

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

*На правах рукописи*

*Бондарев*

**БОНДАРЕВ ДЕНИС АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ И БИСЛОЙНЫЕ МЕМБРАНЫ С  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ НА ОСНОВЕ  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ: ПОЛУЧЕНИЕ,  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТАБИЛЬНОСТЬ**

**1.4.6. Электрохимия**

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

**Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Заболоцкий В.И.**

**Краснодар 2022**

## СОДЕРЖАНИЕ

1.	Литературный обзор .....	13
1.1	Ионообменные мембраны. Структура и свойства.....	13
1.2	Механизмы переноса ионов при сверхпределных токовых режимах .....	17
1.2.1	Гравитационная и термоконвекция в электромембранных системах .....	17
1.2.2	Электроконвекция в электромембранных системах .....	18
1.2.3	Диссоциация воды и эффект экзальтации в электромембранных системах..	21
1.3	Термическая и электрохимическая стабильность ионообменных материалов	24
1.4	Модифицированные анионообменные мембраны.....	42
1.5	Синтез гетероциклических четвертичных аммониевых полиэлектролитов.....	47
2	Объекты и методы исследования .....	52
2.1	Объекты исследования .....	52
2.2	Методы изучения мембран и синтезированных полимерных модификаторов	54
2.2.1	Метод вольтамперометрии. Определение чисел переноса ионов методом Гитторфа.....	54
2.2.2	Метод электрохимической импедансной спектроскопии.....	57
2.2.3	Исследование гидрофобности поверхности мембран .....	58
2.2.4	Визуализация морфологии поверхности мембран .....	59
2.2.5	Регистрация ИК- и ЯМР-спектров синтезированных модификаторов и разработанных мембран .....	60
3	Разработка и исследование анионообменной мембраны модифицированной поли-N,N-диаллилморфолинием бромидом .....	61
3.1	Синтез поли-N,N-диаллилморфолиния бромида .....	61
3.2	Исследование поли-N,N-диаллилморфолиния методами ИК- и ЯМР-спектроскопии .....	64

3.3	Модификация анионообменной мембраны МА-41 поли-N,N-диаллилморфолинием .....	67
3.4	Электрохимические характеристики анионообменных мембран модифицированных поли-N,N-диаллилморфолинием.....	68
3.5	Стабильность мембраны модифицированной поли-N,N-диаллилморфолинием .....	74
4.	Разработка и исследование новой гомогенной анионообменной мембраны и бислойной мембраны МА-41/МА-1 .....	85
4.1	Синтез сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата .....	85
4.2	Доказательство структуры сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата.....	87
4.3	Модификация анионообменной мембраны МА-41 сополимером N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата .....	90
4.4	Получение гомогенной анионообменной мембраны .....	92
4.5	Электрохимические характеристики гомогенной и бислойной мембраны МА-41/МА-1 .....	94
4.6	Электрохимическая стабильность гомогенной и бислойной мембраны МА-41/МА-1 .....	97
5.	Электрохимические характеристики катионообменных мембран с тонким анионообменным слоем.....	106
5.1	Модификация катионообменной мембраны МК-40 сополимером N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата .....	106
5.2	Зарядовая селективность бислойных мембран в паре $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ .....	106
5.2	Асимметричные биполярные мембраны на основе сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата .....	110
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	116

Список используемых источников .....	118
--------------------------------------	-----

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Интенсификация процессов электродиализа является одним из приоритетных направлений современной мембранной электрохимии. При использовании высоких плотностей тока, многократно превышающих предельный ток, электродиффузионный механизм переноса ионов через мембраны перестает быть доминирующим. В этих условиях в электромембранной системе (ЭМС) протекает реакция диссоциации воды (water splitting), сопровождающаяся переносом через мембраны ионов  $H^+$  и  $OH^-$  и сопряженным с ними переносом ионов соли (эффект экзальтации), а также электроконвекция раствора. Протекание процесса диссоциации воды вызывает изменение pH растворов и приводит к деструкции четвертичных аммониевых групп анионообменных мембран.

В результате протекания электрохимической деструкции в поверхностном слое анионообменных мембран образуются каталитически активные вторичные и третичные аминогруппы, которые дополнительно ускоряют реакцию диссоциации воды. Совокупность описанных процессов приводит к уменьшению полезного массопереноса, повышению удельных энергозатрат на обессоливание технологических растворов и снижению срока эксплуатации электродиализных аппаратов.

Основным способом снижения интенсивности процесса диссоциации воды на границе мембрана/раствор является модификация промышленных анионообменных мембран различными полиэлектролитами, в структуре которых содержатся кватернизированные атомы азота, более устойчивые к процессам электрохимической деструкции. Модификация анионообменных мембран позволяет улучшить их эксплуатационные характеристики без существенного изменения технологии их промышленного производства. Однако, полимерные модификаторы, используемые в настоящее время для этой цели, синтезируют или из высокотоксичных мономеров (сополимеры с акрилонитрилом), или из водорастворимых полиэлектролитов на основе сополимеров с акриловой или

малеиновой кислотой, что снижает электрохимическую стабильность модифицированных мембран вследствие частичной десорбции полиэлектролитов с их поверхности.

Таким образом разработка и исследование новых поверхностно модифицированных и двухслойных мембран на основе не токсичных и обладающих высокой электрохимической стабильностью полимеров является актуальной задачей.

**Степень разработанности темы исследования.** Процесс деструкции четвертичных аммониевых групп в щелочных растворах и при высоких плотностях электрического тока может протекать по нескольким механизмам: элиминированием по Гофману, нуклеофильным замещением ( $S_N2$ ), а также путем перегруппировок Стивенса и Соммле-Хаузера.

Одной из первых работ, посвященных исследованию стабильности анионообменных мембран с различной химической структурой в щелочных растворах, была работа В. Bauer, Н. Strathmann и F. Effenberger (1990 г.). Авторами было показано, что на стабильность четвертичных аммониевых групп влияет ряд факторов: *a* – присутствие объемных заместителей вблизи четвертичного атома азота; *b* – полярность связи C-N<sup>+</sup> и связи C-H ( $\alpha, \beta$ -С атом); *c* – конформация заместителей при четвертичном атоме азота; *d* – наличие подвижной группы при четвертичном атоме азота.

Влияние объемных заместителей на стабильность анионообменных мембран в щелочных растворах было исследовано в работах В. Lin, J. Wang, S. Holdcroft, D. Henkensmeier и др. Объемные заместители (изопропила, фенила, мезитилена и т.д.) вблизи четвертичных атомов азота приводят к экранированию анионообменной группы от нуклеофильной атаки гидроксид-анионом, что существенно повышает термическую и химическую стабильность анионообменных мембран. В работах К. Krouer, М. Tomoi, L. Liu, С. Вае было изучено влияние электронных эффектов заместителей при четвертичных атомах азота на стабильность анионообменных мембран в сильнощелочных растворах. Авторами было показано, что наличие электронодонорных заместителей при кватернизированных атомах азота приводит

к снижению полярности связи C-N<sup>+</sup> и, как следствие, уменьшению способности гидроксид-аниона к нуклеофильной атаке α-С атома. Этот факт объясняет высокую химическую стабильность анионообменных мембран, в которых аммониевые группы расположены на концах длинных алкильных цепей (С3 и более).

Полиэлектролиты, в структуре которых четвертичный атом азота принадлежит одновременно двум циклическим системам (спиро-полимеры), были изучены в работах Р. Jannasch, D. Kreuer, J. Olsson. Наличие двух объёмных гетероциклических заместителей при кватернизованном атоме азота приводит к существенному повышению щелочной стабильности спиро-полимеров и анионообменных мембран на их основе. Высокой стабильностью обладают также спиро-полимеры на основе N,N-диаллильных производных гетероциклических соединений (пиперидина, пирролидина, азепана и морфолина).

В работах Т. Sata, J. Choi, U. Hwang впервые была изучена электрохимическая стабильность мембран при высоких плотностях электрического тока, существенно превышающих предельный. В таких условиях наблюдается локальный разогрев поверхности, в результате выделения «джоулева тепла», а также подщелачивание раствора вблизи поверхности мембраны, что приводит к деградации четвертичных аммониевых групп с образованием третичных аминов.

В работах Р. Чермита и В. Заболоцкого было показано, что скорость реакции диссоциации воды на сильноосновных анионообменных мембранах с четвертичными аммониевыми группами не зависит от условий гидролиза кватернизованных атомов азота (гидролиз в щелочных растворах или в условиях высокоинтенсивного электродиализа), а определяется концентрацией третичных и вторичных аминогрупп в поверхностном слое мембраны.

Способ модификации промышленных гетерогенных анионообменных мембран МА-40, МА-41, и гомогенной анионообменной мембраны АМХ стабильными полиэлектролитами на основе сополимеров N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (ДАДМАХ) был предложен Н. Письменской, В. Заболоцким и В. Никоненко. Авторами было показано, что сополимеры ДАДМАХ с акрилонитрилом, малеиновой и акриловой кислотами повышают

электрохимическую стабильность модифицированных мембран и увеличивают полезный массоперенос ионов соли. Однако, как уже отмечалось, описанные сополимеры либо изготавливаются с использованием токсичных мономеров (сополимер ДАДМАХ с акрилонитрилом), либо являются водорастворимыми (сополимеры ДАДМАХ с акриловой или малеиновой кислотами), что делает невозможным их использование для получения гомогенной анионообменной мембраны.

**Целью работы** являлась разработка поверхностно модифицированных, гомогенных анионообменных и двухслойных мембран на основе гетероциклических аммониевых полиэлектролитов и исследование их электрохимических характеристик, электрохимической стабильности и специфической селективности.

#### **Задачи работы:**

1. Синтезировать и охарактеризовать новые полимерные модификаторы для ионообменных мембраны содержащих кватернизованные атомы азота в составе пяти- и шестичленных гетероциклических фрагментов: 1 – поли-N,N-диаллилморфолиний бромид; 2 – сополимер ДАДМАХ и этилметакрилата.

2. Разработать способ модификации промышленной анионообменной мембраны МА-41 из водной и органической среды, способ получения гомогенной, бислойных и биполярных мембран на основе водонерастворимого сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата. Исследовать их электрохимические характеристики полученных в бинарных (NaCl) и тернарных (NaCl + CaCl<sub>2</sub>) растворах электролитов.

3. Установить механизмы переноса ионов при сверхпредельных токовых режимах через полученные гомогенную, бислойную и модифицированные мембраны и исследовать электрохимическую стабильность в условиях высокоинтенсивного электродиализа.

#### **Научная новизна основных результатов:**

1. Разработаны и исследованы новые полимерные модификаторы для промышленных ионообменных мембран, в структуре которых содержатся



стабильные гетероциклические аммониевые основания. На их основе получены гомогенная, модифицированные, бислойные (с одинаковым зарядом матриц) и биполярные (с противоположен зарядом матриц) мембраны. Структура полученных полиэлектролитов доказана методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

2. На установке с вращающимся мембранным диском и методом электрохимического импеданса изучены электрохимические характеристики полученных мембран. Установлен механизм транспорта ионов и диссоциации воды на модифицированной, бислойной и гомогенной анионообменных мембранах при сверхпредельных токовых режимах. Показано, что модификация промышленных мембран МА-41 гетероциклическими модификаторами и тонкими пленками на их основе приводит к снижению скорости диссоциации воды и увеличению массопереноса ионов соли в результате развития электроконвекции.

3. Исследован механизм химической и электрохимической деструкции анионообменных мембран с функциональными группами на основе стабильных гетероциклических аммониевых оснований. Показано, что наряду с известными механизмами термощелочного гидролиза четвертичных аммониевых групп, в щелочных растворах и при высоких плотностях электрического тока происходит гидролиз сложноэфирных групп полимерной матрицы сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата с образованием гидрофильных карбоксилатных фрагментов. Этот процесс приводит к увеличению гидрофильности поверхности бислойной и гомогенной анионообменных мембран, что негативно сказывается на развитии электроконвекции при сверхпредельных токовых режимах.

#### **Теоретическая и практическая значимость результатов работы.**

Изучены механизмы переноса ионов соли и продуктов диссоциации воды при сверхпредельных токовых режимах через разработанные мембраны. Показано, что для полученных модифицированной, гомогенной, бислойной (с одинаков зарядом матриц) анионообменных мембран характерна низкая интенсивность диссоциации воды на границе мембрана/раствор (около 3%), обусловленная наличием стабильных и каталитически не активных гетероциклических аммониевых оснований в поверхностном слое. Установлены механизмы деструкции

модифицированной, гомогенной и бислойной мембран при сверхпредельных токовых режимах: для модифицированной мембраны происходит десорбция полимерного модификатора (поли-N,N-диаллилморфолина) с её поверхности; для гомогенной и бислойной мембран происходит гидролиз этилметакрилатных фрагментов приводящий к увеличению гидрофильности их поверхности и снижению вклада электроконвекции в сверхпредельный массоперенос.

Разработаны способы модификации промышленных ионообменных мембран, позволяющие существенно повысить их электрохимическую стабильность и полезный массоперенос при высокоинтенсивных токовых режимах. Разработанные мембраны защищены патентами РФ № 190582 и № 194918. Модификация катионообменных мембран сополимером ДАДМАХ и этилметакрилата позволяет получать биполярные мембраны с высокой каталитической активностью в реакции диссоциации воды (после модификации окисленным графитом) и мембраны с высокой зарядовой селективностью.

**Методы исследования.** Исходя из поставленных задач, электрохимические характеристики исследуемых мембран определяли методами вольтамперометрии на установке с вращающимся мембранным диском и электрохимического импеданса. Числа переноса ионов определяли методом Гитторфа, химический состав растворов устанавливали на жидкостном хроматографе. Определение удельной электропроводности образцов проводилось ртутно-контактным методом. Значение удельной электропроводности мембраны определялось путем экстраполяции частотного спектра импеданса ячейки на бесконечно большую частоту. Коэффициенты диффузионной проницаемости, обменную емкость, влагоемкость и толщину образцов определяли стандартными методами. Краеугольный угол смачивания мембран определяли методом покоящейся капли. Строение синтезированных полимерных модификаторов доказывали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, структуру поверхностно-модифицированных мембран изучали методами ИК-спектроскопии (с использованием приставки МНПВО) и атомно-силовой микроскопии.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Способы получения полимерных модификаторов для ионообменных мембран на основе химически стабильных четвертичных аммониевых оснований, содержащих кватернизованные атомы азота в составе пяти- и шестичленных гетероциклических фрагментов, результаты исследования их структуры спектральными методами (ИК, ЯМР), и способы получения модифицированных, гомогенных, бислойных (с одинаковым зарядом матрицы) и биполярных (с разным зарядом матрицы) мембран.

2. Электрохимические характеристики полученных мембран в бинарных (NaCl) и тернарных (NaCl + CaCl<sub>2</sub>) растворах электролитов.

2. Механизм транспорта ионов соли и диссоциации воды при сверхпределных токовых режимах на модифицированной, бислойной и гомогенной анионообменных мембранах.

3. Механизмы химической и электрохимической деградации модифицированной, бислойной и гомогенной ионообменных мембран.

4. Результаты исследования процесса разделения одно- и двухзарядных катионов металлов на катионообменных бислойных мембранах, полученных с использованием разработанных полимерных модификаторов.

5. Электрохимические характеристики исходных биполярных мембран на основе МК-40 и сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата и с каталитической добавкой окисленного графита.

**Личный вклад соискателя.** Синтез, выделение и характеристика полимерных модификаторов, модифицирование и подготовка ионообменных мембран, получение гомогенной анионообменной мембраны, исследование электрохимических характеристик и стабильности мембран, анализ поверхности образцов мембран произведены лично автором работы. Постановка цели и задач исследования, формулирование выводов, анализ полученных результатов и подготовка публикаций проведены совместно с научным руководителем.

**Степень достоверности и апробация работы.** Достоверность полученных результатов исследования подтверждается использованием современных

электрохимических, физических и физико-химических методов исследования. Полученные результаты согласуются с имеющимися литературными данными.

Основное содержание диссертационной работы представлено в 11 публикациях, в том числе в 4-х статьях, опубликованных в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 2 статьи в журнале перечня ВАК РФ. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных конференциях: «PERMEA & MELPRO» (Прага, Чешская Республика), «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия), а также всероссийской конференции с международным участием «Иониты-2018» (Воронеж).

**Структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников. Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста, имеет 72 рисунка, 11 таблиц и 176 наименований списка использованных источников.

## 1. Литературный обзор

### 1.1 Ионообменные мембраны. Структура и свойства

На данный момент ионообменные материалы можно разделить на три больших класса: синтетические высокомолекулярные полимеры с наличием в их структуре функциональных ионообменных групп (полиакриловая кислота, полистирол с привитыми триметиламмониевыми группами и т.д.), неорганические мембранные материалы и гибридные материалы по типу органика/неорганика [1]. По типу ионообменного фрагмента мембраны различают на катионообменные и анионообменные [2].

Наибольшее количество промышленно производимых ионообменных мембран являются синтетическими высокомолекулярными соединениями, которые условно можно разделить на *гомогенные* и *гетерогенные* ионообменные мембраны [1, 3, 4]. Из гомогенных мембран, наиболее востребованными на рынке являются катионообменные мембраны на основе сополимера тетрафторэтилена и различных перфторированных сульфосодержащих мономеров, например Nafion или МФ-4СК [5, 6]. Гомогенные анионообменные мембраны представлены на рынке под торговыми названиями АМХ, СЖМА и др. [7, 8]. Стоимость гомогенных ионообменных мембран существенно выше стоимости гетерогенных, однако, в некоторых технологических процессах использование гомогенных ионообменных мембран экономически целесообразно, например, в топливных элементах или при селективном извлечении некоторых анионов [5, 9, 10].

Коммерческие гетерогенные анионообменные мембраны производятся под торговыми названиями МА-41 и МА-40 (Россия, ООО «Щекиноазот»), АМН (Чехия, ОАО «Мега»), СЖМАЕД (Хефэй, Китай) и др [2, 7].

Подавляющее большинство анионообменных мембран основаны на функциональных группах типа  $R_4N^+$  или  $R_3NH^+$ , при этом для мембран АМХ, МА-41 и АМН функциональная группа ( $R_4N^+$ ) представлена бензилтриметиламмониевым фрагментом [11]. Микроструктура ионообменных

мембран описывается кластерно-канальной моделью Гирке, которая была разработана для перфторированной, катионообменной мембраны Nafion [12], рисунок 1.

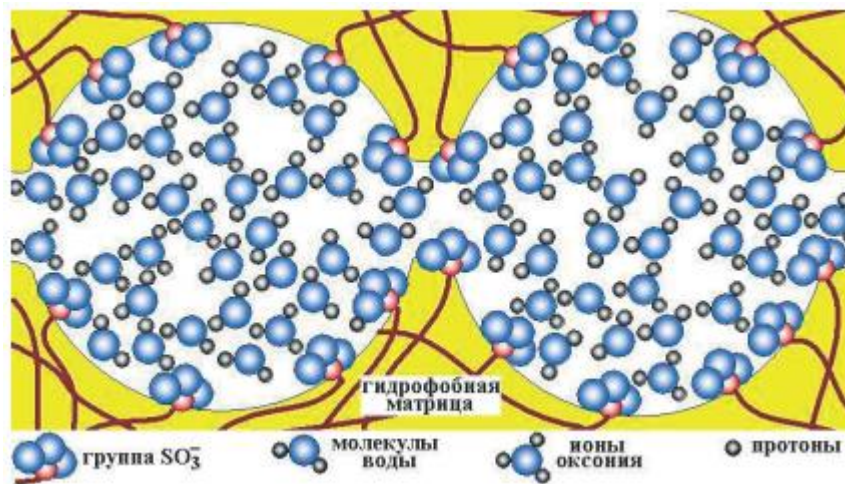


Рисунок 1. Схематичное изображение пор катионообменной мембраны в соответствии с кластерно-канальной моделью Гирке [12]

Согласно данной модели, внутренний объем кластера образован раствором, к которому обращены гидрофильные участки мембраны, в данном случае функциональные группы –  $SO_3H$ , а остальная часть мембраны представлена гидрофобной матрицей ( $-CF_2-CF_2-$ ). Образовавшиеся кластеры соединены между собой цилиндрическими каналами, в которых также находится раствор. По мере увеличения обменной емкости размер кластеров увеличивается [13].

Как дополнение к кластерно-канальной модели Гирке существует хорошо зарекомендовавшая себя модель Кройера [14, 15]. Принципиальное различие между двумя моделями заключается в форме кластеров и проводящих каналов. На рисунке 2 представлены структуры гомогенных катионообменных мембран: Nafion и мембраны на основе сульфированного полиэфирэфиркетона (СПЭЭК).

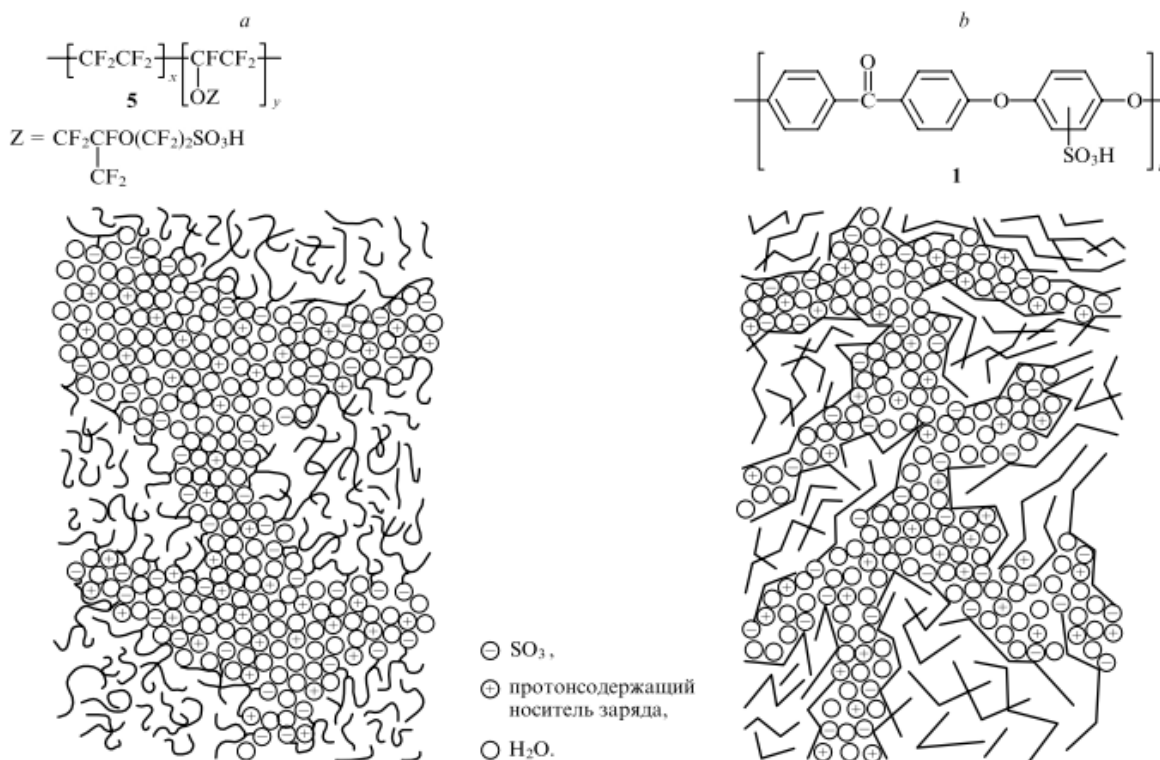


Рисунок 2. Структура мембраны Nafion (*a*) и мембраны на основе сульфированного полиэфирэфиркетона (*b*) представленная в соответствии с моделью Кройера [15]

Из представленных структурных фрагментов мембран следует, что полиэлектролиты, имеющие в своем составе достаточно длинные боковые цепи с функциональной группой на них, образуют более объемные кластеры и каналы. Для катионообменной мембраны Nafion характерны более широкие каналы, более выраженное разделение фаз, относительно невысокая разветвленность ионных каналов, связанность каналов, более высокая константа диссоциации сульфокислотной группы ( $pK_a = -6$ ) [3]. Для СПЭЭК характерны узкие каналы, менее выраженное разделение фаз, высокая разветвленность, много тупиковых каналов, более низкая константа диссоциации сульфогруппы ( $pK_a = -1$ ) [15].

Свойства ионообменных мембран во многом определяются физической и химической структурой этих материалов. По мере увеличения обменной емкости и влагосодержания мембраны существенно увеличивается электропроводность и степень ее набухаемости, при этом уменьшается селективность для противоионов

и снижается механическая прочность. С уменьшением влагоёмкости увеличивается механическая прочность мембраны и уменьшается диффузионная проницаемость [16–18]. Схематичное изображение зависимости свойств мембраны от влагоёмкости и обменной емкости представлено на рисунке 3.

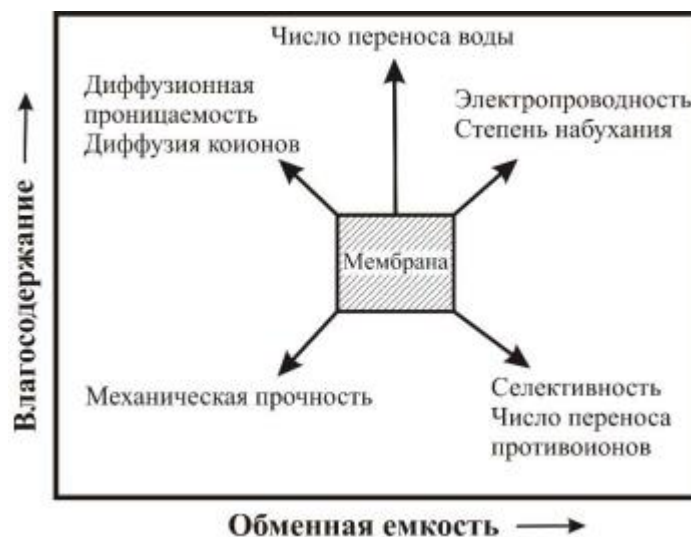


Рисунок 3. Схематическое представление взаимосвязи параметров мембран от влагоёмкости и обменной емкости [16]

Структура и природа функциональных групп во многом определяет химическую и электрохимическую стабильность ионообменных материалов. При интенсивных токовых режимах [19] катионообменные группы ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) обладают существенно большей стабильностью чем анионообменные четвертичные аммониевые группы [20, 21], при этом, стабильность четвертичных аммониевых оснований может существенно различаться в зависимости от их химической структуры [22–24].

Особенно остро стоит вопрос химической стабильности анионообменных мембран при их продолжительном функционировании в электродиализных аппаратах в условиях высокоинтенсивного электродиализа. Сверхпредельные токовые режимы позволяют существенно повысить полезный массоперенос ионов соли и, как следствие, ускорить процесс переработки технологических растворов [19, 25]. В такие условия наблюдаются негативные процессы деструкции



четвертичных аммониевых групп: снижение обменной емкости и электропроводности анионообменных мембран [26]. Поэтому при использовании ионообменных мембран в различных технологических процессах необходимо учитывать химическую природу функциональных групп, входящих в их состав.

## **1.2 Механизмы переноса ионов при сверхпределных токовых режимах**

Сверхпределные токовые режимы являются одним из перспективных и многообещающих направлений в области развития электродиализа разбавленных растворов [19, 25, 27]. Переход промышленных электродиализаторов на сверхпределные токовые режимы работы позволяет существенно повысить полезный массоперенос ионов соли и, как следствие, снизить капитальные затраты на закупку дополнительных ионообменных материалов.

На данный момент выделяют четыре основных механизма переноса ионов в условиях высокоинтенсивного электродиализа: два механизма связаны с генерацией  $H^+/OH^-$  на границе мембрана/раствор (диссоциация воды и эффект экзальтации), и несколько механизмов переноса ионов (электроконвекция, термоконвекция и гравитационная конвекция), которые связаны с перемешиванием раствора под действием внешних сил [27–32]. Перемешивание раствора, обусловленное протеканием электрического тока, называется *электроконвекцией* [30, 32]. При изучении электромембранной системы и дифференцировании различных вкладов концентрационной поляризации в общий массоперенос необходимо четко представлять и различать существующие механизмы переноса ионов.

### **1.2.1 Гравитационная и термоконвекция в электромембранных системах**

*Гравитационная конвекция* развивается в мембранном канале из-за действия Архимедовой силы. Вблизи поверхности ионообменной мембраны происходит неравномерное распределение концентрации и температуры раствора (термоконвекция), в результате чего обессоленные (или теплые) слои жидкости у поверхности мембраны поднимаются вверх, а более плотные (концентрированные) слои жидкости опускаются [33–35]. Таким образом происходит перемешивание раствора, и частично снимаются диффузионные ограничения переноса ионов при сверхпределных токовых режимах. Оценить вклад гравитационной конвекции можно с помощью критерия Грасгофа, уравнение 1:

$$Gr_c = g\beta_c\Delta ch^3/v^2 \quad (1)$$

Аналогичным образом можно оценить вклад термоконвекции, уравнение 2:

$$Gr_t = g\beta_t\Delta Th^3/v^2 \quad (2)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения;  $h$  – межмембранное расстояние;  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора;  $\beta_c$  и  $\beta_t$  – концентрационный и температурный коэффициенты объемного расширения жидкости;  $\Delta c$  и  $\Delta T$  – перепады концентрации и температуры в канале [36–38]. Теоретическая оценка влияния термо- и гравитационной конвекции показывает, что вклад данных эффектов в общий диффузионный поток ионов соли невелик, особенно для разбавленных растворов в узких межмембранных каналах. Существенный вклад данного механизма возможен только при обессоливании концентрированных растворов и при проведении электродиализных процессов с большим межмембранным расстоянием [38].

### **1.2.2 Электроконвекция в электромембранных системах**

На данный момент *электроконвекция* является наиболее исследуемым и изучаемым механизмом сверхпредельного переноса ионов. В общем случае электроконвекцию (ЭК) можно рассматривать как явление перемешивания раствора под действием электрической силы, действующей на пространственный заряд вблизи поверхности ионообменной мембраны [32]. Для возникновения ЭК в электромембранной системе необходимо выполнение нескольких условий: 1) наличие пространственного заряда; 2) локализация заряда на достаточном удалении от поверхности мембраны; 3) неравновесное распределение пространственного заряда [36, 37, 39].

ЭК как явление, может развиваться по двум механизмам: объемная ЭК и электроконвекция, обусловленная электроосмотическим скольжением области пространственного заряда (электроосмос) [32, 39]. Подробная классификация механизмов электроконвекции представлена на рисунке 4.

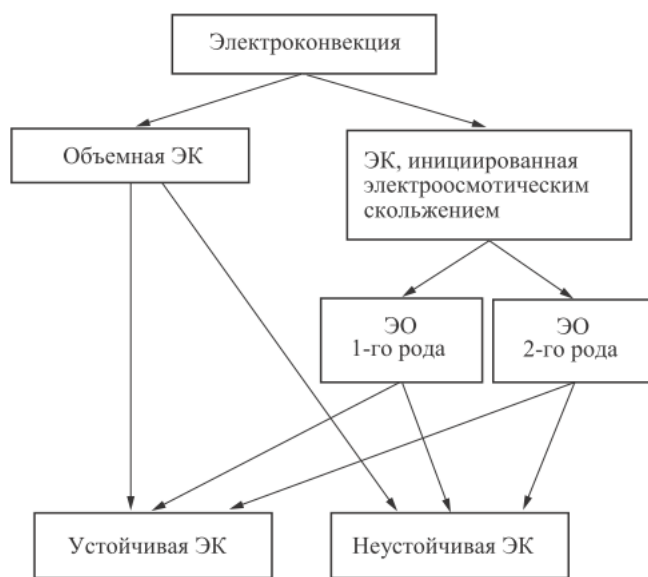


Рисунок 4. Классификация механизмов ЭК [39]

Электроконвекция может быть двух типов, в случае низких плотностей электрического тока, когда двойной электрической слой находится в состоянии (квази)равновесия, развивается (квази)равновесная ЭК. Если механизм развития ЭК электроосмотический, то электроконвекция имеет название электроосмос

первого рода. При превышении предельной плотности электрического тока происходит развитие неравновесной электроконвекции [40]. Если ЭК изначально была по типу электроосмоса 1-го рода, то при дальнейшем повышении плотности тока ЭК будет по типу электроосмоса 2-го рода. Особенность этого типа конвекции заключается в расширенной области пространственного заряда, находящегося за пределами квазиравновесного двойного электрического слоя. Развитие электроосмоса первого и второго рода возможно только при наличии тангенциального электрического поля, действие которого на область пространственного заряда приводит к его электроосмотическому скольжению [41-44]. Образование тангенциального электрического поля возможно в случае наличия электрической и/или геометрической неоднородности поверхности ионообменных мембран [40]. В некоторых случаях, появление электроосмотического течения возможно в результате спонтанного возмущения изначально однородного электрического поля [44].

На данный момент у исследователей появилась возможность инструментального метода исследования электрической неоднородности поверхности ионообменных мембран. Суть метода заключается в измерении скачка потенциала на поверхности исследуемой мембраны в зависимости от положения микрокапилляра Луггина-Габера. В момент нахождения капилляра над проводящим участком мембраны скачок потенциала закономерно уменьшался, а в момент нахождения капилляра над инертным участком – увеличивался. Подробное описание методики предоставлено в работе [45].

Электроконвекция может возникать как в беспороговом режиме, так и в случае достижения определенного скачка потенциала на мембране. Электроконвекция возникающая в беспороговом режиме является устойчивой, вследствие действия стабильной тангенциальной силы на область пространственного заряда. Обычно, такой вид электроконвекции возникает при низких значениях плотности электрического тока и скачка потенциала на мембране, что соответствует допредельным токовым режимам. Наличие неустойчивой ЭК можно увидеть по колебаниям тока или потенциала на

вольтамперной кривой. В некоторых случаях, если имеется высокий заряд и неоднородность поверхности, на вольтамперной кривой (при приведенном скачке потенциала 30-50 мВ) появляется аномальная область, где с ростом силы тока скачок потенциала не возрастает, а убывает. Изучение механизма электроосмотической неустойчивости было проведено в работе Рубинштейна и Зальцмана [29, 32]. Возникновение неустойчивости и, как следствие, флуктуаций на вольтамперной кривой, обусловлено взаимосвязью между тангенциальной составляющей и скоростью электроосмотического скольжения. Тангенциальная сила направлена от обедненной области раствора у поверхности мембраны к области, где раствор обогащен благодаря вращению вихря, приносящего относительно концентрированный раствор из объема. Если тангенциальная сила возрастает, то это приводит к росту скорости вращения вихря и увеличению концентрации электролита у поверхности мембраны, что, в свою очередь, вновь вызывает рост тангенциальной силы [32, 46].

На данный момент установлено, что доминирующую роль в сверхпределном массопереносе в разбавленных растворах играет именно электроконвекция. При этом ЭК является наиболее действенным способом повышения полезного массопереноса, однако это справедливо при условии относительно неинтенсивного процесса диссоциации воды [19, 32, 47].

### **1.2.3 Диссоциация воды и эффект экзальтации в электромембранных системах**

При сверхпределных токовых режимах ( $i > i_{lim}$ ) в электромембранных системах, кроме развития электроконвекции и гравитационной конвекции, на границе ионообменная мембрана/раствор возникает диссоциация воды, причем этот процесс осуществляется внутри двойного электрического слоя [48-50].

Известно, что фиксированные функциональные группы используемых ионообменных материалов могут катализировать данный процесс. Ранее при исследовании биполярных мембран, в которых процесс диссоциации воды

является основным, был установлен ряд каталитической активности фиксированных функциональных групп [50], рисунок 5.

	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{PO}_3\text{H}^-$	$=\text{NH}$	$-\text{NH}_2$	$\equiv\text{N}$	$-\text{COO}^-$	$-\text{PO}_3^{2-}$
$k_{\text{lim}}, \text{c}^{-1}$	0	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	0,1	1	10	$10^2$	

Рисунок 5. Ряд каталитической активности функциональных групп в реакции диссоциации воды

Исходя из представленных данных следует, что на границе сильноосновная анионообменная мембрана/раствор интенсивность диссоциации воды должна быть ниже, чем на границе катионообменной мембраны/раствор [51, 52]. Однако в действительности диссоциация воды в условиях высокоинтенсивного электролиза на анионообменных мембранах протекает значительно интенсивнее, чем на сульфокислотных катионообменных мембранах [50]. Данное явление объясняется наличием в поверхностном слое используемых ионообменных материалов каталитически активных вторичных и третичных аминогрупп [53].

Скорость генерации продуктов диссоциации воды связана с напряженностью электрического поля на межфазной границе ионообменной мембраны. Сильное электрическое поле «растягивает» химическую связь между протоном и кислородом, в результате чего снижается энергия активации диссоциации молекулы воды. Данный процесс носит название второго эффекта Вина [54, 55].

Комбинация этих двух факторов приводит к появлению дополнительных переносчиков тока при сверхпредельных токовых режимах. В подавляющем большинстве случаев диссоциация воды на границе ионообменная мембрана/раствор нежелательна, так как появление  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов приводит к существенному закислению (защелачиванию) обессоливаемых и/или концентрируемых растворов. Опасность данного процесса заключается еще и в осадкообразовании нерастворимых солей кальция (магния) на поверхности

ионообменных мембран [56-58]. Данный процесс приводит к снижению доли проводящей поверхности мембраны и повышению удельных энергозатрат на переработку технологических растворов.

Образующиеся в результате диссоциации воды протоны и гидроксид-анионы переносятся не по диффузионному, а по эстафетному механизму Гротгуса (без переноса молекулы воды), и таким образом разрушают область пространственного заряда, что приводит к существенному ослаблению переноса ионов по электроконвективному механизму [32, 59].

Интенсивная диссоциация воды на границе ионообменная мембрана/раствор также вызывает увеличение полезного массопереноса ионов соли. Механизм, по которому начинается дополнительный перенос ионов соли, называется *эффектом экзальтации* [36, 38, 60]. Суть данного эффекта заключается в следующем: образовавшиеся  $\text{OH}^-$  анионы в обессоливаемом диффузионном слое создают электрическое поле вблизи поверхности катионообменной мембраны, которое воздействует на катионы и притягивает их к границе диффузионного слоя. В результате к электромиграционному потоку ионов соли добавляются ионы, индуцированные продуктами диссоциации воды. Уравнение для потока противоионов катионообменной мембраны имеет следующий вид [38, 60]:

$$i_+ = i_{lim+} + (D_+/D_{OH})i_{OH} \quad (3)$$

Уравнение для потока противоионов анионообменной мембраны имеет следующий вид:

$$i_- = i_{lim-} + (D_-/D_H)i_H \quad (4)$$

где  $i_{lim-}$  и  $i_{lim+}$  предельные экспериментальные токи противоионов через катионообменную и анионообменную мембраны,  $i_{OH}$  и  $i_H$  – токи ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  от поверхности катионообменной и анионообменной мембраны соответственно.

Исследование эффекта экзальтации показывает, что теоретически можно добиться значительного увеличения массопереноса противоионов (в 4–9 раз больше предельного значения), однако на практике это не выполняется [38].

Кроме разрушения пространственного заряда и ослабления электроконвекции, диссоциация воды приводит к еще одному негативному эффекту – деградации четвертичных аммониевых оснований до третичных аминогрупп [49, 61, 62] в структуре анионообменных мембран. Данный процесс приводит к уменьшению обменной емкости мембран и дополнительному ускорению интенсивности диссоциации воды на границе анионообменная мембрана/раствор из-за появления новых каталитически активных третичных аминогрупп [50].

