



УДК 541.1:544.7

## Электронная проводимость и потенциал модифицированной дисперсной медью сульфокатионообменной мембраны МК-40

Золотухина Е.В., Чайка М.Ю., Кравченко Т.А., Новикова В.В., Булавина Е.В., Вдовина С.Н.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

### Аннотация

Обнаружено перколяционное изменение электронной проводимости при осаждении дисперсной меди в сульфокатионообменную мембрану МК-40. Порог перколяции наблюдается, когда содержание металла достигает 8.2 мг-экв/см<sup>3</sup>, и обусловлен образованием электропроводящей структуры частиц металла в ионопроводящей матрице. Введение металлического компонента в ионообменную мембрану в количестве меньшем 8.2 мг-экв/см<sup>3</sup> приводит к изменению величины ее мембранного потенциала от -0.130...-0.014 В до -0.091...-0.009 В в 0.001...0.1 М растворах сульфата меди (II) вследствие ограничения ионного обмена, вызванного в основном блокированием ионогенных центров мембраны частицами меди. При возникновении электронной проводимости потенциал приближается к потенциалу немодифицированной металлом ионообменной мембраны. Этот эффект вызван сокращением числа блокированных ионогенных центров вследствие перекристаллизации и роста частиц меди. В целом потенциал металлосодержащей мембраны по абсолютным значениям остается высоким, что свидетельствует о сохранении способности композита к эквивалентному ионному обмену

### Введение

Композиты металл-ионообменник (в виде пленок, волокон, мембран, гранул) представляют собой наноструктурированные гетерогенные системы, в которых частицы металла распределены по объему полимерной матрицы. Благодаря активности дисперсного металла и способности матрицы к ионному обмену эти материалы использованы при создании катализаторов химических и электрохимических реакций, электродных датчиков, фильтров для комплексной очистки воды и т.д. [1-8]. Электронная проводимость таких композитов, отвечающая за их электрохимическую и электрокаталитическую активность, обеспечивается наличием электрического контакта между частицами металла. Электрический контакт в электронпроводящих полимерных матрицах реализуется за счет наличия сопряженных связей и делокализованных электронов. В матрицах, не обладающих способностью к переносу электронов, возникновение электронной проводимости зависит от расстояния между частицами металла и является функцией количества внедренного металла [9-11].

Возникновение электронной проводимости у зернистого композита металл (медь, серебро)-стирол-дивинилбензолный сульфокатионообменник КУ-23 происходит при концентрациях серебра 2 мг-экв/см<sup>3</sup> и меди 6 мг-экв/см<sup>3</sup>, достигаемых многократным осаждением металла в ионообменную матрицу [12, 13]. В то же время, как показали исследования [14-17], допирование сорбентов (КУ-23, КУ-2, силикагель) дисперсным металлом (медь, серебро) влияет на их сорбционные свойства. Ограничение обмена с раствором приводит к снижению величины константы равновесия обмена и потенциала Доннана, рассчитанных по изменению состава раствора в процессе обмена  $H^+ - Cu^{2+}$ . Создание композитов металл-ионообменник на основе мембран позволяет экспериментально определить концентрационную составляющую потенциала Доннана по величине мембранного потенциала.

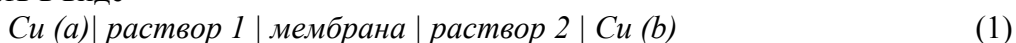
Цель настоящей работы состояла в создании композита на основе сульфокатионообменной мембраны МК-40 путем химического осаждения меди, определении электронной проводимости и оценке влияния металлического компонента на потенциал ионообменной мембраны.

### Методы исследования

Синтез композитов металл-ионообменник на основе сульфокатионообменной мембраны МК-40 осуществляли методом химического осаждения. Для этого предварительно кондиционированную по методике [18] мембрану в  $H^+$ -форме приводили в контакт с 6% раствором сульфата меди (II) и после промывки от избыточного электролита приводили в контакт с 6% раствором дитионита натрия в 2.5 % гидроксиде натрия в статических условиях в течение 24 ч. Далее мембрану промывали предварительно обессоленной и обескислороженной водой, 6% серной кислотой и вновь водой. Количество металла в мембране увеличивали путем повторного проведения циклов ионообменное насыщение – восстановление металла. Таким образом достигали содержания меди в мембране 1.6...9.6 мг-экв/см<sup>3</sup>.

