

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
Высшего профессионального образования
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи



КНЯГИНИЧЕВА ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
СОПОЛИМЕРАМИ ДИМЕТИЛДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С
АКРИЛОВОЙ ИЛИ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

02.00.05 – электрохимия (химические науки)

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Письменская Н.Д.**

Краснодар 2015 г.

Содержание

Введение	8
1 Аналитический обзор	14
1.1 Структура, химическое строение и способы получения ионообменных мембран	14
1.2 Области применения ионообменных мембран.....	27
1.3 Основные механизмы сверхпредельного массопереноса	29
1.3.1 Сопряженная конвекция раствора.....	30
1.3.2 Генерация H^+ и OH^- ионов.....	34
1.4 Методы модифицирования ионообменных мембран	35
1.4.1 Увеличение избирательной селективности мембран	35
1.4.2 Снижение диффузионной и осмотической проницаемости мембран.....	38
1.4.3 Увеличение протонной проводимости и повышение термической устойчивости мембран.....	38
1.4.4 Формирование поверхности мембран, способствующей развитию интенсивной электроконвекции	39
1.5 Полимеры и сополимеры с четвертичными аммониевыми группами	43
1.5.1 Полимеры и сополимеры на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида.....	44
1.5.2 Структура полидиметилдиаллиламмония хлорида	46
1.5.3 Кинетика полимеризации N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида.....	46
1.5.4 Способы получения полимеров N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида.....	47
1.5.5 Применение сополимеров на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида.....	50
2 Объекты и методы исследований.....	54
2.1 Исследуемые мембраны и их кондиционирование.....	54

2.2	Изучение характеристик поверхности мембран	55
2.2.1	Визуализация морфологии поверхности	55
2.2.2	Определение доли проводящей поверхности набухших гетерогенных мембран.....	57
2.2.3	Оценка степени гидрофобности поверхности.....	59
2.3	Равновесные характеристики мембран	59
2.3.1	Определение обменной емкости.....	59
2.3.2	Определение удельной электропроводности мембран	61
2.4	Методики получения электрохимических и массообменных характеристик мембран	62
2.4.1	Экспериментальная установка.....	62
2.4.2	Вольтамперометрия	66
2.4.3	Хронопотенциометрия	70
2.4.4	Электрохимическая импедансная спектроскопия	75
2.4.5	Массообменные характеристики ионообменных мембран	80
3	Влияние степени гетерогенности поверхности на электрохимические характеристики мембран	83
3.1	Морфология и рельеф поверхности анионообменных мембран	83
3.2	Электрохимические характеристики анионообменных мембран, отличающихся морфологией и микрорельефом поверхности	99
3.2.1	Гомогенная мембрана АМХ.....	100
3.2.2	Гетерогенные мембраны.....	117
4	Синтез модификаторов и модифицирование мембран	130
4.1	Подбор условий получения сополимера.....	130
4.1.1	Полимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида....	131
4.1.2	Сополимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида с акриловой кислотой	131
4.1.3	Сополимеризация диметилдиаллиламмония хлорида с малеиновой кислотой.....	132

4.1.4	Очистка сополимеров	133
4.1.5.	Определение концентрации карбоксильных групп в полученном сополимере ДМДААХ/МК методом потенциометрического титрования...	134
4.2	Методика модифицирования мембран сополимерами ДМДААХ/АК ДМДААХ/МК.....	136
5	Влияние интенсивности генерации H^+/OH^- ионов на спектры электрохимического импеданса исследованных мембран	143
5.1	Эволюция спектров электрохимического импеданса с увеличением плотности тока.....	145
5.2	Модель импеданса монополярной мембраны	148
5.3	Влияние плотности тока на эффективную константу химической реакции и эффективное сопротивление реакционной зоны	154
5.4	Эволюция электрохимических характеристик анионообменной мембраны в процессе ее эксплуатации в сверхпредельных токовых режимах	156
6	Характеристики анионообменных мембран до и после модифицирования бифункциональными полиэлектролитами	162
6.1	Гомогенные анионообменные мембраны	162
6.2	Гетерогенные анионообменные мембраны	170
6.2.1	Характеристики поверхности	170
6.2.2	Электропроводность.	173
6.2.3	Электрохимические и массообменные характеристики	175
	<i>ВЫВОДЫ</i>	184
	Список использованной литературы.....	186

Список сокращений и обозначений

φ	- электрический потенциал, В;
t	- время, с;
F	- число Фарадея, 96490 А с/моль;
h	- межмембранное расстояние, м;
S_w	- площадь поверхности набухшей мембраны
S_d	- площадь поверхности сухой мембраны
Θ_d	- доля поверхности сухой мембраны, занятая инертным материалом
Q	- полная обменная емкость мембраны по OH^- ионам, ммоль/г
i	- плотность тока, мА/см ²
i_{lim}^{theor}	- предельная плотность тока, предельная плотность тока, рассчитанная по уравнению Левека мА/см ²
i_{lim}^{exp}	- предельная плотность тока, найденная путем графической обработки вольтамперных характеристик мА/см ²
C	- концентрация электролита, моль/дм ³
Δ	- оператор Лапласа
d_c	- эффективный диаметр единичного проводящего участка поверхности мембраны
L_{min}	- минимальная эффективная длина элементарного гетерогенного участка на поверхности мембраны
L_{max}	максимальная эффективная длина элементарного гетерогенного участка на поверхности мембраны
L_h	- характерный линейный размер повторяющегося элементарного звена гетерогенности;

θ	- угол смачивания поверхности набухшей мембраны, градус
R	- фактор шероховатости
τ_{Sand}	- переходное время, рассчитанное по уравнению Санда, с
C_{DL}	- емкость двойного электрического слоя, Ф/м ² ;
L_D	- толщина двойного электрического слоя, нм;
ϵ_0	- абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, $8,854 \cdot 10^{-12}$, Ф/м;
ϵ	- относительная диэлектрическая проницаемость (безразмерная);
V	- средняя линейная скорость протока раствора, м/с;
ω	- угловая частота, Гц;
Z	- импеданс, Ом;
R_G	- сопротивление импеданса Геришера
A	-анионообменная мембрана
K	- катионообменная мембрана

Индексы

Нижние

<i>lim</i>	- предельное значение
<i>M1</i>	- модификатор ДМДААХ/МК
<i>M2</i>	- модификатор ДМДААХ/АК
<i>M3</i>	- модификатор ДМДААХ/НАК
<i>tot</i>	- суммарный
<i>us</i>	- проработанная под током мембрана

Верхние

<i>exp</i>	- экспериментальное значение
<i>theor</i>	- теоретическое значение

Сокращения

ВАХ	- вольтамперная характеристика
ХП	- хронопотенциограмма
СЭИ	- спектры электрохимического импеданса
ДМДААХ	- диметилдиаллиламмония хлорида
пДМДААХ	- полидиметилдиаллиламмония хлорид
МК	- малеиновая кислота
АК	- акриловая кислота
НАК	- нитрил акриловой кислоты (акрилонитрил)
ДМДААХ/МК	- сополимер диметилдиаллиламмоний хлорида с акриловой кислотой
ДМДААХ/АК	- сополимер диметилдиаллиламмоний хлорида с акриловой кислотой
ДМДААХ/НАК	- сополимер диметилдиаллиламмоний хлорида с акрилонитрилом
КК	- канал концентрирования
КО	- канал обессоливания
АОМ	- анионообменная мембрана
ПДК	- предельно допустимая концентрация мг/м ³
ИОМ	- ионообменная мембрана
ЭДИ	- электродеионизация
ЭЭД	- электро-электродиализ
ЭД	- электродиализ
ЭЭС	-эквивалентная электрическая схема

Введение

Актуальность темы. Электродиализные технологии доказали свою конкурентоспособность и всё шире применяются в процессах водоподготовки, переработки биомассы, пищевой и фармацевтической промышленности. Из теоретических работ и экспериментальных исследований следует, что массоперенос ионов соли может быть значительно увеличен при эксплуатации мембранных модулей в сверхпредельных токовых режимах. Основным приемом интенсификации массопереноса в этих режимах является стимулирование электроконвекции у поверхности катионо- и анионообменных мембран, образующих каналы обессоливания электродиализаторов. Из теоретических работ (I. Rubinstein, B. Zaltzman, J. Han, В.И. Заболоцкий, К.А. Лебедев, В.В. Никоненко, М.Х. Уртенев) следует, что электрическая и геометрическая неоднородности поверхности ионообменных мембран способствует росту тангенциальной составляющей электрической силы, что приводит к усилению электроконвекции. Экспериментальные исследования этого явления в основном осуществляются с использованием катионообменных мембран, которые имеют низкую каталитическую активность фиксированных групп к реакции диссоциации воды. Анионообменные мембраны являются менее удобным объектом для стимулирования электроконвекции. Эти мембраны во многих случаях изначально содержат вторичные и третичные аминогруппы или эти группы появляются на поверхности мембран в процессе их эксплуатации. Известно, что интенсивная генерация ионов H^+/OH^- на этих группах приводит к подавлению электроконвекции, потому что в отличие от ионов соли перенос H^+/OH^- ионов не сопряжен с переносом объема воды.

В работах Е.И. Беловой, В.И. Васильевой, В.И. Заболоцкого, В.В. Никоненко, G. Pourcelly показано, что обработка анионообменных мембран

бифункциональным модификатором на основе сополимера диметилдиаллиламмоний хлорида (ДМДААХ) и акрилонитрила (НАК) приводит к замене вторичных и третичных аминогрупп на поверхности мембран на четвертичные аммониевые основания, в значительной мере ослабляет генерацию H^+/OH^- ионов и увеличивает вклад электроконвекции в сверхпределный массоперенос. Однако использованный модификатор растворяется только в органических растворителях. Более того, один из компонентов этого модификатора (НАК) является достаточно токсичным. Поэтому использование такого модификатора входит в противоречие с принципами «зеленых технологий», к которым, безусловно, относятся мембранные методы очистки и разделения веществ. Практически не исследованным является характер взаимодействия электроконвекции и генерации ионов H^+/OH^- на начальных стадиях развития концентрационной поляризации в нестационарных процессах, протекающих, например, в хронопотенциометрических исследованиях. Получение этих знаний позволит более надежно управлять развитием электроконвекции у поверхности анионообменных мембран и откроет дополнительные возможности для их совершенствования.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой, оказанной работе РФФИ, гранты №№ 11-08-96511р_ц, 12-08-31535мол_а, 12-08-00188_а, 13-08-96507_а, а также ФЦП, контракт № 02.740.11.0861 и 7-й рамочной программой Евросоюза «CoTraPhen» PIRSES-GA-2010-269135.

Целью работы является изучение влияния нетоксичных бифункциональных модификаторов на генерацию ионов H^+/OH^- и на развитие сверхпределного переноса у электрически и геометрически неоднородной поверхности анионообменных мембран при токах, близких к предельному и превышающих его.

Задачи исследования:

- синтезировать малотоксичный модификатор поверхности анионообменных мембран, способный ослабить генерацию H^+/OH^- ионов в сверхпредельных токовых режимах;

- определить возможности использования импедансной электрохимической спектроскопии для контроля интенсивности генерации ионов H^+/OH^- на поверхности анионообменных мембран; оценить стабильность электрохимических характеристик модифицированных мембран;

- изучить сопряжение явлений генерации ионов H^+/OH^- и электроконвекции в нестационарных процессах у поверхности электрически и геометрически неоднородных анионообменных мембран.

Научная новизна. Впервые для модифицирования анионообменных мембран применены малотоксичные, растворимые в воде модификаторы, являющиеся сополимером полидиметилдиаллилсаммоний хлорида (ДМДААХ) и акриловой (АК) или малеиновой (МК) кислот. Использование этих модификаторов приводит к ослаблению генерации ионов H^+/OH^- и усилению электроконвекции в той же мере, что и в случае использования более токсичного ДМДААХ/НАК в органических растворителях.

Впервые при токах, близких к предельному и превышающих его, на начальных участках хронопотенциограмм (ХП) обнаружены локальные максимумы скачка потенциала. Их значения (30-60 мВ) намного меньше тех, при которых, согласно современным представлениям, можно ожидать появления нестабильных электроконвективных вихрей. Доказано, что обнаруженное явление обусловлено ранним развитием электроконвекции у электрически и геометрически неоднородных поверхностей.

Впервые установлена взаимосвязь между снижением скачка потенциала после прохождения им локального максимума на ХП с параметрами проводящих и непроводящих участков поверхности мембран, а

также высотой неровностей проводящего профиля. Обнаружено, что подавление генерации ионов H^+/OH^- усиливает эффект снижения скачка потенциала.

Практическая значимость. Предложен высокочувствительный способ электрохимического контроля генерации монополярными мембранами ионов H^+/OH^- , который основан на анализе среднечастотных (1000 – 10000 Гц) спектров электрохимического импеданса, полученных в условиях протекания электрического тока.

Подобраны условия синтеза и способ безопасного для окружающей среды модифицирования гомогенных и гетерогенных анионообменных мембран, который позволяет закрепить на их поверхности бидентатно связанные с алкильным радикалом четвертичные аммониевые группы. Показано, что такая модификация замедляет процессы электрохимической деградации анионообменных мембран по сравнению с серийно выпускаемыми мембранами: модифицированные мембраны стабильны в течение не менее 40 часов непрерывной эксплуатации в интенсивных токовых режимах.

Установлено, что обработка разработанными модификаторами мембраны МА-41П приводит к наибольшему развитию электроконвекции вследствие ослабления генерации H^+/OH^- ионов на криволинейной проводящей поверхности этой мембраны.

Результаты исследований используются при чтении лекций и выполнении лабораторных работ по дисциплине «Мембранные технологии в решении экологических проблем», направление подготовки 04.04.01, магистерская программа «Электрохимия».

Основные положения, представляемые к защите:

1. Методика получения малотоксичного модификатора и модифицирования им гомогенных и гетерогенных анионообменных мембран.

2 Способ контроля генерации H^+/OH^- ионов у поверхности монополярных мембран с использованием импедансной электрохимической спектроскопии.

3. Результаты экспериментальных исследований транспортных и электрохимических характеристик одиннадцати серийно выпускаемых и модифицированных мембран с учетом эволюции их свойств при эксплуатации в интенсивных токовых режимах.

4. Экспериментальное подтверждение особого механизма развития сверхпредельного массопереноса при небольших временах с момента включения электрического тока, а также влияния на эти механизмы электрической неоднородности поверхности анионообменных мембран и каталитической активности фиксированных групп по отношению к реакции диссоциации воды.

Личный вклад соискателя. Весь объем экспериментальных работ (разработка методики синтеза, очистки сополимера, получение поверхностно модифицированных анионообменных мембран, исследование их электрохимических и транспортных характеристик) выполнен лично соискателем. Обсуждение результатов экспериментов и их интерпретация проведены совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы представлены и обсуждены на международных конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Krasnodar, Russia, 2011, 2013 - 2015), MELPRO (Прага, Чешская Республика, 2014), VIFD 2015 (Париж, Франция), Euromembrane 2015 (Аахен, Германия), всероссийской конференции с международным участием «Мембраны 2013» (Владимир 2013) и XIV всероссийской конференции «Иониты-2014» (Воронеж, 2014).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 14 работах, в том числе в 3 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. профессору В.В. Никоненко за постоянное внимание к настоящей работе, а также к.х.н. В.В. Коншину за помощь в проведении органических синтезов и к.х.н. А.Э. Козмай, к.х.н. С.С. Мельникову за полезные дискуссии при обсуждении результатов импедансной спектроскопии.

1 Аналитический обзор

1.1 Структура, химическое строение и способы получения ионообменных мембран

Структура ионообменных мембран во многом определяет их функциональные свойства. Именно поэтому существует большое количество работ по исследованию структуры мембран прямыми оптическими методами (электронная микроскопия, рентгеновское малоугловое рассеяние, ядерно-магнитный резонанс и др.) [1]. Косвенные методы также позволяют получить важную информацию о структуре мембран. Это измерение удельной электропроводности, необменной сорбции электролита от его концентрации во внешнем растворе с последующим анализом полученных зависимостей [1, 2, 3]. Эти исследования показывают, что мембраны являются структурно неоднородными. Данная особенность формируется у некоторых мембран во время их изготовления (гетерогенные мембраны, макропористые иониты, грануляты), а у других возникает самопроизвольно (изопористые, гелевые мембраны) [1]. Доказано, что неоднородность (гетерогенность) мембран в значительной мере влияет на их транспортные характеристики [1, 4].

В ходе синтеза ионитов в них формируется «островная структура» [1] с множеством разнообразных по природе и по размерам дефектов, придающих полимерной матрице характер гетерогенности с различными уровнями проявления: от нанонеоднородностей (отдельные молекулы) до макронеоднородностей (макропоры, агломераты частиц с различной степенью сшивки размерами 100 и более нанометров) [1,5].

Наличие в ионообменных материалах полярных (фиксированных, ионогенных) групп и неполярных (алкильных, ароматических) полимерных

цепей способствует формированию таких неоднородностей. Одним из первых, кто предпринял попытку анализа влияния заряженных ионов на структуру иономера, был Eisenberg (1970 г) [6]. Он показал, что вследствие диполь–дипольного взаимодействия ионные пары (которые состоят из ионогенной группы и противоиона) объединяются в более крупные образования – мультиплеты, затем в ещё более крупные структуры – кластеры. Процесс формирования кластеров напрямую зависит от ряда факторов: пластичности и степень сшивки полимерных цепей, типа взаимодействия полимерных цепей друг с другом, концентрации фиксированных групп. Мультиплеты не содержат полимерных включений, в то время как в кластерах при определенных условиях (большая концентрация ионогенных групп, наличие водородных связей между цепями полимера и ионогенными группами) могут быть полимерные цепи. При таких условиях кластер достигает линейных размеров до 40 нм. Таким образом, его можно считать самостоятельной фазой с относительно равномерным распределением ионогенных групп.

При взаимодействии с водным раствором в ионообменном материале осуществляется дальнейшая перестройка: гидрофильная фаза приобретает гелеобразную структуру. Наряду с этим имеет место увеличение размеров кластеров и, как следствие, уменьшение расстояния между соседними кластерами. После достижения кластером размера, сравнимого с толщиной двойного электрического слоя, внутри него появляется область с нейтральным, уравновешенным с фазой мембраны, раствором. Дальнейшая гидратация напрямую связана с образованием каналов между кластерами и формированием системы микропор, объединяющей соседние кластеры (рисунок 1.1). При этом происходит набухание ионита, увеличивается подвижность полимерных цепей. В совокупности с образованием многочисленных водородных связей это приводит к дополнительному агрегированию ионов. В результате чего появляется возможность

дополнительной деформации сегментов полимерных цепей и более полного разделения фаз в ионите. [1, 6, 7].

В настоящее время можно условно выделить 3 типа ионообменных мембран. К первому типу относятся гелевые мембраны: при набухании гидрофильная фаза сильно гидратируется и приобретает гелеобразную структуру.

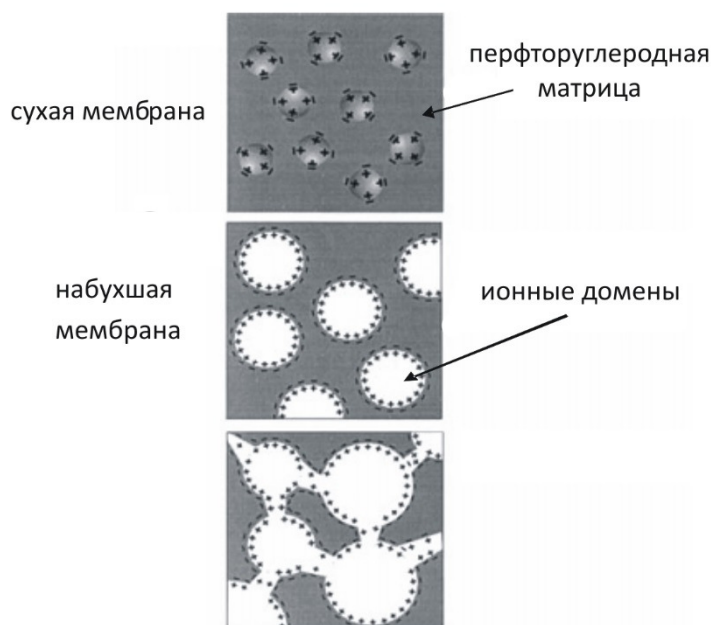


Рисунок 1.1— Схематическое представление гидратации мембраны [8]

Мембраны второго типа отличаются жёстким каркасом (высокой степенью поперечной сшивки полимерной матрицы) и низкой концентрацией ионогенных групп. В этом случае энергетически более выгодным является процесс образования мультиплетов, которые равномерно распределены в объеме ионообменного материала и играют роль дополнительных сшивающих агентов. К этому типу материалов относятся гетерогенные мембраны, изготовленные из сильно сшитых ионитов.

Мембраны третьего типа характеризуются высокой эластичностью и гидрофобностью матрицы, а также сравнительно низкой средней

концентрацией ионогенных групп. Здесь можно отметить перфторуглеродистые мембраны типа Nafion, МФ-4СК. Радиус кластера этих материалов равен 1.5-2 нм [9, 10]. Расстояние между кластерами составляет 3.5-5.5 нм.

Каждый тип мембран имеет свои особенности гидратации и обусловленной ею перестройки структуры ионита. Гидратированный кластер приобретает вид обратной мицеллы, представленный на рисунке 1.2.

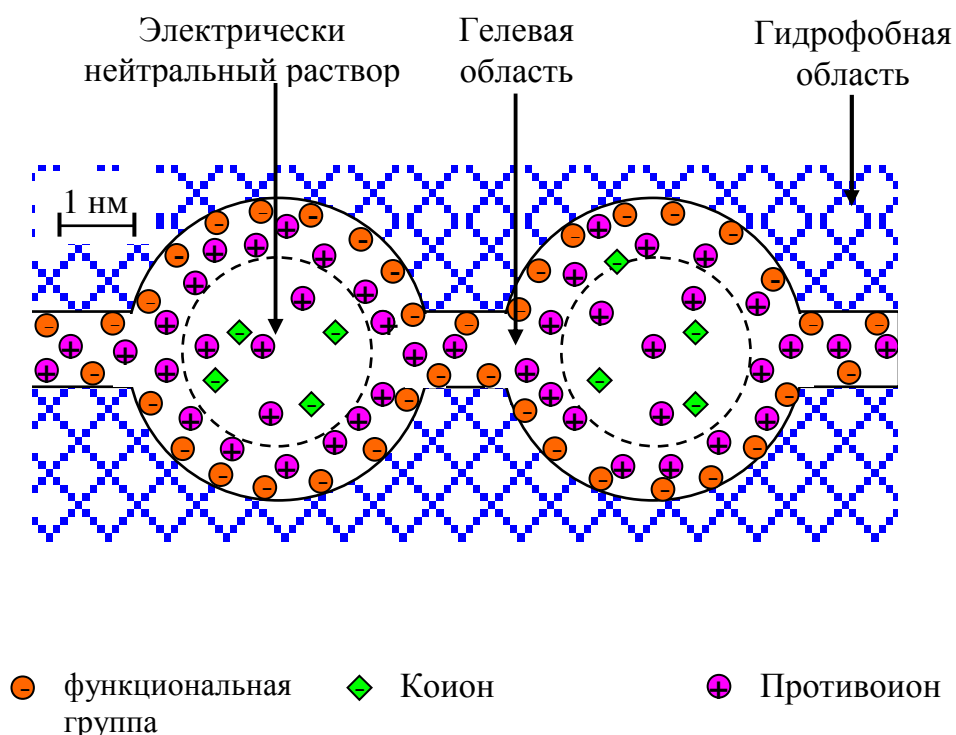


Рисунок 1.2 — Структура мембраны Nafion в набухшем состоянии, согласно кластерно-канальной модели Гирке [10]

Радиус пор в набухших ионообменных материалах, как правило, составляет 2-100 нм. В макропористых материалах он может достигать несколько десятков микрон. Гетерогенные мембраны характеризуются значительно большей долей крупных пор. Они, в основном, локализируются в местах контакта гранул ионита и инертного связующего (полиэтилена).

Исследования последних лет показывают [11], что эффективный диаметр этих пор достигает микрометрового масштаба и увеличивается в процессе эксплуатации мембран вследствие частичной деструкции полиэтилена.

Традиционно, ионообменные мембраны (ИОМ) подразделяются на катионообменные (КОМ) и анионообменные (АОМ) в зависимости от типа, связанных с матрицей мембраны функциональных групп. Катионообменные мембраны содержат отрицательно заряженные группы, такие, как, $-COO^-$, $-SO_3^{2-}$, $-PO_4^{2-}$, $-HPO_3^{2-}$, $-C_6H_4O^-$, которые обеспечивают перенос катионов, но исключают перенос анионов. Анионообменные мембраны содержат положительно заряженные группы, такие, как $-NH_3^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_2H^+$, $-NR_3^+$, $-PR_3^+$, $-SR_2^+$ и т. д., которые обеспечивают перенос анионов, но исключают перенос катионов [12].

Наиболее желаемыми свойствами, необходимыми для эффективных ионообменных мембран являются [13]:

- 1) высокая селективность: ионообменные мембраны должны обладать высокой проницаемостью по отношению к противоионам, но быть непроницаемыми для ко-ионов;
- 2) низкое электрическое сопротивление: ионообменные мембраны должны иметь низкое электрическое сопротивление и, следовательно, демонстрировать небольшой скачок потенциала при их использовании в электромембранных процессах;
- 3) хорошая механическая стабильность: мембрана должна быть механически прочной, иметь низкую набухаемость и незначительное изменение линейных размеров при переходе от разбавленных к концентрированным растворам электролитов;
- 4) высокая химическая стойкость: мембрана должна быть стабильной в широком диапазоне pH (от 0 до 14) и в присутствии окислителей.

Большинство коммерческих ионообменных мембран можно разделить на две основные категории, в зависимости от их структуры и процедуры подготовки. Это гомогенные и гетерогенные мембраны. По классификации Molau [14], в зависимости от степени неоднородности ионообменные мембраны можно разделить на следующие типы:

- а) однородные ионообменные мембраны;
- б) интерполимерные мембраны;
- в) микрогетерогенные привитые и блок-сополимерные мембраны;
- г) ионообменные мембраны со структурой «змея в клетке»;
- е) гетерогенные ионообменные мембраны.

Все промежуточные формы рассматриваются с точки зрения химии высокомолекулярных соединений как композиции полимеров. Вследствие полимер / полимер несовместимости, с одной стороны, имеет место разделение фаз различных полимеров, а с другой стороны, возникают специфические агрегации гидрофильных и гидрофобных составляющих этих полимеров.

Возможна также классификация морфологии мембран в зависимости от типа и размера микро-фазы. Если мембрана является прозрачной, то это свидетельствует о том, что неоднородности, если они есть, меньше, чем длина волны видимого света (400 нм). Поэтому эти мембраны называют интерполимерными или микрогетерогенными.

Для изготовления *гомогенных ионообменных мембран* используют различные подходы для введения функциональных групп. Эти подходы, в зависимости от исходного материала, можно разделить на три категории [12, 15].

1. Исходными являются мономеры, причём, по крайней мере, один из них должен содержать фрагмент, который является или может стать анионо- или катионообменной группой. Мембрану формируют методами полимеризации или поликонденсации.

2. Исходной является плёнка полимера, которая может быть модифицирована с внедрением в неё ионогенных групп непосредственно путем прививки функционального мономера или косвенно путем прививки нефункционального мономера с последующей реакцией функционализации.

3. Исходным является полимер или смесь полимеров, в которые вводят функциональные группы (например, полисульфон), затем осуществляют растворение полученного ионообменного материала и отливают из этого раствора плёнки требуемой толщины.

Следует отметить, что, по сравнению с катионообменными мембранами, изготовление анионообменных мембран является более сложным и дорогостоящим процессом, так как при хлорметилировании используют хлорметил метиловый эфир, который является канцерогеном и вреден для здоровья [16].

Полимеризация или поликонденсация мономеров. Известно, что мономеры, используемые для приготовления мембран путем полимеризации или поликонденсации, по крайней мере, один из них, должны содержать катионные или анионные фрагменты. Для мембран поликонденсационного типа, в качестве сшивающего агента используют формальдегид, чтобы при использовании подходящих мономерных/полимерных материалов, наделенных ионообменными свойствами, сделать мембраны нерастворимыми в воде. Первая такая мембрана, была получена из фенолсульфоновой кислоты [17]. Анионообменные мембраны были изготовлены поликонденсацией *m*-фенилендиамин или соединений алифатических диаминов, таких как полиэтилендиамин или дицианодиамин с формальдегидом [18]. В результате мембраны обладали хорошими электрохимическими свойствами, но слабым сопротивлением механическому разрыву.

Если мембраны получают из мономеров стирола и дивинилбензола наиболее часто используют нейтральные исходные полимеры, из которых

сильноосновные АОМ обычно готовят в две стадии: хлорметилированием и кватернизационным метилированием [12, 17]. Анионообменные мембраны на основе стирол-дивинилбензольной матрицы хорошо известны благодаря их широкому применению в электродиализе [19, 20].

Авторами [21, 22] предложен ещё один путь получения АОМ из технического полимера поли (2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО) посредством бромирования или хлорацетилирования [23] вместо хлорметилирования с хлорметил метиловым эфиром. Свойства получаемой мембраны можно контролировать путём замещения бензольного или арильного радикала, а также в процессе аминирования-сшивки получаемого полимера [21, 22]. Основные реакции и химическая структура мембран из ПФО показаны на рисунке 1.3.

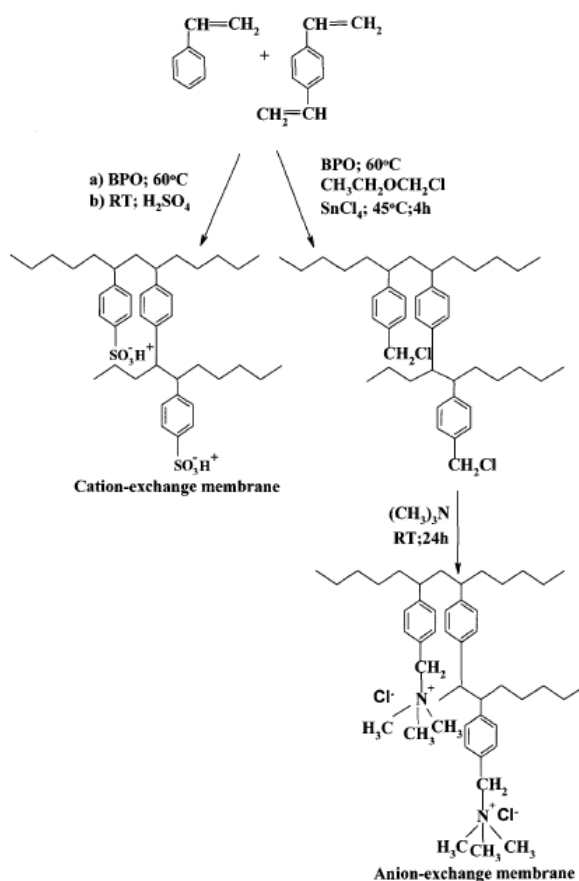


Рисунок 1.3 – Схема получения ионообменных мембран на основе сополимеризации стирола с дивинилбензолом [24]

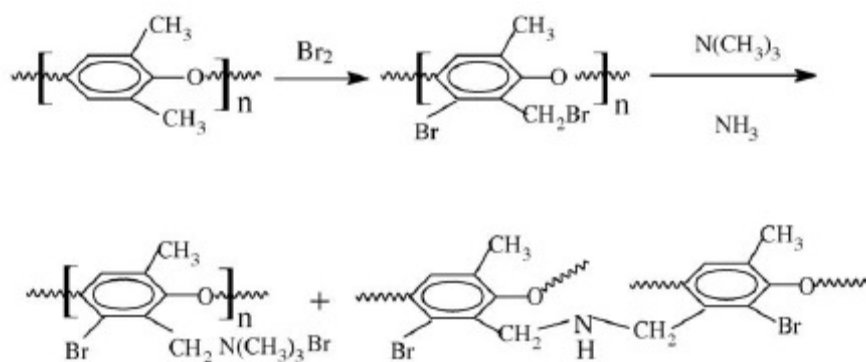


Рисунок 1.4 – Основные реакции и химическая структура анионообменной мембраны изготовленной из ПФО

В настоящее время этот тип мембран является наиболее распространённым. Однако в исследованиях последних лет появляется всё больше информации о том, что в процессе хранения и эксплуатации мембран четвертичные группы нередко трансформируются в третичные и вторичные амины (рисунок 1.5), которые характеризуются высокой каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды. В некоторых случаях имеет место полная деградация фиксированных групп мембран (рисунок 1.5.) с образованием алкена, амина и молекулы воды. Основной причиной такой деградации является взаимодействие гидроксил-ионов с водородом аммониевой группы. Гидроксил-ионы могут содержаться в перерабатываемом растворе или генерироваться на границе мембрана/раствор в сверхпредельных токовых режимах [25, 26].

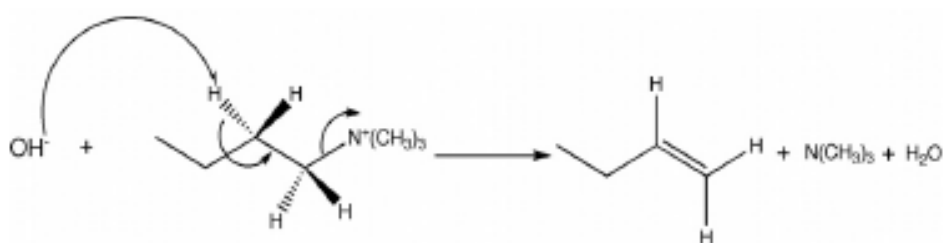


Рисунок 1.5 – Реакция отщепления четвертичных аммониевых групп в щелочной среде с образованием третичного амина (отщепление Гофмана)

[27]

Трансформация четвертичных аммониевых оснований в третичные и вторичные амины ведет к усилению генерации H^+/OH^- ионов при длительной эксплуатации мембран в сверхпредельных токовых режимах [25, 26]. Появление дополнительных переносчиков электрического заряда является причиной снижения выхода по току и усилению осадкообразования. Поэтому в настоящее время активно ведутся исследования, направленные на решение данной проблемы. Например, в работе [13] предложены новые гомогенные анионообменные мембраны, полученные полимеризацией 4-винилпиридина с параллельным сшиванием полимера эпихлоргидрином и анилином (рисунок 1.6). Реакция идёт при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии пероксида бензола как инициатора. Эти мембраны демонстрируют хорошие электрохимические и механические характеристики и могут быть использованы при электродиализе природных и сточных вод, содержащих амфолиты.

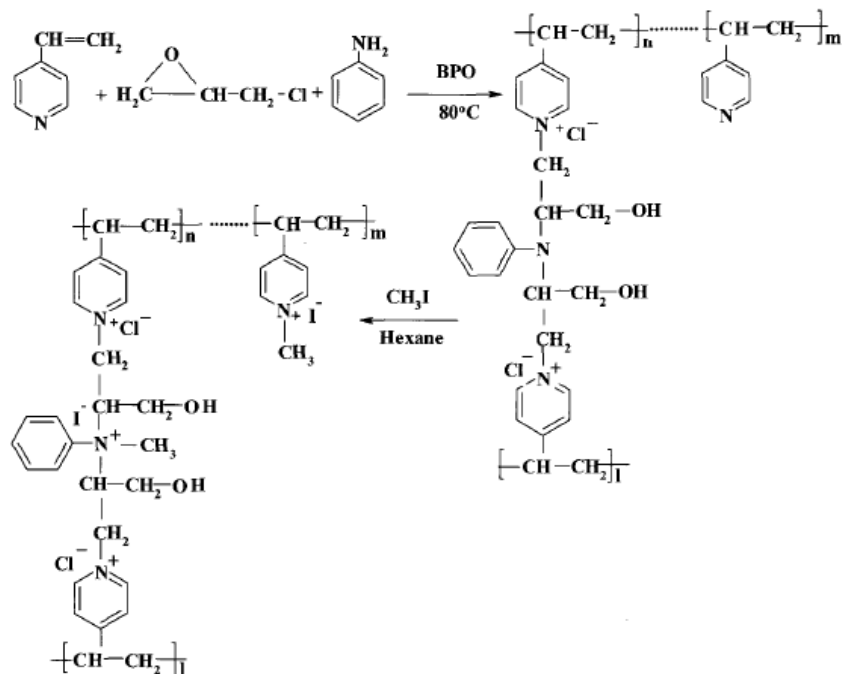


Рисунок 1.6 – Анионообменные мембраны на основе поли(4-винилпиридина)

[24]

Ряд авторов [28, 29] сообщает о создании ионообменных мембран на основе полисульфона, в полимерные сегменты которых легко ввести ионогенные группы. Этот тип мембран обладает более высокой химической стойкостью и представляется весьма перспективным.

Ионообменные мембраны, полученные методом золь-гелевой полимеризации. Kogure и соавторы [30], а также Ху и соавторы [31, 32] разработали несколько способов получения гибридных анионообменных мембран на основе золь-гелевой полимеризации кремнезёмов. Один из них заключается в золь-гелевом процессе функционализации триметоксисилила ПЭО-400 с последующим квартераминованием этил бромидом (рисунок 1.7). Низкая температура стеклования обеспечивает эластичность гибридных мембран.

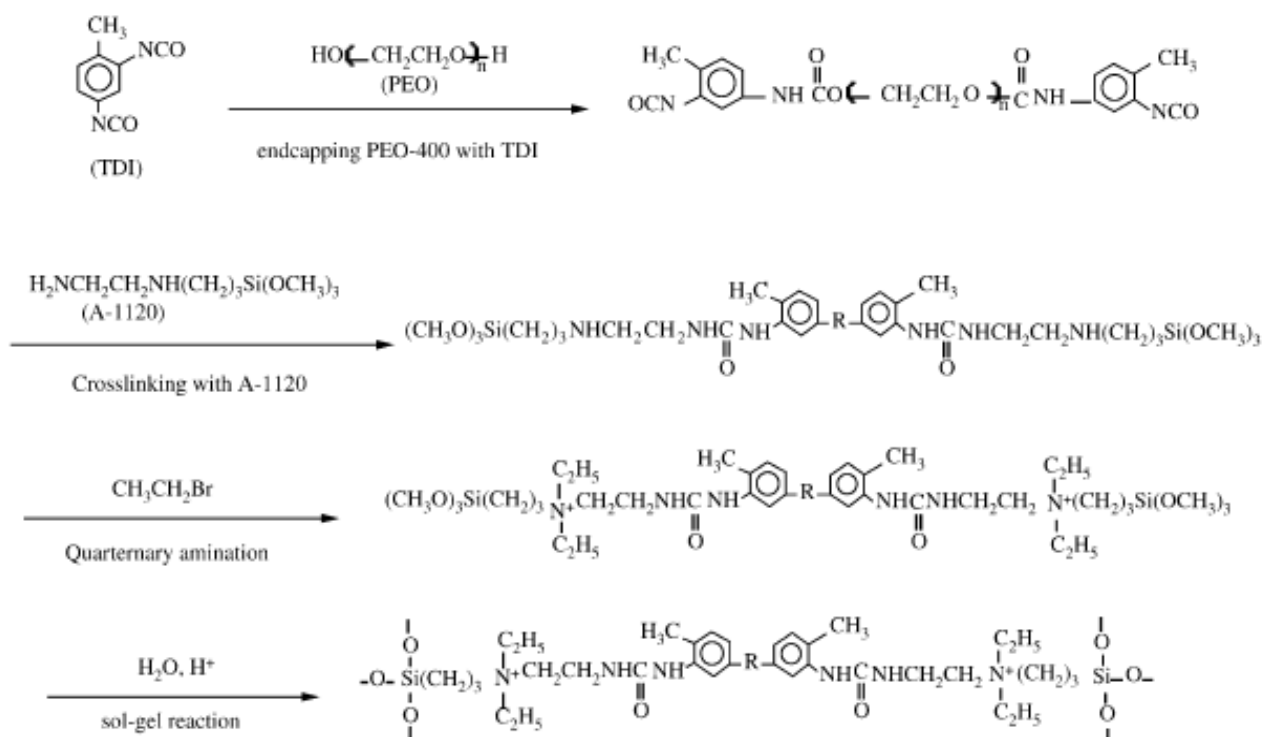


Рисунок 1.7 – Схема получения гибридной ПЭО-[Si(OCH₃)₃]₂ анионообменной мембраны: R= -NHCOO(CH₂CH₂O)_nCONH-

Органически-неорганическая композитная анионообменная мембрана на основе поливинилового спирта (ПВА) -SiO₂ была получена [33] путём

диспергирования в водной среде продукта золь-гелевой полимеризации и придания анионообменных свойств за счёт введения в полимерную матрицу заданного количества химически привитого 4-винилпиридина (4-ВП). Содержание неорганической составляющей в этой мембране строго задано, что обеспечивает ослабление набухаемости ПВА.

Интерполимерные ионообменные мембраны [13, 34], обладают отличным сочетанием как электрохимических, так и механических свойств. Такие мембраны серийно выпускаются фирмами RAI Research Corp., США а также CSMCRI, Индия (мембраны IPC и IPA). Для изготовления интерполимерных мембран в качестве связующего используют линейный полиэтилен. Для этого формируют органозоль с использованием подходящих органических растворителей и сольватируемых мономеров, таких как стирол-дивинилбензол. Эту смесь используют для проведения полимеризации мономеров под действием свободнорадикального механизма с образованием двух взаимопроникающих полимерных цепей линейного и сшитого полимера [13, 34]. Путём привитой сополимеризации можно также обеспечить дополнительную сшивку между фазами полиэтилена и полистирола.

Мембраны, полученные методом привитой сополимеризации. Для получения ИОМ из плёнок используют полимеры, которые нерастворимы в каких-либо растворителях. Это полимерные пленки углеводородного (ПЭ и ПП) или фторуглеродного происхождения (ПТФЭ, ПВДФ). Для изготовления анионообменных мембран на такие плёнки прививают виниловые мономеры (стирол) с последующим хлорметилированием-аминированием [35]. Альтернативным способом является привитая сополимеризация виниловых мономеров, таких как 4-винилпиридин, 2-винилпиридин и винилбензилхлорид на различные плёнки полимеров с использованием различных способов прививки, таких как обработка плазмой или облучение ионизирующими излучениями. Анионообменные функциональные группы

могут быть как сильно (четвертичные амины), так и слабоосновными (первичные, вторичные и четвертичные амины).

Например, методом прививки на плёнку полиэтилена с последующим сульфохлорированием и аминированием были сделаны ионообменные мембраны, которые имеют низкое электрическое сопротивление в сочетании с высокой селективностью и отличными механическими качествами. Схема получения этих мембран показана на рисунке 1.8.

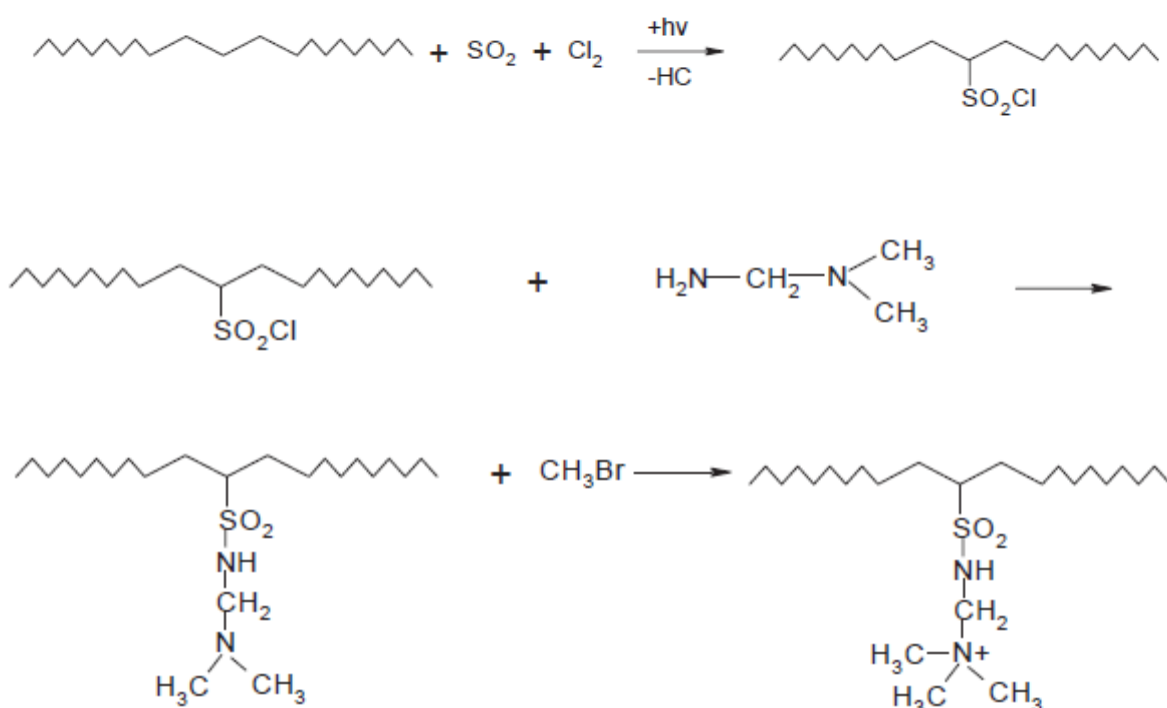


Рисунок 1.8 – Схематичное изображение изготовления анионообменных мембран с использованием привитой сополимеризации на полиэтилене [13]

Гетерогенные ионообменные мембраны. Как гомогенные, так и гетерогенные мембраны имеют свои преимущества и недостатки. Гомогенные мембраны, обладающие высокими электрохимическими характеристиками, имеют низкую механическую прочность. В то же время гетерогенные мембраны, напротив, обладают высокой механической

прочностью, но недостаточно хорошими электрохимическими характеристиками [36]. Однако, выбирая подходящее инертное связующее, можно сделать неармированные мембраны или, выбрав подходящие армирующие сетчатые материалы, можно добиться оптимальной комбинации электрохимических и механических свойств гетерогенных ионообменных мембран.

Гетерогенные ионообменные мембраны могут быть также изготовлены механическим введением ионообменных смол в листы резины, ПВХ, сополимеров акрилонитрила или каких-либо других матриц, полученных методами экструзии или прессования. Такие мембраны могут быть подготовлены [37]:

(а) календарированием ионообменных гранул в инертную пластиковую пленку

(б) сухой формовкой инертной полимерной плёнки и ионообменных гранул с их последующим дроблением и прессованием

(в) гранулы смолы могут быть диспергированы в плёнкообразующий раствор полимера, с последующим испарением растворителя и формированием ионообменных мембран [38].

Такие гетерогенные мембраны укрепляют химически стойкими армирующими тканями [39]. Наибольшее коммерческое распространение имеют мембраны типа (б). Их изготавливают фирмы MEGA, Чехия; ЗАО «ЩёкиноАзот», Россия; Fumitex, Германия.

1.2 Области применения ионообменных мембран

Традиционные процессы, базирующиеся на применении ионообменных мембран, включают электродиализ, диффузионный диализ и Доннановский диализ, которые используются сегодня в самых различных областях: от

опреснения воды, очистки сточных вод до получения химических реактивов и медицинских препаратов. Подробное описание этих приложений можно найти, например, в обзорах [12, 40].

Из этих обзоров и других литературных источников следует, что наряду с традиционными сферами (хлорный электролиз, обессоливание и концентрирование жидких сред, электромембранный синтез кислот и щелочей из их солей [41]) в последние годы появились новые приложения мембран [42]. Среди них: мембранные биореакторы [43], используемые для переработки биомассы и сточных вод; микробиологические топливные элементы [44], низкотемпературные топливные элементы [27] и устройства для обеспечения их водородом [45]; комбинированные (ионообменные мембраны + ультрафильтрационные мембраны) модули для очистки и разделения протеинов [46], получения электроэнергии при смешении солёных вод океанов и пресных рек (обратный электродиализ, обратный осмос) [47], электрокинетические насосы, хаотические миксеры, нанороботы на основе частиц Януса и другие устройства микрофлюидики [48], селективное извлечение отдельных компонентов из смешанных растворов [49], предельное концентрирование [50] в частности, концентрирование ретентата после обратного осмоса; бессточные ZLD технологии [51], в основе которых лежит комбинация баро- электромембранных и мембранно- сорбционных [49] процессов и др. Кроме того, электромембранные методы являются конкурентоспособными при тартратной стабилизации виноградного сока, а также повышения и снижения кислотности сока и вин [52 53, 54, 55]. Для этих целей используют электромембранные модули, состоящие из монополярных (катионо- и анионообменных мембран), а также монополярных и биполярных мембран [56]. Широкое применение электромембранных методов в пищевой промышленности сдерживается достаточно жесткими требованиями к характеристикам процесса и свойствам анионообменных мембран. Например, в случае

кондиционирования вина [57] его рН после электродиализной деминерализации не должен снижаться более чем на 0,3 единицы. Анионообменные мембраны должны [58]:

- эффективно переносить тартрат-ионы;
- изготавливаться из веществ, допущенных для приготовления полимерных материалов, пригодных для применения в пищевой промышленности;
- при растворении не отдавать в раствор вещества, опасные для здоровья людей;
- не вступать в химические взаимодействия с компонентами соков и вин.

Следует заметить, что во многих перечисленных и новых процессах эксплуатация анионообменных мембран зачастую осуществляется в сверхпредельных токовых режимах.

1.3 Основные механизмы сверхпредельного массопереноса



Рисунок 1.11 – Схема механизмов переноса в сверхпредельных токовых режимах [59]

В настоящее время в литературе [60, 61, 62, 63] выделено четыре механизма сверхпредельного массопереноса (рисунок 1.11). Два из них вызваны генерацией H^+/OH^- ионов [64] на границе мембрана/раствор. Другие механизмы (гравитационная конвекция и электроконвекция) - это сопряжённая, то есть индуцированная протеканием электрического тока, конвекция раствора.

1.3.1 Сопряженная конвекция раствора

Гравитационная конвекция развивается благодаря неравномерному распределению плотности раствора в канале обессоливания [65]. Если мембраны расположены вертикально или обеднённый диффузионный слой находится над мембраной, действие возникающей объемной Архимедовой силы направлено вертикально вверх. Более легкие слои жидкости у поверхности мембраны поднимаются вверх, тогда как более плотные слои жидкости в центре канала опускаются вниз. В результате у поверхности мембраны возникает вихревое движение жидкости [66], которое частично снимает диффузионные ограничения переноса ионов в интенсивных токовых режимах. Этот механизм доминирует при обессоливании достаточно концентрированных растворов.

Теоретические основы для понимания электроконвекции были заложены в пионерской работе Рубинштейна (Rubinstein) и Штильмана (Shtilman) [67], которые впервые решили систему уравнений Нернста-Планка и Пуассона. Из их решения следовало: рост скачка потенциала вызывает рост толщины области пространственного заряда (ОПЗ), что снижает эффективную толщину диффузионного слоя. Однако этого снижения было недостаточно, чтобы объяснить значения токов, наблюдаемые в эксперименте. С.С. Духин и Н.А. Мищук [68, 69]

предложили другое объяснение сверхпредельному току: вблизи геометрически или электрически неоднородной поверхности напряженность электрического поля имеет нормальную и тангенциальную составляющие. Действие нормальной составляющей внешнего поля сводится к формированию расширенной ОПЗ. Тангенциальная составляющая тока обуславливает действие на ОПЗ объемной электрической силы, вызывающей электроосмотическое скольжение воды. Чтобы подчеркнуть отличие от классического электроосмоса, С.С. Духин и Н.А. Мищук ввели термин «электроосмос второго рода», который обозначал перенос воды, возникающий при воздействии внешнего электрического поля на расширенный неравновесный ОПЗ, индуцированный самим этим электрическим полем. Этот механизм проиллюстрирован на рисунке 1.12.

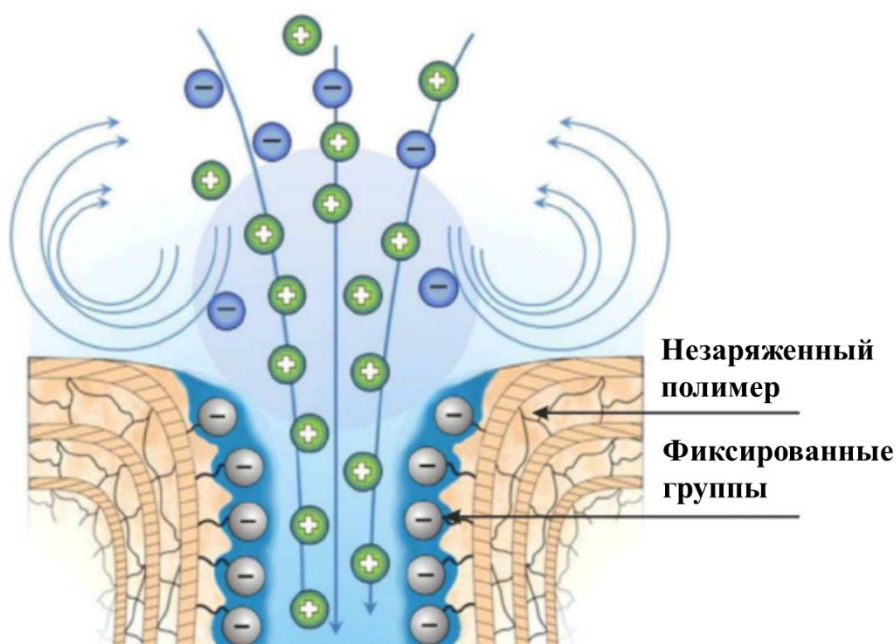


Рисунок 1.12 – Схематичное представление механизма возникновения электроконвекции у входа в заряженную нанопору ионообменной мембраны: генерация парных вихрей вызвана локальным увеличением давления, которое обусловлено взаимодействием электрического поля с индуцированным этим полем неравновесным пространственным зарядом [59]

Полученное объяснение относилось к случаям геометрической или электрической неоднородности поверхности ионообменных мембран. Однако в ряде экспериментальных работ [70, 71, 72] было установлено, что сверхпредельный перенос, обусловленный электроконвекцией, возникает не только в системах с гетерогенными мембранами, но и с гомогенными. Было обнаружено, что при электродиализном обессоливании растворов электроконвекция действительно способна увеличивать массоперенос в несколько раз, и её проявления наиболее заметны в разбавленных растворах электролитов ($C < 0.02 \text{ M}$) при малых межмембранных расстояниях. В последние годы осуществлена визуализация эволюции электроконвективных течений у поверхности ионообменных материалов [73, 74, 75]. В частности, с использованием лазерной интерферометрии исследовано влияние на этот процесс плотности тока и типа мембран [76].

