

На правах рукописи



Княгиничева Екатерина Владимировна

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

02.00.05-электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Краснодар - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Письменская Наталия Дмитриевна
профессор кафедры физической химии
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Золотухина Екатерина Викторовна
старший научный сотрудник
ФГБУН «Институт проблем химической
физики» РАН, г. Черноголовка

кандидат химических наук, доцент
Елисеева Татьяна Викторовна
доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ
ВПО «Воронежский государственный универ-
ситет», г. Воронеж

Ведущая организация: ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза
имени А.В. Топчиева» РАН, г. Москва

Защита состоится «23» декабря 2015 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «___» ноября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ф.А. Колоколов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 сверхпределных 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 зачастую изначально содержат вторичные и третичные аминогруппы или эти группы появляются на поверхности мембран в процессе их эксплуатации. Известно, что интенсивная генерация H^+/OH^- ионов 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 этот модификатор растворяется только в органических растворителях. Более того, один из его компонентов (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 H^+/OH^- ионов 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 H^+/OH^- ионов 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 H^+/OH^- ионов на поверхности анионообменных мембран; оценить стабильность электрохимических характеристик модифицированных мембран;
- изучить сопряжение явлений генерации H^+/OH^- ионов 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 полидиметилдиаллиламмоний хлорида (ДМДААХ) и акриловой (АК) или малеиновой (МК) кислот. Использование этих модификаторов приводит к ослаблению генерации H^+/OH^- ионов 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 неустойчивых электроконвективных вихрей. Показано, 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 H^+/OH^- ионов 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 эко-

логических 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, 2014, 2015), MELPRO (Прага, Чешская Республика, 2014), “BIFD’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.

Объем и структура работы.

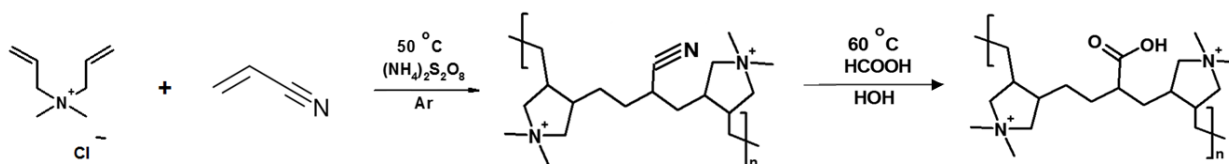
Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка обозначений и сокращений, списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 213 страницах машинописного текста, включая 64 рисунка, 17 таблиц, список литературных источников (223 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы.

В первой главе рассмотрены структура, химическое строение и способы получения наиболее распространённых ионообменных мембран, а также причины деградации их фиксированных групп в интенсивных токовых режимах и известные способы решения этой проблемы. Проанализированы различные направления модифицирования серийно выпускаемых мембран. Особое внимание уделено способам модифицирования, которые приводят к инициированию электроконвекции и ослаблению генерации ионов H^+/OH^- . Показано, что процесс модифицирования анионообменных мембран сополимером

ДМДААХ/НАК предполагает стадию трансформации акрилонитрильных групп в карбоксильные:



причем, после модифицирования в мембране нередко присутствуют токсичные группы $-C\equiv N$. Модифицирование мембран водными растворами сополимеров ДМДААХ/АК и ДМДААХ/МК не требует этой дополнительной стадии. В качестве исходных веществ можно использовать нетоксичные акриловую или maleиновую кислоту, а также ДМДААХ, который является одним из наиболее широко применяемых, хорошо изученных и относительно безвредных веществ.

Во второй главе представлены объекты (табл.1) и методики исследований. Из большого многообразия серийно выпускаемых анионообменных мембран выбраны: гомогенная АМХ (Astom, Япония) и гетерогенные МА-40, МА-41, МА-41П_I (ОАО Щёкиноазот, Россия). Ионообменный материал мембран АМХ, МА-41, МА-41П_I является сополимером полистирола с дивинилбензолом и в основном содержит четвертичные аммониевые основания с небольшим количеством вторичных и третичных аминов. Смола, из которой изготовлена мембрана МА-41П_I, является более пористой по сравнению с АВ-17-8, входящей в состав МА-41. Ионообменный материал мембраны МА-40 – это эпоксидная смола с третичными и вторичными аминогруппами.

Таблица 1 – Некоторые характеристики исследованных АОМ

Мембрана	¹ Толщина, мкм	² Обменная емкость, ммоль/см ³	³ K_{iso}^{NaCl} мСм/см	³ K_{iso}^{NaOH} мСм/см	f_2	⁴ θ , град
МА-40	545±10	3.2±0.03	5.2±0.2	-	0.18±0.02	50±3
МА-40 _{M1}	560±10	-	-	-	-	-
МА-41	545±10	1.25±0.02	3.4±0.2	2.7±0.2	0.21±0.02	50±3
МА-41 _{M1}	575 ± 10	-	-	-	-	51±3
МА-41 _{M2}	570 ± 10	-	-	-	-	51±3
МА-41П _I	500 ± 10	0.92 ± 0.02	5.5±0.2	5.7±0.2	0.26±0.02	48±3
МА-41П _{IM1}	510 ± 10	1.05±0.02	5.5±0.2	7.6±0.2	0.26±0.02	47±3
МА-41П _{IM2}	505 ± 10	1.02±0.02	5.5±0.2	7.7±0.2	0.26±0.02	47±3
АМХ	150±10	0.91±0.02	3.5±0.2	-	0.11±0.02	62±3
АМХ _{M1}	150±10	-	-	-	0.11±0.02	-
АМХ _{M2}	150±10	-	-	-	0.11±0.02	-

¹в сухом виде; ²набухшая мембрана в OH^- – форме; ³электропроводность мембраны в точке изоэлектропроводности; ⁴угол смачивания поверхности набухшей мембраны

Кислотно-основной метод определения обменной ёмкости мембран, дифференциальный метод измерения их удельной электропроводности с применением «ячейки-пинцета», а также методы визуализации морфологии, и рельефа поверхности сухих мембран с использованием 2D и 3D сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) являются стандартными. Изображения поверхности набухших мембран получали оптическим микроскопом AxioCam MRc5 ZEISS (программное обеспечение Axiovision Rel. 4.8).

