургина Е.Б., Ярославцев А.Б. // *Журн. неорган. химии*. 2003. Т. 48. С. 1061.
363. Лаврова Г.В., Русских М.В., Пономарева В.Г., Уваров Н.Ф. // *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 556.
364. Саламов О.М., Исаков Г.И. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2006. № 7. С. 65.
365. Перфильев М.В., Демин А.К., Кузин Б.Л., Липилин А.С. *Высокотемпературный электролиз газов*. М., Наука. 1988. 232 с.
366. Астафьев Е.А., Домашнев Д.И., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2006. № 7. С. 19.
367. Ширинкина А.В., Работкин С.В., Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Оскомов К.В. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2006. № 9. С. 78.
368. Иванов В.В., Липилин А.С., Спиринов А.В., Ремпель А.А., Паранин С.Н., Хрустов В.Р., Шкерин С.Н., Валенцев А.В., Журавлев В.Д. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2007. № 2. С. 75.
369. Jeon J.-D., Kwak S.-Y. // *J. Power Sources*. 2008. V. 185. P. 49.
370. Géraldine M., Sophie T., Marc R., Marc C., Christophe I. *Electrocatalytic Membranes for Glucose/O<sub>2</sub> Biofuel Cell*, *Proceedings of ICOM 2008*.
371. Kendall K. // *Nature Materials*. 2002. V. 1. P. 211.
372. Majhoub A., Roualdès S., Sîstat P., Pradeilles N., Durand J., Pourcelly G. // *Fuel Cells*. 2005. V. 5. № 2. P. 277.
373. Topala I., Mahdjoub H., Rouessac V., Sîstat Ph., Durand J. // *J. Power Sources*. 2006. V. 158. P. 1270.