Измерения электронной проводимости модифицированной медью ионообменной мембраны проводили при комнатной температуре с использованием прижимных контактов в виде полированных медных дисков по методике [19]. Синтезированные образцы высушивали под вакуумом до остаточного давления  $1.3 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. Поверхность и срез образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6380 LV (Япония) при увеличении  $10000^x$  и ускоряющем напряжении 20 кВ.

Потенциал ионообменной мембраны с осажденной в нее медью измеряли способом, предложенным для оценки доннановской разности потенциалов [20], адаптировав его применительно к исследуемой системе. Мембрану в  $H^+$ -форме предварительно приводили в равновесие с обескислороженными аргоном растворами сульфата меди (II) (0.001...0.1 М) в течение трех суток для установления ионообменного равновесия и завершения процессов перекристаллизации металлических частиц. Далее измеряли потенциал мембраны. Устройство ячейки для измерения мембранного потенциала, использованной в данной работе приведено на рис.1. В качестве измерительных использовали медные электроды. Электрохимическую цепь для измерения потенциала мембраны в этом случае можно записать в виде



Раствор 1 - исследуемый раствор сульфата меди (II), раствор 2 - насыщенный раствор сульфата меди (II).

Для компенсации разности потенциалов между электродами (a) и (b) составляли вторую электрохимическую цепь

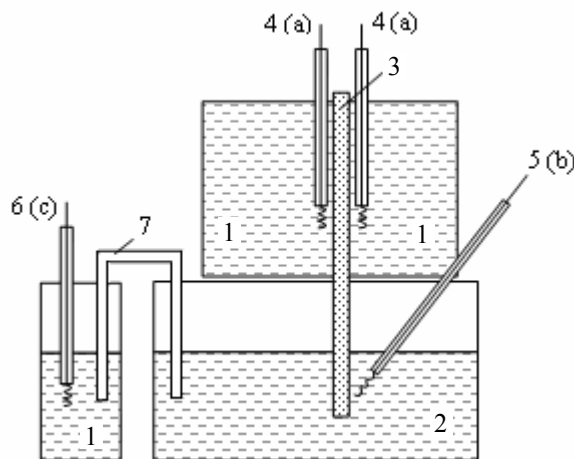
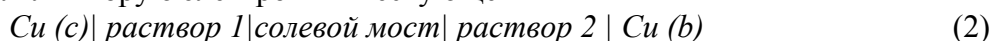
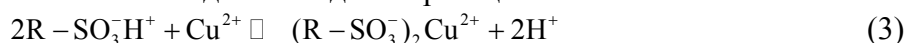


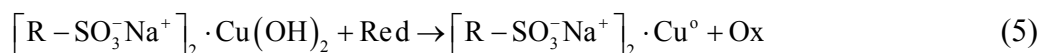
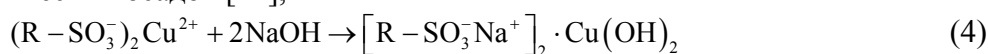
Рис.1. Экспериментальная установка для измерения потенциала ионообменной мембраны в растворах сульфата меди (II): 1 – равновесный раствор  $CuSO_4$ ; 2 – насыщенный раствор  $CuSO_4$ ; 3 – мембрана МК-40 или композит на ее основе; 4, 5, 6 – медные электроды; 7 – агар-агаровый мост

## Результаты и их обсуждение

Химическое осаждение меди в ионообменную мембрану вели чередованием циклов ионообменное насыщение-восстановление. Ионообменное насыщение мембраны ионами меди  $Cu^{2+}$  идет по реакции



При последующем пропускании щелочного раствора восстановителя Red происходят два процесса: осаждение металла в виде труднорастворимого гидроксида и редокс-превращение, в ходе которого из гидроксида образуется высокодисперсный металлический осадок [21],



Цикл насыщения ионами  $Cu^{2+}$  (3) с последующим осаждением (4), (5) повторяли несколько раз для постепенного увеличения количества меди в фазе ионообменной мембраны.

Осаждение металла начинается на поверхности мембраны и при последующих циклах фронт дисперсной меди постепенно продвигается от границы мембрана/раствор в объем ионообменной матрицы. Такое заполнение мембраны металлом обусловлено стерическими и электростатическими ограничениями, возникающими при диффузии коионов восстановителя  $S_2O_4^{2-}$  в гелевой сульфокатионообменной матрице, которая составляет основу мембраны МК-40.

Анализ вольтамперных характеристик показал, что при измерении сопротивления мембраны, допированной медью, наблюдается отклонение от

линейной зависимости (рис.2). Как известно [22, 23], указанный факт свидетельствует о переносе электронов через изолирующие прослойки по туннельному механизму.