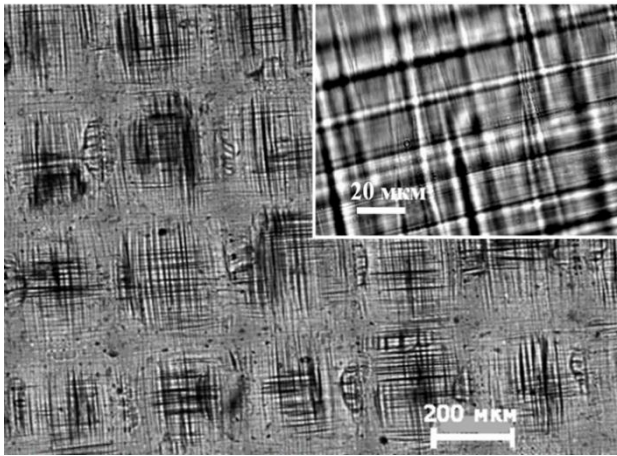
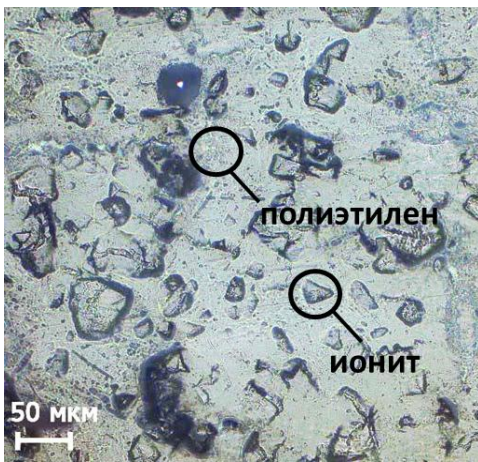
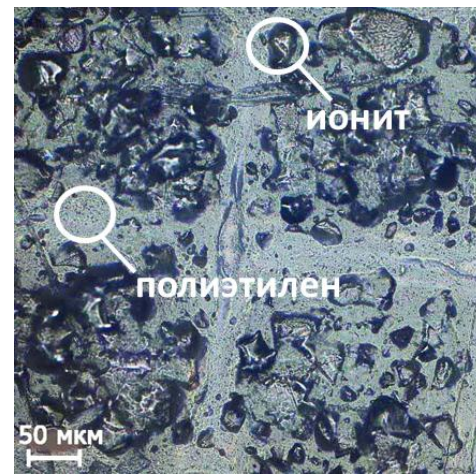


Рисунок 1 – Оптические изображения поверхности мембраны АМХ

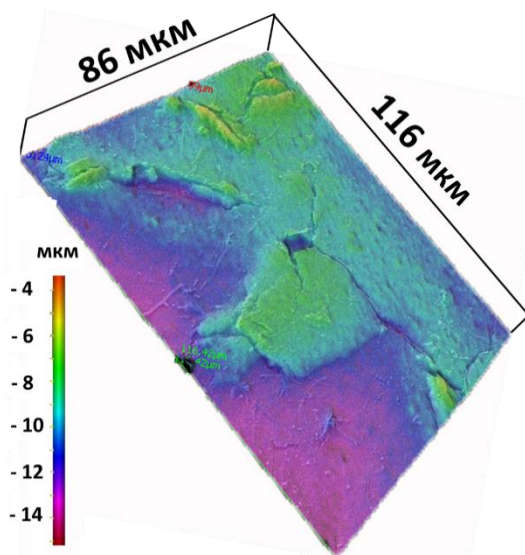
Эти изображения использовали для определения в графическом редакторе Adobe Photoshop CS6 характерных размеров гетерогенности и доли проводящей поверхности мембран. Контактные углы смачивания поверхность набухшей в 0,02 М растворе NaCl мембраны определяли через 20 секунд с момента нанесения капли воды.



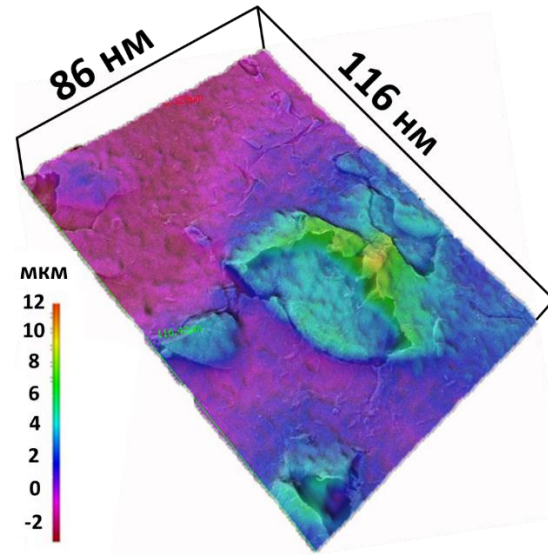
а



б



в



г

Рисунок 2– Оптические (а,б) и 3D СЭМ (в,г) изображения поверхностей мембран МА-41 (а,в) и МА-41П₁(б,г)

Суммарные вольтамперные характеристики (ВАХ), а также хронопотенциограммы (ХП), спектры электрохимического импеданса (СЭИ) и массообменные характеристики исследуемых мембран измеряли в 0.02 М растворе

NaCl при 20 ± 1 °C на установке и по методике, описанной в работе [1]. Проточные камеры четырёхкамерной электрохимической ячейки (рис. 3) не содержат наполнителя. Исследуемая анионообменная мембрана (А*) образует канал обессоливания (КО) с сульфокислотной катионообменной мембраной МК-40 (К), характеризующейся низкой скоростью генерации H^+/OH^- ионов. Вспомогательная анионообменная мембрана МА-41 (А) предотвращает проникновение к исследуемой АОМ продуктов электродных реакций. Специальные гребнеобразные устройства ввода и вывода раствора, а также система буферных ёмкостей обеспечивают ламинарный гидродинамический режим в межмембранном пространстве. Площадь поляризуемого участка $S = 2 \times 2$ см², межмембранное расстояние $h = 0.65$ см, средняя линейная скорость потока раствора $V = 0.4$ см/с.

Значения средней по длине канала плотности предельного тока, который может быть достигнут в исследуемой мембранной системе в отсутствие сопряжённых эффектов концентрационной поляризации, рассчитаны с использованием конвективно-диффузионной модели по уравнению Левека:

$$i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1.47 \frac{FDC}{h(T_i - t_i)} \left(\frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3} \quad (1)$$

Здесь F – постоянная Фарадея, D и C – коэффициент диффузии и концентрация электролита (NaCl) на входе в ячейку; L – длина пути обессоливания; T_i и t_i – эффективное число переноса противоиона в мембране и его электромиграционное число переноса в растворе. Среднее значение толщины диффузионного слоя δ находили, путем комбинации известного уравнения Пирса и уравнения (1). Для изучаемых систем найденные величины $i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ и δ равняются соответственно 2.8 мА/см² (АОМ) и 248 мкм.