Рубинштейн (Rubinstein) и Зальцман (Zaltzman) [77] математически вывели возможность существования другого механизма электроконвекции, отличного от механизма С.С. Духина и Н.А. Мищук. Они показали, что вследствие сильной нелинейности явлений сопряжения переноса ионов и воды, небольшие флуктуации скорости или тока приводят к появлению сопряженных потоков воды, увеличивающих неоднородность электрического поля, которое в свою очередь инициирует электроконвекцию. Близкий к использованному Рубинштейном и Зальцманом подход был применен Дыбек (Dybek) [78], Грином (Green) и Йосифоном (Yossifon) [79], чтобы описать электроконвективный транспорт в микроканалах, стенки которых имеют электрический заряд. Е.А. Демёхин [80], Фам (Pham) [81] и Друзгальски (Druzgalski) [82] решали уравнения Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, задавая концентрацию противоионов у поверхности селективной мембраны так же, как в 1D модели Рубинштейна [67]. Результаты расчётов использовались для прогнозирования работы электрокинетических микронасосов.

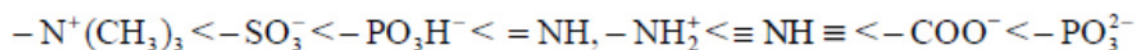
Особый интерес применительно к каналам обессоливания электродиализаторов представляют результаты математического моделирования с учетом вынужденной конвекции раствора. В работе [75] показано, что вынужденное течение жидкости воздействует на электроконвективные вихри: оно подавляет те вихри, вращение которых вдали от поверхности мембраны направлено противоположно вынужденному течению. М.Х. Уртенковым и В.В. Никоненко установлено [76], что неоднородность электрического поля (от которой зависит развитие электроконвекции) может формироваться не только вследствие неоднородности поверхности, но также благодаря неравномерному обессоливанью раствора (неоднородного поля концентраций) при его вынужденном течении в канале обессоливания, образованном катионо- и анионообменной мембраной.

В настоящее время доминирующая роль электроконвекции в обеспечении сверхпредельного массопереноса в разбавленных растворах является общепризнанной. Предметом обсуждения являются детали возникновения и развития этого явления. Так, результаты численных экспериментов [75, 76] дали важную информацию о структуре электроконвективных вихрей и позволили установить, что вызванный электроконвекцией сверхпредельный перенос во многом определяется такими свойствами поверхности мембран, как электрическая неоднородность [41, 71, 83], способность к генерации H^+/OH^- ионов [77, 84], степень её гидрофобности [60, 85].

Применительно к электродиализу разбавленных растворов, развитие электроконвекции рассматривают как один из действенных способов повышения массопереноса [41], скорость которого снижается с разбавлением раствора (скорость массопереноса в первом приближении пропорциональна концентрации электролита).

1.3.2 Генерация H^+ и OH^- ионов

В соответствии с современными представлениями [63, 86], на поверхности монополярной мембраны генерация H^+/OH^- ионов осуществляется внутри двойного электрического слоя (ДЭС) [87] в результате реакций протонирования – депротонирования молекул воды и фиксированных групп, которые выступают в роли каталитических центров и [63, 88]. Каталитическая активность фиксированных групп по отношению к реакции диссоциации воды растет в ряду [63, 88]:



Скорость генерации H^+/OH^- ионов находится в экспоненциальной зависимости от напряжённости электрического поля на межфазной границе мембраны [88]. Такой вид зависимости обусловлен вторым эффектом Вина. Этот эффект проявляется в «растягивании» связи между ионом гидроксила и протоном в наложенном электрическом поле. Он способствует такому ориентированию молекул воды, при котором снижается энергия активации реакции их диссоциации [89]. Следствием второго эффекта Вина является увеличение константы скорости реакции диссоциации воды. В то же время скорость реакции рекомбинации протонов и ионов гидроксила остаётся неизменной. В.И. Заболоцким и Н.В. Шельдешовым [90] получены достаточно простые выражения, которые позволяют учесть влияние электрического поля на константы скорости химической реакции. Установлено, [90] что независимо от природы функциональных групп и типа мембран (катионо-, анионообменные, биполярные) механизм генерации H^+/OH^- ионов является одинаковым.

Следует отметить, что генерация H^+/OH^- ионов на межфазной границе мембрана/раствор приводит к снижению выхода по току вследствие конкуренции протонов (ионов гидроксила) с ионами соли. Вторым нежелательным эффектом является разбаланс pH в камерах обессоливания и концентрирования. Например, если генерация H^+/OH^- ионов более интенсивна на анионообменной мембране, обессоленный раствор подкисляется, а сконцентрированный – подщелачивается. В результате слабые кислоты трансформируются в молекулярную форму, и их извлечение из перерабатываемого раствора с использованием электродиализа становится весьма проблематичным. В камере концентрирования возникает опасность осадкообразования малорастворимых солей магния и кальция.

Важно подчеркнуть, что генерированные на границе мембрана/раствор H^+/OH^- ионы переносятся по механизму Гротгуса (не вовлекая в движение объём воды), что приводит к ослаблению электроконвекции. Проблема воздействия продуктов диссоциации воды на электроконвекцию является важной не только для практики электродиализа, но и в приложениях микрофлюидики [91].

Таким образом, высокая эффективность электродиализного обессоливания разбавленных растворов может быть обеспечена путём инициирования электроконвекции у поверхности мембран. Генерация H^+/OH^- ионов препятствует развитию этого процесса. Поэтому нужно искать способы её снижения, например, путём модифицирования поверхности серийно выпускаемых ионообменных мембран.

1.4 Методы модифицирования ионообменных мембран

1.4.1 Увеличение избирательной селективности мембран

Первые работы по химическому модифицированию ионообменных

мембран были направлены на увеличение зарядовой селективности и избирательности этих материалов. Значительный успех в этом направлении был достигнут в Японии в 80-х годах в работах Танака (Tanaka), Сено (Seno) и Сата (Sata) [92, 93]. Сата и сотр. [94] показали, что модифицирование мембран электроактивными полимерами, в частности полипирролом, приводит к появлению зарядселективных свойств поверхности, которые обеспечивают эффективное разделение электродиализом одно- и двухзарядные ионы. Ещё одним способом является увеличение поперечной сшивки матрицы ионообменного материала или нанесение на поверхность мембраны тонкой сильно сшитой плёнки. Эффективным также является снижение гидрофильности объема и (или) поверхности мембран путем введения специфических функциональных групп; нанесения на поверхность мембран тонкого слоя ионообменника, фиксированные группы которого имеют заряд, противоположный группам в объеме мембраны.

Размеры пор мембран варьируют таким образом, чтобы они согласовывались с радиусами Стокса ионов, которые необходимо задержать (ситовой эффект) [17]. Например, для изготовления селективных к монозарядным противоионам анионообменных мембран с сильной поперечной сшивкой, сополимерные мембраны, сшитые дивинилбензолом, должны прореагировать с тетраметилалкилдиаминными [93].

Установлено [95], что ситовой эффект не всегда является определяющим для обеспечения избирательного переноса противоионов. Например, рост числа метиленовых групп в алифатической цепи модификатора способствует увеличению избирательности мембран к нитрат- и бромид- ионам по сравнению с ионами хлора, несмотря на то, что стоксовский радиус Стокса хлорид ионов меньше, чем у нитрат – ионов [95]. Высказано предположение [93], что числа переноса анионов по отношению к

хлорид – ионам в процессе электродиализа определяются разницей энергий гидратации Гиббса, а не соотношением размеров гидратированных анионов.

Показано [93], что по мере увеличения гидрофобности модифицирующих полимеров на поверхности мембраны образуется всё больше доменов, которые создают гидрофобное окружение вокруг гидрофильных ионообменных групп и препятствуют проникновению в мембрану более гидратированных ионов. Например, несмотря на то, что полипиррол, содержит гидрофильные слабоосновные анионообменные группы, модифицирование мембран этим соединением обеспечивает избирательный перенос нитрат-ионов по сравнению с хлоридами. Модифицирование мембран необходимо сорбированными поверхностно-активными веществами (ПАВ) или высокомолекулярными полиэлектролитами является ещё одним способом их гидрофобизации [93]. Модификаторами являются лауриновая, каприановая и другие кислоты [96], полистиролсульфонат (ПСС) натрия [97], додецилсульфат натрия, тетрабутиламмоний [98] и другие органические вещества, средняя молярная масса которых составляет 200000 а.е.м. В последние годы интенсивно развиваются исследования, направленные на модифицирование мембран полианилином [99, 100].

Как правило, модифицированию подвергается не только поверхность, но весь объем мембраны [93, 101].

Следует заметить, что модифицирование мембран поверхностно активными полиэлектролитными комплексами, как правило, вызывает изменение сразу нескольких их характеристик. Например [102], модифицирование поверхности катионообменных мембран полидиметилдиаллиламмоний хлоридом приводит не только к изменению гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности, но и приданию ей положительного заряда.

1.4.2 Снижение диффузионной и осмотической проницаемости мембран

В случае использования ионообменных мембран для предельного концентрирования рассолов, одной из определяющих характеристик является суммарная электроосмотическая проницаемость мембранной пары [1, 103]. Для решения этой проблемы используют несколько способов. Так, Н.А. Кононенко и Н.П. Березина [104] установили, что перестройка структуры матрицы, вызванная её дегидратацией, обусловлена ростом концентрации в мембране ионов ТЭА+ и ТБА+. В результате имеет место значительное снижение чисел переноса растворителя, однако электропроводность мембран падает почти на три порядка. Для сшивки мембран с политетрафторэтиленовой матрицей по типу «змея в клетке» в качестве модифицирующего агента используют тетраэтоксисилан [105]. В результате такой модификации удаётся снизить электроосмотическую проницаемость серийно выпускаемых мембран в 1,5 – 2 раза. Удельная электропроводность таких гибридных мембран остаётся достаточно высокой: 0,14 – 0,41 Ом⁻¹ м⁻¹. Положительный эффект от модифицирования объёма гомогенных мембран тетраэтоксисиланом усиливается, если их поверхность модифицировать полианилином [106].

1.4.3 Увеличение протонной проводимости и повышение термической устойчивости мембран

В последние годы выросло число работ, направленных на модифицирование мембран с целью увеличения их протонной проводимости,

сохранения высокой удельной электропроводности при повышенных температурах и снижения диффузионной проницаемости [107, 108].

Обеспечить высокую протонную проводимость ионообменных мембран в условиях повышенных температур (выше 90 °С) позволяет, например, их модифицирование тетраэтоксисиланом и другими кремнийорганическими соединениями [109] или введение в объём мембран разнообразных неорганических и органических присадок, таких как кислые фосфаты и оксиды, гетерополисоединения, полианилин [110]. Значительное улучшение свойств достигается при введении в матрицу мембран наночастиц с функционализированной поверхностью [111], которая содержит сульфогруппы, углеводородные фрагменты с амино-группами, гидрофобные перфторуглеродные фрагменты и др.

1.4.4 Формирование поверхности мембран, способствующей развитию интенсивной электроконвекции

При интенсивных токовых режимах электрохимическое поведение монополярных мембранных систем в основном определяется свойствами тонкого поверхностного слоя мембран [59, 61, 87, 112, 113], причем очень важную роль играет электрическая неоднородность поверхности [114], степень её гидрофобности [59, 87] и способность к генерации H^+/OH^- ионов [59, 115].

Одним из перспективных способов микроструктурирования поверхности является профилирование ионообменных мембран. Первыми, кто реализовал эту идею, были Н.П. Гнусин и М.В. Певницкая [114]. Они разработали катионообменные мембраны с периодически повторяющимся профилем в виде продольных полос. Такое профилирование позволило

увеличить массоперенос за счет увеличения значения предельного тока на катионообменных мембранах. Главным недостатком этого технического решения являлось резкое увеличение скорости генерации H^+/OH^- ионов, вызванное наличием протяжённых контактов катионо- и анионообменных мембран. С.В. Шаповалов [116] разработал способ профилирования мембран и определил оптимальную геометрию выступов, обеспечивающих минимальное гидравлическое сопротивление и максимальный массоперенос. В работе [117] был предложен способ профилирования поверхности ионообменной мембраны в виде точечных конусообразных выступов, которые формировались на анионообменной мембране. Такое профилирование усиливало тангенциальную составляющую электрической силы и обеспечивало более интенсивное развитие электроконвекции вблизи анионообменной мембраны.

В 2007 году группа Весслинга (Wessling) применила метод микролитографии и получила ионообменную мембрану с микроструктурированной поверхностью, расчёт геометрических параметров которой был сделан Рубинштейном [118]. Анализ представленных в этой работе данных показывает, что полученный в сверхпредельных режимах прирост массопереноса оказался ниже значений, представленных примерно в то же время в работе [119], где приводились результаты испытаний электродиализных аппаратов с профилированными мембранами, запатентованными еще в 1995 году [117]. Причиной относительной неудачи авторов [117], по-видимому, стала интенсивная генерация H^+/OH^- ионов, обусловленная геометрией выбранных профилей, которая привела к ослаблению электроконвекции. В последних работах сложную морфологию поверхности мембран создают нанесением на неё нескольких слоёв полимера с использованием 3D принтеров [120].

Для увеличения гидрофобности на поверхность серийно выпускаемых мембран наносят тонкие плёнки более гидрофобных ионообменных материалов (Nafion, МФ4-СК и др.), в которые (для усиления эффекта) вводят гидрофобные углеродные нанотрубки и другие углерод содержащие материалы [85]. Ещё один перспективный способ заключается в частичной электрохимической деструкции гидрофильного поверхностного слоя ионообменного материала [121].

Что касается генерации H^+/OH^- ионов, то для управления этим эффектом имеется по крайней мере две возможности. Первая заключается в снижении локальной плотности тока на проводящих участках поверхности мембран. Такой подход был применен для снижения скорости генерации H^+/OH^- ионов на катионообменной мембране МК-40, путём нанесения на неё тонкого (толщиной всего несколько мкм) слоя гомогенного модификатора, содержащего те же функциональные группы, что и мембрана—«подложка» [122]. Исследования, проведённые с использованием вращающегося мембранного диска [123] и в электродиализном аппарате [124] подтвердили плодотворность использования этого метода.

Другой способ заключается в замене в тонком поверхностном слое ионогенных групп на эквиполярные группы с меньшей каталитической активностью [125]. Сущность этого метода заключается в обработке в кислой среде поверхности слабоосновной анионообменной мембраны МА-40 сополимером диметилдиаллиламмонийхлорида (ДМДААХ) и акрилонитрила (НАК). Замена вторичных и третичных аминов бидентатно связанными с углеродным радикалом четвертичными аммониевыми основаниями привела к заметному ослаблению генерации H^+/OH^- ионов и позволила увеличить выход по току по ионам соли при электродиализном обессоливании растворов [124]. Тот же модификатор [126] был использован для подавления генерации H^+/OH^- ионов на поверхности сильноосновных анионообменных мембран МА-41 и МА-41П. Расчеты, представленные в работе [104, 107],

показывают, что использование таких модифицированных мембран позволяет сдвинуть оптимальный электрический режим электродиализа разбавленных растворов (с точки зрения себестоимости обессоленной воды) с 0.8 -1.0 В на парную камеру в область более высоких напряжений. Себестоимость обессоленной воды при этом снижается за счет уменьшения площади дорогостоящих мембран. Вместе с тем, исследования состава мембран, модифицированных сополимером ДМДААХ и НАК, показали (табл. 1.3) [127], что эта мембрана содержит непрореагировавшие остатки акрилонитрила (класс опасности 2).

Таблица 1.3 – Состав поверхности модифицированных мембран (по данным ИК-спектроскопии [114, 117])

Мембраны	см ⁻¹					
	ν –OH	ν C _{sp3} -H	δ –NH ₂	δ C _{sp3} -H	δ C _{sp3} -H	ν –C≡N
МА-40 _{ор}	3414	2923, 2849	1653	1473, 1463	1367	–
МА-40М1 _{5%}	3439	2918, 2849	1650	1650, 1474	1361	2245

Предельно допустимая концентрация (ПДК) акрилонитрила в воздухе рабочей зоны производственных помещений 0,5 мг/м³, в атмосферном воздухе населенных пунктов 0,03 мг/м³, в воде водоемов 0,2 мг/л. Порог ощущения запаха 4-8 мг/м³ [128].

Таким образом, внедрение экологически целесообразных технологий «зелёной химии» связано с развитием электродиализа, который всё активнее применяется для переработки биомассы, в медицине и пищевой

промышленности. Однако, для успешного применения электромембранных методов в указанных процессах очистки, стабилизации и утилизации технологических сред химической и пищевой индустрий необходимо применение электрохимически стабильных сильноосновных анионообменных мембран, обладающих подавленной функцией генерации H^+/OH^- ионов и обеспечивающих повышенный массоперенос в растворах солей органических и неорганических кислот. Однако применяемые в настоящее время модификаторы или являются достаточно дорогими (сульфированный политетрафторэтилен) или содержат токсичные вещества, что делает неприемлемым использование таких мембран для водоподготовки и использования в пищевой промышленности. Поэтому для расширения сфер применения модифицированных мембран требуется найти новые менее токсичные модификаторы.

1.5 Полимеры и сополимеры с четвертичными аммониевыми группами

Наиболее используемыми полимерами с четвертичными аммониевыми группами являются полимеры на основе 4-винилпиридиновых мономеров. Четвертичные соли винилпиридинов представляют собой исходные продукты для синтеза широкого класса полиэлектролитов, важных как в научном, так и в практическом отношении. При растворении в воде эти полимеры диссоциируют с образованием поликатионов, что обуславливает эффективное применение их в качестве эмульгаторов, ионообменных сорбентов, физиологически активных препаратов и т. д. Наличие в молекулах мономеров четвертичного атома азота и, следовательно, положительного заряда, взаимодействующего с винильной группой через систему π -связей пиридиниевого цикла, делает их весьма реакционноспособными в процессах нуклеофильного присоединения по двойной связи [129]. Не менее

распространенным мономером для синтеза полимеров, содержащих четвертичные аммониевые группы, является дешевый и промышленно доступный N,N-диметил-N,N-диметилдиаллиламмоний хлорид. Применение последнего для модифицирования мембран представляется наиболее перспективным.

1.5.1 Полимеры и сополимеры на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида

Исследования особенностей радикальной полимеризации аллильных производных солей четвертичного аммония показали [130], что при полимеризации диаллильных мономерных четвертичных солей образуются водорастворимые полимеры линейного строения. Моноаллильные соединения не полимеризуются. Полимеризация три- и тетрааллильных мономерных четвертичных солей даёт сшитые полимеры. Двойные связи в макромолекулах таких полимеров отсутствуют [130]. Такое строение связано с внутримолекулярной циклизацией при росте цепей с образованием макромолекул, состоящих из регулярно чередующихся шестичленных звеньев. Наиболее перспективными полимерами такого типа представляются вещества на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (ДМДААХ), которые обладают наибольшей молекулярной массой в этой группе полисолей. Такие поличетвертичные соли впервые были использованы в качестве флокулянтов при очистке питьевой воды [131]. ДМДААХ синтезировали из хлористого аллила и диметиламина, однако неполная очистка этого мономера не позволила получить полимер с достаточно высокой молекулярной массой. Было установлено, что примеси исходных реагентов синтеза и полупродуктов в мономере являются эффективными агентами передачи цепи и существенно снижают молекулярную массу

образующегося полимера. Для уменьшения содержания диметиламина в мономерной четвертичной соли авторы [131] предложили проводить синтез при строго контролируемом избытке хлористого аллила. Кроме того, был разработан способ очистки ДМДААХ, обеспечивающий получение мономера, достаточно чистого для синтеза высокомолекулярного полимера. Этот способ предусматривает вакуумирование раствора мономера для удаления летучих примесей, обработку острым паром и активированным углем. Для удаления кислорода, ингибирующего полимеризацию, через раствор мономера пропускают азот.

В работе [131] исследовано влияние на конформационное состояние макромолекул полидиметилдиаллиламмоний хлорида ПДМДААХ «хороших» и «плохих» растворителей при различной ионной силе и температуре раствора. Показано, что при полимеризации ДМДААХ в органических растворителях - диметилсульфоксиде, метаноле, пропаноле, диметилформамиде и ацетоне величина характеристической вязкости образующегося ПДМДААХ зависит от полярности растворителя. Причем этот полимер обладает свойствами полиэлектролита. В процессе полимеризации ДМДААХ в водном растворе при исходном содержании мономера менее 60 % зависимость характеристической вязкости полимера от концентрации линейна. При концентрациях более 60 % полимера характеристическая вязкость резко увеличивается, достигая максимума при концентрации 68 %, а затем существенно снижается. Переосажденный полимер, полученный полимеризацией концентрированного раствора мономера (68 %), содержит до 10 % нерастворимого геля. При полимеризации ДМДААХ в среде диметилформамида образуются полимеры с более низкой молекулярной массой, чем в водных растворах.

1.5.2 Структура полидиметилдиаллиламмония хлорида

Заметим, что в ранних работах считалось, что шестичленная циклолинейная структура макромолекул полидиметилдиаллиламмония хлорида является энергетически наиболее выгодной [130]. В более поздних работах [132] методом ЯМР-спектроскопии удалось доказать, что преобладающими являются пятичленные циклы в структуре ПДМДААХ. Лимитирующей стадией процесса полимеризации является стадия межмолекулярного роста: взаимодействие «растущего» радикала с первой двойной связью молекулы диаллильной четвертичной соли. Следующим этапом является образование пятичленной циклической структуры в результате внутримолекулярной циклизации при взаимодействии «внутреннего» радикала со второй двойной связью молекулы мономера. Данные ЯМР-спектроскопии с использованием резонансного поглощения ядер N^{14} позволяют заключить, что свободные аминогруппы в структуре ПДМДААХ отсутствуют. Содержание сульфат-ионов, составляет 0,4-0,8%. Его наличие обусловлено применением персульфата аммония в качестве инициатора радикальной полимеризации. Макромолекулы ПДМДААХ содержат концевые CH_3 -группы. Эти группы образуются вследствие переноса активного центра с растущей полимерной молекулы на молекулу мономера с участием циклического радикала пятичленной структуры.

1.5.3 Кинетика полимеризации N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида

Зависимость начальной скорости полимеризации мономера от его исходного содержания имеет нелинейный характер, а реакция превращения мономера – «переменный» порядок [133]. Увеличение скорости

полимеризации мономера, по-видимому, вызвано аномальным повышением вязкости его исходного раствора с ростом содержания в реакционной среде мономера. Это приводит к снижению скорости элементарного акта бимолекулярного обрыва цепей. Брутто-скорость реакции можно рассчитать по уравнению:

$$V = \frac{k_p}{(k_0)^2} \cdot V_{ин} \cdot \eta^{\frac{1}{2}} \cdot [M], \quad (1.1)$$

где k_p – константа скорости продолжения цепи; k_0 – константа скорости обрыва; $V_{ин}$ – скорость инициирования; η – вязкость раствора; M – молярная концентрация молекул мономера

Справедливость уравнения (1.1) была подтверждена экспериментально и использовалась для расчета скорости полимеризации ДМДААХ и других мономеров четвертичных солей диаллильного ряда при малой степени превращения мономера [134]. Выдвинуто и экспериментально подтверждено предположение о том, что превращение неактивного аллильного радикала передачи молекулярной цепи в активный радикал роста цепи возникает за счет внутримолекулярной реакции циклизации. Циклизация неактивных аллильных радикалов имеет место вследствие их присоединения по второй двойной связи мономера.

1.5.4 Способы получения полимеров N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида

Как правило, полимеризация ПДМДААХ осуществляется в водном растворе в присутствии инициатора пероксидного типа. В качестве инициатора используют персульфат аммония и другие неорганические пероксиды и диазосоединения [135], фосфорорганические соединения [135, 136], а также двух- и трех-, компонентные иницирующие системы [137].

При этом образуется полимер со сравнительно высокой молекулярной массой. В ряде случаев инициатор вводят в реакционную систему в несколько приёмов равными порциями [135] или увеличивая его дозировку [138], а также путем непрерывной подачи раствора инициатора. Для регулирования характеристической вязкости полимера применяют ингибитор гидрохинон, мета-бисульфит натрия и др. [135]. Это позволяет получать полимер со значениями характеристической вязкости в диапазоне от 0.1 до 3.28 [135]. При соблюдении этих условий выход полимера может достигать 99 % . Растворителями при сополимеризации мономера в растворе могут быть диметилсульфоксид, диметилформамид, спирты, а также смеси нескольких растворителей [135]. Полимеризацию мономера проводят в интервале 30-90⁰С при атмосферном давлении или в вакууме.

Полимеризация ДМДААХ в растворе возможна и в отсутствие иницирующих систем. Известны способы фотоиницированной полимеризации этого мономера [134, 137], а также его полимеризация под воздействием радиационного излучения. Как фотоиницированная, так и радиационная полимеризация мономера ингибируется гидрохиноном [139], что объясняется радикальным характером процесса. Выход полимера с характеристической вязкостью 3-4 см³/г в случае радиационного инициирования достигает 99,9 %. При облучении в определенных условиях возможно образование сшитого полимерного геля ПДМДААХ. Разветвленный полимер получают несколькими способами [140, 141]. Для этого, в частности в реакционную систему вводят сшивающий агент, например, диаллильные производные малеинового ангидрида [140], или через раствор мономера пропускают SO₂. В процессе синтеза ДМДААХ образуется метилтриаллиламмоний хлорид, и при полимеризации в обычных условиях возможно формирование трехмерной полимерной сетки [141].

Предложен [142] способ получения микрокапсул на основе ПДМДААХ. При введении по каплям водного раствора анионного полиэлектролита в

водный раствор полимера вследствие образования полиэлектролитного комплекса полианион + поликатион осаждаются механически прочные и химически стойкие микрокапсулы. Аналогичный принцип использован при разработке способа получения сухого коацервата в процессе полимеризации ДМДААХ в присутствии полимера анионного типа, а также полимерного ПДМДААХ.

Полимеризацию ДМДААХ проводят, как правило, в адиабатическом реакторе с перемешиванием [143]. Кроме того, известны способы его полимеризации в тонком слое [135]. Разработаны также способы непрерывной полимеризации ПДМДААХ [134, 144, 145]. Процесс осуществляется, в частности, в трубчатом реакторе, каскаде реакторов с перемешиванием или на установках комбинированного типа. При этом температуру можно повышать плавно или ступенчато в интервале от 40 до 90 °С [144]. Трубчатый реактор с мешалкой [145] снабжен секциями для смешения (при 25 °С), нагрева и полимеризации (при 55 °С). Степень превращения мономера в этом случае составляет 95-99 %, а характеристическая вязкость полимера примерно в 3 раза выше, чем полимера, полученного в обычном реакторе.

Известны способы полимеризации ДМДААХ в эмульсии и суспензии [146, 147, 148, 149]. Водный раствор мономера диспергируют в гидрофобных растворителях: ксилоле, толуоле, минеральных маслах и др. Инициаторами являются органические пероксиды или персульфат аммония [146]. Разработан также способ полимеризации в трехфазной эмульсионной системе [147]. Вязкость полимеров, полученных таким способом, достаточно высока. Однако сложность очистки конечного продукта и большое количество образующихся отходов ограничивают их использование.

1.5.5 Применение сополимеров на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида

Полимеры и сополимеры диаллильного ряда имеют очень широкую сферу приложений. Они являются флокулянтами [130, 135, 143, 148]. Их используют в керамическом, силикатном и нитроцеллюлозном производстве, а также для очистки сточных вод и сахара [150]. Они активно применяются для стабилизации взвесей, осаждения полимерных латексов, в водоподготовке [151] и в электронной промышленности [152]. В нефтяной и горнодобывающей промышленности полимеры на основе ДМДААХ являются тампонажными растворами. Их используют при бурении в качестве «антифриза» нефти [153], для разрушения нефтяной эмульсии [154], а также предохранения нефтепромыслового оборудования от солеотложений [155]. В сельском хозяйстве эти полимеры служат для улучшения структуры почв [156]. В текстильной промышленности сополимеры на основе ДМДААХ используют в качестве фиксирующего агента при окраске волокон, для коагуляции дисперсных красителей, улучшения распределения пигмента в красителе, ингибирования взаимодействия красителей, противоусадочной обработки шерсти и др. Кроме того, их применяют для удаления и предотвращения накипи, в качестве ингибитора коррозии, антистатика [157], а также в электролитических процессах. В последние годы была предпринята удачная попытка использовать сополимер ДМДААХ с акрилонитрилом для модифицирования поверхности серийно выпускаемой мембраны МА-40 [158]. Это модифицирование привело к существенному сокращению скорости генерации H^+/OH^- ионов при эксплуатации мембраны в сверхпредельных токовых режимах [159].

Из сказанного следует, что диметилдиаллиламмоний хлорид является одним из наиболее широко применяемых и изученных веществ. Знания, накопленные о реакциях полимеризации этого вещества, дают возможность

контролировать структуру и размер синтезируемых полимеров и сополимеров на его основе. Применение ДМДААХ позволяет обогатить мембрану достаточно стабильными четвертичными аминами. Однако для того, чтобы осуществить модифицирование мембран, нужен сополимер, который бы обладал бифункциональными свойствами. То есть содержал не только четвертичные, связанные с достаточно длинным углеродным радикалом амины, но и отрицательно заряженные группы. Эти группы нужны, чтобы «нейтрализовать» вторичные и третичные амины, а также прикрепить к ним модификатор за счёт образования водородных, ионных или ковалентных связей.

Таким образом, из анализа литературных источников следует, что процессы с использованием ионообменных мембран находят всё более широкое применение в различных областях. Наиболее перспективными с точки зрения «зелёной» химии представляются технологии малореагентного кондиционирования воды, получения высококачественных продуктов питания, а также очистки и электрохимического синтеза фармацевтических препаратов. Однако набор серийно выпускаемых ионообменных мембран, пригодных для этих целей весьма невелик. Наиболее острой является проблема анионообменных мембран. Известно, что для улучшения массообменных и электрохимических характеристик анионообменных мембран необходимо, чтобы в качестве фиксированных групп в их состав входили четвертичные аммониевые основания. Зачастую эти группы не являются стабильными, и в процессе хранения или эксплуатации мембран трансформируются в третичные и вторичные амины по схеме, представленной на рисунке 1.6. Эти фиксированные группы обладают высокой каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды на границе мембрана/раствор. Протекание такой реакции влечёт за собой снижение выхода по току, инициирует осадкообразование, отравление

мембран и подавление основного механизма интенсификации массопереноса в интенсивных токовых режимах – электроконвекции.

Вместе с тем ассортимент анионообменных мембран можно значительно увеличить, модифицируя их объём и поверхность бифункциональными полиэлектролитами. В случае модифицирования серийно выпускаемых мембран, перспективной представляется замена вторичных и третичных аминогрупп на четвертичные. В этом случае можно ожидать снижения генерации H^+/OH^- ионов на межфазной границе мембрана/раствор при эксплуатации мембран в сверхпредельных токовых режимах. Кроме того, замена вторичных и третичных аминов на четвертичные может привести к ослаблению химических взаимодействий ионогенных групп мембраны с противоионами – амфолитами и (или) продуктами их гидролиза при функционировании мембран в амфолит содержащих растворах. Об этом свидетельствуют уже проведённые исследования, когда в качестве такого модификатора использован сополимер диметилдиаллиламмоний хлорида (ДМДААХ) с акрилонитрилом (НАК). ДМДААХ – это одно из наиболее широко применяемых, хорошо изученных и относительно безвредных веществ. В то же время НАК, который в небольших количествах присутствует в модифицированных мембранах, является достаточно токсичным. Поэтому использование акрилонитрила в качестве одной из составляющих модифицирующего агента делает проблематичным применение таких модифицированных мембран в пищевой промышленности и фармации. Кроме того, оно противоречит одному из основных правил «зелёной» химии: «Осуществлять синтез целевых веществ из нетоксичных компонентов».

Предшествующие исследования показывают, что модифицирование серийно выпускаемых мембран полиэлектролитом на основе ДМДААХ приводит не только к ослаблению генерации H^+/OH^- ионов, но и стимулирует электроконвекцию. Однако причины, лежащие в основе

достижения этого положительного эффекта, пока не совсем понятны.

Целью работы является изучение влияния сополимеров диметилдиаллиламмоний хлорида с акриловой или малеиновой кислотой на генерацию H^+/OH^- ионов и на механизмы развития электроконвекции у гомогенной и электрически неоднородной поверхности анионообменных мембран.

Задачи исследования:

- разработать малотоксичный модификатор на основе сильного бифункционального сополимера с четвертичными аммониевыми группами;
- найти способ электрохимического контроля интенсивности генерации H^+/OH^- ионов на поверхности монополярных мембран;
- исследовать влияние разработанного модификатора, а также параметров электрической гетерогенности поверхности мембран на интенсивность генерации H^+/OH^- ионов и на развитие электроконвекции.

2 Объекты и методы исследований

2.1 Исследуемые мембраны и их кондиционирование

В качестве объектов исследования были выбраны гетерогенные анионообменные мембраны МА-41, МА-40 и МА-41П₁, гомогенная анионообменная мембрана АМХ и модифицированные анионообменные мембраны МА-40М₁, МА-41П₁М₁, МА-41П₁М₂, АМХ_{us}М₁ и АМХ_{us}М₂.

Анионообменные мембраны МА-41 и МА-41П₁ изготовлены ОАО Щёкиноазот, Россия, из сильноосновной смолы АВ-17-8 и АВ-17-2, состоящей из регулярно сшитого сополимера дивинилбензола и полистирола, а также полиэтилена низкого давления в качестве инертного связующего [160]. Изначально фиксированными группами анионита АВ-17 являются четвертичные аммониевые основания. Мембрана МА-40 того же производителя изготовлена из смолы ЭДЭ-10П и в основном содержит вторичные и третичные фиксированные аминогруппы. Все эти мембраны содержат армирующую капроновую сетку.

Серийно выпускаемая гомогенная мембрана АМХ (фирма производитель Astom, Япония) изготовлена пастовым методом. Её ионообменная фаза состоит из случайно сшитого сополимера стирола и дивинилбензола, который содержит четвертичные амины в качестве фиксированных групп. Фаза поливинилхлорида является инертным связующим [161]. По данным [25] эти мембраны содержат некоторое количество вторичных и третичных аминов, доля которых увеличивается в процессе их хранения и эксплуатации. Некоторые характеристики исходных исследованных мембран представлены в таблице 2.1.

Все образцы мембран проходили стандартную солевую подготовку [162]: их поверхность обрабатывали четырёххлористым углеродом, затем на 24 часа помещали последовательно в этиловый спирт, насыщенный раствор

Таблица 2.1 - Некоторые характеристики исследованных мембран

Мембрана	Толщина сухой мембраны, мкм	Толщина набухшей мембраны в 0.02 М растворе NaCl, мкм	*Полная обменная емкость, мг-экв/см ³
AMX	138 ± 5	140 ± 10	1,56 ± 0,05
МА-40	401 ± 5	540 ± 10	3,20 ± 0,05
МА-41	401 ± 5	480 ± 10	1,25 ± 0,05
МА-41П _I	405 ± 5	500 ± 10	0,92 ± 0,05

* для набухшей мембраны

NaCl, раствор NaCl, концентрация которого составляла 100 г/дм³, раствор NaCl концентрацией 30 г/дм³.

Способ получения модифицированных мембран МА-41П₁М₁, МА-41П₁М₂, АМХМ₁ и АМХМ₂ подробно описан в главе 4.

2.2 Изучение характеристик поверхности мембран

2.2.1 Визуализация морфологии поверхности

Для изучения морфологии поверхности мембран использованы электронная сканирующая (СЭМ) и оптическая микроскопия. В случае использования СЭМ для исследования объектов применяют пучок ускоренных электронов [163]. Магнитные линзы фокусируют электронные лучи в тонкий (10^{-10} м) зонд, который последовательно перемещается по объекту от точки к точке. Чтобы достичь большего разрешения, необходимо

увеличивать энергию электронов, направляемых на исследуемую поверхность. Например, для достижения разрешения в 50 нм энергия электронов должна составлять 100 кэВ. Поэтому при изучении полимеров приходится принимать во внимание возможность разрушения объекта исследований при превышении допустимой лучевой нагрузки. Увеличение скорости электронов вызывает разогрев поверхности. В результате в области, сканируемой электронным лучом, мембраны разрушаются. Для предотвращения разрушения исследуемых образцов и повышения контрастности изображений на поверхность мембран напыляли нанослой платины или меди, которые имеют высокие значения электропроводности. 2D и 3D изображения получали с использованием прибора Jeol 7500 F. Перед проведением эксперимента образцы предварительно выдерживали в эксикаторе с влагопоглотителем, чтобы обеспечить высокий вакуум в камере микроскопа. Срезы мембран получали, предварительно выдержав образцы 2-3 минуты в жидком азоте.

Изображения поверхности набухших в 0,02 М растворе NaCl мембран были получены с использованием оптического микроскопа Zeiss Imager.Z1, (программное обеспечение Axio и объектив 63x.1.4 oil DIC1) или оптического микроскопа AxioCam MRc5 ZEISS и насадок ZEISS EC Epiplan-NEOFLUAR 100*/0.9HD DIC ∞/0; ZEISS EC Epiplan-NEOFLUAR 50*/0.8HD DIC ∞/0; ZEISS EC Epiplan-NEOFLUAR 20*/0.5HD DIC 1156-524 (программное обеспечение Axiovision Rel. 4.8).

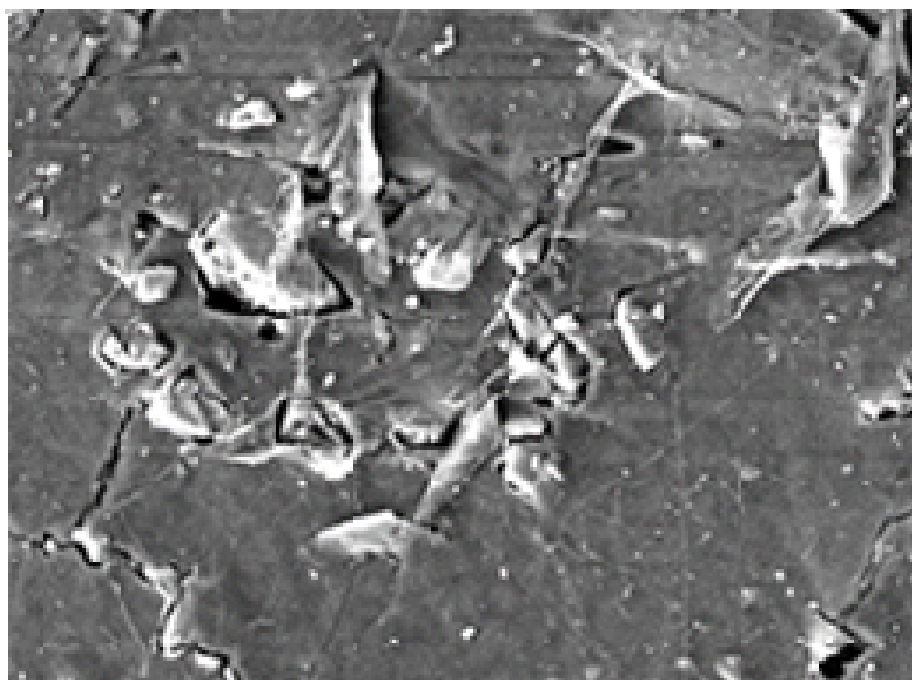
Перед получением оптических изображений для повышения контрастности изображений исследуемые образцы помещали на 24 часа в 1 % водный раствор антоцианов, сорбция которых приводила к окрашиванию ионообменного материала мембраны. Образец тщательно промывали в дистиллированной воде и размещали на предметном столе. Избыток влаги на поверхности, обращенной к окуляру оптического микроскопа, удаляли фильтровальной бумагой.

2.2.2 Определение доли проводящей поверхности набухших гетерогенных мембран

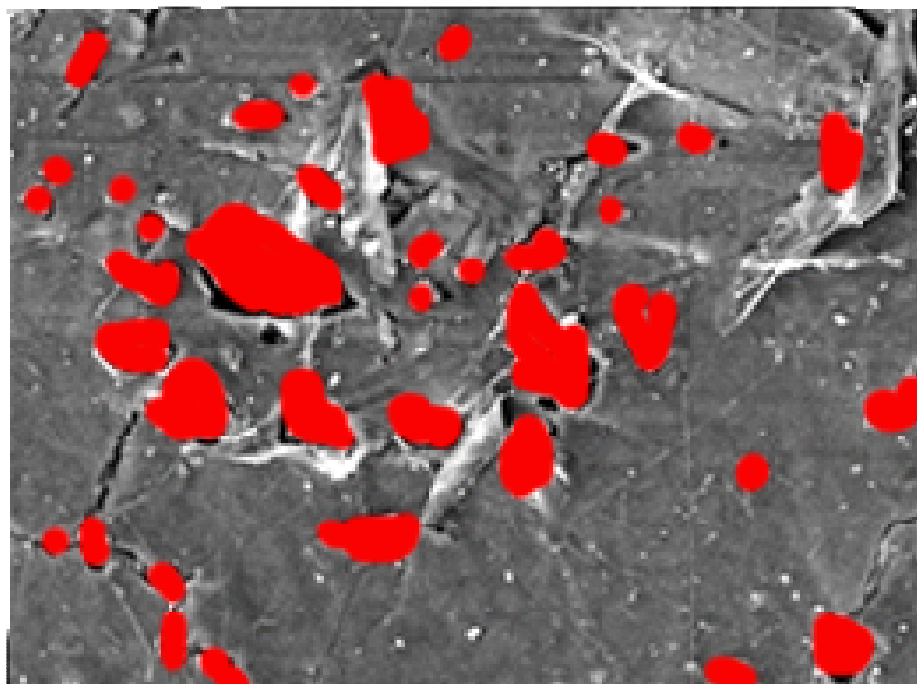
Для определения площади проводящей поверхности полученные СЭМ изображения сухих мембран были обработаны с использованием графического редактора Adobe Photoshop CS6. Рисунок 2.1 иллюстрирует процедуру определения доли проводящей поверхности сухих мембран. С помощью редактора Adobe Photoshop CS6 зоны изображений, которые соответствовали ионообменному материалу, окрашивали в красный цвет. Участки, соответствующие полиэтилену оставались серыми. Далее, с использованием встроенной функции графического редактора «Гистограмма», определяли процентное соотношение цветов. Оно соответствовало процентному отношению проводящей электрический ток и инертной поверхностей исследуемой мембраны. Эта же функция использовалась, чтобы затем определить процентное соотношение проводящих участков с заданным интервалом линейных размеров. Доли проводящей поверхности набухших мембран находили по методике, описанной в [71] с использованием данных об увеличении линейных размеров сухих исследуемых образцов в процессе набухания. Долю проводящих электрический ток участков поверхности набухшей мембраны Θ_w определяли по формуле:

$$\Theta_w = \frac{S_w - S_d \cdot \Theta_d}{S_w}. \quad (2.1)$$

Здесь Θ_d – доля поверхности сухой мембраны, занятая инертным материалом (полиэтиленом), S_w – площадь набухшей мембраны, S_d – площадь поверхности сухой мембраны. Относительная ошибка определения доли проводящей поверхности набухших мембран составила $\pm 7\%$.



а



б

Рисунок 2.1 – Исходное (а) и обработанное с помощью программы Adobe Photoshop CS6 (б) изображение поверхности мембраны МА-41П₁

При определении доли проводящего материала на поверхности набухших мембран использовали так же изображения, полученные методом

оптической микроскопии и обработанные с использованием графического редактора Adobe Photoshop CS6.

2.2.3 Оценка степени гидрофобности поверхности

Оценку степени гидрофобности поверхности исследуемых мембран производили по значениям контактных углов смачивания. Контактные углы смачивания поверхности мембран, измеряли методом покоящейся капли [85]. От традиционных методик [164] применённая методика [85] отличается тем, что измерение угла смачивания осуществляют на набухшей в 0,02 М растворе NaCl мембране. Такая методика позволяет регистрировать форму капель в условиях, близких к термодинамическому равновесию.

Перед нанесением капли этого раствора объемом 0,7 мкл мембрану помещали в закрытый оптически прозрачный бокс на фильтровальную бумагу, пропитанную тем же 0,02 М раствором NaCl. Форму капли фиксировали цифровой фотокамерой. Эксперимент повторяли не менее 10 раз, нанося каплю на различные участки поверхности. Полученные изображения, полученные после 20 секунд с момента нанесения капли, обрабатывали с использованием компьютерной программы ImageJ для повышения контрастности основания и контуров капли; затем определяли среднее значение контактных углов, найденных методом касательных. Относительная ошибка определения контактных углов смачивания поверхности набухших мембран составила ± 3 градуса.

2.3 Равновесные характеристики мембран

2.3.1 Определение обменной емкости

Для определения полной обменной емкости исследуемых мембран использовали стандартную методику кислотно-основного титрования [165,

166]. Мембраны выдерживали 24 часа в 10% растворе NaOH для перевода в ОН-форму. Затем их отмывали дистиллированной водой до постоянного значения рН равновесного раствора. Мелко нарезанный образец мембраны массой 2 г помещали в предварительно взвешенную колбу. Затем определяли вес исследуемого образца с точностью до 0,0002 г. В колбу вносили 100 см³ 0,1 М раствора соляной кислоты, приготовленного на 5% растворе хлорида калия, и уравнивали с этим раствором в течение 24 часов [165]. Пипеткой отбирали по 20 см³ уравновешенного с мембраной раствора и титровали его 0,1 М раствором гидроксида натрия в присутствии смешанного индикатора до изменения окраски с синего в изумрудный. Параллельно проводили холостой опыт (без мембраны).

Полную анионообменную емкость по Cl⁻ ионам в миллимолях на грамм набухшей мембраны (ммоль/г) вычисляли по формуле:

$$\hat{Q}_{Cl^-}^a = \frac{(VK_1 - KV_1K_2)}{m_d} C \quad (2.2)$$

Обменную ёмкость в миллимолях на кубический сантиметр (мл) набухшей мембраны определяли по формуле:

$$Q_{Cl^-}^a = \hat{Q}_{Cl^-}^a \frac{m_d}{m_w} \quad (2.3)$$

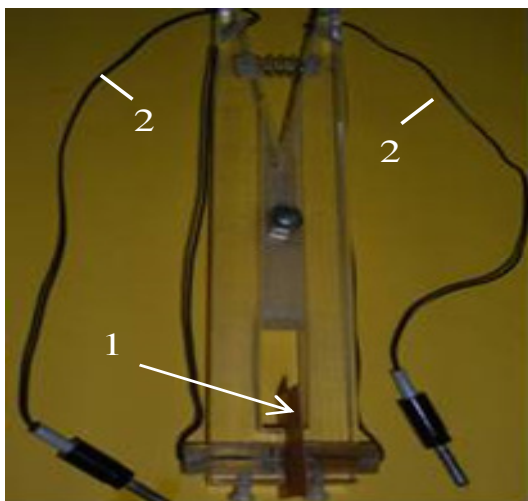
Здесь K_1 и K_2 – поправочные коэффициенты, соответственно для равновесного раствора и титранта (равны отношению суммарного объема равновесного раствора к объему аликвоты этого раствора); V , V_1 – соответственно, суммарный объем раствора, уравновешенного с мембраной, и объем титранта, израсходованный на титрование, см³; C – концентрация

уравновешенного с мембраной раствора щёлочи, моль/см³; m_d , m_w – массы воздушно сухой и набухшей мембраны, г.

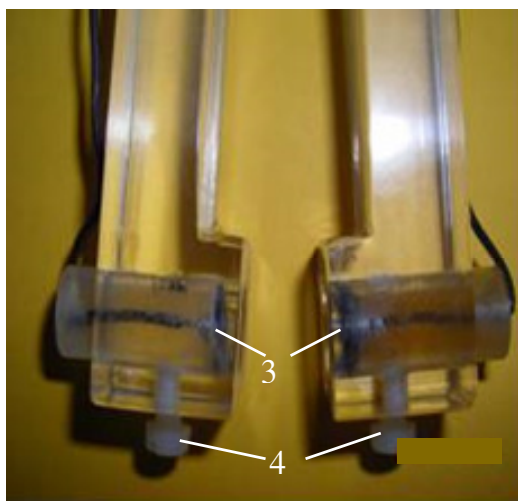
Относительная ошибка определения полной обменной ёмкости составляет $\pm 5\%$.

2.3.2 Определение удельной электропроводности мембран

Для определения удельной электропроводности мембран был использован разностный метод и ячейка-«пинцет» [167, 166], которая состоит из двух симметричных частей. Фотографии ячейки-«пинцета» представлены на рисунке 2.2. Мембрану предварительно уравнивали с раствором заданной концентрации и зажимали между двумя полуячейками. При частоте переменного тока 1 kHz прибором РЛС МОТЕСН МТ4080А измеряли электрическое сопротивление ячейки с мембраной, а затем в её отсутствии. По разности этих двух величин находили сопротивление мембраны, которое не включает сопротивления электродов и межфазных границ. В работах [166, 167, 168,] подробно проанализированы причины систематических ошибок измерения электропроводности мембран этим методом. Согласно этим для толстых гетерогенных мембран (МА-41) эта ошибка не превышает 5%, если концентрации равновесных растворов находятся в диапазоне $0.05 \leq C \leq 3M$. В случае тонких гомогенных мембран (АМХ) ошибка возрастает, если измерения проводятся не в диапазоне концентраций $0.5 \leq C \leq 3M$.



а



б

1 – мембрана; 2 – изолированные проводники; 3 - платинированные платиновые электроды; 4 – винты, фиксирующие положение электродов

Рисунок 2.2 – Фотографии ячейки-«пинцета», использованной при измерении сопротивления мембран: вся ячейка с зажатой мембраной (а), измерительная часть ячейки (б)

2.4 Методики получения электрохимических и массообменных характеристик мембран

2.4.1 Экспериментальная установка

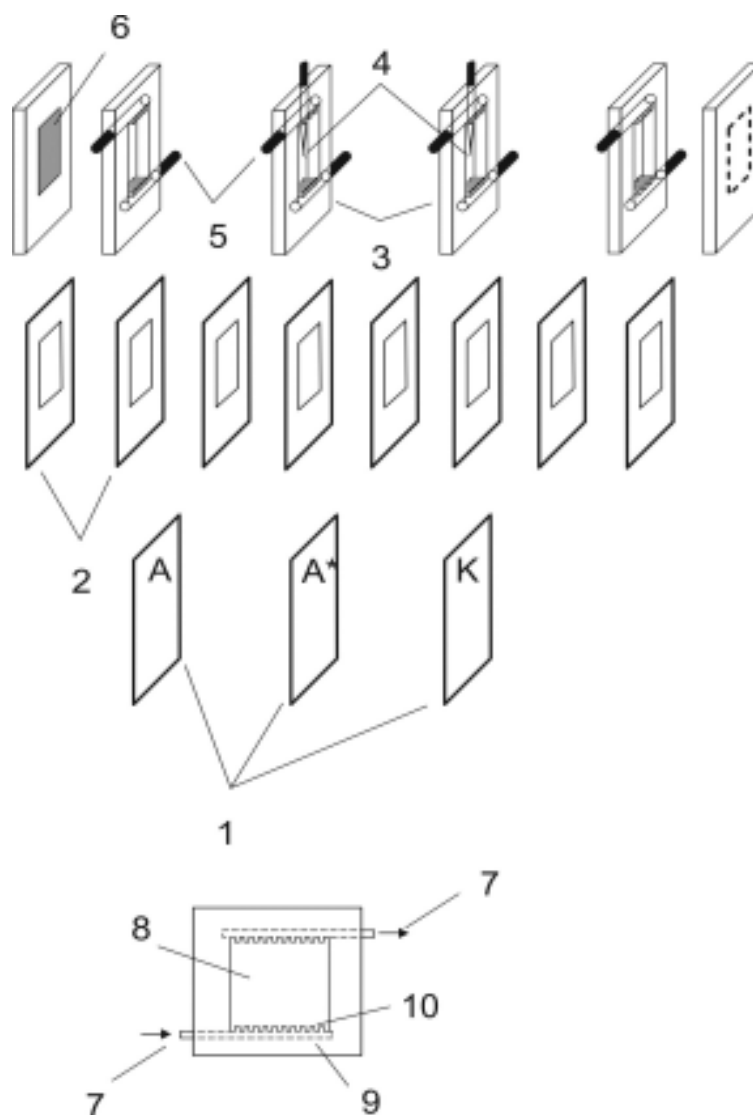
Частотные спектры электрохимического импеданса (ЭИС), хронопотенциограммы (ХП), вольтамперные характеристики (ВАХ) и значения рН раствора на выходе и входе канала обессоливания получены по методике, описанной в [71], в проточной четырехкамерной ячейке (рисунок 2.3). Проточные камеры ячейки имеют площадь поляризуемой поверхности $S=2 \times 2 \text{ см}^2$ (8). Они образованы рамками, изготовленными из оргстекла (3), и мембранами (1). Толщина рамок (3) фиксирована и равна 4,8 мм. Уплотнение между мембранами и рамками выполнено из резиновых прокладок (2).

Исследуемая мембран запрессована в тонкие (124 мкм) плёнки из парафина с квадратными отверстиями $S=2,0 \times 2,0 \text{ см}^2$. Эти меры предосторожности предприняты, чтобы избежать ошибок в определении активной площади мембран, значения которой требуются для расчётов переходного времени по уравнению Санда. Межмембранное расстояние можно изменять, варьируя толщину резиновых прокладок (2). В экспериментах рассматриваемых в данной работе межмембранное расстояние составляло 6,5 мм в случае гетерогенных мембран и 6,3 мм при работе с мембраной АМХ.

Вспомогательная катионообменная мембрана МК-40 (К) отделяет исследуемую мембрану (А*) от камеры, ограниченной плоским платиновым катодом (6). Анионообменная мембрана АМХ (А) отделяет исследуемую мембрану (А*) от камеры, ограниченной плоским платиновым анодом. Капилляры Луггина (4) диаметром около 0,8 мм подведены к центру обеих поляризуемых поверхностей и зафиксированы на расстоянии 0,8 мм от исследуемой мембраны. Капилляры соединены с резервуарами, в которые вставлены хлорсеребряные электроды.

