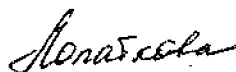


На правах рукописи

ЛОПАТКОВА Галина Юрьевна



**ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН
НА ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В СВЕРХПРЕДЕЛЬНЫХ
ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ**

02.00.05 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Краснодар - 2006

Работа выполнена на кафедре физической химии
Кубанского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Письменная Наталья Дмитриевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
ШАПОШНИК Владимир Алексеевич

доктор химических наук, профессор
РУВИНСКИЙ Овсей Евлевич

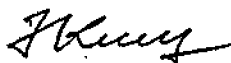
Ведущая организация: Институт нефтехимического синтеза им.
А.В. Топчиева Российской Академии Наук
(г. Москва)

Защита состоится 20 декабря 2006 г. в 14 час. на заседании диссертационного совета Д. 212.101.10 при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного университета.

Автореферат разослан «20» ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Н.В. Киселева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Ионообменные мембраны представляют собой нанопористые полимерные материалы, функциональные свойства которых определяются закономерностями переноса ионов и воды в каналах (порах) с заряженными стенками. Мембраны имеют огромное количество приложений, включая процессы разделения (замкнутые циклы по воде и веществам на производствах, получение воды для различных нужд: питьевая вода, вода для теплоэлектростанций, для микроэлектроники...), топливные элементы, медицинские приложения (микронасосы, гемодиализ – искусственная почка, мембранные оксигенаторы, ...) и многие другие. Приказом Президента Российской Федерации (№ Пр-843) от 21.05.2006, Нанотехнологии и наноматериалы, также как и Технологии создания мембран и каталитических систем получили статус критических технологий федерального уровня.

Числа переноса ионов в мембранах отличаются от их значений в растворе, что и определяет функциональные селективные свойства мембран. В то же время эти свойства являются причиной формирования градиентов концентрации у поверхности мембраны при пропускании через нее электрического тока. Согласно представлениям классической электрохимии, при достижении у поверхности нулевой концентрации электролита ток стремится к предельному значению i_{lim} , а скачок потенциала устремляется к бесконечности. Однако в реальных мембранных и электродных системах плотность предельного тока может быть превышена в несколько раз за счет возникновения у поверхности мембраны (электрода) комплекса эффектов, вызванных совместным действием протекающего тока и концентрационными изменениями в системе. Теоретические исследования последних лет, выполненные В.М. Волгиным, А.Д. Давыдовым, С.С. Духиным, В.И. Заболоцким, Н.А. Мишук, В.В. Никоненко, И. Рубинштейном, М.Х. Уреновым, позволяют утверждать, что сверхпредельный перенос ионов соли в основном обусловлен двумя типами сопряженной конвекции, обеспечивающей дополнительное по сравнению с вынужденной конвекцией перемешивание раствора: гравитационной и электрической конвекцией. Использование неравновесных режимов массо- и электропереноса в мембранных системах с усилением роли сопряженной конвекции раствора может существенно повысить эффективность электромембранных методов очистки и разделения веществ. Однако теоретические работы в этом направлении значительно опережают экспериментальные исследования, среди которых следует упомянуть работы О.В. Бобрешовой, М. Веслинга, О. Кедем,

С.-Г. Муна, М.В. Певницкой, С.Ф. Тимашева, Э. Штауде, В.А. Шапошника. В условиях некоторого диссонанса теоретических и экспериментальных исследований имеются определенные пробелы в понимании механизма влияния структурных, физических и химических свойств поверхности мембран на протекание сверхпредельного массопереноса.

Таким образом, диссертационная работа, посвященная исследованию влияния свойств поверхности мембран на их электрохимическое поведение при интенсивных токовых режимах, является актуальной.

Её выполнение поддержано Российским Фондом Фундаментальных Исследований (гранты №№ 02-03-22001-НЦНИ, 03-03-96571p2003юг, 04-03-32365, 05-08-18023) и Национальным Центром Научных Исследований Франции (грант PECO/NIE 16334).

Целью данной работы является изучение связи микроструктуры, физических и химических свойств поверхности ионообменных мембран с их поведением в электролизных системах, предназначенных для обессоливания разбавленных растворов. Работа направлена на создание фундаментальной базы для разработки мембран нового поколения с целенаправленно формируемой структурой поверхности, стабильно и эффективно функционирующей в сверхпредельных токовых режимах.

Научная новизна. Уточнена картина развития концентрационной поляризации в системах, содержащих мембраны с гетерогенной поверхностью в умеренно или глубоко разбавленных растворах сильных электролитов; выявлены факторы, определяющие механизм приращения переноса ионов вблизи границы раздела мембрана/раствор в таких системах при переходе от допредельных к сверхпредельным токовым режимам.

Впервые экспериментально доказано, что свойства поверхности мембран имеют решающее значение в определении их электрохимического поведения в сверхпредельных токовых режимах. Установлено, что модификация поверхности мембраны в зависимости от модифицирующего агента и микроструктуры мембраны может привести к увеличению или уменьшению скорости массопереноса.

Впервые проведено комплексное изучение равновесных, структурно-кинетических и электрохимических характеристик анионообменных мембран МА-40М, модифицированных сополимером акрилонитрила и диметилдiallyламмоний хлорида (ДДААС), представляющим собой полиэлектролитный комплекс (ПЭК), содержащий четвертичные аммониевые основания. Показано, что такое модифицирование не нарушает исходной структуры поверхности и объема мембраны. Оно протекает в приповерхностном слое гранул ионообменной смолы толщиной 40-80 мкм и приводит к увеличению гидрофобности и резкому снижению содержания на поверхности МА-40М вторичных и третичных аминогрупп при сохранении той

же полной обменной емкости мембраны. Указанные изменения вызывают снижение скорости генерации H^+ и OH^- -ионов у поверхности мембраны, что способствует развитию электроконвекции, интенсифицирующей процесс массопереноса в сверхпределных токовых режимах.

Практическая ценность. Полученные знания могут внести существенный вклад в разработку фундаментальных основ для конструирования широкого спектра мембран нового поколения со значительным разнообразием в их свойствах путем формирования на поверхности мембран заданных слоев субмикронной толщины. Создание таких мембран откроет выход на сильно неравновесные режимы массо- и электромассопереноса в мембранных системах и создаст принципиально новые возможности мембранного разделения.