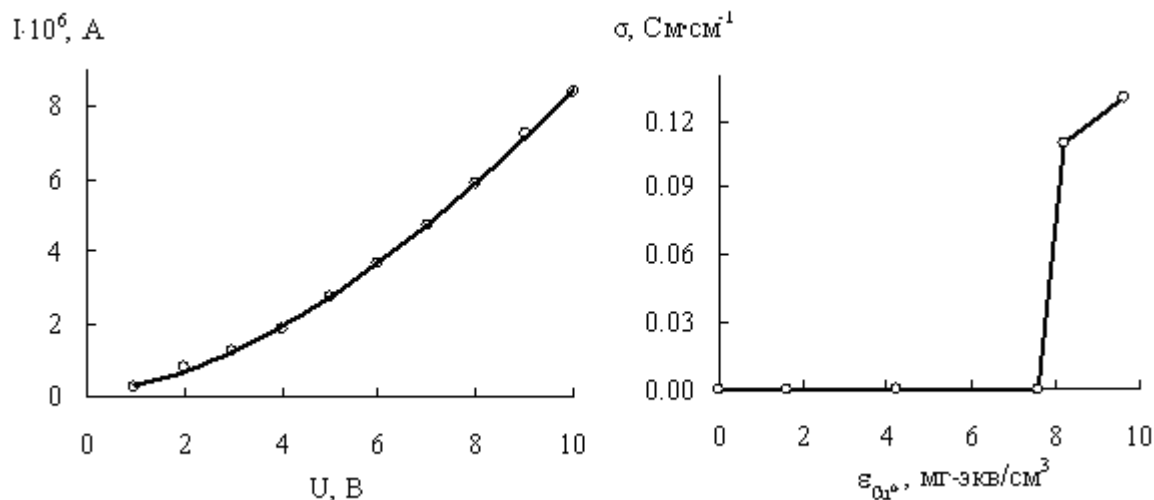


Рис.2. Вольтамперная зависимость ток I- напряжение U для композита дисперсная медь–ионообменная мембрана МК-40 с емкостью по меди  $\varepsilon_{Cu^0} = 1.6$  мг-экв/см<sup>3</sup>.

Рис.3. Удельная проводимость  $\sigma$  композита Cu<sup>0</sup>-МК-40 в зависимости от количества внедренного металла  $\varepsilon_{Cu^0}$

Зависимость удельной проводимости модифицированной дисперсной медью ионообменной мембраны МК-40 от количества осажденного металла представлена на рис.3. Сопротивление образцов рассчитывали как коэффициент линейного уравнения регрессии зависимости тока от напряжения. Как видно, образцы с содержанием меди менее 8.2 мг-экв/см<sup>3</sup> оказываются практически непроводящими, что свидетельствует о разобщенности металлических частиц и отсутствии заметного электронного обмена между ними. Резкое увеличение удельной проводимости при достижении содержания меди 8.2 мг-экв/см<sup>3</sup> соответствует формированию сопряженной металлической системы - единого перколяционного кластера проводящих частиц [23].

Данные сканирующей электронной микроскопии показывают (рис.4а), что в мембране присутствуют как отдельные частицы меди размером от 10 до 100 нм, так и их скопления (ансамбли). Рентгенографическим анализом обнаружено уширение пиков по грани 111 кристаллической меди, соответствующее среднему размеру частиц 50 нм. Повторное осаждение меди приводит не только к увеличению количества частиц металла на поверхности мембраны (рис.4б-д), но и к восстановлению меди в объеме мембраны. Объемное заполнение мембраны медью происходит на 4 и 5 циклах осаждения металла  $\varepsilon_{Cu^0} = 8.2-9.6$  мг-экв/см<sup>3</sup> (рис.4е). Видно, что в объеме мембраны образуются довольно крупные кристаллы меди, что обусловлено условиями изготовления мембраны, в частности, использованием капрона в качестве армирующего волокна. Таким образом, возникновение порога перколяции электронной проводимости соответствует образованию частиц металла в объеме мембраны, следовательно, именно эти частицы отвечают за перенос электронов между внешними границами мембраны.

