

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АСИММЕТРИЧНЫХ БИПОЛЯРНЫХ МЕМБРАН

© 2010 С. С. Мельников, В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов

Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, 350040 Краснодар, Россия

Поступила в редакцию: 12.05.2010 г.

Аннотация. Получены асимметричные биполярные мембраны на основе гетерогенной анионообменной мембраны RALEX AMH и перфторуглеродной катионообменной МФ-4СК. Полученные мембраны исследованы методами электрохимического импеданса и вольт-амперометрии; числа переноса ионов водорода, гидроксидов, хлора и натрия измерены электроаналитическим методом. С применением математической модели гетеролитической диссоциации воды на активных центрах биполярной границы рассчитаны эффективные константы диссоциации воды. Показано, что введение катализатора существенно снижает напряжение на биполярной области и мембране в целом.

Ключевые слова: биполярная мембрана, диссоциация воды, электрохимический импеданс, вольт-амперная характеристика, числа переноса ионов.

ВВЕДЕНИЕ

Биполярные мембраны представляют собой бислойные композиты, в которых слои (катионо- и анионообменный) обладают ионселективными свойствами. Такие мембраны позволяют получать протоны и гидроксил-ионы из молекул воды под действием наложенного электрического тока. Таким образом, биполярную мембрану можно рассматривать как электрохимический реактор, обладающей функцией разделения продуктов реакции и вывода их за пределы реакционной зоны. Такие свойства позволяют создавать ряд уникальных электромембранных процессов с использованием биполярных мембран, например, корректировку pH растворов без добавления химических веществ и образования побочных продуктов или отходов, конверсию растворов солей в кислоты и основания, разделение близких по природе ионов металлов, а также непрерывную электрохимическую регенерацию ионитов при получении сверхчистой воды [1].

Использование новых биполярных мембран, способных обеспечить протекание процесса генерации ионов водорода и гидроксидов с заданной скоростью, позволит перейти к созданию электромембранных аппаратов и технологий обессоливания, концентрирования и регулирования pH растворов. Известно [2, 3], что в растворах солей при низких значениях плотности тока происходит перенос ионов соли через биполярную мембрану, од-

нако рабочая плотность тока, при которой одновременно осуществляется заметный перенос ионов соли и генерация H^+ и OH^- ионов, для классических биполярных мембран очень низка и не позволяет эффективно проводить процесс обессоливания с одновременной корректировкой pH. В тоже время возможно получение биполярной мембраны, у которой катионо- и анионообменный слои имеют разную толщину. Такие мембраны в дальнейшем будем называть асимметричными биполярными мембранами. Асимметричные биполярные мембраны обладают рядом преимуществ над обычными, в которых толщины катионо- и анионообменных слоев близки. Так, например, уменьшение толщины одного из монополярных слоев снижает омическое сопротивление и, как следствие, рабочее напряжение биполярной мембраны, а увеличение толщины — позволяет снизить перенос коионов соли и тем самым повысить эффективность протекания процесса диссоциации и чистоту получаемой кислоты и основания. Еще одним достоинством таких мембран является возможность регулировать соотношение функций транспорта ионов соли и генерации продуктов диссоциации воды путем изменения толщины одного из слоев, составляющих биполярную мембрану.

Для получения таких мембран может использоваться механически прочная гетерогенная анионообменная мембрана и раствор Nafion в водно-

спиртовой смеси (Liquion) или его более дешевый аналог раствор МФ-4СК в диметалиформамиде. Основным недостатком таких мембран является низкая адгезия перфторуглеродной матрицы катионообменной пленки к поверхности гетерогенной мембраны-подложки, что не позволяет их использовать в практическом электродиализе. Решить эту проблему удалось ООО «ИП «Мембранная технология» путем создания промежуточного слоя, состоящего из переплетенных цепей полиэтилена гетерогенной анионообменной мембраны и перфторуглеродной матрицы катионообменной мембраны. В качестве подложки авторами использовались коммерческие гетерогенные анионообменные мембраны МА-41 производства ОАО «Щекиноазот» (Россия) [4] и гетерогенные анионообменные мембраны RALEX AMH-PES производства «Mega a.s.» (Чехия) [5].