Способ обработки результатов вольтамперометрии и хронопотенциометрии, а также методика гомогенизации поверхности мембран уже используются для проведения научных исследований в Университете Париж 12 и Европейском Институте Мембран (Монпелье, Франция). В дальнейшем эта методика может быть применена как относительно недорогой способ повышения химической и физической стабильности коммерческих гетерогенных катионообменных мембран при интенсивных токовых режимах.

Найденное оптимальное процентное содержание сополимера акрилонитрила и диметилдiallyламмоний хлорида в растворе может быть полезно для модификации коммерческих гетерогенных мембран МА-40 в лабораторных и промышленных масштабах.

Предложенный способ оценки толщины приповерхностного модифицированного слоя из данных по удельной электропроводности исходной мембраны и модифицирующего ионообменного материала уже используется в Саратовском государственном технологическом университете для контролируемой модификации разрабатываемых там волокнистых нетканых ионообменных материалов.

Данные о структуре и доле проводящей и непроводящей электрический ток поверхности гетерогенных российских мембран используются в Воронежском государственном университете для интерпретации результатов исследования кинетики переноса амфолитов в электромембранных системах.

Основные положения работы вошли в курсы лекций, читаемые на кафедре физической химии Кубанского государственного университета по дисциплинам специализации.

Основные положения, представляемые к защите:

- метод оценки толщины модифицированного слоя с использованием данных по электропроводности мембран;

- способ обработки и представления данных, полученных методами вольтамперометрии и хронопотенциометрии, для сравнения степени развития концентрационной поляризации в различных мембранных системах;

- результаты исследований равновесных, структурно-кинетических и электрохимических характеристик анионообменных гетерогенных мембран после обработки их поверхности сополимером акрилонитрила и диметилдiallyламмоний хлорида, а также гетерогенных катионообменных мембран, поверхность которых гомогенизирована путем нанесения на нее тонкой пленки Nafion;

- механизмы массопереноса при токах, близких к предельному и превышающих его, в зависимости от характера и размеров неоднородностей поверхности ионообменных мембран, ее гидрофильности и каталитической активности по отношению к реакции диссоциации воды.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: «Мембранная электрохимия» (Туапсе, Россия, 2004, 2005, 2006); «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах, ФАГРАН» (Воронеж, Россия, 2004, 2006); Всероссийская конференция грантодержателей РФФИ и администрации Краснодарского края (Туапсе, Россия, 2005); International Congress «Euromembrane'2004» (Гамбург, Германия, 2004); International Scientific Conference «Environmental problems and ecological safety» (Висбаден, Германия, 2004); International Congress on Membranes and Membrane Processes «ICOM'2005» (Сеул, Корея, 2005); VIII International Frumkin Symposium «Kinetics of electrode processes» (Москва, Россия, 2005); International Conference the «Network Young MemBrains 8» (Ренде, Италия, 2006); International Conference «Euromembrane'2006» (Таормина, Италия, 2006) и др.

Публикации. По теме диссертации опубликована 21 печатная работа: 13 в российских и 8 в международных изданиях, в том числе 4 статьи и 17 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка обозначений, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 185 страницах машинописного текста и содержит 48 рисунков, 10 таблиц, список литературы из 185 наименований и 3 акта о внедрении.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, указаны возможные области приложения ее результатов.

В первой главе, представляющей собой литературный обзор, рассмотрены современные представления о факторах, определяющих транспортные характеристики модифицированных мембран в допредельных и сверхпредельных токовых режимах. Дано описание различных методов модифицирования их поверхности. Проведен анализ работ, посвященных математическому моделированию влияния свойств поверхности и объема мембран на их транспортные характеристики в допредельных и сверхпредельных токовых режимах, а также теоретическому и экспериментальному изучению сопряженных эффектов концентрационной поляризации в электродных и мембранных системах. Основное внимание уделено сопряженной конвекции раствора у границы мембрана/раствор со стороны обедненного диффузионного слоя (ОДС), развивающейся вследствие протекания электрического тока. Описаны два вида сопряженной конвекции: гравитационная конвекция и электроконвекция. На основе анализа литературы показана актуальность работы и определены задачи исследования.

Во второй главе¹ диссертации описаны экспериментальные методики модифицирования свойств поверхности гетерогенных ионообменных мембран и изучения равновесных, структурно-кинетических, электрохимических и транспортных характеристик исходных и модифицированных образцов. Описаны также известные и разработанные автором способы обработки данных электрохимических измерений.

Суть примененного в работе химического модифицирования поверхности заключается в том, что исходную гетерогенную анионообменную мембрану МА-40 с вторичными и третичными аминогруппами помещают в органический раствор, содержащий от 1 до 15% сильного полиэлектролитного комплекса, предварительно промыв исходную мембрану раствором соляной кислоты. Затем отмывают модифицированную мембрану МА-40М дистиллированной водой до исчезновения в промывных водах следовых количеств ПЭК. Выбранный для модифицирования поверхности мембран полиэлектролитный комплекс представляет собой сополимер акрилонитрила с

¹Методику обработки данных вольтамперометрии и хронопотенциометрии, описанную в главе 2, и интерпретацию результатов работы, представленную в главах 3 и 4, консультировал д.х.н., проф. кафедры физической химии Кубанского государственного университета Никоненко В.В.

диметилдiallyламмоний хлоридом. Он имеет молекулярную массу 30000 - 50000 а.е. и содержит четвертичные аминогруппы².

Гомогенизацию поверхности сульфокислотных катионообменных мембран (рисунок 1) осуществляют методом последовательного послойного полива исходной катионообменной мембраны 5% раствором полимера сульфированного тетрафторэтилена Nafion в органических растворителях (фирма-изготовитель Du Pont, США). Исходную мембрану предварительно кондиционируют в соответствии с указаниями фирмы-изготовителя, а затем выдерживают в одном из органических растворителей, присутствующих в растворе Nafion.