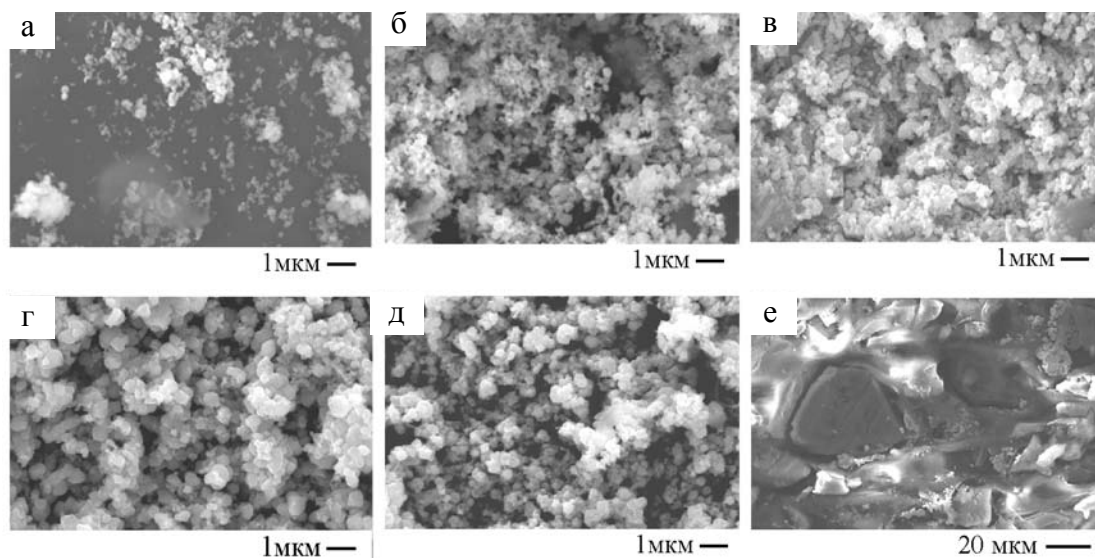


Рис. 4. Электронные микрофотографии поверхности и объема композита дисперсная медь – ионообменная мембрана МК-40 при различном содержании меди  $\epsilon_{Cu^0}$ , мг-экв/см<sup>3</sup>: а – 1.6 ; б – 4.2; в – 7.6; г – 8.2; д – 9.6; е – объем образца д

Поскольку восстановление ионов меди происходит вблизи ионогенных центров катионообменной матрицы, увеличение количества металла при повторном осаждении может существенно сказаться на ее ионообменных свойствах. Известно, что образующиеся частицы металла блокируют (экранируют) ионогенные центры, подход ионов к ним затрудняется [14, 16]; за счет наличия в объеме матрицы кристаллов меди происходит сокращение ее порового пространства, сорбционная способность металлнаполненных композитов может снижаться в сравнении с ионообменником [15]; в присутствии примесного растворенного кислорода дисперсная медь растворяется [15, 24], ионы меди занимают ионогенные центры матрицы, противоионы водорода расходуются на восстановление кислорода.

Каждый из перечисленных факторов способен оказать влияние на степень ионного обмена. Так, для зернистых медьсодержащих композитов на основе сульфокатионообменников КУ-23 и КУ-2 ограничение ионного обмена достигало 30% и приводило к уменьшению величины константы равновесия обмена и концентрационной составляющей потенциала Доннана [16, 17]. В настоящей работе влияние дисперсной меди на ионообменные свойства мембраны оценивали, сопоставляя экспериментальные значения мембранных потенциалов модифицированной и немодифицированной медью мембраны. Мембранный потенциал определяли как разность напряжений электрохимических цепей (1) и (2). Напряжение цепи (1) складывается из скачков потенциала на каждой межфазной границе:

$$E_{(1)} = \Delta_{p_1}^{Cu} \varphi + \Delta_{\bar{p}_1}^{p_1} \varphi + \Delta_{\bar{p}_2}^{p_2} \varphi + \Delta_{p_2}^{p_2} \varphi + \Delta_{Cu}^{p_2} \varphi \quad (6)$$

Здесь  $\Delta_{p_1}^{Cu} \varphi$  и  $\Delta_{Cu}^{p_2} \varphi$  - скачки потенциала  $Cu^{2+}/Cu$  на границах медный электрод/раствор 1 и раствор 2 /медный электрод соответственно;  $\Delta_{\bar{p}_1}^{p_1} \varphi$  - доннановская разность потенциалов на границе раствор 1 /мембрана

$$\Delta_{\bar{p}_1}^{p_1} \varphi = E_D = \frac{RT}{2F} 2.3 \lg \frac{k_{Cu^{2+}} \cdot a_{Cu^{2+}(1)}}{\bar{a}_{Cu^{2+}(1)}}, \quad (7)$$