Основными характеристиками, которые определяют возможность эффективного применения биполярных мембран, являются перенапряжение биполярной области, общее падение потенциала на мембране и выход по току продуктов диссоциации воды. Как показывает анализ литературы, улучшить электрохимические характеристики биполярных мембран можно введением катализатора на биполярную границу для снижения перенапряжения биполярной области и уменьшения разности потенциалов на биполярной мембране. Возможность нанесения антиполярных мембране-подложке тонких слоев позволяет сравнительно легко вводить различные каталитические добавки в виде суспензий или зольей катализатора в пленку, наносимой на подложку. Скорость диссоциации воды в мембранных системах при фиксированной разности потенциалов на мембране с использованием катализатора выше, поскольку его присутствие увеличивает константу скорости лимитирующей стадии этой реакции, что обеспечивает каталитический механизм протекания реакции [6–9]. В качестве таких катализаторов различными исследователями предложены нано- или микрогабаритные частицы неорганических соединений [10–14], или ионполимеры с заданной природой ионогенных групп [6, 9, 15–17].

Целью данной работы является исследование электрохимических характеристик асимметричных биполярных мембран, как содержащих, так и не содержащих катализатор, в которых в качестве подложки использовалась гетерогенная анионообменная мембрана, а в качестве катионообменного слоя — гомогенная катионообменная пленка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были асимметричные биполярные мембраны с упрочненным промежуточным слоем, полученные нанесением тонкой пленки перфторуглеродной катионообменной мембраны МФ-4СК на анионообменную подложку, в качестве которой использовались мембраны RALEX AMH-PES, а также образцы, на поверхность подложки которых наносилась суспензия, состоящая из добавки, катализирующей реакцию диссоциации воды и жидкой МФ-4СК (рис. 1). Толщина мембраны-подложки в сухом состоянии составляла 450 ± 5 мкм, толщина пленки МФ-4СК — 30 ± 5 мкм.

Исследуемые асимметричные биполярные мембраны условно получили следующие маркировки: мембрана не содержащая катализатора — БМ-А, мембрана с катализатором — БМ-АК.

Измерения вольт-амперных характеристик, частотных спектров импеданса и эффективных чисел переноса ионов проводились в четырехкамерной ячейке (рис. 2). Концентрация всех подаваемых в ячейку растворов составляла 0,01 М.

Динамические вольт-амперные кривые измерялись с помощью виртуального измерителя-анализатора, сопряженного с компьютером, при скорости развертки 0,02 мА/с, скачок потенциала на мембране — с помощью стандартных хлорсеребряных электродов.

Числа переноса коионов через мембраны измерялись с использованием модифицированного метода Гитторфа [18]. Сущность метода заключается в определении суммарного потока катионов натрия в раствор кислоты из раствора щелочи и суммарного потока анионов хлора из раствора кислоты в щелочь через мембрану.

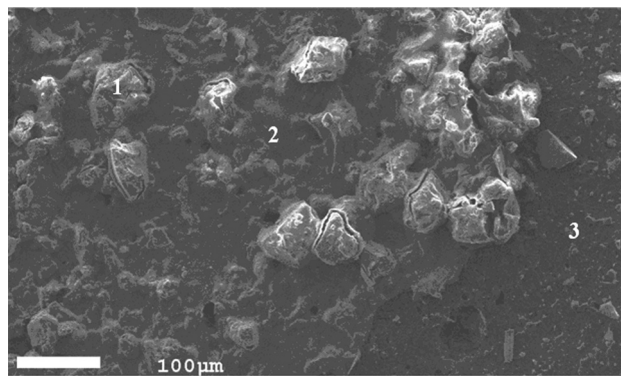


Рис. 1. Поверхность асимметричной биполярной мембраны БМ-АК. 1 — гранулы катализатора; 2 — пленка мембраны МФ-4СК; 3 — поверхность исходной мембраны