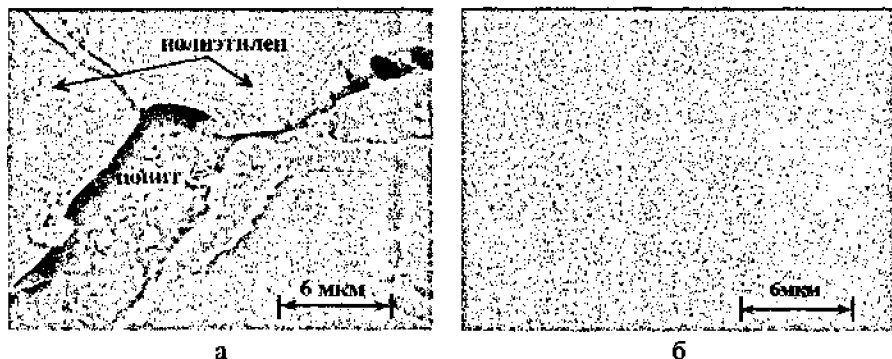


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности гетерогенной мембраны МК-40 (а) и той же мембраны после нанесения на неё гомогенной пленки Nafion (б)

Для определения влагосмкости, обменной емкости по катионам и анионам, измерения краевого угла смачивания, а также получения ИК-спектров исследуемых мембран использованы стандартные методы. Распределение элементов N, O, C, Cl на поверхности и в объеме мембраны исследовано методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа LEICA, CAMBRIDGE INSTRUMENTS с приставкой для рентгеноспектрального анализа Stereoscan 260. Анализ микроструктуры поверхности и объема мембран сделан в Европейском Институте Мембран (Монпелье, Франция) на электронном сканирующем микроскопе S-4500, HITACHI. Для оценки доли проводящей поверхности набухших мембран путем обработки микрофотографий поверхности сухих образцов использован графический редактор Corel PHOTO-PAINT. Пересчет найденных значений доли проводящей поверхности сделан в предположении, что увеличение линейных размеров мембран в процессе

² Мембраны изготовлены Ю.А. Федотовым, ООО «Владипор», г. Владимир

набухания происходит в основном за счет увеличения размеров ионита, а площадь непроводящей поверхности (полиэтилен) практически не меняется.

Описан ряд известных методик, в том числе метод поддержания постоянной концентрации исходного раствора, предназначенный для определения парциальных вольтамперных характеристик исследуемых мембран, а также дифференциальный метод измерения концентрационных зависимостей электропроводности мембран. Обработка этих зависимостей с помощью микрогетерогенной модели позволяет найти объемные доли фаз, составляющих гетерогенную мембрану. Оценку толщины модифицированного слоя d_1 мембран МА-40М с сопротивлением R и толщиной d предложено проводить по уравнению (1):

$$R = \frac{d}{\kappa_m^*} = \frac{2d_1}{\kappa_1} + \frac{d_2}{\kappa_2} \quad (1)$$

Уравнение выведено в предположении, что мембрана является трехслойной: немодифицированный слой толщиной d_2 с удельной электропроводностью κ_2 , равной электропроводности исходной мембраны, окружен двумя модифицированными слоями толщиной d_1 и удельной электропроводностью κ_1 ; κ_m^* – кажущаяся удельная электропроводность модифицированной мембраны, определяемая как d/R .

В некоторые из известных методов внесены небольшие изменения. В частности, модификация проточной электрохимической ячейки [N. Pismenskaya, Ph. Sistat, P. Huguet, V. Nikonenko, G. Pourcelly // J. Membr. Sci. – 2004. – Vol. 228, N 1. – P.65-76], используемой для определения вольтамперных характеристик (ВАХ), хронопотенциограмм (ХП) и одновременной регистрации pH пограничного с исследуемой мембраной раствора, заключается в совершенствовании гидравлической схемы и устройств распределения раствора в электродных камерах, а также введении буферных камер, препятствующих проникновению продуктов электродных реакций к исследуемой мембране. Доработанная с участием соискателя методика позволяет проводить цифровую компьютерную регистрацию электрохимических характеристик при заданных гидродинамических условиях, когда толщина диффузионного слоя и предельная плотность тока хорошо описываются конвективно-диффузионной моделью.

Согласно этой модели, предельная плотность тока в ячейке, образованной гладкими гомогенными ионообменными мембранами, с малой безразмерной длиной обессоливания $Y = LD/\nu h^2$ (порядка 10^{-4} , как в рассматриваемом случае), с достаточной точностью аппроксимируется уравнением Левека:

$$i_{\text{lim}}^0 = 1.47 \frac{FDC^0}{h(T_1 - t_1)} \left(\frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3} \quad (2)$$

где C^0 – концентрация электролита на входе в канал обессоливания, D – коэффициент диффузии электролита, L – длина активной поверхности мембраны, h – межмембранное расстояние, V – линейная скорость потока раствора, T_1 – эффективное число переноса противоиона соли в мембране, t_1 – электромиграционное число переноса этого иона в растворе, F – число Фарадея. Данное уравнение позволяет рассчитать «невозмущенную» предельную плотность тока i_{lim}^0 , т.е. плотность тока в отсутствии сопряженной конвекции. Проведенные нами эксперименты в мембранных системах при условиях, когда влияние на предельный ток эффектов сопряженной конвекции исключено, подтверждают правомерность использования уравнения Левека для изученных систем. Так, в системе с гомогенной мембраной AMX в умеренно разбавленном растворе (0.02 М NaCl), когда влияние гравитационной конвекции незначительно, значения i_{lim}^0 , рассчитанные по уравнению (2) очень близки к значениям, определенным экспериментально по точке пересечения касательных, проведенных к начальному участку при $i = 0$ и к участку наклонного плато ВАХ: $i_{\text{lim}}^0 = 3.2 \text{ МА/см}^2$, $i_{\text{lim exp}} = 3.4 \text{ МА/см}^2$.

Задаваемое моделью Пуазейлевское распределение скорости потока может быть нарушено при возникновении в исследуемой системе сопряженной конвекции раствора. В этом случае можно ожидать, что экспериментальное значение предельной плотности тока будет больше величины, рассчитанной по конвективно-диффузионной модели.