Таким образом при сверхпредельных токовых режимах эксплуатации ионообменных мембран реализуется несколько механизмов переноса ионов: термо- и гравитационная конвекция, электроконвекция, диссоциация воды, экзальтация. Следует отметить, что диссоциация воды на монополярных мембранах является нежелательным процессом, который приводит как к деструкции анионообменных мембран, так и к подавлению электроконвекции и снижению полезного массопереноса ионов соли.

### **1.3 Термическая и электрохимическая стабильность ионообменных материалов**

Снижение интенсивности диссоциации воды на границе анионообменная мембрана/раствор можно добиться несколькими путями: 1 – повышение электрохимической и химической стабильности фиксированных функциональных групп [19] ( $R_4N^+$ ); 2 – изменение свойств поверхности мембран, приводящее к возникновению неоднородностей и развитию электроконвекции [25, 63].

Работы по изучению термической и электрохимической стабильности ионообменных материалов начались достаточно давно [26]. Известно, что в условиях высокоинтенсивного электродиализа, когда плотность электрического



тока в несколько раз превышает предельный, происходит сдвиг рН в щелочную (кислотную) область и происходит локальный разогрев поверхности, рисунок 6.

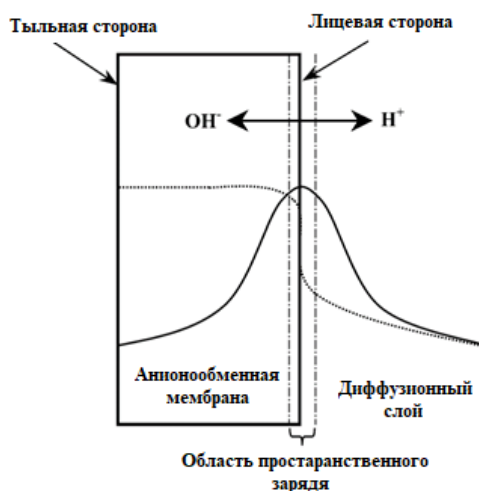


Рисунок 6. Схематическое изображение области, в которой протекает реакция диссоциации воды на границе анионообменная мембрана/раствор, где пунктирной линией обозначен условный уровень рН-раствора, а сплошной – температурный профиль [61]

В таких условиях фиксированные группы сильноосновных анионообменных мембран могут претерпевать значительные изменения. Как правило, четвертичные аммониевые группы могут трансформироваться до третичных аминов, спиртов и/или олефинов [19, 61, 64]. В работе [61] авторам удалось зафиксировать появление третичных аминов методом ИК-спектроскопии, рисунок 7.

Объектом исследования в данной работе выступала сильноосновная гомогенная мембрана АМХ, прошедшая длительные ресурсные испытания в условиях высокоинтенсивного электродиализа. При этом деструкция четвертичных аммониевых групп может протекать и в сильнощелочных растворах [64].

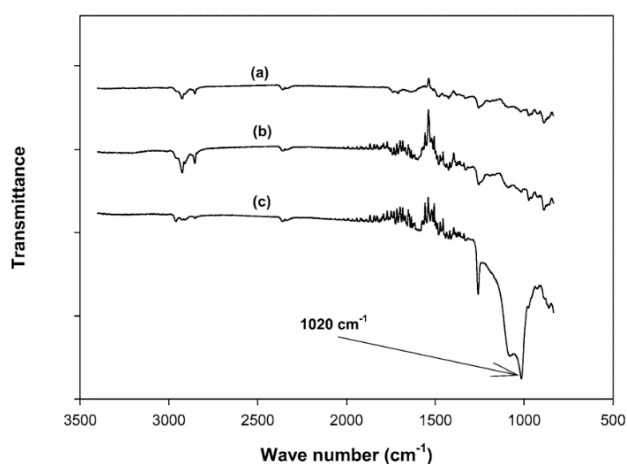


Рисунок 7. ИК-спектры поверхности мембраны АМХ, где: а – исходная мембрана; б – сторона мембраны АМХ, обращенная к камере концентрирования; с – сторона мембраны АМХ, обращенная к камере обессоливания [61]

В качестве ионообменного фрагмента данной мембраны выступают производные бензилтриметиламмония [2], схема деструкции которых представлена на рисунке 8.

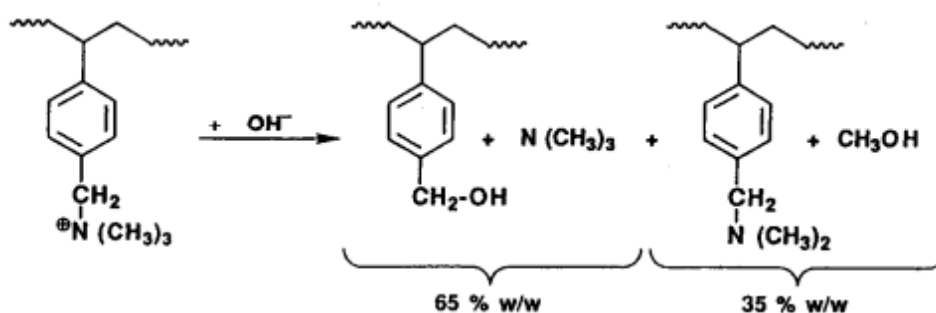


Рисунок 8. Схема деструкции ионообменного фрагмента бензилтриметиламмония в щелочной среде [26]

Основным продуктом деструкции представленных четвертичных аммониевых групп являются производные бензилового спирта и триметиламин, обладающий характерным, неприятным запахом [66].

Продукты и механизм деструкции во многом зависят от химической структуры исходного аммониевого основания и условий протекания реакции [65, 67, 68], рисунок 9 [69].

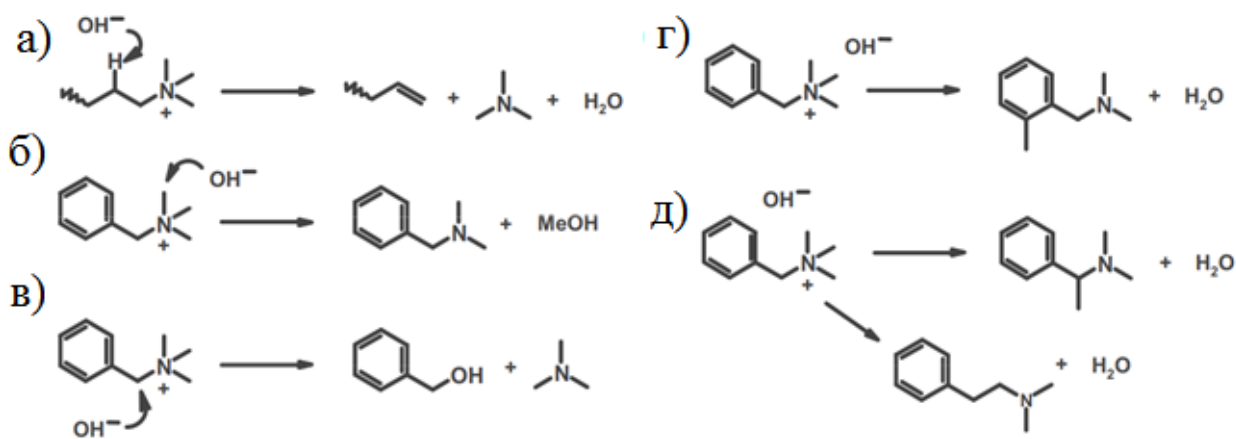


Рисунок 9. Различные механизмы гидролиза четвертичных аммониевых групп [69], где: а – элиминирование по Гофману; б – нуклеофильное замещение по метильной группе; в – нуклеофильное замещение по бензильной группе; г – перегруппировка Соммле-Хаузера; д – перегруппировка Стивенса

Наличие подвижного протона при  $\beta$ -углеродном атоме (рис.9–а) делает возможным протекание элиминирования по Гофману, в результате которого образуется олефин, третичный амин и вода. В случае, когда подвижный протон отсутствует при  $\beta$ -углеродном атоме (рис.9–б-д) реализуются либо механизмы нуклеофильного замещения, либо различные перегруппировки. Бензилтриметиламмониевый фрагмент, представленный на рисунке 9 б-д, является основой функциональных групп различных коммерческих анионообменных мембран (МА-41, АМН, АМХ) [11].

В результате протекания процессов деструкции в качестве основного продукта образуется каталитически активные третичные амины [50], которые дополнительно ускоряют процесс диссоциации воды (рисунок 5), что приводит к снижению полезного массопереноса и сокращению срока эксплуатации анионообменных мембран и электродиализных аппаратов [19].

Следует отметить, что аналогичный процесс (локальный разогрев поверхности и изменение рН-раствора, рисунок б) характерен и для катионообменных мембран. Однако, катионообменные мембраны проявляют более высокую термическую и электрохимическую стабильность, чем анионообменные. Например, мембрана МФ-4СК или Nafion могут работать более 30000 часов в

топливных элементах и при этом сохранять свои транспортные характеристики [5, 70]. В случае же сульфированных ароматических соединений (например, мембрана МК-40 или СМН) реакция десульфирования протекает в гораздо более мягких условиях, чем аналогичная реакция для соединений на перфторированной матрице [21, 71], но в существенно более жестких, чем деструкция анионообменных мембран. На рисунке 10 схема реакции десульфирования сульфированного полистирола.

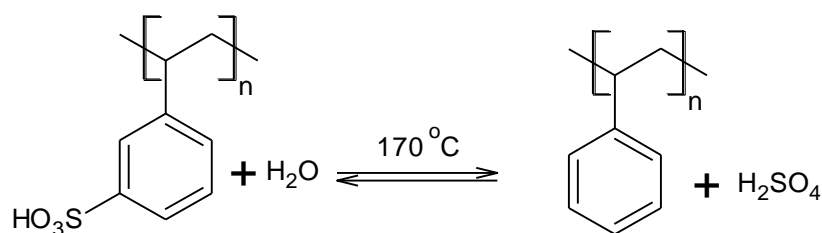


Рисунок 10. Схема десульфирования сульфированного полистирола [21]

Необходимые температурные условия, при которых становится возможным этот процесс, существенно более высокие, чем типичные условия, при которых происходит эксплуатация катионообменных мембран [61].

Для катионообменных мембран на основе фосфорнокислотных и карбоксильных функциональных групп наблюдается еще более высокая термическая и химическая стабильность в сравнении с сульфокислотными мембранами [71]. Поэтому, вопрос стабильности функциональной группы наиболее актуален для анионообменных мембран.

В большинстве случаев, изменением химической структуры анионообменного фрагмента мембраны можно добиться повышения ее электрохимической и термической стабильности в сильнощелочных растворах. На данный момент разработка стабильных анионообменных мембран является актуальной задачей, подробно освещаемой в большом количестве обзоров [72-77].

Для создания стабильных анионообменных мембран реализуют несколько базовых подходов: 1 – использование стабильной инертной матрицы и/или

неионогенного мономера [78-80]; 2 – использование химически стабильных анионообменных фрагментов.

Наиболее часто в качестве инертной матрицы для создания анионообменных мембран используют структурные фрагменты, представленные на рисунке 11.

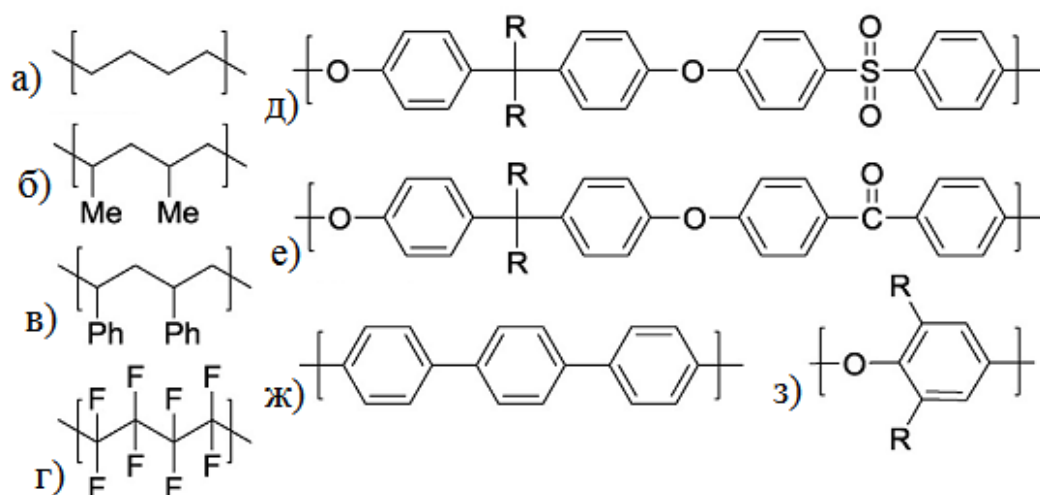


Рисунок 11. Химические структуры наиболее часто используемых полимеров в качестве матрицы для ионообменных полиэлектролитов, где: а – полиэтилен; б – полипропилен; в – полистирол; г – политетрафторэтилен; д – полиарилэфирсульфоны; е – полиэфирэфиркетоны; ж – полифенилены; з – полифениловые эфиры

Наиболее активно щелочному гидролизу подвергаются полиарилсульфоны и поливинилдендифторид (ПВДФ). На рисунке 12 представлены схемы деструкции ПВДФ и полиарилсульфона.

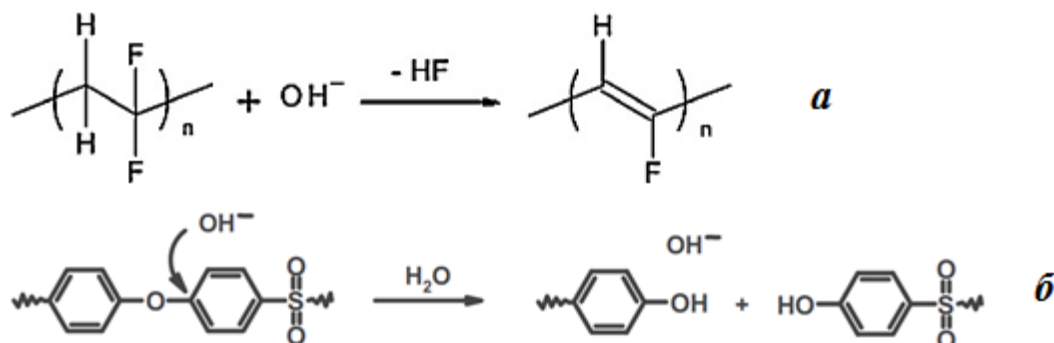


Рисунок 12. Гидролиз полимерной матрицы, где: а – ПВДФ; б – полиарилэфирсульфон.

В некоторых случаях, процесс деструкции инертной полимерной матрицы оказывает положительное влияние на электрохимические характеристики мембран. Образование на поверхности мембран каверн и неоднородностей приводит к развитию поверхности и, как следствие, электроконвекции (рис. 13). В результате чего продолжительная эксплуатация мембран наоборот – улучшает электрохимические характеристики ионообменных мембран [25, 63].

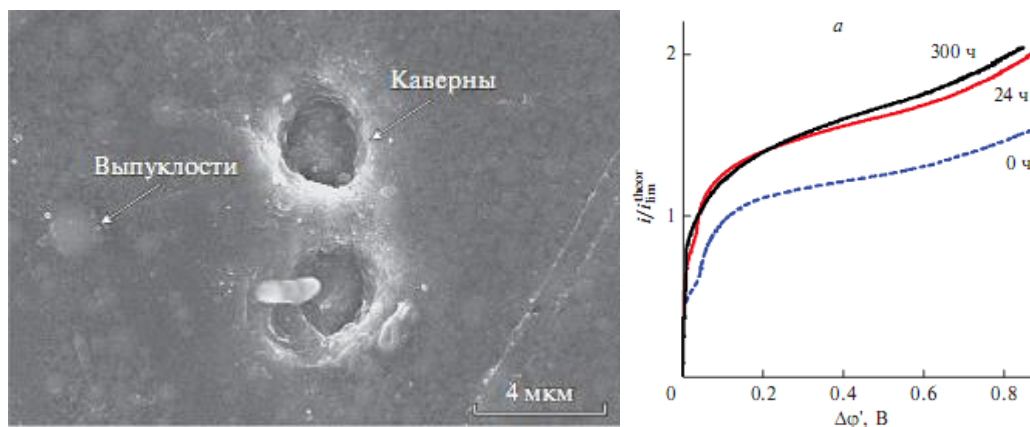


Рисунок 13. Анионообменная мембрана AMX-Sb после ресурсных испытаний в растворе NaCl, где: а – каверны на поверхности мембраны; б – вольтамперные характеристики этой мембраны. Адаптировано из [25]

Из представленных данных следует, что продолжительная эксплуатация мембраны AMX при сверхпределных токовых режимах существенно повышает величину предельного тока на мембране.

Мембраны полученные на основе полиарилсульфона, в результате продолжительных ресурсных испытаний в щелочных топливных элементах, полностью теряют механическую прочность и разрушаются [81]. Данный факт необходимо учитывать при разработке новых анионообменных мембран, предназначенных для функционирования в щелочных топливных элементах и высокоинтенсивного электродиализа.

В качестве стабильных ионообменных групп можно рассматривать структурные фрагменты, представленные на рисунке 14.

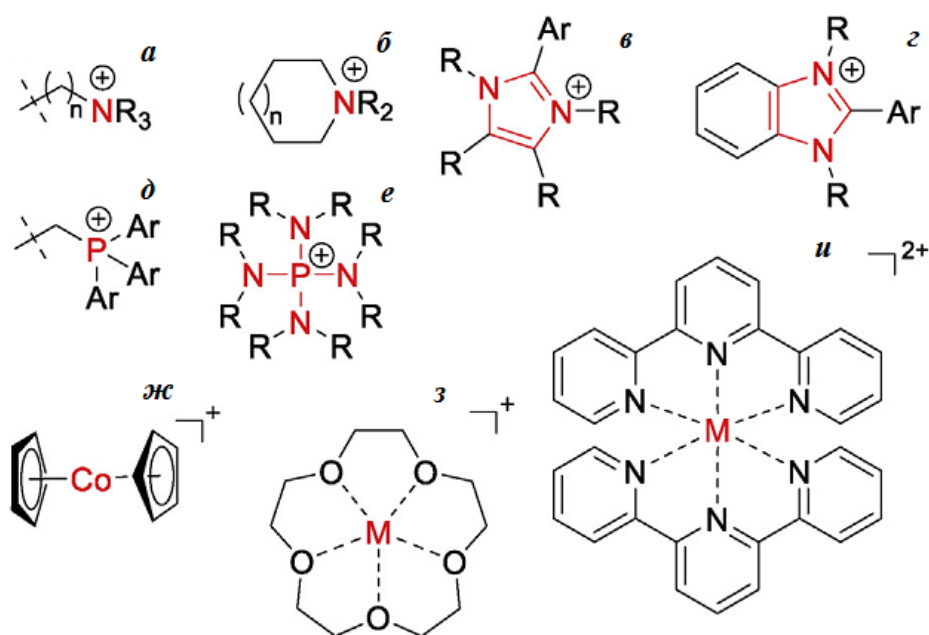


Рисунок 14. Фрагменты ионообменных групп, обладающие высокой химической стабильностью в щелочных средах, где: *a* – четвертичные аммониевые группы с длинными алкильными заместителями; *b* – гетероциклические аммониевые группы; *c* – функциональные группы на основе производных имидазолия; *d* – анионообменные группы на основе производных бензилимидазолия; *e* – арилфосфониевые фрагменты; *e* – тетрааминифосфониевые фрагменты; *ж, з, и* – функциональные группы на основе металлоорганических комплексов

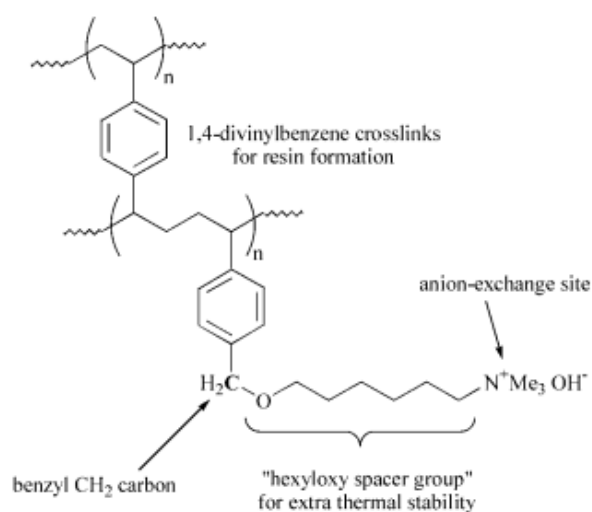


Рисунок 15. Схема стирол-дивинилбензольного сополимера с привитыми четвертичными аммониевыми группами на длинных алифатических цепях

Анионообменные мембраны на основе четвертичных аммониевых групп с длинными алкильными заместителями (рис. 15), обладают более высокой электрохимической стабильностью, чем коммерческие мембраны на основе бензилтриметиламмониевых групп. Представленный полиэлектролит обладает высокой стабильностью в щелочных растворах. Дегградация четвертичных аммониевых групп данного сополимера в щелочном растворе при 100 °С в течение 30 дней, составила не более 2 % от их общего количества. Авторами предлагается использовать данный полиэлектролит для создания анионообменных мембран, предназначенных для эксплуатации в щелочных топливных элементах [74, 81].

Повышение электрохимической стабильности наблюдается при функционализации полипропилена N,N-диметил-1-гексадециламином, в результате чего аминогруппа располагается на длинной боковой цепи, рисунок 16. Полученная таким образом анионообменная мембрана сохраняет до 85% своей электропроводности в 10М растворе NaOH при 80 °С в течение 700 часов [82,83]. Авторы предполагают, что стабильность повышается за счет длинной алкильной цепи, которая препятствует нуклеофильной атаке гидроксид-аниона по катионному центру.

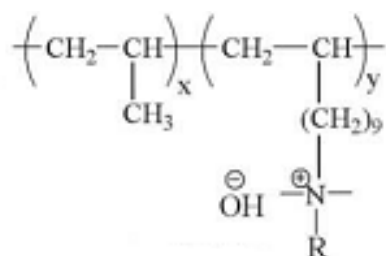


Рисунок 16. Функционализированный N,N-диметил-1-гексадециламином полипропилен

Высокая щелочная стабильность характерна и для анионообменных мембран полученных на основе модифицированного политерфенилена (рис. 17), где в качестве ионообменного фрагмента используются четвертичные аммониевые группы на длинной алкильной цепи (C5) [84].



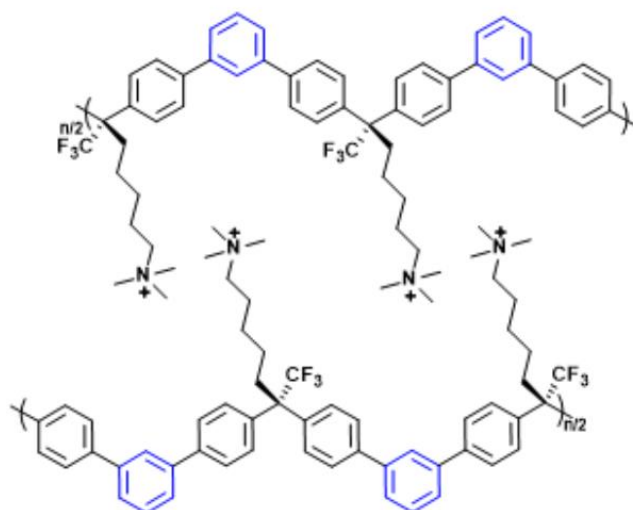


Рисунок 17. Структурное звено модифицированного политерфенилена

Подробное изучение щелочной стабильности анионообменных мембран, полученных на основе полифениленоксида с привитыми боковыми цепями на основе четвертичных аммониевых групп, представлено в работе [85], рисунок 18. Авторами показано, что расположение четвертичных аммониевых групп на достаточном удалении от полимерной матрицы, приводит к существенному разделению ионной фазы и повышению ионной проводимости. Для этих мембран процесс щелочной деструкции характерен в меньшей степени, чем для мембран с четвертичными аммониевыми группами, расположенными на коротких алкильных цепях.

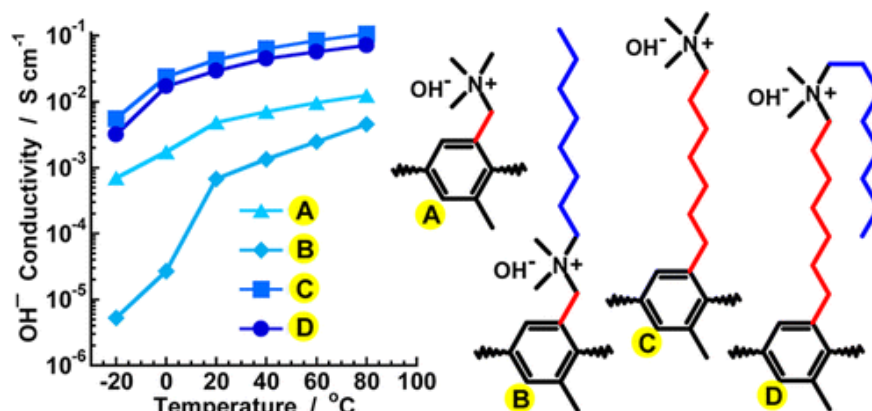


Рисунок 18. Структурные фрагменты и электропроводность анионообменных мембран на основе полифениленоксида [85]

Похожие результаты и закономерности получены во многих работах, например [86-89]. Увеличение длины боковой цепи приводит к увеличению электрохимической и химической стабильности четвертичных аммониевых оснований в сильнощелочных средах и повышению электропроводности мембран в OH<sup>-</sup>–форме.

В работе [75, 90] на основе гетероароматических солей имидазолия был получен и исследован ряд анионообменных мембран. Авторами была установлена корреляция между геометрическим объемом заместителя в положении C2 и электрохимической стабильностью мембраны. Показано, что с увеличением объема заместителя повышается стабильность предлагаемых анионообменных мембран в щелочных растворах. Данный эффект объясняется большими стерическими затруднениями при атаке гидроксид-анионом. На рисунке 19 представлены химические структуры ионообменных фрагментов полученных мембран и направление, в котором увеличивается их электрохимическая и щелочная стабильность. Разработанные мембраны предлагается использовать в щелочных топливных элементах.

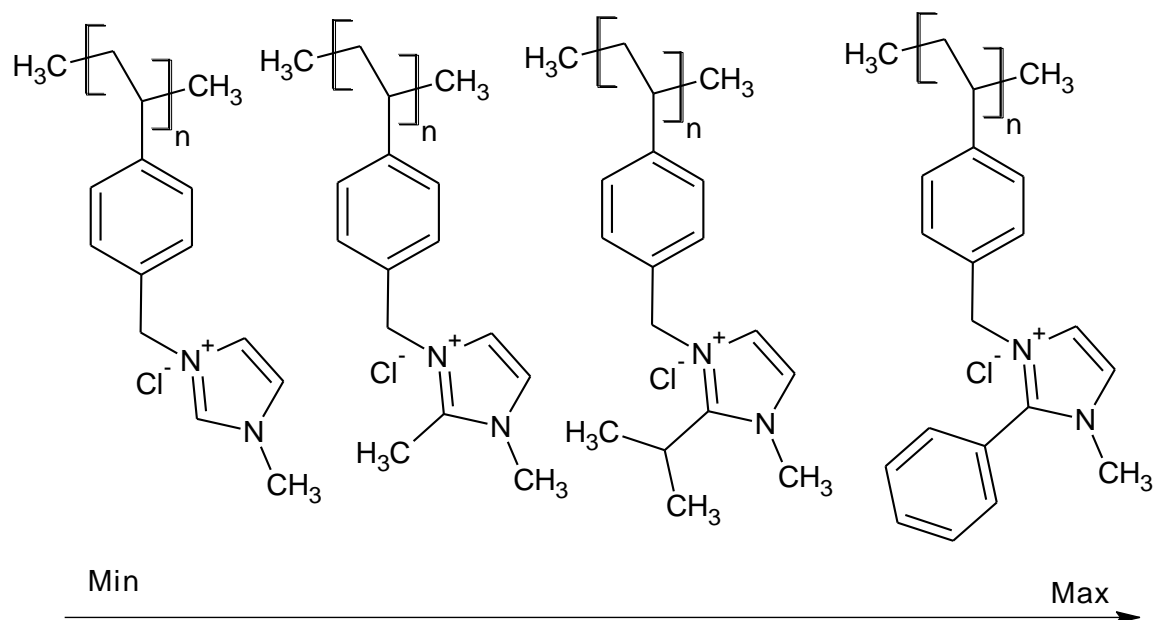


Рисунок 19. Химические структуры анионообменных мембран на основе солей имидазолия с различными заместителями, расположенные в порядке возрастания их электрохимической и термической стабильности

Аналогичные эффекты характерны и для бензилимидазолия и его производных, рисунок 20.

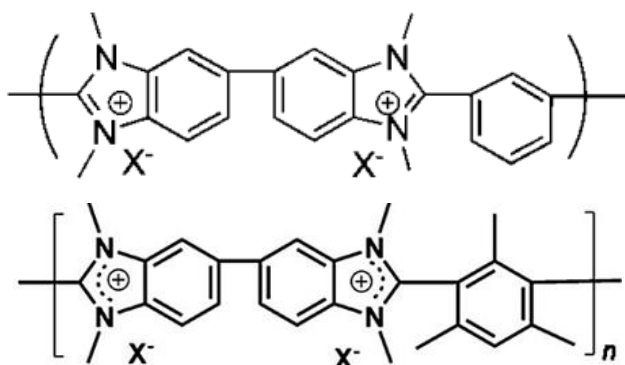


Рисунок 20. Химические структуры анионообменных мембрана на основе производных бензилимидазолия

Использование гуанидиновых фрагментов также позволяет создать более стабильные анионообменные мембраны, чем коммерческие образцы. В работе [91] получены анионообменные мембраны на основе полиариленсульфона с привитыми ионообменными группами пентаметилгуанидина. Данный полиэлектролит не растворим в воде (рисунок 21), но обладает высокой растворимостью в апротонных растворителях, поэтому анионообменная мембрана может быть легко получена методом полива. Предлагаемые в работе мембраны обладают высокой электропроводностью и химической стабильностью в щелочных растворах.

Как предполагают авторы исследования, высокая химическая и электрохимическая стабильность данного полиэлектролита обусловлена делокализацией положительного заряда между тремя атомами азота в гуанидиновом фрагменте. Аналогичные закономерности характерны и для различных производных на основе гуанидиновых фрагментов [92-94].

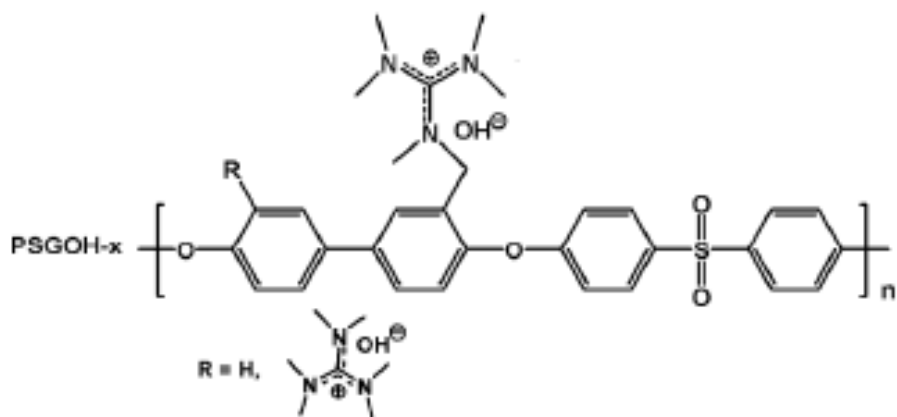


Рисунок 21. Структура стабильной анионообменной мембраны на основе полиариленсульфона и пентаметилгуанидина

Для получения устойчивых анионообменных мембран успешно применяются полиэлектролиты на основе фосфониевых групп [95, 96]. Авторы [96] разработали новую анионообменную мембрану на основе модифицированного полиэтилена с привитыми к нему функциональными группами тетраakis(диалкиламино)фосфония, рисунок 22. Стабильность и механические свойства полученной мембраны сравнивали с аналогичной мембранной аммониевого типа. В результате проведенных исследований установлено, что электрохимическая и термическая стабильность предлагаемой анионообменной мембраны существенно выше, чем у аналогичной мембраны с аммониевыми функциональными группами.

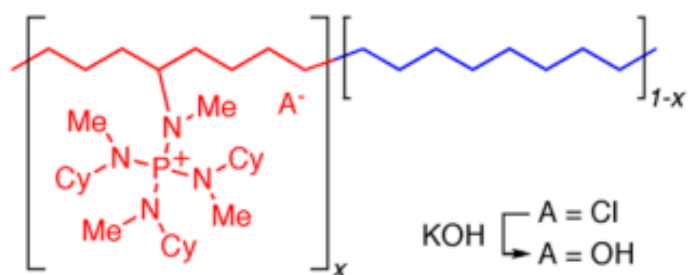


Рисунок 22. Структура анионообменной мембраны, полученной на основе тетраakis(диалкиламино)фосфония

Аналогичные закономерности были получены в следующих работах [97-99]. Наличие объемных заместителей при фосфониевой группе приводит к повышению ее электрохимической и щелочной стабильности.

В качестве альтернативы четвертичным аммониевым и фосфониевым группам, для создания стабильных в щелочных растворах анионообменных мембран используются полиэлектролиты на основе металлокомплексных соединений. Так, в работе [100] в качестве анионообменной мембраны предлагают использовать металлоорганический комплекс бис(терпиридин) рутения (II), привитый к полимерной цепи, рисунок 23.

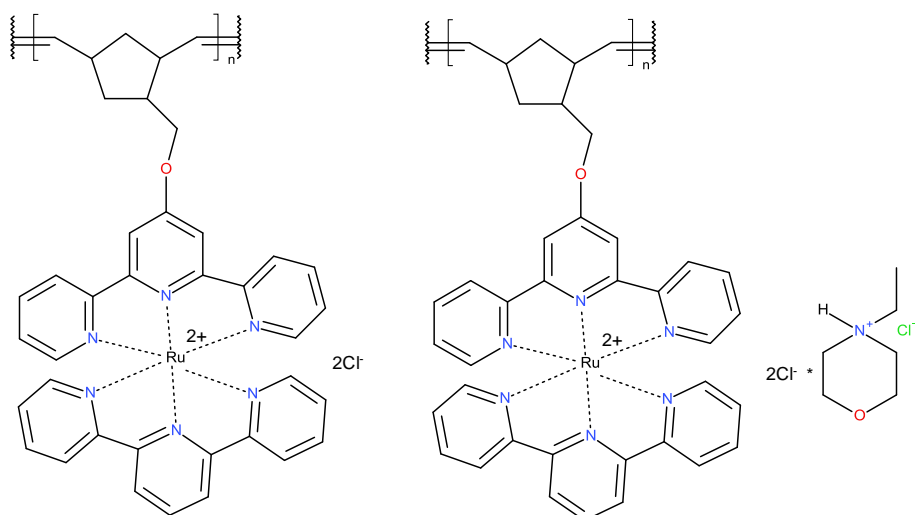


Рисунок 23. Структурные формулы металлоорганических мембран на основе комплексов рутения

Предлагаемые металлокомплексные мембраны обладают высокой электропроводностью, механической прочностью и близки по своим физико-химическим свойствам к коммерческим анионообменным мембранам. При этом, основным преимуществом предлагаемых анионообменных мембран является их высокая стабильность в щелочных растворах и низкая проницаемость по метанолу.

В работе [101] было исследование влияние различной природы катионов металлов на электропроводность получаемых металлокомплексных мембран, рисунок 24. Как следует из представленных данных, катионы  $Ni^{2+}$  придают

мембране более высокую электропроводность, чем катионы  $Ru^{2+}$ , что выгодно с экономической позиции производства данных мембран [102]. При этом, все полученные мембраны обладают высокой стабильностью в щелочных растворах.

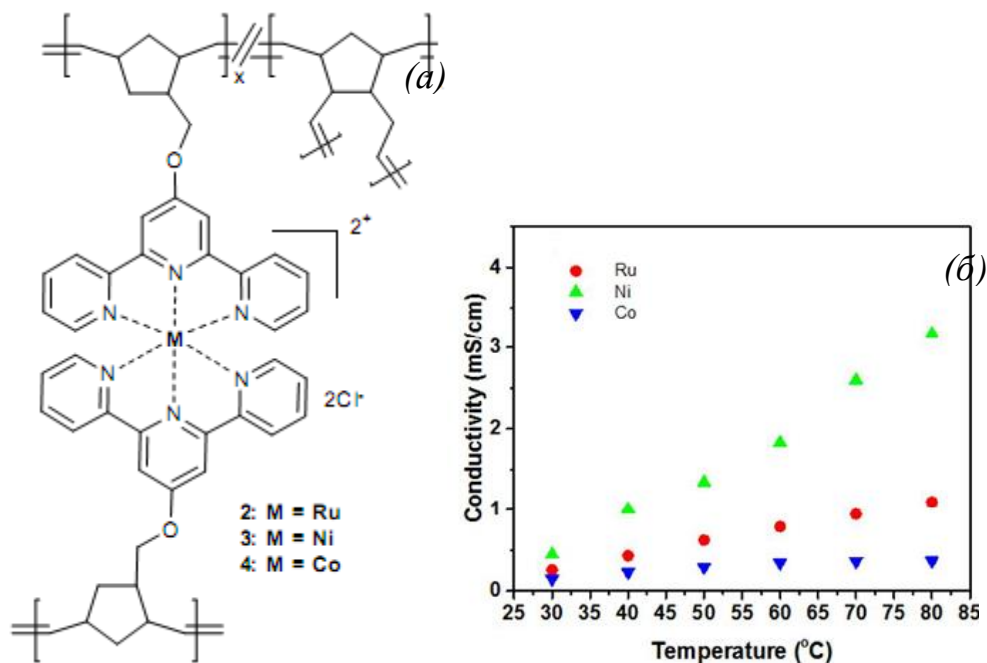


Рисунок 24. Металлокомплексные соединения с различными катионами металлов (а) и электропроводность полученных мембран (б)

Также, для создания стабильных в щелочных растворах анионообменных мембран используются различные металлокатионы – металлоцены. Авторами [103] были предложены способы получения различных мономеров и сополимеров кобальтоцена. На рисунке 25 представлен сополимер производного кобальтоцена с циклооктеном.

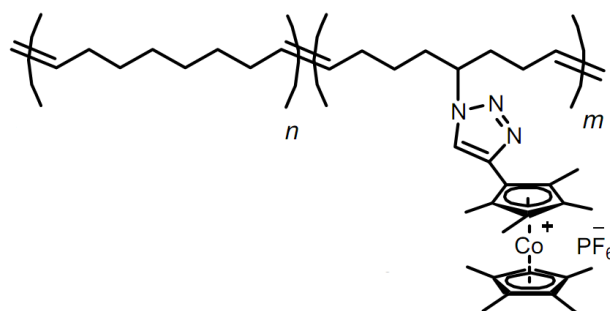


Рисунок 25. Сополимер производного кобальтоцена с циклооктеном

Полученные металлополиэлектролиты на основе кобальтоцена обладают высокой химической стабильностью в щелочных растворах и устойчивы к действию окислителей. Мембраны на основе катионных металлокомплексов предлагается использовать как в щелочных топливных элементах, так и в проточных редокс-батареях [102, 104].