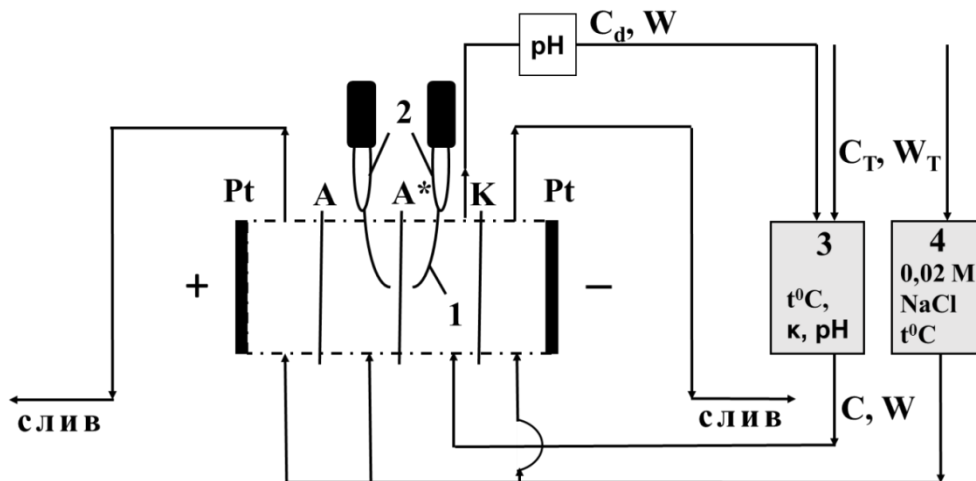


Рисунок 3 – Принципиальная схема установки для измерения электрохимических и массообменных характеристик АОМ: капилляры Луггина (1), находятся на расстоянии около 0,8 мм от обеих поверхностей исследуемой мембраны (А*) и соединены с измерительными Ag/AgCl электродами (2); промежуточная ёмкость (3) тракта обессоливания с мешалкой и помещёнными в неё датчиками рН, удельной электропроводности и температуры; ёмкость (4) с 0,02 М раствором NaCl, питающим остальные камеры электрохимической ячейки

Для анализа явлений, имеющих место на границе мембрана/раствор и в прилегающих диффузионных слоях, использован приведённый скачок потен-

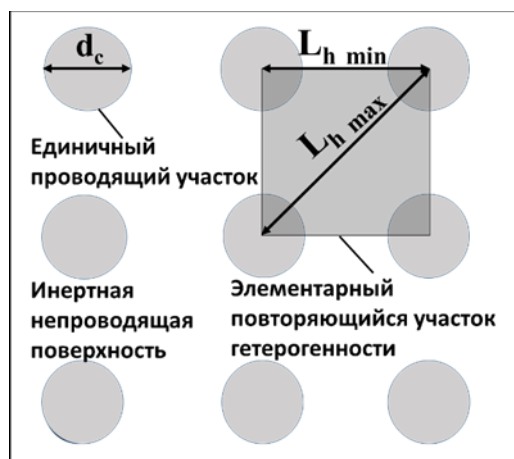
¹ Pismenskaya N., et al // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 11. P. 2145–2161.

циала $\Delta\varphi'$. В случае вольтамперометрии: $\Delta\varphi' = \Delta\varphi_{tot} - iR_{ef}$, где $\Delta\varphi_{tot}$ - суммарный скачок потенциала; R_{ef} (Ом см²) - эффективное сопротивление неполяризованной мембранной системы, определяемое экстраполяцией начального участка ВАХ в дифференциальной форме на нулевое значение плотности электрического тока, $i \rightarrow 0$. В случае хронопотенциометрии: $\Delta\varphi' = \Delta\varphi_{tot} - \Delta\varphi_{ohm}$, где омическое сопротивление мембранной системы $\Delta\varphi_{ohm}$ находится экстраполяцией на нулевое время в координатах $\Delta\varphi_{tot} - \sqrt{t}$.

Полный импеданс мембранной системы находили по разности значений, измеренных при наличии мембраны ($Z_{mb+cap+sol}$) и без неё ($Z_{cap+sol}$).

Глава 3 посвящена анализу морфологии и рельефа поверхности, а также оценке степени влияния параметров её геометрической и электрической неоднородности на электрохимические и массообменные характеристики мембран АМХ, МА-41, МА-41П₁. Показано, что в набухшем состоянии мембрана АМХ имеет волнистую поверхность со средним шагом неровностей около 300 мкм (рис. 1а) и максимальным перепадом высот между дном впадин и вершиной выступов около 20 мкм. Другой масштаб шероховатости мембраны АМХ обусловлен параметрами армирующей сетки: шаг выступов определяется шагом ячейки сетки (25 мкм); высота выступов не превышает 2 мкм (рис. 1б).

Поверхности мембран МА-41, МА-41П₁ состоят из проводящих электрический ток выходов частиц ионообменной смолы, вкрапленных в инертный полиэтилен (рис. 2а,б). В случае мембраны МА-41 проводящие участки равномерно распределены по поверхности. В случае мембраны МА-41П₁ они сконцентрированы в центре ячеек армирующей сетки. Поверхность над жилками сетки заполнена инертным полиэтиленом. Средний шаг электрической неоднородности мембраны МА-41П₁ совпадает с шагом ячейки сетки и равняется 250 мкм. Высота выступов проводящей поверхности мембраны МА-41П₁ в 5 раз выше по сравнению с мембраной МА-41 (рис. 2в,г, табл. 2).



а

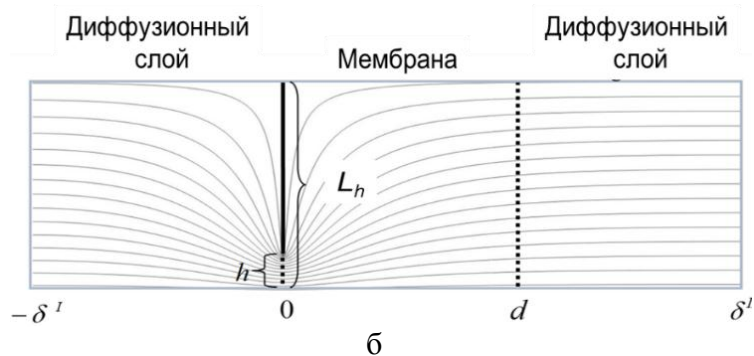


Рисунок 4 – Модельные представления поверхности гетерогенной ионообменной мембраны [2] (а) и распределения линий тока у поверхности гетерогенной мембраны в КО [3] (б)

Оценки, проведенные в рамках модели В.И. Заболоцкого и В.В. Бугакова [2] (рис. 4а), показывают, что эффективные диаметры проводящих участков d_c и характерные длины элементарного повторяющегося участка гетерогенности поверхности L_h мембран МА-41 и МА-41П₁ имеют близкие значения (табл. 2).