Среднее значение толщины обедненного диффузионного слоя δ^0 , не возмущенного влиянием сопряженных эффектов концентрационной поляризации, может быть вычислено после нахождения предельной плотности тока (по уравнению (2)) из известного выражения:

$$\delta^0 = \frac{FDC^0}{i_{\text{lim}}^0 (T_1 - t_1)} \quad (3)$$

Уравнение (3) справедливо в случае, когда генерация ионов H^+ и OH^- на границе мембрана/обедненный раствор отсутствует. В противном случае необходимо использовать модифицированное уравнение Харкаца (4), учитывающее эффект экзальтации тока противоионов соли продуктами диссоциации воды. Для случая катионообменной мембраны оно имеет вид:

$$J_+ = \frac{2D_+C_+^0}{\delta'} + \frac{D_+}{D_{OH}} \cdot J'_w \quad (4)$$

где J_+ и D_+ – плотность потока и коэффициент диффузии катионов соли. Уравнение (4) отличается от классического тем, что вместо δ^0 в нем фигурирует толщина электронейтральной части (δ') «возмущенного» сопряженной конвекцией диффузионного слоя, которая может быть функцией тока, а под величиной J'_w понимается плотность потока H^+ или OH^- ионов, генерированных на рассматриваемой границе мембрана/раствор. Первый член в его правой части характеризует величину плотности электродиффузионного потока противоионов через обедненный диффузионный слой, толщина которого может зависеть от сопряженной конвекции раствора вблизи межфазной границы мембрана/раствор. Второй член уравнения определяет вклад эффекта экзальтации в массоперенос.

Поскольку в допределельных токовых режимах отношение концентрации соли у поверхности мембраны и в глубине раствора определяется величиной i/i_{lim} , а в сверхпределельных токовых режимах i/i_{lim} определяет протяженность области пространственного заряда, то можно сказать, что величина i/i_{lim} характеризует степень развития концентрационной поляризации. Нормировку плотности тока удобно проводить на величину i_{lim}^0 , которая легко рассчитывается по уравнению (2). Такой подход позволяет сравнивать поведение различных мембранных систем при сходных для развития сопряженных эффектов условиях и оценивать влияние того или иного эффекта на их электрохимическое поведение.

При сравнении электрохимического поведения различных мембранных систем с использованием *вольтамперометрии* вместо суммарного скачка потенциала $\Delta\varphi_{tot}$ удобно использовать *приведенную величину скачка потенциала* $\Delta\phi'$, определяемую как

$$\Delta\phi = \Delta\varphi_{tot} - i \left(\frac{\partial \Delta\varphi_{tot}}{\partial i} \right)_{i=0} = \Delta\varphi_{tot} - i R_{ef} \quad (5)$$

где $\Delta\varphi_{tot}$ – суммарный скачок потенциала, $R_{ef} = \left(\frac{\partial \Delta\varphi_{tot}}{\partial i} \right)_{i=0}$ – эффективное сопротивление мембранной системы при низких плотностях тока $i \ll i_{lim}^0$, которое включает в себя омическое сопротивление пространства (мембрана+раствор) между измерительными электродами и диффузионное

сопротивление обедненного и обогащенного диффузионных слоев. Величина R_{ef} находится экспериментально по наклону начального участка ВАХ. $\Delta\phi'$ показывает превышение скачка потенциала в системе над величиной, которая бы имела место при сохранении линейного роста потенциала, наблюдаемого при $i \rightarrow 0$. Физический смысл приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$ близок к перенапряжению η , известному в электрохимии электродных систем.

Для сравнения результатов хронопотенциометрии различных мембранных систем используется сходная с $\Delta\phi'$ по смыслу разность потенциалов $\Delta\phi_{tot} - \Delta\phi_{Ohm}$, где первичный омический скачок потенциала $\Delta\phi_{Ohm}$ находят как скачок потенциала между измерительными электродами, вызванный включением тока, в условиях, когда градиенты концентрации отсутствуют.

В третьей главе проведен сравнительный анализ равновесных, структурно-кинетических и транспортных характеристик исходных и модифицированных мембран.

Таблица – Равновесные и транспортные характеристики мембран

Мембрана	$\bar{S}_c$	θ°	Q, мМ/мл _{набух}	f_2 NaCl	κ_m , мСм/см 1 М NaCl	κ_m , мСм/см 1 М NaOH
МА-40	0.19±0.03	23±3	^a 3.20±0.08 ^k 0.61±0.02	0.26±0.02	6.86±0.17	3.37±0.07
МА-40M _{1%}	0.19±0.03	32±3	^a 3.18±0.08 ^k 0.59±0.02	0.29±0.02	4.93±0.15	3.87±0.12
МА-40M _{3%}	0.21±0.03	33±3	^a 3.16±0.08 ^k 0.58±0.02	0.25±0.02	—	4.41±0.22
МА-40M _{15%}	0.19±0.03	46±4	^a 3.20±0.08 ^k 0.60±0.02	0.29±0.02	4.50±0.13	4.20±0.21
МА-41	0.28±0.03	—	^a 1.25±0.08	0.20±0.02	11.00±0.33	54.3±0.02
МК-40	0.22±0.03	22±2	^a 1.70±0.10	0.23±0.02	—	—
Nafion-117, окислительно- термическая подготовка	1.0	84±5	^a 1.31±0.05	0.12±0.02	—	—
СМХ	1.0	46±4	^a 1.57±0.1	0.05±0.01	8.70±0.43	—

$\bar{S}_c, \theta^\circ$ – доля проводящей поверхности и угол смачивания набухшей мембраны, Q – полная катионообменная (к) или анионообменная (а) емкость, f_2 – доля межтелесовых промежутков в мембране, κ_m – удельная электропроводность мембраны.