Особое внимание исследователей направлено на разработку стабильных анионообменных мембран на основе гетероциклических и N-спироциклических четвертичных аммониевых групп. Авторами [105, 106] был исследован полиэлектролит в структуре которого содержатся пятичленные гетероциклические фрагменты N,N-диметилпирролидиния, образующиеся в результате полимеризации N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (ДАДМАХ). Данный полиэлектролит продемонстрировал высокую химическую и термическую стабильность в щелочных топливных элементах, в связи с чем многими исследователями были предприняты попытки по созданию различных сополимеров на основе ДАДМАХ. Так, авторами [107] был получен сополимер ДАДМАХ и хлортрифторэтилена, рисунок 26.

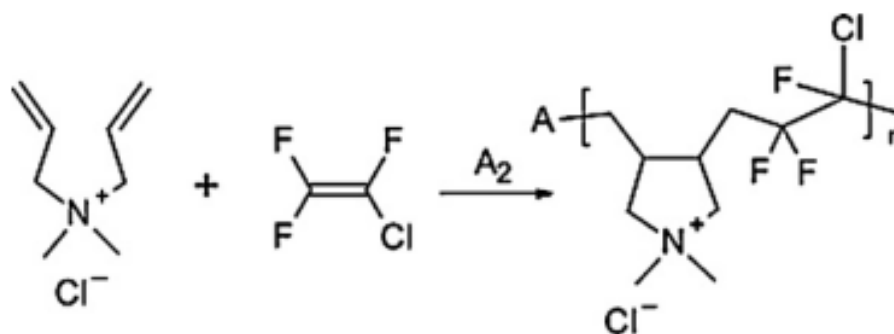


Рисунок 26. Схема сополимеризации ДАДМАХ и хлортрифторэтилен

Полученные сополимеры оказались малоэффективными при их использовании в щелочных топливных элементах, поэтому на основе чистого поли-ДАДМАХ получали растворы путем смешивания полиэлектролита и фторированной соли бистрифторметансульфонимидом лития [107], рисунок 27.

Полученный таким образом полимер очищали от присутствия в нем хлорид-ионов путем кратковременного помещения полученного полимерного продукта в раствор щелочи.

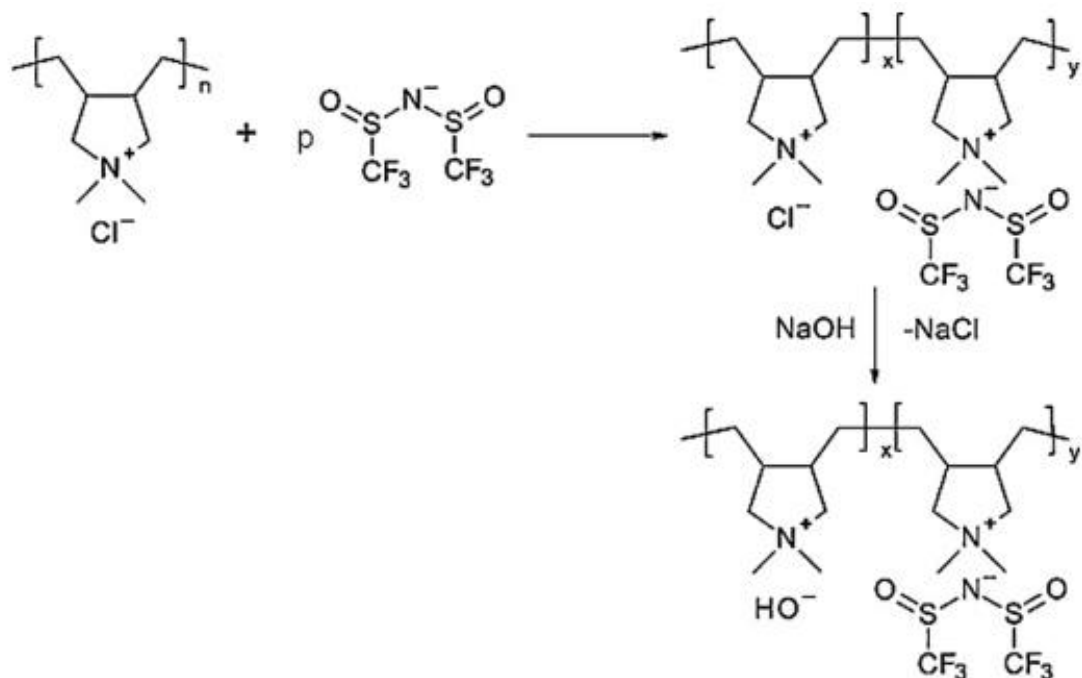


Рисунок 27. Получение анионообменной мембраны через ионный обмен хлорид ионов на бистрифторметансульфонимид [107]

Полученная таким образом анионообменная мембрана оказалась более влагоемкой, а ее электропроводность возросла от  $4 \times 10^{-5}$  до  $6,6 \times 10^{-4}$  См $\times$ см<sup>-1</sup>. Электрохимическая и термическая стабильность предложенной анионообменной мембраны оказалась высокой. Разработанная мембрана подвергалась нагреванию до 50 °С в течение 200 часов в растворе NaOH, при этом с ней не происходили какие-либо изменения.

Более продолжительные ресурсные испытания звена N,N-диметилпирролидиния представлены в работе [108]. Поли-ДАДМАХ не претерпевал каких-либо изменений после 2000 часов нагревания (60 °С) в 2 М NaOD. На рисунке 28 представлены ЯМР 1Н спектры поли-ДАДМАХ до, и после ресурсных испытаний (2000 часов).



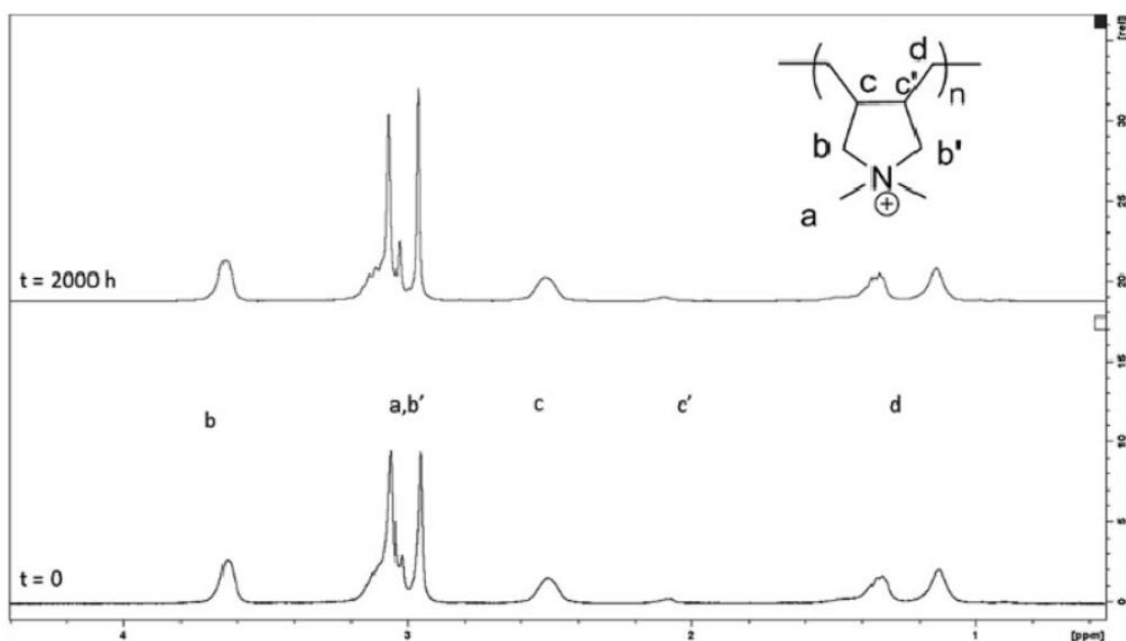


Рисунок 28. ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры поли-ДАДМАХ до и после ресурсных испытаний в 2М растворе NaOD в течение 2000 часов [108]

Таким образом, на основании данных ЯМР-спектроскопии [108], а также непосредственных испытаний поли-ДАДМАХ в щелочных топливных элементах следует [105, 106], что представленный пирролидиновый цикл обладает уникальной электрохимической и щелочной стабильностью.

N-спироциклические функциональные фрагменты также обладают высокой щелочной и электрохимической стабильностью. В работе [22] изучена стабильность аммониевых солей различной структуры в 6М растворе NaOH и при 160 °С, рисунок 29.

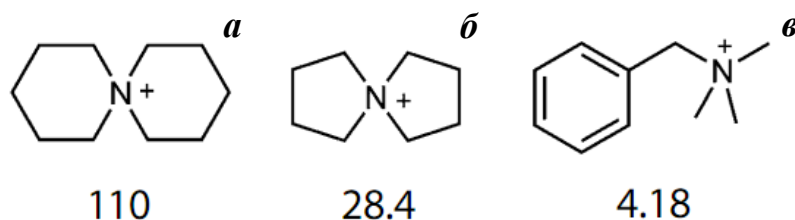


Рисунок 29. Химическая структура и время «жизни» в часах различных аммониевых катионов, где: а – 6–аммоний-спиро[5,5] ундекан; б – 5–аммоний-спиро[4,4]нонан; в – N-бензил-N,N,N-триметиламмоний

Из представленных данных следует, что N-спироциклические катионы более устойчивы (110 ч. и 28,4 ч. соответственно) к различным видам деструкции четвертичных аммониевых групп (рис. 9), чем аналогичные бензилтриметиламмониевые фрагменты (рис. 29 в).

Обобщая полученные данные по химической и электрохимической стабильности анионообменных мембран, можно сделать несколько выводов:

1) При синтезе новых анионообменных материалов, предназначенных для функционирования в условиях высокоинтенсивного электродиализа и/или в сильнощелочной среде, необходимо учитывать возможность разрушения инертной матрицы мембран;

2) В случае, если при разрушении четвертичного аммониевого фрагмента анионообменной мембраны преобладает механизм элиминирования по Гофману, то мембрана будет тем более стабильнее, чем длиннее алифатическая цепь, на окончании которой расположена функциональная аммониевая группа;

3) В случае, если при разрушении четвертичной аммониевой группы преобладает механизм нуклеофильного замещения, то стабильность анионообменных мембраны во многом будет зависеть от наличия объемных заместителей при четвертичном атоме азота и хорошо уходящих групп (нуклеофуги);

4) В случае гетероциклических аммониевых полиэлектролитов стабильность четвертичной аммониевой группы будет зависеть от прочности C–N<sup>+</sup> и/или C–H связей, а также от доступности атакуемого центра.

#### **1.4 Модифицированные анионообменные мембраны**

Для расширения областей применения анионообменных мембран и улучшения их эксплуатационных характеристик целесообразно проводить их модификацию.

Модификацию анионообменных мембран осуществляют для придания им зарядовой селективности [109-113], повышения электропроводности [114, 115],

снижения диффузионной проницаемости [113], повышения величины предельного тока [116] и т.д. Модификация промышленно производимых мембран является более экономически выгодным подходом для придания необходимых электрохимических свойств коммерческим образцам мембран [19].

Все методы модификации можно условно разделить на объемные и поверхностные, при этом объемные и/или поверхностные методы модификации могут быть основаны как на химических взаимодействиях функциональных групп (либо матрицы мембраны) с модифицирующим веществом, так и на физическом взаимодействии мембраны и модифицирующего вещества.

Один из наиболее распространённых способов модификации ионообменных мембран заключается в изменении физических и/или химических свойств их поверхности. Так, авторами [117] было показано, что нанесение на поверхность мембраны полипиррола приводит к повышению эффективности разделения одно- и двухзарядных ионов.

Для повышения интенсивности электроконвекции, при сверхпредельных токовых режимах, катионообменные мембраны подвергают поверхностной модификации. На зачищенную и обезжиренную поверхность мембраны наносят слой гидрофобного полиэлектролита, например МФ-4СК или Nafion с добавкой углеродных нанотрубок [118]. В результате такой модификации наблюдается повышение величины предельного тока и существенное развитие электроконвекции.

Интересный пример придания избирательной селективности описан в работе [119]. Авторы предлагают прививать на поверхность катионообменных мембран радикалы солей полианилина, с их последующей трансформацией до полиаминофенилена. Такая модификация не приводит к существенному изменению обменной емкости и транспортных характеристик модифицированной мембраны, однако, проницаемость мембраны к ионам  $Ni^{2+}$  сильно снижается. На рисунке 30 представлена последовательность модификации поверхности катионообменной мембраны. Похожие подходы по приданию зарядовой селективности для ионообменных мембран описаны в работах [111, 120, 121].

Для повышения зарядовой селективности промышленных катионообменных мембран, авторами работы [122, 123] был предложен способ трансформации поверхностных сульфокислотных функциональных групп в четвертичные аммониевые группы. На рисунке 31 представлена схема модификации катионообменных мембран.

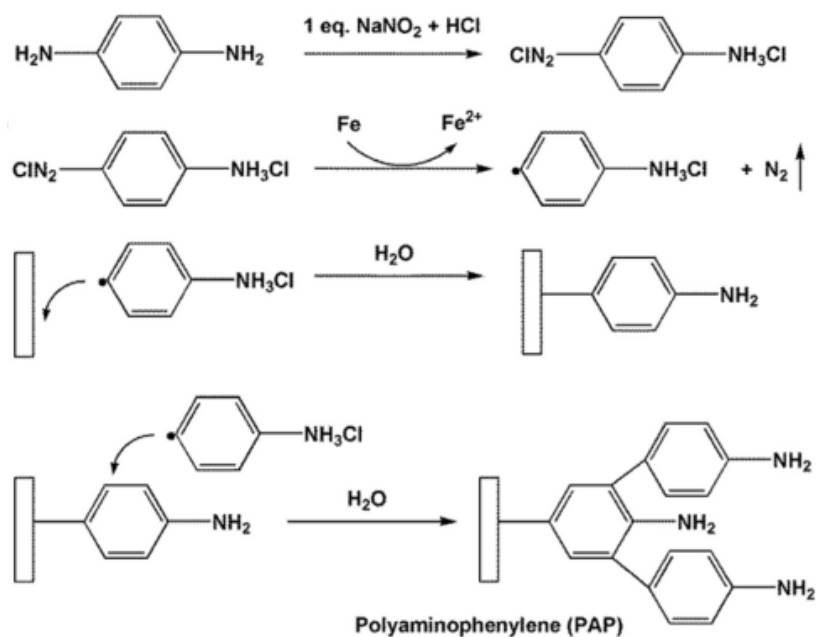


Рисунок 30. Схема поверхностной модификации коммерческой катионообменной мембраны радикалами солей анилина

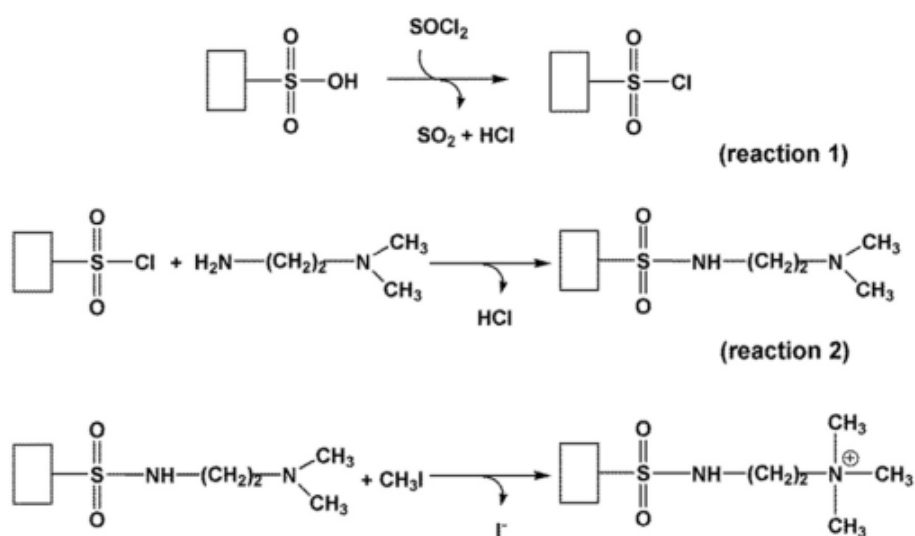


Рисунок 31. Схема модификации промышленно производимых катионообменных мембран с целью придания им зарядовой селективности

В результате такой модификации у катионообменной мембраны увеличилась селективность по отношению к ионам водорода в паре  $H^+/Zn^{2+}$ , а также увеличилась зарядовая селективность к одновалентным ионам в целом.

В работе [124], предложен способ объемной модификации анионообменной мембраны МА-41, основанный на взаимодействии третичных и вторичных аминов с йодистым метилом. В результате такой модификации в объеме мембраны образуются четвертичные аммониевые группы, обладающие низкой каталитической активностью в реакции диссоциации воды (рис.5). Однако, полученная таким образом мембрана обладает низкой стабильностью в условиях высокоинтенсивного электролиза.

Метод модификации анионообменных мембран, с целью повышения их электрохимической стабильности, был предложен в работах Письменской и Заболоцкого [64, 124-126]. В зависимости от условий и продолжительности модификации, можно получать как поверхностно-, так и объемно-модифицированные мембраны. В качестве модификатора используется сополимер N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и акрилонитрила, растворенный в безводном ДМФА. Модификация осуществляется путем погружения предварительно подготовленной анионообменной мембраны в 5–10% раствор сополимера ДАДМАХ и выдерживания в нем от 1 до 24 часов. Полученные таким образом модифицированные анионообменные мембраны обладают повышенным массопереносом ионов соли и низкой каталитической активностью в реакции диссоциации воды.

В дальнейшем были разработаны новые сополимеры на основе звеньев ДАДМАХ предназначенные для придания электрохимической стабильности промышленным анионообменным мембранам [124, 126]. Авторами были предложены два новых полимерных модификатора на основе сополимеров N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и акриловой или малеиновой кислот. Модификацию анионообменных мембран осуществляли из водной среды. Полученные таким образом мембраны обладают повышенным массопереносом ионов соли и низкой каталитической активностью в реакции диссоциации воды.

На рисунке 32 представлены структурные формулы полиэлектролитов на основе звеньев ДАДМАХ, используемых для модификации анионообменных мембран.

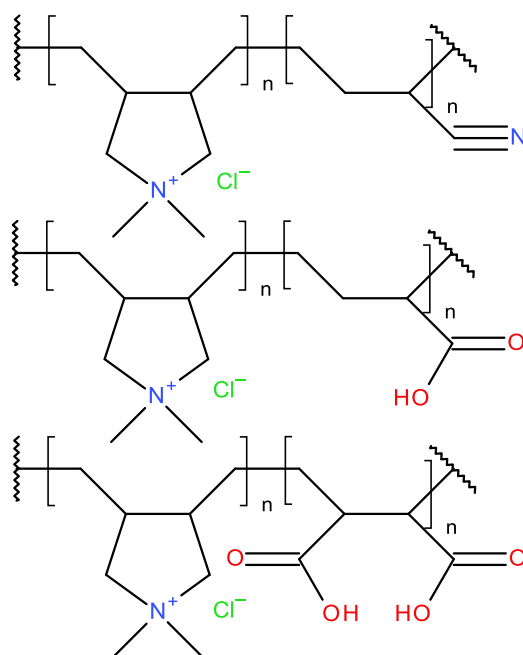


Рисунок 32. Структурные формулы полимерных модификаторов на основе ДАДМАХ для анионообменных мембран, где: 1 – сополимер ДАДМАХ и акрилонитрила; 2 – сополимер ДАДМАХ и акриловой кислоты; 3 – сополимер ДАДМАХ и малеиновой кислоты

В качестве примера объемной модификации ионообменных мембран можно привести работы [128-130], в которых в объем мембран вводили разнообразные органические и неорганические допанты, например, фосфаты и оксиды циркония, гетерополисоединения, полианилин, полиэтилендиокситиофен и др. Положительный эффект от модификации заключался в сохранении протонной проводимости при высоких температурах (более 90 °С), что обусловлено удерживанием дополнительных молекул воды функциональными группами модификаторов.

Введение наночастиц металлов и/или оксидов металлов в объем ионообменных мембран также приводит к существенным изменениям в электрохимических и поверхностных свойствах мембран(композитов) [131-135].

## **1.5 Синтез гетероциклических четвертичных аммониевых полиэлектролитов**

Полимеры, в структуре которых имеются положительно или отрицательно заряженные функциональные группы, называются полиэлектролитами [109,144] [105, 137]. В свою очередь полиэлектролиты могут быть катионными и анионными. Примером катионных полиэлектролитов могут служить высокомолекулярные соединения, в звеньях которых содержатся четвертичные аммониевые группы, например, поли-ДАДМАХ. Анионные полиэлектролиты содержат в своих звеньях отрицательно заряженные функциональные группы [137, 138], например, карбоксильные, фосфорнокислотные, сульфокислотные и т.д. В данной работе в основном рассматриваются катионные полиэлектролиты, способные к обмену анионов.

Синтез четвертичных аммониевых полиэлектролитов может осуществляться несколькими способами: 1 – полимеризацией или сополимеризацией мономеров, содержащих четвертичные аммониевые группы; 2 – ковалентным присоединением четвертичных аммониевых групп к уже имеющейся полимерной основе. В случае реализации первого подхода к синтезу полиэлектролитов, точное количество функциональных групп и молекулярную массу полимеров трудно контролировать, так как на процесс полимеризации (сополимеризации) влияет множество факторов, например, температура, исходные концентрации мономеров, инициатор и т.д. [139, 140]. Второй способ имеет определенные преимущества, так как создание базового полимера (например, сшитого полистирола) связано с меньшими усилиями, что легко позволяет контролировать молекулярный вес и степень дисперсности. Дальнейшая функционализация полимерной основы лучше поддается контролю со стороны химика-синтетика [105].

Полимеризация/сополимеризация аммониевых мономеров может осуществляться в различных средах [141]: органических, водных, в эмульсиях.

Большинство известных катионных полимеров синтезируется в воде, методом свободнорадикальной полимеризации. Преимущество водной среды заключается в очень низком переносе цепи на растворитель и защите растущего полимерного радикала гидратной оболочкой. В некоторых случаях, образование водородных связей между растворителем и мономером может увеличить реакционную способность последнего. На данный момент, практически все коммерческие катионные полиэлектролиты синтезируются в обратных эмульсиях. Этот процесс имеет определенные преимущества, поскольку в водных каплях концентрация мономера очень высока, и полимеризация протекает с большей степенью конверсии, а молекулярная масса получаемого полиэлектролита может достигать нескольких миллионов.

Свободнорадикальная полимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида была первым случаем циклополимеризации неконъюгированного диена, приводящей к растворимому линейному полимеру. Простой синтез исходного мономера и высокая химическая и термическая стабильность получаемого полимера приводят к разностороннему применению этого полиэлектролита как в индивидуальном виде, так и в качестве различных добавок к другим полимерам. В результате полимеризации ДАДМАХ образуются конфигурационные изомеры, представленные на рисунке 33.

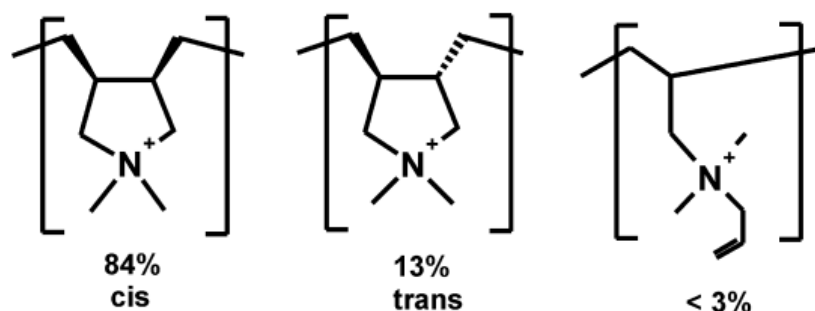


Рисунок 33. Конфигурационные изомеры поли-ДАДМАХ

В некоторых случаях, при полимеризации ДАДМАХ возможно образование трехмерных структур за счёт сшивания концевых двойных связей, которые образуются при высокой концентрации и конверсии мономера. На данный момент



синтезировано большое количество сополимеров ДАДМАХ с мономерами различной природы. Наиболее распространённым сомономером для ДАДМАХ является акриламид. Их совместная полимеризация позволяет варьировать плотность заряда в получаемом водорастворимом полиэлектролите. Данный сополимер находит широкое применение в косметических целях как антистатическое средство для волос [136, 142,143]. Сополимер ДАДМАХ и метилметакрилата применяется в качестве антистатического средства для ковровых покрытий с длительным сроком эксплуатации [144].

В большинстве случаев сополимеры на основе ДАДМАХ используются в качестве флокулянтов и коагулянтов технологических растворов и сточных вод. В горнодобывающей промышленности полимеры и сополимеры на основе ДАДМАХ используются как тампонажные растворы [136, 144]. Как правило, используются водорастворимые сополимеры. В текстильной промышленности данные полимеры и сополимеры используются в качестве фиксаторов цвета изделий, для улучшения распределения пигментов. Как было сказано ранее, сополимеры на основе ДАДМАХ находят применение в щелочных топливных элементах [106].

Замена диметиламина (на стадии синтеза ДАДМАХ) на другие гетероциклические амины приводит к получению полиэлектролитов со спиро-структурой. Так были получены поли-N,N-диаллилморфолиний, поли-N,N-диаллилпирролидиний, поли-N,N-диаллилпиперазиний хлориды и др. На рисунке 34 представлены структурные формулы некоторых спиро-полимеров, полученных путем полимеризации различных N,N-диаллильных и/или N,N,N',N'-тетрааллильных мономеров. Практическая важность данных полимеров заключается в изучении их коагулирующих свойств. Кроме этого, некоторые полимеры, например поли-N,N-диаллилморфолиний, обладают высокой антибактериальной активностью. Изучение дикатионных сополимеров на основе N,N,N',N'-тетрааллилпиперазиния показало, что данный тип полимеров обладает менее выраженными полиэлектролитным свойствами, чем монокатионные аналоги [105, 145-147].

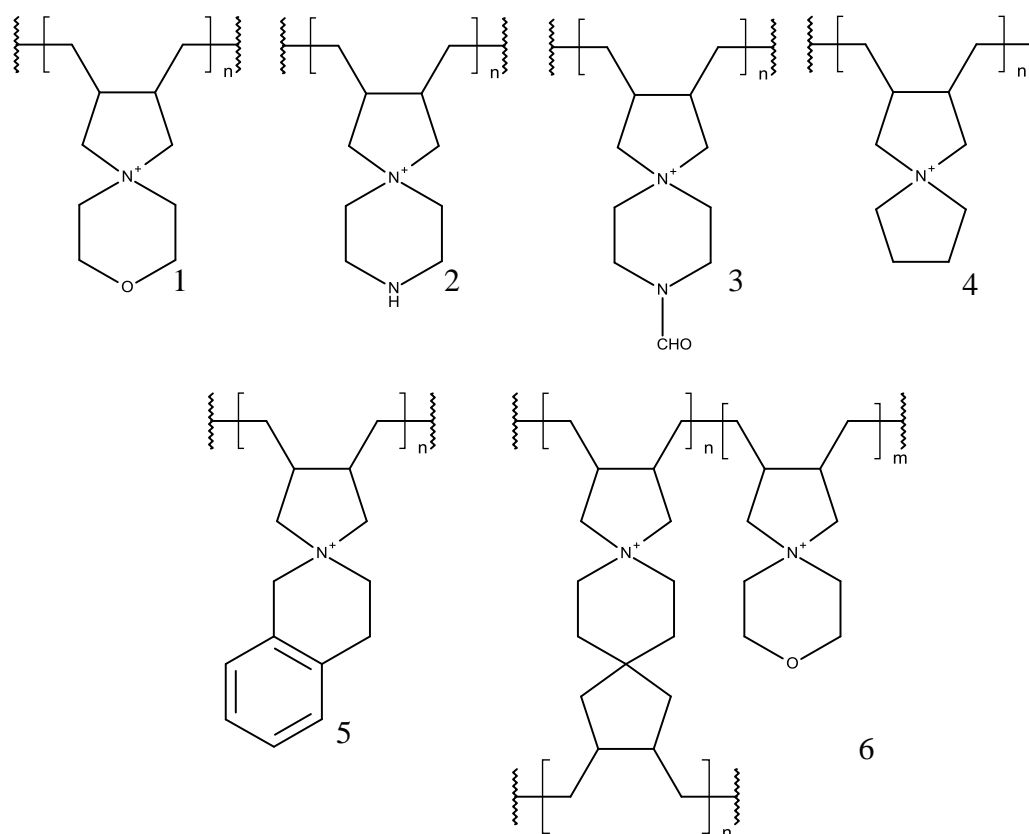


Рисунок 34. Схемы спиро-полимеров и их сополимеров, где: 1 – поли-N,N-диаллилморфолиний; 2 – поли-N,N-диаллилпиперазиний; 3 – поли-N,N-диаллилпиперазинийформаид; 4 – поли-N,N-диаллилпирролидиний; 5 – поли-N,N-диаллилтетраизохинолиний; 6 – сополимер N,N,N',N'-тетрааллилпиперазиния и N,N-диаллилморфолиния

Однако, большинство представленных на рисунке 34 спиро-полимеров не были исследованы в качестве полимерных модификаторов для анионообменных мембран, хотя для некоторых полиэлектролитов установлена высокая химическая стабильность в щелочных растворах [148, 149].

Из обширного спектра спиро-полимеров, представленных на рисунке 34, наибольший интерес для изучения их влияния на свойства анионообменных мембран представляют поли-N,N-диаллилморфолиний и поли-N,N-диаллилпирролидиний хлориды, так как они просты в получении, а четвертичный атом азота окружен объемными заместителями.

Таким образом, из анализа представленных литературных данных следует, что для интенсификации полезного массопереноса при электродиализной обработке разбавленных технологических растворов, целесообразно использовать сверхпределные токовые режимы. Однако, для того чтобы электродиализ в данных условиях был экономически оправдан, необходимо доминирование электроконвективного механизма переноса ионов с одновременным снижением интенсивности диссоциации воды на границе мембрана/раствор. При этом наиболее интенсивная диссоциация воды наблюдается на промышленно производимых анионообменных мембранах, в структуре которых содержится бензилтриметиламмониевый фрагмент и каталитически активные третичные аминогруппы. Указанная функциональная группа обладает низкой электрохимической и термической стабильностью, что становится основным сдерживающим фактором при внедрении высокоинтенсивного электродиализа в производственные схемы предприятий.

Для повышения электрохимической и термической стабильности промышленно производимых анионообменных мембран целесообразно использовать различные полимерные модификаторы на основе кватернизованных атомов азота. Обобщая экспериментальные и теоретические данные о стабильности катионных полимеров, можно сделать вывод о том, что соединения на основе поли-ДАДМАХ являются перспективными полимерными материалами для изготовления стабильных анионообменных мембран, предназначенных для эксплуатации в щелочных топливных элементах. Поэтому, поиск и разработка новых полимерных модификаторов на основе структурного фрагмента ДАДМАХ, а также исследование поли-N,N-диаллилморфолина в качестве полимерных модификаторов для анионообменных мембран является актуальной задачей.

## 2 Объекты и методы исследования

### 2.1 Объекты исследования

В настоящей работе объектами исследования выступали российские коммерческие ионообменные мембраны МА-41 и МК-40, а также разработанные в ходе выполнения работы композитные, бислойные и гомогенные мембраны.

Анионообменная мембрана МА-41 состоит из полиэтилена низкого давления, армирующей капроновой сетки и сильноосновной смолы АВ-17-8, основу которой составляет сополимер стирола и дивинилбензола с привитыми к полимерной матрице четвертичными тетраметиламмониевыми группами [2].

Катионообменная мембрана МК-40 выполнена из полиэтилена низкого давления, армирующей капроновой сетки и катионообменной смолы КУ-2, основу которой составляет сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола [2].

Разработанная нами гомогенная анионообменная мембрана, по химическому составу представляет собой сополимер ДАДМАХ и этилметакрилата с толщиной слоя 100–200 мкм. В качестве ионообменного фрагмента, в данной мембране выступают четвертичные аммониевые группы, находящиеся в структуре пирролидиновых циклов, образующихся в результате полимеризации ДАДМАХ, жестко связанных с полимерной матрицей.

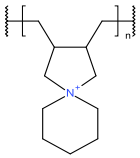
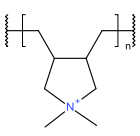
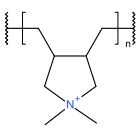
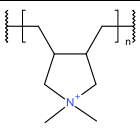
Мембраны МА-41 и МК-40 проходили стандартную процедуру предварительной подготовки [11]. Для этого поверхность ионообменных мембран обрабатывали четыреххлористым углеродом, далее мембраны выдерживались 24 часа в этиловом спирте для удаления органических примесей, после мембраны помещались в насыщенный раствор NaCl, через сутки в раствор с концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup>, еще через сутки в раствор NaCl с концентрацией 30 г/дм<sup>3</sup>. Через сутки мембраны отмывали дистиллированной водой до постоянного значения сопротивления раствора, контактировавшего с мембранами.

Поверхностно модифицированные катионообменные и анионообменные мембраны, а также гомогенная анионообменная мембрана проходили солевую

обработку по стандартной схеме, однако обработка четыреххлористым углеродом и этиловым спиртом не проводилась ввиду растворимости полимерных модификаторов в органических растворителях.

Основные характеристики исследуемых образцов ионообменных мембран представлены в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые характеристики исследуемых ионообменных мембран

Мембрана	Ионогенные группы	ПОЕ, ммоль/Г <sub>наб.м-ны</sub>	Толщина в набухшем состоянии, мкм
МА-41	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ;	0.98	450
МА-41М МА-41М*	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; на поверхности: 	1.06	470
МА-41/МА-1	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; на поверхности: 	1.06	480
МК-40	-SO <sub>3</sub> H	1.82	530
МК-40М-28 - МК-40М-6	-SO <sub>3</sub> H, на поверхности: 	1.82 (без учета емкости модификатора)	530 + толщина слоев
Гомогенная анионообменная мембрана		0,80 (ммоль/Г <sub>сух.м-ны</sub> )	185

Способы получения композитных и бислойных мембран МА-41М, МА-41М\*, МА-41/МА-1 и МК-40/МА-1-28, МК-40/МА-1-18, МК-40/МА-1-12, МК-

40/МА-1-6 и гомогенной анионообменной мембраны подробно описаны в соответствующих разделах 2.5 и 2.6.

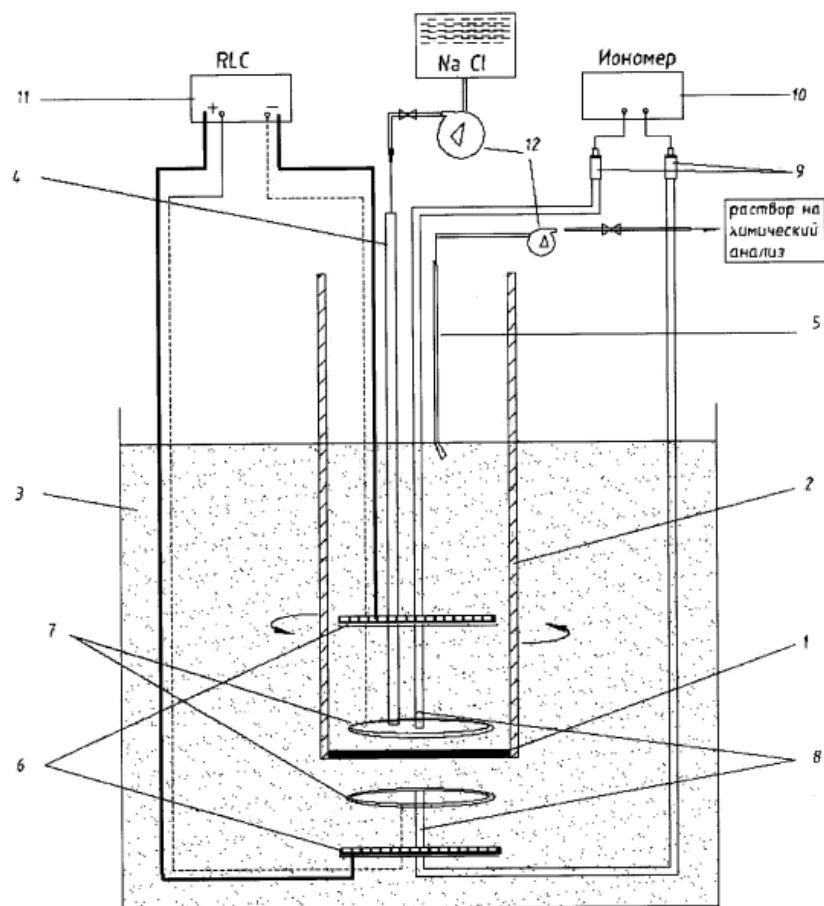
## **2.2 Методы изучения мембран и синтезированных полимерных модификаторов**

### **2.2.1 Метод вольтамперометрии. Определение чисел переноса ионов методом Гитторфа**

Метод вольтамперометрии основан на измерении скачка потенциала на исследуемом образце мембраны в зависимости от плотности электрического тока. Данный метод (в сочетании с аналитическим методом определения чисел переноса ионов Гитторфа) позволяет оценить массообменные характеристики исследуемых мембран, каталитическую активность в реакции диссоциации воды, величину предельного тока и т.д.

Для устранения влияния дополнительных эффектов концентрационной поляризации (термо- и гравитационная конвекция) [36, 38] изучение исследуемых образцов мембран проводили на установке с вращающимся мембранным диском [64, 150]. Особенность данной установки заключается в следующем: 1 – для исследования электрохимических и массообменных характеристик необходима только одна исследуемая мембрана; 2 – вращающийся привод позволяет регулировать количество оборотов исследуемой мембраны, и таким образом появляется возможность контролировать толщину обедненного диффузионного слоя; 3 – горизонтальная ориентация исследуемой ионообменной мембраны позволяет исключить вклад термо- и гравитационной конвекции в общий массоперенос [38].

На рисунке 35 представлена схема установки с вращающимся мембранным диском.



1 – исследуемая ионообменная мембрана; 2 – вращающаяся стеклянная трубка, заполняемая раствором; 3 – емкость с рабочим раствором электролита; 4 и 5 – подающий и отбирающий раствор капилляры; 6 – платиновые кольцевидные поляризующие электроды; 7 – платиновые кольцевидные измерительные электроды; 8 – капилляры Лuggина-Габера соединенные с хлорсеребряными электродами – 9; 11 – измеритель-анализатор переходных характеристик и импеданса; 12 – поворотные краны для подачи и отбора рабочего раствора.

Рисунок 35. Схема установки с вращающимся мембранным диском, для изучения электротранспортных характеристик ионообменных мембран [151]

Электрохимические реакции, протекающие в электромембранной системе при сверхпредельных токовых режимах и потоки ионов рабочего раствора показаны на рисунке 36.

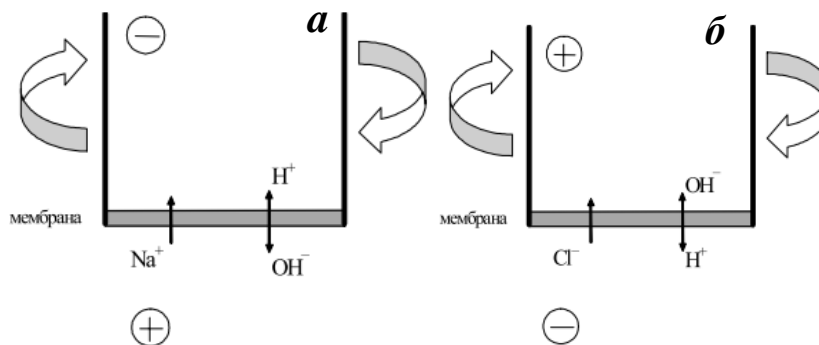


Рисунок 36. Схема потоков в ячейке вращающегося мембранного диска, где: а – катионообменная мембрана; б – анионообменная мембрана.