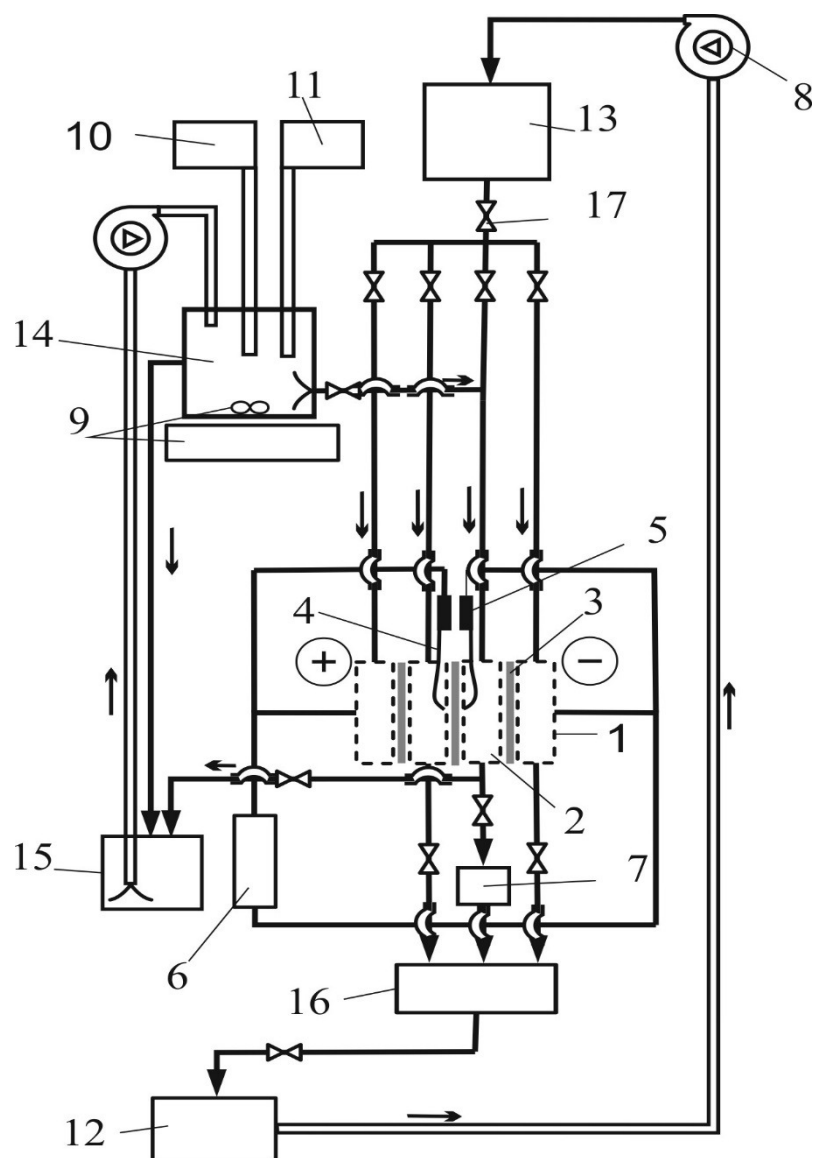
Подача и отвод рабочего раствора в каждой из камер осуществляется через специальное устройство ввода вывода раствора (9,10), имеющее гребнеобразное строение (10). Эти устройства обеспечивают ламинарное течение раствора внутри каждой камеры. Пластиковые штуцера (7) служат для соединения отдельных каналов (8) электрохимической ячейки с системой буферных ёмкостей установки.

Схема установки для комплексного исследования электрохимических и массообменных характеристик ионообменной мембраны была описана в [169]. Её упрощенная версия с четырёхкамерной электрохимической ячейкой изображена на рисунке 2.4 и использовалась в данной работе.



1 – мембраны; 2 – резиновые прокладки; 3 – пластиковые рамки; 4 – капилляры Луггина; 5 – соединительные трубки; 6 – катод; 7 – штуцера; 8 – квадратное отверстие; 9, 10 – устройства ввода – вывода раствора;; А* – исследуемая мембрана; К – катионообменная мембрана; А – анионообменная мембрана

Рисунок 2.3 – Схема электрохимической ячейки для изучения электрохимических и массообменных характеристик монополярных мембран



1 – электрохимическая ячейка; 2 – камера обессоливания; 3 – мембрана; 4 – капилляры Луггина; 5 – хлорсеребряные электроды; 6 – система Autolab-100; 7 – рН-метр на выходе из канала обессоливания; 8 – насос; 9 – магнитная мешалка с мешальником; 10 – кондуктометрическая ячейка; 11 – рН-метр; 12 – емкость с рабочим раствором; 13 – емкость для подачи раствора электролита в систему; 14 – емкость для подачи обессоливаемого раствора; 15 – буферная емкость для накопления обессоливаемого раствора; 16 – буферная емкость; 17 – кран для регулирования скорости и перекрытия потока раствора

Рисунок 2.4 – Схема установки для комплексного исследования электрохимических и массообменных характеристик мембран [169]

В экспериментах использован циркуляционный гидродинамический режим. Концентрация и рН раствора в каждом тракте установки непрерывно контролировались и поддерживались постоянными. Измерения проводили в 0,02 М растворе хлорида натрия.

Проточные камеры не содержали наполнителя; средняя линейная скорость потока раствора (V) равна 0,04 м/с, межмембранное расстояние 6,5 мм при работе с гетерогенными мембранами и 6,3 мм при работе с мембраной АМХ, площадь поляризуемого участка составляла 4 см², температура 20 °С. Исследуемые мембраны в проведенных экспериментах расположены как вертикально, так и горизонтально. В случае горизонтального расположения ячейки обедненный диффузионный слой располагался под исследуемой мембраной, что исключало развитие гравитационной конвекции раствора в канале обессоливания.

Величина $i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$, рассчитанного по формуле (2.5), для исследуемых систем равнялась 3,08 мА/см² при температуре равной 25⁰С (мембраны МА-41, МА-41П₁, МА-41П₁М) и 2,92 мА/см² при температуре равной 20⁰С (мембраны АМХ, АМХМ).

2.4.2 Вольтамперометрия

Вольтамперометрия и хронопотенциометрия являются самыми распространенными методами исследования электрохимических характеристик мембран [25,88, 98, 115, 170, 171].

В общем случае, вольтамперометрия – это электрохимический метод анализа, основанный на определении зависимости между значением потенциала и силой протекающего в исследуемой мембранной системе тока.

В вольтамперометрии в качестве электрического воздействия может использоваться либо заданная разность потенциалов, изменяющаяся во

времени по некоторому закону (потенциостатические методы), либо заданный ток (гальваностатические методы). В данном исследовании применяли гальваностатический режим, при котором задаваемой величиной является ток, а измеряемой – разность потенциалов между капиллярами Луггина, подведёнными с обеих сторон мембраны к геометрическому центру её поляризуемого участка. Кроме того, для детального изучения развития концентрационной поляризации в исследуемых мембранных системах были получены гальванодинамические вольтамперные характеристики (ВАХ). Однако скорость развёртки тока (0,01 мА/с) в этом случае была подобрана таким образом, чтобы при каждом последующем увеличении плотности тока система успевала приходиться в равновесное состояние. Поэтому полученные гальванодинамические кривые не отличаются от гальваностатических ВАХ.

Идеальная ВАХ мембранной системы (раствор/мембрана/раствор) имеет начальный линейный участок I (Рисунок 2.5). Наклон этого участка определяется электрическим сопротивлением мембраны и прилегающих к ней диффузионных слоев, а также слоев раствора, заключенных между внешней границей диффузионного слоя и кончиками капилляров Луггина. При токах, соответствующих этому участку, концентрационная поляризация линейно нарастает с увеличением плотности тока, поэтому его часто называют «омическим» участком.

Резкий рост скачка потенциала на участке II является индикатором достижения очень низких значений приповерхностной концентрации соли у межфазной границы мембрана/раствор. В идеальных электродных системах - это участок «плато», соответствующий «предельному току». Он характеризует состояние системы, когда достигается максимальная скорость переноса разряжающихся ионов, если процесс идёт с диффузионным контролем. Прирост тока на участке II в электродных системах практически отсутствует. При приближении мембранных систем к предельному состоянию всегда развиваются сопряжённые эффекты концентрационной

поляризации (электроконвекция), которые способствуют уменьшению толщины диффузионного слоя. Поэтому ток на этом участке растёт с увеличением скачка потенциал, а соответствующий участок ВАХ называют участком наклонного «плато».

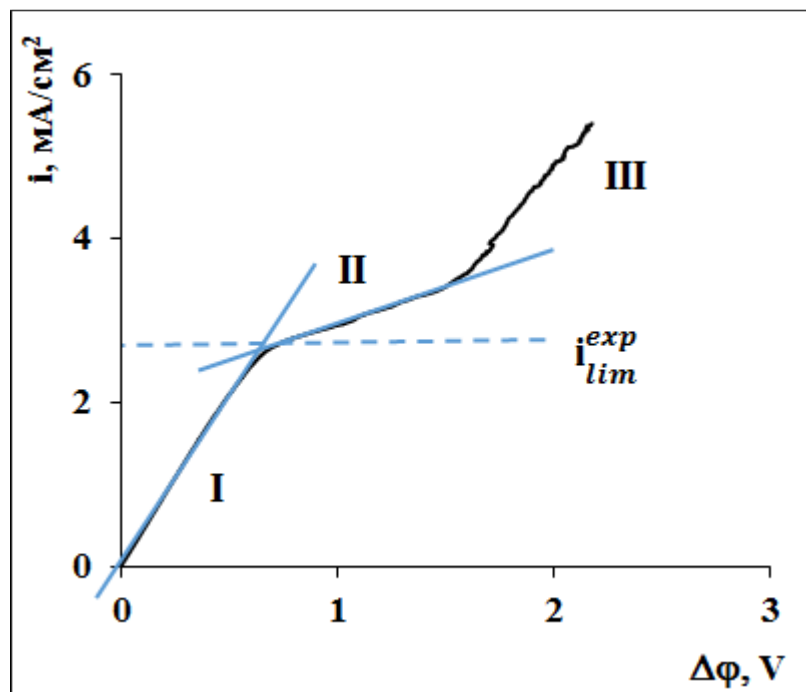


Рисунок 2.5 – Типичная вольтамперная характеристика ионообменной мембраны

Участок III соответствует более высокой, чем на участке II, скорости роста плотности тока. Её увеличение, как правило, вызвано появлением дополнительных переносчиков заряда. Эти переносчики заряда появляются у поверхности мембраны вследствие интенсивной генерации H^+/OH^- ионов и (или) развития сопряжённой конвекции (гравитационная конвекция, электроконвекция).

Пересечение касательных, проведенных к участкам I и II, является одной из характерных точек ВАХ. Эта точка соответствует состоянию, когда предельная плотность тока i_{lim}^{exp} достигнута хотя бы в конце канала обессоливания или на отдельных участках поверхности мембраны, которые наиболее труднодоступны для диффузии электролита из объема раствора.

При малых токах массоперенос в канале обессоливания, образованного гомогенными мембранами с плоской поверхностью, хорошо описывается конвективно-диффузионной моделью [1]. Модель предполагает параболический профиль скорости прокачиваемого через канал обессоливания раствора, характерный для стационарной ламинарной вынужденной конвекции раствора. Именно такие условия задаются в измерительной ячейке (рисунок 2.3 [1]) устройствами ввода и вывода раствора. Согласно модели [1], в отсутствие сопряженных эффектов концентрационной поляризации (таких как генерация H^+ , OH^- ионов, гравитационная конвекция, электроконвекция) предельная плотность тока в ячейке с малой безразмерной длиной обессоливания

$$Y = \frac{LD}{Vh^2} \quad (2.1)$$

(в нашем случае порядка 10^{-4}), хорошо описывается уравнением Левека (2.2) [1]:

$$i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1,47 \frac{FDC}{h(T_i - t_i)} \left(\frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3} \quad (2.2)$$

h и L – межмембранное расстояние и длина канала обессоливания, КО; C – концентрация электролита на входе в КО; моль/л, T_i и t_i – число переноса противоиона соли в мембране и электромиграционное число переноса этого иона в растворе; D – коэффициент диффузии электролита.

После теоретического или экспериментального (из ВАХ) определения предельной плотности тока нетрудно найти среднее значение толщины обедненного диффузионного слоя δ из уравнения Пирса (Peers) [172]:

$$i_{\text{lim}} = \frac{FDC}{\delta(T_i - t_i)} \quad (2.3)$$

Уравнение (2.3) выведено в предположении, что в системе нет никаких других переносчиков заряда, кроме катионов и анионов соли, и в ней выполняется условие локальной электронейтральности.

Вместо суммарного скачка потенциала $\Delta\varphi_{tot}$ (далее $\Delta\varphi$) для корректного сравнения электрохимического поведения различных мембранных систем используется величина $\Delta\varphi'$ (2.4).

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi_{tot} - \Delta\varphi_{Ohm} = \Delta\varphi_{tot} - IR_{Ohm} \quad (2.4)$$

Здесь R_{Ohm} – эффективное омическое сопротивление мембранной системы. Оно включает в себя «диффузионное» сопротивление границ мембрана/раствор, сопротивления раствора и неполяризованной мембраны, обедненного и обогащенного диффузионных слоёв [62]. Величина R_{Ohm} может быть найдена экстраполяцией начального участка ВАХ, представленного в дифференциальной форме, в нулевое значение плотности тока.

Вольтамперные характеристики получены в интервале плотностей токов 0-5 мА/см², скорость развертки тока при получении гальванодинамических ВАХ равна 0,01 мА/с, время уравнивания мембраны с рабочим раствором между экспериментами составляет 1 час.

2.4.3 Хронопотенциометрия

Хронопотенциометрия – это измерение скачка потенциала в мембранной системе как функции времени при постоянной плотности тока. Классическая хронопотенциограмма (ХП) для системы с гомогенной ионообменной мембраной, полученная при сверхпредельном токовом режиме, приведена на рисунке 2.6. Условно всю кривую можно разделить

на несколько частей [62, 173]. Начальный участок состоит из трех характерных отрезков. Первый из них (а) ограничен точкой 1. Этот отрезок практически вертикальный. Его протяжённость равна омическому скачку потенциала. Наклон отрезка (а) зависит от электрической ёмкости двойного электрического слоя на межфазной границе мембрана/раствор. Вторым отрезком (б) соответствует медленному росту потенциала до точки перегиба 2. Этот рост обусловлен уменьшением приповерхностной концентрации электролита у мембраны со стороны КО. Транспорт электролита из объема раствора к поверхности мембраны на этом участке, как правило, носит электродиффузионный характер. На отрезке (в), который находится за точкой перегиба 2, конвективный перенос играет доминирующую роль в доставке ионов к границе мембрана/раствор. Важно подчеркнуть, что точка перегиба 2 регистрируется на ХП только в сверхпредельных токовых режимах. В том случае, когда диффузионный механизм доставки ионов к поверхности мембраны конкурирует с конвективным механизмом (то есть ярко выраженная смена механизмов отсутствует) точка перегиба выражена слабо и детектируется по ХП с большой ошибкой. Точка 3 характеризует переход мембранной системы в стационарное состояние, когда скачок потенциала остаётся в пределах постоянных значений. Достижимое на этом участке значение скачка потенциала во многом определяется степенью развития сопряжённых эффектов концентрационной поляризации (генерация H^+/OH^- ионов, электроконвекция). Участок выключения тока (д) характеризует омический скачок потенциала поляризованной мембранной системы. Последний участок ХП (е) описывает процесс релаксации мембранной системы. Он заключается в рассасывании диффузионных слоёв, сформировавшихся при протекании электрического тока.

Переходное время является важной характеристикой нестационарного переноса ионов. В тех математических моделях, которые не учитывают конвективный механизм переноса противоионов, значение переходного

соответствует достижению нулевых приповерхностной концентраций на границе мембрана/раствор. Скачок потенциала в этой точке становится равным бесконечности. В реальных системах этот момент отвечает смене механизма доставки ионов из объема раствора к поверхности мембраны. В связи с тем, что упомянутые модели не учитывают гетерогенности поверхности мембран и одновременного наличия нескольких механизмов доставки электролита к границе мембрана/раствор, вопрос о том, как правильно определять переходное время, остаётся открытым. Крол (Krol) и соавторы [174] определяют его по точке б ХП. Это точка пересечения касательных к участкам медленного и быстрого роста скачка потенциала на отрезке (б). Более оправданным представляется определение переходного времени по точке перегиба (точка 2), разграничивающей отрезки диффузионной и конвективной доставки электролита к поверхности мембраны.

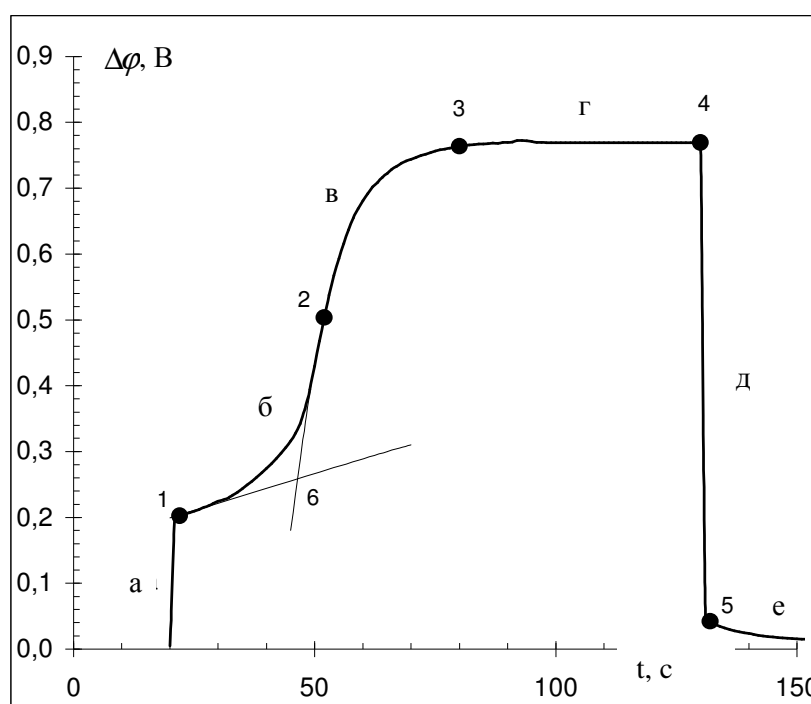


Рисунок 2.6 — Характерные точки и отрезки хронопотенциограммы

Следует отметить, что широко известное выражение для переходного времени

$$\tau = \left(\frac{\pi D}{4} \right) \left(\frac{C_i^0 z_i F}{T_i - t_i} \right)^2 \frac{1}{i^2}, \quad (2.5)$$

было получено Сандом [175] в рамках модели полубесконечной диффузии к плоской гомогенной мембране. Эта модель рассматривала только электродиффузионный механизм переноса ионов в нормальном по отношению к поверхности мембраны направлении. В этом уравнении C_i^0 - молярная концентрация противоиона i в ядре потока, z_i - зарядовое число противоиона, i - плотность тока, которая равна силе тока, делённой на площадь проводящей поверхности. В том случае, если площадь поверхности уменьшается, это неминуемо должно привести к сокращению величины переходного времени, что и наблюдали Крол и соавторы [174] при исследовании гетерогенных мембран. Действительно, в случае гомогенной плоской поверхности линии тока распределены равномерно (рисунок 2.7а). Приповерхностная концентрация электролита примерно одинакова во всех точках поверхности мембраны.

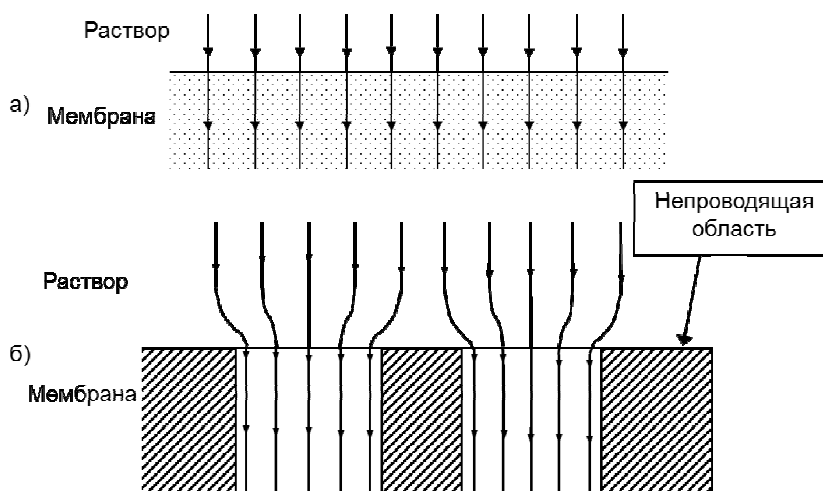


Рисунок 2.7— Схема распределения линий тока вблизи плоской гомогенной (а) и гетерогенной (б) поверхности мембран [71]

Если поверхность содержит чередующиеся проводящие и непроводящие зоны, линии тока сгущаются на проводящих участках (эффект «воронки») (рисунок 2.7б). Локальная плотность тока на этих участках оказывается выше, той, которую рассчитывают, нормируя силу тока на всю гетерогенную поверхность. При заданной силе тока граничная концентрация электролита на проводящих участках поверхности оказывается гораздо ниже той, которая достигается при этом же токе на гомогенной мембране. В результате концентрация электролита у поверхности проводящих зон падает быстрее. Поэтому состояние мембранной системы, которое соответствует переходному времени, наступает раньше. В силу указанных причин вид начальных участков ХП для мембран с гомогенной и гетерогенной поверхностью значительно отличается (рисунок 2.8).

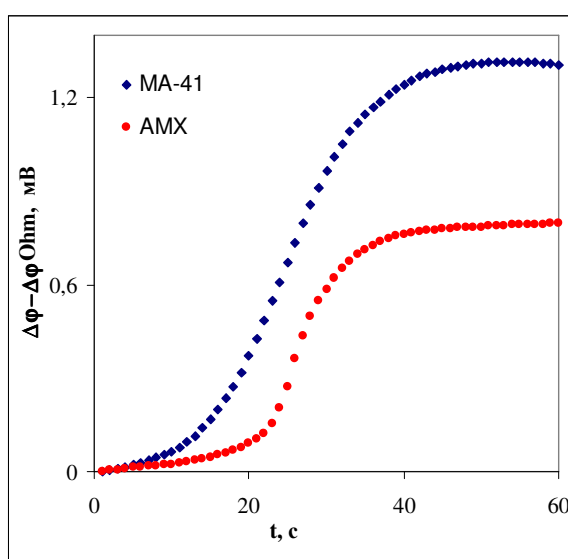


Рисунок 2.8 — Начальные участки хронопотенциограмм гетерогенной (МА-41) и гомогенной (АМХ) анионообменных мембран и в 0.1 М растворе NaCl, полученные при плотности тока 17.2 мА/см^2 [71]

В случае гетерогенных мембран после включения тока приведённый скачок потенциала начинает расти значительно раньше и его рост является

более стремительным, чем в случае гомогенной поверхности. Однако после точки перегиба приращение скачка потенциала на гетерогенной мембране становится более медленным по сравнению с гомогенной мембраной. Данное различие объясняется тем, что вблизи точки перегиба приповерхностная концентрация соли у проводящих участков становится незначительной. Поэтому к диффузии электролита в нормальном направлении добавляется доставка электролита в тангенциальном направлении от непроводящих участков поверхности к проводящим.

Для того, чтобы в дальнейшем корректно сравнивать развитие концентрационной поляризации на различных мембранах, также, как и в случае вольтамперометрии, удобно пользоваться приведёнными значениями скачка потенциала:

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi_{tot} - \Delta\varphi_{ohm}. \quad (2.6)$$

Омический скачок потенциала мембранной системы находят экстраполяцией измеренных значений на нулевое время в координатах $\Delta\varphi_{tot} - \sqrt{t}$ [173].

В данной работе хронопотенциограммы получали в диапазоне токов от 0,75 до 6,5 мА. Время экспозиции мембраны под током составляло 900 с. Перерыв между экспериментами, во время которого раствор продолжали прокачивать через электрохимическую ячейку, составлял 1800 с.

2.4.4 Электрохимическая импедансная спектроскопия

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) представляет собой мощный инструмент для исследования электрохимических процессов [176]. Суть метода заключается в наблюдении за откликом изучаемой системы на внешнее воздействие слабым переменным электрическим током.

Метод электрохимической импедансометрии был описан в конце 19 века Варбургом, который провел изучение импеданса нестационарной

диффузии при наложении на электрод переменной разности потенциалов. Импедансную спектроскопию традиционно используют при изучении электродов [177], полупроводников [178], а также клеточных мембран [179]. По сравнению с электродными системами приложение ЭИС к мембранам развито гораздо слабее. Существуют три основных направления приложения ЭИС к мембранным системам.

1) Измерение активного сопротивления ионообменных мембран [180, 181]. Измерения проводят без наложения постоянного электрического тока, а сопротивление мембраны определяют, как предел действительной составляющей импеданса на высоких частотах.

2) Определение кинетических констант реакции генерации H^+/OH^- ионов, а также структуры биполярной области по значениям, отсекаемым годографом импеданса Герцшера на оси мнимой составляющей импеданса в среднечастотной области спектра [64, 89, 182]. Помимо переменноточкового тест-сигнала на мембрану накладывают постоянный ток.

3) Исследование процессов осадкообразования и влияния модификаций поверхности в системах с монополярными мембранами в условиях протекания постоянного тока [183, 184]. Анализ спектров делает возможным определение толщины модифицированного слоя мембраны [184].

Таким образом, в зависимости от диапазона частот переменного электрического тока (или скачка потенциала), который воздействует на исследуемую систему, импедансная спектроскопия позволяет в одном эксперименте изучать разномасштабные явления. Плотная часть двойного электрического слоя мембраны, которая соизмерима с толщиной реакционной зоны, где идёт реакция генерации H^+/OH^- ионов, имеет толщину в несколько нанометров. Слой модификатора на поверхности мембраны может достигать нескольких микрометров. Толщина обеднённого диффузионного слоя, который определяет процессы электродиффузионной

доставки электролита к межфазной границе, а также процессы отвода продуктов диссоциации воды из зоны реакции, составляет десятки и сотни микрометров. Чтобы делать не только качественные, но и количественные оценки, необходимо сопоставлять экспериментальные данные с результатами математического моделирования изучаемых систем. Вместе с тем, применительно к монополярным мембранам эти модельные представления далеки от совершенства, особенно в условиях, когда поведение мембранных систем изучается при протекании постоянного электрического тока [179]. Поэтому зачастую для интерпретации экспериментальных данных используют метод эквивалентных схем [185]. Этот метод заключается в подборе схем-аналогов электрических цепей, расчёты с использованием которых дают спектры импеданса, совпадающие с экспериментальными данными.

Форма спектров импеданса позволяет судить о механизмах переноса носителей тока в обеднённом диффузионном слое. Различают импеданс Варбурга, соответствующий диффузионному переносу, и импеданс Геришера, возникающий при появлении в исследуемой системе дополнительных носителей тока вследствие протекания химической реакции (в нашем случае – генерации H^+/OH^- ионов).

На рисунке 2.9 представлены теоретические спектры импеданса монополярной мембраны, генерация H^+/OH^- ионов на межфазной границе которой отсутствует. Они рассчитаны по модели, учитывающей электродиффузию ионов соли через мембрану и прилегающие к ней диффузионные слои [186]

Спектр импеданса, полученный в допредельных токовых режимах (рисунок 2.9) состоит из двух полуокружностей. Первая полуокружность соответствует высокочастотной области импеданса и характеризует мембрану и межфазную границу. Сопротивление мембраны можно найти по отрезку, отсекаемому этой полуокружностью на оси Z' . Значение частоты в

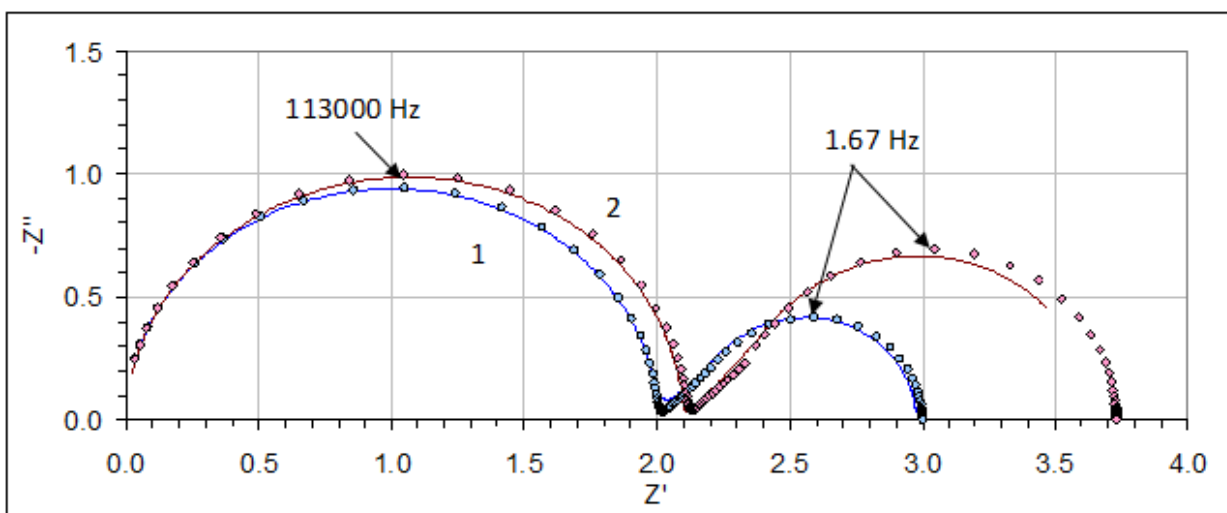


Рисунок 2.9 – Рассчитанные по модели [186] спектры импеданса монополярной ионообменной мембраны. Стрелками на рисунке показаны значения частот точек максимума

точке максимума Z'' позволяет рассчитать ёмкость и толщину плотной части двойного электрического слоя межфазной границы [186]. Второй полукруг на диаграмме Найквиста (рисунок 2.9) относят к импедансу Варбурга. Сопротивление, определяемое по разности между точкой, в которой спектр Варбурга сопрягается с высокочастотным полукругом и точкой, которая соответствует близкой к нулю частоте, соответствует сопротивлению мембранной системы, обусловленному концентрационной поляризацией. Оно отражает эволюцию концентрационного профиля при его переходе к новому стационарному состоянию, которое достигается за счет небольшого прироста тока [186].

Теоретическое описание импеданса Геришера сделано пока только для биполярных мембран [89, 182].

При выполнении данной работы использовали электрохимический комплекс Autolab 100 с приставкой FRA2, позволяющий задавать программу измерений и осуществлять цифровую запись и обработку получаемых результатов на ПК. Диапазон частот, при которых исследовались мембранные системы, составлял от 0,003 Гц до 130 кГц,

порядок задания частот был от низких к высоким, величина переменного тест-сигнала равнялась 20 мА. Вначале изучали мембранную систему при нулевом постоянном токе. Затем постоянный ток увеличивали с шагом 2,5 мА. Время уравнивания системы без наложения переменного составляющей при каждом новом значении постоянного тока равнялось 1200 с. Среднее время уравнивания мембранной системы при наложении самой низкой частоты составляло не менее 1 часа и затем сокращалось по мере увеличения частоты. Суммарное время, затрачиваемое на получение спектра импеданса для одного значения постоянного тока, составляло около 4 часов.

Для получения спектров электрохимического импеданса (так же, как и в случае вольтамперометрии или хронопотенциометрии) использовали четырехэлектродную схему. На поляризующие электроды электрохимической ячейки (рисунок 2.3) подавали постоянный ток и переменный тест-сигнал. Измерения импеданса осуществляли открытыми хлорсеребряными электродами. Площадь каждого из них составляла 3 см². Эти электроды были вставлены в ёмкости с рабочим раствором, соединённые с капиллярами Лuggина. В предварительных экспериментах было установлено, что в интенсивных токовых режимах на хлорсеребряных электродах возникают процессы, которые искажают форму спектров импеданса монополярных мембран. Чтобы уменьшить связанную с этим ошибку полный импеданс мембранной системы находили по разности значений, измеренных при наличии мембраны ($Z_{mb+cap+sol}$) и без неё ($Z_{cap+sol}$) [186]:

$$Z = Z_{mb+cap+sol} - Z_{cap+sol} = Z_{mb} - (R_{sol}^0 - R_{sol}) \quad (2.7)$$

R_{sol}^0 , R_{sol} – омическое сопротивление слоев раствора соответственно (общей толщиной L), расположенных между кончиками капилляров (cap) и внешними границами диффузионного пограничного слоя.

2.4.5 Массообменные характеристики ионообменных мембран

Концентрационные зависимости массообменных характеристик (числа переноса, парциальные токи, коэффициенты массопереноса противоионов соли и воды) в исследуемой мембране получены в той же ячейке и при тех же гидродинамических условиях, что и её электрохимические характеристики. Эксперимент проведён в квазистационарных условиях путем медленного (менее 1% в минуту) уменьшения концентрации рН-статируемого раствора в промежуточной емкости (14), вставленной в тракт обессоливания (рисунок 2.4). Емкость (14) снабжена рН-метром, датчиком электропроводности и температуры. Данные об этих характеристиках обессоливаемого раствора фиксируются каждые 10 мин. рН раствора в промежуточной емкости (14) поддерживают постоянным, путем непрерывного добавления титранта (0,1 М NaOH или HCl), поступление которого регулируется с использованием автотитратора. Для более равномерного поступления титранта капилляр бюретки изготовлен из гидрофобного материала. Его кончик имеет диаметр 0.3 мм и опущен в титруемый раствор. Объём поступающего в промежуточную ёмкость (14) титранта фиксируют через те же промежутки времени, что и характеристики обессоливаемого раствора. Полученные данные используются для расчёта ионного состава обессоливаемого раствора. Для этого применяется компьютерная программа, в основе которой лежит второе приближения Дебая-Хюккеля и уравнение Кольрауша. Эксперимент заканчивают, когда концентрация раствора в тракте обессоливания достигает значений 0,003-0,005 М. Этот предел обусловлен нарастанием ошибки определения коэффициентов массопереноса в связи с неконтролируемым растворением в обессоливаемом растворе атмосферного углекислого газа. Продолжительность каждого эксперимента составляет 6-9 часов.

Перед началом эксперимента тракт обессоливания заполняли 0,03М раствором хлорида натрия. Объем обессоливаемого раствора в тракте обессоливания составлял 100,0 см³. В течение каждого эксперимента с использованием электрохимического комплекса Autolab PGState 100 между капиллярами Лuggина поддерживался постоянный скачок потенциала. Его значения составляли 0,75 В и 1,5 В. Эти значения были выбраны таким образом, чтобы исследовать мембраны вблизи предельного состояния и в сверхпредельном токовом режиме. Исследования проведены при температуре 20±1 °С.

Для каждой из мембран канала обессоливания (КО) скорость массопереноса можно найти по скорости снижения концентрации ионов соли в растворе, который находится в промежуточной емкости (14) [85]. Эта концентрация уменьшается вследствие переноса противоионов через катионо- и анионообменную мембраны КО в соседние камеры. Ещё одним источником изменения концентрации является титрант, добавляемый в промежуточную ёмкость для поддержания в ней заданного значения рН. Материальный баланс для ионов i в тракте обессоливания имеет вид:

$$\bar{V} \frac{dC}{dt} = - \frac{i(T_i^K - T_i^A)Sn}{F} + C_T W_T, \quad (2.8)$$

где C – текущая концентрация соли (NaCl) в промежуточной ёмкости; V – объем раствора в тракте обессоливания, включая его объём в КО ячейки, ёмкости и соединительных трубках; T_i^K, T_i^A – эффективные числа переноса противоиона i соответственно через катионо- и анионообменную мембраны канала обессоливания, $(T_i^K - T_i^A)$ – выход по току для ионов i ; n – число камер обессоливания ($n=1$); C_T и W_T – концентрация и объемная скорость титранта (NaOH или HCl), добавляемого в промежуточную ёмкость; S – площадь активной (поляризуемой) поверхности мембраны.

Скорость переноса противоиона через исследуемую мембрану (коэффициент массопереноса k_i) можно рассчитать по формуле:

$$k_i = \frac{i_i}{FC} = -\frac{t_i^A}{FC}, \quad (2.9)$$

Здесь i_i – парциальная плотность тока противоиона соли через исследуемую мембрану.

Если $t_i^A \ll 1$, то переносом коионов соли через вспомогательную мембрану можно пренебречь. В этом случае коэффициент массопереноса противоиона соли можно найти из выражения (2.10). Оно получено из уравнения (2.1) с учетом определения (2.9).

$$k_i = \frac{i_i}{FC} \approx -\frac{\bar{V}}{SnC} \frac{dC}{dt} + \frac{C_T W_T}{SnC}. \quad (2.10)$$

Уравнение (2.10) выполняется для того противоиона соли, который поступает в промежуточную емкость вместе с титрантом. Это ионы Na^+ (катионообменная мембрана), если титрантом является NaOH (обессоливаемый раствор подкисляется), или ионы Cl^- (анионообменная мембрана), если титрантом является HCl (обессоливаемый раствор подщелачивания). Уравнение для расчета коэффициента массопереноса упрощается для мембраны КО, если противоион соли этой мембраны не добавляется вместе с титрантом в обессоливаемый раствор:

$$k_i \approx -\frac{\bar{V}}{SnC} \frac{dC}{dt}. \quad (2.11)$$

Скорости убыли ионов соли из обессоливаемого раствора и скорости внесения титранта в этот раствор находят из средних производных соответствующих кривых или дифференцированием полиномиальных линий тренда, которыми аппроксимированы соответствующие экспериментальные зависимости.

Найденные значения коэффициентов массопереноса используют для

расчёта парциальных плотностей тока и эффективных чисел переноса по ионам соли:

$$i_i = k_i CF, \quad (2.12)$$

$$T_i = \frac{i_i}{i}, \quad (2.13)$$

где T_i – число переноса противоиона через мембрану.

Соответствующие характеристики для противоионов - продуктов диссоциации воды – нетрудно найти из уравнений:

$$i_{Na^+} + i_{H^+} = i_{Cl^-} + i_{OH^-} = i_{tot}$$

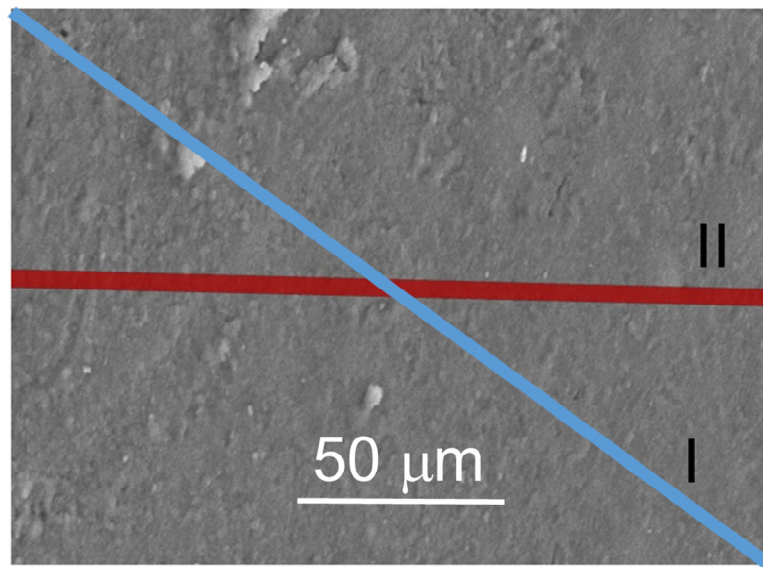
$$T_{Na^+} + T_{H^+} = T_{Cl^-} + T_{OH^-} = 1 \quad (2.14)$$

Инструментальная (приборная) погрешность измерений коэффициента массопереноса, определенная по стандартной методике [187], составляет $\pm 6\%$.

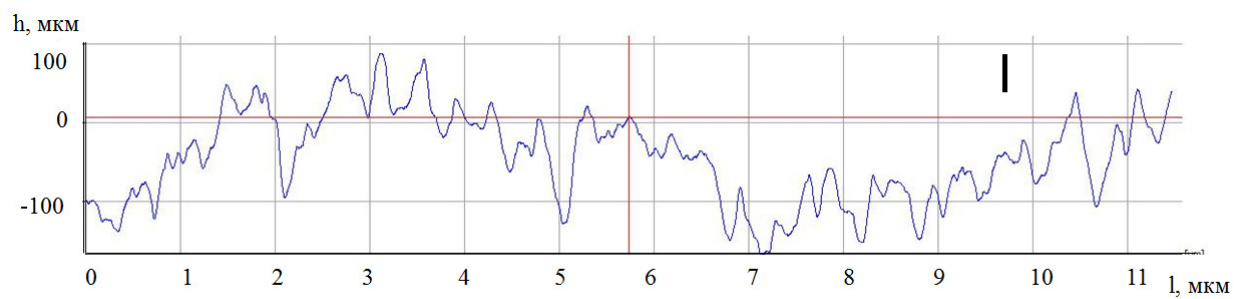
3 Влияние степени гетерогенности поверхности на электрохимические характеристики мембран

3.1 Морфология и рельеф поверхности анионообменных мембран

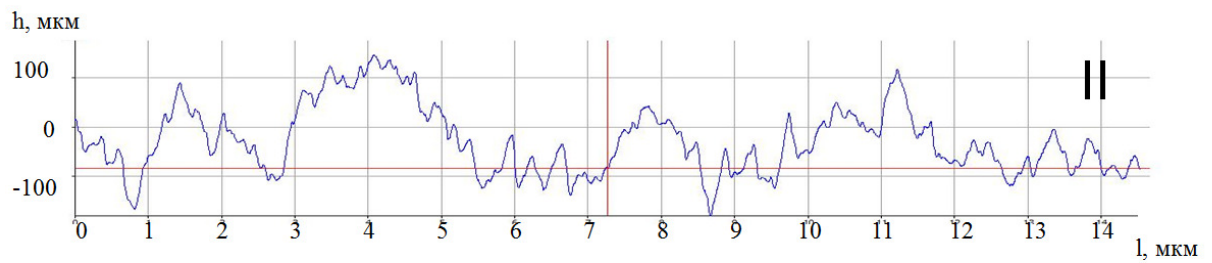
На рисунках 3.1 – 3.5 представлены изображения и профилограммы сухих анионообменных мембран, полученные методом высоковакуумной СЭМ. На рисунках 3.6 – 3.8 приведены изображения тех же, но набухших мембран, полученные оптическим методом. Некоторые из характеристик поверхности изученных мембран обобщены в таблице 3.1.



а

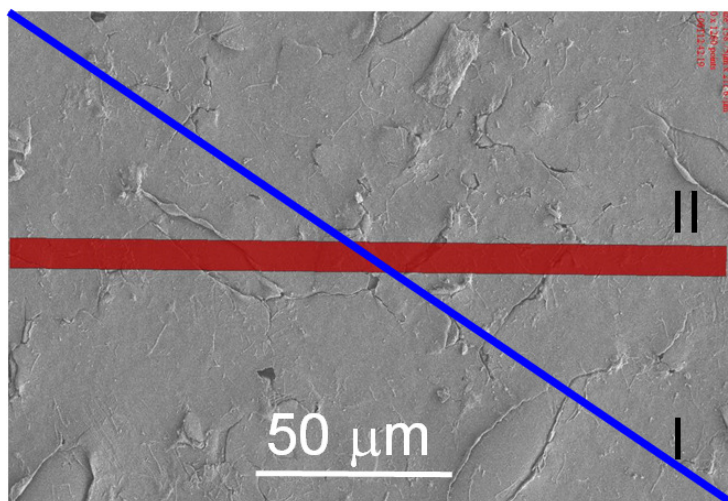


б

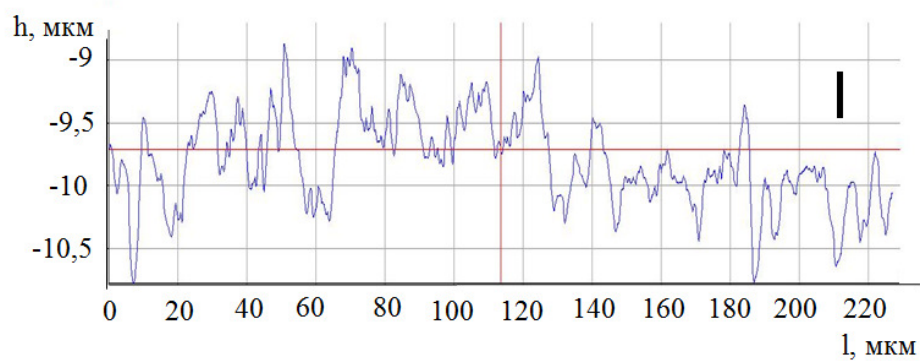


в

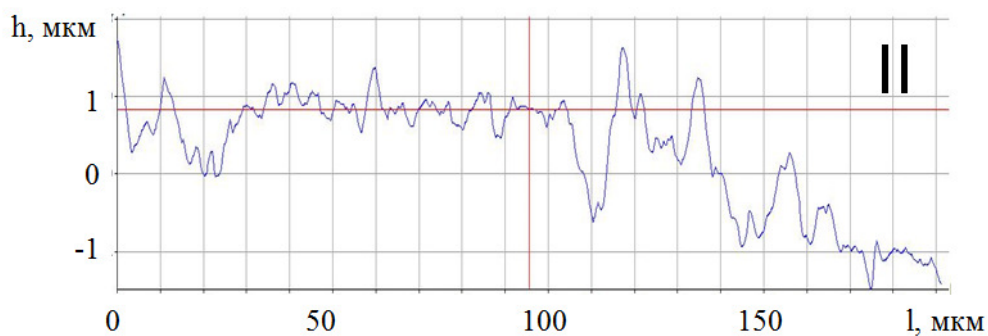
Рисунок 3.1 – 3D СЭМ изображение поверхности сухого образца АМХ (а) и профилограммы этой поверхности: диагональное сечение I (б) и поперечное сечение II (в)



а

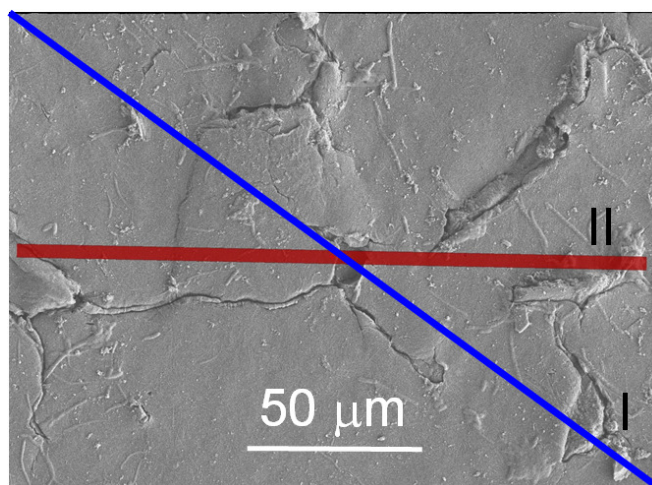


б

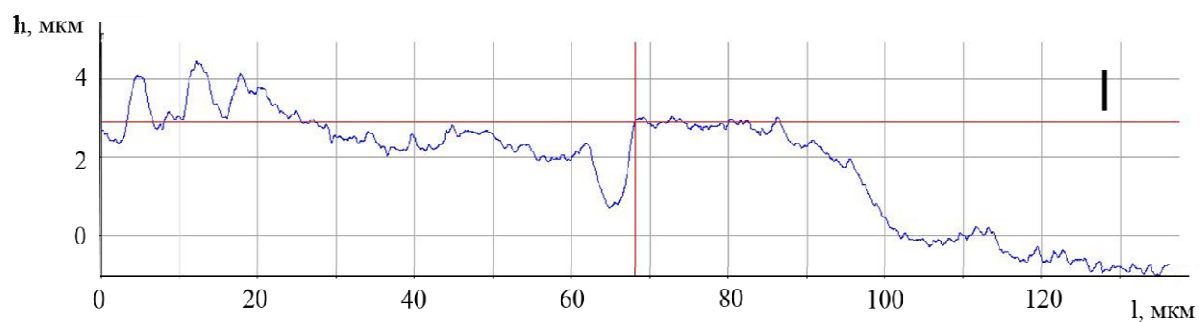


в

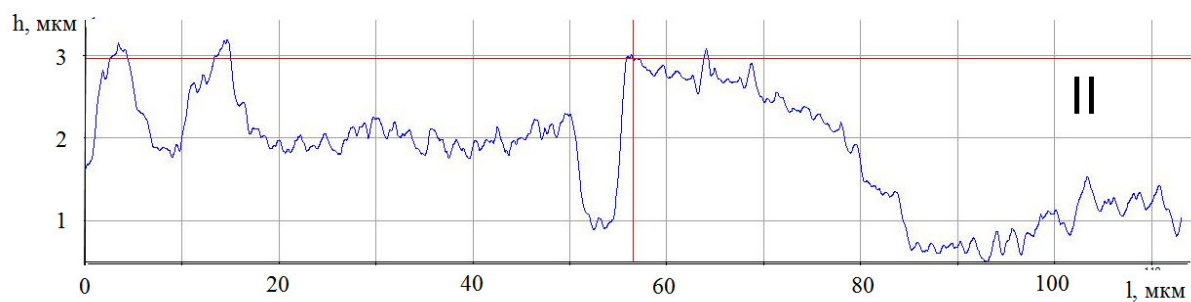
Рисунок 3.2 – 3D СЭМ изображение поверхности сухого образца МА-41(а) и профилограммы этой поверхности: диагональное сечение I (б) и поперечное сечение II (в)



а

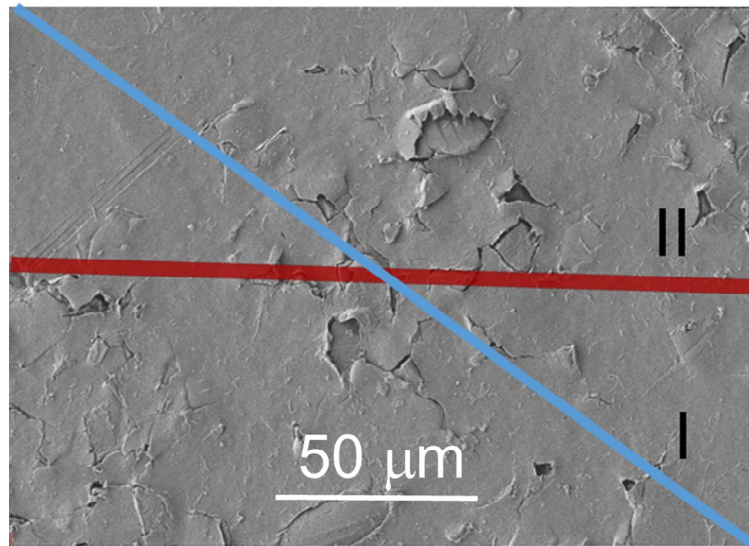


б

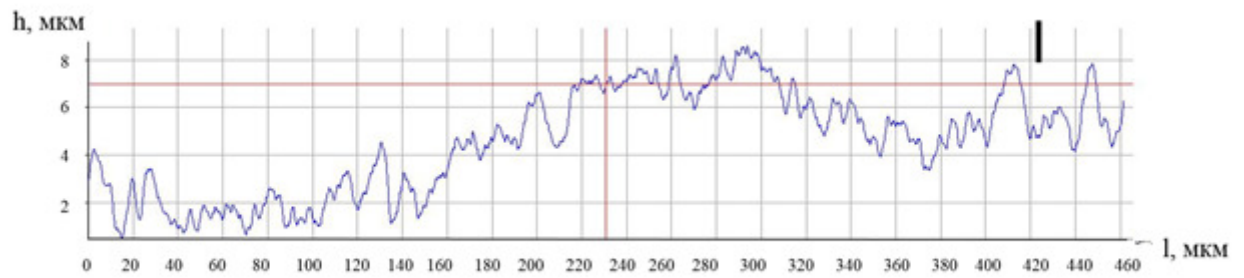


в

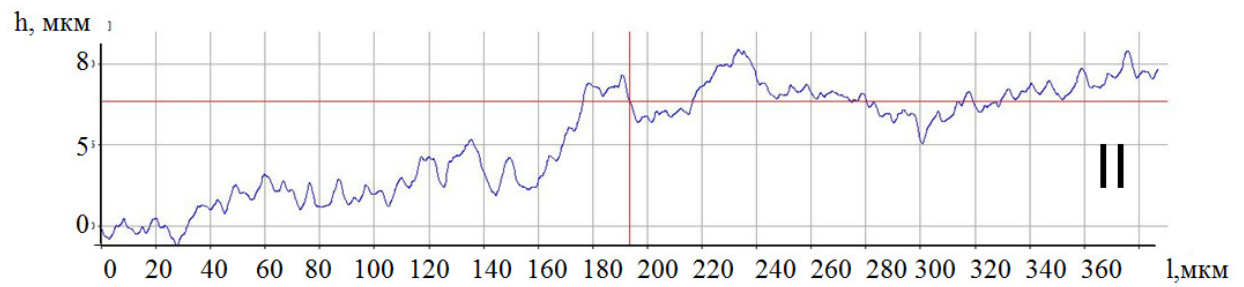
Рисунок 3.3 – Укрупнённое 3D СЭМ изображение поверхности сухого образца МА-41 (а) и профилограммы этой поверхности: диагональное сечение I (б) и поперечное сечение II (в)