$k_{Cu^{2+}}$  – коэффициент распределения ионов меди между фазами;  $\Delta_{\bar{p}_2} \varphi$  – диффузионный потенциал, возникающий за счет разной активности ионов меди на границах 1 и 2 в мембране он близок к нулю, как следует из обоснования [20];  $\Delta_{p_2} \varphi$  – доннановская разность потенциалов, возникающая на границе мембрана/раствор 2. Принимается, что вклад  $\Delta_{p_2} \varphi$  в измеряемое напряжение пренебрежимо мал вследствие высокой концентрации противоионов меди в мембране и растворе 2.

Таким образом, напряжение цепи (1) обусловлено в основном разностью потенциалов на границе раствор 1/мембрана  $\Delta_{p_1} \varphi$  и разностью потенциалов двух медных электродов в растворах собственных ионов 1 и 2 ( $\Delta_{p_1}^{Cu} \varphi$  и  $\Delta_{Cu}^{p_2} \varphi$ ). Напряжение цепи (2) определяется соотношением

$$E_{(2)} = \Delta_{p_1}^{Cu} \varphi + \Delta_{p_2} \varphi + \Delta_{Cu}^{p_2} \varphi. \quad (8)$$

Так как при измерении напряжения цепи (2) использовали солевой мост с KCl, то вкладом диффузионного потенциала можно пренебречь [25]. С учетом этого исследуемый мембранный потенциал оценивали по разности напряжений цепей (1) и (2)

$$E_M = E_{(1)} - E_{(2)}. \quad (6)$$

Поскольку мембрана предварительно приведена в равновесие с одинаковым с обеих сторон раствором сульфата меди, то экспериментальная величина  $E_M$  характеризует концентрационную составляющую потенциала Доннана  $\Delta E_D$  на границе раствор 1/мембрана

$$E_M = \Delta E_D = b \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{\bar{a}_{Cu^{2+}}}, \quad b = 0.03 \text{ В} \quad (7)$$

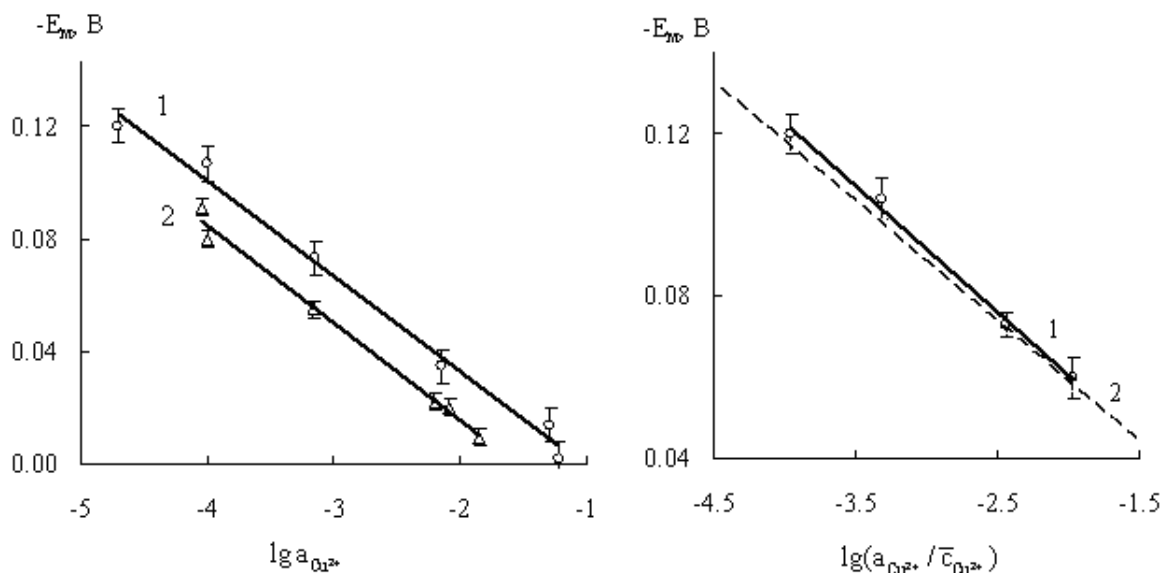


Рис.5. Потенциал сульфокатионообменной мембраны МК-40 (1) и композита  $Cu^0$ -МК-40 (2) в зависимости от равновесной активности ионов меди (II) в растворе. Емкость по меди составляет 1.6 мг-экв/см<sup>3</sup>.