Полученные на установке вольтамперные кривые ионообменных мембран аппроксимировали следующей функцией:

$$i = a_1 \frac{e^{a_2 \Delta \varphi} - 1}{e^{a_2 \Delta \varphi} + 1} + a_3 (e^{a_2 \Delta \varphi} - 1) \quad (5)$$

где  $a_1 - a_4$  – подбираемые коэффициенты. Первое слагаемое уравнения 5 учитывает диффузию ионов в двойном электрическом слое, в отсутствие каких-либо сопряженных эффектов концентрационной поляризации при условии, что омическим сопротивлением ионообменной мембраны можно пренебречь по сравнению с общим сопротивлением системы. Второе слагаемое является эмпирической поправкой и отражает вклад различных эффектов концентрационной поляризации [152].

Величину предельного тока находили по точке пересечения двух касательных, проведенных к «омическому» участку ВАХ и плато предельного тока.

Числа переноса ионов  $\text{Cl}^-$  и продуктов диссоциации воды  $\text{OH}^-$  определяли аналитическим методом Гитторфа. Концентрацию анионов и катионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) определяли на ионном хроматографе «Аквилон» фирмы «Стайер» с использованием анионообменной и катионообменной колонок соответственно. Концентрацию гидроксид-анионов определяли методом кислотно-основного титрования. Расчет чисел переноса осуществляли по уравнению 6.



$$T_j = \frac{(c_j - c_j^0)VF}{I} \quad (6)$$

где  $c_j$  – концентрация электролита на выходе из камеры концентрирования, моль/л;  $c_j^0$  – концентрация исходного раствора моль/л;  $V$ – объемная скорость раствора, л/с;  $F$ – постоянная Фарадея ( $F=96485$ ), Кл/моль;  $I$ – ток, А.

### 2.2.2 Метод электрохимической импедансной спектроскопии

Спектры электрохимического импеданса исследуемых образцов мембран регистрировали при помощи электрохимического комплекса Autolab 100 с приставкой FRA 32. Схема ячейки, на которой проводили исследования, представлена на рисунке 37.

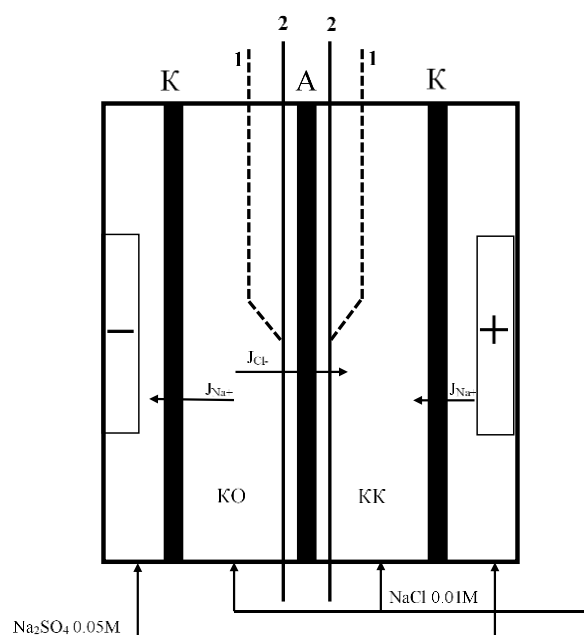


Рисунок 37. Принципиальная схема ячейки, предназначенной для регистрации частотных спектров электрохимического импеданса исследуемых образцов мембран, где: 1 – капилляры Лунгина-Габбера; 2 – платиновые электроды

Запись частотных спектров электрохимического импеданса проводили при постоянной скорости протока раствора в рабочих и электродных камерах и после предварительного изучения ЭМС методом вольтамперометрии. На поляризующие электроды подавали постоянный ток и переменноточковой тест сигнал. Измерения импеданса осуществляли платиновыми электродами, покрытыми слоем мелкодисперсной платины. Диапазон частот, при которых производилась запись спектров электрохимического импеданса монополярных мембран, составлял от 1 МГц до 0,003 Гц (для бислойных мембран диапазон частот составлял от 1 МГц до 1 Гц), амплитуда переменного тока составляла 200 мкА. Исследуемую ЭМС изучали при разных значениях постоянного поляризующего тока, которые соответствовали допредельному, предельному и сверхпредельному состоянию.

Время, необходимое для достижения квазиравновесного состояния ЭМС при заданном значении плотности поляризующего тока, варьировалось от 1200 до 3600 секунд. При низких значениях плотности электрического тока время необходимое для достижения равновесия было максимальным. Импеданс системы определяли по разности значений комплексных сопротивлений системы, измеренных с исследуемой мембраной и без нее [153].

$$Z = Z_{mb+cap+sol} - Z_{cap+sol} = Z_{mb} - (R_{sol}^0 - R_{Csol}) \quad (7)$$

где  $R_{sol}^0$  и  $R_{sol}$  – омическое сопротивление раствора, расположенного между измерительными платиновыми электродами.

### 2.2.3 Исследование гидрофобности поверхности мембран

Гидрофобность поверхности мембран оценивали по значениям их контактных углов смачивания. Контактные углы смачивания определяли методом покоящейся капли [164]. Особенность данного метода заключается в том, что угол смачивания определяется для образца, находящегося в состоянии близком к

термодинамическому равновесию. Подробное описание методики представлено в работе [154], схема установки представлена на рисунке 38.

Подготовленную и уравновешенную с рабочим раствором (0,01 NaCl) мембрану помещали в стеклянный бокс на ровную подложку, пропитанную рабочим раствором NaCl. Поверхность мембраны протирали фильтровальной бумагой и наносили рабочий раствор объемом 0,7 мкл. Форму капли регистрировали цифровой видеокамерой. Контактный угол смачивания определяли после 20 секунд с момента нанесения капли, а графическое изображение обрабатывали в компьютерной программе ImageJ. Контактный угол смачивания находили методом касательных, проведенных к основанию капли и ее краю. Все капли, которые учитывались при обработке данных, были симметричны. Относительная ошибка при определении контактных углов смачивания составляла  $\pm 3^\circ$ .

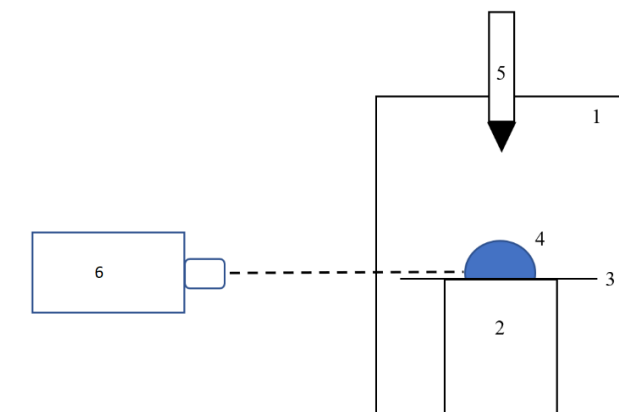


Рисунок 38. Схема установки для определения контактного угла смачивания ионообменной мембраны: где 1 – стеклянный бокс, 2 – подложка, пропитанная рабочим раствором, 3 – исследуемая ионообменная мембрана, 4 – капля, 5 – игла для подачи рабочего раствора, 6 - видеокамера для регистрации контактного угла смачивания

#### 2.2.4 Визуализация морфологии поверхности мембран

Морфологию поверхности исследуемых образцов мембран определяли методом сканирующей атомной-силовой микроскопии. Суть данного метода

заключается в исследовании физического взаимодействия между поверхностью образца и зонда микроскопа, закрепленного на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Традиционно, под силами, которые взаимодействуют между кантилевером и исследуемым образцом, подразумевают Ван-дер-Ваальсовы силы. Однако во взаимодействии также могут участвовать и силы адгезии, магнитные и электростатические [155].

При движении зонда по поверхности образца происходит отклонение кантилевера от его исходного состояния, что приводит к изменению положения отраженного луча от начальной точки, которое регистрируется детектором. После математической обработки на экран выводится карта с разбросом высот на поверхности образца.

Регистрация профилограмм исследуемых мембран осуществлялась на сканирующем зондовом микроскопе Jeol SPM 5400, площадь сканирования составляла 20×20 мкм. Обработка полученных данных осуществлялась в стандартном программном обеспечении, поставляемом совместно со сканирующим зондовым микроскопом.

### **2.2.5 Регистрация ИК- и ЯМР-спектров синтезированных модификаторов и разработанных мембран**

Химическая структура синтезированных мономеров, исходных и модифицированных мембран определялась методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Vertex-70 фирмы Bruker, с использованием стандартной приставки МНПВО.

Регистрацию ЯМР спектров полученных мономеров и полимеров осуществляли на импульсном ЯМР спектрометре JNM-ECA 400 (Jeol) с рабочей частотой 400 МГц на ядрах  $^1\text{H}$  и 100.5 МГц на ядрах  $^{13}\text{C}$ . В качестве растворителей использовали  $\text{D}_2\text{O}$  и ацетон- $d_6$ .

### 3 Разработка и исследование анионообменной мембраны модифицированной поли-N,N-диаллилморфолинием бромидом

#### 3.1 Синтез поли-N,N-диаллилморфолиния бромид

Одной из первых работ, подробно описывающих синтез поли-N,N-диаллилморфолиния бромид, была работа [145]. Схема получения бромид поли-N,N-диаллилморфолиния бромид представлена на рисунке 39.

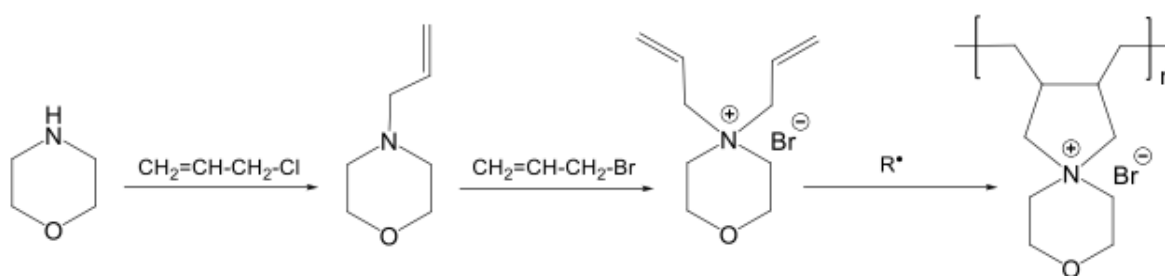


Рисунок 39. Общая схема получения бромид поли-N,N-диалилиморфолиния бромид

Для синтеза данного полимерного модификатора использовались следующие реактивы:

- морфолин марки «Ч», перегнанный и высушенный над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- хлористый и бромистый аллил марки «Ч», перегнанный и высушенный над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- гидроксид натрия марки «ХЧ»;
- диэтиловый эфир марки «ХЧ»;
- персульфат аммония марки «ХЧ»;
- перекись бензоила «имп»;
- бутанол-1 марки «Ч», перегоняли и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- деионизованная вода;
- аргон «ОСЧ».

Перед непосредственной полимеризацией бромида N,N-диаллилморфолина синтезировали N-аллилморфолин, очищали и доказывали его структуру, после синтезировали N,N-диаллилное производное и также доказывали структуру.

N-аллилморфолин получали следующим образом: в круглодонной колбе объемом 250 мл смешивали 57,5 мл морфолина с 54 мл хлористого аллила, затем, при интенсивном перемешивании, добавляли 26,5 г гидроксида натрия. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании 24 ч, после чего полученный N-аллилморфолин выделяли при помощи перегонки (147-151°C).

N,N-диаллилморфолиний бромид синтезировали следующим образом: в круглодонной колбе объемом 250 мл смешивали 45 мл полученного N-аллилморфолина с 28,5 мл бромистого аллила, реакцию смесь выдерживали при температуре 20 °C 24 ч, после чего отфильтровывали выпавшие кристаллы и промывали их диэтиловым эфиром. Выход по N-аллилморфолину составил 95%.

Полимеризацию полученного мономера осуществляли в различных условиях, варьируя природу растворителя и инициатора. Обязательным условием при полимеризации N,N-диаллилльных мономеров являлась инертная атмосфера без примесей кислорода.

Полимеризацию N,N-диаллилморфолиний бромида осуществляли следующим образом: в трехгорлой круглодонной колбе навеску мономера (N,N-диаллилморфолиний бромида), растворяли в деионизованной воде или н-бутаноле. Концентрацию мономера изменяли от 30 до 60% для воды, и от 15 до 35 % для бутанола (обусловлено более низкой растворимостью мономера в бутаноле). Использование высоких концентраций мономера необходимо для повышения выхода продукта полимеризации [145]. Мольное соотношение инициатора (персульфат калия или перекись бензоила) и мономера составляло 1:1000.

Полимеризацию проводили при 70 °C для водных растворов, и при 85°C – для бутанольных. Разная температура полимеризации обусловлена различной температурой разложения инициаторов [156]. После достижения необходимой температуры реакционной смеси систему оставляли на 5 часов в атмосфере инертного газа. По окончании синтеза полученный полимер осаждали из

реакционной смеси в ацетон, затем отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром, сушили под вакуумом и определяли выход конечного продукта, таблица 2.

Таблица 2 – Влияние условий полимеризации на выход поли-N,N-диаллилморфолиний бромид

Концентрация мономера, %	Растворитель	Инициатор	Температура, °С	Выход полимера, %
поли-N,N-диаллилморфолиний бромид				
35	Вода	$K_2S_2O_8$	70	48
70	Вода	$K_2S_2O_8$	70	79
20	Бутанол-1	Перекись бензоила	85	53
45	Бутанол-1	Перекись бензоила	85	88

Из анализа представленных данных следует, что наиболее высокий выход целевого продукта – поли-N,N-диаллилморфолиния, наблюдается при использовании в качестве растворителя бутанола-1 и перекиси бензоила в качестве инициатора. Использование воды в качестве среды для полимеризации более целесообразно с экономической точки зрения и в случае, если необходимо получить более высокую молекулярную массу полимера [145].

Растворы модификатора на основе бромид поли-N,N-диаллилморфолиния готовили следующим образом: навеску очищенного полимера растворяли в воде (в случае если модификация осуществлялась в водной среде) или в безводной смеси N-метилпирролидона и муравьиной кислоты в объемном соотношении 1:1 (в случае если модификация осуществлялась в органической среде) в таком количестве, чтобы конечная концентрация полимера составляла 10%. Полученные растворы модификаторов хранили в темном месте не более 1 месяца.

### 3.2 Исследование поли-N,N-диаллилморфолина методами ИК- и ЯМР-спектроскопии

Доказательство структуры полученных полиэлектролитов осуществляли методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

На рисунке 40 представлены ИК-спектры N,N-диаллилморфолина и продукта его полимеризации.

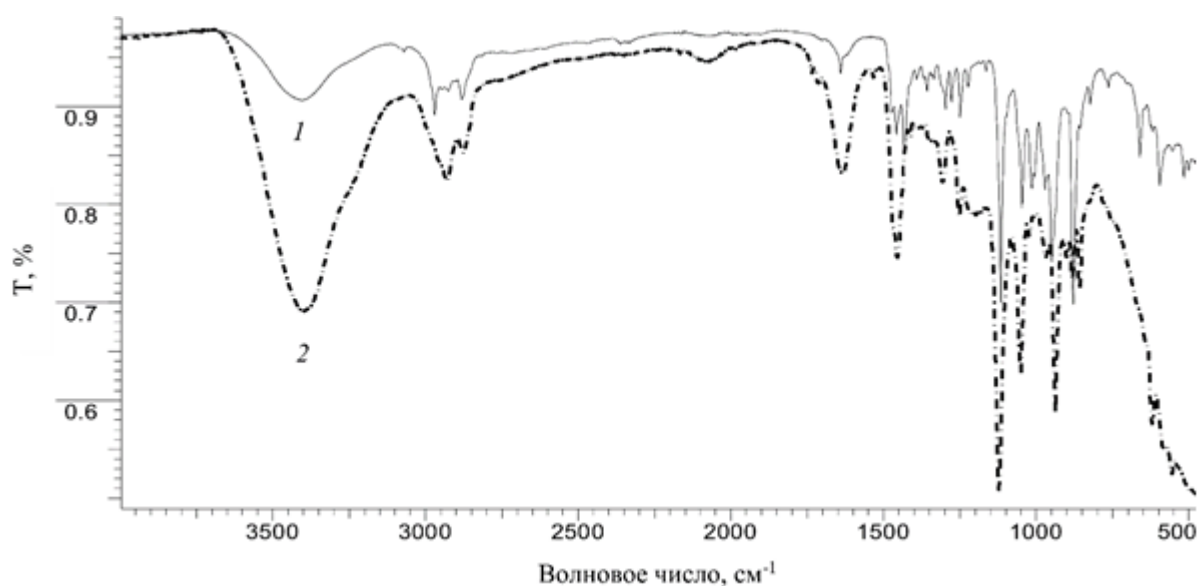


Рисунок 40. ИК- спектры диаллилморфолиний бромида (1) и продукта его полимеризации (2)

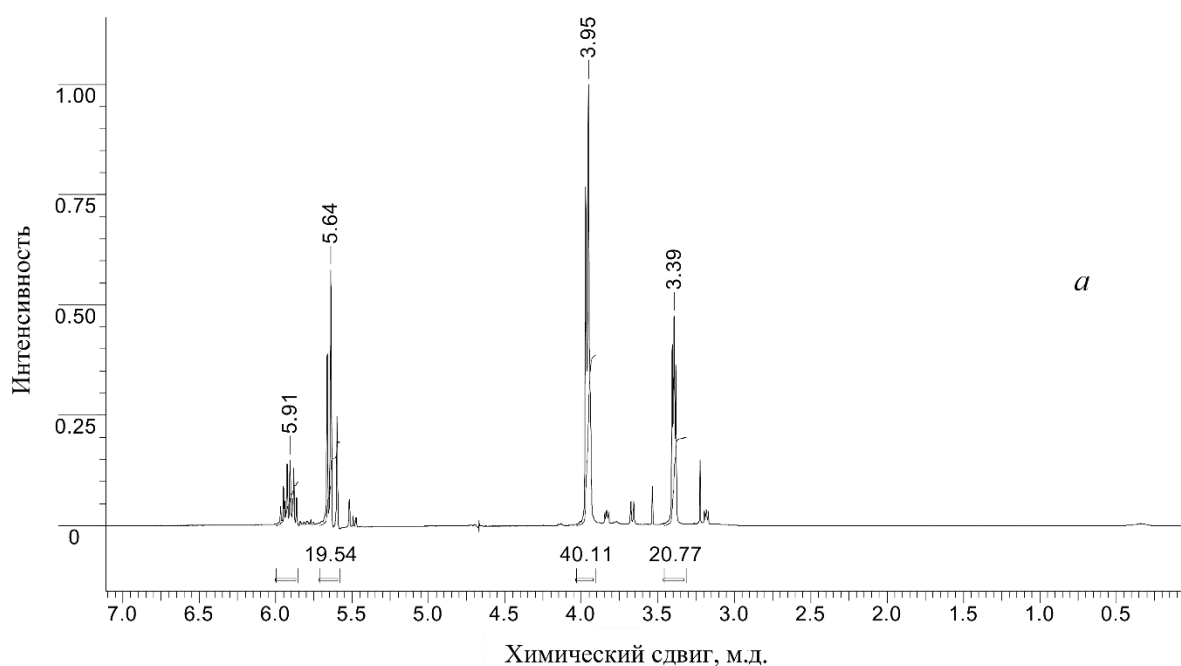
Как известно, в ИК-спектрах органических соединений, содержащих в своей структуре кватернизированные атомы азота, отсутствуют характеристические полосы поглощения валентных и деформационных колебаний связи  $C-N^+$ , поэтому наличие ионообменного фрагмента методом ИК-спектроскопии доказать затруднительно.

О протекании реакции полимеризации можно судить по существенному изменению интенсивности валентных колебаний кратных связей в продукте реакции. В спектре N,N-диаллилморфолина присутствует характерная, слабоинтенсивная полоса в области  $1640-1635\text{ см}^{-1}$  которая соответствует валентным колебаниям двойных связей  $C=C$  аллильных групп, которая после



полимеризации мономера трансформируется в широкую и интенсивную полосу, отвечающую за валентные колебания углеродных атомов пирролидиновых циклов. При этом, в ИК-спектре полимеров значительно снижается интенсивность поглощения в области  $950\text{ см}^{-1}$ , которое соответствует деформационным колебаниям связей С-Н при  $sp^2$ -гибридном атоме углерода. Остальные полосы в ИК-спектрах мономеров и их полимеров соответствуют валентным колебаниям ОН-связей воды ( $3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ ), валентным симметричным и асимметричным колебаниям связей С-Н при  $sp^3$  и  $sp^2$  гибридованных атомах углерода ( $2950\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ ), а также валентным колебаниям фрагмента С-О-С в области  $1150\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ .

Для более полного описания структуры полученного полиэлектролита и доказательства протекания реакции полимеризации были записаны ЯМР  $^1\text{H}$  спектры мономера и соответствующего полимера. На рисунке 41 представлены ЯМР  $^1\text{H}$  спектры N,N-диаллилморфолиний бромида и продукта его полимеризации – поли-N,N-диаллилморфолиний бромида.



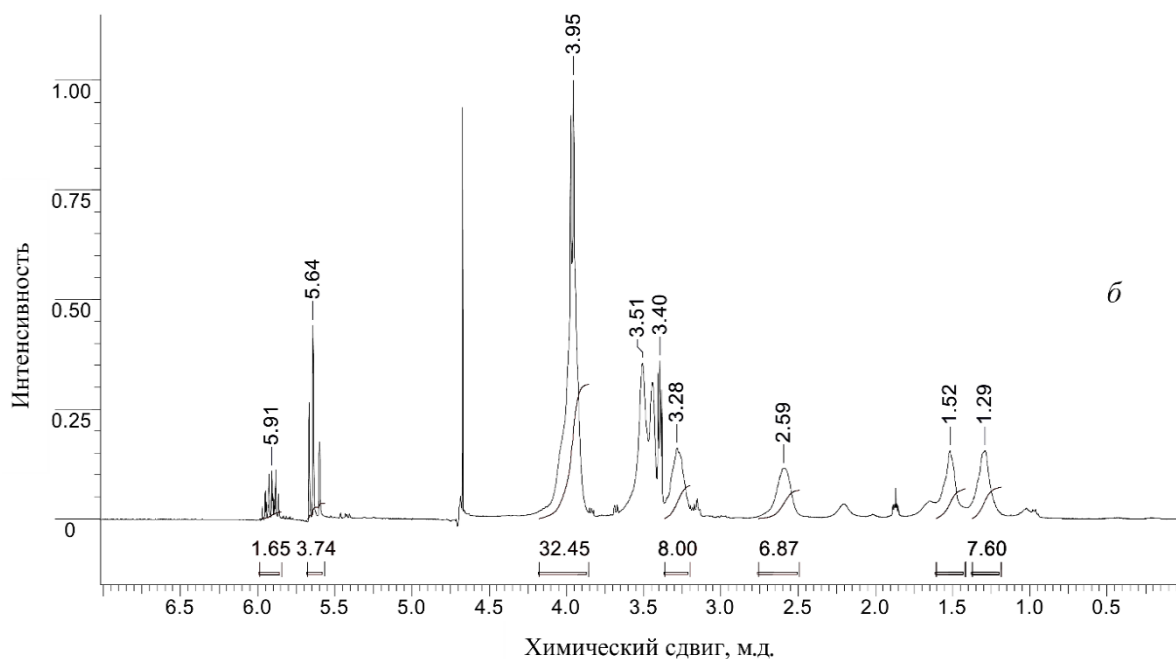


Рисунок 41. ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры  $\text{N,N}$ -диаллилморфолиний бромида (а) и поли- $\text{N,N}$ -диаллилморфолиний бромида (б)

В ЯМР спектре полученного продукта появляется ряд характеристических сигналов, обусловленных полимеризацией  $\text{N,N}$ -диаллилморфолиний бромида: 1,29 и 1,52 м.д. (метиленовые группы  $-\text{CH}_2-$ , связывающие гетероциклические фрагменты), 2,59, 3,28 и 3,51 м.д. (протоны образующегося пирролидинового цикла). Как можно заметить, сигналы протонов при  $\text{sp}^2$ -гибридизованных атомах углерода в области 5,91 и 5,64 м.д. в спектре полимера сохраняются, но обладают существенно более низкой относительной интенсивностью по сравнению с аналогичными сигналами в спектре исходного  $\text{N,N}$ -диаллилморфолиний бромида, что свидетельствует о существенно меньшем количестве двойных связей в полученном полиэлектролите.

Наличие двойных связей в структуре полиэлектролита, по всей видимости, связано с тем, что в процессе радикальной полимеризации определенная часть мономера вступает в эту реакцию только по одной из двух аллильных групп, без образования пирролидинового цикла.

### 3.3 Модификация анионообменной мембраны МА-41 поли-N,N-диаллилморфолинием

Для придания низкой каталитической активности в реакции диссоциации воды, мембрану МА-41 модифицировали поли-N,N-диаллилморфолинием бромидом по видоизменной методике, представленной в работе [125]. Модификацию мембраны осуществляли как из водной, так и из органической среды. В качестве органической среды была выбрана смесь безводной муравьиной кислоты и N-метилпирролидона в объемном соотношении 1:1. Массовая доля полимерного модификатора составляла 10%, как в водной, так и в органической среде.

Модификацию осуществляли следующим образом: предварительно подготовленную мембрану МА-41 подвергали контролируемому гидролизу четвертичных аммониевых групп. Для этого мембрану помещали в 0,2 М раствор гидроксида натрия при температуре раствора 60 °С на 60 минут. Далее мембрану отмывали дистиллированной водой и обрабатывали 0,1 М раствором соляной кислоты до полного протонирования образовавшихся третичных аминогрупп [125]. После этого высушенную до постоянной массы мембрану помещали в водный или органический раствор поли-N,N-диаллилморфолиния и выдерживали при комнатной температуре в течение 24-х часов. Затем мембрану располагали на горизонтальной поверхности и сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Полученные таким образом мембраны обозначили следующим образом: МА-41М – модифицированная из органической среды и МА-41М\* – модифицированная из водной среды.

Поверхность модифицированных мембран изучали методом ИК-спектроскопии с приставкой МНПВО. На рисунке 42 представлены ИК-спектры исходной мембраны МА-41 и мембраны МА-41М.

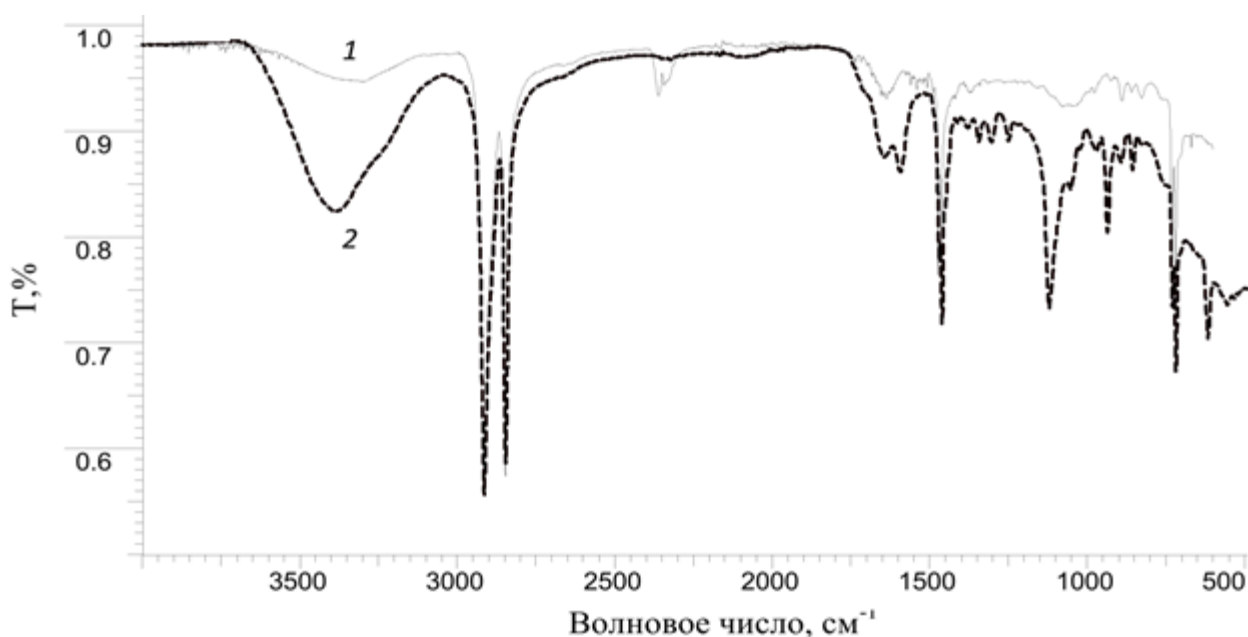


Рисунок 42. ИК-спектры поверхности исходной мембраны МА-41 (1) и мембраны МА-41 модифицированной поли-N,N-диаллилморфолинием (2)

На представленном ИК-спектре (рисунок 42) отчетливо видны различия между исходной и модифицированной мембраной МА-41. К валентным колебаниям полиэтиленового связующего при  $2950\text{ см}^{-1}$  и  $2850\text{ см}^{-1}$  добавляются валентные и деформационные колебания поли-N,N-диаллилморфолиния при  $3600 - 3100\text{ см}^{-1}$  и  $1400 - 800\text{ см}^{-1}$ . Интенсивный пик при частоте  $1120\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям связи С-О-С в морфолиновом цикле. ИК-спектры мембран, модифицированных из водной и органической среды идентичны, что свидетельствует об успешной модификации как из водной, так и из органической среды.

### **3.4 Электрохимические характеристики анионообменных мембран модифицированных поли-N,N-диаллилморфолинием**

Исследования вольтамперных характеристик, гитторфских чисел переноса ионов электролита и продуктов диссоциации воды проводили на установке с вращающимся мембранным диском, подробное описание которой приведено в главе 2.2.1.

Изучение различных эффектов концентрационной поляризации возможно при условии, что вся поверхность исследуемой мембраны будет равнодоступна в диффузионном отношении. Такие исследования становятся возможными при использовании вращающегося мембранного диска в качестве основного способа регистрации вольтамперных кривых. Для сопоставления электрохимических характеристик исследуемых мембран с электродиффузионной теорией Левича исследования проводились при варьируемой толщине диффузионного слоя. Толщину диффузионного слоя  $\delta$  задавали путем изменения угловой скорости вращения мембранного диска ( $\omega$ ) в соответствии с формулой Левича:

$$\delta = 1.6(D)^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (8)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии электролита, см<sup>2</sup>/с;  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора, см<sup>2</sup>/с;  $\omega$  – угловая скорость вращения мембранного диска ( $\omega = \pi n/30$ , где  $n$  – число оборотов в минуту), рад/с.

Величину предельного электродиффузионного тока рассчитывали по уравнению Пирса:

$$i_{\text{пр}} = \frac{FDc_0}{(1-t_1)\delta} \quad (9)$$

где  $\delta$  – толщина диффузионного слоя, см;  $F$  – число Фарадея, Кл/моль;  $t_1$  – числа переноса противоионов в растворе;  $D$  – коэффициент диффузии электролита, см<sup>2</sup>/с;  $c_0$  – концентрация раствора, моль/см<sup>3</sup>.

Известно, что у гетерогенных ионообменных мембран, часть поверхности мембраны экранирована полиэтиленом, что снижает долю проводящей фазы и электродиффузионный предельный ток данных мембран. Поэтому, теоретический расчет предельного диффузионного тока  $i_{\text{lim}}$  на гетерогенных мембранах МА-41 проводили по уравнению (10), учитывающему гетерогенность поверхности мембраны [19]:

$$\frac{1}{i_{\text{lim}}} = \frac{(\bar{t}_1 - t_i)\delta}{z_i F D c} + \frac{\Theta R}{z_i F D c} \sqrt{\frac{\ln(1 + \frac{0.27}{\sqrt{1-\Theta}})}{2(1-\Theta)}}, \quad (10)$$

где  $\bar{t}_1$  и  $t_i$  – числа переноса противоиона в мембране и в растворе соответственно;  $R$  – эффективный радиус проводящих участков;  $\Theta$  – доля инертной поверхности мембран;  $F$  – постоянная Фарадея;  $c$  – концентрация раствора;  $z_i$  – заряд противоиона.

Для экспериментального определения эффективного радиуса проводящих участков и доли инертной поверхности были исследованы микрофотографии поверхности мембраны. На рисунке 43 представлена микрофотография гетерогенной мембраны МА-41, для которой производился расчет доли инертной и проводящей фазы.

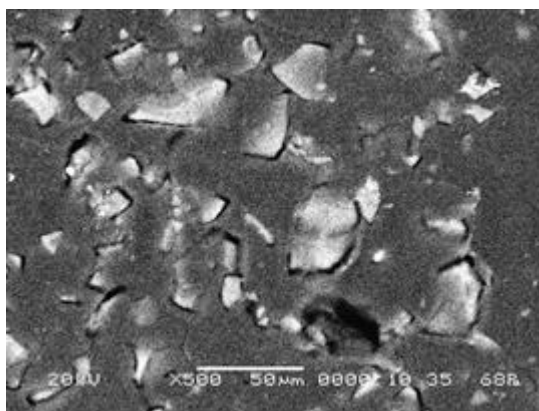


Рисунок 43. Микрофотография поверхности гетерогенной мембраны МА-41 [19]

На рисунке 44 представлены обобщенные ВАХ и зависимость величины предельного экспериментального тока от угловой скорости вращения мембранного диска модифицированных мембран МА-41М, МА-41М\* и исходной анионообменной мембраны МА-41.

В случае, когда на границе ионообменная мембрана/раствор наступает интенсивная диссоциация воды, то вблизи поверхности мембраны возникает

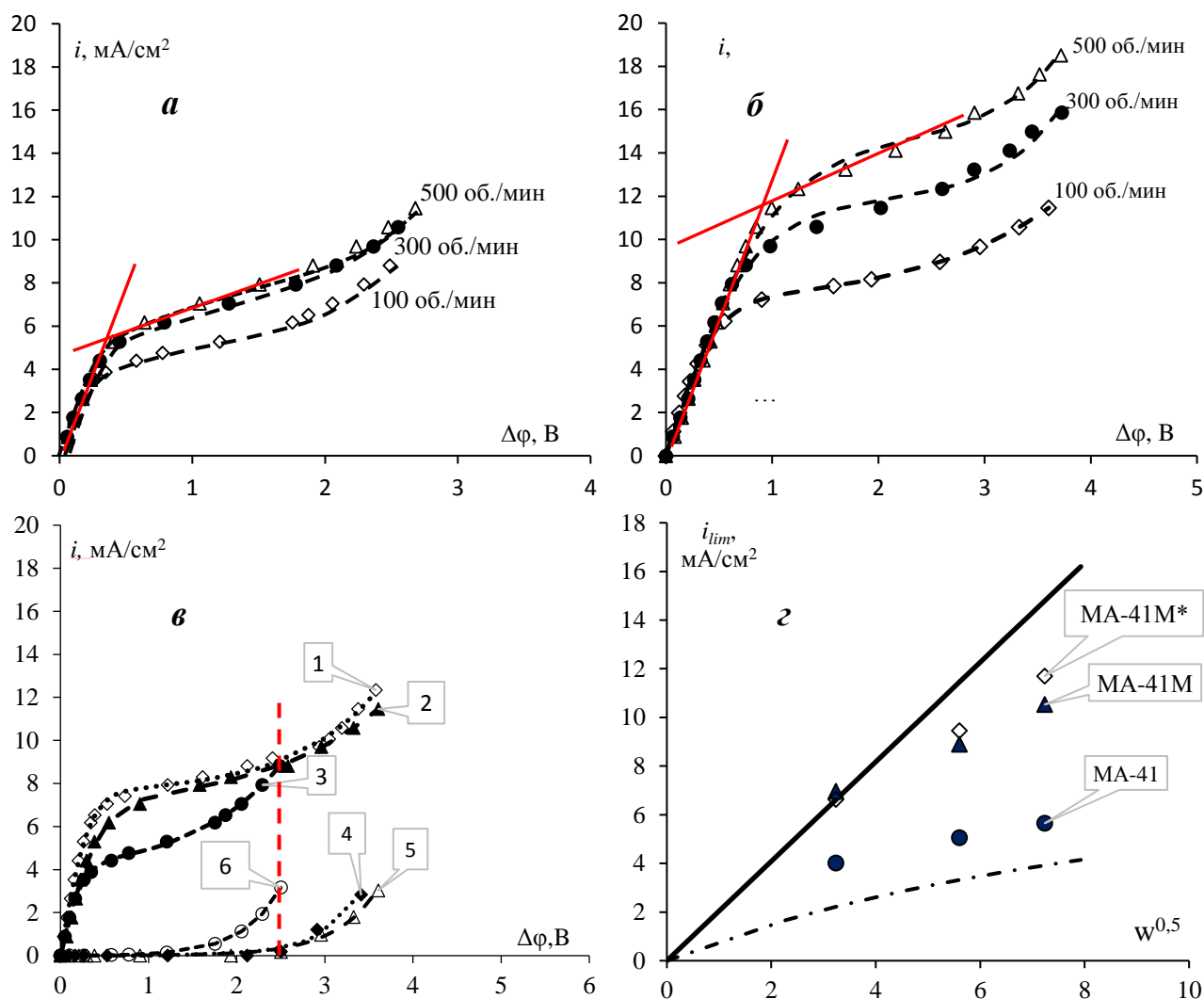
дополнительный перенос ионов соли. Электрический ток, переносимый индуцированными ионами соли, называется током экзальтации. Суть данного эффекта заключается в том, что при интенсивной диссоциации воды ионы  $H^+$  и  $OH^-$  влияют на распределение электрического поля вблизи поверхности мембраны. В данном случае, положительно заряженные ионы водорода, локализованные в обедненном диффузионном слое, притягивают анионы соли из объема раствора к межфазной границе, и таким образом вызывают дополнительный поток анионов соли [36]. Расчет величины тока экзальтации  $i_{exz}$  при сверхпредельных токовых режимах на анионообменной мембране, осуществляли по уравнению Харкаца [60]:

$$i_{exz} = i_{lim} + \frac{D_-}{D_H} i_H, \quad (11)$$

где  $D_-$  и  $D_H$  – коэффициент диффузии противоиона и  $H^+$  в растворе электролита соответственно;  $i_H$  – парциальный ток ионов  $H^+$  в мембранной системе.

Общие и парциальные ВАХ модифицированных мембран, а также зависимость величины предельного экспериментального тока от угловой скорости вращения мембранного диска представлены на рисунке 44.

Величину предельной плотности электрического тока на модифицированных мембранах, полученную из экспериментальных данных, находили методом касательных. Подробное описание процесса нахождения экспериментального предельного тока представлено в разделе 2.2.1 Метод вольтамперометрии. Определение чисел переноса ионов методом Гитторфа.



Общие (1,2,3) и парциальные по  $\text{OH}^-$  (4,5,6) ВАХ исследуемых образцов мембран, где: 1 и 4 для мембраны МА-41М, 2 и 5 для мембраны МА-41М\* и 3, 6 для исходной мембраны МА-41. Вертикальной штрихпунктирной линией обозначено значение скачка потенциала, при котором рассчитывали значение вкладов эффектов концентрационной поляризации в сверхпредельный массоперенос. Сплошная линия на графике г – расчет по уравнениям 8 и 9, штрихпунктирная линия – расчет по уравнениям 8 и 10.