² Заболоцкий В.И., и др. // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. № 7. С. 766.

³ Mareev S., et al // *Proceedings of the int. conf. "Ion transport in organic and inorganic membranes"*, June 2-7. Krasnodar. 2013. P. 160-161. Расчеты проведены Мареевым С.А.

Таблица 2 – Некоторые параметры электрической неоднородности поверхности гетерогенных мембран и найденные для этих мембран предельные токи

Мембрана	$^1\Theta_w$	2h_c	3d_c	$^4L_{h \min}$	$^5L_{h \max}$	$^6i_{lim}^{calc}$		$^7i_{lim}^{exp}$
						($L_{h \min}$)	($L_{h \max}$)	
						МКМ	МКМ	МКМ
МА-41	0.19	2	25.4	51	72	0.86	0.76	0.78
МА-41П _I	0.30	10	28.2	46	65	0.92	0.78	1.09

¹доля проводящей поверхности набухшей мембраны, ²средняя высота выступов профиля проводящих участков поверхности; ³эффективный диаметр единичного проводящего участка поверхности мембраны; ⁴минимальная и ⁵максимальная эффективная длина элементарного гетерогенного участка на поверхности мембраны (рис.4); ⁶вычисленные по модели [3] и ⁷найденные из экспериментальных ВАХ предельные плотности тока

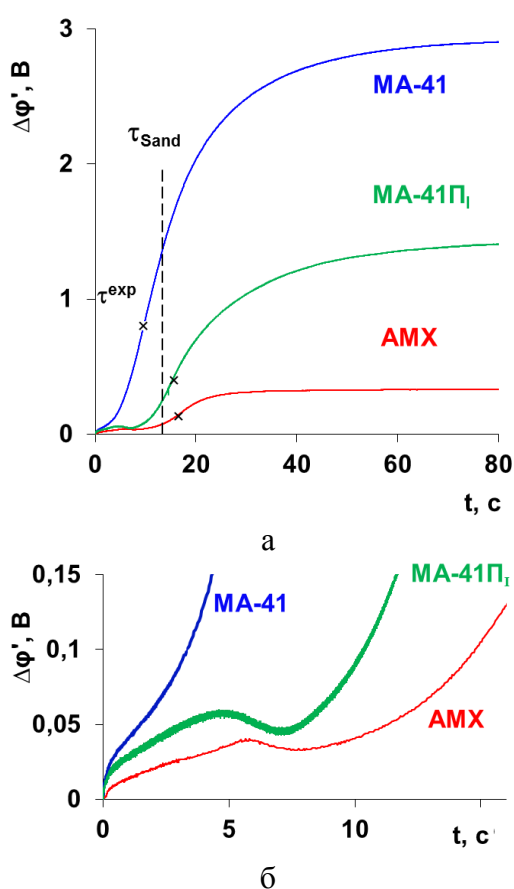


Рисунок 5 – Хронопотенциограммы АОМ (а) и их начальные участки (б)

В случае гетерогенных мембран МА-41 и МА-41П_I наклон начального участка ХП растет (рис. 5), а стационарные значения стачка потенциала увеличиваются (рис. 5, ба) по сравнению с гомогенной мембраной АМХ. Известно, что перечисленные явления вызваны сгущением линий тока на проводящих участках поверхности гетерогенных мембран (рис.4б) и диффузией электролита к этим участкам не только в нормальном, но и в тангенциальном направлении вдоль непроводящих участков поверхности. Если считать, что L_h (рис. 4б) принимает значения между $L_{h \min}$ и $L_{h \max}$ (рис. 4а), для мембраны МА-41 i_{lim}^{calc} , рассчитанные по модели [3], которая учитывает эти явления, совпадают с i_{lim}^{exp} (табл. 2), найденными из экспериментальных ВАХ (рис.6а). В случае мембраны МА-41П_I значения i_{lim}^{exp} оказываются заметно выше i_{lim}^{calc} (рис. 6а, табл. 2), и это указывает на наличие другого, не учтенного моделями [2, 3] механизма массопереноса. О наличии такого механизма свидетельствует и увеличение на 10 - 25 % переходных времен, τ_{exp} ,

найденных по точкам перегиба ХП мембран МА-41П_I и АМХ (рис. 5), по сравнению со значениями τ_{Sand} , рассчитанными по уравнению Санда. Такое увеличение регистрируется только в тех случаях, когда форма начального участка ХП изменяется по сравнению с классической, характерной для мембраны МА-41: на ХП этой мембраны регистрируется медленное и монотонное увеличение $\Delta\phi'$ (рис.5). В случае мембран МА-41П_I и АМХ через несколько секунд после включения электрического тока рост потенциала сменяется его спадом. Эти локальные максимумы появляются при временах и скачках потенциала (30-60 мВ), значения которых существенно ниже тех, которые отвечают

точкам перегиба ХП (рис.5). Оценки, сделанные в работе [4] для тех же условий, в которых проводится описываемый эксперимент, дают значение числа Ричардсона $Ri=Gr/Re^2=0.4$ (Gr – это число Грасгофа, Re – это число Рейнольдса). Известно, что в условиях вынужденной конвекции гравитационная конвекция развивается, если $Ri > 1$. Поэтому более вероятной причиной увеличения переходных времен и роста предельных токов мембран МА-41П₁ и АМХ является развитие электроконвекции.

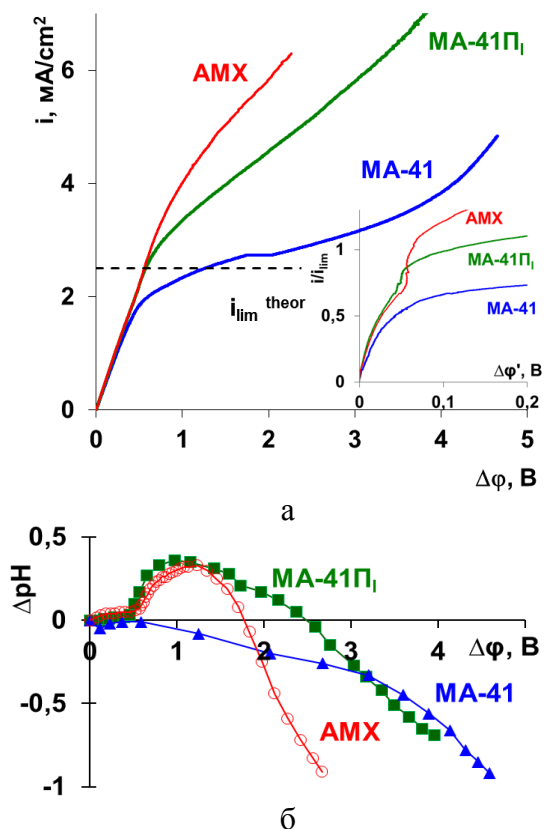


Рисунок 6 –Вольтамперные характеристики мембран АМХ, МА-41, МА-41П₁ (а), а также разность рН раствора на выходе и входе КО, образованных АОМ и мембраной МК-40 (б)