Рис.6. Потенциал сульфокатионообменной мембраны МК-40 (1) и концентрационная составляющая потенциала Доннана (2), найденная по данным табл. 1

Потенциал мембраны  $E_M$  закономерно растет по абсолютной величине при переходе от концентрированных растворов сульфата меди к разбавленным (рис.5, кривая 1). Это обусловлено возрастанием градиента концентраций ионов в растворе и мембране. Введение в мембрану металла (кривая 2) приводит к изменению потенциала мембраны от  $-0.130 \dots -0.014$  В до  $-0.091 \dots -0.009$  В в исследуемом интервале концентраций сульфата меди (II)  $0.001 \dots 0.1$  М. Оценка концентрационной составляющей потенциала Доннана по равновесным концентрациям ионов меди в растворе и мембране в области разбавленных растворов (табл.1) показала, что экспериментальные значения мембранного потенциала близки к рассчитанным (рис.6). Наклон кривой 1 составляет  $0.031$  В, что согласуется с теоретическим наклоном в уравнении (7).

Как следует из уравнения (7), при одной и той же равновесной концентрации ионов меди в растворе различие в потенциалах модифицированной медью и немодифицированной мембраны определяется содержанием противоионов меди. Следовательно, наличие металлических центров в мембране приводит к уменьшению концентрации сорбируемых ионов меди. Измерение концентрации ионов меди и водорода в растворе после контакта с ионообменной мембраной показало, что они обмениваются в строго эквивалентных количествах (табл.1), то есть  $c_{H^+} = 2 \Delta c_{Cu^{2+}}$ . В таком случае можно полагать, что сокращение порового пространства частицами металла и ионизация меди под воздействием примесного кислорода, в ходе которой потребляются противоионы водорода, не оказывают существенного влияния на ионообменные свойства мембраны. Основной причиной ограничения обмена на металлизированной мембране следует полагать блокирование ионогенных центров мембраны образовавшимися частицами металла.

Таблица 1. Равновесные концентрации ионов меди (II) и водорода в растворе и мембране МК-40

$\varepsilon_{Cu^0}$ , МГ-ЭКВ/СМ <sup>3</sup>	$c_0$ , М	$c_{Cu^{2+}}$ , М	$\Delta c_{Cu^{2+}}$ , М	$c_{H^+}$ , М	$\bar{c}_{Cu^{2+}}$ , ММОЛЬ/СМ <sup>3</sup>
0	0.0011	$0.0001 \pm 0.0000$	0.0012	0.002	0.202
	0.0016	$0.0001 \pm 0.0000$	0.0015	—	0.260
	0.0054	$0.0009 \pm 0.0001$	0.0045	0.009	1.125
	0.0108	$0.0067 \pm 0.0005$	0.0041	—	0.745
	0.0141	$0.0071 \pm 0.0003$	0.0070	0.015	1.039
	0.0174	$0.0078 \pm 0.0005$	0.0096	—	1.646
1.6	0.0012	$0.0002 \pm 0.0000$	0.0010	0.002	0.200
	0.0016	$0.0004 \pm 0.0001$	0.0012	0.002	0.206
	0.0110	$0.0080 \pm 0.0005$	0.0030	0.006	0.519
	0.0172	$0.0085 \pm 0.0002$	0.0086	0.020	1.431
9.6	0.0013	$0.0001 \pm 0.0000$	0.0012	0.003	0.223
	0.0054	$0.0011 \pm 0.0001$	0.0043	0.009	1.075
	0.0108	$0.0066 \pm 0.0002$	0.0040	0.008	0.630
	0.1163	$0.1080 \pm 0.0004$	0.0080	0.018	1.245

Обозначения:  $\varepsilon_{Cu^0}$  - содержание нульвалентной меди в мембране,  $c_0$  - исходная концентрация ионов меди (II) в растворе,  $c_{Cu^{2+}}$  - равновесная концентрация ионов меди в растворе,  $\Delta c_{Cu^{2+}}$  - убыль ионов меди в растворе вследствие ионного обмена,

$c_{H^+}$  - равновесная концентрация ионов водорода,  $\bar{c}_{Cu^{2+}}$  - концентрация противоионов меди.