Рисунок 44. Зависимость вида ВАХ от угловой скорости вращения мембранного диска (**a** и **б**), общие и парциальные по  $\text{OH}^-$  ВАХ (**в**) и зависимость предельного экспериментального тока от угловой скорости вращения мембранного диска (**г**)

Как видно из представленных на рисунке 44 (**в**) данных, общие и парциальные вольтамперные кривые мембран МА-41М и МА-41М\* практически полностью совпадают. Это факт свидетельствует о том, что модификация анионообменных мембран протекает успешно как в водной, так и в органической среде. При этом величина предельного экспериментального тока существенно



превышает значения для исходной мембраны МА-41, рисунок 44 **в** и **г**, а заметное начало диссоциации воды на модифицированных мембранах наступает при более высоких значениях скачков потенциала.

Из данных на рисунке 43 (**а-г**) следует, что значения предельных токов модифицированных мембран на 65 – 110 % выше, чем на исходной мембране МА-41. Поскольку при значении тока предельного тока  $i_{lim}$  диссоциация воды на исходной и модифицированных мембранах еще не протекает (рисунок 44 **а** и **г**), а при горизонтальной ориентации вращающегося мембранного диска (обедненный диффузионный слой снизу) термо- и гравитационная конвекция отсутствует [19], то дальнейший рост массопереноса после достижения предельного тока обусловлен только электроконвекцией [19]. В таблице 3 представлен вклад электроконвективной составляющей в общий массоперенос, рассчитанный для исходной и модифицированных мембран. Теоретический расчет предельной плотности тока с учетом гетерогенности поверхности мембраны был произведен по уравнению (10), с учетом доли инертной поверхности ( $\Theta$ ) и радиуса проводящих участков ( $R$ ), найденных из рисунка 43.

Таблица 3 – Относительная доля (%) электроконвективной составляющей предельного тока в общем массопереносе для исследуемых мембран при различных скоростях вращения мембранного диска ( $\omega$ )

Мембрана	$\omega = 100$ об/мин	$\omega = 300$ об/мин	$\omega = 500$ об/мин
МА-41	44,6	34,2	30,6
МА-41М*	66,5	64,9	66,5
МА-41М	68,1	62,7	62,8

Из представленных в таблице 3 следует, что уже при  $i = i_{lim}$  вклад электроконвекции в общий массоперенос на модифицированных мембранах МА-41М и МА-41М\* составляет более 60 %. В таблице 4 представлены вклады различных эффектов концентрационной поляризации и электродиффузии в общий массоперенос при сверхпредельных токовых режимах ( $i > i_{lim}$ ) и одинаковом значении электрического потенциала,  $\Delta\varphi = 2,5$  В рисунок 44 (**в**). Величину тока

экзальтации рассчитывали по уравнению 11, а вклады эффектов концентрационной поляризации и электродиффузии определяли по методике, описанной в работе [19].  
Таблица 4 – Вклады сопряженных эффектов концентрационной поляризации и электродиффузии в общий массоперенос через исследуемые мембраны при  $\Delta\varphi = 2,5 \text{ В}$

Мембрана	Электродиффузия, %	Диссоциация воды, %	Экзальтация, %	Электроконвекция, %
МА-41	25,2	35,0	7,6	32,2
МА-41М	22,9	2,0	0,4	73,6
МА-41М*	25,2	2,0	0,4	72,4

Из таблицы 4 видно, что для исходной мембраны МА–41 вклад диссоциации воды весьма существенен (около 1/3 от величины общего тока), а увеличение вклада электроконвекции после достижения предельного тока практически не наблюдается. Это связано с уменьшением плотности объемного заряда у поверхности мембраны вследствие увеличения суммарной концентрации ионов в приповерхностном слое раствора и частичным замещением ионов хлора на гидроксильные ионы.

Для модифицированных мембран вклад диссоциации воды и эффекта экзальтации не превышает 3 % от общего потока, а дальнейший рост массопереноса ионов хлора происходит за счет развития электроконвекции.

### **3.5 Стабильность мембраны модифицированной поли-N,N-диаллилморфолинием**

Изучение электрохимической стабильности мембраны МА-41М проводили в лабораторной четырехкамерной ячейке, схема которой представлена на рисунке 37. Исследования проводились в 0,02М растворе NaCl на приборе Autolab 100 с приставкой FRA 32. Подробное описание установки и условий проведения

эксперимента представлено в главе 2.2.2 Метод электрохимической импедансной спектроскопии.

На рисунке 45 представлена развертка спектров электрохимического импеданса для исходной мембраны МА-41 и мембраны МА-41М, в зависимости от времени ресурсных испытаний при плотности электрического тока  $i = 2i_{lim}$ .

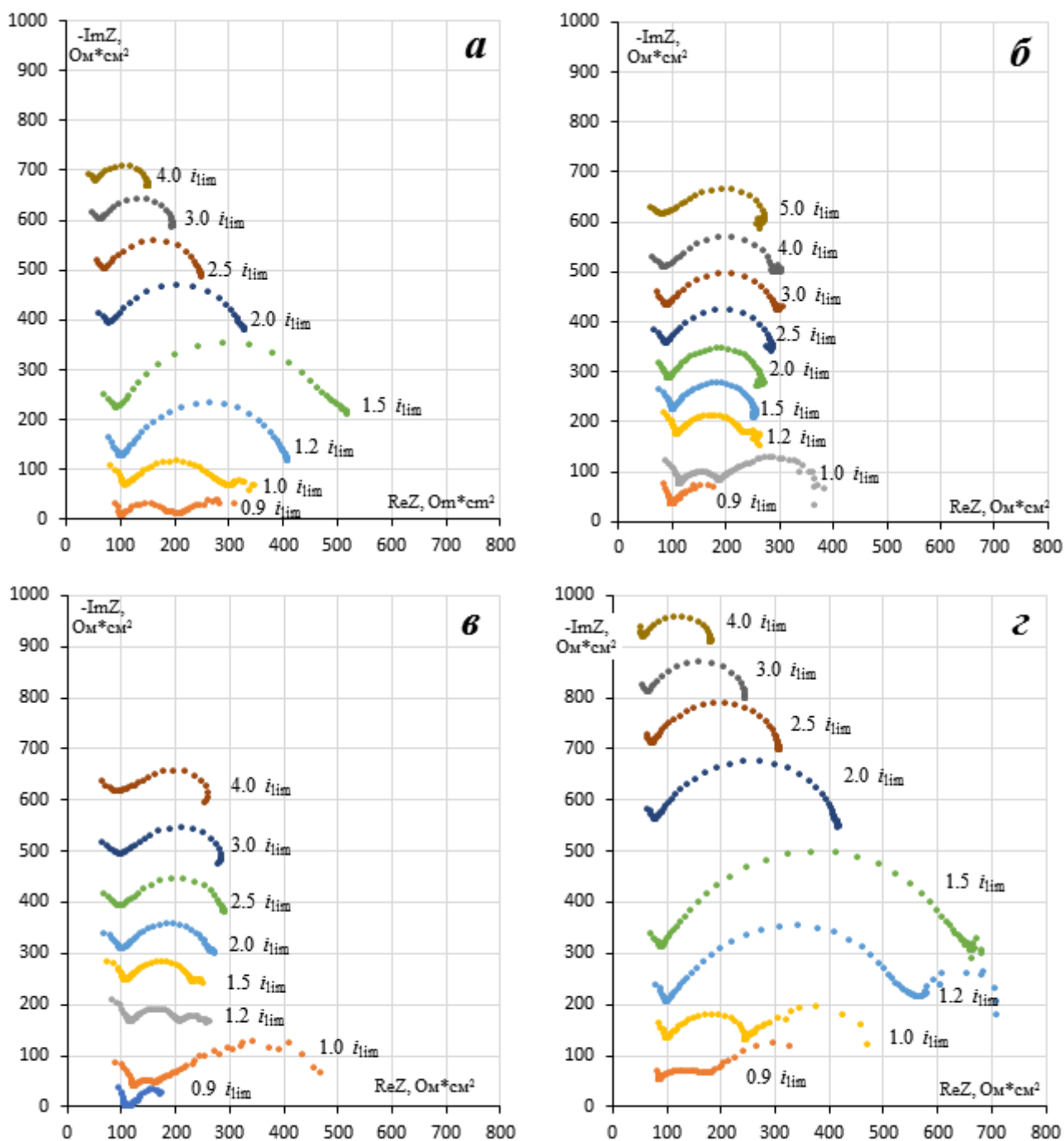


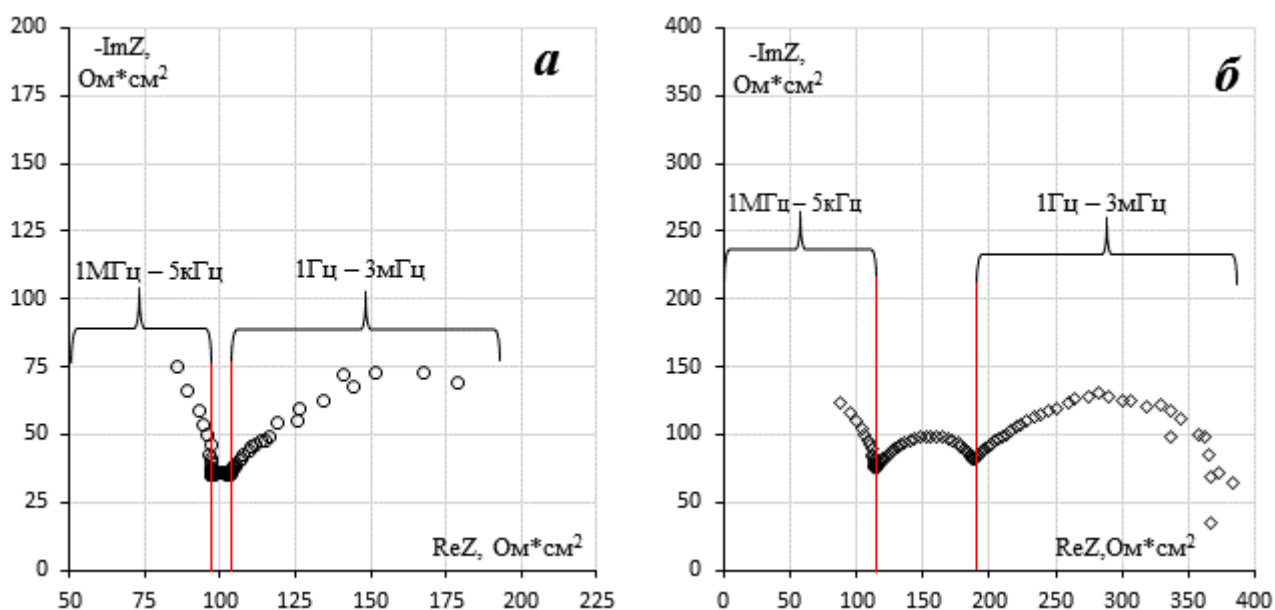
Рисунок 45. Спектры электрохимического импеданса исходной мембраны МА-41(*a*) и модифицированной мембраны МА-41М через разное время ресурсных

испытаний, где:  $\bar{b}$  – 0 часов испытаний;  $\bar{v}$  – 25 часов ресурсных испытаний;  $\bar{z}$  – 50 часов ресурсных испытаний

Из представленных на рисунке 45 данных следует, что для каждой исследуемой мембраны (МА-41 и МА-41М) с ростом поляризующего тока происходит изменение формы спектра электрохимического импеданса, что связано с протеканием различных физико-химических процессов.

При плотности тока ниже предельного, для всех исследуемых образцов мембран (МА-41 и МА-41М), наблюдаются несколько полукругов в различных частотных диапазонах, рисунок 46 *а*. В высокочастотной области (1 МГц – 5 кГц) разворачивается часть полукруга, отвечающая омическому сопротивлению мембраны и прилегающих диффузионных слоев. В низкочастотной области спектра ( $f < 1$  Гц) начинает разворачиваться импеданс Варбурга для диффузионного слоя конечной длины [157].

При плотности электрического тока, соответствующего току предельному (рисунок 46, *б*), сохраняется часть полукруга, отвечающая омическому сопротивлению мембраны и прилегающих диффузионных слоев, разворачивающаяся в области 1 МГц – 5 кГц, а также начинается преобладание импеданса Варбурга в области частот от 1 Гц – 3 мГц.



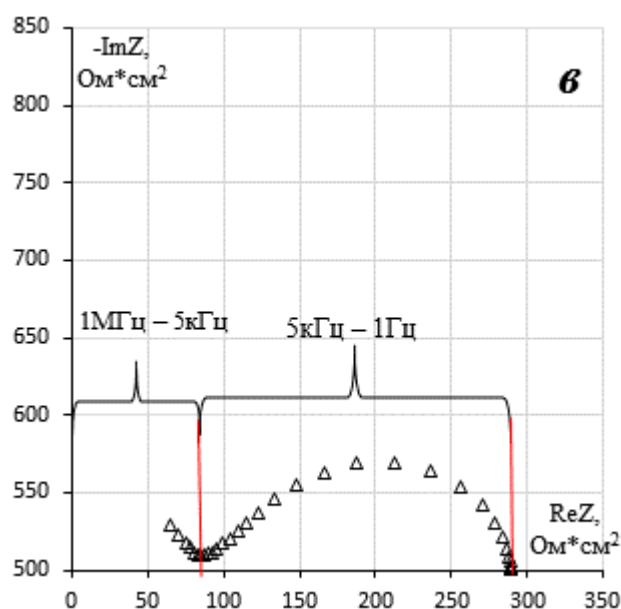


Рисунок 46. Форма спектра электрохимического импеданса модифицированной мембраны МА-41М в зависимости от плотности электрического тока, где: *a* – допредельный токовый режим –  $0.9i_{lim}$ ; *б* – предельный токовый режим –  $1i_{lim}$ ; *в* – сверхпредельный токовый режим –  $3i_{lim}$

При переходе электромембранной системы в сверхпредельное состояние (рисунок 46, *в*) наблюдается исчезновение импеданса Варбурга в области низких частот ( $f < 1$  Гц) и полное преобладание импеданса Гершера. По мере увеличения плотности электрического тока, переход от  $1,5i_{lim}$  к  $4i_{lim}$ , происходит снижение активного сопротивления импеданса Гершера, а также снижения омического сопротивления мембраны и прилегающих диффузионных слоев за счёт перехода мембраны в более проводящую  $OH^-$  форму [157].

Для оценки интенсивности диссоциации воды, полученные спектры электрохимического импеданса исходной и модифицированной мембраны обрабатывали в программе «ЕС-Lab demo». Для обработки спектров электрохимического импеданса, полученных при разных плотностях электрического тока, использовали эквивалентную схему, представленную на рисунке 47.

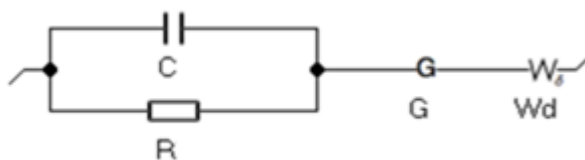


Рисунок 47. Эквивалентная схема для обработки спектров электрохимического импеданса, где: C – элемент емкости; R – элемент сопротивления; G – элемент Геришера; Wd – элемент Варбурга

В работе [157] было показано, что интенсивность диссоциации воды на монополярной мембране можно оценить через эффективную константу скорости реакции диссоциации воды. Связь константы диссоциации воды и частоты максимума импеданса Геришера представлена в уравнении 12.

$$\chi = \frac{2\pi f_{G\max}}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

где  $f_{G\max}$  – частота в точке максимума импеданса Геришера.

В некоторых случаях, для оценки скорости диссоциации воды используется величина сопротивления импеданса Геришера, в которую также входит эффективная константа диссоциации воды, а также квазиравновесное значение концентрации гидроксид-анионов вблизи поверхности мембраны, уравнение 13.

$$R_G^* = \frac{RT\bar{t}_{OH}}{F^2(C_{OH^-})_{x=0}\sqrt{D_{H^+}\chi}} \quad (13)$$

где  $\bar{t}_{OH}$  – числа переноса гидроксид-ионов на анионообменной мембране,  $C_{OH^-}$  – концентрация гидроксид-ионов на границе анионообменной мембрана/раствор.

Примеры обработанных спектров электрохимического импеданса представлены на рисунке 48. В результате обработки спектров электрохимического импеданса в рамках представлений эквивалентных схем были найдены величины

эффективной константы скорости реакции диссоциации воды и сопротивление импеданса Геришера.

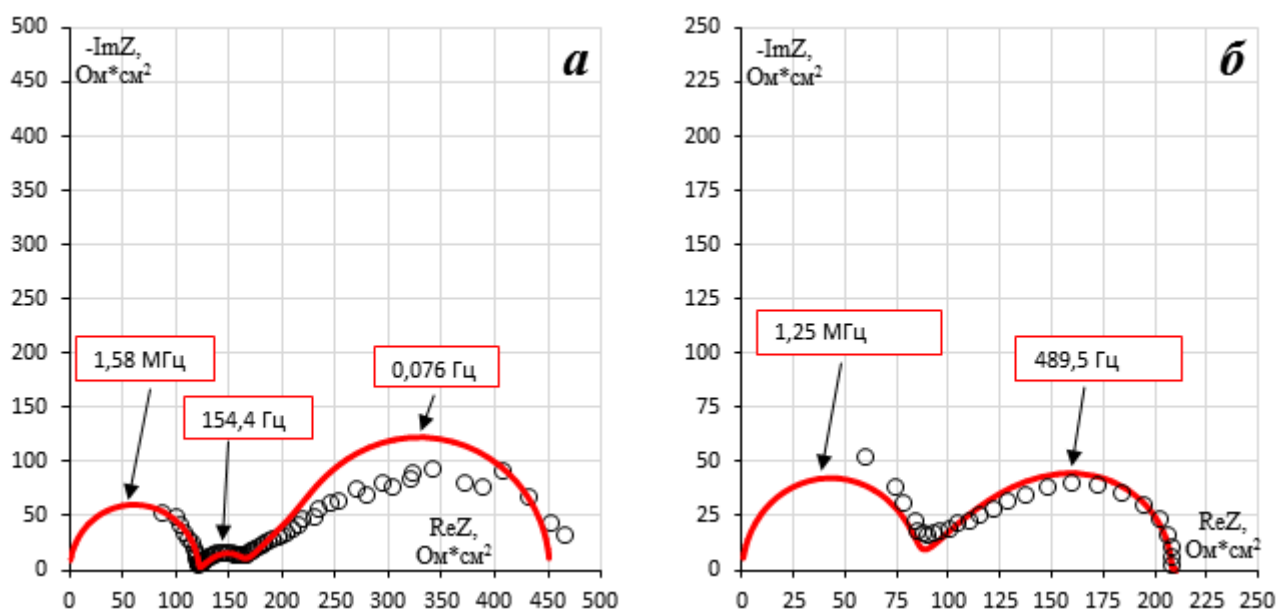


Рисунок 48. Обработанные спектры электрохимического импеданса мембраны МА-41М, где: а – при предельной плотности электрического тока; б – при плотности электрического тока в четыре раза превышающий предельный

На рисунке 49 представлена зависимость эффективной константы реакции диссоциации воды и сопротивления импеданса Геришера от безразмерной плотности электрического тока.

Из данных, представленных на рисунке 49 *а* следует, что интенсивность диссоциации воды линейно возрастает при переходе от предельных к сверхпредельным токовым режимам на всех исследуемых образцах мембран. Однако, на модифицированной мембране МА-41М интенсивность диссоциации воды существенно ниже, чем на исходной мембране МА-41. Эти данные качественно согласуются с результатами, полученными на установке с вращающимся мембранным диском (рисунок 44 *в*). Через 50 часов ресурсных испытаний, значения эффективной константы скорости диссоциации воды на границе модифицированная мембрана/раствор практически полностью возвращаются к значениям, характерным для исходной мембраны МА-41.

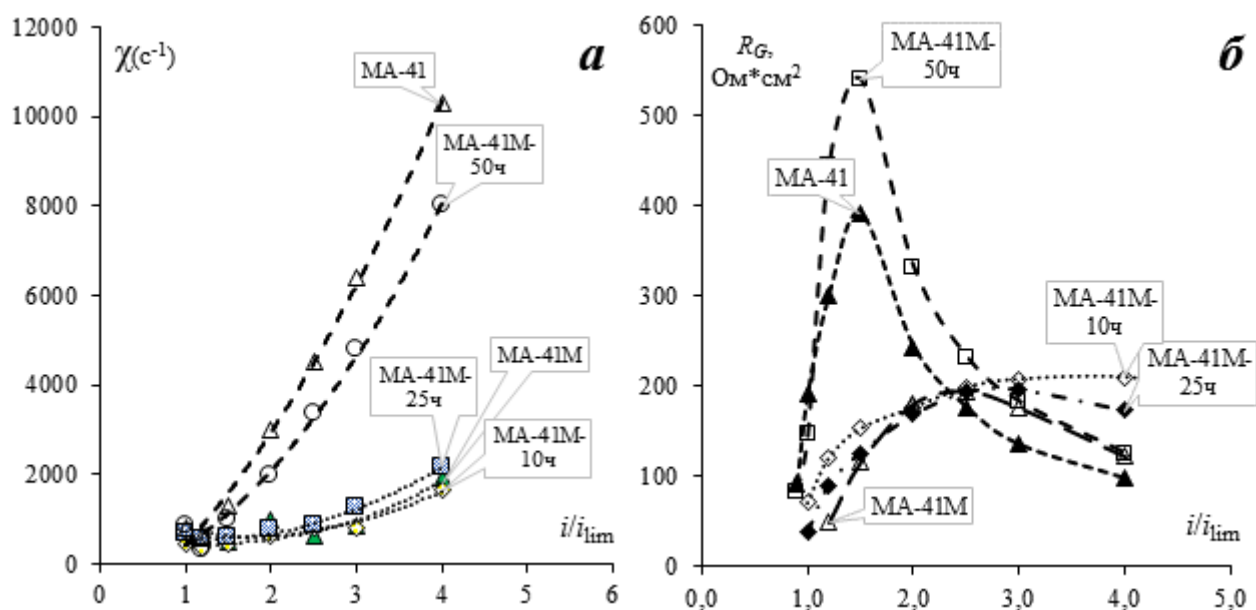


Рисунок 49. Зависимость эффективной константы диссоциации воды на границе исследуемая мембрана/раствор от безразмерной плотности электрического тока – *a*; зависимость сопротивления импеданса Геришера от безразмерной плотности электрического тока – *б*

Сопротивление импеданса Геришера (рисунок 49 б) для мембраны МА-41 экспоненциально возрастает, достигая максимума при плотности поляризующего тока при  $1,5i_{\text{lim}}$ , после чего существенно снижается. Для исходной модифицированной мембраны и мембран до 25 часов ресурсных испытаний (включительно), появление максимума не наблюдается, а при плотности поляризующего тока от  $2,5i_{\text{lim}}$  до  $4,0i_{\text{lim}}$  характерно более высокое сопротивление импеданса Геришера, чем для мембраны МА-41. После 50 часов ресурсных испытаний мембраны МА-41М, на зависимости сопротивления импеданса Геришера от безразмерной плотности электрического тока, вновь наблюдается появление максимума при значении поляризующего тока в  $1,5i_{\text{lim}}$ . Более высокое сопротивление импеданса Геришера в точке максимума для мембраны МА-41М после 50 часов ресурсных испытаний не обязательно должно соответствовать более высокой интенсивности диссоциации воды на границе мембрана/раствор и не может противопоставляться данным, представленным на рисунке 49 а.



Для объяснения более высокого сопротивления импеданса Геришера на мембране МА-41М после 50 часов ресурсных испытаний необходимо проанализировать уравнение 13. На данную величину оказывают влияние несколько факторов, а именно: концентрация гидроксид-ионов на границе мембрана/раствор, эффективная константа диссоциации воды и числа переноса гидроксид-анионов. Концентрация гидроксид-ионов на границе мембрана/раствор может быть использована для оценки интенсивности диссоциации воды. Для этого, используя экспериментальные данные (рис.49) ( $\chi_{(МА-41)} = 1310$  и  $R_G = 391 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ;  $\chi_{(МА-41М-50ч)} = 990$  и  $R_G = 540 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ) и уравнение 13, рассчитаем значение  $C_{OH^-}$  при плотности поляризующего тока в  $1,5i_{lim}$ .

Расчетная концентрация гидроксид-ионов на границе МА-41/раствор составила  $1,56\cdot 10^{-4}$  моль/м<sup>3</sup>, а на границе МА-41М-50ч/раствор составила  $1,21\cdot 10^{-4}$  моль/м<sup>3</sup>. Таким образом показано, что в области пространственного заряда на анионообменной мембране МА-41 концентрация  $OH^-$  на 29 % выше, чем вблизи мембраны МА-41М прошедшей 50 часов ресурсных испытаний.

Факт изменения электрохимических характеристик модифицированной мембраны до уровня МА-41 можно объяснить с позиции нескольких процессов: 1 – деструкция четвертичных аммониевых групп полимерного модификатора (поли-N,N-диаллилморфолина) до вторичных и третичных аминов ускоряющих процесс диссоциации воды; 2 – десорбция поли-N,N-диаллилморфолина с поверхности модифицированной мембраны и возвращение поверхностного слоя к исходному состоянию.

Для установления механизма деградации исследуемой мембраны МА-41М после 50 часов ресурсных испытаний, с ее поверхности были записаны ИК-спектры (рисунок 50).

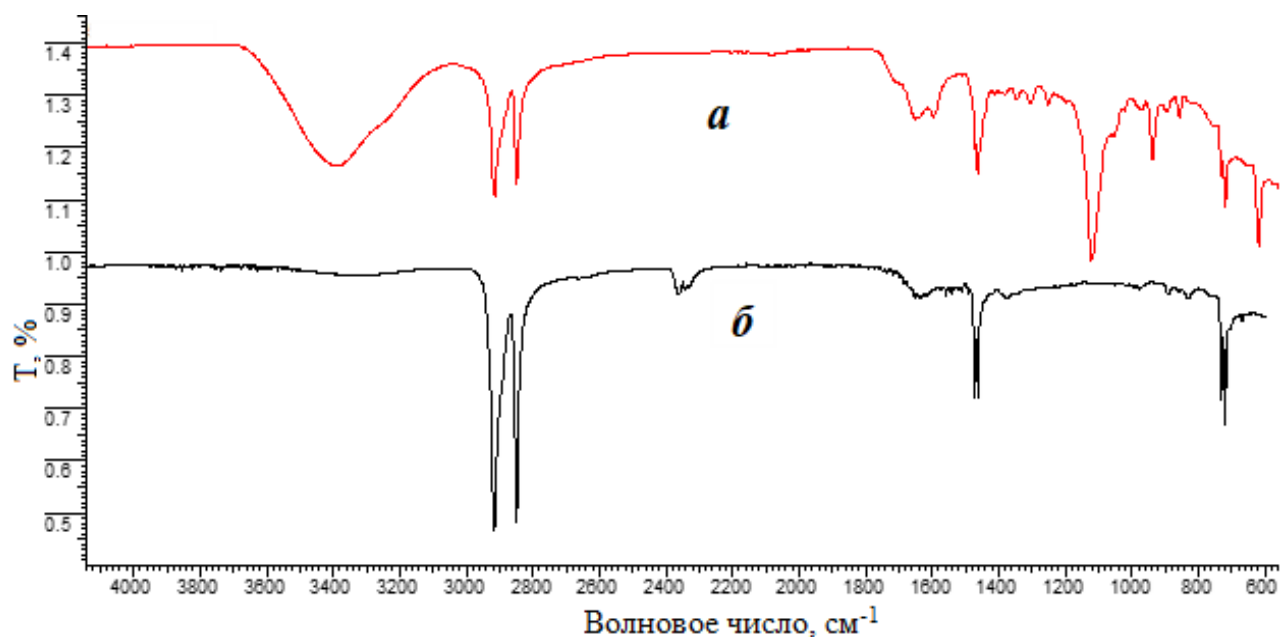


Рисунок 50. ИК-спектры поверхности мембраны МА-41М, где: а – до ресурсных испытаний; б – после 50 часов ресурсных испытаний

Из данных по ИК-спектроскопии следует, что на мембране МА-41М после ресурсных испытаний отсутствуют валентные и деформационные колебания характерные для поли-N,N-диаллилморфолина (область 3700–3000  $\text{см}^{-1}$ , 1800–600  $\text{см}^{-1}$ ). Спектр мембраны МА-41М после 50 часов функционирования при сверхпредельных токовых режимах практически полностью соответствует ИК-спектру исходной мембраны МА-41, рисунок 42.

Стабильность поли-N,N-диаллилморфолина изучали путем ресурсных испытаний в 0,2М растворе NaOH.

Для подтверждения стабильности поли-N,N-диаллилморфолина, полимерный модификатор на его основе подвергли ресурсным испытаниям в 0,2М растворе NaOH. Данный полиэлектролит находился в растворе щелочи в течение 400 часов при комнатной температуре, после чего раствор нейтрализовали 1М раствором HCl и записывали ИК-спектр сухого полимера (рисунок 51).

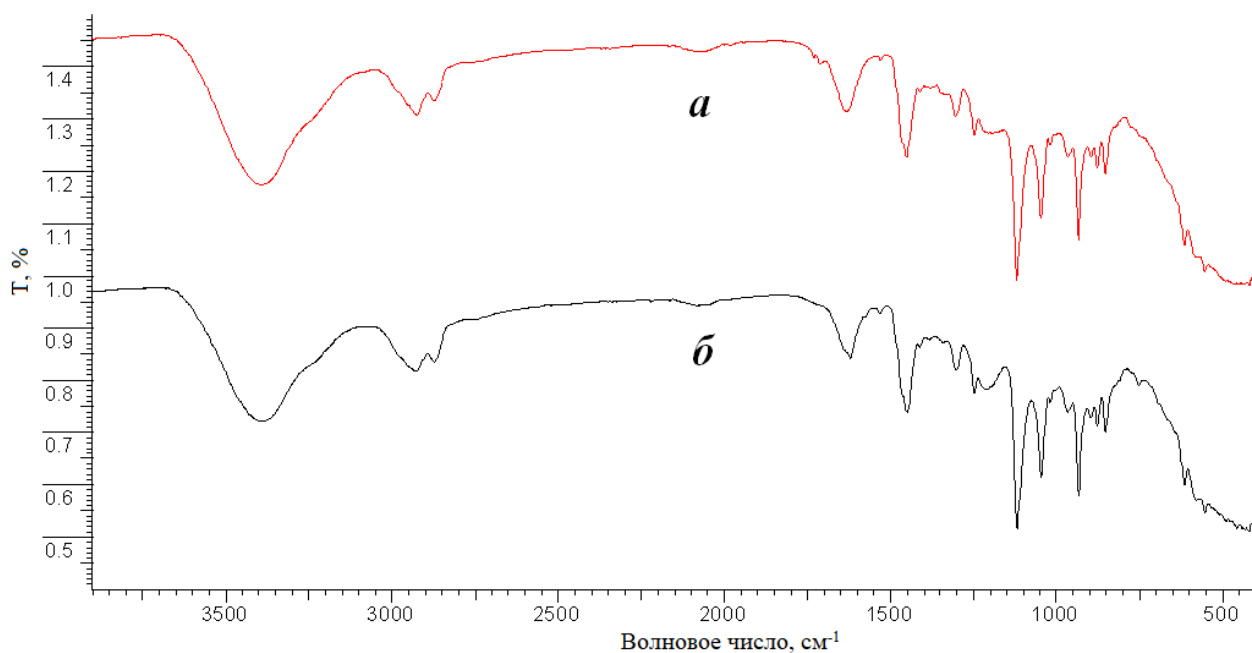


Рисунок 51. ИК-спектры поли-N,N-диаллилморфолиния, где: а – спектры полимера до контакта с 0,2М раствором NaOH; б – после 400 часов нахождения в растворе щелочи

Из данных по ИК-спектроскопии следует (рисунок 51), что поли-N,N-диаллилморфолиний после продолжительного контакта с гидроксидом натрия не подвергается каким-либо существенным изменениям. Этот факт свидетельствует о том, что при комнатной температуре данный полиэлектролит не подвергается химической деструкции ни по одному из представленных механизмов (рисунок 9). Полученные данные косвенно подтверждаются в работе [147]. Авторами показано, что поли-N,N-диаллилморфолиний подвергается элиминированию по Гофману только после 24 часов кипячения данного полимера в 2.0М растворе NaOH. Условия испытания, представленные в работе [147] являются существенно более «жесткими», что и приводит к началу деструкции данного полиэлектролита и не противоречит результатам, представленным в этой работе.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать несколько выводов: 1 – мембрана МА-41М обладает низкой каталитической активностью в реакции диссоциации воды на начальных этапах ресурсных испытаний (до 50 часов); 2 – поли-N,N-диаллилморфолиний не подвергается деструкции в 0,2М

растворе NaOH при комнатной температуре; 3 – ухудшение электрохимических характеристик МА-41М обусловлено десорбцией полимерного модификатора (поли-N,N-диаллилморфолина) с поверхности модифицированной мембраны.

#### 4. Разработка и исследование новой гомогенной анионообменной мембраны и бислоистой мембраны МА-41/МА-1

##### 4.1 Синтез сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата

Синтез сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмония хлорида и этилметакрилата проводили в соответствии со схемой, представленной на рисунке 52.

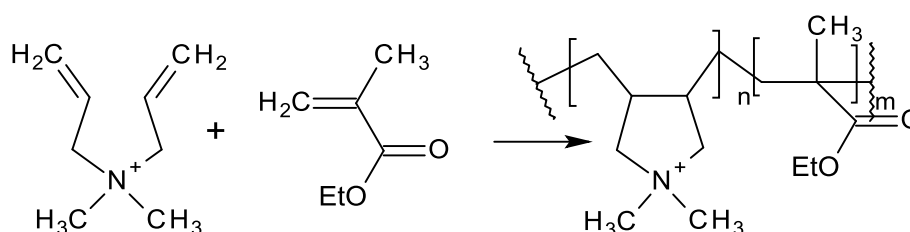


Рисунок 52. Схема сополимеризации хлорида N,N-диметил-N,N-диаллиламмония и этилметакрилата

Для синтеза данного сополимера использовались следующие реактивы:

- промышленно производимый водный раствор N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с концентрацией  $\approx 56\%$ ;
- этилметакрилат марки «Ч», перегнанный;
- изоамиловый спирт марки «Ч», очищенный и высушенный над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- персульфат аммония марки «ЧДА»;
- перекись бензоила марки «Ч»;
- аргон «ОСЧ»;
- натрий хлористый марки «ХЧ»;

Подготовку хлорида N,N-диметил-N,N-диаллиламмония осуществляли следующим образом: водный раствор ДАДМАХ смешивали с изоамиловым спиртом в объемном соотношении 1:1 и интенсивно встряхивали в течение 10

минут в делительной воронке. После экстракции ждали разделения фракций и нижний, водный слой удаляли, а органическую фракцию переносили в колбу для перегонки. После экстракции концентрация ДАДМАХ в изоамиловом спирте составляла около 7,5–9,0%. Далее ДАДМАХ концентрировали до  $\approx 30\%$  путем отгонки растворителя (изоамилового спирта) из соответствующего раствора. Точную концентрацию ДАДМАХ определяли гравиметрическим методом.

Необходимое количество раствора ДАДМАХ переносили в трехгорлую колбу, после добавляли необходимое количество перегнанного этилметакрилата, инициатор и продували аргоном в течение 1 часа при интенсивном перемешивании. Далее систему нагревали в течение 8 часов при температуре 60 или 90 °С (в зависимости от используемого инициатора). По окончании нагревания в колбе образовывался гель, который переносили в большой стакан с раствором хлористого натрия концентрации 2,5 моль/л и интенсивно перемешивали. Через час на поверхности образовывался слой полимера, который собирали и сушили при комнатной температуре не менее 5 суток. После, сухой полимер промывали водой, растворяли в ацетоне и еще раз осаждали в воду. Вновь осажденный полимер сушили при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе до постоянной массы и определяли конечный выход продукта реакции.

Различные условия сополимеризации ДАДМАХ и этилметакрилата, а также выход конечного продукта представлены в таблице 5.

Таблица 5. Влияние условий сополимеризации на выход конечного продукта.

Соотношение мономеров [ДАДМАХ]: [ЭМА]	Концентрация Мономера ДАДМАХ, %	Инициатор реакции	t, °С	Выход продукта, %
1:1	30	Персульфат аммония	65	48
	40	Персульфат аммония	65	56
	33	Перекись бензоила	90	26

Окончание таблицы 3.

2:1	17	Персульфат аммония	65	9
	25	Персульфат аммония	65	21
	33	Персульфат аммония	65	28
	33	Перекись бензоила	90	16
	28	Азобисизобутиронитрил	90	9

Из таблицы 5 следует, что выходы сополимеров существенно ниже, чем гомополимера типа поли-N,N-диаллилморфолина, при этом наблюдается снижение выхода продукта реакции при уменьшении концентрации ДАДМАХ или при повышении температуры реакции.

В качестве полимерного модификатора для модификации ионообменных мембран использовали сополимер N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата, полученный при соотношении мономеров 2:1, концентрации ДАДМАХ 32%, при использовании персульфата аммония в качестве инициатора и при температуре сополимеризации 60 °С.

Раствор модификатора на основе сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата готовили следующим образом: очищенный сополимер растворяли в изопропиловом спирте марки «ХЧ» в таком количестве, чтобы конечная концентрация полимера составляла 10%. Приготовленный раствор полимерного модификатора хранили в темном месте не более 1 месяца.

#### **4.2 Доказательство структуры сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата**

Структуру полученного сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата доказывали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. На рисунке 53 представлены ИК-

спектры различных полимеров: сополимеры ДАДМАХ и этилметакрилата, поли-ДАДМАХ и полиэтилметакрилат.

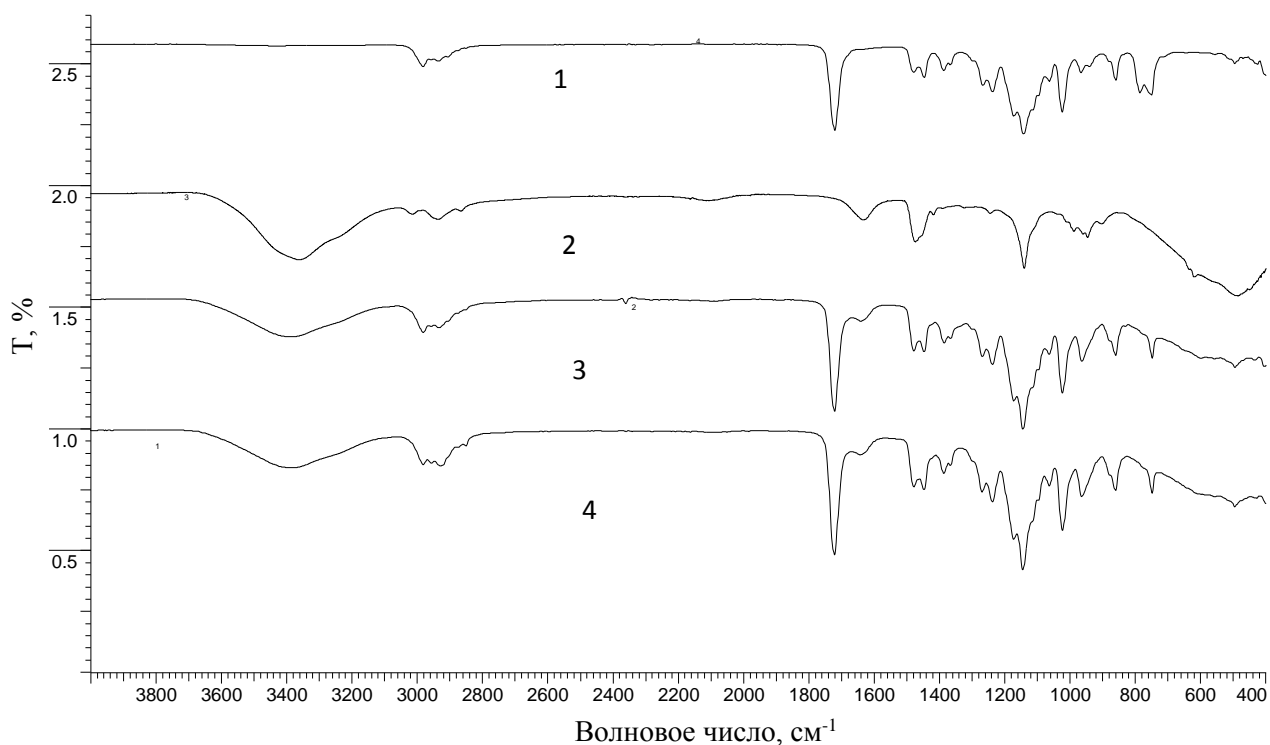


Рисунок 53. ИК-спектры полимеров, где: 1 – чистый полиэтилметакрилат; 2 – чистый поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид; 3 – сополимер N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата в соотношении 1:1; 4 – сополимер N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата в соотношении 2:1

Как уже было сказано ранее, в спектрах полимеров, содержащих кватернизированные атомы азота, отсутствуют характеристичные колебания связей  $C-N^+$ , поэтому о протекании реакции сополимеризации можно судить по изменениям в колебаниях других функциональных групп.