а

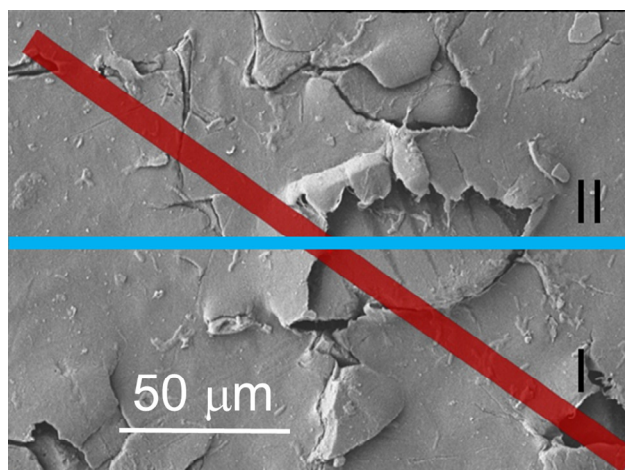


б

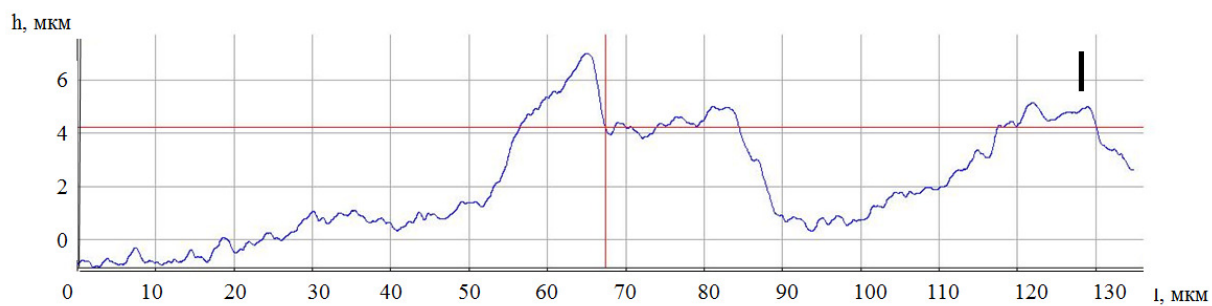


в

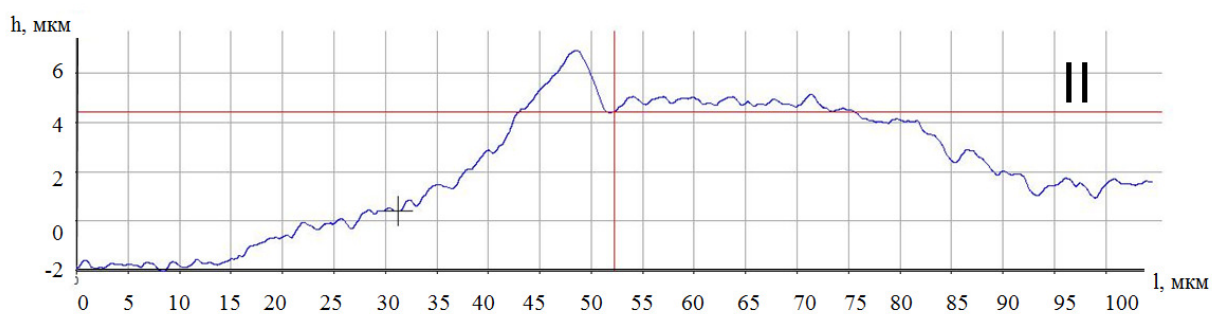
Рисунок 3.4 – 3D СЭМ изображение поверхности сухого образца МА-41П_I (а) и профилограммы этой поверхности: диагональное сечение I (б) и поперечное сечение II (в)



а

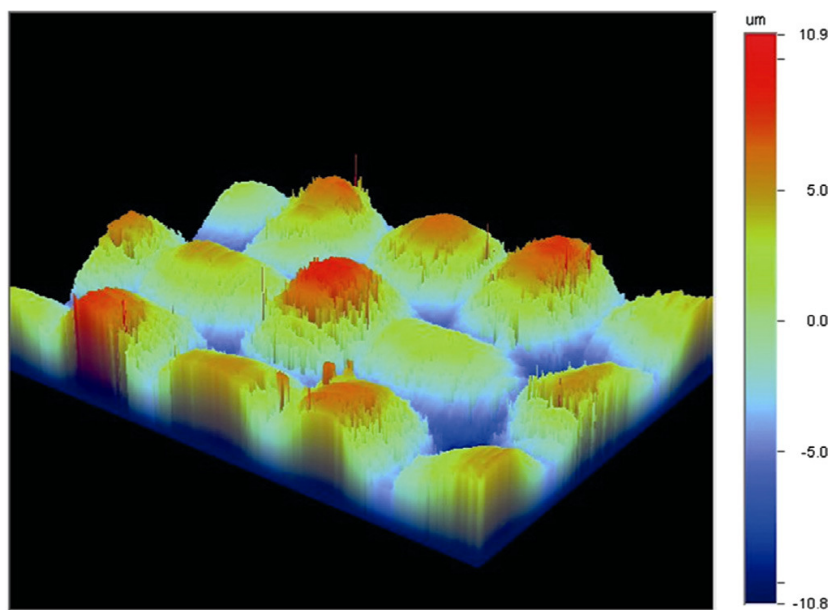


б

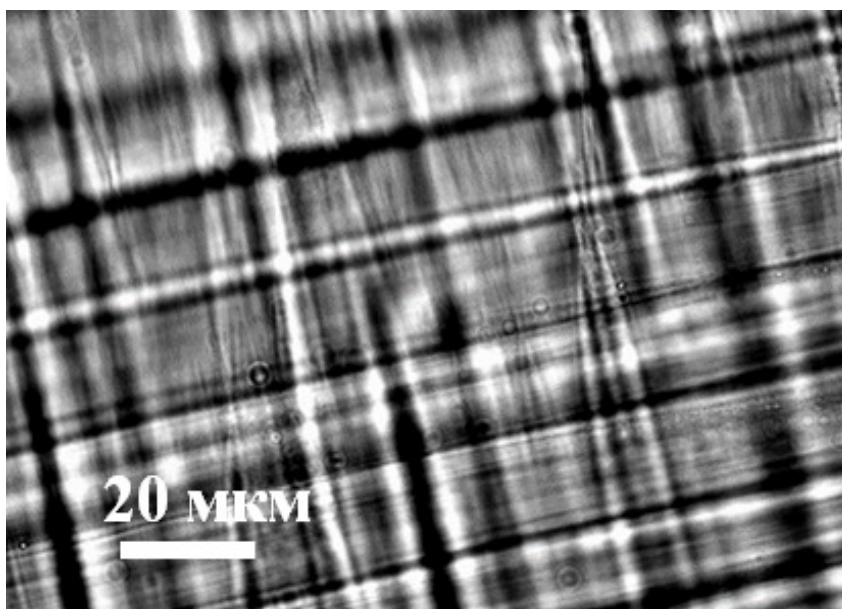


в

Рисунок 3.5 – Укрупнённое 3D СЭМ изображение поверхности сухого образца МА-41П_Г (а) и профилограммы поверхности: диагональное сечение I (б) и поперечное сечение II (в)

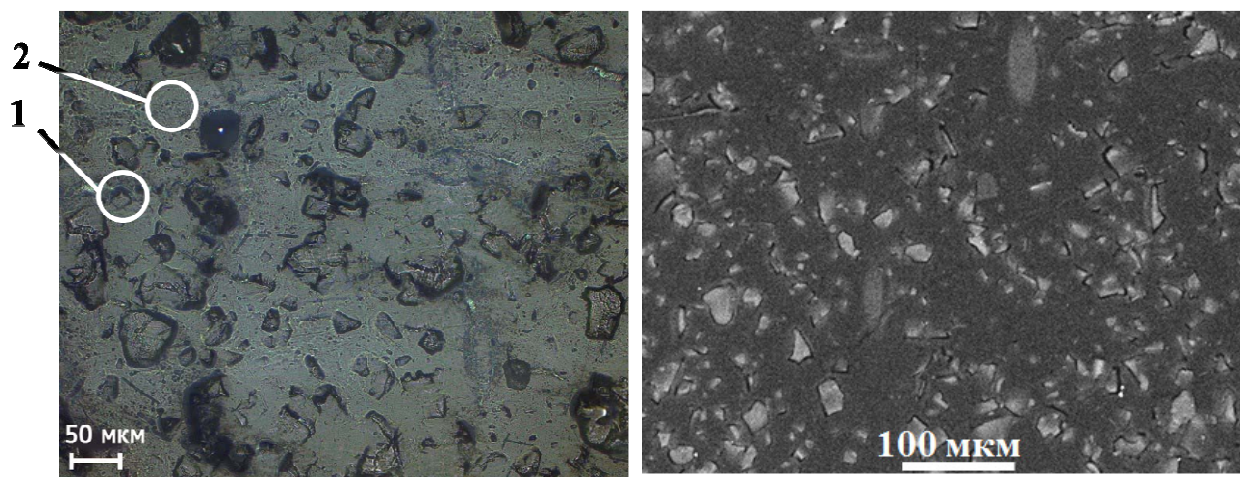


а



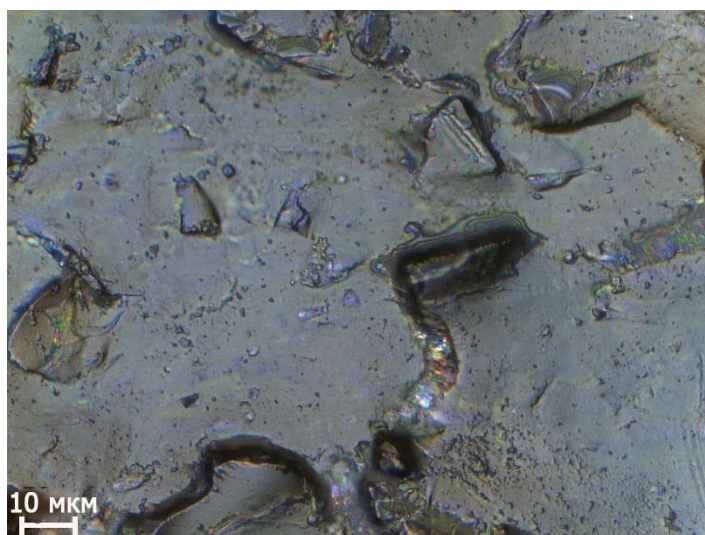
б

Рисунок 3.6 – Изображения поверхности мембраны АМХ, полученные (а) методом оптической интерферометрии [188] (площадь сухого образца $1257 \times 942 \text{ мкм}^2$) и (б) методом оптической микроскопии при исследовании набухшего образца



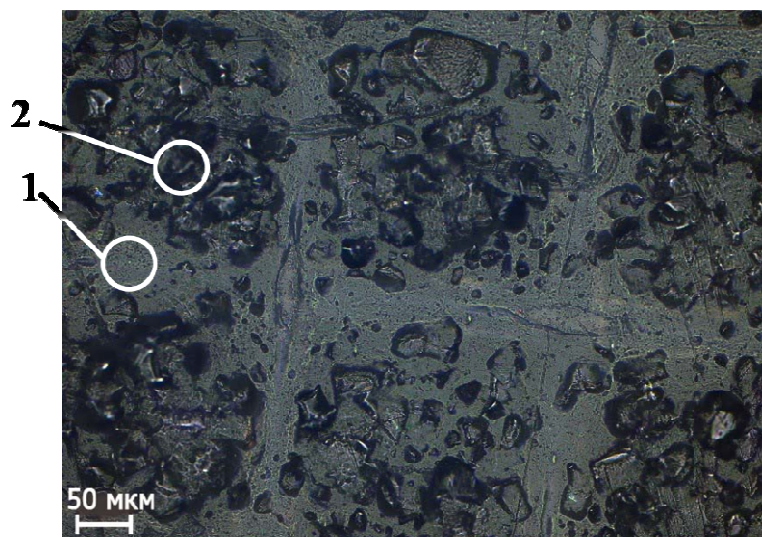
а

б

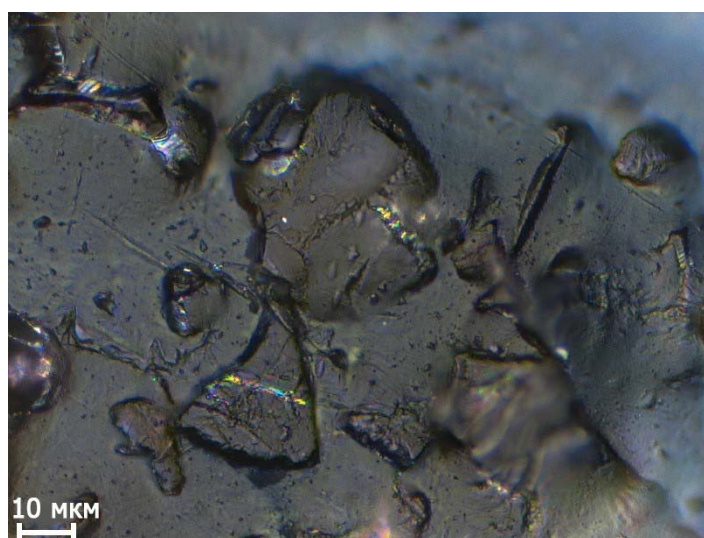


в

Рисунок 3.7 – Изображение поверхности набухшей мембраны МА-41, полученные с использованием оптического микроскопа (а,в) и низковакуумной растровой сканирующей электронной микроскопии [193] (б)
Цифрой 1 обозначен ионит, цифрой 2 – полиэтилен.



а



б

Рисунок 3.8 – Изображения поверхности набухшей мембраны МА-41П₁, полученные с использованием оптического микроскопа. Цифрой 1 обозначен ионит, цифрой 2 – полиэтилен.

СЭМ изображения сухого образца АМХ дают следующую информацию. Поверхность гомогенной мембраны АМХ, исследованная с разрешением 100 мкм, представляется гладкой и однородной. При уменьшении масштаба (рисунок 3.1а) становится очевидным, что поверхность АМХ является шероховатой. Эта шероховатость имеет

несколько масштабов. Средний шаг более мелких местных выступов профиля шероховатостей не превышает 0,5 мкм. Этот тип неоднородностей, по-видимому, обусловлен самоорганизацией сополимеров в процессе изготовления мембран. Средний шаг более крупных местных выступов профиля шероховатостей составляет не менее 3 мкм. Высота неровностей профиля по десяти точкам (которую определяют как сумму средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины) равняется 100 нм. Этот тип шероховатостей может быть вызван частичной деструкцией поверхности мембраны АМХ во время её хранения и эксплуатации [25]. Шероховатости достаточно равномерно распределены по поверхности мембраны. Результатами, представленными в работе [188], дают более объективную картину о рельефе поверхности (рис. 3.6а). Согласно этим исследованиям, проведенным методом оптической интерферометрии на сухом образце площадью 1257×942 мкм², поднятия ионообменного материала над армирующей сеткой делают поверхность АМХ слабо волнистой: усредненное отклонение единичных выступов от средней линии базовой длины поверхности составляет 3.1 мкм; разность между максимальной высотой и глубиной выступов достигает 20 мкм. Эти данные находятся в хорошем согласии с изображениями, полученными на набухшем образце с использованием оптической микроскопии. Анализ оптических изображения поверхности набухшей мембраны АМХ (рисунок 3.6б) позволяет заключить, что армирующая сетка действительно находится в приповерхностном слое и является причиной образования слабоволнистой поверхности с шагом выступов, определяемым шагом ячейки сетки (25 мкм).

Поверхность мембраны МА-41 (рисунки 3.2а, 3.7) состоит из проводящих электрический ток зон, достаточно равномерно распределённых по непроводящему электрический ток полиэтилену. Участки, которые проводят электрический ток, представляют собой частицы ионообменной

смолы. Найденная нами доля проводящих участков на поверхности мембраны МА-41 в набухшем состоянии равняется 19 %. В пределах погрешности метода (она составляет не менее 13% и определяется неравномерным распределением ионообменного материала по листу мембраны и варьированием его количества на поверхности от партии к партии) [71] найденные значения доли проводящей поверхности находятся в согласии с результатами, представленными в работах [71, 189, 190] (табл.3.1).

Обращает на себя внимание большой разброс в размерах выходов зёрен ионита на поверхность гетерогенной мембраны МА-41 и наличие на ней не покрытых ионитом междоузлий армирующей сетки (рисунки 3.2а, 3.7б). В статьях В.И. Заболоцкого и С.В. Бугакова [191] проведён анализ фракционного состава выходов проводящей фазы мембраны на поверхность мембраны МА-41, и установлено, что средний эффективный радиус единичного проводящего участка поверхности составляет 17 мкм. Данный размер определён в предположении, что поверхность мембраны представляет собой непроводящую фазу с равномерно распределёнными по ней одинаковыми круглыми участками проводящей фазы мембраны (рисунок 3.9). Данные, полученные нами с использованием того же допущения, согласуются с этими результатами.

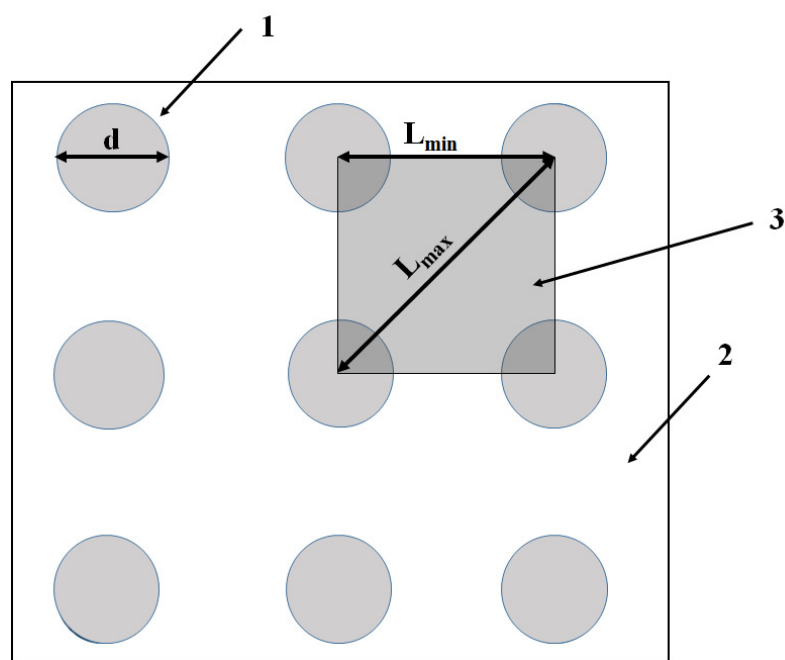
Также, как и в случае гомогенной мембраны, профилограммы поверхности гетерогенной мембраны МА-41 характеризуются несколькими масштабами шероховатостей (рисунок 3.2 б,в). Наиболее мелкие из них обусловлены процессами самоорганизации полимерных материалов во время синтеза и размола ионообменных смол, а также термообработки инертного связующего – полиэтилена. Их размер совпадает с наблюдаемым для гомогенной мембраны. Более крупные шероховатости, которые имеют микрометровый масштаб (таблица 3.1), связаны с наличием в мембране двух фаз и способностью гранул ионообменной смолы к набуханию (в отдельных экспериментах нами установлено, что диаметр отдельных гранул ионита АВ-

17-8 в процессе набухания увеличивается на 25 %). В процессе солевой подготовки (которая предшествовала изучению морфологии мембран) гранулы ионита увеличиваются в размерах и приподнимают покрывающую их тонкую плёнку полиэтилена, частично разрывая её. В процессе подготовки мембран к получению 3D изображений с использованием высоковакуумной СЭМ, их сушат, чтобы удалить воду. Испарение воды приводит к уменьшению размеров гранул ионита. При этом плёнка полиэтилена, деформированная в процессе набухания, практически не меняет своей формы и размеров. Поэтому параметры шероховатостей в микрометровом масштабе в значительной мере отражают состояние рельефа поверхности набухшей мембраны. Например, рисунок 3.3а демонстрирует, как выглядит плёнка полимера над крупной единичной гранулой ионита после набухания и последующей сушки мембраны. Анализ профилограмм этого изображения показывает, что суммарное отклонение максимумов и минимумов профиля от средней линии базовой длины, которое вызвано набуханием единичной гранулы ионита составляет 2 мкм.

Мембрана МА-41П_I изготавливается по той же технологии и содержит столько же инертного связующего, что и коммерческая мембрана МА-41. Отличие заключается в том, что проводящей фазой мембраны МА-41П_I является слабосшитая анионообменная смола АВ-17-2. Поэтому она набухает сильнее, чем смола АВ-17-8, из которой изготовлена мембрана МА-41. Диаметр гранул слабосшитой смолы в процессе набухания из предварительно высушенного до постоянного веса образца увеличивается на 43%. Найденный нами средний эффективный радиус единичного проводящего участка поверхности составляет 14 мкм, а доля проводящей поверхности достигает 30%, то есть увеличивается более чем на 50% по сравнению с мембраной МА-41 за счет роста количества выходов гранул смолы на поверхность мембраны МА-41П_I (таблицы 3.1).

Анализ профилограмм (рисунки 3.4 б,в, 3.5 б,в) позволяет заключить, что значения всех характерных размеров рельефа поверхности мембраны МА-41П₁ увеличиваются в несколько раз по сравнению с мембраной МА-41. Наиболее значительно растёт высота единичных выступов. Рисунок 3.5 иллюстрирует, что в сухом состоянии поверхности эта величина может достигать 10-15 мкм. Эти данные позволяют предположить, что набухшие гранулы ионита могут выступать над поверхностью полиэтилена на расстояние порядка 20 мкм, которое становится сравнимым с толщиной диффузионного слоя.

Формально гетерогенную поверхность ионообменных мембран можно представить как плоскость, на которой равномерно распределены круглые участки проводящей поверхности, которые имеют одинаковый диаметр. Такая модель предложена В.И. Заболоцким и С.В. Бугаковым [189]. Из этой модели следует, что элементарный повторяющийся участок гетерогенности представляет собой квадрат, соединяющий центры четырёх близлежащих единичных проводящих поверхностей (рисунок 3.9). Минимальная характерная длина этого элементарного участка $L_{h \min}$ соответствует длине стороны квадрата, а максимальная характерная длина $L_{h \max}$ определяется протяжённостью диагонали этого квадрата. Их находят с использованием значений доли проводящей поверхности мембран, а также количества выступов зерен ионита на единицу поверхности. В отличие от предшествующих работ мы определяли эти величины с использованием изображений, полученных для набухших мембран методом оптической микроскопии (рис. 3.7а, 3.8а). Использование таких изображений не требует дополнительных допущений об изменении параметров проводящей поверхности в процессе набухания. Найденные нами значения $L_{h \min}$ и $L_{h \max}$ для обеих гетерогенных мембран достаточно близки (таблица 3.1), не смотря на то, что долей проводящей поверхности отличаются в 1,5 раза.



1 – единичный проводящий электрический ток участок; 2 – инертная поверхность, которая не проводит электрический ток; 3 – элементарный повторяющийся участок гетерогенности поверхности

Рисунок 3.9 – Модель гетерогенной поверхности ионообменной мембраны, согласно [189]

В таблице 3.2 представлены углы смачивания поверхностей набухших мембран. Наиболее гидрофобной является гомогенная мембрана АМХ. Это обусловлено относительно низким содержанием фиксированных групп на ее поверхности [188].

Не смотря на достаточно небольшую долю ионообменного материала на поверхности мембраны МА-41 и высокое значение доли поверхности, занимаемой гидрофобным полиэтиленом (угол смачивания равен 92° [192]), найденный для этой мембраны угол смачивания оказывается ниже, чем у исследованной гомогенной мембраны. Увеличение доли проводящей поверхности мембраны МА-41П₁ (таблица 3.1) не приводит к заметному снижению угла смачивания этой мембраны по сравнению МА-41.

Таблица 3.2 – Результаты определения некоторых характеристик поверхности исследованных мембран

Мембрана	¹ Θ_w	² r_c , мкм	³ $L_{h \text{ min}}$, мкм	⁴ $L_{h \text{ max}}$, мкм	⁵ r	⁶ θ , град
АМХ	1,0	-	-	-	1,5	62
МА-41	0,19 0,15 [189] 0,20 [190,193]	12,6 17 [189]	51	72	2,1	50
МА-41П _I	0,30	14,2	46	65	3,2	48

¹Доля проводящей поверхности набухшей мембраны

²Средний эффективный радиус единичного проводящего участка поверхности мембраны

³Минимальная эффективная длина элементарного гетерогенного участка на поверхности мембраны

⁴Максимальная эффективная длина элементарного гетерогенного участка на поверхности мембраны

⁵Фактор шероховатости (отношение реальной площади поверхности к её проекции)

⁶ Угол смачивания поверхности набухшей мембраны

Этот экспериментальный факт можно объяснить, если принять во внимание три фактора. Во-первых, обменная емкость ионообменных смол, из которых изготовлены гетерогенные мембраны, в несколько раз выше обменной емкости мембраны АМХ. Чем больше напрямую связанная с обменной ёмкостью этого материала концентрация фиксированных групп на проводящих участках поверхности, тем выше гидрофильность этих участков, и тем ниже угол смачивания абсолютно гладкой проводящей поверхности θ^* . Во-вторых, в местах контакта гранул ионообменной смолы и полиэтилена визуализируются макропоры, которые в условиях измерений заполнены водой. Наличие этих пор способствует увеличению гидрофильности поверхности. В-третьих, значения фактора шероховатости поверхности r , определенного нами как отношение площади межфазной границы

жидкость/твёрдое тело к её проекции, в случае гетерогенных мембран значительно выше, чем у гомогенной мембраны (табл. 3.2). Из анализа профилограмм, приведённых на рисунках 3.2 б,в и 3.4 б,в следует, что это значение растёт в ряду $AMX < MA-41 < MA-41\Pi$.

Из теории Венцеля [194], следует, что угол смачивания шероховатой поверхности определяется формулой:

$$\cos\theta = r \cos\theta^* . \quad (3.1)$$

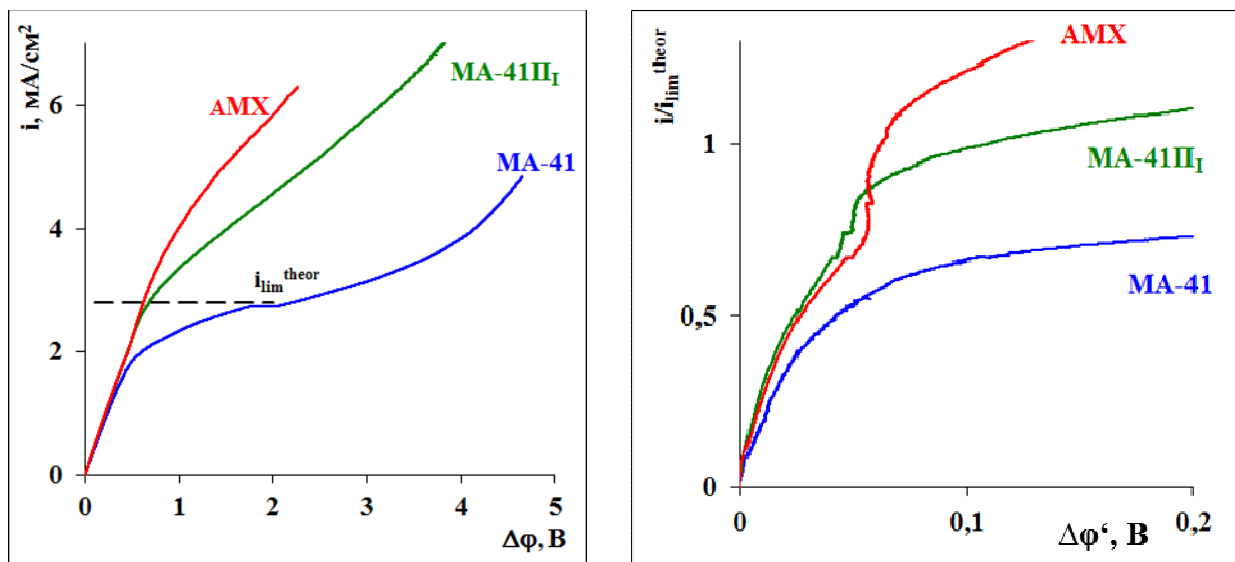
θ^* зависит от химической природы компонентов поверхности. В случае набухших ионообменных материалов величина θ^* всегда меньше 90° . Поэтому, в соответствии с формулой (3.1), рост фактора шероховатости поверхности, приводит к снижению её гидрофильности.

В случае мембраны MA-41\Pi действуют два разнонаправленных фактора: с одной стороны, доля проводящей поверхности увеличивается, с другой стороны – обменная емкость набухших гранул ионита значительно уменьшается по сравнению с мембраной MA-41.

Таким образом, поверхность гомогенной анионообменной мембраны AMX не является идеально плоской и отличается от остальных исследованных мембран более высокой гидрофобностью. Обе гетерогенные мембраны характеризуются близкими углами смачивания поверхности. Увеличение доли проводящей поверхности мембраны MA-41\Pi за счёт более сильного набухания слабосшитой смолы АВ-17-2, из которой она изготовлена, не приводит к значительному изменению характерных линейных размеров элементарных повторяющихся участков гетерогенности по сравнению с мембраной MA-41 (длины элементарного гетерогенного участка на поверхности этих мембран отличаются на 10%, а эффективный радиус единичного проводящего участка поверхности мембран отличаются на 12%). Основное отличие гетерогенных мембран заключается в увеличении в 5-6 раз высоты единичных выступов профиля проводящей поверхности более пористой мембраны MA-41\Pi по сравнению с MA-41.

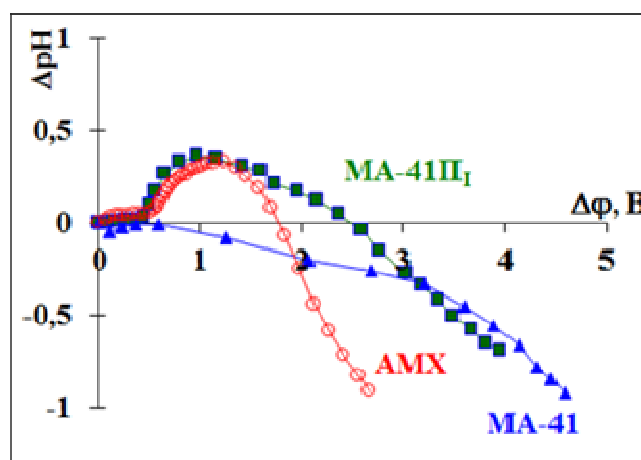
3.2 Электрохимические характеристики анионообменных мембран, отличающихся морфологией и микрорельефом поверхности

На рисунке 3.10 представлены вольтамперные характеристики (ВАХ) исследованных мембран и разница рН раствора на выходе и входе канала



а

б



в

Рисунок 3.10 – Суммарные (а), приведённые (б) вольтамперные характеристики исследованных мембран и разница рН раствора на выходе и входе канала обессоливания, образованного AMX, MA-41, MA-41Π₁ и мембраной МК-40 (в)

обессоливания, образованного мембраной МК-40 и одной из анионообменных мембран: АМХ, МА-41 или МА-41П₁. Рисунки 3.12-3.19 демонстрируют приведённые хронопотенциограммы (ХП), полученные для тех же мембран в допредельных, предельных и сверхпредельных токовых режимах.

В таблице 3.2 суммированы значения переходных времен, рассчитанные по уравнению Санда и найденные по точке перегиба экспериментальных ХП. В таблице 3.3 представлены значения предельных токов, рассчитанные по уравнению Левека и найденные путем графической обработки ВАХ.

3.2.1 Гомогенная мембрана АМХ

Проанализируем сначала электрохимические характеристики гомогенной анионообменной мембраны АМХ. Вид её вольтамперной характеристики (ВАХ) несколько отличается от классического (рисунок 3.10а). В исследованном диапазоне плотностей тока «сверхпредельный» участок (III) на ВАХ этой мембраны не наблюдается. Участок «плато» (II) имеет сильный наклон. Начальный участок (I) на крупномасштабном рисунке (рисунок 3.10а) можно аппроксимировать прямой линией. Анализ приведённой ВАХ (рисунок 3.10 б) при небольших (до 200 мВ) скачках потенциала дает более детальную информацию о развитии концентрационной поляризации и сопряженных с нею эффектов. Как и предсказывает теория [1, 12, 41, 42, 50, 60], начальный участок можно считать линейным лишь при очень малых (менее 10 мВ) скачках приведённого потенциала $\Delta\varphi'$. При более высоких его значениях начальный участок перестает быть линейным. Рост тока с увеличением скачка потенциала замедляется в связи с формированием концентрационных

профилей в прилегающих к мембране диффузионных слоях и нарастающих диффузионных ограничениях доставки соли к границе мембрана/раствор. Обращает на себя внимание тот факт, что при $\Delta\phi' > 0,05$ В ($i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} > 0,7$) плавный ход ВАХ нарушается, и на ней наблюдается достаточно резкое нарастание плотности тока. Замедление этого роста имеет место вблизи рассчитанного по конвективно-диффузионной модели предельного тока ($i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1,07$) при скачке приведённого потенциала 0,07 В. Необычная форма начального участка приведённой ВАХ мембраны АМХ близка к наблюдаемой для мембраны Nafion. В случае Nafion эту форму связывают с развитием электроконвекции, облегчённой проскальзыванием жидкости вдоль гидрофобной поверхности этой мембраны [85]. Теоретические основы развития электроконвекции в мембранных системах заложены в работах [48, 60, 69, 76, 77, 78, 83, 113]. Необходимым условием для возникновения электроконвекции является ненулевой ротор объёмной электрической силы, приложенной к заряженному раствору. Наибольшую известность получили два механизма развития электроконвекции. С.С. Духин и Н.А. Мищук [68, 77, 78] предложили механизм, получивший название «электроосмос второго рода». Из их работ следует, что возле электрически и геометрически неоднородной поверхности возможна стационарная электроконвекция, обусловленная действием тангенциального электрического поля на пространственный электрический заряд, возникающий под действием нормальной составляющей поля. Действие нормальной составляющей внешнего поля сводится к формированию расширенной области пространственного заряда (ОПЗ). Тангенциальная составляющая тока обуславливает действие на ОПЗ объёмной электрической силы, вызывающей электроосмотическое скольжение воды. Этот вид электроконвекции возникает в беспороговом режиме, однако для её появления необходимо наличие криволинейной поверхности.

И. Рубинштейн и Б. Зальцман [68, 77, 78] математически вывели возможность существования другого механизма электроконвекции, отличного от механизма С.С. Духина и Н.А. Мищук. Из их работ следует, что возникновение электроконвективных вихрей у электрически однородной или неоднородной поверхности возможно вследствие потери гидродинамической устойчивости раствора. Из-за сильной нелинейности явлений сопряжения переноса ионов и воды, небольшие флуктуации скорости или концентрации электролита приводят к появлению сопряженных потоков воды, увеличивающих неоднородность электрического поля, которое в свою очередь инициирует электроконвекцию. И. Рубинштейн и Б. Зальцман теоретически описали три режима электроконвективного вихревого движения возле гомогенной мембраны [48, 69, 83]. Режим I характеризуется образованием в прилегающем к поверхности мембраны обедненном растворе небольших стабильных парных вихрей одинакового диаметра. Такой режим должен реализовываться при очень небольшом (порядка нескольких долей процента) превышении предельного тока. Эти вихри вызывают лишь несколько одиночных осцилляций потенциала перед выходом в стационарный режим и слабо влияют на электрохимические характеристики мембранной системы [81]. Режим II, к которому мембранная система переходит с увеличением скачка потенциала, характеризует такое состояние, когда отдельные пары вихрей объединяются в более крупные. Эти более крупные вихри начинают доставлять к поверхности мембраны более концентрированный раствор, что приводит к росту сверхпредельного тока противоионов соли, выражающемуся в увеличении наклона участка «плато» ВАХ. Переход к режиму II должен совпадать с появлением на ВАХ и ХП сначала единичных, а затем регулярных осцилляций скачка потенциала. При дальнейшем росте скачка потенциала достигается его третье пороговое значение (режим III). Начиная с этого значения объединение вихрей приобретает хаотический характер. Размеры наиболее крупных вихрей

должны стать сопоставимыми с толщиной диффузионного слоя, что выражается в значительном росте сверхпредельного тока. Наличие этих режимов экспериментально подтверждено в работе [62].

В том случае, если тангенциальное электрическое поле воздействует на расширенную область пространственного заряда, который возникает у криволинейной проводящей поверхности, электроконвективный перенос должен усилиться по сравнению с плоской границей мембрана/раствор. По оценкам И. Рубинштейна и Б. Зальцмана [77], например, прирост сверхпредельного массопереноса может составлять до 30%, если плоскую поверхность заменить на волнистую. Этот эффект прогнозируют [81] даже при небольшом искривлении границы мембрана/раствор на слабо волнистой поверхности.

В каналах обессоливания электродиализаторов концентрация прокачиваемого раствора уменьшается по мере его продвижения от входа к выходу [76]. В результате сопротивление раствора вблизи выхода из DC увеличивается, плотность линий тока у входа в DC растет, и этот рост является причиной возникновения объемной электрической силы. Стационарные электроконвективные вихри доставляют более концентрированный раствор к поверхности мембран, что приводит к превышению плотности тока над его предельным значением в области потенциалов, соответствующей отсутствию осцилляции на вольтамперной кривой [76]. При дальнейшем увеличении скачка потенциала указанный механизм электроконвекции сменяется механизмом Рубинштейна и Зальцмана [77]

Искажение формы ВАХ при токах, близких к предельному (рисунок 3.10б) можно интерпретировать с использованием результатов 2D моделирования явлений, имеющих место в канале обессоливания с вынужденной конвекцией раствора [76]. Как уже было упомянуто, после наложения на такой канал электрического поля, начинается обессоливание

прокачиваемого через него раствора. У поверхности мембран, образующих КО, начинается формирование концентрационных профилей. Наиболее низкие приповерхностные концентрации и, соответственно наибольшая плотность области пространственного заряда (ОПЗ) достигается у выхода из канала обессоливания. Наименьшее электрическое сопротивление и, соответственно, наибольшая плотность линий тока имеет место недалеко от входа в КО. Поэтому именно там при сравнительно небольших скачках приведенного скачка потенциала (40-50 мВ) появляются стабильные электроконвективные вихри. Размеры и скорость вращения этих вихрей невелики. Однако, в отличие от прогнозов, сделанных в известных нам теоретических работах [76, 81] влияние этих вихрей на электрохимические характеристики мембран не является ничтожным, в случае волнистой поверхности. Криволинейность волнистой поверхности мембраны АМХ влечет за собой неравномерное распределение приповерхностных концентраций электролита и напряженности электрического поля на границе мембрана/раствор. В результате предельное состояние сначала достигается во впадинах, а затем распространяется на более выпуклые участки. Вот почему первые признаки диффузионных ограничений наблюдаются (рис. 3.10б) при токах, значения которых меньше i_{lim}^{theor} , рассчитанного для абсолютно плоской поверхности. С другой стороны та же криволинейность поверхности приводит к увеличению тангенциальной составляющей электрической объемной силы. По-видимому, значение этой тангенциальной силы оказывается достаточным для развития электроконвективных вихрей при относительно небольших скачках приведенного потенциала. Разница рН на входе и выходе канала обессоливания дает представление о динамике развития генерации H^+/OH^- ионов у поверхностей образующих его катионообменной мембраны МК-40 и анионообменной мембраны АМХ. Отклонение рН обессоленного раствора от исходных значений становятся заметными при скачках потенциала 0,3-0,4 В (рисунок 3.10в), которые

соответствуют $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}=1,0$, рассчитанному для катионообменной мембраны, и $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}=0,7$, рассчитанному для анионообменной мембраны. В диапазоне плотностей токов, когда предельный ток на катионообменной мембране уже достигнут, а анионообменная мембрана находится ещё в допредельном состоянии, обессоленный раствор на выходе из КО подщелачивается вследствие попадания в него OH^- ионов, генерированных у поверхности катионообменной мембраны. При токе, который соответствует предельному для анионообменной мембраны, у её поверхности начинается генерация H^+/OH^- ионов. Образующиеся в результате этой реакции протоны поступают в граничащий с АМХ раствор и частично рекомбинируют с ионами гидроксила, поступившими от поверхности катионообменной мембраны. В результате при этих и более высоких плотностях тока (и соответствующих им скачкам потенциала) рН обессоленного раствора начинает снижаться. После достижения в мембранной системе $\Delta\varphi=1.3$ В ($i=2,8$ мА/см²) скорость генерации H^+/OH^- ионов у поверхности анионообменной мембраны превышает скорость, которая достигается у поверхности катионообменной мембраны. Об этом свидетельствует подкисление обессоливаемого раствора (рисунок 3.10в), которое растёт с увеличением степени поляризации мембранной системы. Значения чисел переноса ионов гидроксила также заметно увеличиваются с ростом скачка потенциала и разбавлением раствора (рисунок 3.11).

Это подкисление (и более интенсивная генерация H^+/OH^- ионов по сравнению с катионообменной мембраной) обусловлено наличием на поверхности АМХ не только четвертичных аммониевых групп, но и некоторого количества вторичных и третичных аминов, концентрация которых возрастает в процессе эксплуатации мембраны в интенсивных токовых режимах [25]. Каталитическая активность вторичных и третичных аминов по отношению к реакции диссоциации воды намного выше, чем у четвертичных аминов и сульфогрупп катионообменной мембраны [64]:

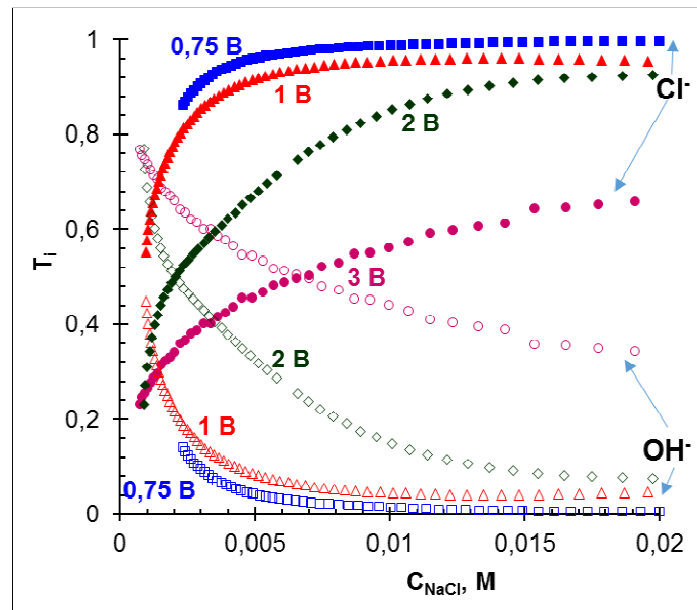


Рисунок 3.11 – Числа переноса ионов хлора и гидроксила через анионообменную мембрану АМХ при разных значениях скачка потенциала

$$k_{lim, c^{-1}} \quad \begin{array}{c} -N^+(CH_3)_3 < -SO_3H < =NH, \\ 0 \quad 3 \cdot 10^{-3} \quad 10^{-1} \quad 1 \end{array} \quad (3.2)$$

Здесь k_{lim} – константы скорости лимитирующей стадии в реакции диссоциации воды с участием фиксированных групп.

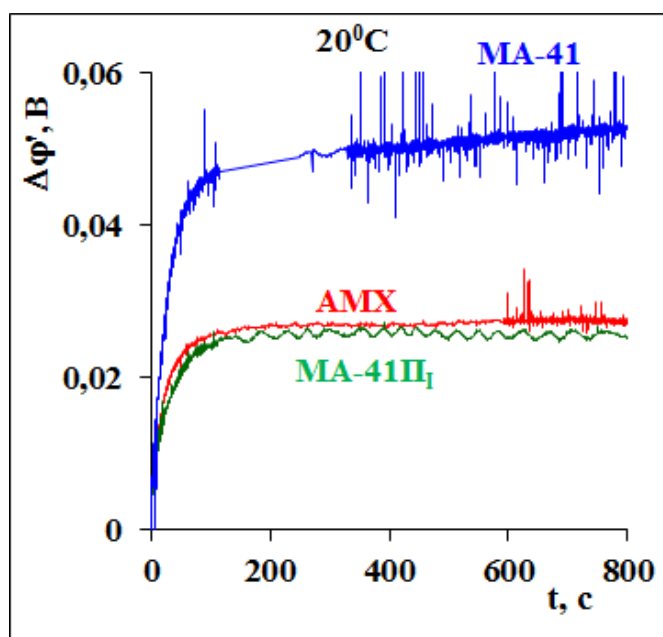


Рисунок 3.12 – Приведённые хронопотенциограммы АОМ, полученные при $i=1,5 \text{ mA/cm}^2$, $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}=0,53$

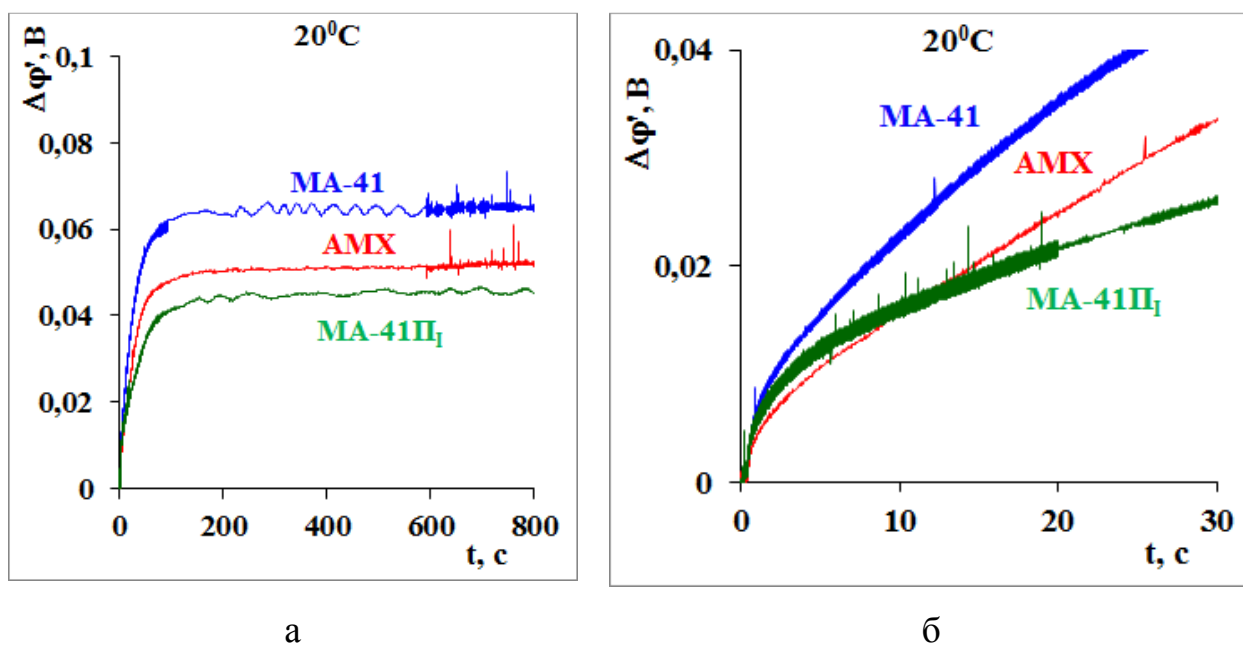
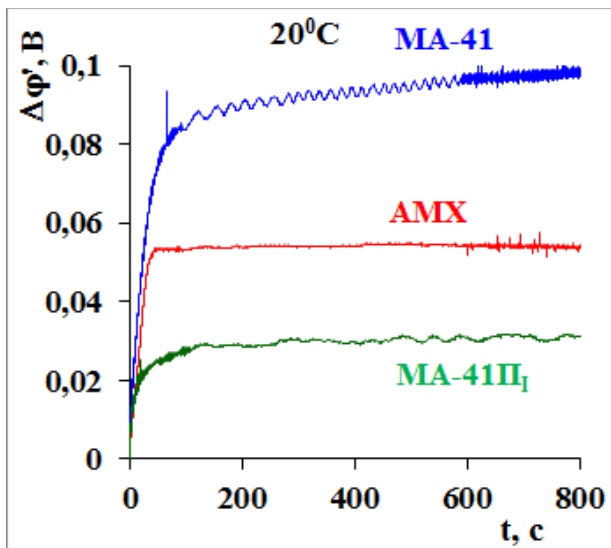
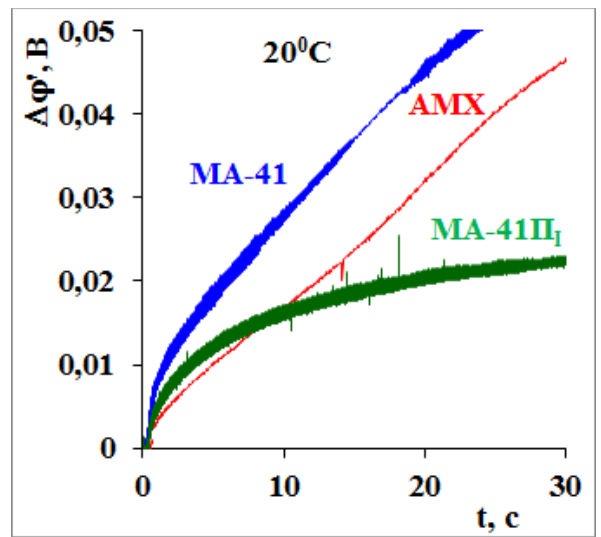


Рисунок 3.13 – Приведённые хронопотенциограммы АОМ (а) и их начальные участки (б), полученные при $i=2,0 \text{ mA/cm}^2$, $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}=0,71$

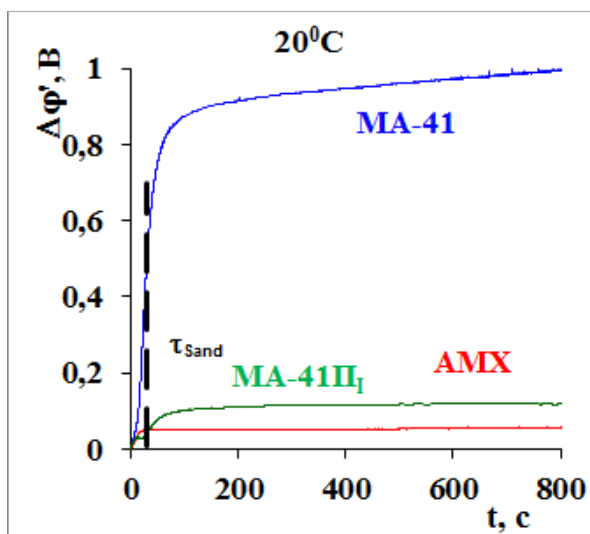


а

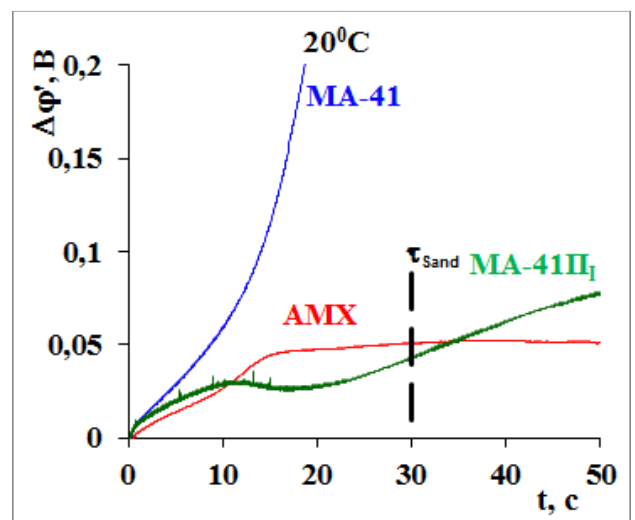


б

Рисунок 3.14 – Приведённые хронопотенциограммы АОМ (а) и их начальные участки (б), полученные при $i=2,25 \text{ mA/cm}^2$, $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}=0,80$

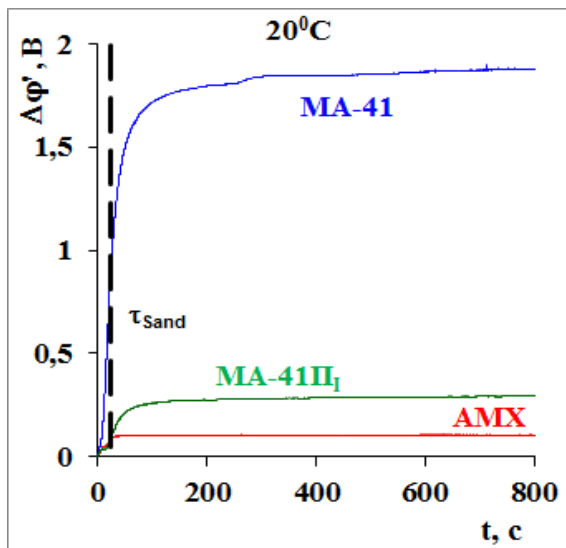


а

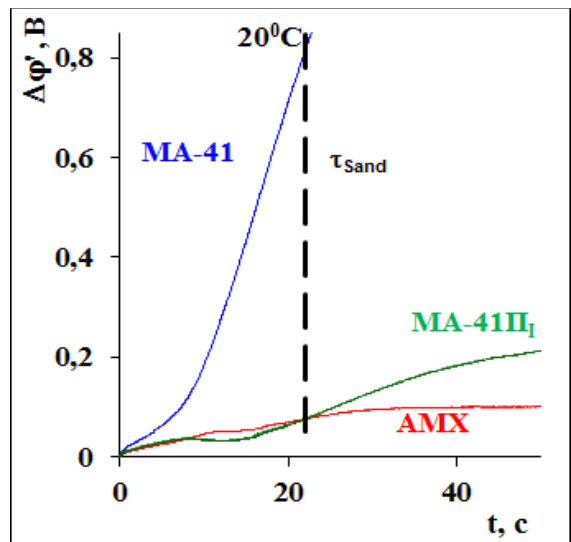


б

Рисунок 3.15 – Приведённые хронопотенциограммы АОМ (а) и их начальные участки (б), полученные при $i=3,0 \text{ mA/cm}^2$, $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}=1,07$. Пунктирной линией обозначено значение переходного времени, рассчитанного по уравнению Санда (2.5)



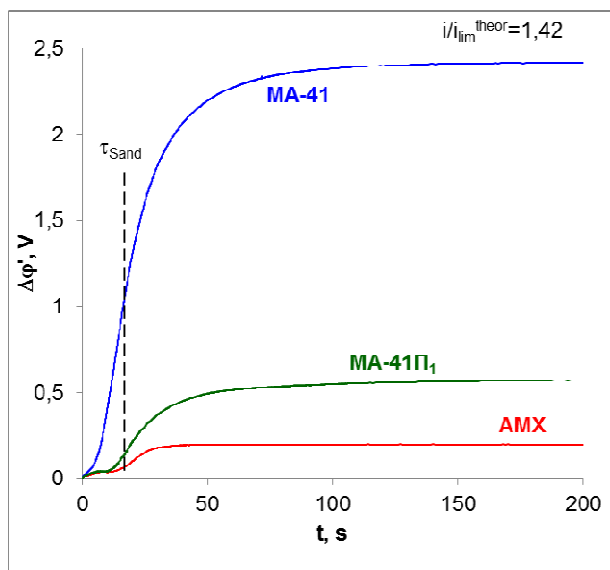
а



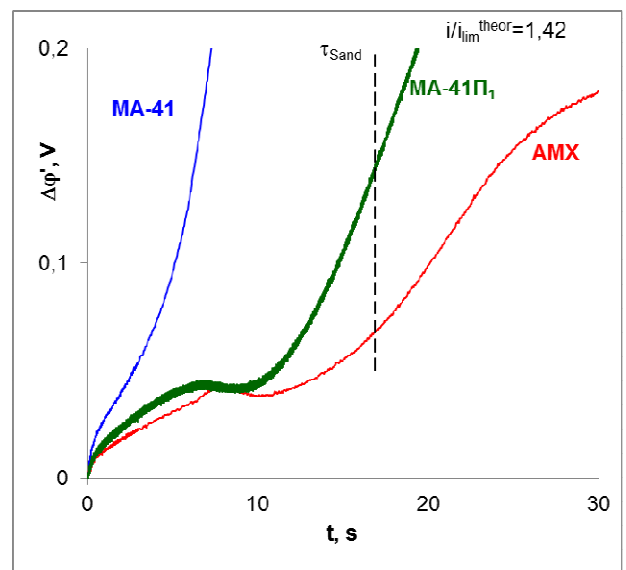
б

Рисунок 3.16 – Приведённые хронопотенциограммы АОМ (а) и их начальные участки (б), полученные при $i=3,5 \text{ mA/cm}^2$, $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}=1,25$. Пунктирной линией обозначено значение переходного времени, рассчитанного по уравнению