Из микрофотографий, полученных на электронном сканирующем микроскопе видно, что для мембран МА-41, МА-40 и МК-40 линейные

размеры проводящих участков поверхности составляют 10-30 мкм (рисунок 1а) и сопоставимы с типичной толщиной диффузионного слоя в электромембранных системах. Доля проводящей поверхности мембраны $\bar{S}_c$ после ее однократного набухания увеличивается в несколько раз по сравнению с не подвергавшимся этой процедуре образцом. Вместе с тем, даже для набухшей мембраны МА-41, характеризующейся наибольшим значением $\bar{S}_c$, этот параметр равен не более $28 \pm 3\%$. Установлено, что доля полиэтилена на поверхности МА-40, МК-40, МА-41 составляет 72-83% при его объемной доле внутри мембраны 30-40%. Размеры неоднородностей поверхности гомогенных мембран имеют порядок 1 мкм, что значительно меньше толщины диффузионного слоя. Их поверхность может рассматриваться как однородная (рисунок 1б).

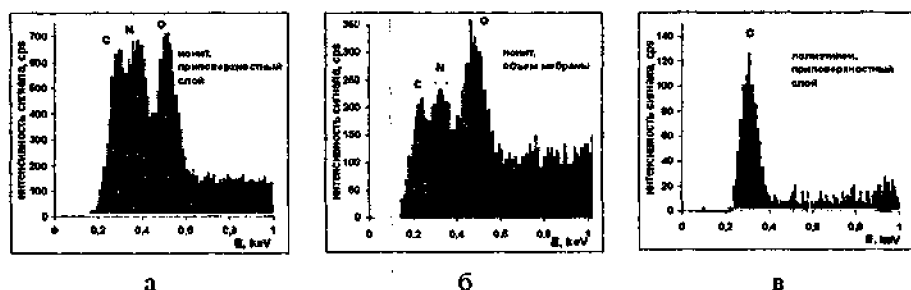


Рисунок 2 – Содержание элементов C, N, O в ионообменном материале (а), (б) и полиэтилене (в) мембраны МА-40М_{15%}

Из данных рентгеноспектрального микроанализа, совмещенного с электронной микроскопией, а также результатов определения доли межгелевых промежутков с использованием микрогетерогенной модели (таблица) следует, что модифицирование полиэлектролитным комплексом не нарушает исходной структуры поверхности и объема мембраны МА-40. Оно не затрагивает полиэтиленового связующего и протекает в гранулах ионообменной смолы, находящихся в приповерхностном слое мембраны толщиной 40-80 мкм. Глубина проникновения ПЭК в мембрану по данным рентгеноспектрального анализа (рисунок 2) совпадает с оценками, сделанными по формуле (1) с использованием результатов измерения электропроводности исходной и модифицированной мембран в растворах NaOH. Уменьшение интенсивности пика, фиксируемого на ИК-спектрах в области 3380 см^{-1} , заметный рост электропроводности в щелочных растворах и увеличение угла смачивания 0.02 М раствором NaCl влажной мембраны (таблица) показывают, что наличие

ПЭК в приповерхностных слоях приводит к увеличению гидрофобности и снижению содержания на поверхности МА-40М протонированных вторичных и третичных аминогрупп при сохранении той же полной обменной емкости мембраны по анионам (таблица). Наличие в этих мембранах обменной емкости по катионам (таблица), а также атомов кислорода в ионообменном материале, регистрируемых в условиях вакуума методом рентгеноспектрального микроанализа, указывает на присутствие в МА-40 и МА-40М карбонатных и/или карбаматных групп. Эти группы могут образовываться как в результате реакций гидролиза ПЭК, так и вследствие взаимодействия аминов ионообменного материала мембраны с углекислым газом, поглощаемым из воды и воздуха. По-видимому, наличие этих групп и обеспечивает взаимодействие модифицирующего полиэлектролита с ионообменным материалом мембраны. В результате мембраны МА-40М стабильно функционируют без изменения свойств в течение длительного времени, в том числе и при интенсивных токовых режимах.

Как следует из данных ИК-спектроскопии и рентгеноспектрального анализа, с увеличением процентного содержания ПЭК в растворе, используемом для модификации мембран, содержание четвертичных аммониевых оснований на поверхности мембран растет. Вместе с этим меняются и транспортные свойства модифицированной мембраны.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию механизмов массопереноса в мембранных системах при обессоливании разбавленных солевых растворов в интенсивных токовых режимах.

Важную информацию дает сравнение ВАХ и pH раствора в ОДС исходной МА-40 и модифицированной полиэлектролитным комплексом МА-40М мембран. Как следует из рисунка 3, указанная модификация поверхности мембраны МА-40 приводит к снижению интенсивности генерации ионов H^+ и OH^- : изменение pH раствора в ОДС мембраны МА-40М_{5%} меньше, чем для исходной мембраны МА-40 и гомогенной мембраны АМХ, взятой для сравнения. В другом эксперименте, при обессоливании 0.005 М раствора NaCl ($V=1.6$ см/с и $h=1.1$ мм) числа переноса ионов OH^- для мембран МА-40 и МА-40М_{5%} при $i/i_{lim}^0=1.5$ равны 0.39 и 0.22 соответственно. Причиной этого явления служит трансформация вторичных и третичных аминогрупп в четвертичные в поверхностном слое МА-40.

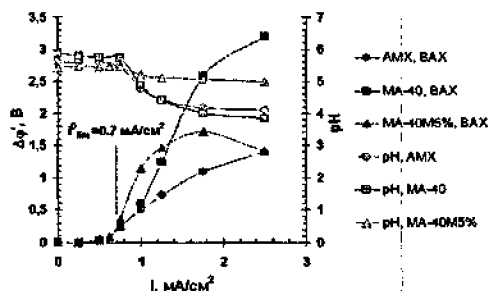


Рисунок 3 – BAX и изменение pH раствора в обедненном диффузионном слое в зависимости от плотности тока при вертикальном положении мембранных систем

M) NaCl при не слишком малой скорости течения раствора (0.32 см/с) – в условиях, когда гравитационная конвекция исключена. Принимая во внимание, что генерация ионов H^+ и OH^- на MA-40M_{5%} низкая, эффектом экзальтации тоже можно пренебречь. В этом случае единственным возможным механизмом прироста сверхпредельного тока на модифицированной мембране может быть электроконвекция, причем, учитывая значительные скачки потенциала (более 1.5 В), можно утверждать, что механизмом электроконвекции является электроосмос второго рода. Учитывая также, что модификация мембраны MA-40 не привела к заметным изменениям морфологии поверхности на микрометрическом уровне, можно прийти к выводу, что единственным важным для электрохимического поведения мембраны MA-40 эффектом ее поверхностной модификации явилось снижение интенсивности генерации ионов H^+ и OH^- , что затем привело к усилению электроконвекции и ускорению роста сверхпредельного массопереноса.