Как видно из представленных данных, спектры сополимеров ДАДМАХ и этилметакрилата имеют полосы поглощения характерные как для спектра чистого полиэтилметакрилата (рисунок 53, 1), так и для чистого поли-ДАДМАХ (рисунок 53, 2). В спектре сополимера, в области  $3600-2800\text{ см}^{-1}$ ,  $1650-1600\text{ см}^{-1}$ , а также в области «отпечатков пальцев» при  $800\text{ см}^{-1}$  наблюдаются характерные изменения по сравнению со спектром чистого этилметакрилата. Широкие полосы поглощения



в области  $3600-3100\text{ см}^{-1}$ , а также в  $1650-1600\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям C–N связей. Изменения наблюдаются и в области  $3000-2800\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к валентным симметричным и асимметричным колебаниям связей C–H, характерных для метильных и метиленовых групп. Так, по мере увеличения доли ДАДМАХ в структуре сополимера (рисунок 53, 3 и 4) происходит увеличение интенсивности поглощения плеча при  $2926\text{ см}^{-1}$ , что соответствует асимметричным колебаниям метиленовых групп –CH<sub>2</sub>– в появляющихся фрагментах ДАДМАХ. Данный факт косвенно свидетельствует о протекании реакции сополимеризации N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата.

Синтезированный сополимер ДАДМАХ и этилметакрилата был дополнительно изучен методом ЯМР спектроскопии <sup>1</sup>H. На рисунке 54 показан ЯМР <sup>1</sup>H спектр сополимера ДАДМАХ и ЭМА, полученного при соотношении мономеров 2:1 (таблица 5).

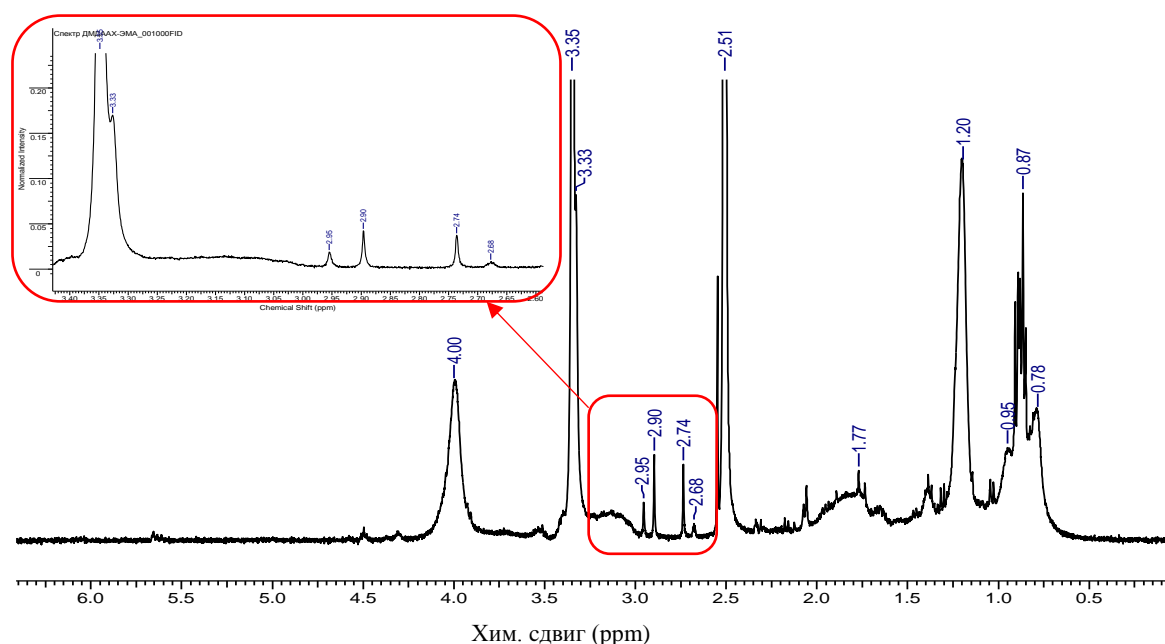


Рисунок 54. ЯМР <sup>1</sup>H спектр сополимера ДАДМАХ и ЭМА, полученный при соотношении мономеров 2:1

В ЯМР спектре сополимера наблюдаются характерные сигналы как для звеньев этилметакрилата (уширенный сигнал при 4.00 м.д., соответствующий протонам метиленовых групп C(O)O–CH<sub>2</sub>–, сигнал при 1.20 м.д., соответствующий

протонам метильных групп  $C(O)O-CH_2-\underline{CH_3}$ ), так и для звеньев ДАДМАХ (сигнал при 3,33 м.д., который в значительной степени перекрывается сигналом воды, соответствующий протонам метильных групп, связанных с кватернизированным атомом азота  $N^+(CH_3)_2$ , а также сигналы в области 2.68–2.95 м.д., соответствующие протонам метиленовых групп, связанных с кватернизированным атомом азота и входящих в состав пятичленного пирролидинового цикла, образующегося в результате полимеризации ДАДМАХ). Для оценки относительного соотношения мономерных звеньев в полученном сополимере было произведено сравнение интегральных интенсивностей сигналов протонов, входящих в состав звеньев этилметакрилата и ДАДМАХ соответственно. В качестве сравниваемых сигналов для звеньев этилметакрилата был выбран сигнал метиленовых протонов при 4.00 м.д., так как в области данного сигнала отсутствует поглощение каких-либо других протонов сополимера (интегральная интенсивность сигнала протонов метильных групп при 1.20 м.д. несколько выше рассчитанного значения из-за частичного перекрывания с сигналами метиленовых групп, связанных с пирролидиновым циклом). Для звеньев ДАДМАХ были выбраны сигналы протонов метиленовых групп, связанных с кватернизированным атомом азота и входящих в состав пятичленного пирролидинового цикла, так как сигнал метильных протонов в значительной степени перекрывается с сигналом протонов воды в ДМСО. Сравнение интегральных интенсивностей позволило определить массовую долю звеньев ДАДМАХ в полученном сополимере, величина которой составила 12,5 %, что соответствует соотношению мономерных звеньев [Этилметакрилат:ДАДМАХ] = [9,5:1]. Эти данные согласуются с результатами титрования четвертичных аммониевых групп в полученном сополимере, согласно которым массовая доля звеньев ДАДМАХ составила 14 %, что соответствует соотношению мономерных звеньев [Этилметакрилат:ДАДМАХ] = [10:1].

#### **4.3 Модификация анионообменной мембраны МА-41 сополимером N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата**

Бислойную мембрану получали следующим образом: на обезжиренную и предварительно подготовленную [11] поверхность (16 см<sup>2</sup>) мембраны МА-41, наносили 0,5 см<sup>3</sup> 10% раствора сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата, полученного в соотношении мономеров 2:1. В качестве растворителя для данного сополимера использовали изопропиловый спирт марки «ХЧ». Перед нанесением раствора модификатора на поверхности мембраны создавали замкнутый контур из силиконового герметика, с высотой стенок в несколько миллиметров. Это было необходимо для того, чтобы раствор модификатора не растекался по всей поверхности мембраны. Полученную таким образом мембрану сушили при комнатной температуре в течение 24 часов до полного испарения растворителя. Через сутки, на поверхности мембраны МА-41 образовался слой водонерастворимого сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата толщиной ≈ 30 мкм. Полученную таким образом модифицированную мембрану обозначили как МА-41/МА-1.

Аналогично, изменяя объем наносимого полимерного модификатора, получали модифицированные мембраны с разной толщиной поверхностного слоя сополимера. В таблице 6 представлена зависимость толщины поверхностного слоя от объема нанесенного модификатора.

Таблица 6. Зависимость толщины слоя сополимера от объема и массы нанесенного сополимера

Объем раствора сополимера (10%), см <sup>3</sup>	Масса сополимера, мг/см <sup>2</sup>	Толщина модифицирующего слоя, мкм
0	0	0
0,25	1,5	5
0,5	3	10
1,0	6	20
2,5	15	50
3,0	18	60

ИК-спектр поверхности модифицированной мембраны МА-41 сополимером ДАДМАХ и ЭМА представлен на рисунке 55.

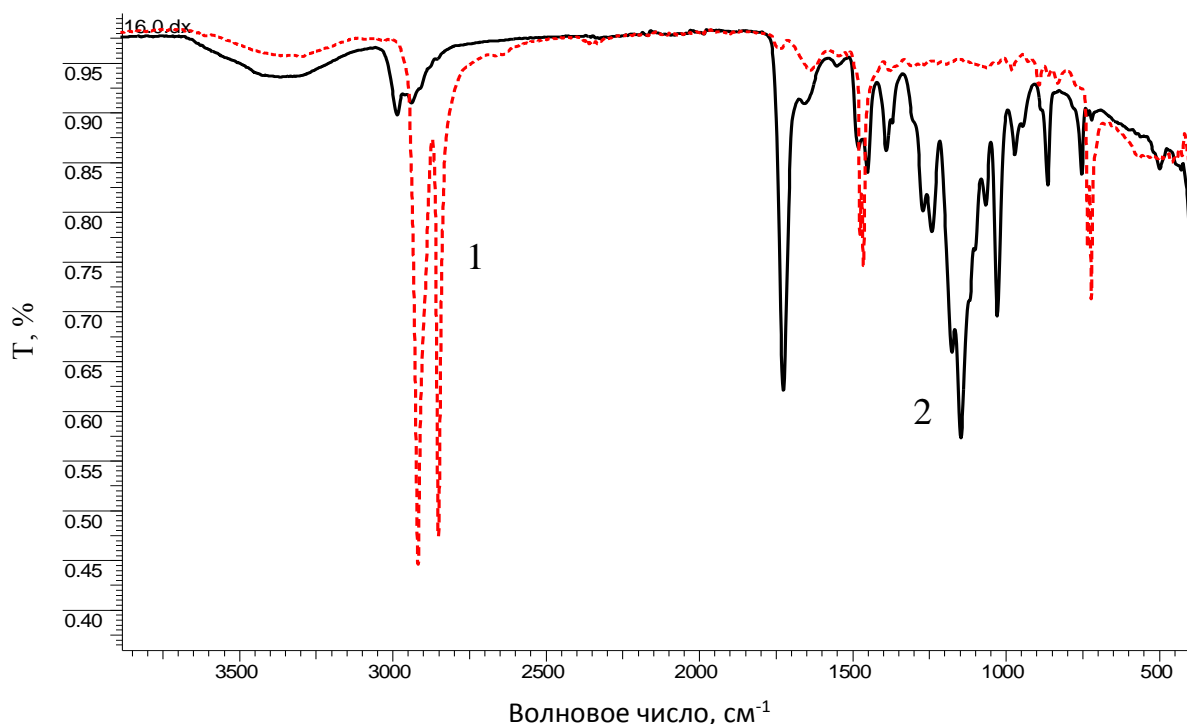


Рисунок 55. ИК-спектры поверхности исходной мембраны МА-41 (1) и мембраны МА-41, модифицированной сополимером ДАДМАХ и этилметакрилата (2) с толщиной слоя 20 мкм

Из представленных на рисунке 55 данных следует, что на поверхности мембраны МА-41/МА-1 образовался слой сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата. В ИК-спектре модифицированной мембраны имеются полосы характерные для сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата, например,  $1722\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания сложноэфирной группы этилметакрилата,  $3000 - 2800\text{ см}^{-1}$  валентные колебания С-Н метильных и метиленовых групп,  $3600-3100\text{ см}^{-1}$  и  $1652\text{ см}^{-1}$  валентные и деформационные колебания ОН-групп воды соответственно и т.д. В спектре модифицированной мембраны отсутствуют интенсивные полосы поглощения метиленовых групп полиэтилена, характерные для исходной мембраны, что объясняется относительно толстым слоем сополимера и слабой проникающей способностью луча ИК-спектрометра [159].

#### 4.4 Получение гомогенной анионообменной мембраны

Гомогенную анионообменную мембрану на основе сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата получали следующим образом: определенный объем 10% раствора сополимера, полученного при соотношении мономеров 2:1, переносили в чашку Петри, установленную на ровной горизонтальной поверхности, и оставляли сохнуть при комнатной температуре в течение 24 часов.

В качестве растворителя для сополимера использовался изопропиловый спирт (этилацетат, ацетон) марки «ХЧ». После полного испарения растворителя, на дне чашки Петри образовывался плотный прозрачный слой сополимера, который невозможно извлечь без повреждения. Для извлечения полученной гомогенной анионообменной мембраны, в чашку Петри со слоем полимера вносили насыщенный раствор NaCl на несколько часов, после чего данный раствор разбавляли в два раза и также оставляли на несколько часов. Через несколько повторений, мембрану на чашке Петри заливали дистиллированной водой и ждали момента, когда слой сополимера потеряет свою прозрачность, после чего его аккуратно снимали с поверхности стекла. Полученную гомогенную анионообменную мембрану обозначили как МА-1 (анионообменная мембрана на основе ДАДМАХ). Данная мембрана может храниться только во влажном состоянии. На рисунке 56 представлены фотографии подготовленной гомогенной анионообменной мембраны различной толщины.

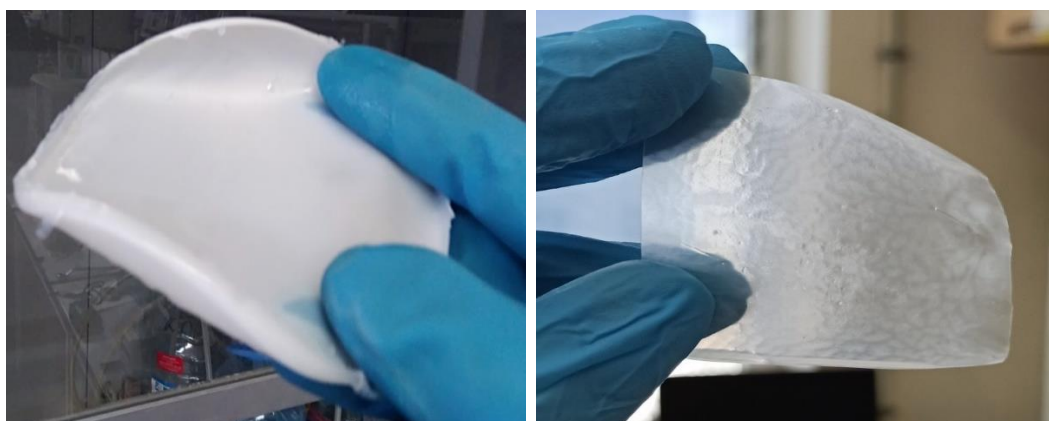


Рисунок 56. Фотографии гомогенной анионообменной мембраны на основе сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата

## 4.5 Электрохимические характеристики гомогенной и бислойной мембраны МА-41/МА-1

Исследования вольтамперных характеристик, гитторфских чисел переноса ионов электролита и продуктов диссоциации воды проводили на установке с вращающимся мембранным диском, подробное описание которой приведено в главе 2.2.1.

На рисунке 57 представлены общие и парциальные по  $\text{OH}^-$ -ионам вольтамперные характеристики мембран МА-41/МА-1 и гомогенной анионообменной мембраны.

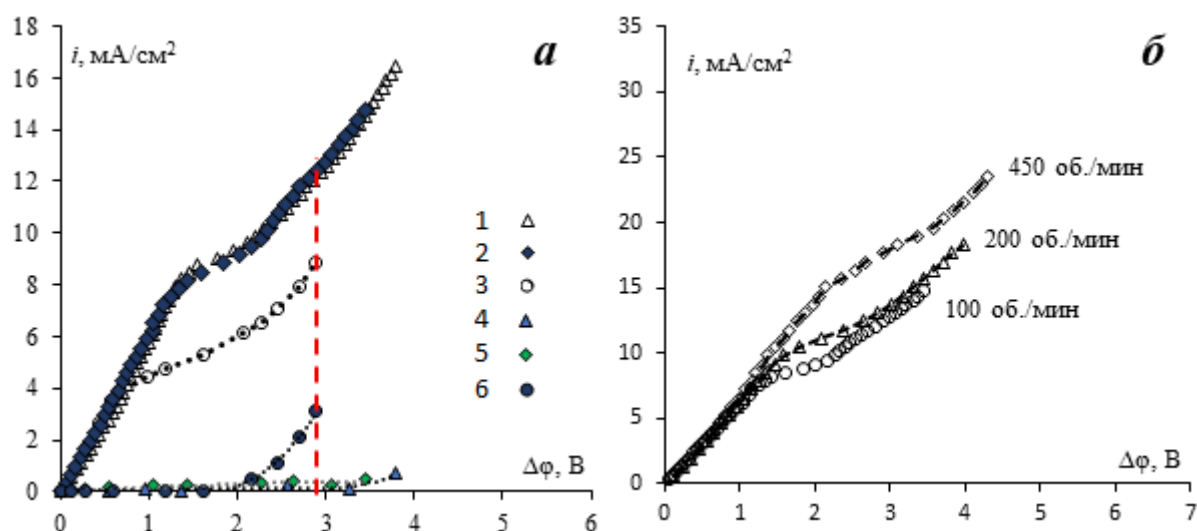
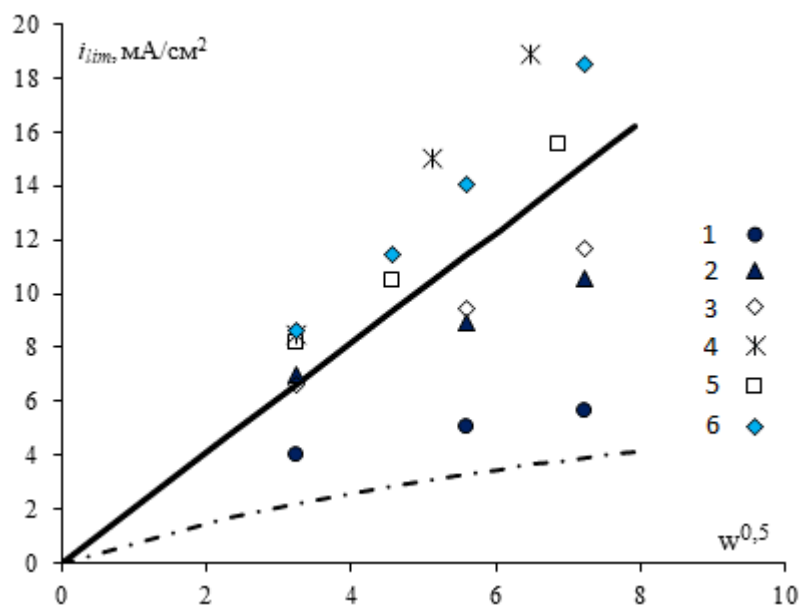


Рисунок 57. *a* - общие (1, 2, 3) и парциальные (4, 5, 6) по гидроксид-ионам вольтамперные характеристики мембран, где: 1 и 5 – гомогенная анионообменная мембрана, 2 и 5 – мембрана МА-41/МА-1, 3 и 6 – исходная мембрана МА-41. *б* – общие ВАХ мембраны МА-41/МА-1 в зависимости от угловой скорости вращения мембранного диска.

Из данных, представленных на рисунке 57 следует, что разработанная гомогенная анионообменная мембран и мембрана МА-41/МА-1 имеют практически идентичный вид общих и парциальных ВАХ. Такое схожее поведение гомогенной и бислойной мембран объясняется одинаковой химической структурой

поверхностного слоя (на основе сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата) [160]. Схожий вид вольтамперных кривых гомогенной катионообменной мембраны МФ-4СК и мембраны МК-40 покрытой слоем МФ-4СК также объясняется одинаковой структурой поверхностного слоя.

Величина предельного экспериментального тока гомогенной и бислойной мембраны МА-41/МА-1 существенно превышает значение предельного тока исходной мембраны МА-41, МА-41М и МА-41М\* во всем диапазоне скоростей вращающегося мембранного диска, рисунок 58.



Сплошная линия – расчет по теории Левича (уравнение 8 и 9); штрихпунктирная линия – расчет по уравнению 10 с учетом гетерогенности поверхности мембраны МА-41; 1 – исходная мембрана МА-41; 2 – мембрана МА-41М; 3 – мембрана МА-41М\*; 4 – гомогенная анионообменная мембрана МА-1; 5 – мембрана МА-41/МА-1; 6 – гомогенная мембрана АМХ (данные получены Бут А.Ю.)

Рисунок 58. Зависимость предельной плотности тока различных мембран от корня квадратного из угловой скорости вращения мембранного диска

Поскольку при предельной плотности тока диссоциация воды еще не наступает (рисунок 57, а), то дальнейшее наращивание потока хлорид-ионов возможно за счет развития электроконвекции [19]. В таблице 7 представлен вклад электроконвективной составляющей в общий массоперенос при предельной

плотности электрического тока для полученных образцов модифицированных и бислойных мембран.

Таблица 7. Относительная доля (%) электроконвективной составляющей предельного тока в общем массопереносе для исследуемых мембран при различных скоростях вращения мембранного диска ( $\omega$ )

Мембрана	$\omega = 100$ об/мин	$\omega = 300$ об/мин	$\omega = 500$ об/мин
МА-41	44,6	34,2	30,6
МА-41М*	66,5	64,9	66,5
МА-41М	68,1	62,7	62,8
МА-41/МА-1	34,5	33,6(200 об/мин.)	35,5 (450 об/мин.)
МА-1	35,8	41,9 (250 об/мин.)	40,7 (400 об/мин.)

Из таблицы 7 следует, что вклад электроконвекции в общий массоперенос на модифицированных мембранах МА-41М и МА-41М\* составляет более 60 %. Для разработанной гомогенной анионообменной мембраны (МА-1) и бислойной МА-41/МА-1 вклад электроконвекции составляет около 35-42 %. Более низкий вклад электроконвективной составляющей в массоперенос ионов соли гомогенной анионообменной мембраны обусловлен существенно большей долей переноса ионов по электродиффузионному механизму.

Обобщённый вклад сопряженных эффектов концентрационной поляризации в сверхпредельный массоперенос представлен в таблице 8.

Таблица 8. Вклады сопряженных эффектов концентрационной поляризации и электродиффузии в общий массоперенос на исследуемых мембранах

Мембрана	Электродиффузия, %	Диссоциация воды, %	Экзальтация, %	Электроконвекция, %
МА-41	25,2	35,0	7,6	32,2
МА-41М	22,9	2,0	0,4	73,6
МА-41М*	25,2	2,0	0,4	72,4
МА-41/МА-1	53,4	2,3	0,4	43,9
МА-1	54,0	1,8	0,4	43,8



Из представленных следует, для исходной мембраны МА-41 вклад диссоциации воды весьма существенен (около 1/3 от величины общего тока), а увеличение вклада электроконвекции после достижения предельного тока практически не наблюдается. Это связано с уменьшением плотности объемного заряда у поверхности мембраны вследствие увеличения суммарной концентрации ионов в приповерхностном слое раствора и частичным замещением ионов хлора на гидроксильные ионы [19, 39].

Для модифицированных (МА-41М и МА-41М\*), бислойной (МА-41/МА-1) и гомогенной мембраны вклад диссоциации воды и эффекта экзальтации не превышает 3 % от общего потока, а дальнейший рост массопереноса ионов хлора происходит за счет развития электроконвекции. В случае всех исследуемых образцов анионообменных мембран, вклад диссоциации воды и эффект экзальтации остается низким (за исключением мембраны МА-41), что объясняется отсутствием в поверхностном слое модифицированных мембран вторичных и третичных аминогрупп.

#### **4.6 Электрохимическая стабильность гомогенной и бислойной мембраны МА-41/МА-1**

Изучение электрохимической стабильности модифицированной мембраны МА-41/МА-1 и гомогенной анионообменной мембраны, осуществляли на установке с вращающимся мембранным диском. Ресурсные испытания проводили при плотности тока в два раза превышающей предельный и скорости вращения мембранного диска 100 об./мин. На рисунке 59 представлены общие и парциальные вольтамперные кривые до ресурсных испытаний и после определенного (50 и 400 часов) промежутка времени.

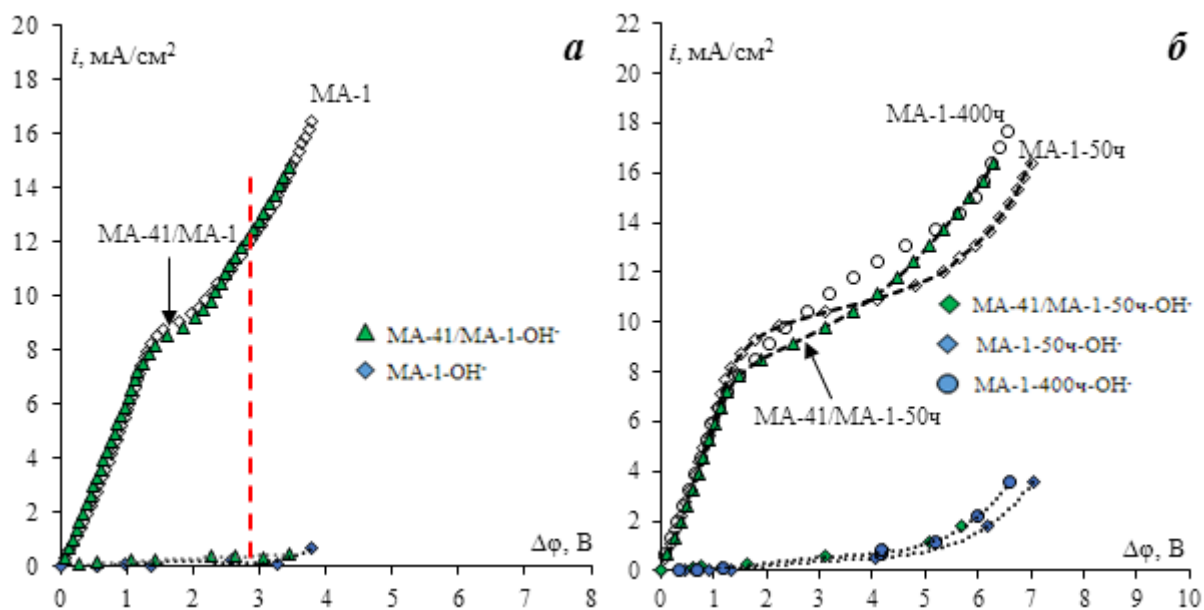


Рисунок 59. Общие и парциальные вольтамперные кривые исследуемых образцов мембран, до (а) и после (б) ресурсных испытаний

Из представленных на рисунке 59 данных следует, что для гомогенной анионообменной мембраны МА-1 и для бислойной мембраны МА-41/МА-1 наблюдается общие закономерности в форме вольтамперных кривых после продолжительных ресурсных испытаний (рисунок 59, б). Так, после 50 часов эксплуатации мембран при сверхпредельных токовых режимах наблюдается увеличение длины плато предельного тока и сохранение величины предельного тока анионообменных мембран (таблица 9).

Таблица 9. Величина и дина плато предельного тока исследуемых образцов мембран «до» и «после» ресурсных испытаний.

Мембрана	$i_{lim}, \text{mA/cm}^2$	$\Delta\phi$ – плато предельного тока, В
МА-41/МА-1-0ч.	8,2	0,7
МА-41/МА-1-50ч.	8,1	2,7
МА-1-0ч.	8,6	0,7
МА-1-50ч.	8,7	3,5
МА-1-400ч.	8,2	3,3

Изменение длины плато предельного тока, без существенного изменения интенсивности диссоциации воды на границе исследуемая мембрана/раствор,

должно приводить к снижению вклада электроконвективной составляющей в общий массоперенос. Данный эффект подробно изучен в работах [19, 158, 161]. Вклады сопряженных эффектов концентрационной поляризации в общий массоперенос на мембранах МА-41/МА-1 и МА-1 представлены в таблице 10.

Таблица 10. Вклады эффектов концентрационной поляризации в общий массоперенос на мембранах МА-41/МА-1 и МА-1 при  $\Delta\varphi = 2.9$  В.

Мембрана	Электродиффузия, %	Диссоциация воды, %	Экзальтация, %	Электроконвекция, %
МА-41	25,2	35,0	7,6	32,2
МА-41/МА-1	53,3	2,4	0,5	43,9
МА-41/МА-1-50ч	69,0	3,4	0,8	26,8
МА-1	53,7	2,1	0,5	43,8
МА-1-50ч.	64,2	2,7	0,6	32,5
МА-1-400ч.	63,3	2,7	0,6	33,5

Из таблицы 10 следует, что для мембраны МА-41/МА-1 и МА-1 после продолжительных ресурсных испытаний наблюдается сохранение низкой каталитической активности в реакции диссоциации воды (вклад диссоциации меньше 3,5%), а также снижение вклада электроконвекции в общий массоперенос (не более 15%).

Низкая интенсивность диссоциации воды на границе исследуемая мембрана/раствор, после продолжительных ресурсных испытаний (рисунок 59 б, таблица 10), свидетельствует об отсутствии каталитически активных групп в области пространственного заряда (рисунок 5).

Изменение длины плато предельного тока, а также незначительное изменение величины предельного тока (таблица 9) обусловлено, по всей видимости, изменением гидрофобности поверхности образцов. Снижение гидрофобности поверхности ионообменного материала приводит к снижению скорости скольжения жидкости по поверхности мембраны и, как следствие, к затруднению развития электроконвекции [27, 118, 162]. Контактный угол

смачивания исследуемых образцов мембран в зависимости от времени ресурсных испытаний представлен на рисунке 60.

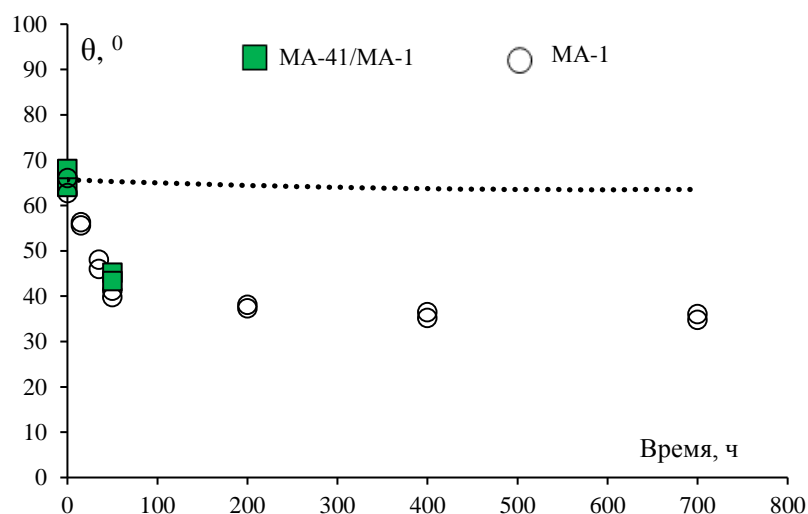


Рисунок 60. Контактный угол смачивания исследуемых образцов мембран (МА-41/МА-1 и гомогенная мембрана МА-1) – маркеры, пунктирная линия – расчёт контактного угла смачивания по уравнению Венцеля (14) с учетом шероховатости поверхности мембран

Учет влияния шероховатости поверхности мембран проводили по уравнению Венцеля [163]

$$\cos\theta_w = r\cos\theta_0 \quad (14)$$

где:  $\theta_w$  – контактный угол смачивания мембраны с учетом шероховатости;  $r$  – отношение реальной поверхности к геометрической;  $\theta_0$  – контактный угол смачивания мембраны с идеально гладкой поверхностью.

Результаты исследования шероховатости поверхности образцов мембран представлены на рисунке 61 и в таблице 11.

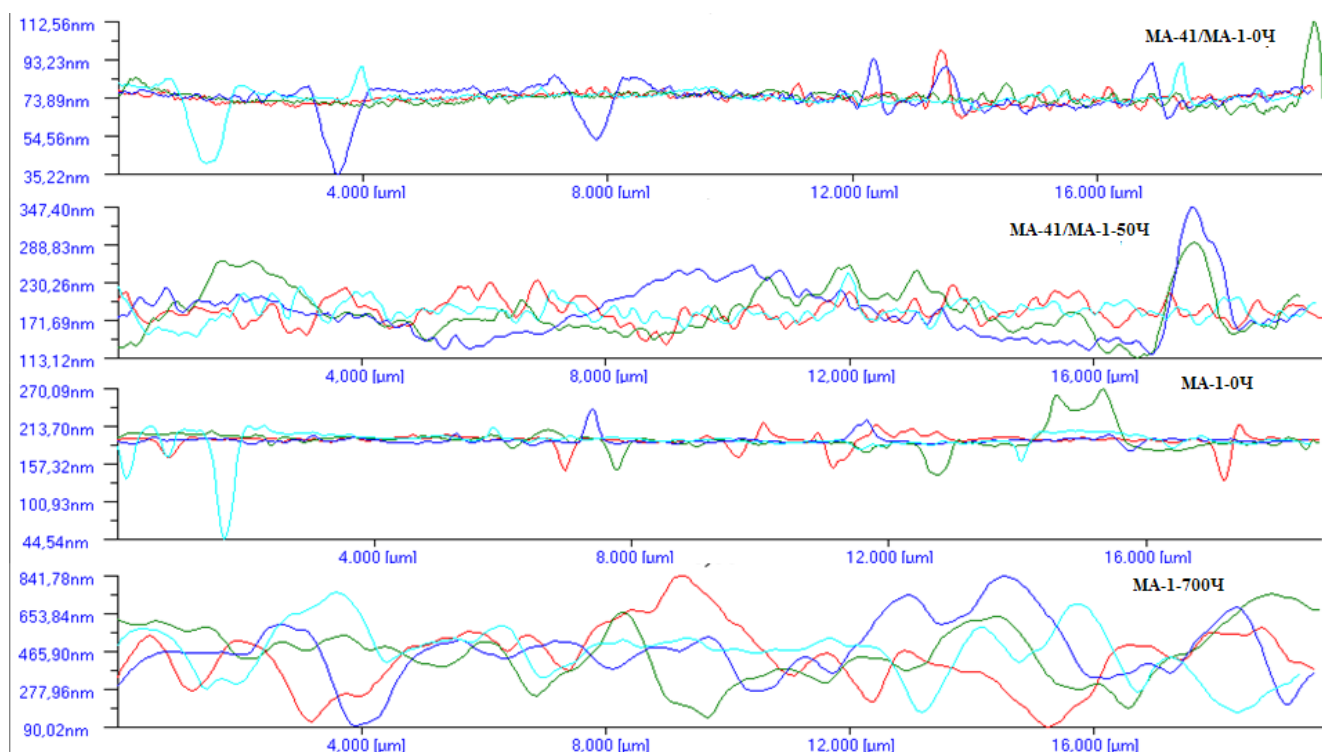


Рисунок 61. Микропрофиль поверхности образцов мембран МА-41/МА-1 и гомогенной анионообменной мембраны МА-1 до и после ресурсных испытаний

Таблица 11. Параметры шероховатости поверхности образцов мембран до и после ресурсных испытаний.

Мембрана	Ra, нм	Rz, нм	Rzjis, нм	Rq, нм	Sr
МА-41/МА-1	3,6	231,3	82,7	8,1	1,00
МА-41/МА-1-50ч.	49,5	459,6	193,65	70,3	1,05
МА-1-0ч.	7,6	427,8	175,0	16,6	1,0
МА-1-200ч.	98,9	1,187 (мкм)	434,5	124,1	1,09
МА-1-400ч.	149,9	1,596 (мкм)	603,4	203,5	1,05
МА-1-700ч.	109,8	1,102 (мкм)	455,6	139,0	1,09

Из данных по контактному углу смачивания образцов мембран (рисунок 60) и на основании данных по шероховатости поверхности (рисунок 61, таблица 11) следует несколько выводов: 1 – микропрофиль поверхности исследуемых образцов мембран претерпевает существенные изменения после ресурсных испытаний (значение Ra увеличивается в 10-15 раз), однако реальная площадь поверхности

образцов мембран изменяется в пределах  $\approx 10\%$ ; 2 – расчётная величина контактного угла смачивания для исследуемых образцов мембран изменяется не существенно, в пределах  $2^\circ\theta$ . Однако реальный контактный угол смачивания мембран падает более чем на треть, с  $66$  до  $35^\circ\theta$ .

Такое существенное изменение контактного угла смачивания невозможно объяснить только изменением шероховатости поверхности мембран. Изучение химической структуры образцов после ресурсных испытаний осуществляли методом ИК-спектроскопии. На рисунке 62 представлены ИК-спектры поверхности мембраны МА-41/МА-1 до и после 50 часов ресурсных испытаний.

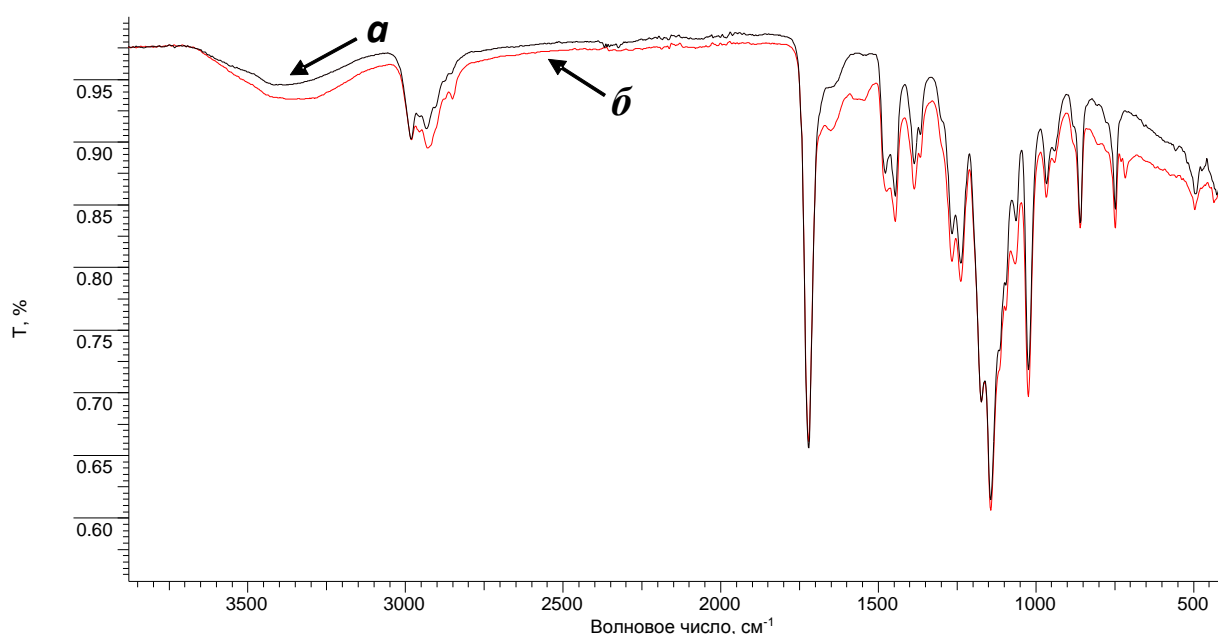


Рисунок 62. ИК-спектры поверхности мембраны МА-41/МА-1 до (а) и после (б) ресурсных испытаний

ИК-спектр бислойной мембраны МА-41/МА-1 после 50 часов ресурсных испытаний практически идентичен ИК-спектру мембраны до проработки под током. Несущественные изменения наблюдаются в области валентных симметричных и асимметричных колебаний ( $2900\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ ) метиленовых групп –  $\text{CH}_2$ –. Это можно объяснить частичным изменением физической структуры полимера, в результате которой на единице площади поверхности происходит

частичное изменение соотношения звеньев ДАДМАХ и этилметакрилата. Также, в области  $1568 \text{ см}^{-1}$  наблюдается появление малоинтенсивного пика, соответствующего валентным колебаниям карбоксилат аниона ( $\text{COO}^-$ ) [164]. При этом, после 50 часов ресурсных испытаний в спектре мембраны не наблюдается появление полос характерных для третичных аминов, что также свидетельствует высокой электрохимической и химической стабильности мембран на основе ДАДМАХ.