Санда (2.5)



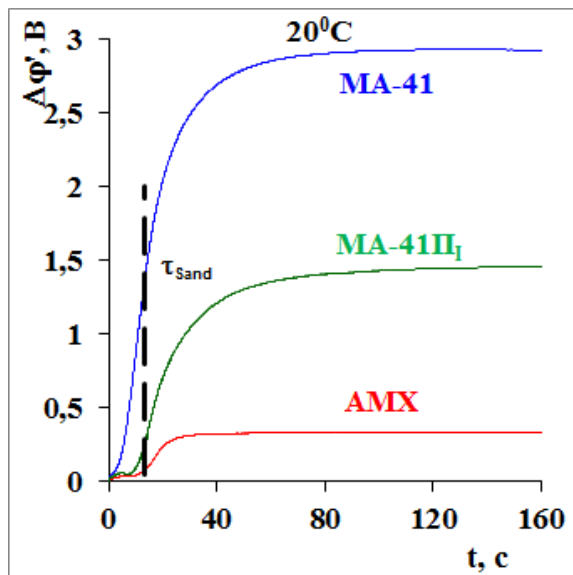
а



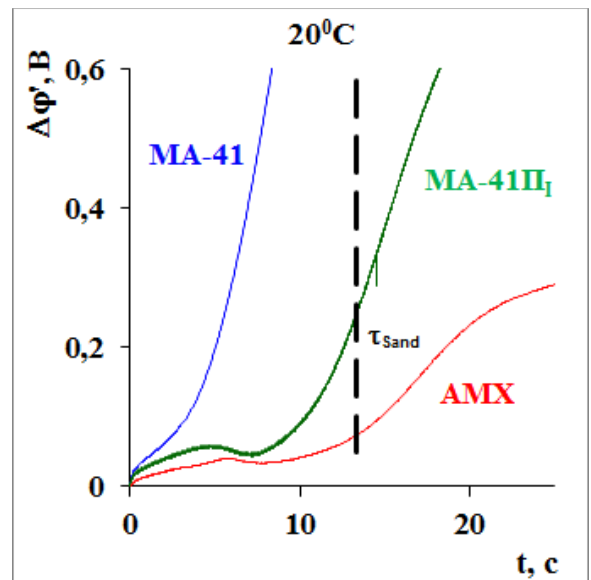
б

Рисунок 3.17 – Приведённые хронопотенциограммы АОМ (а) и их начальные участки (б), полученные при $i=4,0 \text{ mA/cm}^2$, $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}=1,42$. Пунктирной линией обозначено значение переходного времени, рассчитанного по уравнению

Санда (2.5)

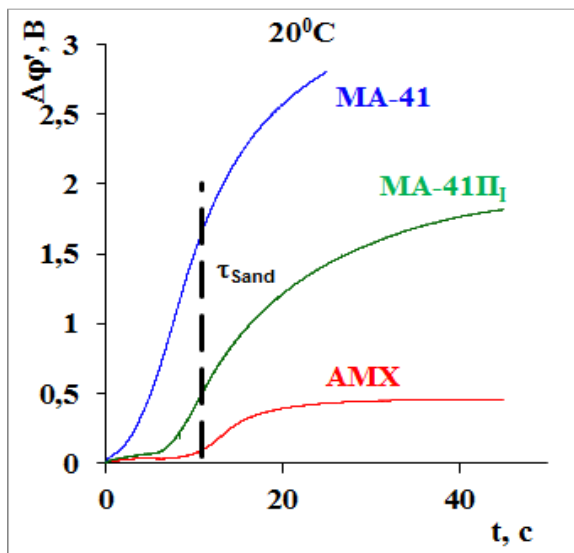


а

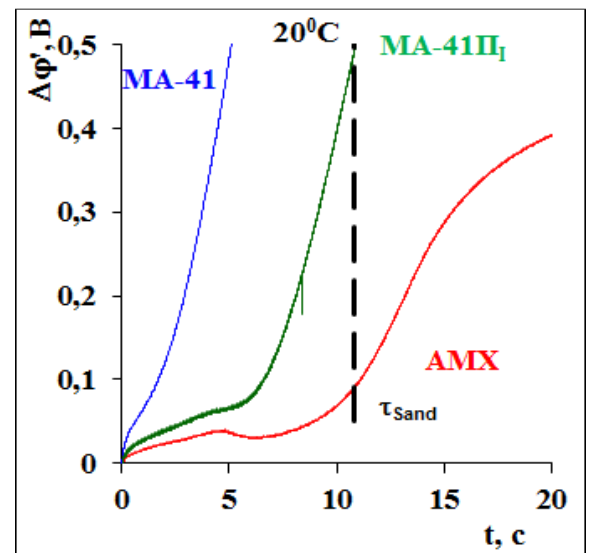


б

Рисунок 3.18 – Приведённые хронопотенциограммы АОМ (а) и их начальные участки (б), полученные при $i=4,5 \text{ mA/cm}^2$, $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}=1,60$. Пунктирной линией обозначено значение переходного времени, рассчитанного по уравнению Санда (2.5)



а



б

Рисунок 3.19 – Приведённые хронопотенциограммы АОМ (а) и их начальные участки (б), полученные при $i=5,0 \text{ mA/cm}^2$, $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}=1,78$. Пунктирной линией обозначено значение переходного времени, рассчитанного по уравнению Санда (2.5)

Данные хронопотенциометрии (рисунки 3.12-3.19) находятся в хорошем согласии с ВАХ. При $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} < 0,7$ эволюция формы ХП со временем (рисунки 3.12-3.13) полностью соответствует теоретическим представлениям о развитии концентрационной поляризации у поверхности гомогенной мембраны [115]: скачки приведенного потенциала (разница между текущим значением потенциала и омическим скачком потенциала) почти линейно растут по мере формирования концентрационного профиля. При токах $0,7 < i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} < 1,1$ (рисунки 3.14-3.15) на начальных участках ХП наблюдаются признаки возникновения в мембранной системе диффузионных ограничений транспорта противоионов: приращение скачка потенциала с ростом плотности тока становится более заметным, появляется характерный участок переходного времени (рисунок 3.15). Однако этот участок выражен нечётко, а стационарные значения приведённого скачка потенциала (как и в случае ВАХ) слабо меняются с увеличением плотности тока. В интервале $1,1 < i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} < 1,4$ (рисунок 3.15) через несколько секунд после включения тока наблюдается задержка роста скачка потенциала; участок переходного времени становится менее выраженным по сравнению с меньшими токами (рисунок 3.15б). Чёткая точка перегиба на участке быстрого роста скачка потенциала, визуализируется лишь при токах $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} > 1,4$ (рисунки 3.16-3.19). При этих же токах форма начальных участков ХП, предшествующих точке перегиба, все сильнее отличается от классической. Через несколько секунд после включения тока медленное нарастание приведённого скачка потенциала сменяется его спадом. Время, которое требуется для достижения этого локального максимума потенциала, уменьшается с ростом плотности тока, однако значение приведенного скачка потенциала, при котором на ХП наблюдается локальный максимум, практически не зависит от величины заданного тока и находится в интервале 30 - 50 мВ. Спад потенциала после достижения этих значений составляет 6-

10 мВ. Затем приведенный скачок потенциала снова начинает расти и достигает точки перегиба. Однако переходные времена, найденные по этой точке перегиба, превышают значения, рассчитанные по уравнению Санда (табл. 3.2). Разница между расчётными и найденными из ХП значениями переходного времени достигает максимума при $1.4 < i/i_{lim}^{theor} < 1.6$, и составляет 25-29%. При дальнейшем увеличении задаваемого в мембранной системе тока эта разница начинает уменьшаться.

Таблица 3.2 – Значения переходных времён, найденных по точке перегиба ХП (τ_{exp}), и рассчитанных по уравнению Санда (τ_{Sand})

i, мА/см ²	i/i _{lim} ^{theor}	τ_{Sand} , с	τ_{exp} , с			τ_{exp}/τ_{Sand}		
			АМХ	МА-41	МА-41П ₁	АМХ	МА-41	МА-41П ₁
2,75	0,98	35,7	–	–	–			
3,00	1,07	30,0	–	21	–		0,70	
3,50	1,25	22,0	22,9	16,8	27,1	1,04	0,76	1,23
4,00	1,42	16,9	21,7	11,5	20,2	1,29	0,68	1,20
4,50	1,60	13,3	16,6	9,5	15,6	1,25	0,71	1,17
5,00	1,78	10,8	13,3	7,6	11,0	1,23	0,71	1,02
5,50	1,96	8,9	10,5	5,9	8,7	1,18	0,66	0,98
6,00	2,14	7,5	8,4	4,6	6,5	1,12	0,61	0,87
6,50	2,31	6,4	6,4	3,6	5,2	1,02	0,56	0,81

Заметим, что модель Санда, которая применена для определения переходного времени в мембранных системах [174], описывает только процесс полубесконечной диффузии к плоской поверхности массообмена и не учитывает влияние на перенос ионов сопряженных эффектов концентрационной поляризации. Наблюдаемые в описанных экспериментах

отличия от классической формы ХП и различия в рассчитанных и найденных из эксперимента значениях переходных времен могут быть обусловлены особенностями развития электроконвекции в канале обессоливания в условиях вынужденной конвекции раствора, или связаны с влиянием гравитационной конвекции или генерации H^+/OH^- ионов на границе мембрана/раствор. Однако, генерация H^+/OH^- ионов не может привести к увеличению переходного времени. Более того, как будет показано в главе 5, увеличение способности мембраны к генерации H^+/OH^- ионов в процессе длительной эксплуатации АМХ в интенсивных токовых режимах, приводит к исчезновению локального максимума скачка потенциала на начальном участке ХП. Что касается гравитационной конвекции, то для ее развития в условиях вынужденной конвекции необходимо, чтобы критериальное число Ричардсона Ri превышало единицу ($Ri=Gr/Re^2>1$). По оценкам, сделанным в работе [59], при условиях, в которых проводился эксперимент, $Ri\approx 0,4$. Поэтому гравитационная конвекция не должна оказывать влияния на переходные времена и форму начальных участков ХП.

Появление задержки в росте скачка потенциала (рис. 3.14б – 3.16б) или локальных максимумов (рис. 3.17б – 3.19б) на начальных участках ХП, по-видимому, связано возникновением электроконвективных вихрей. Высокая (сравнимая с мембраной Nafion [85]) гидрофобность поверхности мембраны АМХ способствует увеличению длины проскальзывания жидкости вдоль поверхности мембраны [195, 196, 197]. Волнистость ее поверхности ведет к росту тангенциальной составляющей объемной электрической силы [77, 198] по сравнению с плоской поверхностью. Кроме того, на отдельных участках поверхности (дно впадин) уже через несколько секунд после включения тока формируется область пространственного заряда (ОПЗ), достаточная для развития стабильных электроконвективных вихрей. С увеличением плотности задаваемого тока нормальная составляющая электрической объемной силы растет. Поэтому время, которое требуется для формирования

ОПЗ сокращается. Миграционный и диффузионный механизмы доставки соли к границе мембрана/раствор дополняются электроконвективной составляющей, что и приводит к увеличению значений переходных времен (табл. 3.2), найденных по точке перегиба ХП, по сравнению с рассчитанными по формуле (2.5). Причиной является доставка образовавшимся электроконвективными вихрями более концентрированного раствора к поверхности мембраны, которая, в частности, приводит к снижению регистрируемого скачка потенциала по сравнению с достигнутым до образования вихря (рис. 3.16б – 3.19б). Вместе с тем, размеры стабильных электроконвективных вихрей и скорость вращения в них жидкости явно недостаточны для того, чтобы полностью снять нарастающие со временем диффузионные ограничения доставки соли к межфазной границе. Поэтому снижение скачка потенциала сменяется его ростом.

Следует заметить, что два сопряженных эффекта концентрационной поляризации: электроконвекция и генерация H^+ , OH^- ионов могут конкурировать друг с другом. Дело в том, что так же, как и в случае электроконвекции, интенсивная диссоциация воды возникает при достижении определенных значений напряженности электрического поля на границе мембрана/раствор. Эта напряженность в первом приближении определяется выражением $E_s \approx \sqrt{i/i_{cr}-1}$ [1] и зависит от приповерхностной концентрации раствора. Ток ионов H^+ (OH^-), которые генерируются на границе мембрана/раствор описывается выражением [199]:

$$i_{H(OH)} = A_1 (e^{\beta_1 \sqrt{(i/i_{cr}-1)}} - 1) \quad (3.3)$$

Коэффициенты A_1 и β_1 в уравнении (3.3) не являются функцией тока. Они зависят от толщины диффузионного слоя, морфологии поверхности мембраны (β_1), а также от каталитической активности фиксированных групп по отношению к реакции диссоциации воды (A_1). В соответствии с

проведёнными ранее исследованиями [59, 62] пороговое (критическое) значение приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$, при котором на границе мембрана/раствор начинается заметная генерация H^+/OH^- ионов, можно оценить из уравнения:

$$\Delta\phi'_{cr} = \frac{2RT}{F} \left(\ln \frac{2C}{10^{-5}} - 2 \right) \quad (3.4)$$

Уравнение (3.4) выведено в предположении, что приграничная концентрация соли со стороны обедненного диффузионного слоя $C_s^I = 10^{-5}$ М, а со стороны обогащенного диффузионного слоя $C_s^{II} \approx 2C$, если $i \approx i_{lim}$. Приповерхностная концентрация ионов соли C_s , равная 10^{-5} М выбрана с учетом того, что при снижении до этого значения числа переноса H^+ (OH^-) ионов в пограничном с мембраной слое раствора станут достаточно большими (около 10^{-1}), чтобы влиять на плотность пространственного заряда и величину объема жидкости, вовлекаемой в движение при прохождении электрического тока. Как уже упоминалось в разделе 1.3.2, в отличие от ионов соли, которые переносятся по гидродинамическому механизму, протоны и ионы гидроксила переносятся по механизму Гротхуса [200], не вовлекая в своё движение объёмы воды, что способствует ослаблению электроконвекции [71].

В рассматриваемой нами системе ($C_{\text{NaCl}} = 0.02$ М, $V=0.4$ см/с, $h=6.5$ мм) оценки по формуле (3.3) дают значение $\Delta\phi'_{cr}$, равное 300 мВ. Однако эти оценки были сделаны без учета высокой каталитической активности фиксированных групп на поверхности мембраны АМХ. Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что наличие каталитически активных групп (вторичных и третичных аминов) снижает величину $\Delta\phi'_{cr}$ до более низких значений. Как мы уже упоминали, в сильно сверхпредельных токовых режимах более высокие (по сравнению со средними для изучаемой мембраны) скачки потенциала могут достигаться на отдельных участках поверхности АМХ (на дне впадин) уже через несколько

секунд после включения тока. Протоны, которые появляются в приемранном растворе, снижают плотность пространственного заряда. Условия для развития электроконвекции становятся менее благоприятными. В результате электроконвективные вихри на этих участках поверхности не достигают размеров, характерных для меньших токов, при которых интенсивная генерация H^+/OH^- ионов ещё не началась. Поэтому в сильно сверхпредельных токовых режимах с ростом задаваемого тока спад потенциала после достижения локального максимума становится все менее выраженным, а переходные времена, определяемые по точке перегиба ХП все меньше отличаются от рассчитанных по уравнению Санда.

Таким образом, можно предположить, что в нестационарных условиях получения хронопотенциограмм электроконвекция активно развивается у криволинейной поверхности мембраны АМХ при небольших превышениях предельного тока. Однако с ростом плотности тока у поверхности мембраны все раньше (при меньших временах с момента включения тока) достигаются значения скачков потенциала, при которых начинается генерация H^+/OH^- ионов. Вопрос о взаимном влиянии этих двух механизмов сверхпредельного переноса в условиях развития концентрационной поляризации после включения электрического тока требует дополнительного изучения. Однако из анализа полученных вольтамперных характеристик и чисел переноса следует, что с увеличением достигаемых мембранной системой АМХ/раствор стационарных значений скачка потенциала, генерация H^+/OH^- ионов вносит все более заметный вклад в сверхпредельный массоперенос. Она практически полностью подавляет электроконвекцию, если скачки потенциала оказываются выше значений: $\Delta\varphi \geq 2$ В (суммарный скачок потенциала) и $\Delta\varphi' \geq 0,85$ (приведенный скачок потенциала) (рисунки 3.10в, 3.11). Чтобы способствовать развитию электроконвекции, следует отодвинуть скачки потенциала, при которых начинает активно развиваться генерация H^+/OH^- ионов, в область более высоких значений.

3.2.2 Гетерогенные мембраны

Форма вольтамперной характеристики гетерогенной мембраны МА-41 близка к классической (рисунок 3.10а). Эта ВАХ имеет начальный участок I ($\Delta\varphi < 0,56$ В), участок наклонного плато II ($0,56$ В $< \Delta\varphi < 2,8$ В) и «сверхпредельный» участок (III) ($\Delta\varphi > 2,8$ В). Однако найденный по пересечению касательных к участкам I и II предельный ток ($i_{\text{lim}}^{\text{exp}} = 2,2$ мА/см²) значительно ниже рассчитанного по конвективно-диффузионной модели (табл. 3.3). Более детальный анализ начального участка приведённой ВАХ (рисунок 3.10б) показывает, что отклонение от линейного роста тока с увеличением скачка потенциала имеет место уже при $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} \leq 0.1$ и является наиболее заметным по сравнению с двумя другими исследованными мембранами. Значительные диффузионные ограничения, выражающиеся в существенном замедлении роста тока с увеличением скачка потенциала, наблюдаются (рисунок 3.10б) при $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} \geq 0.66$ ($\Delta\varphi \geq 0,56$ В) и совпадают с началом подкисления обессоливаемого раствора в канале МК-40//МА-41 (рисунок 3.10в). При дальнейшем увеличении скачка потенциала это подкисление усиливается. Примечательным является тот факт, что на ВАХ МА-41 (рисунок 3. 10б) отсутствует участок дополнительного прироста тока, наблюдающийся в случае мембраны АМХ при скачках потенциала 40-60 мВ.

Скачок потенциала на начальных участках ХП мембраны МА-41 (рисунки 3.12-3.19) растёт значительно быстрее, чем в случае мембраны АМХ. В целом форма начальных участков ХП близка к получаемой для гетерогенных мембран при более высоких концентрациях раствора [71]. Кривая на этом участке не содержит локальных максимумов потенциала. При токах, близких к рассчитанным значениям $i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ на ХП мембраны МА-41 появляется точка перегиба и имеет место резкий рост стационарных значений скачка потенциала (рисунки 3.14-3.19). Найденные по точкам

перегиба ХП значения переходных времён оказываются на 30% ниже, рассчитанных по уравнению Санда (табл. 3.2).

Таблица 3.3 – Значения предельных токов, рассчитанных по конвективно-диффузионной модели и найденных путем графической обработки ВАХ

Мембрана	i_{lim}^{theor} , мА/см ²	i_{lim}^{exp} , мА/см ²	$i_{lim}^{exp} / i_{lim}^{theor}$	i_{lim}^{2exp} , мА/см ²	$i_{lim}^{2exp} / i_{lim}^{theor}$
АМХ	2,8	4,2	1,5	3,0	1,1
МА-41	2,8	2,2	0,8	1,9	0,7
МА-41П _I	2,8	3,1	1,1	2,6	0,9

¹предельный ток определен по пересечению касательных к начальному участку и участку наклонного плато ВАХ (рис. 3.10а);

²предельный ток определен экстраполяцией касательной к участку наклонного плато приведенной ВАХ (рис. 3.10б) на нулевое значение приведенного скачка потенциала

Электрохимическое поведение гетерогенной мембраны МА-41П_I более сходно с описанным для волнистой гомогенной мембраны АМХ. Найденное из экспериментальной ВАХ значение предельного тока превышает рассчитанное по конвективно-диффузионной модели (рисунок 3.10). Участок II имеет сильный наклон и переходит в участок III при достаточно высоком ($\Delta\phi=2,5$ В) значении скачка потенциала. Так же, как и в случае АМХ, на начальном участке приведенной ВАХ в области скачков потенциала $\Delta\phi'=40-60$ мВ визуализируется особый участок. Он характеризуется заметным приросте тока при весьма незначительном росте скачка потенциала. При токах, близких к i_{lim}^{theor} на начальных участках ХП появляются локальные максимумы приведенного скачка потенциала (рис. 3.15б), которые регистрируются и в сверхпредельных токовых режимах (рисунки 3.16б-3.19б). Точка перегиба на начальном участке ХП появляется при достаточно большом ($i/i_{lim}^{theor} \geq 1,25$) превышении расчётных значений предельного тока,

а найденные из экспериментальных ХП переходные времена ($1,25 \leq i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} \leq 1,7$) заметно превышают величины, рассчитанные по уравнению Санда (табл. 3.2).

В целом скачки потенциалов при заданных токах на мембране МА-41П₁ (рисунки 3.10а,б, 3.12-3.19) имеют промежуточные значения между достигаемыми на мембранах АМХ и МА-41. Обращает на себя внимание тот факт, что примерно при тех же скачках потенциала, что и для мембраны АМХ ($0,45 < \Delta\phi < 1,0$ В) рН раствора, обессоленного в канале МК-40//МА-41 П₁, растёт. При дальнейшем увеличении скачка потенциалов рН этого раствора начинает снижаться. Однако диапазон потенциалов, в котором обессоленный раствор подщелачивается ($0,6 < \Delta\phi < 2,5$ В), значительно шире наблюдаемого для мембраны АМХ (рисунок 3.11). Он соответствует участку наклонного плато ВАХ мембраны МА-41П₁ (рисунки 3.11).

Для того, чтобы объяснить различия в поведении исследованных гетерогенных мембран, следует принять во внимание, что наличие на поверхности мембран не только проводящей, но и инертной фазы оказывает двойственное воздействие на их транспортные и электрохимические характеристики. С одной стороны, наличие электрических неоднородностей должно способствовать развитию электроконвекции [60, 70, 76, 77, 116, 201,] за счет увеличения тангенциальной составляющей электрической объемной силы. С другой стороны, уменьшение площади поверхности, которая проводит электрический ток, приводит к росту локальной плотности тока на проводящих участках. При заданном скачке потенциала раствор на этих участках обессоливается сильнее, чем в случае гомогенной поверхности. В результате предельные электродиффузионные токи уменьшаются по сравнению с $i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$, рассчитанными по уравнению Левека. Это уменьшение регистрируется и путем графической обработки экспериментальных ВАХ [202]. Чтобы оценить, насколько сильным должно быть снижение предельного тока по сравнению с ожидаемым для гомогенной мембраны,

разработано несколько моделей. В двумерной модели, предложенной В.В. Бугаковым и В.И. Заболоцким [26, 191], модельная поверхность гетерогенной мембраны соответствует представленной на рисунке 3.9. Считается, что электродиффузионная доставка соли к проводящим участкам осуществляется только в нормальном к поверхности мембраны направлении.

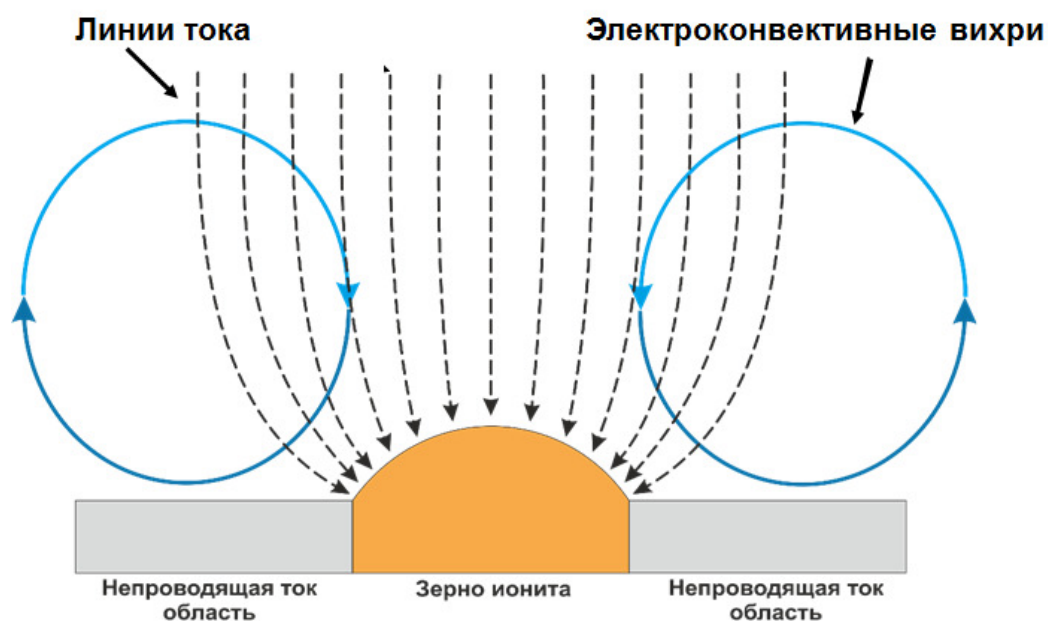
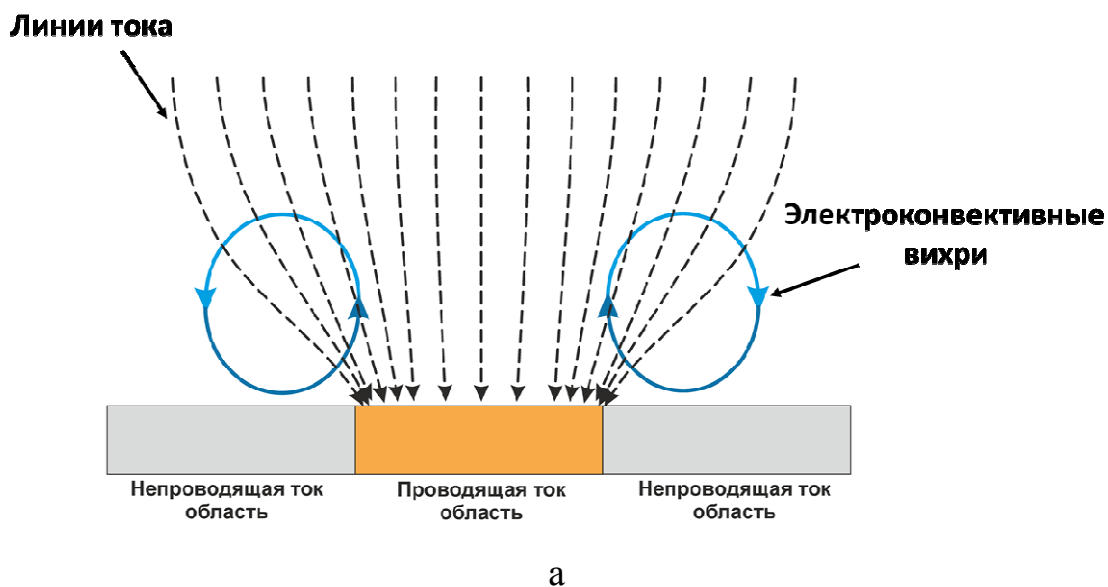
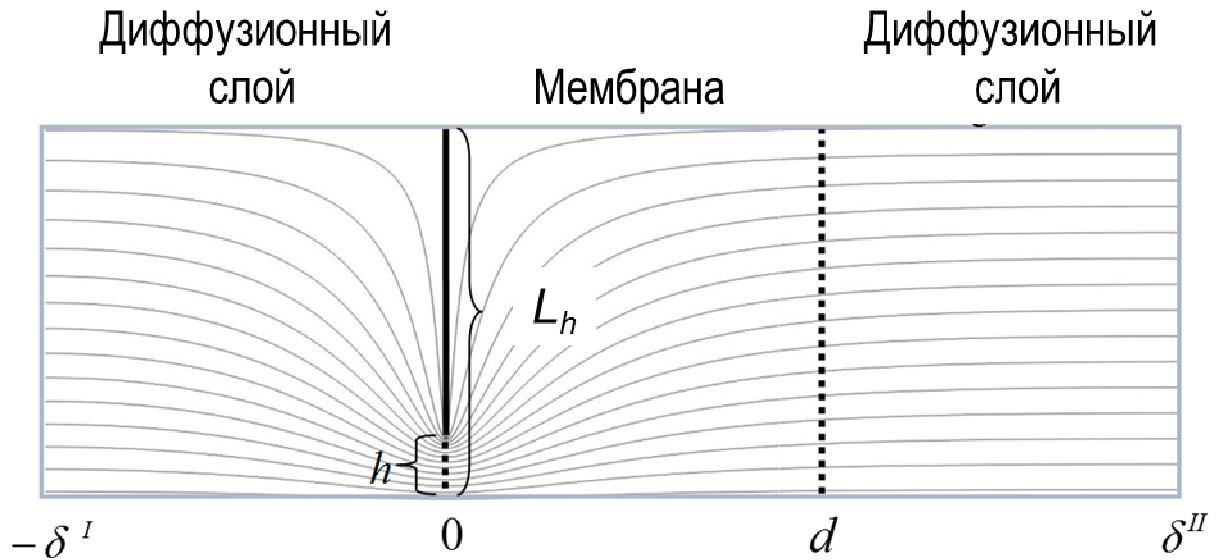


Рисунок 3.20 – Распределение линий тока на гетерогенной плоской (а) и рельефной (б) поверхности

Из оценок, сделанных по этой модели [191], следует, что снижение предельных токов по сравнению с гладкой гомогенной поверхностью становится весьма заметным, если доля проводящей поверхности мембран становится меньше 0,6, а эффективный диаметр проводящих участков превышает 5 мкм. Для мембраны МА-41 снижение предельного электродиффузионного тока на гетерогенной поверхности (ilimheter) по сравнению с рассчитанным для гомогенной поверхности (ilimheter) может достигать 60–70%. Заметим, что эта модель не учитывает доставку ионов соли к проводящей поверхности мембран в тангенциальном направлении [71]: от участков поверхности, покрытых инертным материалом (где концентрация электролита может не отличаться от концентрации в ядре потока) к проводящим участкам поверхности, приповерхностная концентрация соли у которой быстро уменьшается при наложении электрического тока (рис. 3.20а).

Это явление учтено в 2D модели [203], предложенной С.А. Мареевым и В.В. Никоненко. Эта модель базируется на геометрической модели И. Рубинштейна и соавторов [201]. Она рассматривает сечение канала обессоливания в направлении от входа КО к его выходу. Поверхность одной из мембран является электрически однородной. Поверхность другой мембраны представлена в виде линии с поочередно сменяющимися проводящими и непроводящими участками (рисунок 3.21). На проводящем участке задается сила тока, являющаяся интегралом от локальной плотности тока:



h – характерный линейный размер проводящей области, L_h – характерный линейный размер повторяющегося элементарного звена гетерогенности; обращенная в канал обессоливания поверхность мембраны находится слева
 Рисунок 3.21 — Модельное двумерное представление поверхности мембраны и распределение линий тока при наложении электрического поля

$$j_{av} = \frac{1}{L} \int_0^L j_x(t, -\delta^I, y) dy = \frac{1}{L} \int_0^L j_x(t, d + \delta^{II}, y) dy = const. \quad (3.5)$$

Данное условие не накладывает никаких ограничений на характер распределения локальной плотности тока. Решение задачи с условием (3.5) становится возможным при использовании электрической функции тока η [66]. В этом случае уравнение переноса Нернста-Планка в рамках условия электронейтральности записывается в следующем виде:

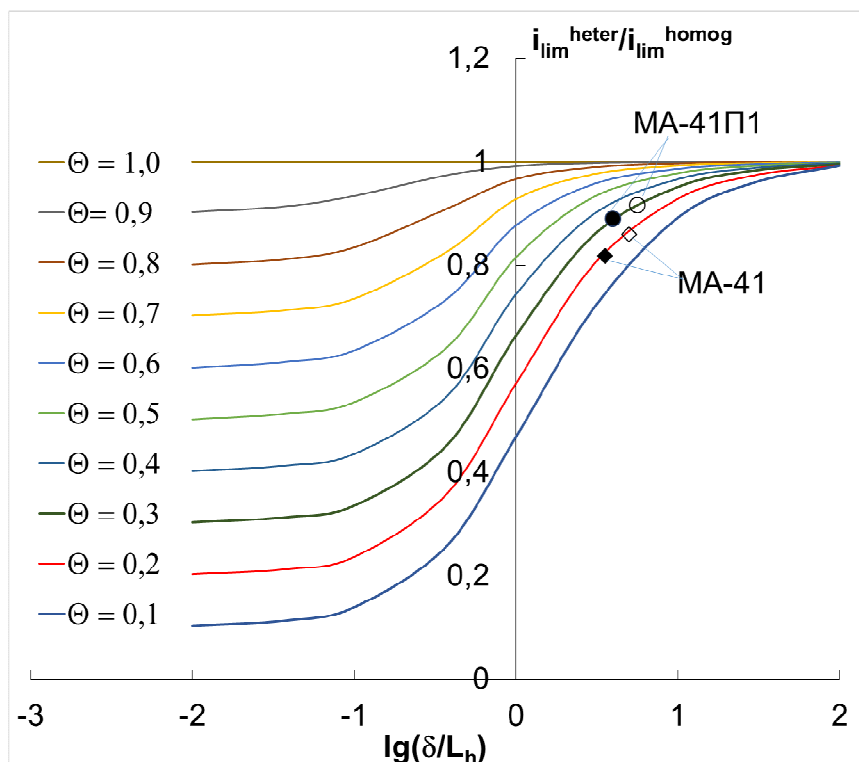
$$c\Delta\eta - (\nabla c, \nabla\eta) = 0. \quad (3.6)$$

Интегральное условие (3.6) для геометрии, изображенной на рисунке 3.20, приобретает следующий вид:

$$\eta|_{y=0} = 0, \quad \eta|_{y=L} = j_{av}L, \quad \frac{\partial\eta}{\partial x} \Big|_{\substack{x=-\delta^I, x=d+\delta^{II} \\ x=0, y=0..h}} = 0, \quad \frac{\partial\eta}{\partial y} \Big|_{x=0, y=h..L} = 0. \quad (3.7)$$

Расчёты зависимостей предельного тока, достигаемого на гетерогенной мембране, от логарифма отношения толщины диффузионного слоя к характерному линейному размеру повторяющегося элементарного звена гетерогенности L_h сделаны С.А. Мареевым для разных значений доли проводящей поверхности мембран и представлены на рисунке 3.21. Из результатов этих численных экспериментов следует, что, как и следовало ожидать, с уменьшением доли проводящей поверхности предельные токи на гетерогенной мембране в значительной мере снижаются. Гетерогенность поверхности влияет на значения этих токов даже в том случае, если доля проводящего материала на ней составляет более 0,9. Наиболее сильные различия $i_{\text{lim heter}}$ по сравнению с гомогенной мембраной имеют место, если значение характерного линейного размера повторяющегося элементарного звена гетерогенности (L) в 4 и более раз превышает толщину обеднённого диффузионного слоя. В том случае, если толщина диффузионного слоя в 30 и более раз больше, чем значение L , влияние электрической неоднородности поверхности на величину $i_{\text{lim heter}}$ становится незначительным.

Заметим, что модель рассматривает одномерный характер гетерогенности (рисунок 3.20), а в реальных мембранах эта гетерогенность имеет, по крайней мере, двумерный характер (рисунок 3.9). Поэтому для оценки с её помощью предельных токов исследованных нами гетерогенных мембран мы использовали и минимальную, и максимальную длину повторяющегося элементарного звена гетерогенности (рисунок 3.9). При этом мы полагали, что задаваемый в модели С.А. Мареева характерный линейный размер повторяющегося элементарного звена гетерогенности имеет значения между L_{min} и L_{max} . Результаты сделанных оценок показаны на рисунке 3.22 и обобщены в таблице 3.4. Точками на этом рисунке отмечены предельные токи, найденные для мембраны МА-41П1; ромбами обозначены предельные токи, соответствующие мембране МА-41.



Зачерненные маркеры соответствуют максимальной эффективной длине гетерогенности ($L_{h \max}$); не зачерненные маркеры отвечают минимальной длине гетерогенности ($L_{h \min}$).

Пояснения в тексте

Рисунок 3.22 – Зависимость значений предельных токов гетерогенных мембран, нормированных на предельный ток, найденный для гомогенной поверхности по уравнению Левека (2.3), от логарифма отношения толщины диффузионного слоя к характерному размеру элементарного повторяющегося участка гетерогенности.

В случае мембраны МА-41 прогнозируемое моделью отношение $i_{\text{lim}}^{\text{heter}} / i_{\text{lim}}^{\text{homog}}$ находится в пределах 0,76-0,86. Значение $i_{\text{lim}}^{\text{heter}} / i_{\text{lim}}^{\text{homog}}$, найденные из ВАХ находится внутри этого интервала (таблица 3.4). Из полученных данных следует, что формирование предельного состояния у поверхности мембраны МА-41 в основном определяется электродиффузией электролита из ядра потока к проводящим участкам гетерогенной поверхности в нормальном направлении, а также диффузией электролита в тангенциальном направлении вдоль непроводящих участков её поверхности.

Таблица 3.4 – Характерные размеры гетерогенности поверхностей мембран
 МА-41, МА-41П_I и соответствующие им предельные токи

	МА-41	МА-41П _I
δ , МКМ	258	258
Θ	0,19	0,30
R_c , МКМ	12,6	14,1
${}^1L_{h \min}$, МКМ	51	45,7
δ/L_{\min}	3,63	3,39
${}^2i_{\lim \text{ heter}}^{\text{theor}} / i_{\lim \text{ hom}}^{\text{theor}}$ (ДЛЯ $L_{h \min}$)	0,86	0,92
${}^1L_{h \max}$, МКМ	72,1	64,6
δ/L_{\max}	2,57	2,4
${}^2i_{\lim \text{ heter}}^{\text{theor}} / i_{\lim \text{ hom}}^{\text{theor}}$ (ДЛЯ $L_{h \max}$)	0,76	0,78
${}^3i_{\lim \text{ exp}} / i_{\lim \text{ hom}}^{\text{theor}}$	0,79	1,09

¹ Определены с использованием изображений оптической микроскопии (раздел 3.1)

² Рассчитаны по модели [203]

³ Определены методом касательных из суммарных экспериментальных ВАХ (рис. 3.10а)

Следует заметить, что реальная поверхность гетерогенных мембран содержит проводящие участки различных размеров, в том числе и тех, которые меньше использованных в расчётах по модели. При заданной силе тока локальная плотность тока на проводящих участках малого диаметра всегда выше, чем на участках большего диаметра. В результате предельное состояние на меньших участках достигается раньше (при меньших скачках потенциала). Этим и обусловлен тот факт, что на экспериментальных ВАХ (рисунок 3.10б) заметные диффузионные ограничения могут наблюдаться и ниже токов, которые соответствуют значениям, найденным для усредненных параметров гетерогенности.

Для достигаемой в проведённых экспериментах толщины диффузионного слоя (258 мкм) полуторократное увеличение доли проводящей поверхности мембраны МА-41П_I по сравнению с мембраной МА-41 не приводит к заметному приращению рассчитанных по модели [203]

значений $i_{\text{lim heter}}^{\text{theor}} / i_{\text{lim hom}}^{\text{theor}}$ (табл. 3.3). В случае МА-41П_I они находятся в интервале 0,78 - 0,92. В случае мембраны МА-41П_I найденное из ВАХ аналогичное отношение предельных токов не попадает в прогнозируемый диапазон значений (табл. 3.3). Более того, это значение оказывается больше единицы, как и для гомогенной мембраны АМХ (табл. 3.2).

Наблюдаемые отличия, по-видимому, связаны с разной степенью развития электроконвекции у поверхностей МА-41 и МА-41П_I. На более интенсивное развитие такой электроконвекции у поверхности мембраны МА-41П_I указывает необычная форма начальных участков приведённых ВАХ (рис. 3.10б) и ХП (рис.3.15б-3.19б) этой мембраны, а также более низкие значения стационарных скачков потенциала по сравнению с мембраной МА-41. Развитию электроконвекции могут способствовать два фактора. Во-первых, это размер «ионообменных ворот» (размер «воронки» в терминологии теории И. Рубинштейна и Б. Зальцмана [61, 201]) через которые электрический ток входит в мембрану. Диаметр «воронки» - это расстояние между крайними линиями тока одного проводящего участка [59, 201]. Он определяет ширину и протяжённость ОПЗ. Поэтому размер генерируемых электроконвективных вихрей близок к этому диаметру. В случае мембраны МА-41П_I средний эффективный диаметр проводящих участков поверхности превышает этот диаметр для проводящих участков поверхности мембраны МА-41 (таблица 3.1.). В результате размер вихрей, образовавшихся у мембраны МА-41П_I должен быть больше по сравнению с МА-41, по крайней мере, в области относительно низких скачков потенциала, когда взаимодействие между вихрями является слабым. Следует, однако, заметить, что разница в величинах эффективных диаметров единичных проводящих поверхностей не превышает 12 %. То есть вклад этого эффекта не может быть достаточно большим.

Во-вторых, проводящие участки поверхности МА-41П_I выступают над полиэтиленом примерно на 10 - 20 мкм против 2-3 мкм, характерных для

мембраны МА-41. Наличие более выпуклых участков проводящей поверхности мембраны МА-41П₁ увеличивает тангенциальную составляющую электрической силы (рис 3.20б) по сравнению с плоской гетерогенной поверхностью. Более того, меняется направление вращения образующихся вихрей. По-видимому, именно криволинейность поверхности является определяющим фактором для развития электроконвекции при небольших значениях скачка потенциала. Более крупные электроконвективные вихри доставляют к поверхности мембраны МА-41П₁ более концентрированный раствор из диффузионного слоя и «отодвигают» начало генерации Н⁺/ОН⁻ в область более высоких скачков потенциала. В результате при достижении мембранной системой стационарного состояния генерация Н⁺/ОН⁻ ионов развивается слабее, чем в случае мембраны АМХ. Заметим так же, что выходы гранул ионообменной смолы на поверхность мембраны МА-41 распределены равномерно (рисунок 3.7а). В случае МА-41П₁ (рисунок 3.8а) над жилками армирующей сетки находится инертный полиэтилен. Выходы ионообменной смолы сконцентрированы в центре ячеек сетки. Количество этих выходов в 1,25 раза превышает количество выходов на мембране МА-41. В соответствии с теоретическими представлениями такая морфология должна способствовать объединению небольших стабильных вихрей в более крупные вихревые структуры. Именно этот эффект, вероятнее всего, имеет место в диапазоне скачков потенциалов, которые соответствуют участку наклонного плато ВАХ.

Таким образом, у поверхности анионообменной мембраны, образующей вместе с катионообменной мембраной канал обессоливания электродиализатора, стабильные электроконвективные вихри могут развиваться при сравнительно небольших (40-60 мВ) скачках приведённого потенциала. Их появление приводит к некоторому ослаблению диффузионных ограничений доставки соли к границе мембрана/раствор и

выражается в необычной форме начальных участков приведённых ВАХ и росте определяемых из ВАХ предельных токов по сравнению с прогнозируемыми конвективно-диффузионной моделью.

ори токах, близких к предельному и превышающих его, на начальных участках хронопотенциограмм (ХП) обнаружены локальные максимумы скачка потенциала. Их значения (30-60 мВ) намного меньше тех, при которых, согласно современным представлениям, можно ожидать появления нестабильных электроконвективных вихрей. Методом исключений доказано, что обнаруженное явление обусловлено ранним развитием электроконвекции у электрически и (или) геометрически неоднородных поверхностей мембран. Чем крупнее эти вихри, тем более заметным является снижение скачка потенциала после достижения им локального максимума. Возникшие электроконвективные вихри доставляют более концентрированный раствор к границе мембрана/раствор, что приводит к увеличению переходных времен по сравнению со значениями, рассчитанными по модели полубесконечной диффузии.

В нестационарных процессах, протекающих, например, в хронопотенциометрических исследованиях, возникновению стабильных электроконвективных вихрей на начальных стадиях развития концентрационной поляризации способствуют: образование ОПЗ на дне впадин криволинейного профиля поверхности и рост тангенциальной составляющей объемной электрической силы, который обусловлен геометрической неоднородностью поверхности гомогенной мембраны АМХ, а также комбинацией электрической и геометрической неоднородностей поверхности гетерогенной мембраны МА-41П₁. Для гетерогенной мембраны МА-41, размеры проводящих выступов которой не превышают 2-3 мкм, при небольших скачках потенциала основным механизмом доставки соли к границе мембрана/раствор, по-видимому, является диффузия. Электроконвекция и генерация H^+/OH^- ионов находятся в достаточно

сложном взаимодействии. Из полученных данных следует, что на ранних стадиях развития концентрационной поляризации у электрически и геометрически неоднородной поверхности могут быть созданы условия, когда доставка электроконвективными вихрями более концентрированного раствора к границе мембрана/раствор тормозит процесс генерации H^+/OH^- ионов. Однако в сильно сверхпредельных токовых режимах генерации H^+/OH^- ионов, развитию которой способствует наличие на поверхности мембраны вторичных и третичных аминогрупп, приводит к подавлению электроконвекции. Чтобы увеличить сверхпредельный перенос ионов соли, необходимо снизить каталитическую активность фиксированных групп на поверхности анионообменных мембран. Сделать это можно путем модификации их поверхности бифункциональным полиэлектролитом, который содержит бидентатно связанные с углеродным радикалом атомы азота.

4 Синтез модификаторов и модифицирование мембран

4.1 Подбор условий получения сополимера

В качестве исходных веществ для получения сополимера использованы:

- Малеиновая кислота (МК);
- Акриловая кислота 98% (АК);
- N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида 65% водный раствор (ДМДААХ);
- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 (И1);
- H_2O_2 (И2).

Все реактивы произведены компанией Aldrich Chemistry.

Синтезы сополимера (ДМДААХ/АК) проводили в воздушной и инертной среде при варьируемых температурах по методике, изложенной в [143]. Время ведения процесса составляло 4 часа. Условия, соответствующие каждому из проведённых синтезов, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1– Подбор условий для получения сополимеров

№	Реагенты	Среда	Температура реакционной смеси, °С	Время стечения сополимера, с
1	ДМДААХ, МК, И1	воздушная	85	19,20
2	ДМДААХ, МК, И2	воздушная	85	10,36
3	ДМДААХ, АК, И1	воздушная	85	10,47
4	ДМДААХ, АК, И2	воздушная	85	10,34
5	ДМДААХ, АК, И1	инертная	50	375,46
6	ДМДААХ, МК, И1	инертная	50	335,50

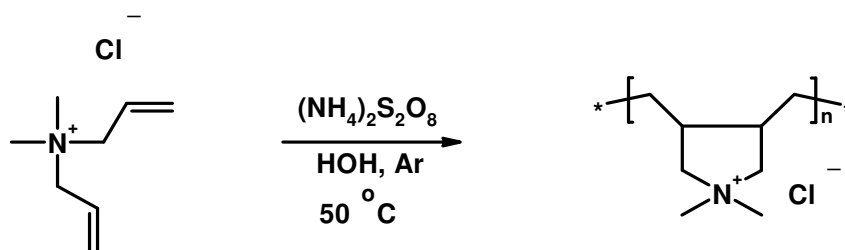
О молекулярной массе получаемых сополимеров судили по времени стечения полимеров: чем больше это время, тем выше их вязкость (время

стечения исходного мономера ДМДААХ составляло 10,49 с). Анализ полученных данных показал, что сополимеры с наиболее длинными алкильными цепями удаётся получить при использовании условий № 6 и 7, которые и были выбраны для дальнейшей работы.

4.1.1 Полимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида

В реактор, состоящий из трехгорлой колбы, снабженной магнитным мешальником, капилляром для ввода инертного газа, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали раствор N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида. Колбу термостатировали в силиконовой бане при 50 °С в токе аргона. После выдержки в течение 1 часа в неё вводили раствор персульфата аммония в дистиллированной воде. После завершения этой операции реакционную смесь термостатировали (при перемешивании в токе аргона) до достижения постоянной вязкости.

Ниже представлена схема реакции, протекающей в реакционной смеси.

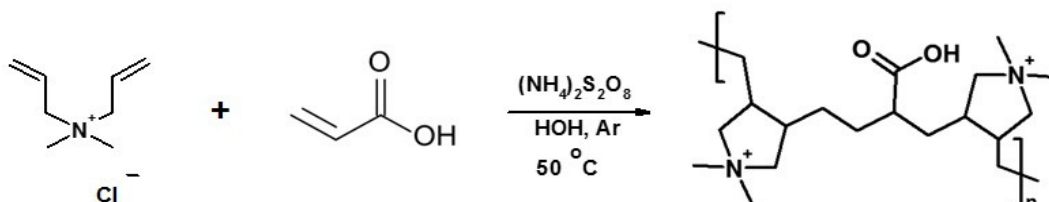


4.1.2 Сополимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида с акриловой кислотой

В реактор, состоящий из трехгорлой колбы, снабженной магнитным мешальником, капилляром для ввода инертного газа, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали раствор N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида и акриловой кислоты. Колбу термостатировали в

силиконовой бане при 50 °С в токе аргона. После выдержки в течение 1 часа в колбу вводили раствор персульфат аммония в дистиллированной воде. После завершения этой операции реакционную смесь термостатировали (при перемешивании в токе аргона) до достижения постоянной вязкости.

Ниже представлена схема реакции, протекающей в реакционной смеси.



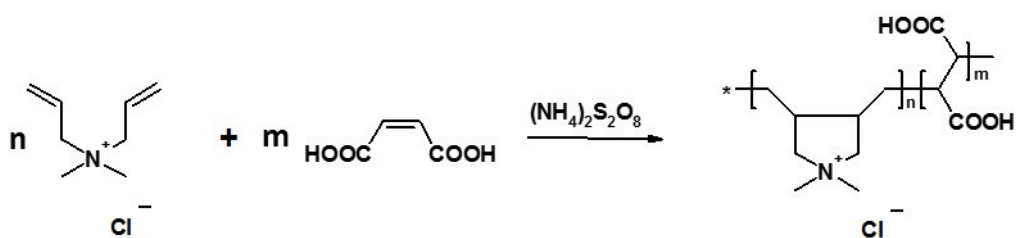
4.1.3 Сополимеризация диметилдиаллиламония хлорида с малеиновой кислотой

В реактор, состоящий из колбы, емкостью 250 см³, снабженной мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и трубкой для ввода аргона, помещали диаллилдиметиламмоний хлорид и малеиновую кислоту. Полученный раствор термостатировали при 50°С в токе аргона в течении 1 часа. Затем из капельной воронки прибавляли раствор персульфата аммония в воде.

После завершения этой операции реакционную смесь термостатировали (при перемешивании в токе аргона) до достижения постоянной вязкости.

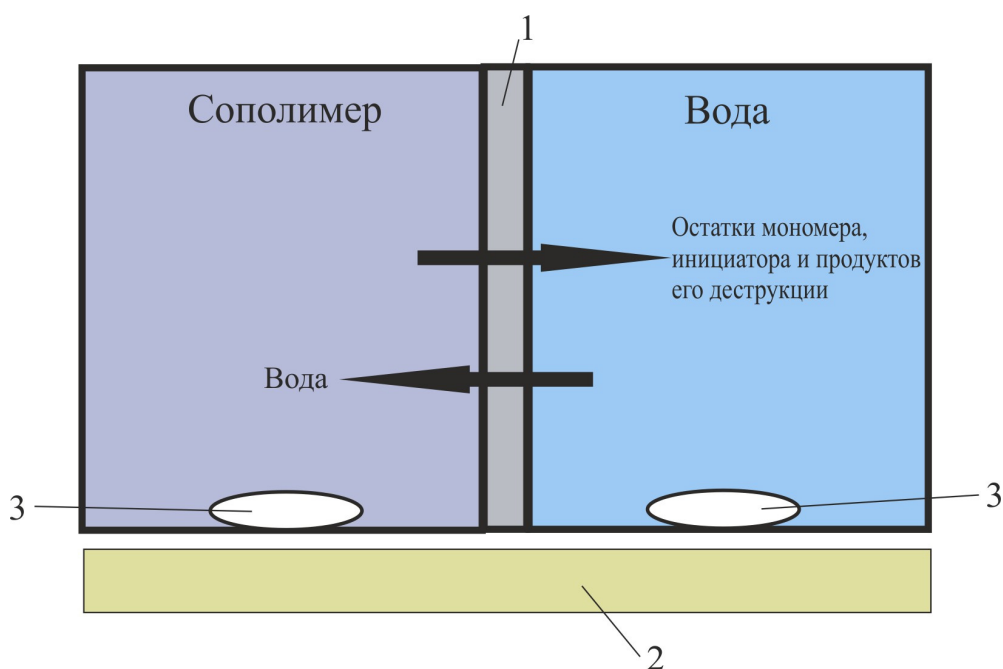
В результате проведенных операций получен сополимер диметилдиаллиламония хлорида с малеиновой кислотой (ДМДААХ/МК).

Ниже представлена схема реакции, протекающей в реакционной смеси.



4.1.4 Очистка сополимеров

Полученный раствор сополимера (20 см³) разбавляли дистиллированной водой до 100 см³ и подвергали очистке методом диализа в камере с целлофановой стенкой (рисунок 4.1). В качестве внешней камеры использовали заполненный дистиллированной водой стакан емкостью 2000 см³. Замену дистиллированной воды во внешней камере проводили каждые 15 минут. Общий объем использованной воды составил 20000 см³.