При повторном осаждении меди потенциалы модифицированной медью и немодифицированной мембраны еще более различаются (рис.7). Однако после третьего цикла осаждения меди мембранный потенциал вновь возрастает по абсолютной величине и приближается к потенциалу мембраны без меди. При этом, как следует из рис.3, материал становится электропроводящим. Можно полагать, что причиной роста потенциала является перекристаллизация мелких частиц меди в более крупные [26]. В ходе этого процесса из-за растворения мелких частиц меди уменьшается число заблокированных ионогенных центров матрицы.

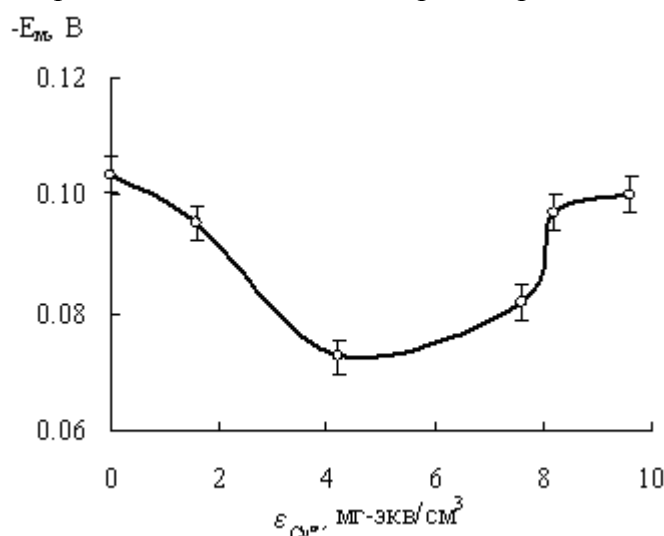


Рис.7. Зависимость мембранного потенциала от содержания меди  $\varepsilon_{Cu^{2+}}$  в МК-40. Раствор 0.001 М сульфата меди (II)

## Заключение

Химическим осаждением меди в сульфокатионообменную мембрану МК-40 синтезированы композиты металл-ионообменник. Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии на поверхности мембраны частицы металла находятся в нанодисперсном состоянии. В ходе синтеза частицы металла осаждаются вблизи ионогенных центров мембраны и частично экранируют их, ограничивая тем самым ионный обмен с раствором. Вследствие этого уменьшается величина концентрационной составляющей потенциала Доннана для модифицированной медью мембраны. При содержании меди в композите 8.2 мг-экв/см<sup>3</sup> наблюдается перколяционное изменение электронной проводимости. Эффект перколяции электронной проводимости обусловлен объединением частиц металла в проводящую сетку, что придает ионопроводящей мембране электронпроводящие свойства. Достижение порога перколяции электронной проводимости сопровождается увеличением величины концентрационной составляющей потенциала Доннана. Причиной этого, по-видимому, является перекристаллизация меди, в ходе которой за счет растворения мелких частиц меди ионогенные центры матрицы освобождаются.



*Работа выполнена при финансировании Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-03-00194).*

### Список литературы

1. Терещенко Г.Ф., Орехова Н.В., Ермилова М.М. Металлсодержащие мембранные реакторы // Мембраны. 2007. № 1 (33). С. 4-20.
2. Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р., Стенина И.А., Смолка Р.В., Тимофеев С.В. Протон-электронная проводимость и структура композитных мембран МФ-4СК, модифицированных полианилином или платиной // Мембраны. 2006. № 4(32). С. 48-55.
3. Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А. Синтез ультрадисперсных переходных металлов в иммобилизованных микрореакторах // Журн. структурной химии. 2004. Т.45. С.178-180.
4. Подловченко Б.И., Андреев В.Н. Электрокатализ на модифицированных полимерами электродах // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 950-965.
5. Сакаи Тэцуо, Такэнака Кэйясу, Торигаи Эйти. Ионообменные металлсодержащие мембраны. Патент 60-135434, Япония. Когё Гидзюцу Инте Заявл. 23.12.83, Оpubл. 18.07.85.
6. Кулапин А.И., Михайлова А.М., Матерова Е.А. Селективные твердоконтактные электроды для определения ионогенных поверхностно-активных веществ // Электрохимия. 1998. Т.34. С. 421-426.
7. Wang Q., Yu H., Zhong L., Liu J., Sun J., Shen J. Incorporation of Silver Ions into Ultrathin Titanium Phosphate Films: In Situ Reduction to Prepare Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Activity // Chem. Mater. 2006. 18 (7). P. 1988-1994.
8. Пименов А.В., Митилинеос А.Г., Шмидт Дж. Л. Способ обеззараживания питьевой воды (варианты) // Пат. 2172720 РФ. МПК<sup>7</sup> C02F1/50, C02F103:04. ООО "Аквафор". Заявл. 19.04.2000 № 2000110095/12. Оpubл. 27.08.2001.
9. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. Нанокластеры металлов и полупроводников в полимерных матрицах: синтез, структура и физико-химические свойства // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 264-276.
10. Багратишвили Г.Д., Баджадзе Ж.И., Деметрашвили Д.Е. Электропроводность серебряных ионообменных форм цеолитов типа X и систем серебро/цеолит // Кинетика и катализ. 1975. Т. 12. С. 1341-1344.
11. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. 2-е изд, доп. 336 с.
12. Кравченко Т.А., Чайка М.Ю., Полянский Л.Н., Конев Д.В., Крысанов В.А. Электроосаждение меди в ионообменник // Электрохимия. 2006. Т.42. С. 725-733.
13. Чайка М. Ю., Кравченко Т. А., Конев Д. В., Крысанов В. А., Агапов Б. Л. Эффекты перколяции при электроосаждении меди в ионообменнике // Электрохимия. 2008. Т. 82, № 7. В печати.
14. Белякова Л.Д., Коломиец Л.Н., Ларионов О.Г., Буланова А.В., Мякишева Е.А., Ревина А.А. Исследование поверхностных свойств силикагеля, модифицированного наночастицами серебра, методом газовой хроматографии // Сорбц. и хроматографич. проц. 2007. Т.7. С. 98-105.
15. Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Крысанов В.А. Особенности обмена  $H^+$ - $Cu^{2+}$  на электрокатионообменнике с ультрадисперсной медью // Журн. физ. химии. 2002. Т.76. С. 1812-1817.