ИК-спектры образцов гомогенной мембраны МА-1 и бислойной мембраны МА-41/МА-1 после ресурсных испытаний под током и длительного контакта с раствором гидроксида натрия представлены на рисунке 63.

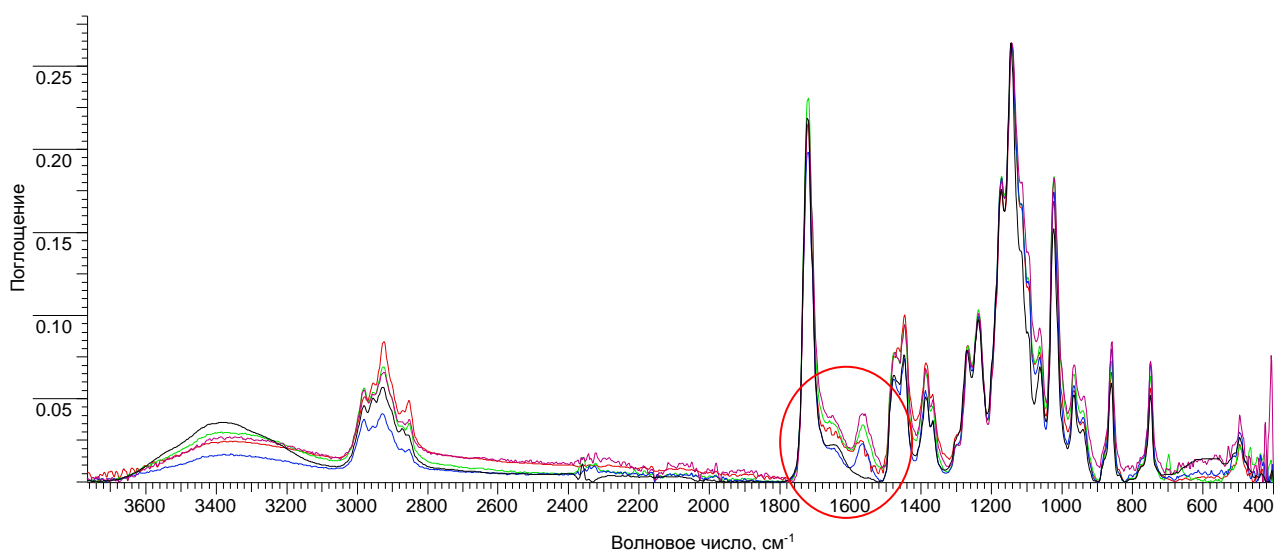


Рисунок 63. ИК-спектры поверхности исследуемых образцов мембран (МА-41/МА-1 и гомогенной мембраны МА-1) после ресурсных испытаний

Для всех исследуемых образцов мембран наблюдается появление характерного пика при  $1568 \text{ см}^{-1}$ , который обусловлен появлением карбоксилат-аниона. По отношению площади пиков карбоксилат-аниона и сложноэфирного фрагмента можно оценить долю образовавшихся карбоксильных групп в сополимере ДАДМАХ и этилметакрилата, рисунок 64.

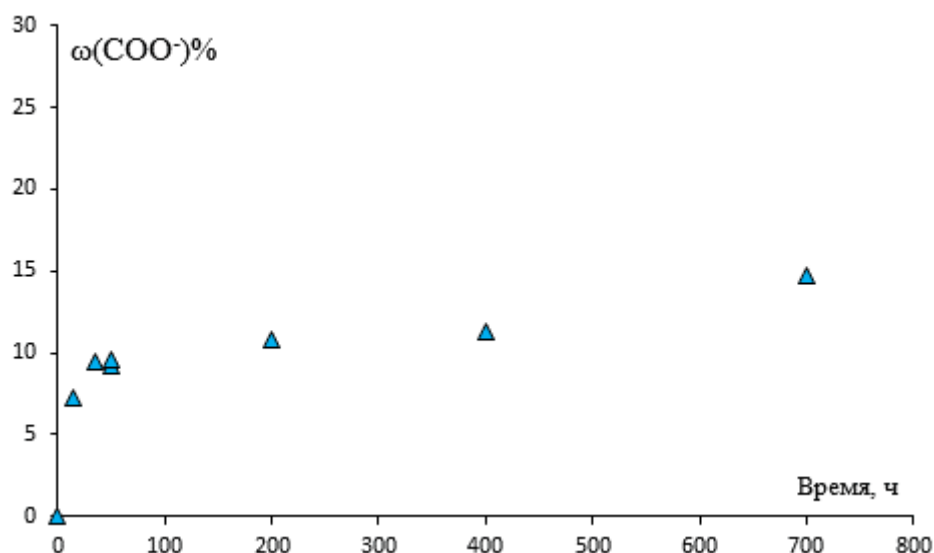


Рисунок 64. Доля карбоксильных групп сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата в зависимости продолжительности ресурсных испытаний

Из представленных на рисунке 64 данных следует, что в течение короткого промежутка времени (менее 100 часов) происходит резкое увеличение доли карбоксильных групп (до 10%), после чего гидролиз существенно замедляется. По всей видимости данный процесс обусловлен затрудненной диффузией гидроксид-аниона в глубь сополимера, что подтверждает высокую устойчивость полиметакрилатов в кислой и щелочной среде. Из данных, представленных в работе [166] следует, что продолжительный гидролиз полиметилметакрилата приводит к образованию только 10% карбоксилат-анионов, в то время как аналогичные полиакрилаты полностью гидролизуются за 30 минут.

При этом доля карбоксильных групп (рисунок 64) находится в сильной обратной зависимости с контактным углом смачивания поверхности мембран (рисунок 60), коэффициент корреляции для двух выборок составляет «-0,92».

Общая схема гидролиза сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата в поверхностном слое мембран представлена на рисунке 65.



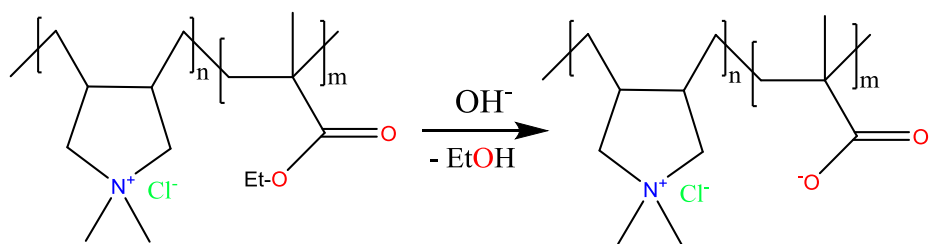


Рисунок 65. Схема щелочного гидролиза сложноэфирных групп сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата

На основании данных о стабильности анионообменных мембран МА-41/МА-1 и МА-1 можно сделать несколько выводов: 1 – в течение продолжительных ресурсных испытаний образцов мембран наблюдается незначительное снижение величины их предельного тока и существенное увеличение длины плато предельного тока; 2 – изменение длины плато обусловлено изменением гидрофобности поверхности образцов, что в свою очередь вызвано гидролизом сложноэфирных групп и изменением шероховатости поверхности мембран; 3 – четвертичные аммониевые группы звеньев ДАДМАХ не претерпевают изменений, а полученные анионообменные мембраны обладают низкой каталитической активностью в реакции диссоциации воды.

## **5. Электрохимические характеристики катионообменных мембран с тонким анионообменным слоем**

### **5.1 Модификация катионообменной мембраны МК-40 сополимером N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата**

Бислойную катионообменную мембрану получали следующим образом: на очищенную, предварительно подготовленную и закрепленную мембрану МК-40 наносили 10% раствор сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата в изопропиловом спирте в объеме, необходимом для получения анионообменного слоя толщиной 6, 12, 18 и 28 мкм. Объемы раствора сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата, необходимые для формирования заданной толщины анионообменного слоя, представлены в таблице 6. Полученные таким образом мембраны обозначили как МК-40/МА-1-6, МК-40/МА-1-12, МК-40/МА-1-18, МК-40/МА-1-28.

Биполярные мембраны с каталитической добавкой получали методом полива 10% раствора сополимера ДМДААХ и этилметакрилата в изопропиловом спирте на подготовленную катионообменную мембрану МК-40 с размером 5x5 см<sup>2</sup>, на которую предварительно наносили 0,2 мг/см<sup>2</sup> порошка окисленного графита. Толщина анионообменного слоя на поверхности мембраны-подложки, после полного испарения растворителя, составляла 80 мкм. Полученная таким образом биполярная мембрана обозначена далее по тексту БМ-1. Тем же методом получали биполярную мембрану без каталитической добавки окисленного графита, которая обозначена далее БМ-2. Полученные мембраны подвергали стандартной процедуре предварительной подготовки, за исключением стадии обработки мембран органическими растворителями.

### **5.2 Зарядовая селективность бислойных мембран в паре Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>**

Селективность бислойных мембран с нанесенным тонким гомогенным слоем (от 6 до 30 мкм) исследовали на установке с вращающимся мембранным диском в

смешанном растворе NaCl и CaCl<sub>2</sub>, концентрация катионов составляла 0,015 Н для Na<sup>+</sup> и 0,015 Н для Ca<sup>2+</sup>. Анионообменный слой модифицированной мембраны МК-40/МА-1 располагался по направлению к аноду. Числа переноса катионов определяли по уравнению 6. На основе полученных зависимостей эффективных чисел переноса ионов  $T_j(i)$  Ca<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup> от плотности электрического тока рассчитывали коэффициенты селективной проницаемости исследуемых образцов мембран [120]:

$$P_{1,2} = \frac{T_1 c_2^0}{T_2 c_1^0} \quad (15)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – эффективные числа переноса кальция и натрия соответственно;  $c_1^0$  и  $c_2^0$  – концентрация кальция и натрия соответственно в глубине раствора, моль/л.

При достижении предельного состояния коэффициент селективной проницаемости рассчитывали по уравнению 16.

$$P_{1,2} i_{lim} = \frac{(z_1 - z_3) D_1}{(z_2 - z_3) D_2} \quad (16)$$

где  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты диффузии ионов в растворе, м<sup>2</sup>/с;  $z_1$ ,  $z_2$ ,  $z_3$  – заряды разделяемых ионов и заряд противоиона соответственно.

Квазиравновесные значения коэффициентов селективной проницаемости модифицирующего слоя  $\tilde{P}_{1,2}^0$  и мембраны-подложки  $\bar{P}_{1,2}^0$  рассчитывали по уравнениям [120]:

$$\tilde{P}_{1,2}^0 = \frac{z_1 \tilde{D}_1 \tilde{c}_1^0 c_2^0}{z_2 \tilde{D}_2 \tilde{c}_2^0 c_1^0} = \frac{z_1 \tilde{D}_1}{z_2 \tilde{D}_2} \tilde{T}_{1,2}^0 \quad (17)$$

$$\bar{P}_{1,2}^0 = \frac{z_1 \bar{D}_1 \bar{c}_1^0 c_2^0}{z_2 \bar{D}_2 \bar{c}_2^0 c_1^0} = \frac{z_1 \bar{D}_1}{z_2 \bar{D}_2} \bar{T}_{1,2}^0 \quad (18)$$

где  $\bar{T}_{1,2}^0$  и  $\bar{T}_{1,2}^0$  - равновесные коэффициенты распределения ионов для исходной мембраны и модифицирующего слоя в тернарном растворе электролитов, определяемые на основе изотермы ионного обмена.

Общие ВАХ бислойных мембран МК-40/МА-1 с разной толщиной слоя, а также зависимость величины ВАХ мембраны МК-40/МА-1-12 от разной скорости вращения мембранного диска представлены на рисунке 66.

Из рисунка 66-б следует, что изменение угловой скорости вращения мембранного диска не приводит к изменению величины предельного тока, что свидетельствует о внутридиффузионном механизме предельного тока [114,180]. Результирующий вклад в величину предельного тока вносит толщина анионообменного слоя сополимер ДАДМАХ и этилметакрилата, рисунок 66 а.

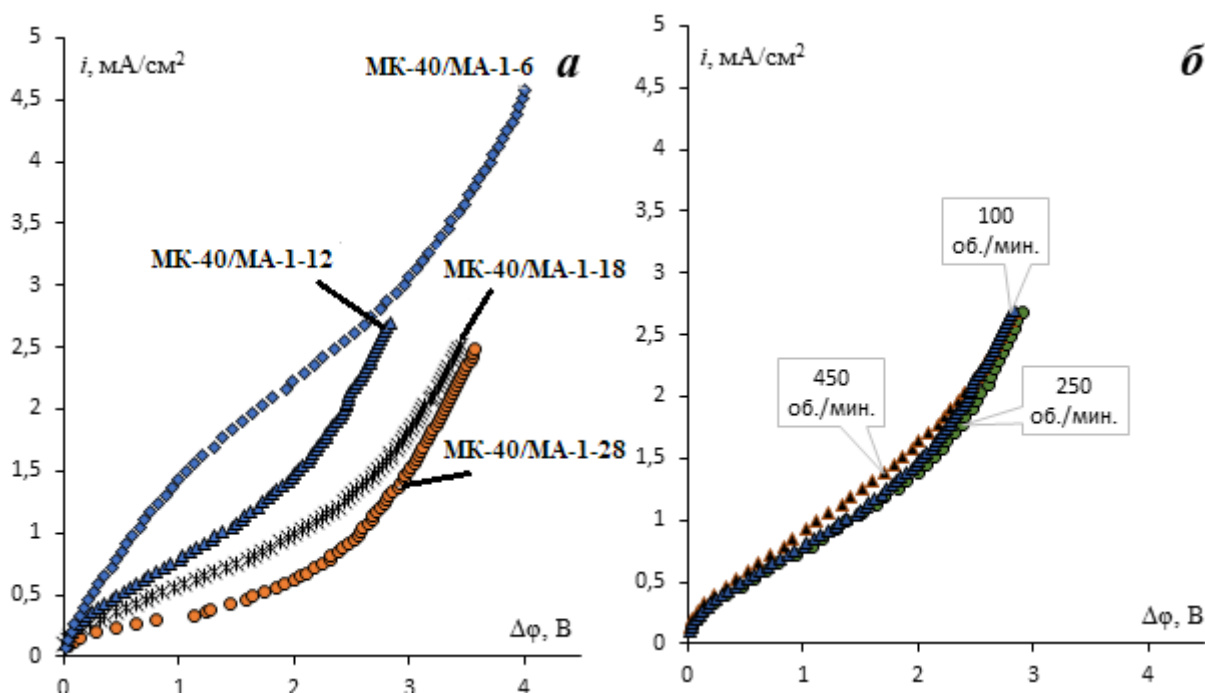


Рисунок 66. Общие ВАХ катионообменных мембран МК-40/МА-1 (а) и вольтамперные кривые мембраны МК-40/МА-1-12 в зависимости от скорости вращения мембранного диска (б)

Экспериментальные значения коэффициента специфической селективности для пары  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$  представлены на рисунке 67, предельное значение коэффициента специфической селективности рассчитанное по уравнению 16.

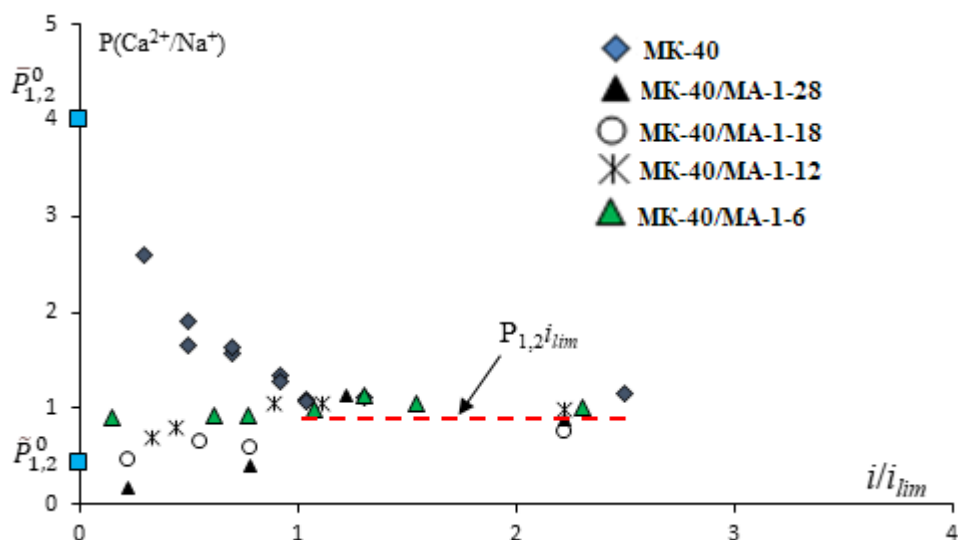


Рисунок 67. Зависимость коэффициента селективной проницаемости мембран от безразмерной плотности электрического тока.

Как видно из представленных данных (рисунок 67), для мембран МК-40 с нанесенным тонким слоем анионообменного сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата, характерен существенно более низкий коэффициент селективной проницаемости, чем для исходной мембраны МК-40. По мере увеличения толщины анионообменного слоя, коэффициент селективной проницаемости закономерно снижается и приближается к своему предельному значению.

Увеличение плотности электрического тока приводит к изменению коэффициента селективной проницаемости мембран, для исходной мембраны МК-40 коэффициент уменьшается, а для модифицированных мембран МК-40/МА-1 – увеличивается, и стремится к значению рассчитанному по уравнению 16. При достижении предельной плотности электрического тока  $P_{1,2}$  определяется только коэффициентами диффузии и зарядами ионов в растворе.

Таким образом показано, что нанесение на поверхность катионообменной мембраны МК-40 тонкого анионообменного слоя сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата приводит к существенному уменьшению коэффициента

селективной проницаемости в паре  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$  и, как следствие, повышению селективности модифицированных мембран МК-40/МА-1 к однозарядным ионам натрия.

## 5.2 Асимметричные биполярные мембраны на основе сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата

Синтез оксида графита осуществляли в соответствии со схемой, представленной на рисунке 68.

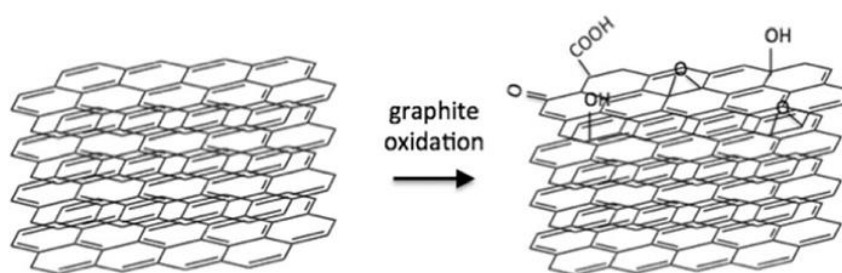


Рисунок 68. Общая схема получения оксида графита [167]

Для синтеза оксида графита использовались следующие реактивы:

- серная кислота, концентрированная, марки «ЧДА»;
- персульфат аммония, марки «ЧДА»;
- оксид фосфора (V), марки «Ч»;
- перманганат калия, марки «ЧДА»;
- перекись водорода, марки «ЧДА»;
- соляная кислота, марки «ЧДА».

Оксид графита (ОГ) получали по методике, описанной в работе [168]. В плоскодонную колбу на 500 см<sup>3</sup> вносили 20 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.), 1,8 г персульфата аммония и 1,8 г оксида фосфора (V). Полученную смесь нагревали при перемешивании до 80 °С и, после полного растворения твердых компонентов, вносили 2 г измельченного графита и нагревали при этой температуре в течение 4,5 часов. После, в колбу вносили 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и выдерживали при комнатной температуре 12 часов. Полученный осадок отфильтровывали и сушили

при комнатной температуре до постоянной массы. Далее, полученный осадок вносили в коническую колбу с 80 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и охлаждали на водяной бане со льдом. После, в систему порционно добавляли 10 г перманганата калия в течение 40 минут и контролировали температуру системы, не допуская нагрева выше 10 °С. Через 2 часа в колбу с реакционной смесью добавляли 170 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, температура системы должна быть ниже 35 °С, и оставляли на 2,5 часа. После, к системе добавляли 250 см<sup>3</sup> воды, 10 см<sup>3</sup> 30% перекиси водорода и оставляли при комнатной температуре на 12 часов. Далее, полученный осадок последовательно промывали на фильтре Шотта 5% раствором серной кислоты, 0,5% раствором перекиси водорода, 10% раствором соляной кислоты и дистиллированной водой до нейтрального значения рН промывных вод. Осадок сушили при температуре 50-60 °С до постоянной массы. Использование оксида графита в качестве каталитической добавки обусловлено его электронной проводимостью, относительно высокой каталитической активностью, гидрофобностью и простотой синтеза [167, 169-171].

Полученный окисленный графит изучали методом ИК-спектроскопии, рисунок 69.

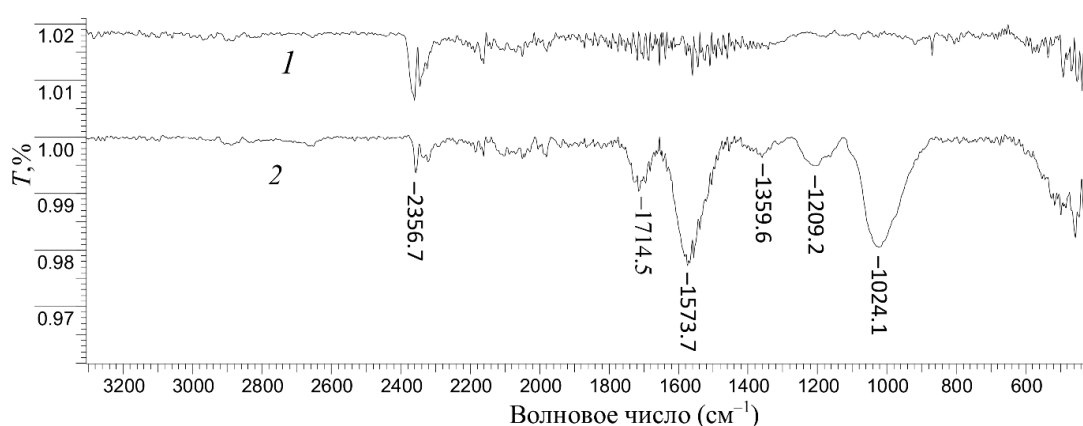


Рисунок 69. ИК-спектры исходного графита (1) и Na<sup>+</sup>-формы окисленного графита (2)

На ИК-спектре окисленного графита (рис. 69, спектр 2) в отличие от ИК-спектра исходного графита (рис. 69, спектр 1) присутствует полоса поглощения при 1714 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям различных карбонильных

групп ОГ, широкая полоса в области  $1620-1480\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным асимметричным колебаниям карбоксилат-анионов. В области  $1400-1300\text{ см}^{-1}$  прослеживаются слабоинтенсивные, но различимые полосы поглощения, соответствующие симметричным колебаниям связей С–О карбоксильных групп. Широкие и достаточно интенсивные полосы поглощения при  $1209\text{ см}^{-1}$  и  $1024\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям С–О–С групп структурных фрагментов ОГ, а также к гидроксильным группам. Полоса поглощения в области  $2356\text{ см}^{-1}$  соответствует углекислому газу атмосферы.

Обменная емкость окисленного графита, рассчитанная по кривой потенциометрического титрования (рис.70, а), составила  $1,45\text{ ммоль/г}$ . рКа карбоксильных групп окисленного графита равна  $4,09$ , а их константа кислотности, найденная по уравнению Гендерсона – Гассельбаха, равна  $8,13 \cdot 10^{-5}\text{ моль/л}$ .

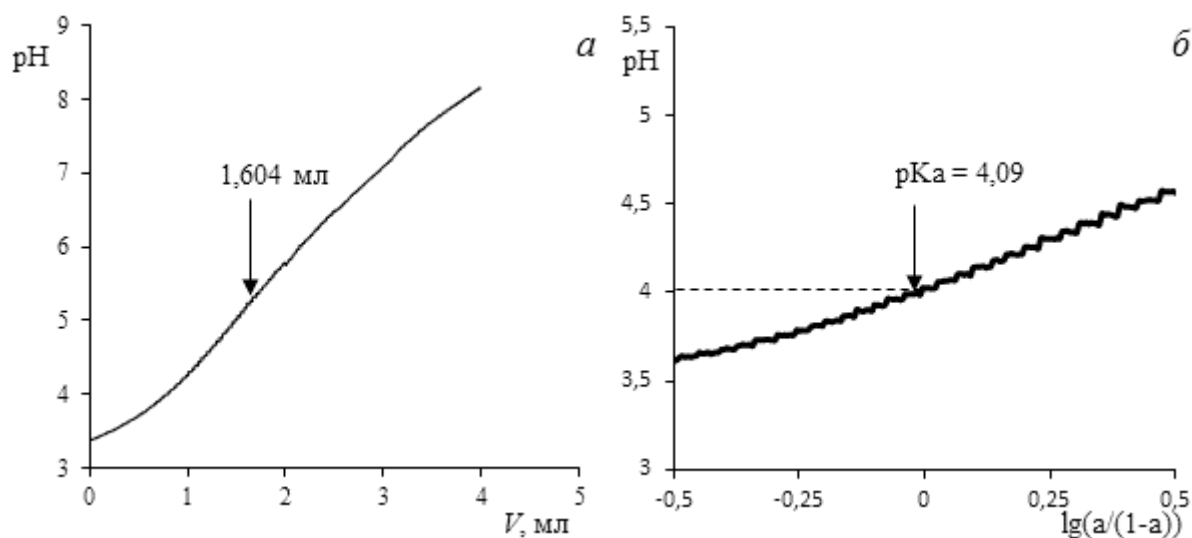


Рисунок 70. Кривая титрования окисленного графита раствором гидроксида натрия и значение объема титранта в точке эквивалентности – а; обработка кривой титрования в координатах уравнения Гендерсона – Гассельбаха и значение рКа карбоксильных групп окисленного графита – б.

Исследование электрохимического импеданса биполярных мембран БМ-1 и БМ-2 проводились в диапазоне плотностей электрического тока  $0 - 4,5\text{ мА/см}^2$ . На (рис. 71) приведены частотные спектры мембран, изученные при плотности



постоянного электрического тока 3,55 мА/см<sup>2</sup>. Для сравнения, на этом же рисунке представлены спектры биполярных мембран МБ-1 и МБ-3. Сопротивление биполярной области ( $R_6$ ) находили по формуле  $R_6 = R_0 - R_\infty$ , где  $R_0$  – сопротивление биполярной мембраны на «нулевой» частоте, а  $R_\infty$  – сопротивление биполярной мембраны на «бесконечной» частоте.

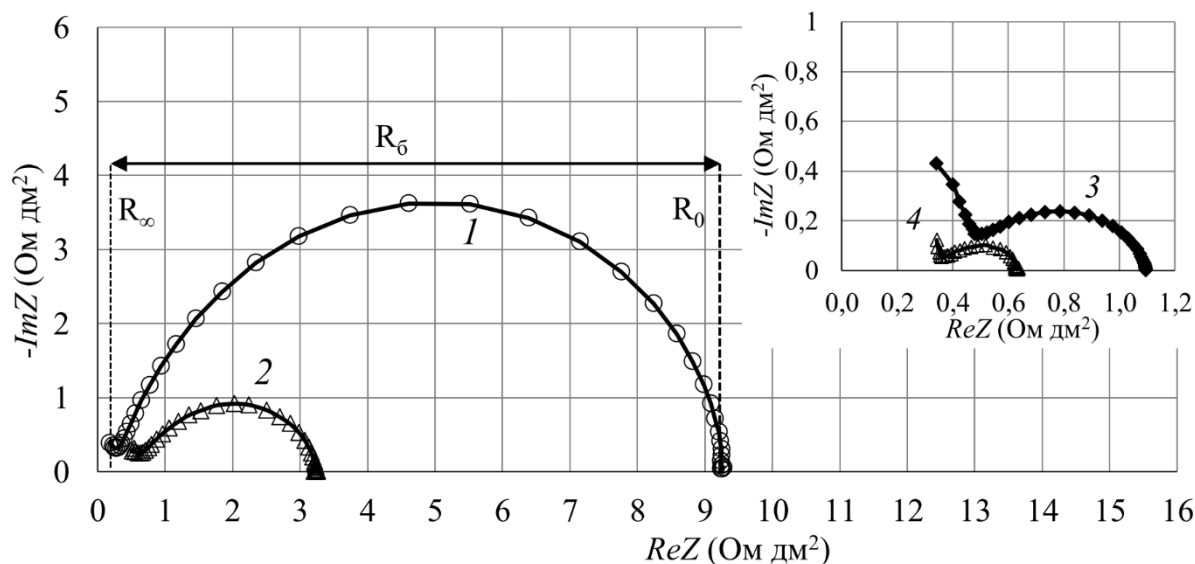


Рисунок 71. Частотные спектры электрохимического импеданса биполярных мембран БМ-2 (1), МБ-1 (2), БМ-1 (3), МБ-3 (4) в 0,01 М растворе NaCl в режиме интенсивной генерации Н<sup>+</sup>/ОН<sup>-</sup>-ионов при плотности электрического тока 3,55 мА/см<sup>2</sup>, величина сопротивления биполярной области ( $R_6$ ) приведена для мембраны БМ-2.

По значению сопротивления биполярной области ( $R_6$ ) измеренного при разных плотностях электрического тока вычислялось перенапряжение биполярной области (19):

$$U_b = \int_0^i R_b di \quad (19)$$

и строились парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярных областей всех мембран (рис.72).

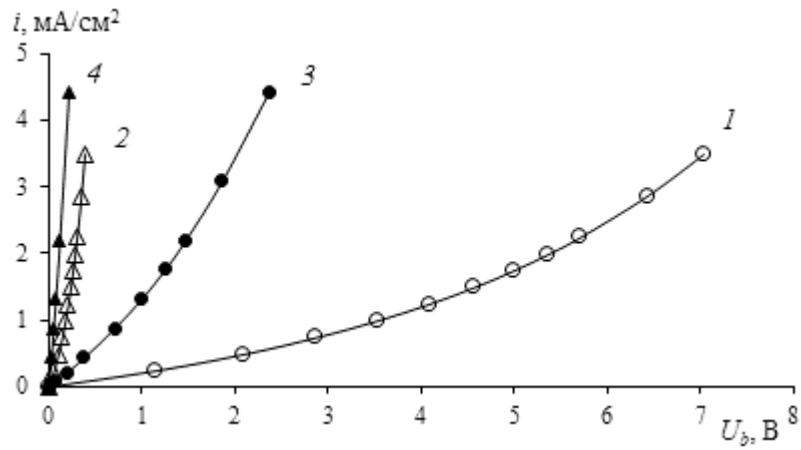
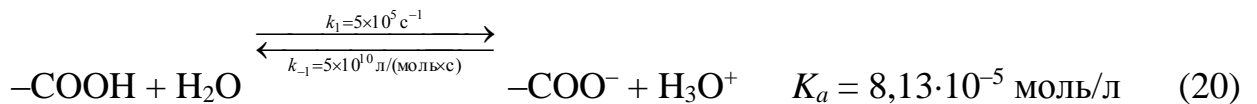


Рис. 72. Парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярных областей мембран. 1 – БМ-2, 2 – БМ-1, 3 – МБ-1<sup>1</sup>, 4 – МБ-3<sup>1</sup>

Как видно из рисунков 71 и 72 введение каталитической добавки окисленного графита в биполярную область приводит к снижению сопротивления ( $R_6$ ) и перенапряжения ( $U_b$ ), биполярной границы, что обусловлено протеканием реакции диссоциации воды по каталитическому механизму [172]. Этот механизм включает в себя двухстадийную реакцию депротонирования (уравнение (20)) и протонирования (уравнение (21)) ионогенных групп, которая протекает в биполярной области мембран:



Константу основности карбоксилат-анионов  $K_b$  находили по равнению (22):

$$K_a \cdot K_b = K_w, \quad (22)$$

где  $K_w$  – ионное произведение воды.

<sup>1</sup> Данные по мембранам МБ-1 и МБ-3 предоставил Шельдешов Н.В.

Кинетические константы  $k_{-1}$  и  $k_{-2}$  обратных реакций для процессов депротонирования и протонирования карбоксильных групп (уравнения (20) и (21)) приведены в [173]. Константы прямых реакций  $k_1$  и  $k_2$  процессов протонирования и депротонирования карбоксильных групп окисленного графита рассчитаны с использованием соответствующих констант кислотности  $K_a$  и основности  $K_b$ , а также кинетических констант  $k_{-1}$  и  $k_{-2}$  обратных реакций по уравнению (23):

$$K_i = \frac{k_i}{k_{-i}} \quad (23)$$

Для реакции диссоциации молекул воды в присутствии карбоксильных групп окисленного графита константа скорости лимитирующей стадии  $k_L$  равна  $1,23 \text{ с}^{-1}$ , что примерно на 5 порядков больше, чем эта же константа скорости для диссоциации молекул воды в чистой воде ( $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , [174]). По сравнению с соответствующей константой для карбоксильных групп в ионообменнике, равной  $10 \text{ с}^{-1}$  [172], константа в окисленном графите меньше примерно на порядок. Это снижение вызвано сопряжением системы  $\pi$ -связей графеновых листов с  $\pi$ -связью в карбоксильной группе, связанной с атомом углерода в графене.

На перенапряжение биполярной области, разработанной мембраны БМ-1, оказывает влияние не только каталитическая активность карбоксильных групп, но и площадь контакта катионообменника с анионообменником [175], [176]. Более низкая каталитическая активность карбоксильных групп окисленного графита ( $k_L = 1,23 \text{ с}^{-1}$ ) по сравнению с каталитической активностью фосфорнокислотных групп ( $k_L = 100 \text{ с}^{-1}$ ), содержащихся в катионообменном слое мембраны МБ-3, компенсируется бóльшим количеством генерирующих контактов в биполярной области мембраны БМ-1

*катионообменник | частица ОГ | гомогенный анионообменный слой.*

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования получены следующие выводы:

1. Получен ранее не описанный в научной литературе сополимер N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата содержащий стабильный гетероциклические аммониевые основания; определены оптимальные условия его синтеза, строение охарактеризовано спектральными методами (ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопия). Разработаны способы получения гомогенной, бислойной (с одинаковым зарядом матриц), модифицированной и биполярной (с противоположным зарядом матриц) мембран.

2. Изучены электрохимические характеристики гомогенной, бислойной и модифицированной мембран при различных плотностях электрического тока. При сверхпределных токовых режимах гомогенная, бислойная и модифицированная мембраны обладают низкой каталитической активностью в реакции диссоциации воды (вклад диссоциации воды в общий массоперенос составляет 2-3%, вклад электроконвекции составляет 43-74%, на исходной мембране МА-41 вклад диссоциации воды достигает 35%, а электроконвекции – 35%).

3. Исследована электрохимическая стабильность разработанных гомогенной, бислойной и модифицированной анионообменных мембран. Обнаружены два механизма деградации разработанных мембран: 1 – десорбция водорастворимого полиэлектролита (поли-N,N-диаллилморфолина) с поверхности модифицированной мембраны; 2 – деструкция сложноэфирных функциональных групп в условиях высокоинтенсивного электродиализа и растворов с высокими значениями pH (для сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата). Деградация модифицированной мембраны в условиях высокоинтенсивного электродиализа приводит к повышению интенсивности диссоциации воды на границе мембрана/раствор, деградация гомогенной и бислойной мембран приводит к повышению гидрофильности их поверхности и снижению вклада электроконвективной составляющей в сверхпределный массоперенос.

4. На основе катионообменной мембраны МК-40 и сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата разработаны бислойные мембраны с разной толщиной анионообменного слоя. Для бислойных мембран с толщиной анионообменного слоя до 30 мкм показана высокая специфическая селективность по отношению к ионам натрия в тернарном растворе  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ . Низкое перенапряжение биполярной области биполярной мембраны (толщина анионообменного слоя 80 мкм) с каталитической добавкой окисленного графита обусловлено большим количеством генерирующих контактов на границе окисленный графит/анионообменный слой.

## Список используемых источников

1. Лейси, Р. Е. Технологические процессы с применением мембран / Р. Е. Лейси, С. Леб. – М.: Мир, 1976. – 372 с.
2. Березина, Н. П. Синтетические Ионообменные Мембраны / Н. П. Березина // Соросовский Образовательный Журнал. – 2000. – Т. 6. – № 9. – С. 37 – 42.
3. Mauritz, K. A. State of understanding of Nafion / K. A. Mauritz, R. B. Moore // Chemical Reviews. – 2004. – Vol. 104. – № 10. – P. 4535 – 4585.
4. Mizutani, Y. Structure of ion exchange membranes / Y. Mizutani // Journal of Membrane Science. Elsevier. – 1990. – Vol. 49. – № 2. – P. 121 – 144.
5. Ярославцев, А. Б. Перфторированные ионообменные мембраны / А. Б. Ярославцев // Высокомолекулярные соединения. – 2013. – Т. 55. – № 11. – С. 1367 – 1392.
6. Javaid Zaidi, S. M. Polymer membranes for fuel cells / S. M. Javaid Zaidi, T. Matsuura. – Springer US, 2009. – 431 p.
7. Transport characteristics of CJMAED<sup>TM</sup> homogeneous anion exchange membranes in sodium chloride and sodium sulfate solutions / Sarapulova V., Pismenskaya N., Titorova V. [et al.]. // International Journal of Molecular Sciences. MDPI AG. – 2021. – Vol. 22. – № 3. – P. 1 – 24.
8. Role of anion exchange membrane fouling in reverse electro dialysis using natural feed waters / Rijnaarts T., Morenoab J., Saakesa M. [et al.]. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Elsevier B.V. – 2019. – Vol. 560. – P. 198 – 204.
9. Baghodrat, M. Electrochemical performance and enhanced nitrate removal of homogeneous polysulfone-based anion exchange membrane applied in membrane capacitive deionization cell / M. Baghodrat, F. Mehri, S. Rowshanzamir // Desalination. Elsevier B.V. – 2020. – Vol. 496. – P. 114696.
10. Comparison of the property of homogeneous and heterogeneous ion exchange membranes during electro dialysis process/ Lee S., Meng W., Wang Y. [et al.]. // Ain

Shams Engineering Journal. Ain Shams University. – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. 159 – 166.