1 – целлофановая мембрана; 2 – магнитная мешалка; 3 – тефлоновый мешальник

Рисунок 4.1 – Схема камеры для очистки сополимеров от инициатора, мономеров и продуктов деструкции методом диализа

4.1.5. Определение концентрации карбоксильных групп в полученном сополимере ДМДААХ/МК методом потенциометрического титрования

Концентрацию карбоксильных групп в полученном сополимере определяли методом потенциометрического титрования. Аликвоту мономеров МК, АК и сополимеров ДМДААХ/МК или ДМДААХ/АК объемом $0,5 \text{ см}^3$ довели в мерной колбе на 25 см^3 до метки. Полученный раствор переносили в пластиковый стакан, помещённый на магнитную мешалку (без нагрева). В этот же стакан был погружён комбинированный стеклянный электрод, соединённый с рН-метром Эксперт 002. Титрование

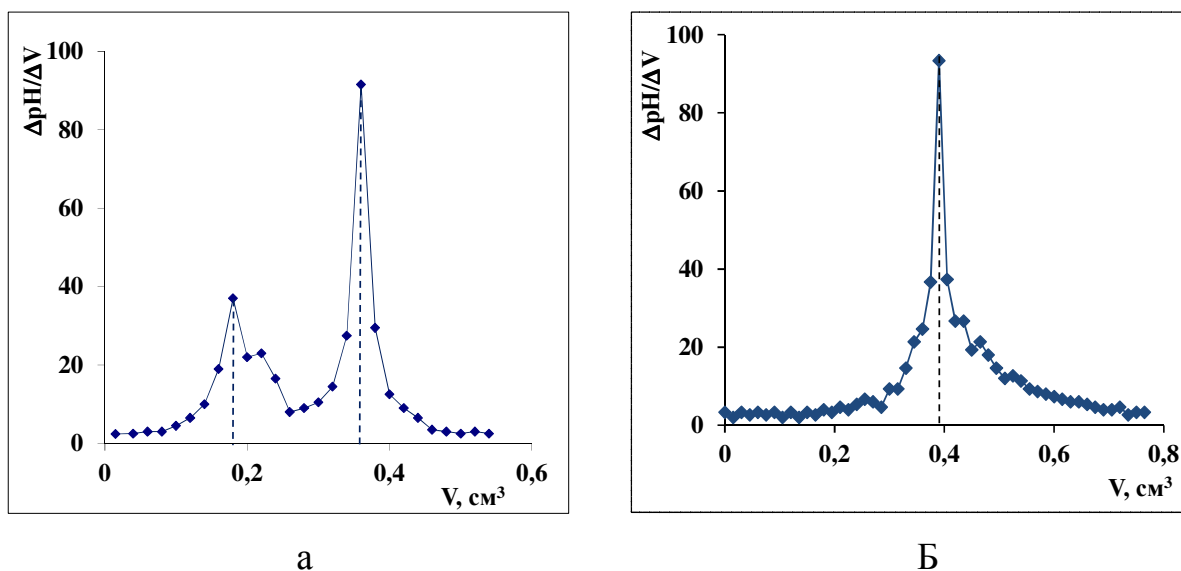
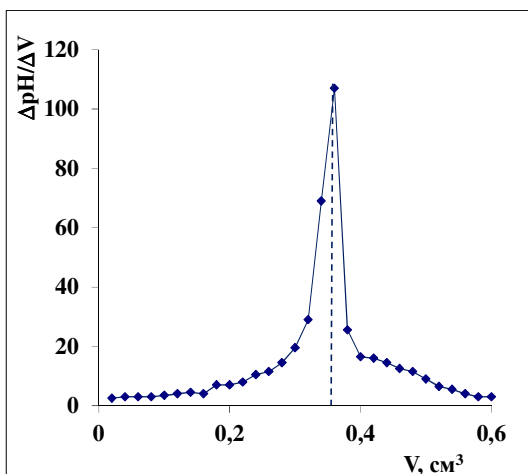
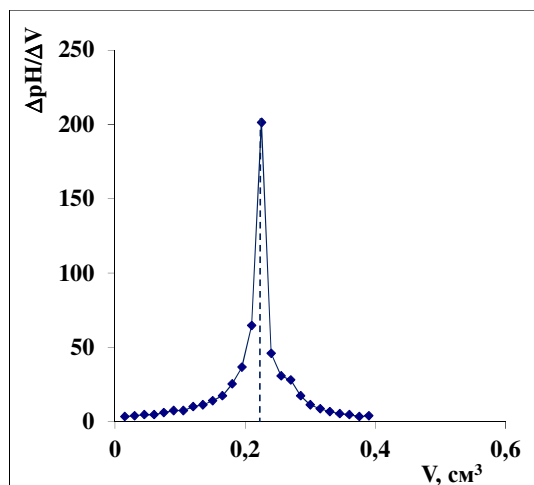


Рисунок 4.2 – Кривые потенциометрического титрования раствора малеиновой кислоты (а) и акриловой кислоты (б) $0,1 \text{ М}$ раствором NaOH в дифференциальной форме

осуществляли раствором $0,1 \text{ М NaOH}$, последовательно прибавляя по $15 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ титранта. После прибавления каждой порции титранта фиксировали равновесные значения рН титруемого раствора, которые устанавливались в течение 30-40 с.



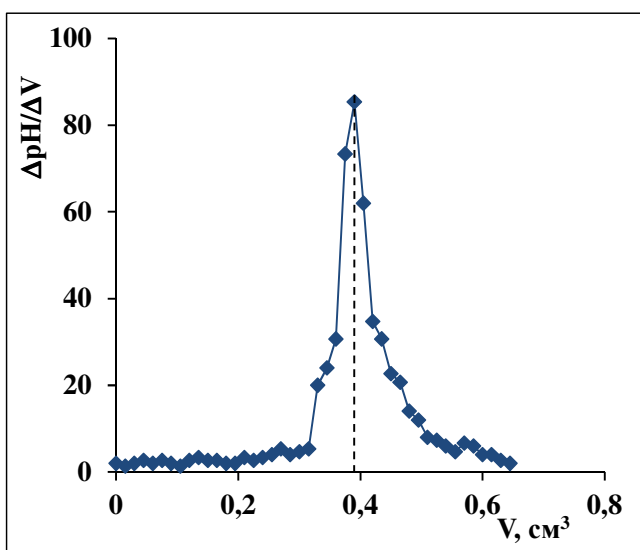
а



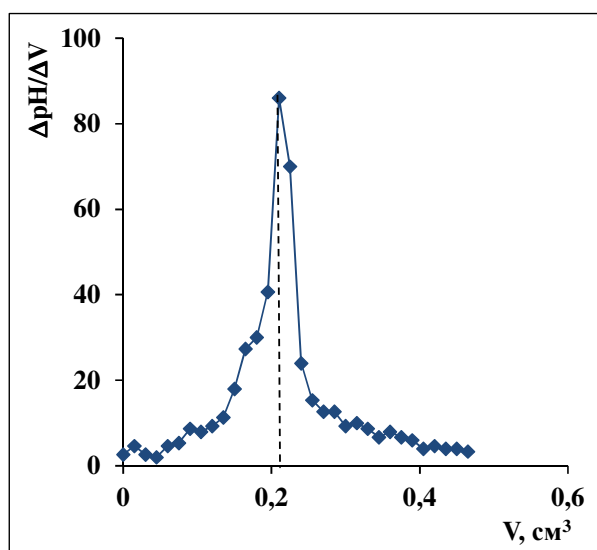
б

Рисунок 4.3 – Кривые потенциметрического титрования раствора сополимера ДМДААХ/МК до (а) и после его очистки (б) в дифференциальной форме

Полученные потенциметрические кривые в дифференциальной форме представлены на рисунках 4.2 – 4.4.



а



б

Рисунок 4.4 – Кривые потенциметрического титрования раствора сополимера ДМДААХ/АК до (а) и после его очистки (б) в дифференциальной форме

Из анализа потенциметрических кривых следует, что концентрация карбоксильных групп в синтезированных сополимерах составляет 0.072 М

(двухосновная малеиновая кислота) и 0.080 М (одноосновная акриловая кислота). После осуществления очистки этих сополимеров от мономеров и низкомолекулярных полимеров концентрация карбоксильных групп снижается до значений 0,040 М (ДМДААХ/МК) и 0,042 М (ДМДААХ/АК). Известно [204], что общим для сополимеризации ДМДААХ с электроноакцепторными мономерами является склонность сомономерных звеньев к чередованию. Поэтому можно считать, что концентрация бидентатно связанных с углеводородным радикалом атомов азота в модификаторе составляет 0,2 М (ДМДААХ/МК) и 0,42 М (ДМДААХ/АК).

4.2 Методика модифицирования мембран сополимерами ДМДААХ/АК ДМДААХ/МК

Для отработки методики модифицирования и оценки влияния полученного сополимера на анионообменные мембраны использовали образцы мембран МА-40 и МА-41 размером 6х6 см², предварительно прошедших солевую подготовку и выдержанных в дистиллированной воде в течение 2 часов. Модификацию проводили при комнатной температуре (25 °С) методом полного погружения в водные растворы сополимеров разных концентраций, варьируя время выдержки в них модифицируемых образцов. Затем модифицированные образцы сушили при 25⁰ и 50⁰ С. В таблице 4.2 представлены условия модифицирования мембран.

На рисунке 4.5 представлены типичные вольтамперные характеристики полученных образцов (а), а также соответствующие им разности рН на выходе и входе каналов обессоливания (КО), образованных катионообменной мембраной МК-40, а также исходной или модифицированной анионообменной мембраной (б). Данные о значениях предельных токах и разнице рН раствора на входе и выходе исследованных КО суммированы в таблицах 4.3, 4.4. Диаметр (L) поляризуемого участка мембран в КО равняется 3,14 см², межмембранное расстояние (h) – 6 мм, средняя линейная скорость 0,02 М раствора NaCl равна 0,4 см/с. Интервал

времени между ступенчатым увеличением значения тока (и между измерениями) составлял 5 мин. Условия эксперимента были подобраны таким образом, чтобы продукты диссоциации воды, генерированные на одной из мембран КО, не успевали достичь противоположной мембраны.

Таблица 4.2 – Условия модифицирования мембран

Образец	Мембрана	Модификатор	Продолжительность модифицирования, ч	Концентрация сополимера, %	Т сушки, °С
1	МА-40	ДМДААХ/АК	45	2,5	25
2			160		
3			45		50
4			160		
5		ДМДААХ/МК	45	2,5	25
6			45	5	
7	МА-41	ДМДААХ/АК	45	2,5	25
8			160		
9			45		50
10			160		
11		ДМДААХ/МК	45	2,5	25
12			45	5	

Анализ данных, полученных при модифицировании мембран МА-40 и МА-41 сополимером ДМДААХ/АК (рис.4.5, таблица 4.3), показал, что температура, при которой мембрану сушат после извлечения из модифицирующего раствора и время пребывания в модифицирующем агенте, слабо влияет на электрохимические характеристики модифицированных мембран и их способность к генерации H^+/OH^- ионов. Вместе с тем, из научной литературы по синтезу полимеров [143] и анализа строения полученных модификаторов, следовало, что повышение температуры модифицирования должно способствовать более надёжному связыванию модификатора с фиксированными группами модифицируемой ионообменной

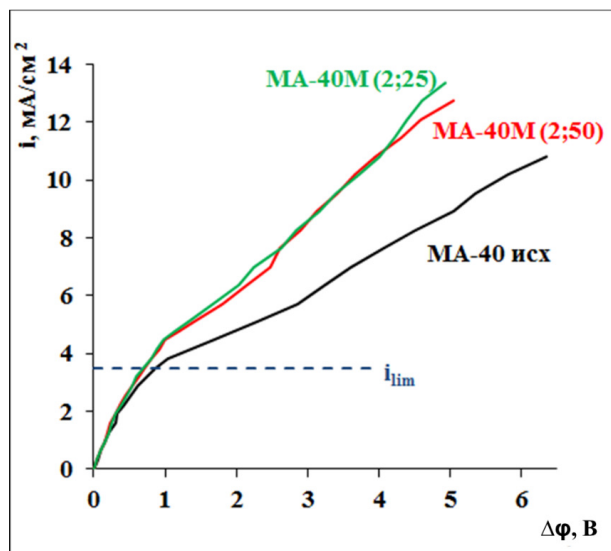
мембраны. С привлечением результатов отработки методики синтеза полимеров (раздел 4.1) была выбрана оптимальная температура модифицирования.

Таблица 4.3 – Отношение предельных токов, достигаемых на модифицированных (mod) и исходных (or) мембранах, и, разница pH на входе и выходе соответствующих каналов обессоливания. Модификатор: сополимер ДМДААХ/АК

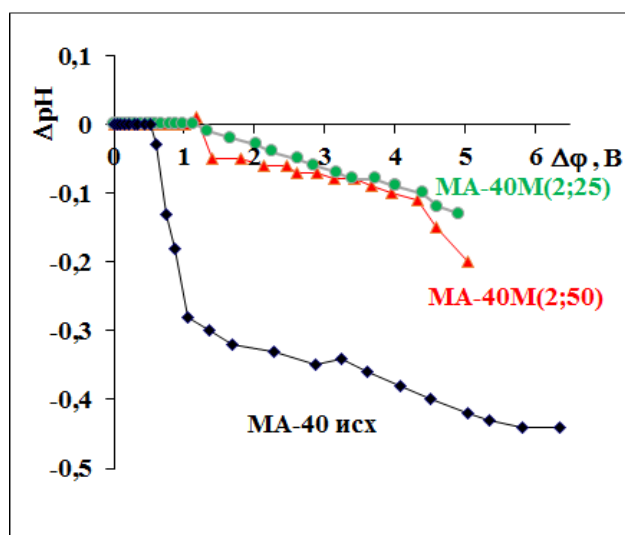
Мембрана	Модификатор	t*, ч	T, °C	i _{lim} ^{mod} /i _{lim} ^{or}	ΔpH	
					Δφ=2 В	Δφ=4 В
МА-40	-	-	-	-	- 0,33	- 0,38
МА-41	-	-	-	-	- 0,74	- 1,47
МА-40	ДМДААХ/АК	45	25	1,26	- 0,03	- 0,09
			50	1,26	- 0,06	- 0,1
		160	25	1,18	- 0,18	- 0,42
			50	1,18	- 0,09	- 0,6
МА-41	ДМДААХ/АК	45	25	1,6	- 0,46	- 0,57
			50	1,3	- 0,8	- 1,59
		160	25	1,25	- 0,78	- 1,56
			50	1,35	- 0,26	- 0,58

t* - Длительность модифицирования

Известно [59, 205], что при токах выше предельного генерация Н⁺/ОН⁻ ионов имеет место на границах раздела обеих гетерогенных мембран, образующих КО (рисунок 4.6). pH раствора на выходе из КО может служить индикатором соотношения скоростей генерации Н⁺/ОН⁻ ионов на образующих его мембранах: он определяется разностью потоков продуктов диссоциации через катионо- и анионообменную мембраны. В том случае, если генерация Н⁺/ОН⁻ ионов на поверхности анионообменной мембраны оказывается выше, чем на катионообменной мембране, раствор подкисляется. В обратном случае он подщелачивается. Скорость генерации



а



б

В скобках у каждой кривой указаны условия модифицирования: первая цифра – длительность контакта мембраны с модифицирующим раствором в часах, вторая цифра – температура, при которой осуществляется сушка модифицированного образца, в градусах Цельсия

Рисунок 4.5 – Вольтамперные характеристики исходной мембраны MA-40 и аналогичных мембран, модифицированных при различных условиях сополимером ДМДААХ/АК (а) и разность рН раствора на входе и выходе канала обессоливания, образованного катионообменной мембраной МК-40 и этими анионообменными мембранами (б).

H^+/OH^- ионов на границе раздела мембрана/раствор в сверхпределах токовых режимах тем выше, чем правее в ряду каталитических активностей [64] находятся входящие в состав мембраны ионогенные группы.

Таблица 4.4 – Отношение предельных токов, достигаемых на модифицированных (mod) и исходных (or) мембранах, и, разница pH на входе и выходе соответствующих каналов обессоливания. Модификатор: сополимер ДМДААХ/МК

Мембрана	Модификатор	$i_{lim}^{mod}/i_{lim}^{or}$	ΔpH	
			$\Delta\phi=2\text{ В}$	$\Delta\phi=4\text{ В}$
МА-40	-	-	- 0,33	- 0,38
МА-41	-	-	- 0,74	- 1,47
МА-40	ДМДААХ/МК	1,4	0,45	0,27
МА-41		1,6	0,1	0,21

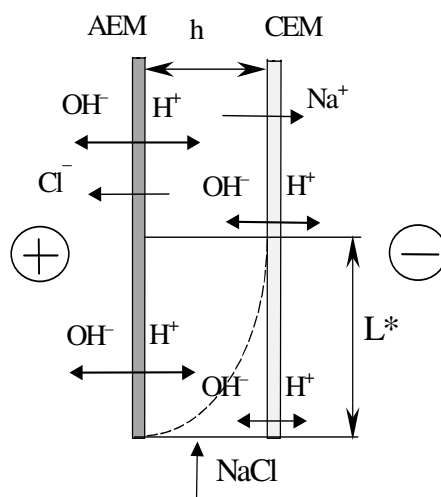


Рисунок 4.6 – Схема потоков ионов в канале обессоливания электродиализатора [205]

И в случае мембраны МА-40, и в случае МА-41 (таблицы 4.3, 4.4) раствор на выходе из КО с модифицированными мембранами становится более щелочным по сравнению с КО, содержащими исходные мембраны. При использовании сополимера ДМДААХ/МК для обеих мембран на выходе из КО удаётся добиться $pH > 7$ (положительные значения разницы pH на входе и выходе КО). Это свидетельствует о том, что скорость генерации H^+/OH^- ионов на поверхности анионообменной мембраны становится ниже, чем скорость аналогичной реакции на катионообменной мембране. Такой результат свидетельствует о замене вторичных и третичных групп на поверхности мембран МА-40 и МА-41 на четвертичные аммониевые основания.

Анализ полученных вольтамперных характеристик показывает, что их форма является типичной для гетерогенных мембран. Линейный начальный участок сменяется участком наклонного плато. Пересечение касательных к этим двум участкам позволяет оценить значение предельного электродиффузионного тока i_{lim} . Поскольку в данном эксперименте использована ячейка с круглым поляризуемым участком, использование конвективно-диффузионной модели для прогнозирования значений предельного тока, достигаемых в отсутствие сопряжённых эффектов концентрационной поляризации, затруднено. Поэтому для оценки эффективности осуществлённой модификации использовались только i_{lim} , найденные методом пересечения касательных, проведённых к начальному участку и участку «плато» ВАХ.

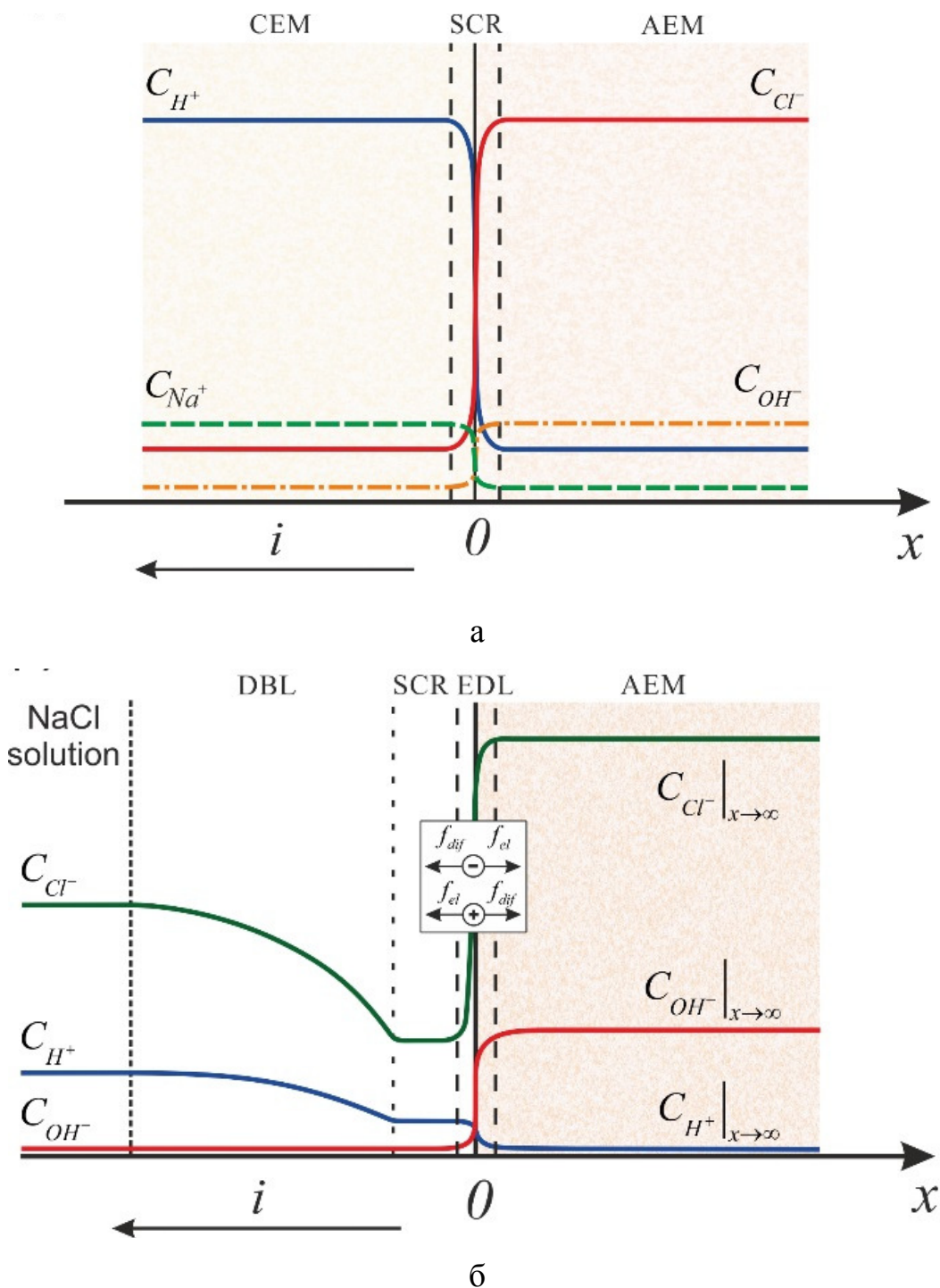
Следует отметить, что даже незначительное на первый взгляд ослабление генерации H^+/OH^- ионов вследствие проведённого модифицирования ведёт к заметному росту предельных (таблицы 4.3, 4.4) и сверхпредельных токов (рисунок 4.5) по сравнению с исходными мембранами. Эти значения предельных токов на модифицированных мембранах возрастают на 30-70 процентов (таблицы 4.3, 4.4). Поскольку

раствор после обессоливания в КО с модифицированными мембранами становится более щелочным, можно утверждать, что парциальные токи ионов гидроксила в этих мембранах сокращаются. А это значит, что приращение суммарных токов при эксплуатации модифицированных мембран в сверхпредельных токовых режимах обусловлено ростом переноса через них ионов соли.

Эти предварительные эксперименты демонстрируют перспективность обоих использованных модификаторов для снижения генерации H^+/OH^- ионов и увеличения сверхпредельного массопереноса анионообменных мембран.

5 Влияние интенсивности генерации H^+/OH^- ионов на спектры электрохимического импеданса исследованных мембран

Суть электрохимической импедансной спектроскопии заключается в наблюдении за откликом изучаемой системы на слабое внешнее воздействие переменным электрическим током. Этот метод наиболее разработан для электродных процессов [177], полупроводников [178], биологических и синтетических заряженных мембран [179]. Из этих работ следует, что анализ спектров импеданса является весьма информативным при изучении явлений переноса и механизмов химических реакций, имеющих место в многослойных системах. В частности, с помощью метода импеданса можно получить информацию о константах скорости химической реакции на межфазной границе металлических электродов [176] и биполярных мембран [64, 89]. Заметим, что из-за особенностей функционирования биполярной мембраны (БПМ), для которой основным процессом является генерация H^+/OH^- ионов на биполярной границе (рис 5.1а), её импеданс описывается простой эквивалентной схемой, состоящей из последовательно соединенных омического сопротивления и элемента импеданса Герингера [206]. Такая схема может быть использована, поскольку существующие промышленно выпускаемые биполярные мембраны обладают практически идеальной селективностью даже в концентрированных растворах [207]. Поэтому биполярная мембрана является наиболее простым объектом для изучения реакции генерации H^+/OH^- ионов.



СЕМ – катионообменная мембрана, АЕМ – анионообменная мембрана, EDL – двойной электрический слой, SCR – область пространственного заряда, DBL – пограничный диффузионный слой

Рис. 5.1 – Концентрационные профили ионов вблизи межфазной границы, на которой протекает реакция генерации H^+/OH^- ионов для биполярной (а) и монополярной (б) мембран

Система с монополярной мембраной является более сложной для описания составляющих импеданса в интенсивных токовых режимах. Она не является «симметричной». Транспорт ионов в ней осуществляется через ионообменную мембрану, а также диффузионные слои, концентрационные профили ионов в которых заметно отличаются. Генерация H^+/OH^- ионов имеет место на границе монополярная мембрана/обеднённый диффузионный слой. Так же, как и в случае биполярных мембран, интенсивность этой реакции зависит от каталитической активности фиксированных групп по отношению к реакции диссоциации воды, напряжённости электрического поля и скорости отвода H^+/OH^- ионов из зоны реакции. Можно предположить, что реакционная зона занимает некоторую пограничную область мембраны. По-видимому, она не захватывает фазу раствора, поскольку в этой фазе реакция диссоциации воды протекает очень медленно [208]. Основная часть реакционной зоны должна находиться в двойном электрическом слое (ДЭС) со стороны мембраны, где имеется интенсивное электрическое поле, ускоряющее реакцию генерации H^+/OH^- ионов.

При моделировании электрохимического импеданса монополярной мембраны в интенсивных токовых режимах необходимо учитывать вклад в импеданс мембраны межфазных границ и диффузионных слоёв (рис. 5б), толщина которых зависит от скорости прокачки раствора, степени развития электроконвекции и ряда других факторов [208]. Поэтому аналитические и численные решения этой задачи найдены пока для токов близких к предельному [209], когда сопряжённые эффекты концентрационной поляризации отсутствуют.

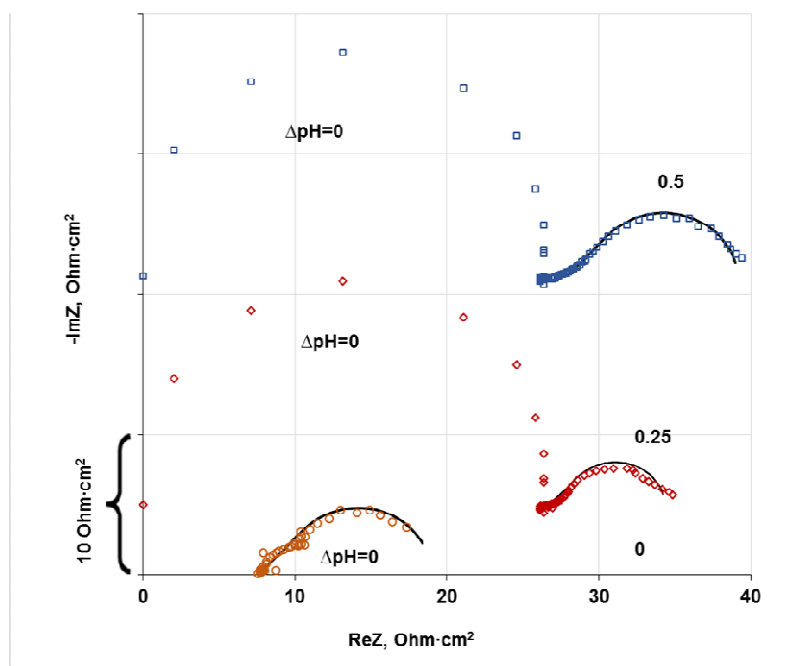
5.1 Эволюция спектров электрохимического импеданса с увеличением плотности тока

Анализ спектров электрохимического импеданса (рис. 5.2) показывает, что при токах ниже предельного ($0 < i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} < 1$) на годографе импеданса монополярной мембраны можно выделить два полукруга. Первый полукруг,

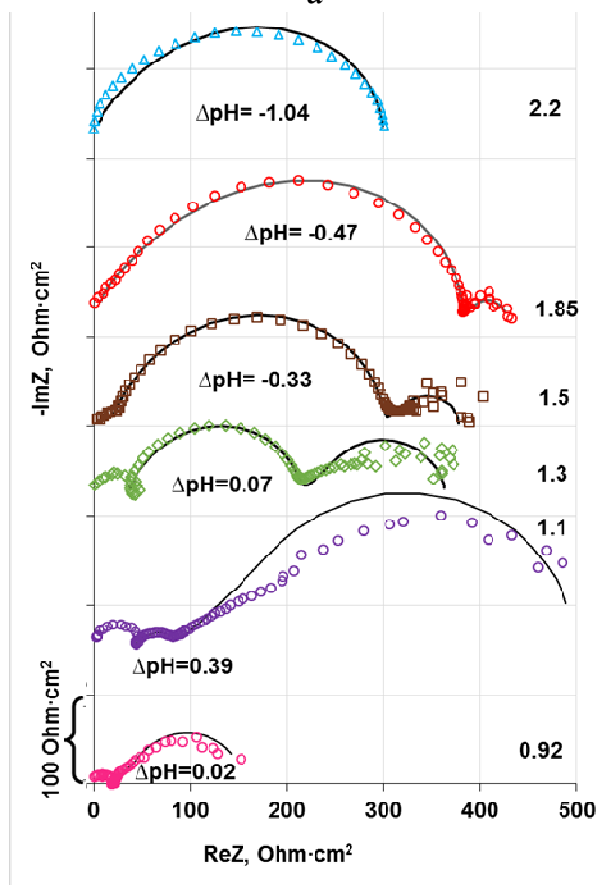
который находится в области частот 130 кГц – 10 Гц, отвечает омическому сопротивлению мембраны и прилегающих диффузионных слоёв. Дисперсия точек по мнимой составляющей импеданса в данном случае вызвана геометрической ёмкостью мембраны и прилегающих диффузионных слоёв. В низкочастотной области спектра ($f < 10$ Гц) импеданс монополярной мембраны имеет форму импеданса Варбурга для диффузионного слоя конечной длины [209, 210]. Он, по-видимому, характеризуют процесс электроконвекции и диффузии ионов соли и продуктов генерации H^+/OH^- ионов в диффузионном слое.

С увеличением степени поляризации мембранной системы под действием постоянного электрического тока диффузионные слои всё более поляризуются: концентрация электролита в обеднённом диффузионном слое уменьшается, а в обогащенном диффузионном слое возрастает. В результате сопротивление обогащенного диффузионного слоя уменьшается, а обедненного диффузионного слоя растёт. Причём рост сопротивления в обедненном диффузионном слое вносит больший вклад в суммарный импеданс системы, что было показано в [206]. Эти изменения проявляются в увеличении диаметра первого полукруга частотного спектра мембраны.

При токах, близких к предельному, между высокочастотным и низкочастотным полукругами появляется ещё одна составляющая. Эту составляющую можно отнести к импедансу Геришера, характеризующему наличие в системе химической реакции. В системах с ионообменными мембранами такой реакцией является диссоциация воды на межфазной границе мембрана/раствор [208], в результате которой в системе появляются новые переносчики заряда – H^+/OH^- ионы, что приводит к превышению предельной электродиффузионной плотности тока i_{lim}^{theor} [211, 212]. При токах выше предельного интенсивность генерации H^+/OH^- ионов растёт, с её ростом полукруг в среднечастотной (10 – 10000 Гц) области спектра становится всё более выраженным.



а



б

Точки – экспериментальные данные, линии – расчёт с использованием эквивалентной схемы. Цифры у каждого спектра импеданса соответствуют значению i/i_{lim}^{theor}

Рисунок 5.2 – Спектры электрохимического импеданса мембраны AMX-SB, полученные при разных плотностях постоянного тока

При $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} > 1.5$ процесс диссоциации воды становится доминирующим, и все три области спектра импеданса сливаются в один полукруг. При $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} > 2$, суммарное сопротивление мембранной системы начинает уменьшаться, вследствие появления новых переносчиков заряда в обедненном диффузионном слое и частичном переходе мембраны в более проводящую OH^- форму.

5.2 Модель импеданса монополярной мембраны

Изменение концентрации ионов на границе. Для интерпретации спектров электрохимического импеданса и получения количественной информации об интенсивности генерации H^+/OH^- ионов на границе монополярная мембрана/раствор, воспользуемся моделью, разработанной В.В. Никоненко и С.С. Мельниковым [213]. Согласно этой модели, перенос ионов в электромембранной системе описывается уравнением Нернста-Планка:

$$j_i = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} + z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (5.1)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (5.1) описывает диффузионную составляющую потока (j_{dif}), второе – электромиграционную (j_{el}). Если система находится в сверхпредельном состоянии, т.е. $i > i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$, на межфазной границе мембрана/раствор возможно протекание реакции диссоциации воды. В этом случае концентрационные профили ионов вблизи межфазной границы будут выглядеть так, как это представлено на рисунке 5.1б. При увеличении тока по абсолютной величине на величину Δi относительно стационарного значения \hat{i} ($i = \hat{i} + \delta$, здесь и далее мы будем использовать символ $\hat{\quad}$ для обозначения стационарных величин, а символ $\overset{\sim}{\quad}$ для обозначения равновесных величин) концентрации всех ионов, в т.ч. продуктов диссоциации воды, на межфазной границе уменьшатся. Это приведёт к

уменьшению диффузионного потока в области ДЭС. С другой стороны, удаление подвижных переносчиков заряда приведёт к увеличению напряженности электрического поля в ДЭС. Так как C_i уменьшается, а $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ увеличивается, то в первом приближении можно принять, что произведение $C_i \frac{\partial \varphi}{\partial x}$ при изменении тока остаётся постоянным, т.е. $j_{el} = \text{const}$. Тогда увеличение потока продуктов диссоциации воды будет связано лишь с уменьшением диффузионного потока:

$$\delta j_i \cong -D_i \frac{\partial(\delta C_i)}{\partial x}. \quad (5.2)$$

Из уравнения материального баланса следует, что:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x} + v_i, \quad (5.3)$$

где v_i - скорость химической реакции по i -тому веществу.

Подставляя уравнение (5.2) в уравнение (5.3), получим:

$$\frac{\partial(\delta C_i)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2(\delta C_i)}{\partial x^2} + \delta v_i. \quad (5.4)$$

Общий механизм реакции диссоциации воды, как в случае биполярной границы, так и в случае границы мембрана/раствор может быть описан как двухстадийная реакция протонирования-депротонирования слабой кислоты или основания, в роли которых выступают ионогенные группы мембраны. Такое объяснение процесса диссоциации воды было дано В.П. Гребнем [214] и Р. Саймонсом (Simons) [208, 215].

Для случая слабого основания:



По своей химической природе данная реакция представляет собой реакцию переноса протона с/на ионогенную группу мембраны от молекулы воды (реакция протонирования/депротонирования). В настоящее время

установлено, что скорость данной реакции зависит от химической природы ионогенных групп [216], а её механизм одинаков как в случае биполярных, так и в случае монополярных мембран [217]. Лимитирующей, т.е. определяющей скорость протекания реакции, является прямая реакция второй стадии (уравнение (5.6)) [208, 216]. В этом случае скорость реакции диссоциации воды можно выразить как функцию констант скоростей реакции по механизму (5.6), приняв во внимание протекание реакции автопротолиза воды (уравнение (5.7)):



$$v_{H^+} = k_2 C_{BH^+} C_{H_2O} - k_{-2} C_B C_{H^+} + k_d C_{H_2O}^2 - k_r C_{H^+} C_{OH^-} \quad (5.8)$$

Допустим, что в тонком слое, где протекают реакции (5.5) и (5.6) практически все ионогенные группы являются протонированными. Тогда:

$$C_{BH^+} \gg C_B, \quad C_{OH^-} \gg C_B. \quad (5.9)$$

Скорость прямой реакции диссоциации воды, представленная формулой (5.7), намного меньше, чем экспериментально наблюдаемая скорость диссоциации воды, из-за малой величины k_d ($2.5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$). Это позволяет пренебречь соответствующим членом в уравнении (5.8). Далее с учетом уравнения (5.9), находим:

$$v_{H^+} = k_2^* - k_r C_{OH^-} C_{H^+}, \quad (5.10)$$

где $k_2^* = k_2 C_{BH^+} C_{H_2O}$ - является постоянной величиной, а C_{BH^+} - близка по значению обменной емкости.

Концентрация OH^- ионов, по крайней мере, на порядок выше чем концентрация ионов H^+ . В то же время $\delta C_{H^+} \approx \delta C_{OH^-}$, как будет показано ниже. Таким образом, приращение скорости реакции может быть представлено следующим образом:

$$\delta v_{H^+} = -\chi(\delta C_{H^+}), \quad (5.11)$$

где $\chi = k_r C_{OH^-}$ - эффективная константа характеризующая реакцию диссоциации воды.

Скачок потенциала в реакционной зоне. Отклонение произведения $C_{H^+} C_{OH^-}$ от равновесного значения имеет место только в пограничной реакционной зоне, поэтому именно в этой зоне необходимо найти прирост скачка потенциала в ответ на приращение тока. Основная часть потенциала падает в области пространственного заряда. Для расчета этого скачка примем во внимание, что диффузионный и электромиграционный потоки противоположны – большие величины, имеющие разные знаки, т.е. суммарный поток является разностью двух больших величин. Если отклонения от термодинамического равновесия невелики, то можно пренебречь величиной общего потока по сравнению с величинами противоположно направленных потоков $|j_{dif}|$ и $|j_{el}|$ [218]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} \cong -C_i \frac{z_i F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (5.12)$$

Разделяя переменные в уравнении (5.12), записанном для ионов OH^- , и интегрируя его по реакционной области от его левой границы $x=0$ до ∞ (где C_{OH^-} принимает значение \bar{C}_{OH^-}), найдём:

$$\Delta \varphi_{EDL} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{C}_{OH^-}}{C_{OH^-}|_{x=0}}. \quad (5.13)$$

Характерное время изменения концентрации в объеме мембраны при резком изменении концентрации на ее границе составляет несколько десятков минут. Поэтому изменением \bar{C}_{OH^-} при наложении синусоидального сигнала частотой 10 Гц-10 кГц можно пренебречь. Тогда при небольшом приращении концентрации на межфазной границе (δC_{OH^-}):

$$\delta\Delta\varphi_{EDL} = -\frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{\delta C_{OH^-}}{C_{OH^-}} \right)_{x=0} \approx -\frac{RT}{F} \left(\frac{\delta C_{OH^-}}{C_{OH^-}} \right)_{x=0}. \quad (5.14)$$

Граничные условия. При малом приращении (по абсолютной величине) плотности тока, ионы H^+ выносятся из мембраны через межфазную границу в раствор пропорционально числу переноса этих ионов в реакционной зоне t_{H^+} . В мембране $\bar{t}_{H^+} (t_{H^+} - \bar{t}_{H^+})$. OH^- ионы также двигаются от границы пропорционально подобной разности: $(\bar{t}_{OH^-} - t_{OH^-})$. Переносом ионов OH^- в растворе и ионов H^+ в мембране за пределами реакционной зоны можно пренебречь: $t_{OH^-} = \bar{t}_{H^+} = 0$. При диссоциации воды величины потоков ионов OH^- в АОМ и ионов H^+ в растворе за пределами реакционной зоны должны быть одинаковыми, то есть $\bar{t}_{OH^-} = t_{H^+}$. Тогда получаем, что убыль концентрации ионов H^+ и ионов OH^- в мембране на межфазной границе, обусловленная приращением плотности тока δi , должна быть одинаковой:

$$(\delta C_{OH^-})_{x=0} = (\delta C_{H^+})_{x=0}. \quad (5.15)$$

Принимая во внимание уравнение (5.15), уравнение (5.14) можно записать как:

$$\delta\Delta\varphi_{EDL} = -\frac{RT}{F} \left(\frac{\delta C_{H^+}}{C_{OH^-}} \right)_{x=0}. \quad (5.16)$$

Как упоминалось выше, концентрация ионов H^+ и их перенос в объеме мембраны пренебрежимо малы. Эти ионы генерируются в реакционной зоне, их концентрация и поток нарастают по мере приближения к межфазной границе. При $x=0$ этот поток достигает максимума. В ОПЗ раствора их поток более не изменяется с координатой, причем диффузионным переносом можно пренебречь [219]:

$$D \left(\frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} \right)_{x=0+} = \frac{i t_{H^+}}{F} = \frac{i \bar{t}_{OH^-}}{F}, \quad (5.17)$$

где D является эффективным коэффициентом диффузии на межфазной границе, $0+$ относится к пределу правой точки, $x = 0$.

Для малых приращений δC_{H^+} и δi на межфазной границе:

$$\left(\frac{\partial \delta C_{H^+}}{\partial x}\right)_{x=0+} = \frac{(\delta i)_{x=0}}{DF} t_{H^+} = \frac{(\delta i)_{x=0}}{DF} \bar{t}_{OH^-}. \quad (5.18)$$

Вдали от межфазной границы ($x \rightarrow \infty$) выполняется условие:

$$(\delta C_{H^+})_{x=\infty} = 0. \quad (5.19)$$

Импеданс Геришера. Решением поставленной задачи (уравнения (5.4), (5.16), (16), (5.18) и (5.19)) является выражение:

$$Z_G = \frac{R_G}{\sqrt{\chi + j\omega}} = \frac{R_G}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{1}{\sqrt{a}} + \frac{1}{a}} - j \sqrt{\frac{1}{\sqrt{a}} - \frac{1}{a}} \right), \quad (5.20)$$

где $a = \left(\frac{\omega}{\chi}\right)^2 + 1$, ω - угловая частота, j – мнимая единица;

$$R_G = \frac{RT \bar{t}_{OH^-}}{F^2 (C_{OH^-})_{x=0} \sqrt{D_{H^+} \chi}}. \quad (5.21)$$

Уравнение (5.20) является сопротивлением Геришера [220], специфика мембранной системы в нем учитывается с помощью чисел переноса (уравнение (5.18)).

Параметры, входящие в модель, могут быть найдены из обработки данных эксперимента. Так, χ определяется из спектров импеданса на известной частоте $f_{G\max}$, связанной с максимумом мнимой части импеданса Геришера [210]:

$$\chi = \frac{2\pi f_{G\max}}{\sqrt{3}}; \quad (5.22)$$

эффективное сопротивление реакционного слоя R_G находится как длина полукруга Геришера на оси действительной составляющей импеданса.

Последнее следует из предела $\omega \rightarrow 0$ в уравнении (5.20) и дает $Z_G|_{\omega \rightarrow 0} = R_G$; \bar{t}_{OH^-} можно найти из экспериментальных зависимостей ΔpH от i .

При известных значениях R_G , \bar{t}_{OH^-} и χ , значение $(C_{OH^-})_{x=0}$ нетрудно найти из уравнения (5.21).

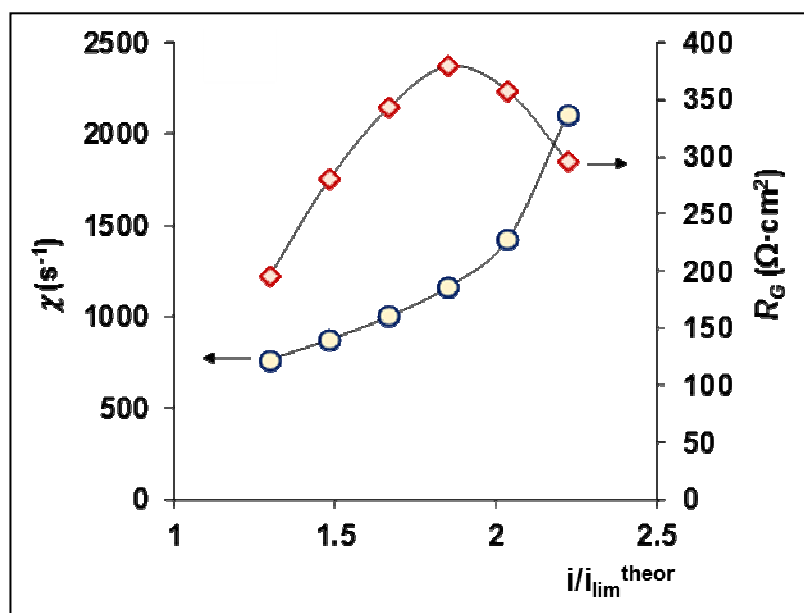
5.3 Влияние плотности тока на эффективную константу химической реакции и эффективное сопротивление реакционной зоны

На рисунке 5.3 а, б приведены результаты определения параметров модели. Анализ представленных данных показывает, что при увеличении плотности тока наблюдается рост значений эффективной константы χ . Как следует из уравнения (5.11), это свидетельствует о том, что приращение δv_{H^+} увеличивается с ростом i , если величина отрицательного приращения концентрация протонов δC_{H^+} остается прежней. Такое поведение также свойственно и БПМ. Оно объясняется усиливающимся действием электрического поля в зоне реакции [186, 215]. Последнее возрастает с увеличением плотности тока.

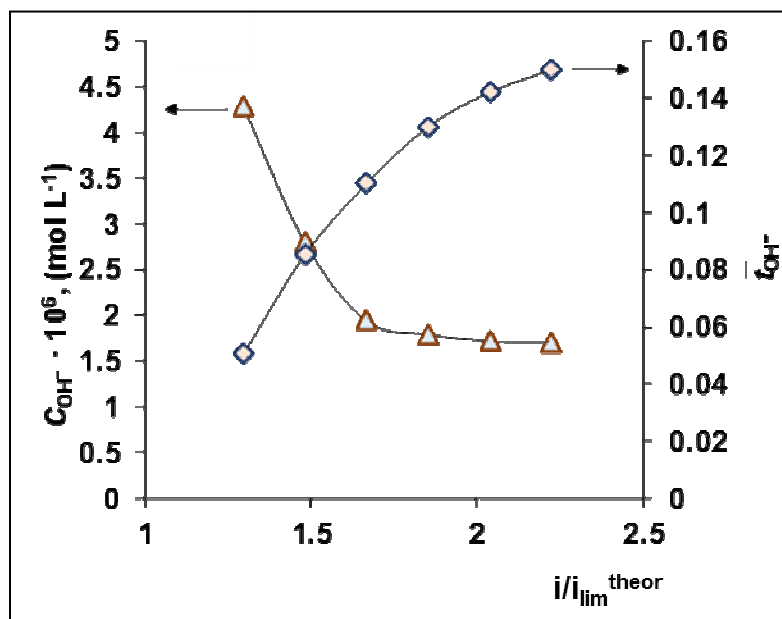
Следует отметить что с увеличением постоянного тока в системе монополярная мембрана/раствор R_G проходит через максимум (рисунок. 5.3а). Такая зависимость имеет место и в случае БПМ [221]. Поведение мембранных систем отличается от границы электрод / раствор. В последнем случае, существует предельное значение кинетического тока при $R_G \rightarrow \infty$.

Вид полученной зависимости R_G от i/i_{lim}^{theor} может быть объяснено с помощью уравнения (5.21). В допредельных токовых режимах, где нет реакции диссоциации воды, $\bar{t}_{OH^-} = 0$. Поэтому $R_G = 0$. При достижении предельного тока наблюдается рост значений χ , и значений \bar{t}_{OH^-} . В области

высоких сверхпредельных плотностей тока, скорость роста \bar{t}_{OH^-} замедляется в то время как χ быстро возрастает (рисунок 5.3а).



а



б

Рисунок 5.3 – Зависимость χ , R_G (а) и $(C_{OH^-})_{x=0}$, \bar{t}_{OH^-} (б) от i/i_{lim}^{theor} .

Параметры, характеризующие процесс генерации ионов H^+/OH^- на границе монополярная мембрана/раствор, найдены путем обработки экспериментальных спектров импеданса, представленных на рисунке 5.2

Заметим, что рассматриваемый нами диапазон токов соответствует условиям, когда генерация H^+/OH^- ионов ещё не стала доминирующим процессом и конкурирует с электроконвекцией. Как уже упоминалось в разделах 3.2 и 3.3, увеличение задаваемой плотности тока вызывает усиление электроконвекции. Микроконвективное перемешивание обеспечивает относительно высокую концентрацию приповерхностного раствора, которая слабо меняется с ростом тока. Однако для того, чтобы подтвердить (или опровергнуть) эту гипотезу, требуется развить теорию импеданса для монополярных мембран, которая учитывала бы асимметричность процессов переноса продуктов диссоциации воды в мембране и прилегающем к ней растворе.

В целом анализ экспериментальных данных с применением модели импеданса монополярной мембраны дает более детальную информацию о генерации H^+/OH^- ионов, чем сравнение разницы рН обессоливаемого раствора на входе и выходе из канала обессоливания. Эти данные указаны для каждой из исследованных плотностей тока на рисунке 5.2.

5.4 Эволюция электрохимических характеристик анионообменной мембраны в процессе ее эксплуатации в сверхпредельных токовых режимах

Следует подчеркнуть, что форма спектров в среднечастотной области импеданса является очень чувствительным индикатором усиления генерации H^+/OH^- ионов. Их эволюция при наложении одной и той же ($i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}=1.2$) плотности тока приведена на рисунке 5.4.

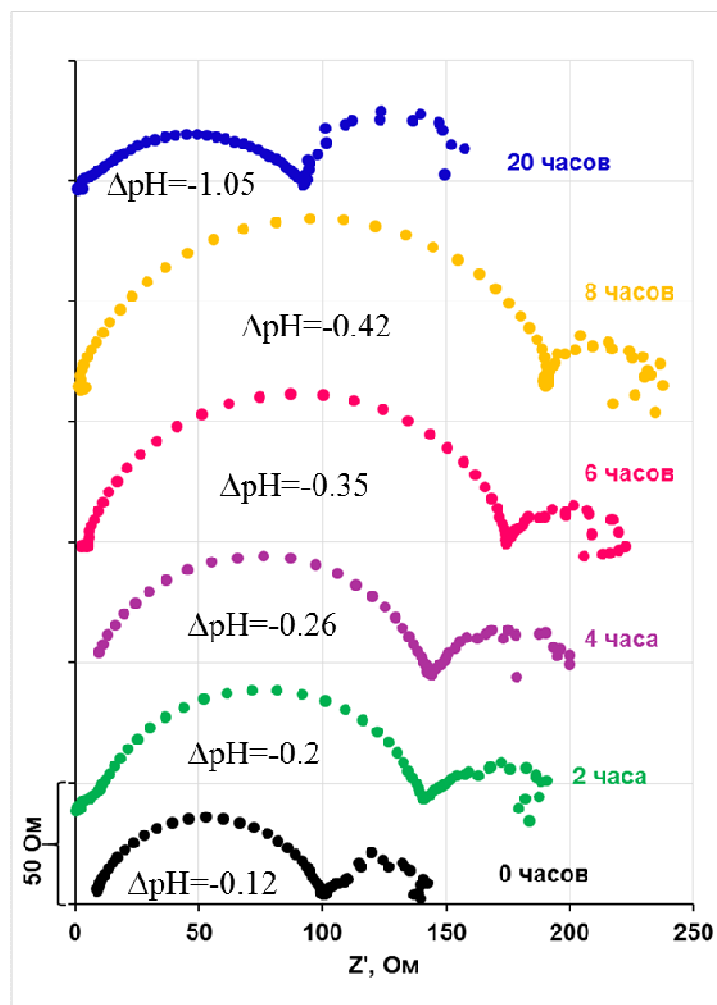


Рисунок 5.4 – Эволюция форм спектров импеданса мембраны AMX-SB во время ее непрерывной эксплуатации при токе $i = 3,5 \text{ мА/см}^2$,

$$i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1,2$$

Для получения этих спектров был взят новый образец мембраны AMX-SB. Перед началом экспериментов образец был проработан под током в течение 2 часов. Спектры снимались один за другим. На получение каждого спектра затрачивалось около 2 часов, в течение которых мембрана находилась в электрическом поле. Из анализа этих данных, видно, что длительная проработка мембраны под током, чуть выше предельного, приводит к эволюции импеданса Геришера в области средних частот. Форма импеданса Геришера претерпевает практически те же изменения, которые наблюдаются при увеличении плотности тока (рисунок 5.2): размеры полукруга сначала

увеличиваются, а затем уменьшаются; частота в точке максимума сдвигается в область больших значений. Важно отметить, что изменения формы импеданса Геришера не сопровождаются заметными изменениями разницы рН раствора на входе и выходе из канала обессоливания (рисунок 5.2). Число переноса ионов гидроксила в начале и конце измерений также остается постоянным в пределах погрешности метода ($T_{OH^-}=0.04\pm 0.02$).

Анализ рассчитанных из экспериментальных данных кинетических зависимостей эффективной константы диссоциации воды χ , и эффективного сопротивления реакционного слоя R_G показывает (рисунок 5.5), что с увеличением времени проработки под током эффективная константа диссоциации воды растет. Этот рост, наблюдаемый при неизменной плотности тока (и одинаковом вкладе полевого эффекта) указывает на усиление генерации H^+/OH^- ионов на границе АМХ-SB/раствор.

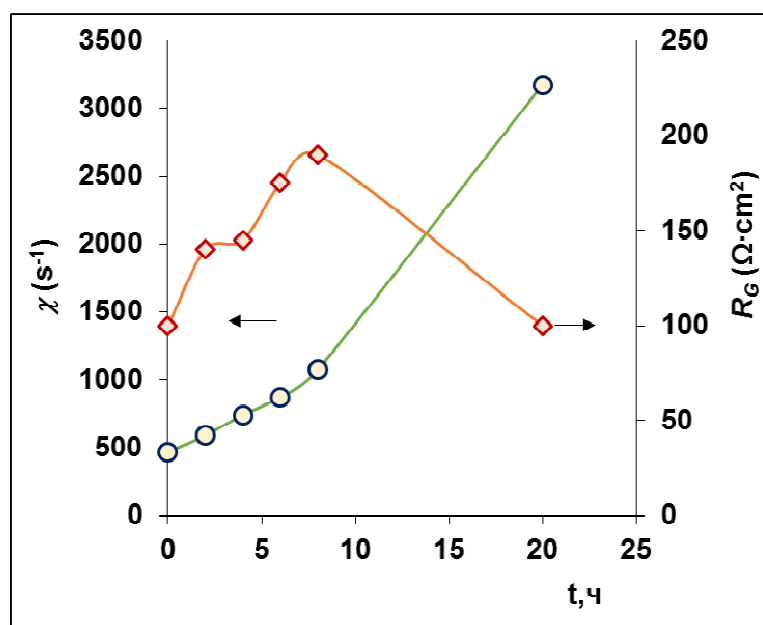


Рисунок 5.5 – Зависимость χ и R_G от времени проработки мембраны АМХ-SB при токе $i = 3,5 \text{ mA/cm}^2$, $i/i_{lim}^{theor} = 1,2$. Параметры, характеризующие процесс генерации ионов H^+/OH^- на границе монополярная мембрана/раствор, найдены путем обработки экспериментальных спектров импеданса, представленных на рисунке 5.4

Наблюдаемое явление связано с трансформацией четвертичных аммониевых групп во вторичные и третичные аминогруппы в результате термогидролиза по механизму Гофмана [**Ошибка! Закладка не определена.**].