16. Золотухина Е.В., Кравченко Т.А. Равновесие обмена  $H^+$ - $Cu^{2+}$  на макро- и микропористых сульфокатионообменниках и  $Cu^0$ -электроноинообменниках на их основе // Сорбц. и хроматографич. проц. 2007. Т. 7. С. 499-507.
17. Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Крысанов В.А. Роль потенциала Доннана в формировании электродного потенциала металлсодержащих электроноинообменников // Журн. физ. химии. 2004. Т.78. С. 1512-1518.
18. Глазкова И.Н., Глухова Л.П. Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран / под. ред. Ласкорина Б.Н., Смирновой Н.М. М.: ЦНИИАтоминформ, 1981. 96 с.
19. Пак В.Н., Соломатина О.Ю., Буркат Т.М., Тихомирова И.Ю. Формирование структуры и электрическая проводимость наноразмерного оксида никеля в пористом стекле // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. С. 1-3.
20. Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Новикова Л.И. Способ определения доннановского потенциала // Пат. 2250456. РФ. МПК G 01 N 27-42. Заявл. 18.08.2003. № 2003125467/28, опублик. 20.04.2005. Бюл. № 11.
21. Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Конев Д.В., Пешков С.В. Кинетика химического осаждения ультрадисперсной меди в сульфокатионообменник // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1858-1863.
22. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
23. Высоцкий В. В., Ролдугин В. И. Механизмы проводимости и пробы металлонаполненных полимерных пленок. // Коллоидный журнал. 1991. Т. 61. С. 190-197.
24. Gräf Ch., Heim U., Schwitzgebel G. Potentiometrical investigations of nanocrystalline copper // Solid state ionic. 2000. V. 131. P. 165-169.
25. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. С.83. 856 с.
26. Золотухина Е.В., Полянский Л.Н., Пешков С.В., Кравченко Т.А., Крысанов В.А. Устойчивость ультрадисперсной меди в сульфокатионообменной матрице // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 525-530.

**The electron conductivity and the potential of the copper modified sulfocation-exchange membrane MC-40**

Zolotukhina E.V., Chayka M.Yu., Kravchenko T.A., Novikova V.V.,  
Bulavina E.V., Vdovina S.N.  
Voronezh State University

The composite of copper-ion-exchange membrane MC-40 was produced by the repeating chemical deposition of copper into ion-exchange matrix. The jump of electron conductivity of this material was found. It was shown that the value of membrane potential of composite (special measured as a concentration component of Donnan's potential at the only one composite/solution interface) is bigger than potential of membrane without metal. When the jump of electron conductivity was realized the membrane potential of composite was increased to the potential of ion-exchange matrix MC-40.

*Ключевые слова: модифицированная мембрана, нанокристаллическая медь, порог перколяции электронной проводимости, мембранный потенциал, потенциал Доннана*