В соответствии с представлениями, развиваемыми И. Рубинштейном и Б. Зальцманом [5] в нестационарных условиях хронопотенциометрии после наложения достаточно высокой плотности тока концентрация противоионов у поверхности мембраны может быстро уменьшиться до значений, характерных для расширенного пространственного заряда (ОПЗ). Действие тангенциальной объемной силы на расширенный ОПЗ вызывает появление электроконвективного вихря, размер которого растет со временем по мере уменьшения приповерхностной концентрации. Электроконвективный вихрь захватывает из объема более концентрированный раствор и подносит его к поверхности, что приводит к уменьшению сопротивления приповерхностного раствора и вызывает снижение $\Delta\phi'$. Развитие электроконвекции облегчается, если поверхность мембраны является волнистой, электрически неоднородной и (или) гидрофобной. Мембраны МА-41П₁ и АМХ характеризуются геометрической и электрической неоднородностью,

размеры которой сравнимы с толщиной обедненного диффузионного слоя. Поэтому у поверхности этих мембран появляются более крупные вихри по сравнению с мембраной МА-41. С течением времени электроконвекция переходит в квазистационарный режим, которому отвечают стационарные участки ХП (рис. 5) или ВАХ (рис.6а), полученные при медленной развертке тока. В этих условиях параметры геометрической и электрической неоднородности мембран МА-41П₁ и АМХ обеспечивают более интенсивное развитие электроконвекции, что выражается в увеличении наклона участка плато ВАХ этих мембран по сравнению с МА-41(рис.6а), а также в появлении на приведенной ВАХ (вставка на рис. 6а) характерного участка, указывающего на частичное снятие диффузионного контроля массопереноса вблизи i_{lim}^{theor} . Электроконвективная доставка более концентрированного раствора к поверхности мембран, по видимому, отодвигает режим интенсивной генерации ионов H^+/OH^- в область

⁴ Письменская Н.Д., и др.// *Электрохимия*. 2007. Т.4.3 №3 с.325-345.

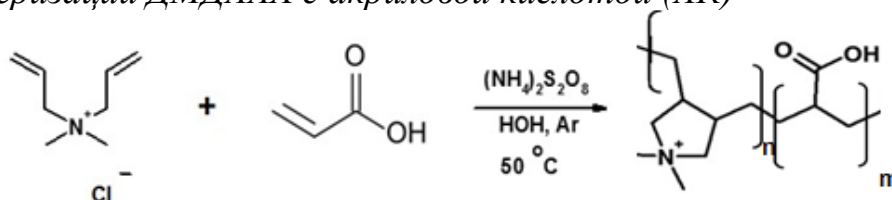
⁵ Rubinstein I., et all // *Phys. Rev. Lett.*2015. V.114. art. 114502.

более высоких $\Delta\phi$. Поэтому раствор на выходе из КО подщелачивается до значений скачков потенциала 1.8 В (АМХ) и 2.3 В (МА-41П₁) в то время как в случае мембраны МА-41 подкисление раствора имеет место уже при $\Delta\phi > 0.6$ В (рис. 6б). В сильно сверхпредельных токовых режимах все исследованные мембраны генерируют ионы H^+/OH^- ($\Delta pH < 0$, рис. 6б). Это связано с наличием на их поверхности каталитически активных по отношению к реакции диссоциации воды вторичных и третичных аминов или с появлением этих групп в процессе эксплуатации мембран.

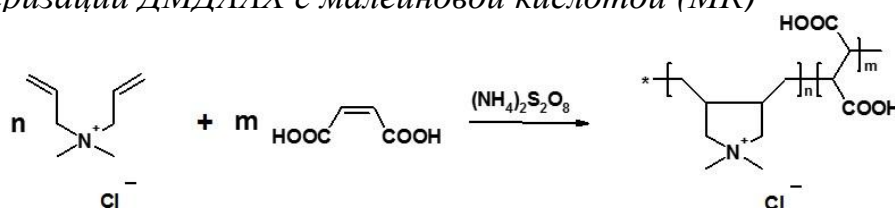
Полученные данные позволяют заключить, что мембраны АМХ и МА-41П₁ являются наиболее перспективными объектами для последующего модифицирования с целью повышения сверхпредельного переноса ионов соли.

В главе 4 приведены результаты подбора мономеров, инициаторов, реакционной среды, условий синтеза пДМДААХ и его сополимеров с АК или МК, а также методика их очистки от непрореагировавших мономеров.

Ниже представлены схемы осуществлённых химических реакций: *сополимеризации ДМДААХ с акриловой кислотой (АК)*



сополимеризации ДМДААХ с малеиновой кислотой (МК)

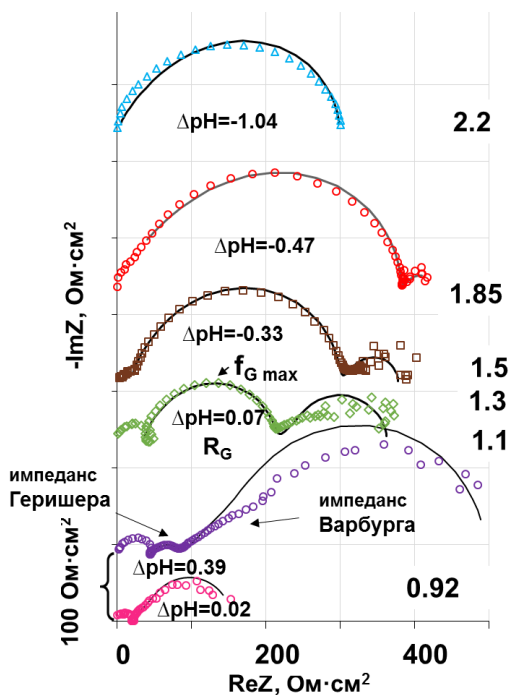


Наиболее доступные мембраны МА-40 и МА-41 использованы для определения оптимальных условий модифицирования синтезированными сополимерами. Установлено, что оба модификатора пригодны для ослабления генерации ионов H^+/OH^- , как в случае слабоосновной мембраны МА-40, так и в случае мембраны МА-41, большую долю фиксированных групп которой составляют четвертичные амины.