Следует отметить, что значения R_G увеличиваются при проработке мембраны в течение 10 часов, а затем достаточно резко уменьшаются. Причиной такого уменьшения, по-видимому, является электрохимическая деструкция приповерхностного слоя ионообменного материала, а также увеличение шероховатости поверхности, на которой идет генерация ионов H^+ и OH^- на границе монополярная мембрана/раствор. Аналогичное явление описано в работе [121] для катионообменной мембраны СМХ, которая состоит из такой же ионообменной матрицы и инертного связующего, что и исследуемая мембрана АМХ-SB.

Важно подчеркнуть, что усиление генерации ионов H^+ и OH^- на границе АМХ-SB/раствор сопровождается изменением формы начального участка хронпотенциограмм (рисунок 5.6). На начальном участке ХП мембраны, которая не подвергалась длительной предварительной проработке в интенсивных токовых режимах, через несколько секунд после включения электрического тока рост приведенного скачка потенциала сменяется его спадом. Возможные причины этого явления обсуждались в главе 3. Мы связываем появление такого локального максимума скачка потенциала и последующую задержку его роста с возникновением электроконвективных вихрей, возникновению которых способствует геометрическая неоднородность исследуемой мембраны. После проработки мембраны в интенсивных токовых режимах спад потенциала является менее заметным, а время задержки роста скачка потенциала сокращается. Эти данные подтверждают наше предположение о том, что генерация ионов H^+ и OH^- на отдельных участках криволинейной границы анионообменная мембрана/раствор может начаться при относительно небольших значениях

скачка потенциала. Появление продуктов диссоциации воды в прилегающем к мембране растворе ослабляет электроконвекцию, которая частично снимает диффузионные ограничения доставки ионов соли к межфазной границе.

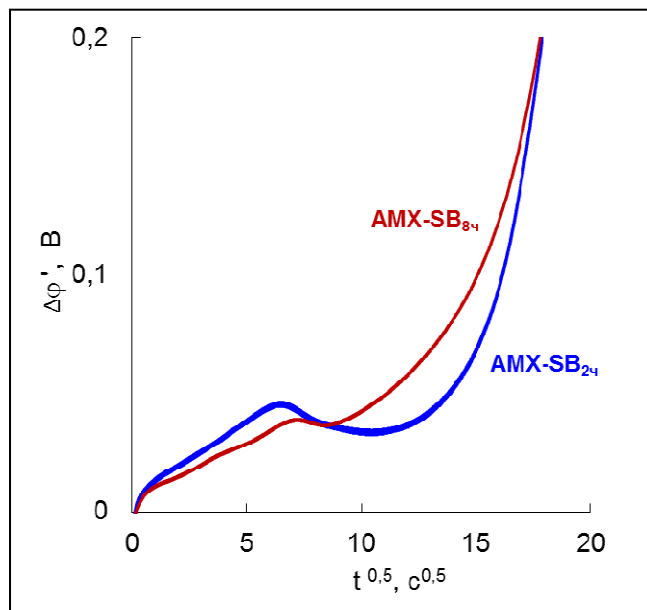


Рисунок 5.6 – Начальные участки хронопотенциограмм, полученных через 2 и 8 часов эксплуатации мембраны AMX-SB в интенсивных токовых режимах. Данные получены при $i=4,5 \text{ мАсм}^2$, $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}=1,6$

Таким образом, представленные данные показывают, что форма спектров электрохимического импеданса в среднечастотной области (1000 – 10000 Гц) является очень чувствительным индикатором интенсивности генерации H^+/OH^- ионов на границе монополярная мембрана/раствор в сверхпредельных токовых режимах. Количественную информацию можно получить путем обработки импеданса Геришера с использованием модели импеданса монополярной мембраны. Установлено, что с увеличением плотности тока эффективная константа реакции диссоциации воды растет, как и в случае биполярных мембран. Этот рост объясняется усиливающимся действием электрического поля в зоне реакции. Эффективное химическое сопротивление реакции диссоциации воды R_G на

границе анионообменная мембрана/раствор снижается с ростом тока в сильно сверхпредельных ($i > 2i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$) токовых режимах. Развивающаяся при этих токовых режимах электроконвекция также может способствовать снижению R_G , поскольку обеспечивает относительно высокую концентрацию приповерхностного раствора, которая слабо меняется с ростом тока.

Сравнительный анализ спектров импеданса Геришера дает дополнительное доказательство того, что длительная проработка мембраны АМХ в сверхпредельных токовых режимах приводит к усилению генерации ионов H^+ и OH^- на границе монополярная мембрана/раствор. Импедансная спектроскопия позволяет обнаружить это явление в условиях, когда другие методы (оценка разницы рН раствора на входе и выходе из канала обессоливания, измерение чисел переноса продуктов диссоциации воды) такой информации не дают. Сопоставление результатов обработки спектров импеданса с данными хронопотенциометрии позволяет заключить, что именно усиление генерации ионов H^+ и OH^- является причиной ослабления электроконвекции на ранних стадиях развития концентрационной поляризации у геометрически неоднородной границы монополярная мембрана/раствор.

Разработанная методика оценки интенсивности генерации ионов H^+ и OH^- на границе монополярная мембрана/раствор была использована для оценки влияния модифицирования анионообменных мембран сополимерами ДМДААХ/АК и ДМДААХ/МК на электрохимические характеристики гомогенной (АМХ) и гетерогенной (МА-41П₁) мембран.

6 Характеристики анионообменных мембран до и после модифицирования бифункциональными полиэлектролитами

6.1 Гомогенные анионообменные мембраны

Анионообменная мембрана АМХ, которую использовали для модифицирования, длительное время (более 1000 часов) хранилась в 0,1 М растворе NaCl. В результате такого хранения на ее поверхности появились каверны с характерными линейными размерами до 1 мкм. Чтобы подчеркнуть, что поверхность этой мембраны несколько отличается от ранее исследованных, полученные для этой мембраны экспериментальные данные обозначены индексом *us*. Один из образцов модифицировали водным раствором сополимера ДМДААХ/АК (АМХ_{us M1}); другой образец - водным раствором сополимера ДМДААХ/МК (АМХ_{us M2}); третий образец (АМХ_{us}) использовали для сравнения. Результаты сравнительного анализа электрохимических и массообменных характеристик этих образцов представлены на рисунках 6.1 – 6.3 и обобщены в таблицах 6.1 и 6.2.

Из концентрационных зависимостей чисел переноса ионов хлора и гидроксила (рисунок 6.1), полученных в интервале концентраций NaCl 0.005 М – 0.025 М при скачке потенциала между капиллярами Луггина $\Delta\phi = 1,5$ В, следует, что обработка модификаторами снизила генерацию H^+/OH^- ионов в два раза. Действительно, в 0,02 М растворе NaCl (концентрация раствора, в котором проведены другие электрохимические исследования), значения чисел переноса по ионам гидроксила равны: 0,10 (АМХ_{us 6 ч}) и 0,04 (АМХ_{us M1 6ч}, АМХ_{us M2 6ч}). Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами измерений рН на входе и выходе канала обессоливания, составляющей частью которого являются исследованные мембраны (рисунок 6.2б). Из них

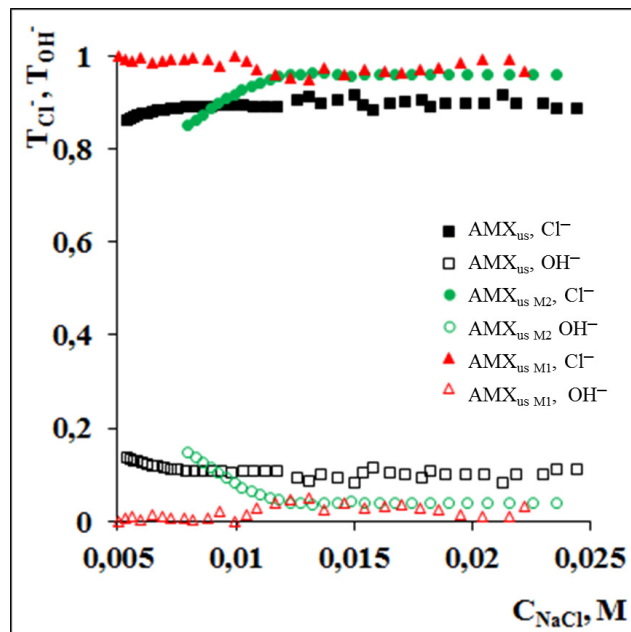


Рисунок 6.1 – Числа переноса исходной и модифицированных мембран AMX_{us} , полученные при $\Delta\phi = 1,5$ В в растворе NaCl

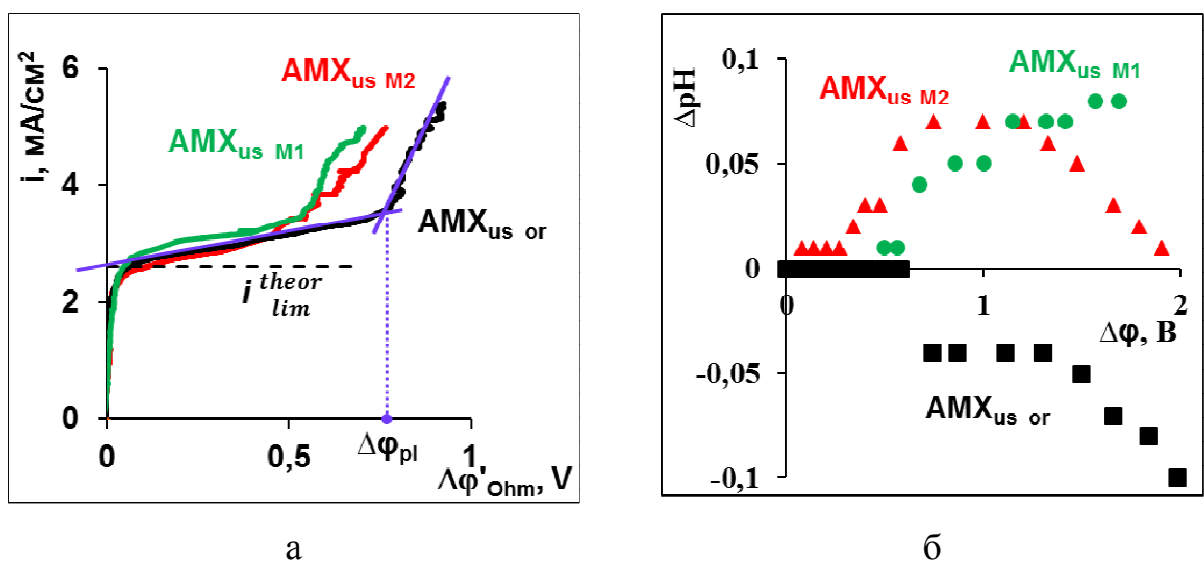


Рисунок 6.2 – Вольтамперные характеристики мембраны AMX_{us} и модифицированных мембран $AMX_{us M1}$ и $AMX_{us M2}$ (а), а также разность рН на выходе и входе канала обессоливания, образованного этими мембранами и катионообменной мембраной МК-40 (б). Пунктирная линия – предельный ток, рассчитанный по уравнению Льева (2.3)

следует, что в случае мембраны AMX_{us} подкисление раствора регистрируется при скачках потенциала, соответствующих достижению предельного состояния на анионообменной мембране (рисунок 6.2а). В случае мембран, модифицированных бифункциональными полиэлектролитами, обессоленный раствор подщелачивается (рисунок 6.1б) в достаточно большом диапазоне скачков потенциала (и сверхпредельных токов). Подщелачивание обессоленного раствора является дополнительным свидетельством ослабления генерации H^+/OH^- ионов на модифицированных мембранах. Модификатор M2 обеспечивает подавление каталитической активности поверхности мембраны по отношению к реакции диссоциации воды в более широком, чем M1 диапазоне скачков потенциала (и токов).

Таблица 6.1 – Электрохимические характеристики исследуемых гомогенных мембран

Мембрана	$i_{lim}^{exp} / i_{lim}^{theor}$	Длина плато $\Delta\phi_{pl}$, В	ΔpH ($i/i_{lim}^{theor} = 1,2$)
AMX_{us}	1,0	0,77	- 0,4
$AMX_{us} M1$	1,0	0,55	0,05
$AMX_{us} M2$	1,0	0,48	0,07

Обращает на себя внимание тот факт, что найденные из ВАХ предельные токи и наклон участка плато ВАХ уменьшились (рисунок 6.2, таблица 6.1) по сравнению с представленными на рисунке (3.10а). Этот экспериментальный факт можно объяснить исходя из предварительных расчетов, сделанных М. Узденовой с использованием модели [78]. Согласно этим расчетам, в каналах с вынужденной конвекцией раствора величина стабильных электроконвективных вихрей ограничивается размерами каверн, находящихся на поверхности мембраны. Однако эти вихри способствуют

уменьшению пороговых значений скачков потенциала, при которых система теряет гидродинамическую стабильность и происходит образование и укрупнение нестабильных электроконвективных вихрей.

Из полученных данных (табл. 6.1) следует, что после обработки мембраны АМХ_{us} бифункциональным полиэлектролитами имеет место почти полуторакратное сокращение длины плато вольтамперной характеристики (рисунок 6.1а). Известно, что протоны в растворе переносятся по механизму Гротгуса и не вовлекают в движение молекулы воды, в отличие от противоионов соли, которые переносятся по гидродинамическому механизму [200]. Поэтому ослабление генерации Н⁺/ОН⁻ ионов с использованием синтезированного нами модификатора, так же, как и использование модификатора ДМДААХ/НАК [125, 126], способствует развитию нестабильных электроконвективных вихрей [62, 159], что и является причиной сокращения участка «плато» ВАХ модифицированных мембран.

Для того, чтобы получить информацию о характере проведённой модификации были проанализированы высокочастотные области спектров импеданса исходной и модифицированных мембран (рисунок 6.4). Характерные точки этих спектров и найденные из них ёмкости плотной части двойного электрического слоя, C_{DL} , а также его толщины, L_D , представлены в таблице 6.2. Для определения C_{DL} , L_D использованы подходы, используемые в электродной кинетике. Из работ в области электродной кинетики известно [222], что при частотах порядка $\omega_m = (C_{DL}R_\Omega)^{-1} \approx \frac{D}{L_D L}$, или $\tilde{\epsilon}^{-1}$, ёмкость системы контролируется ёмкостью двойного электрического слоя. Таким образом, по частоте точки максимума высокочастотной области спектра импеданса нетрудно оценить ёмкость ДЭС:

$$C_{DL} = \frac{R_\Omega + \sqrt{(R_\Omega - 4Z''_{f_{max}})^2}}{12.56Z''_{f_{max}} \cdot f \cdot R_\Omega} \quad (6.1)$$

Значение сопротивления исследуемой мембраны R_{Ω} можно найти как разность между точками, отсекаемыми на оси Z' в высокочастотной области спектра (первый полукруг импеданса). Значение Z'' – значение импеданса в точке максимума.

В соответствии с выражением:

$$C_{DL} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{L_D}, \quad (6.2)$$

толщина плотной части двойного электрического L_D слоя будет тем больше, чем меньше значение ёмкости, найденной в точке максимума высокочастотной области спектра импеданса.

Из анализа полученных данных (таблица 6.2) следует, что толщина плотной части диффузионного слоя модифицированных мембран увеличивается на порядок по сравнению с исходной мембраной. Этот рост свидетельствует о присутствии одного или нескольких слоёв модификатора на проводящей поверхности ионообменной мембраны.

Таблица 6.2 – Характерные точки высокочастотной области спектров АОМ и найденные из них параметры плотной части двойного электрического слоя и характеристической константы диссоциации воды.

Мембрана	f_{\max} , Гц	$^1Z''_{\max}$, Ом	R_{Ω} , Ом	$C_{f \max}$, мкФ	L_D , нм	χ , после 40 ч
AMX _{us}	2678,454	3,0	7,8	16	18	743
AMX _{us M1}	4229,069	10,6	21,5	2	134	-
AMX _{us M2}	8390,427	11,3	22,6	1	315	-

¹ значение действительной части омического импеданса при частоте в точке максимума

Поскольку в процессе модифицирования мембрана не подвергалась высокотемпературной обработке, можно предположить, что характер взаимодействия карбоксильных групп модификатора с вторичными, третичными и четвертичными аминами поверхности мембраны является электростатическим (рисунок 6.3).

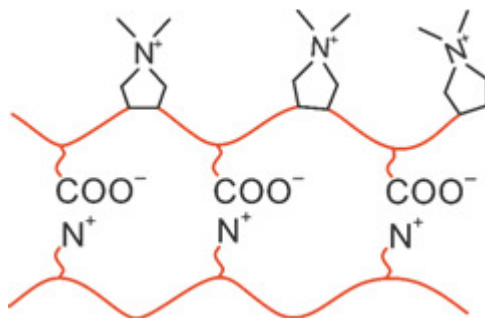


Рисунок 6.3 – Схема предполагаемого взаимодействия модификатора и фиксированных групп модифицируемой мембраны

В силу того, что модификатор содержит достаточно большое количество карбоксильных групп, которые депротонируются в водных растворах, эти группы могут образовывать с вторичными и третичными аминами многочисленные водородные связи. По свидетельству ряда исследователей, занимающихся изучением химической структуры белков [46], эти связи работают по принципу «липучки», и могут обеспечивать достаточно надёжное прикрепление модификатора к поверхности мембраны. Однако этот аспект требует дополнительных исследований.

Следует отметить, что обработка модификаторами приводит к изменению электрического сопротивления мембран $\text{AMX}_{\text{us M1}}$ и $\text{AMX}_{\text{us M2}}$. Значение сопротивления R_{Ω} , определяемого как разность между точками, отсекаемыми на оси Z' в области частот более 10000, растёт по сравнению с мембраной AMX_{us} (рисунок 6.4). Этот рост может быть вызван уменьшением количества фиксированных групп, а также увеличением толщины мембраны после модифицирования. Измерения толщин мембран до и после

модифицирования показывают, что в пределах погрешности метода этот параметр в процессе модифицирования остаётся неизменным. Слой модификатора, локализованный на ионообменной поверхности мембраны, является достаточно тонким по сравнению с толщиной исходной мембраны (таблица 6.2). Поэтому в целом рост электрического сопротивления модифицированных образцов не является значительным.

Как следует из анализа спектров электрохимического импеданса (рисунок 6.4), полученных при $i/i_{lim}^{theor}=1,1$, электрохимические характеристики модифицированных мембран являются стабильными, по крайней мере, в течение 40 часов непрерывной эксплуатации этих мембран в интенсивных токовых режимах.

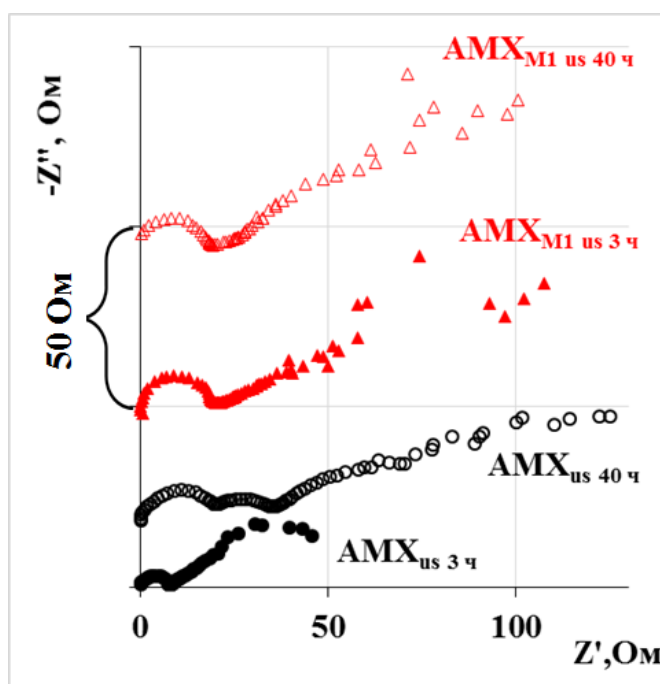


Рисунок 6.4 – Спектры импеданса мембран AMX_{us} и AMX_{us M1} после их эксплуатации в интенсивных токовых режимах в течение 3 и 40 часов, полученные при $i = 3 \text{ мА/см}^2$, $i/i_{lim}^{theor}=1,1$

В подписях к рисункам поменяй местами us и M1: AMX_{us M1}

Поскольку эти исследования проведены при незначительном превышении предельного тока, спектры всех исследованных образцов, которые не подвергались длительному воздействию электрического поля, практически не содержат импеданса Геришера. После 40 часов эксплуатации мембран в интенсивных токовых режимах в среднечастотной области спектра AMX_{us} появляется хорошо выраженный импеданс Геришера (частота максимума $f_{Gmax}=2131$ Гц), указывающий на генерацию этой мембраной H^+/OH^- ионов. В то же время, спектр импеданса модифицированного образца не претерпевает значительных изменений. Он содержит лишь импеданс, соответствующий сопротивлению мембраны и её межфазной границы, а также импеданс Варбурга. Следует отметить, что в низкочастотной области наблюдается заметная дисперсия значений импеданса Варбурга. Её можно связать с образованием и исчезновением электроконвективных вихрей. Возникший электроконвективный вихрь доставляет “свежий”, обогащённый солью раствор из ядра потока к межфазной границе. В результате концентрация рабочего раствора на проводящих участках мембраны растёт, и сопротивление мембранной системы падает. Усиление генерации H^+/OH^- ионов подавляет возникающую электроконвекцию, в результате амплитуда осциллирующей реальной части импеданса у исходной мембраны уменьшается по сравнению с модифицированными мембранами (рисунок 6.4).

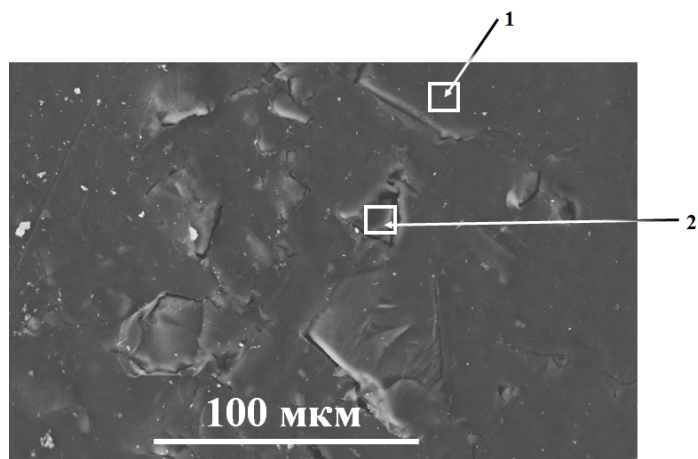
Таким образом, модифицирование гомогенной анионообменной мембраны водными растворами ДМДААХ/АК и ДМДААХ/МК приводит к увеличению стабильности и улучшению её электрохимических характеристик.

6.2 Гетерогенные анионообменные мембраны

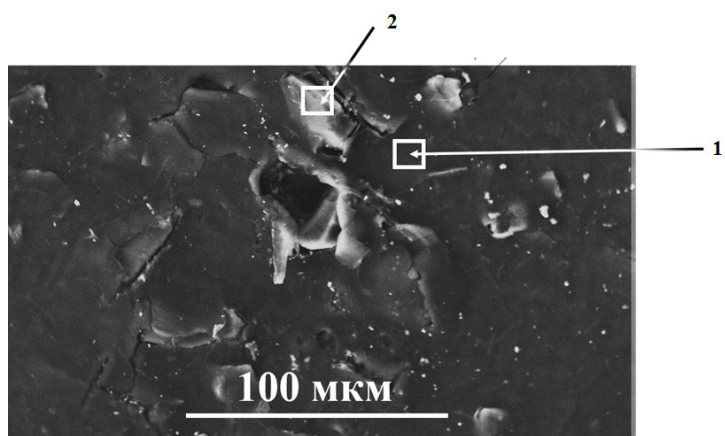
6.2.1 Характеристики поверхности

. На рисунке 6.5 представлены СЭМ изображения исходных (МА-41П₁) и модифицированных (МА-41П_{1М1}, МА-41П_{1М2}) анионообменных мембран. Эти СЭМ изображения получены в процессе исследования элементного состава проводящей электрический ток и инертной фазы поверхности мембран методом РФА. Области, в которых проводился элементный анализ, выделены белыми квадратами. Количественная информация, позволяющая судить об элементном составе поверхности мембран, представлена в таблице 6.3.

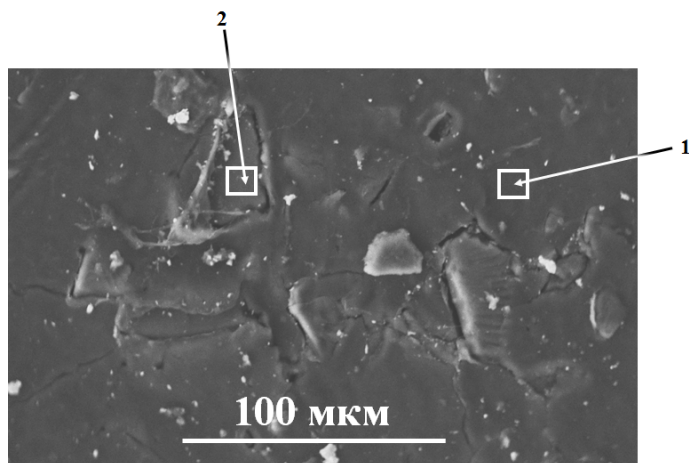
Анализ полученных изображений показывает, что модифицирование не приводит к изменению рельефа и морфологии поверхности исследуемых мембран (рисунок 6.5). При интерпретации данных элементного состава поверхности методом РФА возникают некоторые трудности. Они связаны с тем, что для улучшения контрастности СЭМ изображения перед проведением исследования на поверхность образца наносится нанослой углерода. Пики этого элемента и азота, который входит в состав фиксированных групп мембраны и модифицирующих агентов, накладываются друг на друга, что усложняет количественное определение азота в составе мембраны. Кроме того, известно, что при анализе очень легких элементов в твердом теле (таких как, В, С, N) необходимо иметь ровную поверхность образца, так как излучение этих элементов исходит из слоя толщиной всего лишь в несколько атомных слоев. В противном случае возникают существенные ошибки в определении элементного состава. Кроме того, наряду с поглощением генерированного в пробе рентгеновского излучения имеет место вторичное возбуждение: рентгеновские кванты, которые возникают в пробе в результате поглощения излучения другими элементами пробы. Для образцов, в состав которых входят, в основном, легкие элементы (легкие матрицы), доля



а



б



в

Рисунок 6.5 – СЭМ изображения, полученные в процессе определения методом РФА элементного состава проводящей и инертной фаз поверхности мембран МА-41П_I (а), МА-41П_{IM1} (б), МА-41П_{IM2} (в)

рассеянного излучения оказывается большой. С увеличением порядкового номера элемента ошибки определения элементного состава, связанные с перечисленными эффектами, снижаются. Таким образом, детектирование азота, который входит в состав фиксированных групп, сопряжено с большой погрешностью, вызванной перечисленными факторами.

Мы попытались решить эту проблему, оценивая изменения в количестве содержащих азот фиксированных групп на поверхности АОМ по интенсивности сигнала, характерного для ионов Cl^- , которые являются противоионами. Перед исследованиями образцы уравнивались с 0,02 М раствором NaCl , а затем отмывались в дистиллированной воде до постоянных значений её сопротивления.

Таблица 6.3 – Содержание ионов Cl^- на поверхности исследуемых образцов

Мембрана	Весовой %		Атомный %	
	Ионит	Полиэтилен	Ионит	Полиэтилен
МА-41П _I	13	0	5	0
МА-41П _I М1	84	0	71	0
МА-41П _I М2	83	0	71	0

Из полученных данных следует, что инертная поверхность модифицированных мембран свободна от противоионов хлора, а значит и от четвертичных аммониевых оснований, входящих в состав модифицирующего агента. Таким образом, применённые модификаторы не реагируют с инертным связующим мембраны. В то же время содержание хлорид-ионов и соответствующих им фиксированных групп на проводящей поверхности модифицированных образцов увеличивается в несколько раз по сравнению с исходной мембраной (таблица 6.3). Учитывая результаты анализа высокочастотной области спектров импеданса исходной и

модифицированных мембран АМХ (таблица 6.2), которые имеют примерно тот же состав фиксированных групп, что и гетерогенная мембрана МА-41П_I, можно предположить, что модификатор локализуется на гранулах ионита. Причём, макромолекулы ДМДААХ/АК или ДМДААХ/МК могут образовывать не один, а несколько слоёв (рисунок 6.3). Самоорганизация этих слоёв осуществляется за счёт гидрофобно-гидрофобных, гидрофильно-гидрофильных взаимодействий, а также электростатического взаимодействия положительно заряженных азот содержащих фиксированных групп и отрицательно заряженных карбоксильных групп, которые в водных растворах частично находятся в депротонированном состоянии. Следствием такого модифицирования является рост обменной ёмкости модифицированных мембран по сравнению с исходной мембраной. Наши измерения, сделанные с использованием кислотно-основного метода, показывают, что для набухших мембран она равна: 0,92 мг-экв/см³ (МА-41П_I), 1,05 мг-экв/см³ (МА-41П_{IM1}), 1,02 мг-экв/см³ (МА-41П_{IM2}). Увеличение количества полярных групп на проводящей поверхности должно приводить к снижению гидрофобности модифицированных мембран МА-41П_{IM1}, и МА-41П_{IM2} по сравнению с мембраной МА-41П_I. Действительно, этот эффект имеет место. Однако из-за того, что не все локализованные на гранулах ионита полярные группы модификатора находятся на поверхности и вследствие того, что проводящая фаза занимает не более 30 % поверхности мембраны, этот эффект не является значительным. Углы смачивания исходной и модифицированных мембран равны соответственно 58±2 град (МА-41П_I), 57±2 град (МА-41П_{IM1}), 57±2 град (МА-41П_{IM2}).

6.2.2 Электропроводность.

На рисунке 6.6 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности (κ) мембран МА-41П_I и МА-41П_{IM1} МА-41П_{IM2} в растворах NaCl (5.10а) и NaOH (5.10б).

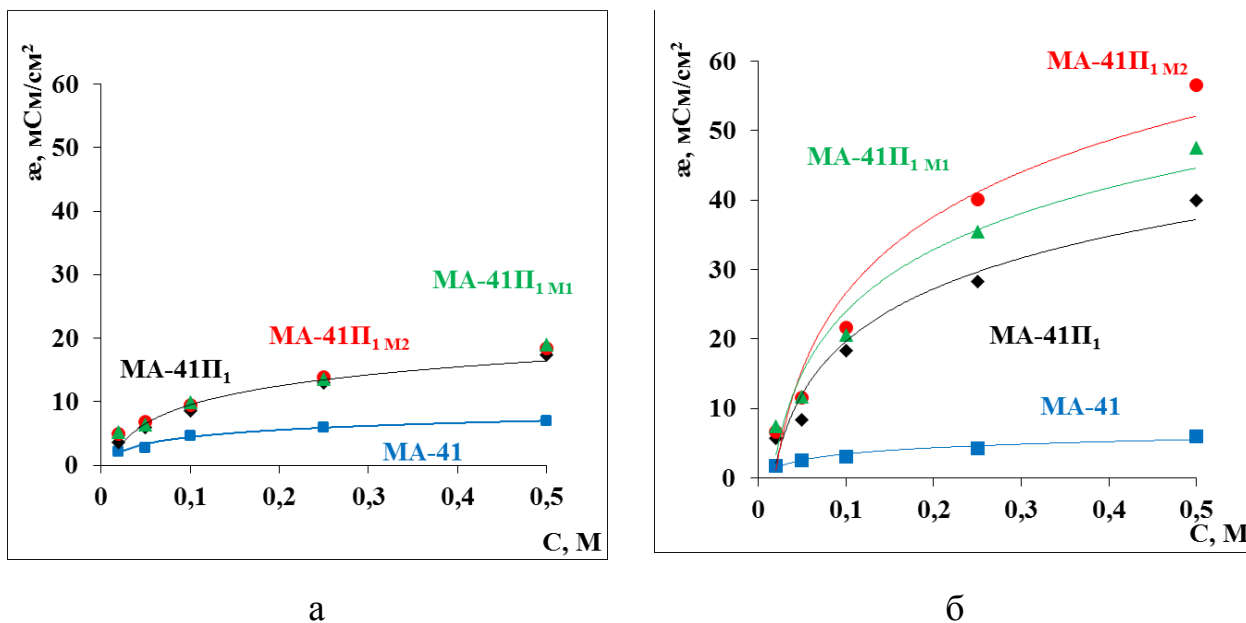


Рисунок 6.6 – Концентрационные зависимости исследуемых мембран в растворах NaCl (а) и NaOH (б)

Известно, что в щелочной среде вторичные и третичные аминогруппы депротонируются и перестают участвовать в процессе переноса ионов. В то же время четвертичные аммониевые основания не подвергаются депротонированию, а значит электропроводность мембран, которые в основном содержат эти группы, не уменьшается при переходе из солевых в щелочные растворы. Таким образом, изменения в значениях электропроводности мембран при переходе из солевых в кислые растворы дают информацию о химическом составе содержащихся в них фиксированных групп.

Как и следовало ожидать (рисунок 6.6а), во всем исследованном диапазоне концентраций растворов NaCl электропроводность пористой мембраны MA-41Π₁ оказывается выше электропроводности мембраны MA-41. Обработка концентрационных зависимостей электропроводности исследованных мембран с использованием микрогетерогенной модели даёт следующие значения доли межгелевой фазы: 0,26 (MA-41Π₁) и 0,21 (MA-41). Увеличение доли межгелевой фазы мембраны MA-41Π₁ по сравнению с MA-

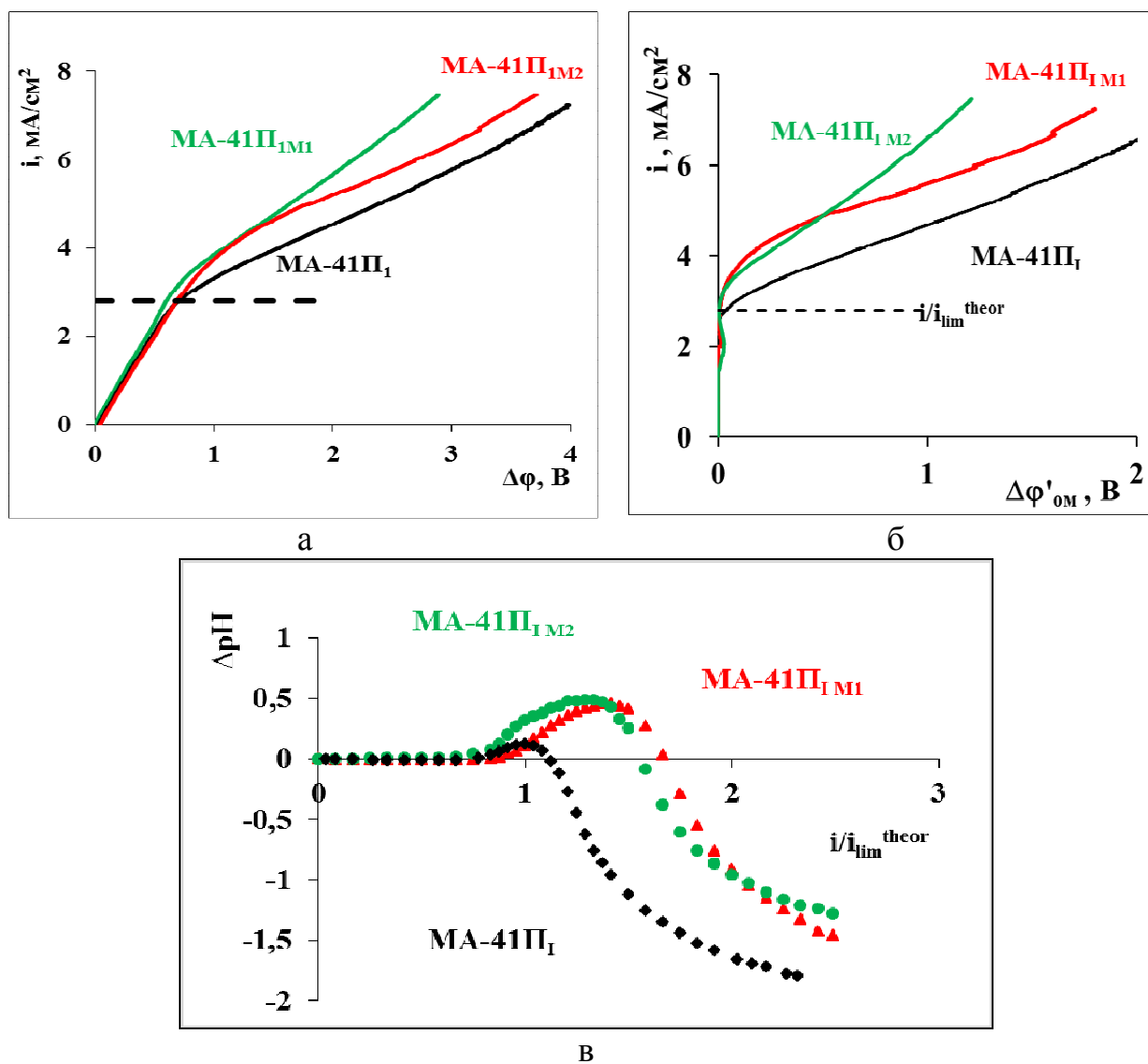
41 обусловлено меньшей степенью сшивки смолы, из которой изготовлена более пористая мембрана. Обработка мембраны МА-41П_I модифицирующим агентом не приводит к заметному росту удельной электропроводности МА-41П_{IM1} и МА-41П_{IM2}. Это значит, что микрогетерогенная структура модифицированных мембран не претерпевает изменений по сравнению с мембраной МА-41П_I.

Снижение на 14 % электропроводности мембраны МА-41 при переходе из солевого в щелочной раствор подтверждает наличие в ней значительного количества вторичных и третичных аминов (рисунок 6.6б). Различия в электропроводности гетерогенных мембран МА-41 и МА-41П_I в растворах NaOH являются более заметными, чем в случае растворов NaCl. Это связано с тем, что основной вклад в электропроводность более пористой мембраны МА-41П_I даёт внутренний раствор NaOH, который характеризуется высокой подвижностью противоионов (OH⁻). Обработка МА-41П_I бифункциональными полиэлектролитами влечёт за собой увеличение удельной электропроводности модифицированных мембран по сравнению с исходной (рисунок 6.6б). Электропроводность растёт в ряду МА-41П_I < МА-41П_{IM1} < МА-41П_{IM2}. Например, в 0,5М растворе NaOH этот рост составляет 40% (модификатор М2) и 20 % (модификатор М1). Наблюдаемый эффект указывает на наличие в исходной мембране МА-41П_I вторичных и третичных аминогрупп и на то, что проведённое модифицирование влечёт за собой замену этих групп на четвертичные аммониевые основания не только на поверхности, но и в объеме модифицированных мембран.

6.2.3 Электрохимические и массообменные характеристики

На рисунке 6.7 представлены вольтамперные характеристики мембран МА-41П_I, МА-41П_{IM1} и МА-41П_{IM2} в 0,02 М растворе NaCl, а также разности

pH обессоливаемого раствора на выходе и входе канала обессоливания, образованного этими мембранами и катионообменной мембраной МК-40.



$h=6,5$ см, $L=2,0$ см, $V=0,4$ см/с

Рисунок 6.7 – Суммарная (а) и приведенная (б) вольтамперные характеристики исследованных мембран и разность pH на выходе и входе канала обессоливания

Из представленных данных следует, что так же, как и в случае гомогенной анионообменной мембраны, обработка синтезированными нами сополимерами ведет к увеличению определяемых из суммарных ВАХ

Таблица 6.4 – Электрохимические характеристики исследованных гетерогенных мембран

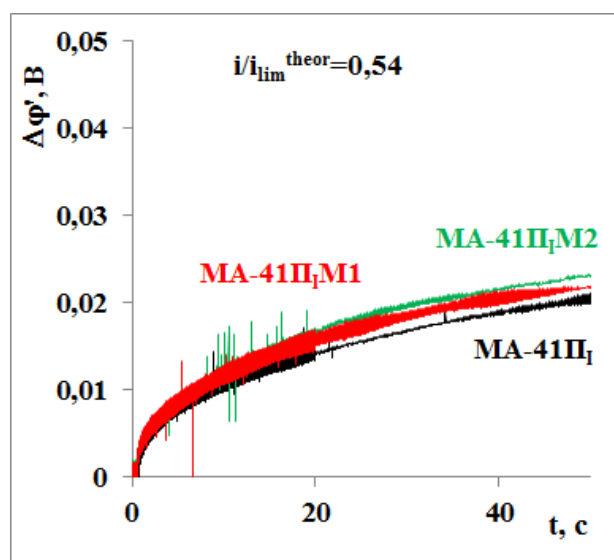
Мембрана	i_{lim}^{theor} , мА/см ²	i_{lim}^{exp} , мА/см ²	$i_{lim}^{exp} / i_{lim}^{theor}$	Длина плато $\Delta\phi_{pl}$, В	ΔpH ($i/i_{lim}^{theor} = 1,1$)
МА-41П _I	2,8	3,1	1,1	1,75	0
МА-41П _I М ₁	2,8	3,9	1,4	1,3	0,22
МА-41П _I М ₂	2,8	3,6	1,3	0,9	0,38

предельных токов модифицированных гетерогенных мембран, росту угла наклона участка наклонного плато и сокращению его длины (рисунок 6.7а, таблица 6.4). На приведенных ВАХ (рисунок 6.7б) при токах, близких к предельному, отчетливо виден участок, на котором регистрируемый скачок потенциала уменьшается до значений, характерных для начальной стадии формирования концентрационных профилей ($i < i_{lim}^{theor}$). Это снижение скачка потенциала для мембран МА-41П_IМ₁ и МА-41П_IМ₂ является более значимым по сравнению с исходной мембраной МА-41П_I. Наблюдаемые изменения формы ВАХ модифицированных мембран по сравнению с исходной мембраной наблюдаются в диапазоне плотностей токов, при которых раствор на выходе из канала обессоливания подщелачивается. Верхний предел этих токов отодвигается до значения $i/i_{lim}^{theor} = 1,8$ в то время как для исходной мембраны подкисление раствора начинается при $i/i_{lim}^{theor} = 1,3$ (рисунок 6.7б). Полученные данные позволяют предположить, что причиной частичного ослабления диффузионных ограничений в области токов $0,9 < i/i_{lim}^{theor} < 1,3$ является более интенсивное по сравнению с исходной мембраной развитие стабильных электроконвективных вихрей у поверхности модифицированных мембран МА-41П_IМ₁ и МА-41П_IМ₂. Морфология и геометрия поверхности, а также ее гидрофобность после обработки

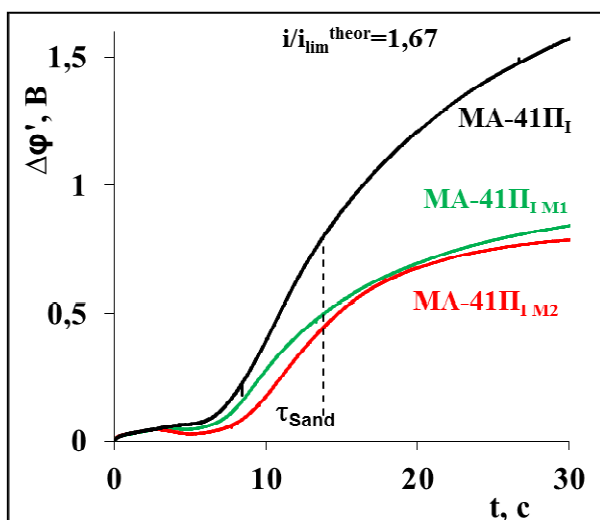
мембраны МА-41П_Г водными растворами сополимеров ДМДААХ/АК и ДМДААХ/МК практически не изменяются. Поэтому, так же, как и в случае гомогенной анионообменной мембраны (см. раздел 5.2), основной причиной усиления электроконвекции является ослабление способности гетерогенных мембран генерировать Н⁺/ОН⁻ ионы.

Подавление диссоциации воды на поверхности модифицированных мембран влияет и на развитие концентрационной поляризации в нестационарных условиях, характерных для хронопотенциометрии. В допредельных токовых режимах (рисунок 6.8а) после включения тока нарастание скачка потенциала на исходной мембране МА-41П_Г и модифицированных мембранах МА-41П_{ГМ1}, МА-41П_{ГМ2} протекает идентично. В соответствие с моделью хронопотенциометрии [203], этот экспериментальный факт является дополнительным подтверждением того, что модифицирование не приводит к какому либо заметному изменению морфологии поверхности мембран МА-41П_{ГМ1}, МА-41П_{ГМ2} по сравнению с МА-41П_Г.

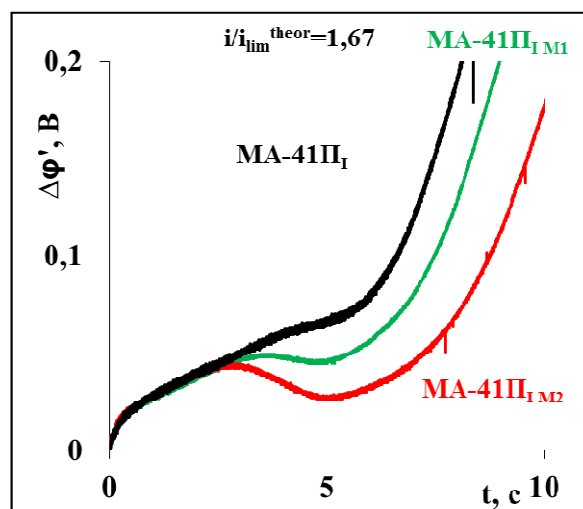
В первые несколько секунд после включения тока, значение которого выше i_{lim}^{theor} , рост скачка потенциала на исходной и модифицированных мембранах протекает одинаково. Однако в случае МА-41П_{ГМ1}, МА-41П_{ГМ2} локальный максимум достигается при меньших значениях скачка потенциала (рисунок 6.8в), спад потенциала является более выраженным, а временной интервал, при котором этот потенциал не растет, оказывается длиннее по сравнению с мембраной МА-41П_Г. Так же, как и в случае гомогенной мембраны (раздел 5.2) наблюдаемый эффект сопровождается ростом переходных времен на модифицированных мембранах по сравнению с исходной мембраной (рисунок 6.8а). Наиболее ярко этот эффект проявляется в диапазоне токов, которые соответствуют подщелачиванию обессоленного раствора.



a



б



в

Рисунок 6.8 – Начальные участки хронопотенциограмм мембран MA-41ΠI, MA-41ΠIM1 и MA-41ΠIM2 при $i/i_{lim}^{theor} = 0,54$ (a) и $i/i_{lim}^{theor} = 1,67$ (б,в)

В целом, подавление генерации ионов H^+/OH^- путем модифицирования гетерогенной мембраны синтезированными нами бифункциональными соединениями, позволяет достичь более высоких значений сверхпредельных токов по ионам соли по сравнению с исходной гетерогенной мембраной MA-41ΠI.

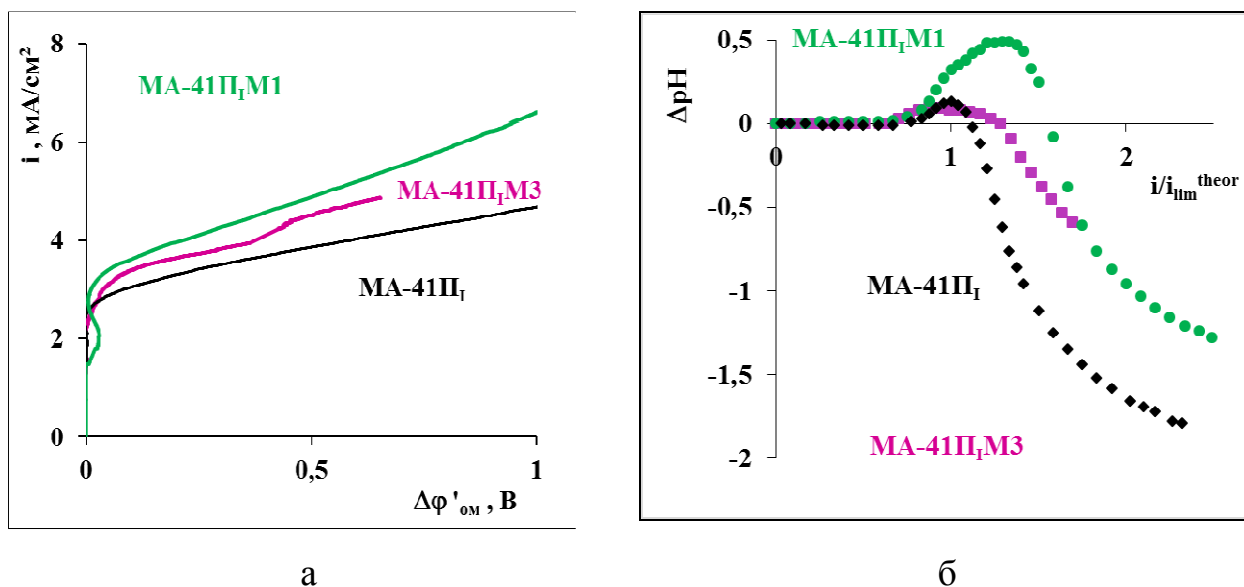
Таблица 6.5 Значения эффективной константы химической реакции и эффективного сопротивления реакционного слоя гетерогенных мембран после 40 часов эксплуатации в сверхпределных токовых режимах. Данные полученные путем обработки электрохимических спектров импеданса с использованием модели импеданса монополярной мембраны

Мембрана	$i_{lim}^{exp} / i_{lim}^{theor}$	R_G , Ом	f_{max} , Гц	χ
МА-41П ₁	1,5	100	680	933
МА-41П _{М1}	1,5	60	174	734
МА-41П _{М2}	1,5	55	109	470

Анализ данных (таблица 6.5), полученных путем обработки спектров электрохимического импеданса с использованием модели импеданса монополярной мембраны (раздел 5.1) подтверждает факт ослабления генерации H^+/OH^- ионов после модифицирования мембран сополимерами ДМДААХ/АК и ДМДААХ/МК. После эксплуатации мембран в интенсивных токовых режимах в течение 40 часов значения эффективной константы химической реакции модифицированных мембран оказываются в 1,3 раза (МА-41П_{М1}) и в 2,0 раза (МА-41П_{М2}) ниже по сравнению с мембраной МА-41П₁. Эффективное сопротивление реакционного слоя модифицированных гетерогенных мембран после 40 часов эксплуатации в сверхпределных токовых режимах оказывается в 1,7 раза ниже по сравнению с исходной мембраной.

На рисунках 6.9 и 6.10 представлены результаты сравнения электрохимических характеристик мембраны, модифицированной сополимером диметилдиаллиламмоний хлорида с акриловой кислотой (МА-41П_{М1}) и сополимером диметилдиаллиламмоний хлорида с акрилонитрилом (МА-41П_{М3}). Они получены в условиях, которые близки к выполнявшимся при получении представленных выше данных. Разница заключается в том,

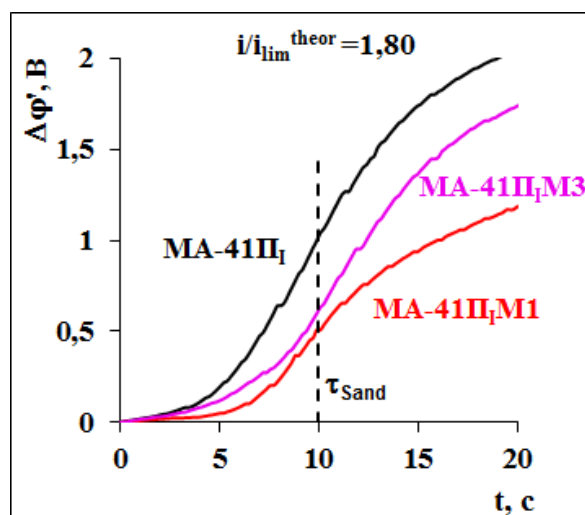
что канал обессоливания, образованный катионообменной мембраной МК-40 и исследуемой анионообменной мембраной, имеет меньшее межмембранное расстояние ($h=5,4$ см). Длина обессоливания L в этих мембранных системах составляет 2,6 см, а не 2,0 см, как в других представленных в диссертации системах. Для исследований использована мембрана МА-41П_{М3}, изготовленная к.х.н. Чермит Р.Х. по методике, описанной в [223], а также новая партия экспериментальных мембран МА-41П_{М1} и МА-41П_{М2}.



$$h=6,5 \text{ см}, L=2,0 \text{ см}, V=0,4 \text{ см/с}$$

Рисунок 6.9 – Вольтамперные характеристики исследованных мембран (а), и разность рН на выходе и входе канала обессоливания, образованного этими мембранами и катионообменной мембраной МК-40 (б). Пунктирная линия – предельный ток, рассчитанный по уравнению Левека (2.3)

Полученные результаты в целом подтверждают описанный выше положительный эффект от модифицирования гетерогенных мембран бифункциональными полиэлектролитами. Кроме того, они показывают, что применение в качестве модификаторов водорастворимых сополимеров диметилдиаллилалламмоний хлорида с акриловой (или малеиновой) кислотой дает результаты, которые не уступают результатам, достигаемым после



$$h=5,4 \text{ см}, L=2,6 \text{ см}, V=0,4 \text{ см/с}$$

Рисунок 6.10 – Начальные участки хронопотенциограмм мембран МА-41Π_I, МА-41Π_{IM1} и МА-41Π_{IM3} при $i/i_{lim}^{theor} = 1,80$

модифицирования анионообменных мембран органическим раствором сополимера диметилдиаллиламмоний хлорида с акрилонитрилом.

Таким образом, установлено, что использование разработанных нами модификаторов позволяет ослабить генерацию H^+/OH^- ионов и на гомогенных, и на гетерогенных анионообменных мембранах. В том случае, когда поверхность модифицированных мембран является геометрически и (или) электрически неоднородной, ослабление генерации H^+/OH^- ионов способствует развитию электроконвекции уже на ранних стадиях концентрационной поляризации. В нестационарных условиях хронопотенциометрии этот эффект выражается в том, что на начальных участках хронопотенциограмм локальные максимумы достигаются при меньших значениях скачка потенциала, спад потенциала является более выраженным, а временной интервал, при котором этот потенциал не растет, оказывается длиннее по сравнению с немодифицированными мембранами. В целом создание более благоприятных условий для развития

электроконвекции приводит к достижению более высоких токов по ионам соли при заданном скачке потенциала по сравнению с немодифицированными мембранами. Электрохимические характеристики модифицированных мембран остаются стабильными, по крайней мере, в течение не менее 40 часов их непрерывной эксплуатации в интенсивных токовых режимах.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что форма спектров электрохимического импеданса в среднечастотной области (1000 – 10000 Гц) является очень чувствительным индикатором интенсивности генерации H^+/OH^- ионов на границе монополярная мембрана/раствор в сверхпределных токовых режимах. Количественную информацию можно получить путем обработки импеданса Герцшера с использованием модели импеданса монополярной мембраны.