11. Физико-химические свойства ионообменных материалов / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, Г. А. Дворкина, Н. В. Шельдешов. – Краснодар, 1999. – 88 с.

12. Ярославцев, А. Б. Ионообменные Мембранные Материалы: Свойства, Модификация И Практическое Применение / А. Б. Ярославцев, В. В. Никоненко // Российские Нанотехнологии. – 2009. – Vol. 4. – № 3 – 4. – 22 p.

13. Gierke, T. D. Morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies. / T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson // Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics. John Wiley & Sons, Ltd. – 1981. – Vol. 19. – № 11. – P. 1687 – 1704.

14. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology / K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster // Chemical Reviews. – 2004. – Vol. 104. – № 10. – P. 4637 – 4678.

15. Kreuer, K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells / K. D. Kreuer // Journal of Membrane Science. Elsevier. – 2001. – Vol. 185. – № 1. – P. 29 – 39.

16 A simple evaluation of microstructure and transport parameters of ion-exchange membranes from conductivity measurements / T. W. Xu, Y. L. Liang, W. Wei, H. Yang // Separation and Purification Technology. Elsevier. – 2008. – Vol. 60. – № 1. – P. 73 – 80.

17. Salt concentration dependence of ionic conductivity in ion exchange membranes / Kamcev J., Sujanani R., Jang E. S. [et al.]. // Journal of Membrane Science. Elsevier B.V. – 2018. – Vol. 547. – P. 123 – 133.

18. Heterogeneous structure and its effect on properties and electrochemical behavior of ion-exchange membrane / D. Ariono, K. Khoiruddin, S. Subagjo, I. G. Wenten // Materials Research Express. Institute of Physics Publishing. – 2017. – Vol. 4. – № 2. – P. 024006.

19. Ion transport and electrochemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under high current electrodialysis conditions / Zabolotskiy V. I., But A. Y.,

- Melnikov S. S. [et al.]. // *Journal of Membrane Science*. Elsevier. – 2017. – Vol. 526. – № August 2016. – P. 60 – 72.
20. Bagotzky, V. S. Fuel cells: state-of-the-art and major scientific and engineering problems / V. S. Bagotzky, N. V. Osetrova, A. M. Skundin // *Russian Journal of Electrochemistry*. Springer. – 2003. – Vol. 39. – № 9. – P. 919 – 934.
21. Thermal stability of sulphonated styrene-divinylbenzene resins / N. Bothe, F. Döscher, J. Klein, H. Widdecke // *Polymer*. Elsevier. – 1979. – Vol. 20. – № 7. – P. 850 – 854.
22. Marino, M. G. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids / M. G. Marino, K. D. Kreuer // *ChemSusChem*. – 2015. – Vol. 8. – № 3. – P. 513 – 523.
23. Sun, R. Synthesis and high alkaline chemical stability of polyionic liquids with methylpyrrolidinium, methylpiperidinium, methylazepanium, methylazocanium, and methylazonanium cations / R. Sun, Y. A. Elabd // *ACS Macro Letters*. – 2019. – P. 540 – 545.
24. Wright, A. G. Hydroxide-stable ionenes / A. G. Wright, S. Holdcroft // *ACS Macro Letters*. – 2014. – Vol. 3. – № 5. – P. 444 – 447.
25. Эволюция вольтамперных характеристик и морфологии поверхности гомогенных анионообменных мембран в процессе электродиализного обессоливания растворов солей щелочных металлов / Рыбалкина О. А., Цыгурина К. А., Сарапулова В. В. [и др.]. // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2019. – Т. 9. – № 2. – P. 131 – 145.
26. Bauer, B. Anion-exchange membranes with improved alkaline stability / B. Bauer, H. Strathmann, F. Effenberger // *Desalination*. – 1990. – Vol. 79. – № 2 – 3. – P. 125 – 144.
27. Belloň, T. Overlimiting behavior of surface-modified heterogeneous anion-exchange membranes / T. Belloň, Z. Slouka // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – Vol. 610. – № May.
28. Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review / Al- Amshawee S., Yunus M. Y. B. M., Azoddein A. A. M. [et al.]. // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., – 2020. – Vol. 380. – P. 122231.



29. Rubinstei Rubinstein, I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*. – 2000. – Vol. 62. – № 2. – P. 2238 – 2251.
30. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis / Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Belova E. I. [et al.]. // *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier B.V. – 2010. – Vol. 160. – № 1 – 2. – P. 101 – 123.
31. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications / Campione A., Gurreri L., Ciofalo M. [et al.]. // *Desalination*. Elsevier B. V. – 2018. – Vol. 434. – P. 121 – 160.
32. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (Review) / Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Mareev S. A. [et al.]. // *Russian Journal of Electrochemistry*. Maik Nauka Publishing / Springer SBM. – 2017. – Vol. 53. – № 10. – P. 1122 – 1144.
33. Mathematical modelling of gravitational convection in electrodialysis processes / Pismenskiy A., Nikonenko V., Urtenov M. [et al.]. // *Desalination*. Elsevier. – 2006. – Vol. 192. – № 1 – 3. – P. 374 – 379.
34. Zabolotsky, V. I. On the role of gravitational convection in the transfer enhancement of salt ions in the course of dilute solution electrodialysis / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya // *Journal of Membrane Science*. Elsevier B.V. – 1996. – Vol. 119. – № 2. – P. 171 – 181.
35. Electrodialysis desalination process in conditions of mixed convection / A. Pismenskiy, M. Urtenov, A. Kovalenko, S. Mareev // *Desalination and Water Treatment*. Taylor and Francis Inc. — 2015. – Vol. 56. – № 12. – P. 3211 – 3213.
36. Влияние характеристик границы ионообменная мембрана/раствор на массоперенос при интенсивных токовых режимах / Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Мельник Н. А. [и др.]. // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48. – № 6. – С. 677 – 697.

37. Математическое моделирование конвективного теплообмена на основе уравнений Навье-Стокса / Полежаев В. И., Бунэ А. В., Везуб Н. А. [и др.]. (под ред. Авдеевский В. С.) – М.: ФГУП А.В.С. Наука, 1987. – 272 с.
38. Заболоцкий, В. И. Перенос ионов в мембранах. / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. – Москва: Наука, 1996. – 392 с.
39. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах / Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Белова Е. И. [и др.]. // *Электрохимия*. – 2007. – Vol. 43. – № 3. – P. 325 – 345.
40. Rubinstein, I. Voltage against current curves of cation exchange membranes / I. Rubinstein, L. Shtilman // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. – 1979. – Vol. 75. – № 6. – P. 231 – 246.
41. Decoupling of the Nernst-Planck and Poisson equations. Application to a membrane system at overlimiting currents / M. K. Urtenov, V. V. Nikonenko, E. V. Kirillova, N. M. Seidova // *Journal of Physical Chemistry B. American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 111. – № 51. – P. 14208 – 14222.
42. Dukhin, S. S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications / S. S. Dukhin // *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier. – 1991. – Vol. 35. – № C. – P. 173 – 196.
43. Mishchuk, N. A. Electroosmosis of the second kind / N. A. Mishchuk, P. V. Takhistov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Elsevier. – 1995. – Vol. 95. – № 2 – 3. – P. 119 – 131.
44. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells / Urtenov M. K., Nikonenko V. V., Uzdanova A. M. [et al.]. // *Journal of Membrane Science*. Elsevier. – 2013. – Vol. 447. – P. 190 – 202.
45. In situ investigation of electrical inhomogeneity of ion exchange membrane surface using scanning electrochemical microscopy / Butylskii D. Y., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D. [et al.]. // *Petroleum Chemistry. Maik Nauka-Interperiodica Publishing*. – 2016. – Vol. 56. – № 11. – P. 1006 – 1013.

46. Experimental verification of the electroosmotic mechanism of overlimiting conductance through a cation exchange electro dialysis membrane / I. Rubinshtein, B. Zaltzman, J. Pretz, C. Linder // *Russian Journal of Electrochemistry*. Springer. – 2002. – Vol. 38. – № 8. – P.853 – 863.
47. How physico-chemical and surface properties of cation-exchange membrane affect membrane scaling and electroconvective vortices: Influence on performance of electro dialysis with pulsed electric field / Mikhaylin S., Nikonenko V., Pismenskaya N. [et al.]. // *Desalination*. Elsevier B.V. – 2016. – Vol. 393. – P. 102 – 114.
48. Shaposhnik, V. A. The interferometric investigations of electromembrane processes / V. A. Shaposhnik, V. I. Vasil'eva, O. V. Grigorchuk // *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier. – 2008. – Vol. 139. – № 1 – 2. – P. 74 – 82.
49. Simons, R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochimica Acta*. – 1984. – Vol. 29. – № 2. – P. 151 – 158.
50. Zabolotskii, V. I. Dissociation of water molecules in systems with ion-exchange membranes / V. I. Zabolotskii, N. V. Shel'deshov, N. P.Gnusin // *Russian Chemical Reviews*. Turpion-Moscow Limited. – 1988. – Vol. 57. – № 8. – P. 801 – 808.
51. Tanaka, Y. Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane / Y. Tanaka // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 350. – № 1 – 2. – P. 347 – 360.
52. Tanaka, Y. Concentration polarization and water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis. Mechanism of water dissociation / Y. Tanaka, M. Seno // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. The Royal Society of Chemistry. – 1986. – Vol. 82. – № 7. – P. 2065 – 2077.
53. Акберова, Э. М. Структурные и физико-химические характеристики анионообменных мембран МА-40 и МА-41 после термохимического воздействия / Э. М. Акберова, М. Д. Малыхин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2014. – Vol. 14. – № 2. – P. 232 – 239.

54. Zabolotskii, V. I. Mathematical model for the overlimiting state of an ion-exchange membrane system / V. I. Zabolotskii, K. A. Lebedev, E. G. Lovtsov // Russian Journal of Electrochemistry. Springer. – 2006. – Vol. 42. – № 8. – P. 836 – 846.
55. Hurwitz, H. D. Experimental and theoretical investigations of steady and transient states in systems of ion exchange bipolar membranes / H. D. Hurwitz, R. Dibiiani // Journal of Membrane Science. Elsevier. – 2004. – Vol. 228. – № 1. – P. 17 – 43.
56. Application of relaxation periods during electro dialysis of a casein solution: Impact on anion-exchange membrane fouling / Ruiz B., Sistas P., Huguet P. [et al.]. // Journal of Membrane Science. Elsevier. – 2007. – Vol. 287. – № 1. – P. 41 – 50.
57. Characterization of fouling and concentration polarization in ion exchange membrane by in-situ electrochemical impedance spectroscopy / L. Zhang, H. Jia, J. Wang, H. Wen // Journal of Membrane Science. Elsevier B.V. – 2020. – Vol. 594. – P. 117443.
58. Influence of surface modification of MK-40 membrane with polyaniline on scale formation under electro dialysis / Andreeva M. A., Loza N. V., Pis'menskaya N. D. [et al.]. // Membranes. – 2020. – Vol. 10. – № 7. – P. 1 – 14.
59. Generation of  $H^+$  and  $OH^-$  ions in anion-exchange membrane/ampholyte-containing solution systems: A study using electrochemical impedance spectroscopy / Pismenskaya N. D., Rybalkina O. A., Kozmai A. E. [et al.]. // Journal of Membrane Science. Elsevier B.V. – 2020. – Vol. 601. – P. 117920.
60. Харкац, Ю. И. О механизме возникновения запредельных токовых режимов на границе ионообменная мембрана / Ю. И. Харкац // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – № 7. С. 974-977.
61. Choi, J. H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties / J. H. Choi, S. H. Moon // J. Col. Inter. Sci. – 2003. – Vol. 265. – P. 93-100.
62. Hwang, U. S. Changes in the electrochemical characteristics of a bipolar membrane immersed in high concentration of alkaline solutions / U. S. Hwang, J.H. Choi // Separation and Purification Technology. – 2006. – Vol. 48. – P. 16-23.
63. Влияние длительности эксплуатации анионообменной мембраны AMX-Sb в процессе электродиализного обессоливания раствора NaCl на ее вольтамперные

характеристики и скорость генерации H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> ионов / Н.Д. Письменская, Е.Д. Мельникова, О.А. Рыбалкина, В.В. Никоненко // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9. – С. 110-121.

64. Zabolotskii, V.I. Mass transfer mechanism and chemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under overlimiting current conditions / V.I. Zabolotskii, R.K. Chermit, M.V. Sharafan // Russian Journal of Electrochemistry. – 2014. – Vol. 50. – P. 38-45.

65. Cope, A.C. Olefins from Amines: The hofmann elimination reaction and amine oxide pyrolysis / A.C. Cope, E.R. Trumbull // Organic Reactions. – 2011. – P. 317-493.

66. Лазарев, Н. В. Вредные вещества в промышленности: в 3-х томах. Том 2 Органические вещества / Н.В. Лазарев. – Ленинград: Химия, 1963. – 623 с.

67. Cope, A.C. Mechanism of the hofmann elimination reaction: an ylide intermediate in the pyrolysis of a highly branched quaternary hydroxide / A.C. Cope, A.S. Mehta // Journal of the American Chemical Society. American Chemical Society. – 1963. – Vol. 85. – P. 1949-1952.

68. Pine, S.H. The base-promoted rearrangements of quaternary ammonium salts / S.H. Pine // Organic Reactions. – 2011. – Vol. 18. – P. 403-464.

69. Jannasch, P. Configuring anion-exchange membranes for high conductivity and alkaline stability by using cationic polymers with tailored side chains / P. Jannasch, E.A. Weiber // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2016. – Vol. 217. – P. 1108-1118.

70. Иванчѳв, С.С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства / С.С. Иванчѳв, С.В. Мякин // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – С. 117-134.

71. Polyanskii, N.G. Thermal Stability of Cation-exchange Resins / N.G. Polyanskii, P.E. Tulupov // Russian Chemical Reviews. – 1971. Vol. 40. – P. 1030-1046.

72. Overview of anion exchange membranes based on ring opening metathesis polymerization (ROMP) / Z. He, G. Wang, Ch. Wang [et al.] // Polymer Reviews. – 2021. – Vol. 61. – P. 689-713.

73. You, W. Alkaline-stable anion exchange membranes: A review of synthetic approaches / W. You, K.J.T. Noonan, G.W. Coates // *Progress in Polymer Science*. – 2020. – Vol. 100. – № 101177.
74. Merle, G. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review / G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 377. – P. 1-35.
75. Cheng, J. A mini-review on anion exchange membranes for fuel cell applications: Stability issue and addressing strategies / J. Cheng, G. He, F. Zhang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – P. 7348-7360.
76. Marino, M.G. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids / M.G. Marino, K.D. Kreuer // *ChemSusChem*. – 2015. – Vol. 8. – P. 513-523.
77. Xu, F. Progress of alkaline anion exchange membranes for fuel cells: The effects of micro-phase separation / F. Xu, Y. Su, B. Lin // *Frontiers and materials*. – 2020. – Vol. 7. – № 7.
78. Stable elastomeric anion exchange membranes based on quaternary ammonium-tethered polystyrene-*b*-poly(ethylene-co-butylene)-*b*-polystyrene triblock copolymers / A.D. Mohanty, Ch.Y. Ryu, Y. S. Kim, Ch. Bae // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – P. 7085-7095.
79. Park, E.J. Quaternized aryl ether-free polyaromatics for alkaline membrane fuel cells: Synthesis, properties, and performance-a topical review / E.J. Park, Y.S. Kim // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – P. 15456-15477.
80. Systematic alkaline stability study of polymer backbones for anion exchange membrane applications / A.D. Mohanty, E.S. Tignor, J.A. Krause [et al.] // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – P. 3361-3372.
81. Nuñez, S.A. Quantitative <sup>1</sup>H NMR analysis of chemical stabilities in anion-exchange membranes / S.A. Nuñez, M.A. Hickner // *ACS Macro Letters*. – 2013. – Vol. 2. – P. 49-52.

82. Synthesis and thermal stability of novel anion exchange resins with spacer chains / Tomoi M., Yamaguchi K., Ando R. [et al.]. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1997. – Vol. 64. – № 6. – P. 1161-1167.
83. Highly stable anion exchange membranes based on quaternized polypropylene / Zhang M., Liu J., Wang Y. [et al.]. // *Journal of Materials Chemistry A. Royal Society of Chemistry*. – 2015. – Vol. 3. – № 23. – P. 12284-12296.
84. Poly(terphenylene) anion exchange membranes: the effect of backbone structure on morphology and membrane property / Lee W.H., Park E. J., Han J. [et al.]. // *ACS Macro Letters*. – 2017. – Vol. 6. – № 5. – P. 566-570.
85. Dang, H. S. Exploring different cationic alkyl side chain designs for enhanced alkaline stability and hydroxide ion conductivity of anion-exchange membranes / H. S. Dang, P. Jannasch // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – № 16. – P. 5742 - 5751.
86. Facilitating anion transport in polyolefin-based anion exchange membranes via bulky side chains / Zhang M., Shan C., Liu L. [et al.]. // *ACS Applied Materials and Interfaces. American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 8. – № 35. – P. 23321-23330.
87. Quaternized triblock polymer anion exchange membranes with enhanced alkaline stability / Chen, Xiao L., Wang Q. [et al.]. // *Journal of Membrane Science. Elsevier*. – 2017. – Vol. 541. – P. 358-366.
88. Zhu, L. Exploring backbone-cation alkyl spacers for multi-cation side chain anion exchange membranes / L. Zhu, X. Yu, M. A. Hickner // *Journal of Power Sources. Elsevier*. – 2018. – Vol. 375. – P. 433-441.
89. Cationic side-chain attachment to poly(phenylene oxide) backbones for chemically stable and conductive anion exchange membranes / J. Pan, J. Han, L. Zhu, M. A. Hickner // *Chemistry of Materials. American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 29. – № 12. – P. 5321-5330.
90. Lin B. et al. Alkaline stable C2-substituted imidazolium-based anion-exchange membranes // *Chemistry of Materials*. 2013. Vol. 25, № 9. P. 1858–1867.
91. Wang, J. Novel hydroxide-conducting polyelectrolyte composed of an poly(arylene ether sulfone) containing pendant quaternary guanidinium groups for alkaline fuel cell

applications / J. Wang, S. Li, S. Zhang // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43. – № 8. – P. 3890-3896.

92. Synthesis of novel guanidinium-based anion-exchange membranes with controlled microblock structures / Xue B., Donga X., Li Y. [et al.]. // *Journal of Membrane Science*. Elsevier. – 2017. – Vol. 537. – P. 151-159.

93. Bi-guanidinium-based crosslinked anion exchange membranes: Synthesis, characterization, and properties / Xue B., Wang Q., Zheng J. [et al.]. // *Journal of Membrane Science*. Elsevier. – 2020. – Vol. 601. – P. 117923.

94. Sajjad, S. D. Synthesis of guanidinium-based anion exchange membranes and their stability assessment / S. D. Sajjad, Y. Hong, F. Liu // *Polymers for Advanced Technologies*. John Wiley & Sons, Lt. – 2014. – Vol. 25. – № 1. – P. 108-116.

95. Tetrakis(dialkylamino)phosphonium polyelectrolytes prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization / C. T. Womble, G. W. Coates, K. Matyjaszewski, K. J. T. Noonan // *ACS Macro Letters*. American Chemical Society. – 2016. – Vol. 5. – № 2. – P. 251-257.

96. Phosphonium-functionalized polyethylene: A new class of base-stable alkaline anion exchange membranes / Noonan K.J.T., Abruña H. D., Coates G. W. [et al.]. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – № 44. – P. 18161- 18164.

97. Papakonstantinou, P. Self-cross-linked quaternary phosphonium based anion exchange membranes: assessing the influence of quaternary phosphonium groups on alkaline stability / P. Papakonstantinou, V. Deimede // *RSC Advances*. The Royal Society of Chemistry. – 2016. – Vol. 6. – № 115. – P. 114329-114343.

98. A new alkali-stable phosphonium cation based on fundamental understanding of degradation mechanisms / Zhang B., Kaspar R. B., Gu S. [et al.]. // *ChemSusChem*. John Wiley & Sons, Ltd. – 2016. – Vol. 9. – № 17. – P. 2374-2379.

99. Kumari, M. Crosslinked quaternary phosphonium-functionalized poly(ether ether ketone) polymer-based anion-exchange membranes / M. Kumari, J. C. Douglin, D. R. Dekel // *Journal of Membrane Science*. Elsevier. – 2021. – Vol. 626. – P. 119167.



100. Metal-cation-based anion exchange membranes-supporting information / Zha Y. Hickner M. A., Tew G. N. [et al.]. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – № 10. – P. 4493-4496.
101. Kwasny, M. T. Expanding metal cation options in polymeric anion exchange membranes / M. T. Kwasny, G. N. Tew // *Journal of Materials Chemistry A. The Royal Society of Chemistry*. – 2017. – Vol. 5. – № 4. – P. 1400-1405.
102. Zhu, T. Metallo-polyelectrolytes: correlating macromolecular architectures with properties and applications / T. Zhu, J. Zhang, C. Tang // *Trends in Chemistry. Cell Press*. – 2020. – Vol. 2. – № 3. – P. 227-240.
103. Rational synthesis of metallo-cations toward redox- and alkaline-stable metallo-polyelectrolytes / Zhu T., Sha Y., Firouzjaie H. A. [et al.]. // *Journal of the American Chemical Society. American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 142. – № 2. – P. 1083-1089.
104. Hwang, B. Ferrocene and cobaltocene derivatives for non-aqueous redox flow batteries / B. Hwang, M.-S. Park, K. Kim // *ChemSusChem. John Wiley & Sons, Ltd*. – 2015. – Vol. 8. – № 2. – P. 310-314.
105. Jaeger, W. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms-Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes / W. Jaeger, J. Bohrisch, A. Laschewsky // *Progress in Polymer Science (Oxford). Elsevier Ltd*. – 2010. – Vol. 35. – № 5. – P. 511-577.
106. Патент № US6183914B1 USA, МПК H01M 8/10; H01M 10/08. Polymer-based hydroxide conducting membranes : № 09/156,135 : заявлено Sep. 17, 1998 : опубликовано Feb. 6, 2001 / Yao W., Tsai T., Chang Y.-M., Chen M. ; заявитель и патентообладатель Reveo, Inc., Elmsford, NY (US). – 9 с. : ил.
107. Preparation of solid alkaline fuel cell binders based on fluorinated poly(diallyldimethylammonium chloride)s [poly(DADMAC)] or poly(chlorotrifluoroethylene- co -DADMAC) copolymers / Valade D. [et al.]. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd*. – 2009. – Vol. 47. – № 8. – P. 2043-2058.

108. Hydroxide-ion transport and stability of diblock copolymers with a polydiallyldimethyl ammonium hydroxide block / Cotanda P., Petzetakis N., Jiang X. [et al.]. // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2017. – Vol. 55. – № 13. – P. 2243-2248.
109. Electrochemical properties and selectivity of bilayer ion-exchange membranes in ternary solutions of strong electrolytes / A. R. Achoh, V. I. Zabolotsky, K. A. Lebedev, M. V. Sharafan // *Membranes and Membrane Technologies*. Pleiades Publishing Ltd. – 2021. – Vol. 3. – № 1. – P. 52-71.
110. Layer-by-layer modification of aliphatic polyamide anion-exchange membranes to increase Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> selectivity / Ahmad M., Yaroshchuk A., Bruening M. L. [et al.]. // *Journal of Membrane Science*. Elsevier B.V. – 2019. – Vol. 578. – P. 209-219.
111. . Luo, T. Selectivity of ion exchange membranes: A review / T. Luo, S. Abdu, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 555. – № December 2017. – P. 429-454.
112. . An anion exchange membrane modified by alternate electro-deposition layers with enhanced monovalent selectivity / Zhao Y., Tanga K., Liu H. [et al.]. // *Journal of Membrane Science*. Elsevier B.V. – 2016. – Vol. 520. – P. 262-271.
113. Golubenko, D. Development of surface-sulfonated graft anion-exchange membranes with monovalent ion selectivity and antifouling properties for electromembrane processes / D. Golubenko, A. Yaroslavtsev // *Journal of Membrane Science*. Elsevier B.V. – 2020. – Vol. 612. – P. 118408.
114. Kotoka, F. Surface modifications of anion exchange membranes for an improved reverse electrodialysis process performance: A review / F. Kotoka, I. Merino-Garcia, S. Velizarov // *Membranes*. MDPI AG. – 2020. – Vol. 10. – № 8. – P. 1-22.
115. Modelling of transport properties of perfluorinated one- and bilayer membranes modified by polyaniline decorated clay nanotubes / Filippov A. N., Kopitsyna D. S., Petrovaac D. A. [et al.]. // *Electrochimica Acta*. Pergamon, – 2021. – Vol. 389. – P. 138768.
116. Loza, N. V. Investigation of anisotropic composites based on anion-exchange membranes and polyaniline by voltammetry / N. V. Loza, N. A. Kutenko, N. A.

Kononenko // Membranes and Membrane Technologies. © Pleiades Publishing. – 2021. – Vol. 3. – № 3. – P. 163-170.

117. Sata, T. Preparation and properties of composite membranes composed of anion-exchange membranes and polypyrrole / T. Sata, T. Yamaguchi, K. Matsusaki // Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Vol. 100. – № 41. – P. 16633-16640.

118. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes / Belashova E. D., Melnik N. A., Pismenskaya N. D. [et al.]. // Electrochimica Acta. Elsevier Ltd. – 2012. – Vol. 59. – P. 412-423.

119. Diazonium-induced anchoring process: An application to improve the monovalent selectivity of cation exchange membranes / Le X. T., Viel P., Jégou P. [et al.]. // Journal of Materials Chemistry. The Royal Society of Chemistry. – 2010. – Vol. 20. – № 18. – P. 3750-3757.

120. Permselectivity of bilayered ion-exchange membranes in ternary electrolyte / V. I. Zabolotsky, A. R. Achoh, K. A. Lebedev, S. S. Melnikov // Journal of Membrane Science. Elsevier B.V. – 2020. – Vol. 608. – P. 118152

121. Melnikov, S. Transport properties of bilayer and multilayer surface-modified ion-exchange membranes / S. Melnikov, S. Shkirskaya // Journal of Membrane Science. Elsevier B.V. – 2019. – Vol. 590. – P. 117272.

122. Chamoulaud, G. Chemical modification of the surface of a sulfonated membrane by formation of a sulfonamide bond / G. Chamoulaud, D. Bélanger // Langmuir. American Chemical Society. – 2004. – Vol. 20, № 12. – P. 4989–4995.

123. Mono-valent cation selective membranes for electrodialysis by introducing polyquaternium-7 in a commercial cation exchange membrane / J. Li, M. Zhou, J. Lin [et al.] // Journal of Membrane Science. Elsevier. – 2015. – Vol. 486. – P. 89–96.

124. Влияние модифицирования мембраны Ма-41 на ее электрохимические характеристики / Е. В. Княгиничева, Е. Д. Белашова, В. В. Сарпулова, Н. Д. Письменская // Конденсированные Среды И Межфазные Границы. – 2014. – Vol. 16, № 3. – P. 282–287.

125. Патент № 2013 133 028 Российская Федерация МПК В01Д 69/00 (2006.01) Многослойная композитная полимерная сильноосновная мембрана и способ ее

получения : № 2013133028/05 : заявл. 2013.07.16 : опубл. 2015.01.27 / Заболоцкий В. И., Шарафан М. В., Чермит Р. Х.; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Инновационное предприятие "Мембранная технология". – 13 с.: ил.

126. Патент № 2 699 646 Российская Федерация МПК В01D 71/06 (2006.01); В01D 71/82 (2006.01). Способ модификации анионообменных мембран : № 2018143740 : заявл. 2018.12.10 : опубл. 2019.09.06 / Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Похидня Е. В., Бутыльский Д. Ю. ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кубанский государственный университет" (ФГБОУ ВО "КубГУ"). – 9 с.: ил.

127. Патент 2 699 646 USA, Письменская Н.Д. et al. Способ модификации анионообменных мембран: pat.. 2018.

128. Hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated sulfo cation-exchange membranes and silica with proton-acceptor properties / A. G. Mikheev, E. Yu. Safronova, G. Yu. Yurkov, A. B. Yaroslavtsev // Mendeleev Communications. Elsevier. – 2013. – Vol. 23, № 2. – P. 66–68.

129. Hybrid ion-exchange membranes based on heteroaromatic sulfonic acid derivatives / O. V. Lebedeva, A. N. Chesnokova, T. V. Badlueva [et al.]// Petroleum Chemistry. Maik Nauka-Interperiodica Publishing. – 2015. – Vol. 55, № 5. – P. 333–338.

130. Effect of modification of the MF-4SC membranes in the potassium form with acid salts of heteropolyacids on membrane properties and characteristics of dp sensors based on them / E. Yu. Safronovaa, A. V. Parshina, A. B. Yaroslavtsev [et al.]// Russian Journal of Inorganic Chemistry. Maik Nauka-Interperiodica Publishing. – 2016. – Vol. 61, № 12. – P. 1512–1517.

131. Polymeric membrane ion-selective electrodes with anti-biofouling properties by surface modification of silver nanoparticles / L. Qi, T. Jiang, R. Liang, W. Qin // Sensors and Actuators, B: Chemical. Elsevier B.V. – 2021. – Vol. 328. – P. 129014.

132. Yurova, P. A. The Effect of the Cation-Exchange Membranes MK-40 Modification by Perfluorinated Sulfo-polymer and Ceria on Their Transport Properties / P. A. Yurova,

- I. A. Stenina, A. B. Yaroslavtsev // Russian Journal of Electrochemistry. Pleiades Publishing. – 2020. – Vol. 56, № 6. – P. 528–532.
133. Golubenko, D. V. Improving the conductivity and permselectivity of ion-exchange membranes by introduction of inorganic oxide nanoparticles: impact of acid-base properties / D. V. Golubenko, R. R. Shaydullin, A. B. Yaroslavtsev // Colloid and Polymer Science. – 2019. – Vol. 297. – P. 741-748/
134. Bepalov, A. V. Transport properties of hybrid materials based on perfluorosulfonic acid membranes and silver nanoparticles / A. V. Bepalov, V. D. Buikliskiy // Petroleum Chemistry. Maik Nauka-Interperiodica Publishing. – 2015. – Vol. 55, № 9. – P. 703–707.
135. The effect of silver ions and nanoparticles on the properties of ion-exchange materials / N. V. Sheldeshov, S. S. Melnikov, V. I. Zabolotskii [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. Maik Nauka Publishing / Springer SBM. – 2011. – Vol. 47, № 2. – P. 200–208.
136. Wandrey, C. Copolymerization of dimethyl diallyl ammonium chloride and acrylamide / C. Wandrey, W. Jaeger // Acta Polymerica. John Wiley & Sons, Ltd. – 1985. – Vol. 36, № 2. – P. 100–102.
137. Rabiee, A. Acrylamide-based anionic polyelectrolytes and their applications: A survey / A. Rabiee // Journal of Vinyl and Additive Technology. John Wiley & Sons, Ltd. – 2010. – Vol. 16, № 2. – P. 111–119.
138. Mecerreyes D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes / D. Mecerreyes // Progress in Polymer Science (Oxford). Elsevier Ltd. – 2011. – Vol. 36, № 12. – P. 1629–1648.
139. Polyelectrolyte multilayers and their interactions / M. Müller, J. Meier-Haack, K. Lunkwitz [et al.] // Journal of Adhesion. Taylor & Francis Group. – 2004. – Vol. 80, № 6. – P. 521–547.
140. Polyelectrolytes: Formation, Characterization, and Application. / H. Dautzenberg, W. Jaeger, D. Stscherbina [et al.] – Munich, Vienna, New York: Hanser Publishers, 1994. – 343 p.
141. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения / В. В. Киреев. – Москва: Издательство Юрайт, 2015. – 602 с.

142. Wandrey, C. Diallyldimethylammonium chloride and its polymers / C. Wandrey, J. Hernández-Barajas, D. Hunkeler // *Advances in Polymer Science*. – 1999. – Vol. 145. – P. 125–182.
143. Polyelectrolytes with various charge densities: Synthesis and characterization of diallyldimethylammoniumchloride-acrylamide copolymers / F. Brand, H. Dautzenberg, W. Jaeger, M. Hahn // *Angewandte Makromolekulare Chemie*. Wiley-VCH Verlag. – 1997. – Vol. 248, № 1. – P. 41–71.
144. Патент 2346011 С1 Российская Федерация МПК С08F 226/02 (2006.01); С09К 3/16 (2006.01); С08F 220/18 (2006.01). Способ получения антистатического средства : № 2007145686/04: заявлено 11.12.2007 : опубликовано 10.02.2009, Бюл. № 4 / И.Н. Староверова, Н.Н. Глаголев, О.Ю. Оськина, А.В. Коршикова, И.В. Кулешов, В.И. Максимов, С.Ю. Зайцев, М.И. Черкашин ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина». – 7 с. : ил.
145. Biçak, N. Synthesis and polymerization of N,N-diallyl morpholinium bromide / N. Biçak, B. F. Senkal // *European Polymer Journal*. – 2000. – Vol. 36, № 4. – P. 703–710.
146. Vynck, De V. Synthesis and polymerization of N , N-diallylpyrrolidinium bromide / V. De Vynck, E. J. Goethals // *Macromolecular Rapid Communications*. – 1997. – Vol. 156. – P. 149–156.
147. Olsson, J. S. Poly(N,N-diallylazacycloalkane)s for Anion-Exchange Membranes Functionalized with N-Spirocyclic Quaternary Ammonium Cations / J. S. Olsson, T. H. Pham, P. Jannasch // *Macromolecules*. – 2017. – Vol. 50, № 7. – P. 2784–2793.
148. Pham, T. H. N-Spirocyclic Quaternary Ammonium Ionenenes for Anion-Exchange Membranes / T. H. Pham, J. S. Olsson, P. Jannasch // *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society. – 2017. – Vol. 139, № 8. – P. 2888–2891.
149. Pham, T.H. Poly(arylene alkylene)s with pendant N-spirocyclic quaternary ammonium cations for anion exchange membranes / T. H. Pham, J. S. Olsson, P. Jannasch // *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry. – 2018. – Vol. 6, № 34. – P. 16537–16547.

150. Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 в разбавленных растворах хлорида натрия методом вращающегося мембранного диска / В. И. Заболоцкий, М. В. Шарафан, Н. В. Шельдешов, Е. Г. Ловцов // Электрохимия. – 2008. – Vol. 44, № 2. – P. 155–160.
151. Патент № 142170 Российская Федерация G01N 27/40 (2006.01) Устройство с вращающимся мембранным диском для изучения электротранспортных характеристик ионообменных мембран : № 2014107606/28 : заявл. 2014.02.27 : опубл. 2014.06.20 / Шарафан М. В., Заболоцкий В. И. ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Кубанский государственный университет" (ФГБОУ ВПО "КубГУ") – 5 с.: ил.
152. Гнусин, Н. П. Электрохимия ионитов / Н. П. Гнусин, В. Д. Гребенюк, М. В. Певницкая. – Новосибирск: Наука, 1972. – 200 с.
153. Low-frequency impedance of an ion-exchange membrane system / P. Sistas, A. E. Kozmai, V. V. Nikonenko [et al.] // Electrochimica Acta. Elsevier Ltd. – 2008. – Vol. 53, № 22. – P. 6380–6390.
154. Патент № 142170 Российская Федерация G01N 27/40 (2006.01) Устройство для измерения углов смачивания поверхностей : № 2012140326/28 : заявл. 2012.09.20 : опубл. 2013.02.10 / Небавская К. А., Небавский А. В., Никоненко В. В., Белова Е. И. ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Кубанский государственный университет" (ФГБОУ ВПО "КубГУ") – 6 с.: ил.
155. Danilov, A. I. Scanning tunnelling and atomic force microscopy in the electrochemistry of surfaces / A. I. Danilov // Russian Chemical Reviews. Turpion-Moscow Limited. – 1995. – Vol. 64, № 8. – P. 767–781.
156. Браун, Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров/ Д. Браун, Г. Шердон, В. Кери. – Москва: Химия, 1976. – 256 с.
157. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy / E. Kniaginicheva, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko [et al.] // Journal of Membrane Science. Elsevier. – 2015. – Vol. 496. – P. 78–83.

158. 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, № 6. – С. 870–879.
159. Рахимов, Н. П. Оптический контроль в нефтеперерабатывающем производстве: монография / Н. П. Рахимов. – Фергана: Техника, 2004.
160. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces / E. Volodina, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 285, № 1. – P. 247–258.
161. Coupled transport phenomena in overlimiting current electrodialysis / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko, G. H. Koops [et al.] // Separation and Purification Technology. Elsevier Sci Ltd. – 1998. – Vol. 14, № 1–3. – P. 255–267.
162. Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behavior of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents / E. Korzhova, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko [et al.] // Journal of Membrane Science. Elsevier, – 2016. – Vol. 500. – P. 161–170.
163. Wenzel, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water / R. N. Wenzel // Industrial and Engineering Chemistry. American Chemical Society. – 1936. – Vol. 28, № 8. – P. 988–994.
164. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – Москва, 1963. – 590 с.
165. Рубайло, В. Л. Жидкофазное окисление непредельных соединений / В. Л. Рубайло, С. А. Маслов. – Москва: Химия, 1989. – 224 с.
166. Кромптон, М. Анализ пластиков / М. Кромптон. – Мир, 1988. – 679 с.
167. Reduced Graphene Oxide Bipolar Membranes for Integrated Solar Water Splitting in Optimal pH / M. B. McDonal, J. P. Bruce, K. McEleney, M. S. Freund // ChemSusChem. 2015. – Vol. 8, № 16. – P. 2645–2654.
168. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties / A. V. Eletsii, I. M. Iskandarova, A.A. Knizhnik, D. N. Krasikov // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. – 2011. – Vol. 181, № 3. – P. 233.



169. Kulmeteva, V. B. Preparation of graphene dispersions by exfoliation in water-surfactant solutions / V. B. Kulmeteva, A. A. Ponosova // modern problems of science and education. – 2015. – № 2. – P. 166-175
170. The balance of electric field and interfacial catalysis in promoting water dissociation in bipolar membranes / Z. Yan, L. Zhu, T. E. Mallouk [et al.] // Energy and Environmental Science. – 2018. – Vol. 11, № 8. – P. 2235–2245.
171. Martínez, R. J. Water splitting activity of oxygen-containing groups in graphene oxide catalyst in bipolar membranes / R. J. Martínez, J. Farrell // Computational and Theoretical Chemistry. Elsevier B.V. – 2019. – Vol. 1164. – P. 112556.
172. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. Биполярные ионообменные мембраны. Получение. Свойства. Применение. В кн: Мембраны и мембранные технологии (ред. Ярославцев А.Б.). – М.: Научный Мир, 2013. – 70 с.
173. Фёршт, Э. Структура и механизм действия ферментов / Э. Фёршт; пер. с англ. – Мир, 1980, – с. 158.
174. Эйзенберг, Д. Структура и свойства воды / Д. Эйзенберг, В. Кауцман. – Л., 1975. – 280 с.
175. Пивоваров, Н. Я. Влияние гетерогенности биполярных мембран на их вольтамперные характеристики / Н. Я. Пивоваров, А. П. Голиков, В. П. Гребень // Электрохимия. – 1997. – Т. 33, № 5. – С. 582-589.
176. Ковалев, Н. В. Получение и электрохимические свойства гетерогенных биполярных мембран с катализатором реакции диссоциации воды/ Н. В. Ковалев, Т. В. Карпенко, Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий // Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т. 11, № 4. – С. 263-278.