Убедительное доказательство существования электроконвекции представляет серия экспериментов, представленная на рисунке 4. При допредельных токах форма кривых для различных мембран одинакова. При сверхпредельных токах на ХП MA-40M_{5%} появляются периодические осцилляции, если превышаетея некоторое «пороговое» значение потенциала (около 1.5 В). С ростом тока периодические осцилляции сменяются хаотическими. Сценарий развития осцилляций находится в хорошем согласии с теоретическими расчетами И. Рубинштейна и Б. Зальцмана.

Хорошо известно, что каталитическая активность четвертичных аминогрупп в отношении диссоциации воды существенно ниже, чем вторичных и третичных, что и объясняет изменение хода кривых pH на рисунке 3. Интересно другое: при значениях приведенного потенциала выше 1.5 В плотность тока через MA-40M_{5%} выше, чем через MA-40. Эксперимент проведен в разбавленном растворе (0.005

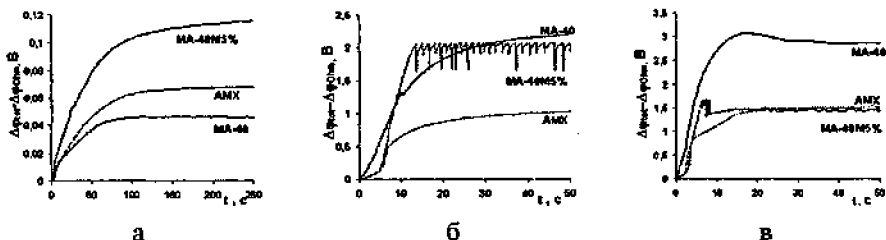


Рисунок 4 — Хронопотенциограммы, полученные при вертикальном положении мембран AMX, MA-40 и MA-40M5% в 0.005 M растворе NaCl при плотности тока 0.5 (а), 1.75 (б) и 2.5 (в) mA/cm^2 ($V=0.32 \text{ cm}/\text{c}$, $h=7.0 \text{ mm}$)

Оценки, проведенные по формулам (3), (4), показывают, что развитие электроконвекции приводит к значительному уменьшению толщины диффузионного слоя по сравнению с величиной δ^0 , рассчитанной по конвективно-диффузионной модели. Так, в системе МК-40/0.005 M NaCl/ MA-40 ($V=1.6 \text{ cm}/\text{c}$ и $h=1.1 \text{ mm}$) при $i/i_{\text{lim}}^0=2.0$ $\delta^0/\delta^*=1.64$ для катионообменной мембраны и $\delta^0/\delta^*=1.04$ для немодифицированной мембраны MA-40. В то же время для модифицированной мембраны MA-40M5% $\delta^0/\delta^*=1.43$ при тех же условиях.

Связь скорости генерации ионов H^+ и OH^- и интенсивности электроконвекции прослеживается не только в рассмотренном выше примере, но и в других случаях.

Обнаружено, что в горизонтальном положении, когда ОДС находится под мембраной и гравитационная конвекция не возникает, в системе с мембраной AMX и 0.02 M раствором NaCl ($V=0.39 \text{ cm}/\text{c}$, $h=5.8 \text{ mm}$) экспериментально определенная из ВАХ предельная плотность тока в пределах ошибки эксперимента совпадает с теоретической величиной i_{lim}^0 , рассчитанной по уравнению (2). В случае катионообменных мембран CMX и Nafion-117 при тех же условиях $i_{\text{lim}}^{\text{exper}}$ в 1.3-1.5 раза превышает i_{lim}^0 (рисунок 5).

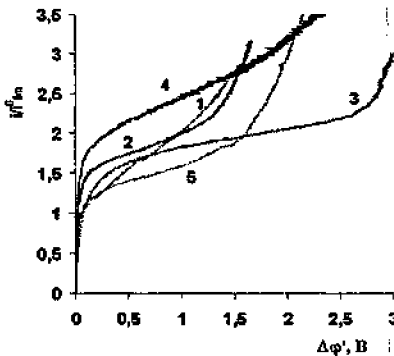


Рисунок 5 – ВАХ мембран AMX (1), CMX (2), Nafion-117 (3) и МК-40-NI, обращенной в камеру обессоливания гетерогенной (4) и гомогенной (5) стороной

Причина различного поведения катионо- и анионообменных мембран, а также мембран МА-40 и МА-40М в отношении развития электроконвекции, скорее всего связана со стоковским радиусом и числами гидратации противоионов, формирующих область пространственного заряда (ОПЗ). Во-первых, стоковский радиус и число гидратации анионов Cl^- , формирующих пространственный заряд возле AMX, существенно ниже соответствующих величин для катионов Na^+ , образующих пространственный заряд возле CMX и Nafion-117. Поэтому при одной и той же плотности заряда и его протяженности интенсивность электроконвекции возле CMX и Nafion-117 выше. Во-вторых, при диссоциации воды возле AMX и МА-40 (которая практически отсутствует у поверхности Nafion-117 и МА-40М) ионы H^+ (OH^-), стоковский радиус которых близок к нулю, попадают в ОПЗ и гасят электроконвекцию: эти ионы переносят заряд по «эстафетному» механизму от одной молекулы воды к другой без приведения в движение объема жидкости. В-третьих, гидрофобность поверхности CMX, Nafion-117 и мембран МА-40М может способствовать скольжению жидкости вдоль границы мембрана/раствор.