Глава 5 посвящена оценке возможности использования импедансной электрохимической спектроскопии для контроля интенсивности генерации ионов H^+/OH^- на поверхности анионообменных мембран.

Получены спектры электрохимического импеданса мембраны АМХ-SB в допредельных и сверхпредельных токовых режимах (рис. 7) при разных периодах ее эксплуатации в ЕД ячейке. Показано, что при токах близких к предельному и превышающих его в области средних частот (1000 – 10000 Гц) спектры импеданса принимают характерную форму (рис. 7), которую можно отнести к импедансу Герцшера. Появление этого спектра совпадает с началом интенсивной генерации H^+/OH^- ионов, наличие которой подтверждается подкислением обессоливаемого раствора и ненулевыми значениями чисел переноса ионов гидроксила через исследуемую мембрану. Обработка спектров электрохимического импеданса (СЭИ) осуществлена с использованием модели импеданса монополярной мембраны в интенсивных токовых режимах, разработанной В.В. Никоненко и С.С. Мельниковым [6]. Модель учитывает вклад в импеданс

⁶ Kniaginicheva E., et all // *J. Memb. Sci.* 2015. V. 498. P. 78-83.



мембраны межфазных границ и диффузионных слоёв толщина которых зависит от скорости прокачки раствора. Перенос ионов в электромембранной системе описывается уравнением Нернста-Планка. Как и в случае биполярной границы, диссоциация воды описана как двухстадийная реакция протонирования-депротонирования слабой кислоты или основания, в роли которых выступают ионогенные группы мембраны. Из модели следует, что эффективную константу χ , характеризующую реакцию диссоциации

Рисунок 7 – Спектры электрохимического импеданса мембраны AMX-SB. Точки – экспериментальные данные, линии – расчёт с использованием эквивалентной схемы. Цифры у каждого спектра импеданса соответствуют значению i/i_{lim}^{theor}

воды на границе мембрана/раствор можно найти по уравнению:

$$\chi = \frac{2\pi f_{Gmax}}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

Где f_{Gmax} - частота в точке максимума мнимой части импеданса Геришера. Эффективное сопротивление реакционного слоя R_G находится как длина полукруга Геришера на оси действительной составляющей импеданса. Эффективное сопротивление реакционного слоя R_G находится как длина полукруга Геришера на оси действительной составляющей импеданса.

Анализ полученных данных показывает, что с увеличением плотности тока эффективная константа реакции диссоциации воды растет (рис.8), 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 ($i > 2i_{lim}^{theor}$) токовых режимах.

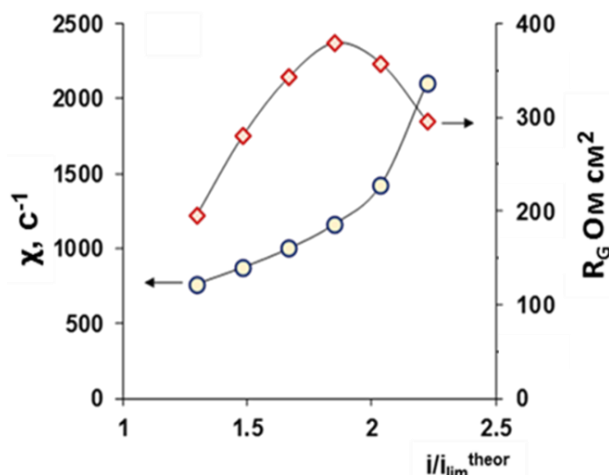


Рис. 8 – Зависимость χ и R_G от i/i_{lim}^{theor}

Развивающаяся при этих токовых режимах электроконвекция (гл.3) также может способствовать снижению R_G , поскольку обеспечивает относительно высокую концентрацию приповерхностного раствора, которая слабо меняется с ростом тока.

Установлено, что даже не слишком длительная (8 часов) непрерывная эксплуатация мембраны AMX-SB при $i/i_{lim}^{theor}=1.2$ приводит к росту значений χ и R_G соответственно в 2.2 и 1.9 раз. В то же время ΔpH снижается лишь на 0.4

единицы, а эффективное число переноса ионов OH^- через мембрану остается постоянным в пределах погрешности метода. Таким образом, импедансная спектроскопия позволяет обнаружить известное явление электрохимической деструкции четвертичных аминогрупп в каталитически активные по отношению к реакции диссоциации воды вторичные и третичные аминогруппы, когда другие методы такой информации не дают. Наряду с измерением $\Delta p\text{H}$ и эффективных чисел переноса этот метод был использован для оценки влияния сополимеров ДМДААХ/АК и ДМДААХ/МК на электрохимические характеристики мембран АМХ и МА-41П₁.

В главе 6 приведены результаты исследования свойств поверхности модифицированных мембран, их транспортных, электрохимических и массообменных характеристик. Показано, что обработка сополимерами ДМДААХ/АК и ДМДААХ/МК не вызывает изменений геометрии и морфологии поверхности, но приводит к незначительному росту обменной емкости и снижению угла смачивания поверхности модифицированных мембран (табл.1). Данные РФА, который

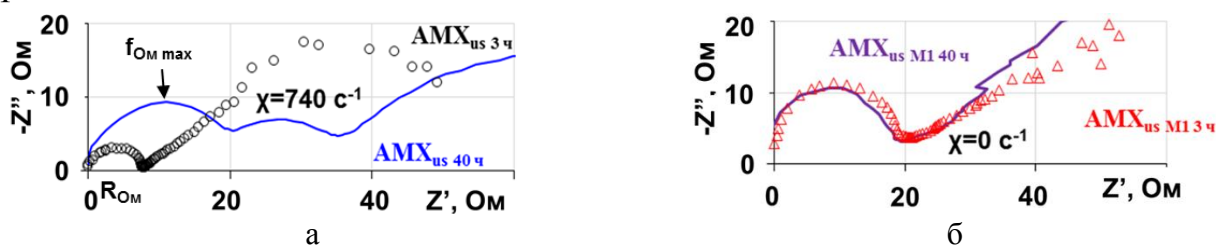


Рисунок 9 – СЭИ мембран АМХ (а) и АМХ_{М1} (б) после их эксплуатации (us) в интенсивных токовых режимах в течение 3 и 40 часов

совмещен с СЭМ, свидетельствуют о том, что модификатор локализован на проводящих участках поверхности МА-41П_{1М1} и МА-41П_{1М2}. Количество фиксированных групп в приповерхностном слое увеличивается в 6 раз по сравнению с исходной мембраной МА-41П₁. Толщина плотной части двойного электрического слоя, оцененная по значениям частоты в точке максимума и сопротивлению омического (высокочастотного) полукруга СЭИ (рис. 9) растет с 20 нм (АМХ_{us}) до 130 нм (АМХ_{usМ1}) и 310 нм (АМХ_{usМ2}). Этот рост указывает на наличие нескольких слоев модификатора на поверхности мембран.