2. Установлено, что с увеличением плотности тока эффективная константа реакции диссоциации воды растет, как и в случае биполярных мембран. Этот рост объясняется усиливающимся действием электрического поля в зоне реакции. Эффективное химическое сопротивление реакции диссоциации воды R_G на границе анионообменная мембрана/раствор снижается с ростом тока в сильно сверхпределных ($i > 2i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$) токовых режимах. Развивающаяся при этих токовых режимах электроконвекция также может способствовать снижению R_G , поскольку обеспечивает относительно высокую концентрацию приповерхностного раствора, которая слабо меняется с ростом тока.

3. Применение синтезированных малотоксичных модификаторов анионообменных мембран на основе водных растворов ДМДААХ/АК и ДМДААХ/МК позволяет ослабить в 2 и более раз генерацию H^+/OH^- ионов на гомогенных (АМХ) и гетерогенных (МА-40, МА-41, МА-41П) мембранах вследствие замены четвертичными аминами вторичных и третичных аминов на их поверхности. Электрохимические характеристики модифицированных мембран остаются стабильными в течение не менее 40 часов их эксплуатации в интенсивных токовых режимах.

4. На начальных участках хронопотенциограмм, полученных в сверхпредельных токовых режимах, после роста до 30-60 мВ обнаружен спад приведенного скачка потенциала, который предшествует достижению точки перегиба. Появление такого локального максимума сопровождается увеличением на 10-20% переходных времен по сравнению со значениями, рассчитанными с применением модели полубесконечной диффузии. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с возникновением у поверхности мембран небольших электроконвективных вихрей, обусловленных действием тангенциальных электрических сил. Он усиливается после обработки мембран модификаторами, способными ослабить генерацию ионов H^+ и OH^- .

Список использованной литературы

1. Заболоцкий, В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 390 с.
2. Zabolotsky, V.I. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko // *J. Membr. Sci.* – 1993. – Vol. 79. – P.181–198.
3. Berezina, N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure / N.P. Berezina, N.A. Kononenko, O.A. Dyomina, N.P. Gnusin // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 139. – P. 3–28.
4. Rubinstein, I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface / I. Rubinstein, F. Maletzki // *Trans. Faraday. Soc.* – 1991. – Vol. 87, №13. – P.2079–2087.
5. Gebel, G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution / G. Gebel // *Polymer.* – 2000. – Vol. 41. – P.5829–5838.
6. Eisenberg, A. Clustering of ions in organic polymers: A theoretical approach / A. Eisenberg // *Macromolecules.* – 1970. – Vol. 3. – P.147–154.
7. Vyas, P.V. Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes / P.V. Vyas, P. Ray, S.K. Adhikary, B.G. Shah, R. Rangarajan // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol. 257. – P.127–134.
8. Козмай, А.Э. Нестационарная электродиффузия ионов в системе с ионообменной мембраной в условиях протекания постоянного и переменного токов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Козмай Антон Эдуардович. – Краснодар, 2010.
9. Gierke, T.D. The morphology in Nafion perfluorinated membrane product as determined as wide- and small-angle X-ray studies / T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson // *J. Polymer Sci. Phys. Ed.* – 1981. – Vol. 19. – P.1687–1704.

-
10. Hsu, W.Y. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes / W.Y. Hsu, T.D. Gierke // *J. Membr. Sci.* – 1983. – Vol. 13. – P.307–326.
 11. Vasilyeva, V.I. Effect of Thermomechanical Treatment on the Surface Morphology and Hydrophobicity of Heterogeneous Ion-Exchange Membranes / V.I. Vasilyeva, N.D. Pis'menskaya, E.M. Akberova, K.A. Nebavskaya // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2014. – Vol. 88, №.8. – P. 1293–1299.
 12. Strathmann, H. Ion Exchange Membrane Separation Processes / H. Strathmann. – Amsterdam: Elsevier, 2004. – 360 p.
 13. Nagarale, R.K. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes / R.K. Nagarale, G.S. Gohil, V.K. Shahi // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2006. – Vol. 119. – P. 97–130.
 14. Molau, G.E. Heterogeneous ion-exchange membranes / G.E. Molau // *J. Membr. Sci.* – 1981. – Vol. 8, №3. – P. 309–330.
 15. Nasefa, M.M. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films / M.M. Nasefa, E.S.A. Hegazy // *Prog. Polym. Sci.* – 2004. – Vol. 29. – P. 499–561.
 16. Lin, M.C. Fundamental study of noncross-linking anion exchange membranes / M.C. Lin, N. Takai // *J. Membr. Sci.* – 1994. – Vol. 88. – P. 77-83.
 17. Helfferich, F. Ion-Exchange / F. Helfferich. – N.Y.: McGraw-Hill, 1962. – P. 624.
 18. Gregor, H.P. Chloride-sulfate equilibria and transport processes in benzidine-formaldehyde and other anion-permeable / H.E Gregor, E.F. Brains, R.M. Kramer // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1966. – Vol. 10. – P. 807-811.
 19. Shahi, V.K. Preparation and electrochemical characterization of sulfonated interpolymer of polyethylene and styrene–divinylbenzene copolymer membranes / V.K Shahi, S.K Thampy, R. Rangarajan // *React. Funct. Polym.* – 2000. – Vol. 46, №1. – P. 39–47.

-
20. Kusumoto, K. Modification of anion-exchange membranes with polystyrene sulfonic acid / T. Sata, K. Kusumoto, Y. Mizutani // *Polym. J.* – 1976. – Vol. 8. – P. 225-226.
21. Xu, T. Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane preparation and characterization / T. Xu, W. Yang // *J. Membr. Sci.* – 2001. – Vol. 190. – P. 159–166.
22. Xu, T.W. Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: effect of simultaneous amination-crosslinking processes on membranes ion exchange capacity and dimensional stability / T.W. Xu, F.F. Zha // *J. Membr. Sci.* – 2002. – Vol. 199. – P. 203-210.
23. Wu, L. Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: Membranes prepared through chloroacetylation of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) followed by quaternary amination / L. Wu, T. Xu, W. Yang // *J. Membr. Sci.* – 2006. – Vol. 286, №1. – P. 185–192.
24. Kariduraganavar, M.Y. Ion-exchange membrane preparative methods for electro dialysis and fuel cell applications / M.Y. Kariduraganavar, R.K. Nagarale, A.A. Kittur, S.S. Kulkarni // *Desalination.* – 2006. – Vol. 197. – P. 225–246.
25. Choi, J.-H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric field and its effect on membrane properties / J.-H. Choi, S.-H. Moon // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol. 265. – P. 93-100.
26. Бугаков, В.В. Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах / В.В. Бугаков, В.И. Заболоцкий, Р.Х. Чермит, М.В. Шарафан // *Электрохимия.* – 2012. – Т. 48, №6. – С. 721-731.
27. Merle, G. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review / G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer // *J. Membr. Sci.* – 2011. V. 377. – P. 1– 35.

-
28. Venugopal, K. Desalination efficiency of a novel bipolar membrane based on functionalized polysulfone / K. Venugopal, S. Dharmalingam // *Desalination*. – 2012. – Vol. 296. – P. 37-45.
29. Yan, X. Imidazolium-functionalized polysulfone hydroxide exchange membranes for potential applications in alkaline membrane direct alcohol fuel cells / X. Yan, G. He, S. Gu, X. Wu, L. Du, Y. Wang // *Int. J. Hydrogen Energ.* – 2012. – Vol. 37. – P. 5216-5224.
30. Kogure, M. Properties of new inorganic membranes prepared by metal alkoxide methods. Part II. New inorganic–organic anion exchange membranes prepared by the modified metal alkoxide methods with silane coupling agents / M. Kogure, H. Ohya, R. Paterson, M. Hosaka, J.-J. Kim, S. McFadzean // *J. Membr. Sci.* – 1997. – Vol. 126. – P. 161-169.
31. X. Zuo, X. New PVDF organic–inorganic membranes: The effect of SiO₂ nanoparticles content on the transport performance of anion-exchange membranes / X. Zuo, S. Yu, X. Xu, J. Xu, R. Bao, X. Yan // *J. Membr. Sci.* – 2009. – Vol. 340, №1. – P. 206–213.
32. Wu, C. Anion exchange hybrid membranes from PVA and multi-alkoxy silicon copolymer tailored for diffusion dialysis process / C. Wu, Y. Wu, J. Luo, T. Xu, Y. Fu // *J. Membr. Sci.* – 2010. – Vol. 356. – №1. – P. 96–104.
33. Nagarale, R.K. Preparation of organic–inorganic composite anion-exchange membranes via aqueous dispersion polymerization and their characterization / R.K. Nagarale, G.S. Gohil, V.K. Shahi, R. Rangarajan // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. 287. – P. 198–206.
34. Adhikary, S.K. Studies on interpolymer membranes. Part III. Cation exchange membranes / S.K. Adhikary, N.J. Dave, P.K. Narayanan, W.P. Harkare, B.S. Joshi, K.P. Govindan // *React. Polym.* – 1983. – Vol. 1. – P. 197–206.
35. Herman, H. The radiation-grafting of vinylbenzyl chloride onto poly(hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene) films with subsequent

-
- conversion to alkaline anion exchange membranes: optimisation of the experimental conditions and characterization / H. Herman, R.C.T. Slade, J.R. Varcoe // *J. Membr. Sci.* – 2003. – Vol. 218. – P. 147–163.
36. Vyas, P.V. Characterization of heterogeneous anion-exchange membrane / P.V. Vyas, B.G. Shah, G.S. Trivedi, P. Ray, S.K. Adhikary, R. Rangarajan // *J. Membr. Sci.* – 2001. – Vol. 187, №1. – P. 39-46.
37. Winston, W.S. Membrane handbook / W.S. Winston, K.K. Sarkar. – N.Y.: Van Nostrand Reinhold, 1992. – 954 p.
38. Nagarale, R.K. Preparation of polyvinyl alcohol-silica hybrid heterogeneous anion-exchange membranes by sol-gel method and their characterization / R.K. Nagarale, V.K. Shahi, R. Rangarajan // *J. Membr. Sci.* – 2005. – Vol. 248, № 1–2. – P. 37–44.
39. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 8 / Ed. by H.F. Mark, N.G. Gaylord, N.M. Bikales. – N.Y.: Wiley, 1968. – P. 633.
40. Pourcelly G., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D. and Yaroslavtsev A. B. Ch. 20. Applications of Charged Membranes in Separation, Fuel Cells, and Emerging Processes / in: *Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules. ED. 1.* / Edited by Alberto Ciferri and Angelo Perico / New Jersey. - John Wiley & Sons. - 2012. - P. 761- 816.
41. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // *Desalination.* – 2010. – Vol. 264. – P. 268-288.
42. Strathmann, H. Ion-exchange membranes in the chemical process industry / H. Strathmann, A. Grabowski, G. Eigenberger // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 52. – P. 10364 – 10379.
43. Pellegrin, M.–L. Membrane processes / M.–L. Pellegrin, A.D. Greiner, J. Aguinaldo, J. Diamond, S. Gluck, M.S. Burbano // *Water Environ. Res.* – 2012. – Vol. 84. – P.1114-1216.

-
44. Leong, J. X. Ion exchange membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion: A comprehensive review / J.X. Leong, W.R.W Daud, M. Ghasemi, K.B. Liew, M. Ismail // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2013. – Vol. 28. – P. 575 – 587.
45. McKone, J. R. Will Solar-Driven Water-Splitting devices see the light of day? / J. R. McKone, N. S. Lewis, H. B. Gray / *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 407 – 414.
46. Saxena, A. Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: an overview / A. Saxena, B.P Tripathi, M. Kumar, V.K Shahi // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol. 145. – P. 1–22.
47. Logan, B. E. Membrane-based processes for sustainable power generation using water and wastewater / B. E. Logan, M. Elimelech / *Nature.* – 2012. – Vol. 488. – P. 313–319.
48. Mishchuk, N.A. Polarization of systems with complex geometry / N.A. Mishchuk // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2013. – Vol. 18. – P. 137–148.
49. Liu, J. Ion Exchange Membranes for Adsorptive Separation: A Patents Review // J. Liu, J. Si, G. Shao // *Recent Patents on Chemical Engineering.* 2011. Vol. 4, No 2. P.170-182.
50. Xu, P. Critical review of desalination concentrate management, treatment and beneficial use / P. Xu, T.Y. Cath, A.P. Robertson, M. Reinhard, J.O. Leckie, J.E. Drewes // *Environ. Eng. Sci.* – 2013. – Vol. 30. – P. 502 – 514.
51. Bond, R. Zero liquid discharge desalination using a new electrodialysis technology / Bond R., Hemken B. // *AWWA/AMTA Membrane Technology Conference and Exposition, Glendale, Arizona, USA, 27 February – 1 March 2012.* Glendale., 2012. – P. 315 – 325.

-
52. Low, L.L. Economic evaluation of alternative technologies for tartrate stabilisation of wines / L.L. Low, B. O'Neill, C. Ford, J. Godden, M. Gishen, C. Colby // *Int. J. Food Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 43. – P. 1202 – 1216..
53. Брык, М.Т. Мембранная технология в пищевой промышленности / М.Т. Брык, В.Н. Голубев, А.П. Чагаровский. – Киев: Урожай, 1991. – 224 с.
54. Рябчиков, Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 328 с.
55. Wollan, D. Membrane and other techniques for the management of wine composition / D. Wollan // in: *Managing Wine Quality: Oenology and Wine Quality : Series.* – 2010. – P. 133-163.
56. Шприцман, Э.М. Применение электродиализа для тартратной стабилизации виноградного сока / Э.М. Шприцман, В.С. Гаврилюк, В.Г. Поповский, М.И. Зеленская // *Консервная и овощесушильная промышленность.* – 1976. – № 4. – С. 15–17.
57. Escudier, J.-L. New physical techniques for the treatment of wine: electro dialysis [Электронный ресурс] // *Vinidea.net – Wine internet technical journal* – 2002. – № 4. URL: www.vinidea.net/files/1/escudier4engoct02.pdf (дата обращения: 16.10.2014).
58. Романов А.М. Применение электродиализа в технологии производства безалкогольных и спиртосодержащих напитков на виноградной основе / А.М. Романов, В.И. Зеленцов // *Электрическая обработка биологических и пищевых продуктов.* – 2007. – № 4. – С. 57-65.
59. Письменская Н.Д. Сопряжённая конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах / Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко, Е.И. Белова, Г.Ю. Лопаткова, Ф. Систа, Ж. Пурсели, К. Ларше // *Электрохимия.* – 2007. – Т. 43, № 3. – С.325-345.

-
60. Nikonenko, V.V. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electro dialysis / V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.I. Belova, Ph. Sistat., P. Huguet, G. Pourcelly, Ch. Larchet // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 160. – P.101-123.
61. Zaltzman, B. Electro-osmotic slip and electroconvective instability / B. Zaltzman, I. Rubinstein // *J. Fluid Mech.* – 2007. – Vol. 579. – P.173-226.
62. Belova, E.I. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer / E.I. Belova, G.Yu. Lopatkova, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, Ch. Larchet, G. Pourcelly // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110, № 27. – P.13458-13469.
63. Shaposhnik, V.A. The interferometric investigations of electromembrane processes / V.A. Shaposhnik, V.I. Vasil'eva, O.V. Grigorchuk // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 139. – P.74-82.
64. Заболоцкий, В.И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами / В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, Н.П. Гнусин // *Успехи химии.* – 1988. – Т. 57. – С.1403-1414.
65. Волгин, В.М. Естественно-конвективная неустойчивость электрохимических систем / В.М. Волгин, А.Д. Давыдов // *Электрохимия.* – 2006. – Т. 42, № 6. – С.635-678.
66. Письменский, А.В. Моделирование и экспериментальное исследование гравитационной конвекции в электромембранной ячейке / А.В. Письменский, М.Х. Уртенев, В.В. Никоненко, Ф. Систа, Н.Д. Письменская, А.В. Коваленко // *Электрохимия.* – 2012. - Т. 48, № 7. - С. 830-841.
67. Rubinstein, I. Voltage against current curves of cation-exchange membranes. / I. Rubinstein, L. Shtilman // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1979. – Vol. 75. – P. 231 – 246.

-
68. Dukhin, S.S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications / S.S. Dukhin // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1991. – Vol. 35. – P. 173 – 196.
69. Mishchuk, N.A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena / N.A. Mishchuk // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 160. – P. 16-39.
70. Rubinstein, I. Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane / I. Rubinstein, E. Staude, O. Kedem // *Desalination* – 1988. – Vol. 69. – P.101 – 114.
71. Volodina, E. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surface / E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. 285. – P. 247-258.
72. Vasil'eva, V. The oscillation of concentration field at the membrane-solution interface and transport mechanisms under overlimiting current density / V. Vasil'eva, V. Zabolotsky, V. Shaposhnik, A. Zhiltsova, O. Grigorichuk // *Desalin. Water Treat.* – 2010. – Vol. 14. – P. 214 – 219.
73. Rubinstein, S.M. Direct observation of a nonequilibrium electro-osmotic instability / S.M. Rubinstein, G. Manukyan, A. Staicu, I. Rubinstein, B. Zaltzman, R.G.H. Lammertink, F. Mugele, M. Wessling // *Phys Rev Lett.* – 2008. – Vol. 101. – P. 236101-236104.
74. Yossifon, G. Selection of non-equilibrium over-limiting currents: Universal depletion layer formation dynamics and vortex instability / G. Yossifon, H.-Ch. Chang // *Phys. Rev. Letter.* – 2008. – Vol. 101. – P. 254501.
75. Kwak, R. Shear flow of an electrically charged fluid by ion concentration polarization: scaling laws for electroconvective vortices / R. Kwak, V.S. Pham, K. M. Lim, J. Han // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – Vol. 110. – P. 114501.
76. Urtenov, M.K. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells / M.K. Urtenov,

A.M. Uzdenova, A.V. Kovalenko et al. // *J. Membr. Sci.* – 2013. – Vol. 447. – P. 190-202.

77. Zaltzman, B. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / B. Zaltzman, I. Rubinstein // *Phys. Rev. E.* – 2000. – Vol. 62. – P. 2238 – 2251.

78. Dydek, E.V. Overlimiting current in a microchannel / E.V. Dydek, B. Zaltzman, I. Rubinstein, D.S. Deng, A. Mani, M.Z. Bazant // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – Vol. 107. – P. 118301.

79. Green, Y. Dynamical trapping of colloids at the stagnation points of electroosmotic vortices of the second kind / Y. Green, G. Yossifon // *Phys. Rev. E.* – 2013. – Vol. 87. – P. 033005.

80. Demekhin, E.A. Linear and nonlinear evolution and diffusion layer selection in electrokinetic instability / E.A. Demekhin, V.S. Shelistov, S.V. Polyanskikh // *Phys. Rev. E.* – 2011. – Vol. 84. – P. 036318.

81. Pham, S.V. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of permselective membrane / S.V. Pham, Z. Li, K.M. Lim, J.K. White, J. Han // *Phys. Rev. E.* – 2012. – Vol. 86. – P. 046321.

82. Druzgalski, C.L. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hydrodynamic chaos near an ion-selective surface / C.L. Druzgalski, M.B. Andersen, A. Mani // *Phys. Fluids.* – 2013. – Vol. 25. – P. 110804-110821.

83. Mishchuk, N.A. Electro-osmosis of the second kind near the heterogeneous ion-exchange membrane / N.A. Mishchuk // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 1998. – Vol. 140. – P. 75–89.

84. Nikonenko, V.V. Rate of generation of ions H^+ and OH^- at the ion-exchange membrane/dilute solution interface as a function of the current density / V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.I. Volodina // *Rus. J. Electrochem.* – 2005. – Vol. 41. – P. 1205 – 1210.

-
85. Belashova, E.D. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes / E.D. Belashova, N.A. Melnik, N.D. Pismenskaya, K.A. Shevtsova, A.V. Nebavsky, K.A. Lebedev, V.V. Nikonenko // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol. 59. – P. 412-423.
86. Simons, R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochim. Acta.* – 1984. – Vol. 29. – P. 151-158.
87. Danielsson, C.O. A model for the enhanced water dissociation on monopolar membranes / C.O. Danielsson, A. Dahlkild, A. Velin, M. Behm // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol. 54. – P. 2983-2991.
88. Умнов, В.В. Вольтамперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны / В.В. Умнов, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий // *Электрохимия.* – 1999. – Т. 35, № 8. – С. 871-878.
89. Hurwitz, H.D. Experimental and theoretical investigations of steady and transient states in systems of ion exchange bipolar membranes / H.D. Hurwitz, R. Dibiani // *J. Membr. Sci.* – 2004. – Vol. 228. – P.17-43.
90. Заболоцкий, В.И. Исследование влияния природы ионогенных групп мембран на процесс диссоциации воды и перенос ионов электролита методом вращающегося мембранного диска / В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан, Н.В. Шельдешов // *Электрохимия.* – 2008. – Т. 44, № 10. С. – С. 1213–1220.
91. Slouka, Z. Charge inversion, water splitting, and vortex suppression due to DNA sorption on ion-selective membranes and their ion-current signatures / Z. Slouka, S. Senapati, Y. Yan, H.-C. Chang // *Langmuir.* – 2012. – Vol. 29. – P. 8275 – 8283.
92. Tanaka, Y. Treatment of ion exchange membranes to decrease divalent ion permeability / Tanaka, Y., Seno M. // *J. Membr. Sci.* – 1981. – Vol. 8. – P.115 – 127.

-
93. Sata, T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis – Effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions. // *J. Membr. Sci.* – 2000. – Vol. 167, №1. – P. 1–31.
94. Sata, T. Preparation and transport properties of composite membranes composed of cation exchange membranes and polypyrrole / T. Sata, T. Funakoshi, K. Akai // *Macromolecules.* – 1996. – V. 29. – P. 4029 – 4035.
95. Japanese Patent JP 48-34999. Preparation method of anion exchange membranes having permselectivity between anions. / T. Gunjima, Y. Sugaya
96. Котов, В.В. Электродиализ двухкомпонентных смесей электролитов с мембранами, модифицированными органическими веществами / В.В. Котов, О.В. Перегончая, В.Ф. Селеменев // *Электрохимия.* – 2002. – Т. 38, №8. - С.1034-1036.
97. Котов, В.В. Свойства анионообменных мембран, модифицированных органическими кислотами / В.В. Котов, О.В. Казакова / *Журнал физической химии.* - 1997. – Т.71, №6. – С.1104-1107.
98. Kononenko, N.A. Interaction of surfactants with ion-exchange membranes / N.A. Kononenko, N.P. Berezina, N.V. Loza // *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2004. – Vol. 239. – P.59–64.
99. Алпатова, Н.М. Электрохимический темплатный синтез композита полианилина с полимерным перфторированным сульфокатионитом / Н.М. Алпатова, В.Н. Андреев, А.И. Данилов, Е.Б. Молодкина, Ю.М. Полукаров, Н.П. Березина, С.В. Тимофеев, Л.П. Боброва, Н.Н. Белова // *Электрохимия.* – 2002. – Т. 38, № 8. – С. 1020-1025.
100. Tan, S. Chemical modification of a sulfonated membrane with a cationic polyaniline layer to improve its permselectivity / S. Tan, V. Viau, D. Cugnod, D. Bélanger // *Electrochemical and Solid State Letters.* – 2002. – Vol. 5. – P. E55-E58.

-
101. Смирнова, Н.Н. Полиэлектrolитные комплексы- материалы для разделительных мембран / Н.Н. Смирнова, Ю.А. Федотов // Крит. технол. Мембраны: информ. аналит. журн. – 2002. – Т. 14. – С.60–68.
102. Котов, В.В. Потенциальный барьер на поверхности катионообменных мембран и их селективность / В.В. Котов, О.В. Перегончая, С.В. Ткаченко, С.С. Никулин // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2002. – Т.2, № 1. - С.54–62.
103. Заболоцкий, В.И. Транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализном концентрировании растворов электролитов / В.И. Заболоцкий, А.А. Шудренко, Н.П. Гнусин // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 6. – С. 744-750.
104. Кононенко, Н.А. Электрокинетические явления в сульфокатионитовых мембранах с ионами тетраалкиламмония / Н.А. Кононенко, Н.П. Березина, С.А. Шкирская // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67, № 4. – С. 485-493.
105. Заболоцкий, В.И. Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида натрия с гибридными органо-неорганическими ионообменными мембранами / В.И. Заболоцкий, К.В. Протасов, М.В. Шарафан // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, №9. – С. 1044 – 1051.
106. Протасов, К.В. Применение композитных сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином, для электродиализного концентрирования солевых растворов / К.В. Протасов, С.А. Шкирская, Н.П. Березина, В.И. Заболоцкий // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, №10. – С. 1209 – 1218.
107. Carrette, L. Fuel Cells Fundamentals and Applications / L. Carrette, K. Friedrich, U. Stimming // Fuel Cells. – 2001. – Vol. 1. – P. 5–39.
108. Lavorgna, M. Hybridization of Nafion membranes with an acid functionalised polysiloxane: Effect of morphology on water sorption and proton conductivity / M.

Lavorgna, M. Gilbert, L. Mascia, G. Mensitieri, G. Scherillo, G. Ercolano // *J. Membr. Sci.* – 2009. – V. 330. – P. 214-226.

109. Mosa, J. Proton conducting sol-gel sulfonated membranes produced from 2-allylphenol, 3-glycidoxypopyl trimethoxysilane and tetraethyl orthosilicate / J. Mosa, A. Duran, M. Aparicio // *J. Power Sources* – 2009. – Vol. 192. – P. 138-143.

110. Кузнецова, Е.В. Транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированной ионообменной мембраны МФ-4СК и наноразмерного оксида церия / Е.В. Кузнецова, Е.Ю. Сафронова, В.К. Иванов, Г.Ю. Юрков, А.Г. Михеев, Д.В. Голубенко, А.Б. Ярославцев // *Российские нанотехнологии.* – 2013. – Т. 8. С. 41–45.

111. Mikheev, A.G. Hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated sulfonation-exchange membranes and silica with proton-acceptor properties / A.G. Mikheev, E.Yu. Safronova, G.Yu. Yurkov, A.B. Yaroslavtsev // *Mendeleev Communications.* – 2013. – Vol. 23. – P. 66–68.

112. Sharafan, M. Study of electric mass transfer peculiarities in electromembrane systems by the rotating membrane disk method / M. Sharafan, V. Zabolotsky // *Desalination.* – 2014. – Vol. 343. – P. 194–197.

113. Nikonenko, V.V. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives / V.V. Nikonenko, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov, N.D. Pismenskaya, J. Han, P. Sizat, G. Pourcelly // *Desalination.* – 2014. – Vol. 342. – P. 85–106.

114. Гнусин, Н.П. А.с. 216622 СССР. Электродиализатор / Н.П. Гнусин, М.В. Певницкая, В.К. Варенцов, В.Д. Гребенюк; заявл. 28.12.66; опубл. 21.10.72, Бюл. № 35. – С. 12.

115. Никоненко, В.В. Глава 7. Моделирование явлений переноса в системах с ионообменными мембранами / В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская,

-
- G. Pourcelly, C. Larchet // Мембраны и мембранные технологии / под ред. А.Б. Ярославцева. – М.: Научный мир, 2013. – С. 317-401.
116. Шаповалов, С.В. Влияние геометрических параметров криволинейных плоских каналов на гидродинамическую устойчивость потока / С.В. Шаповалов // Электрохимия ионитов / под ред. Н.П. Гнусина и др. – Новосибирск: Наука, 1979. – С. 135-139.
117. Заболоцкий, В.И. Пат. Россия №2033850 Электродиализатор / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская, В.Ф. Письменский, Е.В. Лактионов. Опубл. 27.04.95.
118. Balster, J. Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current / J. Balster, M.H. Yildirim, D.F. Stamatialis, R. Ibanez, R.G.H. Lammertink, V. Jordan, M. Wessling // J. Phys. Chem. B. – 2007.– Vol. 111. – P.2152 – 2165.
119. Письменская, Н.Д., Влияние конструкции камер обессоливания на массообменные характеристики электродиализаторов при токах выше предельного / Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко, В.И. Заболоцкий, Р. Сандо, Ж. Пурсели, А.А. Цхай // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 7. – С.882-892.
120. Abdu, S. Layer-by-Layer modification of cation exchange membranes controls ion selectivity and water splitting / S. Abdu, M.-C. Martí-Calatayud, J.E. Wong M. García-Gabaldón, M. Wessling // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – Vol. 6. – P. 1843 – 1854.
121. Pismenskaya, N.D. Evolution with time of hydrophobicity and microrelief on a cation-exchange membrane surface and its impact on overlimiting mass transfer / N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, N.A. Melnik, K.A. Shevtsova, E.I. Belova, G. Pourcelly, D. Cot, L. Dammak, C. Larchet // J. Phys. Chem. B. – 2012. – V. 116. – P.2145-2161.

-
122. Пат. РФ 119638. МПК(51) B01D 71/36 Гетерогенная катионообменная мембрана / Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Мельник Н.А. - № 2012110810/05; заявл.: 21.03.2012; опубл.: 27.08.2012.
123. Бугаков, В.В. Исследование электромассопереноса через гомогенные и поверхностно-модифицированные гетерогенные ионообменные мембраны на установке с вращающимся мембранным диском / В.В. Бугаков, В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан // Электрохимия. – 2009. – Т.45, №10. – С. 1252 – 1260.
124. Pismenskaya N., Melnik N., Nevakshenova E., Nebavskaya K., Nikonenko V. Enhancing ion transfer in overlimiting electro dialysis of dilute solutions by modifying the surface of heterogeneous ion-exchange membranes // Int. J. Chem. Eng. – 2012. – Art. 528290
125. Способ получения анионообменных мембран: заявка на пат. РФ 2008141949: МПК(8) B01D 71/06-71/82, B01D 61/42-61/54 / Заболоцкий В.И., Федотов Ю.А., Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю. - № 2008141949; заявл. 22.10.2008.
126. Бугаков, В.В. Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах / В.В. Бугаков, В.И. Заболоцкий, Р.Х. Чермит, М.В. Шарафан // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, №6. – С. 721-731.
127. Лопаткова, Г.Ю. Влияние свойств поверхности ионообменных мембран на их электрохимическое поведение в сверхпределных токовых режимах: дис. ... канд. хим. наук 02.00.05 / Лопаткова Галина Юрьевна – Краснодар, 2006.
128. ГОСТ 11097-86 Нитрил акриловый кислоты технический. Технические условия. – Введ. – 1988–01–01. – М.: Изд – во стандартов, 1988. – 34 с.

-
129. Кабанов В. А. Специфическая полимеризация солей 4-винилпиридина / В.А. Кабанов, К.В. Алиев, В.А. Каргин //Высокомолек. соедин. – 1968. – Т. 10, № 7.- С. 1618 -1632.
130. Butler G.B. Recent developments in polymerization by an alternating intra-intermolecular mechanism / G.B. Butler // J. Polym. Sci. – 1960. – Vol. 48, №1. – P. 279 -289.
131. Пат. США 2923701, Composition comprising a linear copolymer of a quaternary ammonium compound and an ethylenically unsaturated copolymerizable compound/ Schuller Walter H; Thomas Walter M.; заявитель: American Cyanamid Company. – №505514; заявл. 02.05.55; опубл. 02.02.60
132. Бояркина Н.М., Полимеры на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида (обзор) / Н.М. Бояркина, В.В. Крючков, Е.С. Пархамович, Л.А. Амбург, Д.А. Топчиев, В.А. Кабанов// Пласт. Массы. – 1987. – № 8. С. 17-19.
133. Топчиев, Д. А. Особенности кинетики радикальной полимеризации мономеров ряда N,N-диаллил-N,N-диаллиламмонийхлоридов / Д.А. Топчиев, Г.Т. Нажметдинова // Высокомолек. соедин. – 1983. – Т. А25, № 3. – С. 636 – 641.
134. Кабанов В.А. О причинах отсутствия актов деградиционной передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов / В.А. Кабанов, Д.А. Топчиев, Г.Т. Нажметдинова // Высокомолек. соедин. – 1984.- Т. Б26, № 1. - С. 51-53.
135. Пат. США 4092467. Controlled polymerization of dimethyldiallylammonium halides by the use of alkali metal or ammonium bisulfites or metabisulfites / Welcher Richard P; Rabinowitz Robert; Cibulskas Algird S.; заявитель: American Cyanamid Company. - №767091; заявл. 9.02.77; опубл. 30.05.78.
136. Пат. ГДР 205690. Verfahren zur herstellung hochmolekularer, wasserloeslicher polyammoniumverbindungen / Hahn Mathias; Jaeger Werner;

Wandrey Christine; Seehaus Friedhelm; Reinisch Gerhard.; заявитель: ADW INST Polymerenchemie. - № 2419340; заявл. 26.07.82; опубл. 04.01.84.

137. Пат. ФРГ 2946550. Polymers and process for their preparation / Bergthaller Peter; заявитель: AGFA Gevaert AG № 669463; заявл 17.11.79; опубл. 27.05.81.

138. Пат. ГДР 141029. Method of producing polymer compounds of tetraalkylammonium / Detlef Ohme Roland; Rusche Jochen.; заявитель: Detlef Ohme Roland; Rusche Jochen. - № 210853; заявл. 06.02.79; опубл. 09.04.80.

139. Пат. США 4151202. Preparation of diallyl dimethyl ammonium chloride and polydiallyl dimethyl ammonium chloride / Hunter Wood; Sieder Theodore; заявитель: Nalco Chemical CO. - №934923; заявл. 18.08.78; опубл. 24.04.79.

140. Пат. ГДР 127729. Verfahren zur herstellung von hochmolekularer, wasserloeslicher polyammoniumverbindungen / Hahn Mathias; Jaeger Werner; Wandrey Christine; Ballschun Detlef; заявитель: Hahn Mathias; Jaeger Werner; Wandrey Christine; Ballschun Detlef. - № 195736; заявл. 12.11.76; опубл. 12.10.77.

141. Пат. ГДР 128189. . Ver fahren zur herstellung vonhoch molekularer, wasser loes licher polyammonium ver bindungen / Ballschun Detlef; Jaeger Werner; Hahn Mathias; Wandrey Christine; Reinisch Gerhard; Voelkel Hans-Georg; Bollmann Waltraud; Lorenz Werner; Jentsch Erwin; заявитель: Ballschun Detlef; Jaeger Werner; Hahn Mathias; Wandrey Christine; Reinisch Gerhard; Voelkel Hans-Georg; Bollmann Waltraud; Lorenz Werner; Jentsch Erwin. - № 195738; заявл. 12.11.76; опубл. 02.11.77.

142. Пат. США 4107156 . Process for preparing gel polymer of vinyl compound and gel polymer thereof / Sunamori Takashi; Nishii Noboru; заявитель: Mitsubishi Rayon CO. - № 591860; заявл. 30.06.85; опубл. 15.08.78.

143. Пат. США 4455408. Process for reacting quaternary ammonium monomers in the presence of anionic polymers /Szymanski Chester; Neigel Dennis; заявитель: Nat Starch Chem Corp. - №407014; заявл.11.08.82; опубл. 19.06.84.

-
144. Карташевский А. И. Получение катионного полиэлектролита для очистки сточных вод/ Карташевский А. И. и др.// Химия и технология топлив и масел.- 1981.- № 6.- С. 37-39.
145. Пат. ГДР 156979. Verfahren zur herstellung hochmolekularer, wasser löslicher polyammoniumverbindungen / Hahn Mathias; Jaeger Werner; Wandrey Christine; Reinisch Gerhard; Seehaus Friedhelm заявитель: Hahn Mathias; Jaeger Werner; Wandrey Christine; Reinisch Gerhard; Seehaus Friedhelm. - № 2270465; заявл.16.01.81.; опубл. 16.10.82.
146. Пат. США 4147681. Stable, self-inverting water-in-oil emulsions / Lim Sim Koel; Bloomquist Arnold E; Schaper Raymond J; заявитель: Calgon Corp.- № 853740; заявл. 21.11. 77; опубл. 03.04.79.
147. Англ. пат. 1468587. Polymer-containing water-in-oil emulsions / Sim Koei Lim; Arnold Eugene Bloomquist; Raymond Joseph Schaper; заявитель: Calgon Corp.- № 402570; заявл. 25.09.74; опубл. 30.03.77.
148. Пат. США 4328149. Polymerization method utilizing a three-phase emulsion system / Morse Lewis D; Dixon Kenneth W; заявитель: Calgon Corp.- № 218864 заявл.29.12.80; опубл. 04.05.82.
149. А. с. 910664 СССР, МКИС08 F 220/06. Сополимеры N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний хлорида с метакриловойкислотой, обладающие флокулянтными и обессоливающими свойствами / Топчиев Д. А., Капцов Н. Н., Гудкова .А., Кабанов В.А., Мартыненко А.И., Трушин Б.Н., Пархамович Е. С.- № 2918809; заявл. 29.04.80; опубл. 07.03.82.
150. А. с. 960250 СССР, МКИС 12 Н 1/02. Способ осветления коньяка / ШнайдерМ.А., КаменскаяЭ.В., КлячкоЮ.А., СирбиладзеА.Л., АрзианиВ.Н., ТрушинБ.Н., ТопчиевД.А. - № 2895631 заявл. 14.03.80; опубл. 23.09.82., Бюл. № 35. -С. 109.
151. Пат. США 4462718;. Oil well treating method and composition / Mclaughlin Homer C; Weaver Jr Jimmie D; Hall Bobby E; заявитель: Halliburton CO/ - №

901664; заявл. 4.05.78; опубл. 31.07.84.

152. Клячко Ю. А. Влияние различных способов стабилизации на химический состав и качество вин./ Клячко Ю. А. И др.// Виноделие и виноградарство СССР.- 1984. -№ 7. - С. 51-53.

153. Пат. США 4426409. Cationic polymers for use in freeze protection of coals and minerals /Roe William; заявитель: Nalco Chemical CO. - №394969 заявл. 2.07.82; опубл. 17.01.84.

154. Пат. США 4487866. Method of improving the dispersibility of water soluble anionic polymers / Almond Stephen ; Scott Edith; заявитель: Halliburton CO. - № 506580; заявл. 22.06.83; опубл. 11.12.84.

155. А. с. 1129215 СССР МКИС 09 К 7/02. Буровой раствор / Андерсон Б. А., Топчиев Д.А., Кабанов В.А., Бочкарев Г.П., Варфоломеев Д.Ф., Шмидт Б.Б., Еникеева Э.Х., Шарипов А.У; заявл.28.02.83; опубл. 15.12. 84, Бюл. № 46. - С. 76.

156. А. с. 903563 СССР, МКИЕ 21 В 43/00. Способ предотвращения солеотложений в нефтепромысловом оборудовании / Топчиев Д. А., Капцов Н.Н. ,Гудкова Л. А., Кабанов В.А., Дытюк Л. Т., Самакаев Р. Х., Нарожный Г. А., Трушин Б. Н.; заявл. 29.01.80; опубл. 07.02.82, Бюл. №5. - С. 160.

157. Хазрятова Л. К. Получение ПММА и сополимера ММА+ стирол с антистатическими свойствами./ Хазрятова Л. К. // Пластические массы.- 1985.- №1.- С. 6-7.

158. Патент РФ 2008141949 «Способ модификации анионообменных мембран»/ Письменская Н. Д., Федотов Ю. А., Никоненко В. В., Белова Е. И., Лопаткова Г. Ю., Заболоцкий В. И.; заявитель:.- № 2410147; заявл.22.10.2008; опубл. 27.01.2011 ссылка208

159. Pismenskaya, N.D. Lower rate of $H^+(OH^-)$ ions generation at anion-exchange membrane in electrodialysis/ N.D. Pismenskaya, E.I. Belova, V.V. Nikonenko, V.I. Zabolotsky, G.Y. Lopatkova, Y.N. Karzhavin, C. Larchet // Desalin. Water

Treat. – 2010. – Vol. 21. – P. 109 – 114.

160. Гетерогенные ионообменные мембраны. URL: <http://n-azot.ru/product.php?product=27&lang=RU>. (дата обращения: 16.10.2014).

161. Ion-exchange membranes NEOSEPTA. URL: <http://www.astom-corp.jp/en/en-main2-neosepta.html>. (дата обращения: 16.10.2014).

162. Березина, Н. П. Физико-химические свойства ионообменных материалов / Н.П. Березина, Н.А. Кононенко, Г.А. Дворкина, Н.В. Шельдешов. – Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та, 1999. – 90 с.

163. Сергеев, Г.Б. Нанохимия. / Г.Б. Сергеев. – М: Издательство МГУ, 2003.– 288 с.

164. Bass, M. The surface structure of Nafion in vapor and liquid / M. Bass, A. Berman, A. Singh, O. Kononov, V. Freger // J. Phys. Chem. B. – 2010. – Vol. 114. – P. 3784-3790.

165. ГОСТ 17552-72. Мембраны ионообменные. Методы определения полной и равновесной обменной емкости. – Введ. 1973-01-01. – М.: Изд-во стандартов. – 2000. – 4 с.

166. Карпенко, Л.В. Сравнительное изучение методов определения удельной электропроводности ионообменных мембран / Л.В. Карпенко, О.А. Демина, Г.А. Дворкина, С.Б. Паршиков, К. Ларше, Н.П. Березина // Электрохимия. - 2001. - Т. 37, № 3. - С. 328-335.

167. Belaid, N.N. Conductivité membranaire: interprétation et exploitation selon le modèle à solution interstitielle hétérogène/ N.N. Belaid, B. Ngom, L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair. // Eur. Polym. J. – 1999. Vol. 35 – P. 564–570.

168. Peers, A.M. Membrane phenomena / A.M. Peers // Disc. Faraday Soc. – 1956. – Vol. 21. – P.124-125.

169. Пат. 100276 РФ, МПК51 G01N27/40 (2006.01) Устройство для комплексного исследования массообменных и электрохимических характеристик ионообменной мембраны / Н.Д. Письменская, В.В.

Никоненко, Н.А. Мельник, Е.И. Белова - № 2010129861/28; Заявл. 16.07.2010;
Опубл. 10.12.2010.

170. Шапошник, В.А. Явления переноса в ионообменных мембранах / В.А. Шапошник, Васильева В.И., Григорчук О.В. // М.: МФТИ. – 2001. – 200 с.

171. Bobreshova, O.V. Non-equilibrium processes in concentration-polarization layers at the membrane/solution interface / O.V. Bobreshova, P.J. Kulintsov, S.F. Timashev // *J. Membr. Sci.* – 1990. – Vol. 48. – P. 221-230.

172. Peers, A.M. Membrane phenomena / A.M. Peers // *Disc. Faraday Soc.* – 1956. – Vol. 21. – P.124-125.

173. Larchet, C. Application of chronopotentiometry to determine the thickness of diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane under natural convection / C. Larchet, S. Nouri, B. Auclair, L. Dammak, V. Nikonenko // *Adv. Colloid. Interface Sci.* – 2008. – Vol. 139. – P. 45–61.

174. Krol, J.J. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes / J.J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann // *J. Membr. Sci.* – 1999. – Vol. 162. – P. 155–164.

175. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / Пер. с нем. ; под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1967. – 856 с.

176. Barsoukov, E. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications / E. Barsoukov, J.R. Macdonald. – N.Y.: John Wiley & Sons, 2005. – 595 p.

177. Стойнов З.Б. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. – М.: Наука, 1991. – 336 с.

178. Dare-Edwards, M.P. Alternating-current techniques in semiconductor electrochemistry / M.P. Dare-Edwards, A. Hamnett, P.R. Trevellick // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* – 1983. – Vol. 79. – P. 2111–2124.

-
179. Coster, H.G.L. Impedance spectroscopy of interfaces, membranes and ultrastructures / H.G.L. Coster, T.C. Chilcott, A.C.F. Coster // *Bioelectrochem. Bioenerg.* – 1996. – Vol. 40. – P. 79 – 98.
180. Мешечков, А.И. Годограф импеданса ртутно-контактной ячейки с ионообменной мембраной / А.И. Мешечков, О.А. Демина, Н.П. Гнусин // *Электрохимия.* – 1987. – Т. 23. – 1452–1454.
181. Silva, R.F. Tangential and normal conductivities of Nafion membranes used in polymer electrolyte fuel cells / R. F. Silva, M. De Francesco, A. Pozio // *J. Power Sources.* – 2004. – Vol. 134. – P.18–26.
182. Заболоцкий, В.И. Импеданс биполярной мембраны МБ-1 / В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, Н.П. Гнусин // *Электрохимия.* 1979. – Т. 15, № 10. – С. 1488 – 1493.
183. Park, J.-S. An electrical impedance spectroscopic (EIS) study on transport characteristics of ion-exchange membrane systems / J.-S. Park, J.-H. Choi, J.-J. Woo, S.-H. Moon // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – Vol. 300. – P.655 – 662.
184. Бобрешова, О.В. Исследование поверхностно-модифицированных перфторированных мембран импедансным методом / О.В. Бобрешова, В.Ю. Голицын, П.И. Кулинцов, С.Г. Лакеев, Ю.М. Попков, С.Ф. Тимашев // *Электрохимия.* – 1987. – Т. 23, № 4. – С.538 – 541.
185. Мoya, A.A. Study of the electrochemical impedance and the linearity of the current–voltage relationship in inhomogeneous ion-exchange membranes / A.A. Moya // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. – P.2087 – 2092.
186. Sizat, P. Low-frequency impedance of an ion exchange membrane system / P. Sizat, A. Kozmai, N. Pismenskaya, C. Larchet, G. Pourcelly, V. Nikonenko // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol. 53. – P. 6380 – 6390.
187. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения / под ред. Ю.А. Золотова и др. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 361с.

-
188. Enver Güler. Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis / Enver Güler , Willem van Baak, Michel Saakes, Kitty Nijmeijer // *J. Memb. Sci.* – V. 455. – 2014. – P. 254–270.
189. Zabolotskii, V.I. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes / V.I. Zabolotskii, V.V. Nikonenko, M.K. Urtenov, K.A. Lebedev, V.V. Bugakov // *Russ. J. Electrochem.* – 2012. – Vol. 48. – P. 692 – 703.
190. Васильева В.И. Неоднородность поверхности ионообменных мембран по данным методов РЭМ и АСМ / В.И. Васильева, Н.А. Кранина, М.Д. Малыхин, Э.М. Акберова, А.В. Жильцова // *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* – 2013. – №2. – С. 51-61.
191. Бугаков В.В. Влияние морфологии поверхности анионообменной мембраны МА-41 на механизм переноса ионов в условиях постоянства толщины диффузионного слоя / В.В. Бугаков, В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2010. – Т.10. – С. 870 – 879.
192. Jarvis, N. L. Contact angle, wettability and adhesion / N. L. Jarvis, R. B. Fox, W.A. Zisman // *Advances in chemistry* / ed. by F.M. Fowkes. - Washington, DC: American Chemical Society, 1964. – P. 317-340.
193. Жильцова А.В. Диффузионные пограничные слои и электроконвективная неустойчивость на границе ионообменная мембрана – раствор при интенсивных токовых режимах: дис. ... канд. хим. наук 02.00.05 / Жильцова Анна Владимировна. – Воронеж, 2013.
194. Quere, D. Rough ideas on wetting / D. Quere // *Physica A.* – 2002. – Vol. 313. – P. 32 – 46.
195. Bazant M.Z. Tensorial hydrodynamic slip / Bazant M.Z., Vinogradova O.I // *J. Fluid. Mech.* – 2008. – V. 613. – P. 125-134.

-
196. Vinogradova O.I., Belyaev A.V. Electro-osmosis on Anisotropic Superhydrophobic surfaces // *J. Phys.: Condens. Matter.* – V. 23. – 2011. – P. 184104-1-15.
197. Maduar S. R. Electrohydrodynamics Near Hydrophobic Surfaces / Maduar S. R., Belyaev A. V., Lobaskin V., Vinogradova O. I. // *Phys. Rev. Let.* – 2015. – V.114. – Art. 118301 -1-5.
198. I. Rubinstein. Extended space charge in concentration polarization / I. Rubinstein, B.Zaltzman // *Adv. Col. and Inter. Sci.* – V. 159. – 2010. – P. 117 - 129.
199. Никоненко, В.В. Зависимость скорости генерации H^+ и OH^- ионов на границе ионообменная мембрана/разбавленный раствор от плотности тока / В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская, Е.И. Володина // *Электрохимия.* – 2005. – Т.41, № 11. – С.1351 – 1357.
200. Дамаскин, Б.Б. *Электрохимия* / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирилина. – М.: Химия, 2001. – 624 с.
201. Rubinstein, I. Ion-exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electrodialysis membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman, T. Pundik, // *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* – 2002. – Vol. 65. – P. 041507.
202. Пивоваров, Н.Я. Влияние гетерогенности ионообменных мембран на предельный ток и вид вольтамперных характеристик / Н.Я. Пивоваров, В.П. Гребень, В.Н. Кустов, А.П. Голиков, И.Г. Родзик // *Электрохимия.* – 2001. – Т.37, № 8. – С.941 – 952.
203. Mareev, S. 2D simulation of the chronopotentiometric curves for a heterogeneous membrane system and mapping the distribution of potential in space / S. Mareev, M. Urtenov, A. Kovalenko, V. Nikonenko, C. Larchet // *Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes»*, Krasnodar, Russia, 2-7 June 2013. – Krasnodar, 2013. – P. 160-161.
204. Гайсина, Х.А. Радикальная сополимеризация N, N-диметил-N, N-

диаллиламмоний хлорида с виниловыми мономерами, двуокисью серы и малеиновой кислотой: дис. ... канд. хим. наук 02.00.06 / Гайсина Хафиза Агзамовна – Уфа, 1998.

205. Никоненко, В.В. Дисбаланс потоков ионов соли и ионов продуктов диссоциации воды через ионообменные мембраны при электродиализе / В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская, К.А. Юраш, В.И. Заболоцкий // Электрохимия. – 1999. – Т.35, № 1. – С. 56 – 62.

206. A.E. Kozmai. Diffusion layer thickness in a membrane system as determined from voltammetric and chronopotentiometric data / A.E. Kozmai, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, O.D. Pryakhina, P. Sizat, G. Pourcelly// Rus. J. Electroch. – 2010. – V. 46. – P. 1477–1483.

207. A. Alcaraz. Ion selectivity and water dissociation in polymer bipolar membranes studied by membrane potential and current-voltage measurements / A. Alcaraz , P. Ramírez, S. Mafé, H. Holdik, B. Bauer// Polymer. – 2000. – V. 41. – P. 6627–6634.

208. Simons R. Water splitting in ion exchange membranes / Simons R. // Electrochim. Acta. – V. 30. – 1985. – P. 275 – 282.

209. P. Sizat. Low-frequency impedance of an ion exchange membrane system / P. Sizat, A. Kozmai, N. Pismenskaya, C. Larchet, G. Pourcelly, V. Nikonenko // Electrochim. Acta. – V. 53. – 2008. – P. 6380 – 6390.

210. A.E. Kozmai. Diffusion layer thickness in a membrane system as determined from voltammetric and chronopotentiometric data / A.E. Kozmai, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, O.D. Pryakhina, P. Sizat, G. Pourcelly // Rus. J. Electroch. – V. 46. – 2010. – P. 1477–1483.

211. V.I. Zabolotskii. Electrodialysis of dilute electrolyte solutions: some theoretical and applied aspects / V.I. Zabolotskii, V.V. Nikonenko // Rus. J. Electroch. – V. 32. – 1996. – P. 223-230.

-
212. Rubinstein I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface / I. Rubinstein, F. Maletzki // *Trans. Faraday Soc.* – V. 87. – 1991. – P. 2079-2087.
- 213 Kniaginicheva, E. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy / Ekaterina Kniaginicheva, Natalia Pismenskaya, Stanislav Melnikov, Ekaterina Belashova, Philippe Sizat, Marc Cretin, Victor Nikonenko // *J. Memb. Sci.* – 2015 – V. 498. – P. 78-83.
214. Greben V.P. Influence of ion-exchange resin nature on physic-chemical properties of bipolar membranes / V.P. Greben, N.Y. Pivovarov, N.Y. Kovarskii, G.V. Nefedova // *J. Phys. Chem.* – V. 52 – 1978. – P. 2641–2645.
215. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / Simons R // *Electrochim. Acta.* – V. 29. – 1984. – P. 151–158.
216. Zabolotsky V.I. Dissociation of water molecules in systems with ion-exchange membrane / V.I. Zabolotsky, N.V. Sheldeshov, N.P. Gnusin // *Rus. Chem. Rev.* – V.57. – 1988. – P. 1047-1049.
217. Zabolotskii V.I. The dissociation rate of water molecules in systems with cation- and anion-exchange membranes / V.I. Zabolotskii, M.V. Sharafan, N.V. Shel'Deshov // *Rus. J. Electrochem.* – V. 48. – 2012. – P. 550-555.
218. Helfferich, F. G. Ion Exchange / Helfferich, F. G. // Courier Corporation, 1962. – 268 p.
219. Urtenov M.A.-Kh. Decoupling of the nernst-planck and poisson equations. application to a membrane system at overlimiting currents / M.A.-Kh. Urtenov, N.M. Seidova, E.V. Kirillova, V.V. Nikonenko // *J. Phys. Chem.* – V.11. – 2007. – P. 14208-14222.
220. Gerischer H. Alternating-current polarization of electrodes with a potential-determining step for equilibrium potential / H. Gerischer // *Z. Physik. Chem.* – V.198. – 1951. P. 286-313.

221. Melnikov S. S. Effect of d-metal hydroxides on water dissociation in bipolar membranes / S. S. Melnikov, O. V. Shapovalova, N. V. Sheldeshov, V. I. Zabolotskii // *Petroleum Chem.* – V. 51. – 2011. – P. 577–584.

222 Графов, Б.М. Электрохимические цепи переменного тока / Б.М. Графов, Е.А. Укше. – М.: Наука, 1973. – 128 с.

223 Заболоцкий, В.И. Заявка на изобретение № 2013133028 РФ, Многослойная композитная полимерная сильноосновная мембрана и способ ее получения/ В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан, Р.Х. Чермит. Приоритет от 16.07.2013.