Таким образом, по всей видимости, именно электроконвекция первого рода, протекающая более интенсивно в присутствии катионов соли в ОПЗ, ответственна за различное поведение анионообменных и катионообменных мембран при допредельных токах. Эта гипотеза проливает также немного больше света на тот известный факт, что генерация ионов H^+ (OH^-) на катионообменных мембранах начинается примерно при тех же плотностях

Тот факт, что при $i < 1.5i_{\text{lim}}^0$ зависимость $i/i_{\text{lim}}^0 - \Delta\phi$ сохраняет вид, близкий к линейному, а приведенный скачок потенциала не превышает 300 мВ, позволяет предположить, что в этих условиях причиной сверхпредельного переноса является электроосмос 1-го рода. Механизм электроконвекции переходит от электроосмоса 1 к электроосмосу 2, по-видимому, вблизи точки перегиба на ВАХ, после которой начинается быстрый рост тока. Полученные данные свидетельствуют о том, что в сходных условиях электроконвекция возле мембраны AMX развивается существенно слабее.

тока, что и на анионообменных, несмотря на то, что i_{lim}^0 для ионов натрия в полтора раз меньше, чем i_{lim}^0 для хлорид-ионов. С ростом скачка потенциала электроосмос 1 снижает эффективную толщину диффузионного слоя у катионообменной мембраны, что все время «сдвигает» предельное состояние (а вместе с ним и начало генерации ионов H^+ и OH^-) в сторону больших токов.

Рассмотрим теперь результаты экспериментов с мембранами, имеющими одинаковые ионогенные группы, но разную степень однородности поверхности. Установлено, что в случае анионообменных мембран $i_{\text{lim exp}}^0$, найденный из ВАХ, а также сверхпредельный массоперенос при заданном скачке потенциала меньше для мембран с гетерогенной поверхностью. Этим мембранам, как правило, отвечают также более низкие переходные времена ХП и более интенсивная диссоциация воды. В то же время, гетерогенные катионообменные мембраны, по крайней мере, при определенных условиях, демонстрируют более высокие значения $i_{\text{lim exp}}^0$ и более высокий массоперенос при сверхпредельных токах по сравнению с однородными (рисунк 5). Появление на поверхности гетерогенных мембран тонкой однородной пленки, содержащей фиксированные группы той же полярности, что и группы мембраны, приводит к сближению их поведения в наложенном электрическом поле с поведением однородных мембран (рисунк 5).

Отличия в поведении однородных и гетерогенных мембран с одинаковой природой ионогенных групп обусловлены различным распределением линий тока вблизи поверхности мембраны. Возле однородной поверхности линии тока распределены равномерно и направлены перпендикулярно поверхности. У проводящих участков поверхности гетерогенных мембран эти линии сгущаются, в результате локальная плотность тока через проводящие участки увеличивается и, как следствие, предельное состояние на этих участках достигается при меньшей средней плотности тока на мембране. По этой же причине при наложении постоянного тока скачок потенциала на мембране с гетерогенной поверхностью растет быстрее со временем и достигает более высоких стационарных значений, чем на однородной мембране, если вклад других механизмов переноса, таких как электроконвекция, незначителен. Наконец, более высокая локальная плотность тока через проводящие участки обуславливает более интенсивную диссоциацию воды. Уменьшение приповерхностной концентрации противоионов у проводящих участков частично компенсируется тангенциальной диффузией электролита из раствора, прилегающего к непроводящим участкам.

Наряду с негативными последствиями неравномерного распределения линий тока, описанными выше, имеются и положительные стороны этого

явления. Неравномерное распределение локальной плотности тока порождает неравномерность в распределении плотности пространственного заряда по поверхности гетерогенных мембран. Из теории электроконвекции (И. Рубинштейн, М.Х. Уртенев) известно, что такая неравномерность облегчает развитие электроконвекции и обуславливает ее большую интенсивность при заданном скачке потенциала. Однако, как обсуждалось выше, малый стоковский радиус хлорид-ионов возле поверхности анионообменной мембраны не способен обеспечить эффективное увлечение молекул воды, в силу чего относительно невысокая электроконвекция у неоднородной поверхности этих мембран, видимо, неспособна компенсировать «вред», наносимый искривлением линий тока.

Интенсивность электроконвекции возле катионообменных мембран выше (стоковский радиус ионов Na^+ больше, чем ионов Cl^- , а генерация ионов H^+ и OH^- слабее), и, видимо, положительный эффект увеличения массопереноса, вызванный искривлением линий тока, перевешивает в ряде случаев отрицательный. Таким образом, данная работа дает фактический материал в пользу развития направления по созданию ионообменных мембран путем микродизайна их поверхности с целью увеличения скорости массопереноса в сверхпредельных токовых режимах.

ВЫВОДЫ

Проведены комплексные экспериментальные исследования влияния структурных, физических и химических свойств поверхности ионообменных мембран на их поведение в допредельных и сверхпредельных токовых режимах при электролизе. Установлено, что электрохимическое поведение мембранных систем в основном определяется свойствами поверхности мембран: модификация поверхности мембран может приводить как к росту, так и к уменьшению скорости массопереноса в сверхпредельных токовых режимах.

Искусственная гомогенизация поверхности гетерогенных мембран делает их электрохимические характеристики (скачок потенциала при заданном токе, величина переходного времени на хронопотенциограммах, значения плотностей предельного тока и тока начала диссоциации воды на проводящих участках поверхности, величина потоков генерируемых H^+ , OH^- ионов) сходными с характеристиками гомогенных мембран.

Обработка анионообменных мембран полиэлектролитным комплексом, содержащим диметилдiallyламоний хлорид, позволяет снизить каталитическую активность фиксированных групп в приповерхностном слое. Ослабление генерации ионов H^+ и OH^- на поверхности мембран приводит к

усилению электроконвекции раствора в прилегающем к мембране обедненном диффузионном слое.