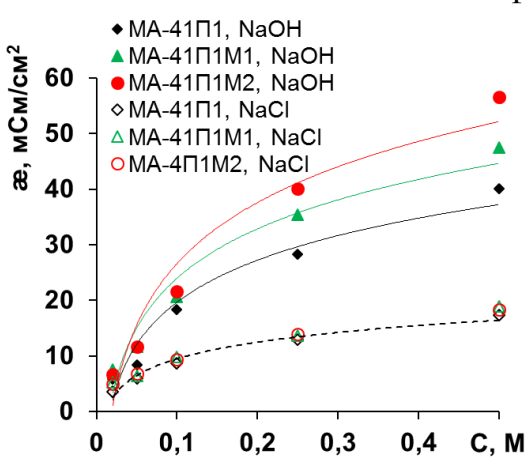


Рисунок 10 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности АОМ в растворах NaCl (пунктирная линия) и NaOH (сплошные линии)

Обработка концентрационных зависимостей удельной электропроводности АОМ в растворе NaCl (рис.10) с использованием микрогетерогенной модели дает значения доли межгелевой фазы мембраны f_2 . Эти значения не изменяются после обработки мембраны МА-41П₁ сополимерами ДМДААХ/АК и ДМДААХ/МК (табл.1). При переходе к растворам NaOH электропроводность АОМ растет в ряду МА-41П₁ < МА-41П_{1М1} < МА-41П_{1М2}. Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что в исходной мембране имеется некоторое количество 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.

И в случае гомогенной (АМХ), и в случае гетерогенной (МА-41П₁) мембран модифицирование сополимерами ДМДААХ/АК и ДМДААХ/МК приводит к ослаблению генерации ионов Н⁺/ОН⁻, что подтверждается расширением диапазона сверхпредельных токов и скачков потенциала, в которых обессоленный раствор имеет ΔрН>0 (рис. 11б), уменьшением импеданса Геришера на СЭИ (рис. 9) и заметным снижением эффективных чисел переноса ионов ОН⁻. Например, в интервале концентраций 0.01–0.03 М NaCl и Δφ = 1.5 В ($i/i_{lim}^{theor}=2$ мА/см²) T_{OH} -равны: 0.1 (АМХ_{us 6 ч}) и 0.04 (АМХ_{usM1 6ч}, АМХ_{usM2 6ч}). Электрохимические характеристики модифицированных мембран не уступают получаемым при использовании сополимера ДМДААХ/НАК и остаются стабильными, по крайней мере, в течение 40 часов непрерывной эксплуатации этих мембран в интенсивных токовых режимах, в то время как на исходных мембранах найденные из СЭИ значения χ непрерывно растут.

Например, в случае гомогенной мембраны ($i/i_{lim}^{theor}=1.2$) они равны: 740 с⁻¹ (АМХ_{us 40 ч}) и 0 с⁻¹ (АМХ_{us M1 40 ч}) (рис.9). В случае гетерогенной мембраны ($i/i_{lim}^{theor}=1.5$) значения χ составляют 933 с⁻¹ (МА-41П₁), 734 с⁻¹ (МА-41П_{M1}), 470с⁻¹ (МА-41П_{M2}). Ослабление генерации Н⁺/ОН⁻ ионов после модифицирования АОМ сополимерами ДМДААХ/АК и ДМДААХ/МК сопровождается ростом

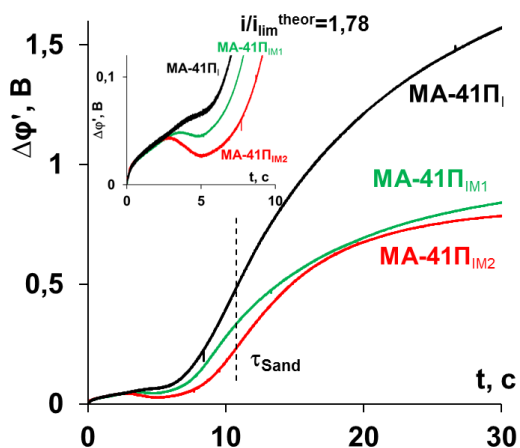


Рисунок 12 – Начальные участки приведённых хронопотенциограмм АОМ

В условиях хронопотенциометрии при $i > i_{lim}^{theor}$ (рисунок 12) локальный макси-

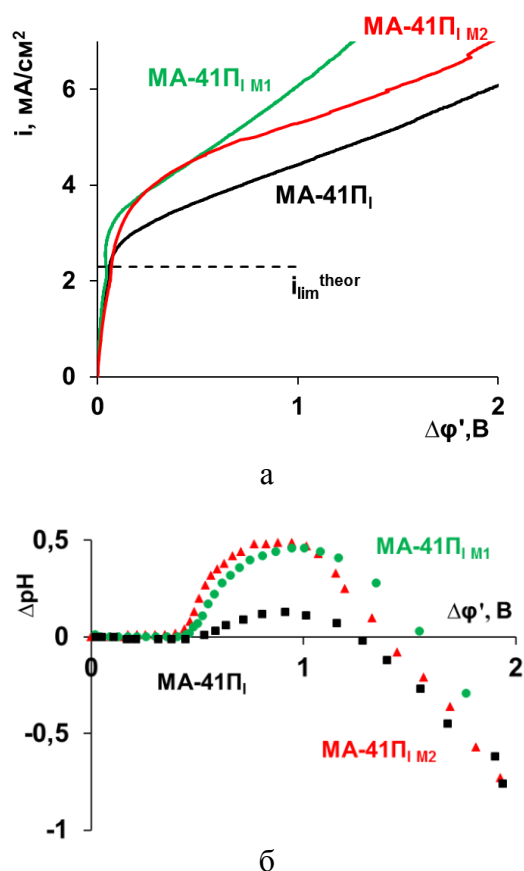


Рисунок 11 – Приведенные ВАХ АОМ (а) и зависимость ΔрН от приведенного скачка потенциала (б)

значений определяемых по ВАХ предельных токов и увеличением наклона плато ВАХ (рис. 11а). В работах В.И. Заболоцкого и В.В. Никоненко показано, что эти изменения вызваны усилением вклада электроконвекции в сверхпредельный массоперенос. Не обсуждавшимися в научной литературе являются следующие факты. Участок ВАХ (вблизи i_{lim}^{theor}), на котором регистрируется увеличение электрической проводимости с ростом задаваемого тока, становится более выраженным по сравнению с исходной мембраной МА-41П₁ (рис. 12а).

мум на начальном участке ХП в случае МА-41П_{IM1}, МА-41П_{IM2} достигается при меньших значениях $\Delta\varphi'$; спад потенциала является более выраженным, а временной интервал, при котором $\Delta\varphi'$ почти не растет, оказывается больше по сравнению с мембраной МА-41П_I. По-видимому, 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 потенциала является более выраженным, а временной интервал, при котором $\Delta\varphi'$ почти не растет, оказывается больше по сравнению с мембраной МА-41П_I. По-видимому, в том случае, когда поверхность модифицированных мембран является геометрически и (или) электрически неоднородной, ослабление генерации ионов H^+/OH^- способствует развитию электроконвекции уже на ранних стадиях концентрационной поляризации.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что форма спектров электрохимического импеданса в среднечастотной области (1000 – 10000 Гц) является очень чувствительным индикатором интенсивности генерации ионов H^+/OH^- на границе монополярная мембрана/раствор в сверхпределных токовых режимах. Количественную информацию можно получить путем обработки импеданса Геришера 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 ($i > 2i_{lim}^{theor}$) 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 ионов H^+/OH^- на гомогенных (АМХ) и гетерогенных (МА-40, МА-41, МА-41П_I) мембранах вследствие замены четвертичными аминами вторичных и третичных аминогрупп 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 сверхпределных 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 при наличии геометрической неоднородности проводящей поверхности и после обработки мембран модификаторами, способными ослабить генерацию H^+/OH^- ионов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Княгиничева, Е.В. Влияние модифицирования мембраны МА-41 на ее электрохимические характеристики / Е.В. Княгиничева, Е.Д. Белашова, В.В. Сарапулова, Н.Д. Письменская // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014 – Т.16, № 3. – С. 282-287.

2. Княгиничева, Е.В. Электрохимические характеристики мембраны АМХ, модифицированной сильными бифункциональными полиэлектролитами / Е.В. Княгиничева, Е.Д. Белашова, Н.Д. Письменская // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т.14, №5. – С. 853-862.

3. Kniaginicheva, E. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy / E. Kniaginicheva, N. Pismenskaya, S. Melnikov, E. Belashova, Ph. Sizat, M. Cretin, V. Nikonenko // J. Memb. Sci. – 2015 – V. 498. – P. 78-83.

Тезисы докладов на конференциях:

4. Knyaginicheva, E.V. Modification of anion-exchange membrane for improvement of transport and electrochemical characteristics in electro dialysis desalination / Knyaginicheva E.V. Nikonenko V.V, Pismenskaya N.D., Nevakshenova E.E. // Proceedings of the international conference "Ion transport in organic and inorganic membranes" 06 June – 11 June. – Krasnodar. – 2011. – P.84-85.

5. Knyaginicheva, E.V. Influence of conductive area fraction and of water splitting ability upon electrochemical characteristics of heterogeneous anion-exchange membranes / E.V. Knyaginicheva, E.D. Belashova, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, P. Sizat, G. Pourcelly, K.A. Nebavskaya // Proceedings of the international conference "Ion transport in organic and inorganic membranes" 02 June – 07 June. – Krasnodar. – 2013. – P.126-128.

6. Княгиничева, Е.В. Влияние доли проводящей поверхности гетерогенных анионообменных мембран на развитие электроконвекции / Княгиничева Е.В., Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко, Е.Д. Белашова, Р. Sizat // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием "МЕМБРАНЫ-2013". 1 - 4 октября 2013г. – Владимир. – С.350-351.

7. Kniaginicheva, E.V. Suppression of water splitting by modification of anion-exchange membrane / E.V. Kniaginicheva, E.D. Belashova, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya // International conference "Membrane and electromembrane processes" May 18-21. – Prague, Czech Republic. – 2014. – P.68.

8. Kniaginicheva, E.V. Effect of strong bifunctional polyelectrolytes on electrochemical properties of anoin-exchange membranes / E.V. Kniaginicheva, E.D. Belashova, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya // Proceedings of the international conference "Ion transport in organic and inorganic membranes" June 2-7. – Krasnodar. – 2014. – P.111.

9. Княгиничева, Е.В. Развитие эффектов сопряженной поляризации на мембранах с увеличенной долей проводящей поверхности / Е.В. Княгиничева, Е.Д. Белашова, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко // XIV конференция «Иониты-2014» и Третий симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов». 9-15 октября 2014 г. – Воронеж. – С.145-146.

10. Княгиничева, Е.В. Влияние сильных бифункциональных полиэлектролитов на электрохимические характеристики анионообменных мембран / Е.В. Княгиничева, Е.Д. Белашова, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко // XIV конференция «Иониты-2014» и Третий симпозиум «Кинетика и динамика обменных

процессов» 9-15 октября 2014 г. – Воронеж. – С.143-144.

11. Kniaginicheva, E.V. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy / E. Kniaginicheva, E. Belashova, S. Melnikov, V. Nikonenko, N. Pismenskaya // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes” May 25-31. – Krasnodar. – 2015. – P. 128-130.

12. Murtazina, K. Influence of H^+ and OH^- ions generation on development of electroconvection adjacent to surface of homogeneous anion exchange membranes / K. Murtazina, E. Kniaginicheva, N. Pismenskaya // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes” May 25-31. – Krasnodar. – 2015. – P. 206-208.

13. Pismenskaya, N. Curved conducting surface or alteration of conductive and nonconductive areas? Which factor is more important for the development of electroconvection in ion exchange membrane systems / N. Pismenskaya, V. Nikonenko, E. Kniaginicheva, A. Kovalenko, V. Vasil'eva // Proceedings of the international conference “Bifurcations and instabilities in fluid dynamics'2015” 15-17 July. – Paris. – 2015. – P.174.

14. Pismenskaya, N Ion-exchange membrane surface properties controlling development of electroconvection: degree of hydrophobicity, curvature, ability to water splitting / N. Pismenskaya, V. Nikonenko, V. Vasil'eva, V. Sarapulova, E. Korzhova, E. Kniaginicheva, E. Akberova // Proceedings of the international conference “Euro-membrane'2015” September 6-10. – Aachen. – 2015. – P. 61.

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 обработке и обсуждении результатов импедансной спектроскопии.