Доказано, что в разбавленных растворах основным механизмом сверхпредельного прироста массопереноса в ионообменных мембранных системах является электроконвекция. При допредельных токах электроконвекция протекает по механизму электроосмоса первого рода, а при сверхпредельных токах – как электроосмос второго рода. Электроконвекция усиливается при увеличении стоковского радиуса противоионов, формирующих пространственный заряд у поверхности мембраны, а также при наличии на поверхности мембран проводящих и непроводящих электрический ток участков. Таким образом, показана принципиальная возможность интенсификации сверхпредельного массопереноса через ионообменные мембраны путем формирования гетерогенной поверхности с заданными свойствами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Володина Е.И., Лопаткова Г.Ю., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Влияние гетерогенности поверхности на массообменные характеристики мембран // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах». Просвещение-Юг. Краснодар. 2004. Т.2. С. 168-170.
2. Лопаткова Г.Ю., Володина Е.И., Письменская Н.Д. Возможности Corel PHOTO-PAINT при обработке фотографий поверхности ионообменных мембран // Сборник материалов конференции ИВТН-2004 «Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных проблем и прикладных научных задач». Москва. 2004. С. 28. Также на <http://www.ivtn.ru/>.
3. Лопаткова Г.Ю., Володина Е.И., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Метод оценки проводящей поверхности гетерогенных мембран / Сборник тезисов конференции «Мембранная электрохимия: Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», Туансе, 24-28 мая. 2004. С. 29-31.
4. Lopatkova G., Basova O., Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., Chaabane L., Cot D. Variation in surface and transport properties of ion-exchange membranes used in electrodialysis treatment of underground water in Aral Sea Basin // Proceedings of Workshop on «Environmental Problems and Ecological Safety», September 29 to October 1. Wiesbaden. 2004. P. 22-26.
5. Volodina E., Lopatkova G., Kovaliov I., Pismenskaya N., Nikonenko V., Pourcelly G. Calculation of diffusion layer parameters under electrodialysis with diluted solutions // Book of abstracts. The 2005 International Congress on

Membranes and Membrane Processes, August 21-26, Seoul, Korea. 2005. P. 1231-1232.

6. Володина Е.И., Лопаткова Г.Ю., Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Пурселли Ж., Ларше К. Электрохимическое поведение мембран, модифицированных полиэлектролитом // Сборник тезисов Российской конференции-школы с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». Краснодар. 2005. С. 71-73.

7. Лопаткова Г.Ю., Рыгучин Д.С., Володина Е.И., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Исследование механизмов переноса ионов через модифицированную мембрану при сверхпредельных токовых режимах // Труды II Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах». Просвещение-Юг. Краснодар. 2005. С. 127.

8. Володина Е.И., Лопаткова Г.Ю., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Определение параметров диффузионного слоя в электромембранных системах // Тезисы докладов II Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах». Просвещение-Юг. Краснодар. 2005. С. 105.

9. Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Volodina E.I., Lopatkova G.Yu., Kiva T.I., Pourcelly G., Larchet C. Electro-mass transfer through heterogeneous and two-layer ion-exchange membranes // Proceedings of VIII International Frumkin Symposium «Kinetics of electrode processes», 18-22 October, Moscow. 2005. P. 221.

10. Volodina E.I., Lopatkova G.Yu., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. Determination of space charge region parameters in membrane systems at overlimiting currents // Proceedings of VIII International Frumkin Symposium «Kinetics of electrode processes», 18-22 October, 2005. Moscow. 2005. P. 246.

11. Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Володина Е.И., Лопаткова Г.Ю., Ганыч В.В., Сеник Ю.В., Кива Т.И., Окулич О.М. Нестационарный конкурирующий перенос ионов в электромембранных системах // Тезисы докладов заключительной конференции грантодержателей регионального конкурса РФФИ и администрации Краснодарского края «р2003юг». 2006. С. 45-48.

12. Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Володина Е.И., Лопаткова Г.Ю., Ганыч В.В., Сеник Ю.В., Кива Т.И., Окулич О.М. Нестационарный конкурирующий перенос ионов в электромембранных системах // Наука Кубани. № 4. 2006. С. 84-88.

13. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Володина Е.И., Лопаткова Г.Ю., Соловьева Т.Т., Окулич О.М. Влияние неоднородности поверхности ионообменных мембран на перенос ионов. Разработка двумерной математической модели и ее верификация с помощью хронопотенциометрических измерений // Тезисы докладов заключительной конференции грантодержателей регионального конкурса РФФИ и администрации Краснодарского края «р2003юг». 2006. С. 59-60.

14. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Володина Е.И., Лопаткова Г.Ю., Соловьева Т.Т., Окулич О.М. Влияние неоднородности поверхности ионообменных мембран на перенос ионов. Разработка двумерной математической модели и ее верификация с помощью хронопотенциометрических измерений // Наука Кубани 2006. № 4. С. 59-60.

15. Лопаткова Г.Ю., Белова Е.И., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Сверхпределный перенос ионов в системах, содержащих бислойные ионообменные мембраны // Тезисы докладов российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». 2006. С. 114-116.

16. Рытухин Д.С., Лопаткова Г.Ю., Письменская Н.Д. Интерпретация электрохимических характеристик мембранных систем с использованием Фурье- и вейвлет-анализа // Тезисы докладов российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», 29 мая – 3 июня 2006 г. Краснодар. 2006. С. 135-137.

17. Belova E., Lopatkova G., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C., Pourcelly G. Role of water splitting in development of electro-convection in ion exchange membrane systems // Proceedings of International Congress Euromed 2006: Desalination Strategies in South Mediterranean Countries, Montpellier, France, May 21-25. 2006. P 159.

18. Belova E.I., Lopatkova G.Yu., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Larchet Ch., Pourcelly G. Effect of Anion-exchange Membrane Surface Properties on Mechanisms of Overlimiting Mass Transfer // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 13458-13469.

19. Лопаткова Г.Ю., Володина Е.И., Письменская Н.Д., Федотов Ю.А., Кот Д., Никоненко В.В. Влияние химической модификации ионообменной мембраны МА-40 на ее электрохимические характеристики // Электрохимия. 2006. Т. 42, № 8. С. 942-949.

20. Lopatkova G. Effect of surface heterogeneity on mechanisms of overlimiting mass transfer across ion-exchange membranes // Proceedings of International conference the «Network Young MemBrains 8», Rende, Italy, September 21-23. 2006. P. 41-42.

21. Belova E., Lopatkova G., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet Ch. Role of water splitting in development of electro-convection in ion exchange membrane systems // Desalination. 2006. Vol. 199. P. 59-61.

Подписано в печать 17/11/2006 г. Печать трафаретная
Формат бумаги 60х84 1/16. Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз.
Заказ №246

Отпечатано ООО «Компания «Грэйд-Принт»
г. Краснодар, ул. Сормовская, 1а Тел.: (861) 279 00 80