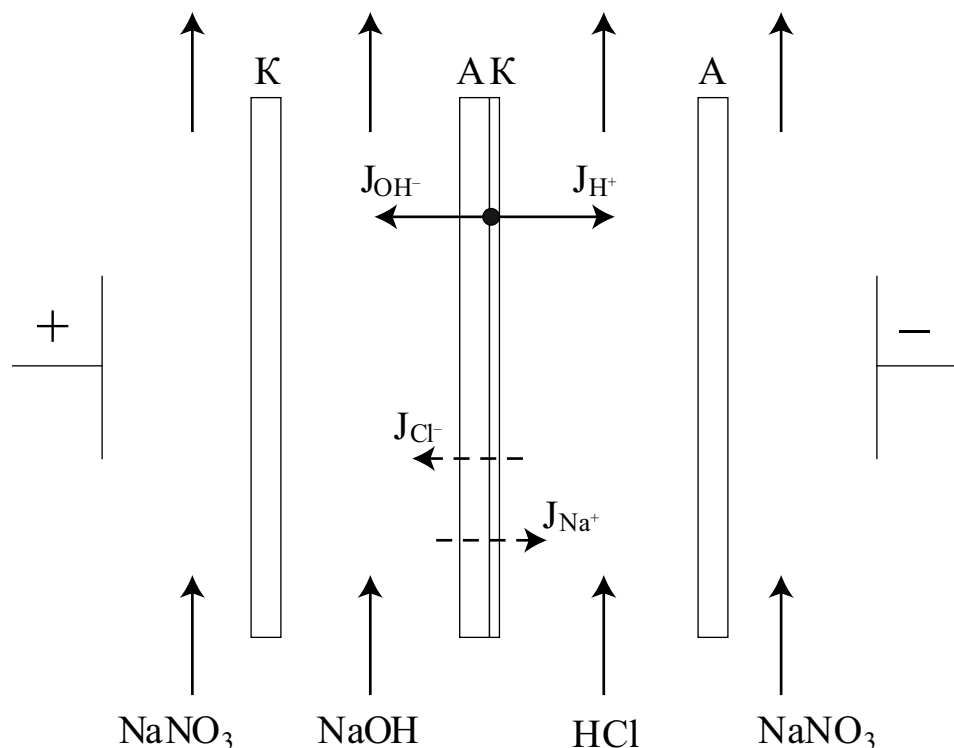


Рис. 2. Схема экспериментальной ячейки и потоков ионов через исследуемую мембрану. К — катионообменная мембрана МФ-4СК; А — анионообменная мембрана МА-41; АК — исследуемая асимметричная биполярная мембрана

Концентрацию ионов хлора в растворе гидроксида натрия на входе и выходе из щелочной камеры определяли потенциометрическим титрованием раствором нитрата серебра, предварительно нейтрализовав избыток щелочи азотной кислотой по индикатору бромтимоловому синему. Концентрацию ионов натрия в растворе соляной кислоты на входе и выходе из кислотной камеры определяли прямой потенциометрией по методу двойной добавки [19], предварительно нейтрализовав избыток кислоты этилендиамином. Дополнительно определяли концентрацию хлорид ионов и ионов натрия в исходных растворах, которые подавались в ячейку.

Эффективные числа переноса ионов через биполярную мембрану рассчитывались для ионов натрия и хлорид-ионов по формуле (1), а для протонов и гидроксил-ионов — по формуле (2):

$$T_{\pm} = \frac{(c_{\pm} - c_{\pm}^0) F v_{\pm}}{I} \quad (1)$$

$$T_{\text{H}^+, \text{OH}^-} = 1 - (T_+ + T_-) \quad (2)$$

где c_{\pm} и c_{\pm}^0 — концентрации ионов в растворе, вышедшем из измерительной электрохимической

ячейки, и в растворе, входящем в ячейку, моль/л; v_{\pm} — объемная скорость потока, л/с; F — число Фарадея; I — ток, подаваемый на ячейку, А.

Измерение частотного спектра электрохимического импеданса образцов производилось на виртуальном измерителе-анализаторе импеданса, сопряженном с компьютером. Измерения проводились в диапазоне частот переменного тока 5 мГц — 1 МГц распределенных равномерно в логарифмическом масштабе. Амплитуда измерительного переменного напряжения составляла 200 мВ. Исследуемая мембрана выдерживалась при заданной плотности тока до достижения стационарного состояния, наступление которого фиксировалось по неизменности значения импеданса мембраны в течение 5 минут на частоте 1 кГц.

Частотный спектр электрохимического импеданса мембраны позволяет выделить из общего сопротивления мембраны дифференциальное сопротивление биполярной области, по зависимости которого от плотности тока с использованием формулы (3) находилось перенапряжение η_j биполярной области мембраны и строились парциальные вольт-амперные характеристики биполярной области мембраны [9, 20]:

$$\eta_j = \int_0^{I^*} R_l dI \quad (3)$$

$$R_0 = R_0 - R_\infty, \quad (4)$$

где R_0 — сопротивление системы на «нулевой» частоте, R_∞ — сопротивление системы при экстраполяции на «бесконечную» частоту.

На основании набора экспериментальных данных по модели, предложенной в [21, уравнения (27), (28), (45)], используя уравнения (5)—(7), рассчитывались эффективные константы скорости диссоциации воды в реакционном слое биполярных мембраны. Подбор параметров k_Σ и β в уравнении (5) проводили методом минимизации остаточной дисперсии экспериментальных точек относительно расчетной кривой:

$$i_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = k_\Sigma \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\beta} \exp(\beta E_m(\eta_j)) - \exp(\beta E_m(0)) \quad (5)$$

$$E_m(\eta_j) = \sqrt{\frac{2FN_+N_-(\Delta\varphi_0 + \eta_j)}{\varepsilon \varepsilon_0(N_+ + N_-)}} \quad (6)$$

$$\Delta\varphi_0 = \frac{RT}{F} \left(\frac{C_1^k}{C_1^a} \right), \quad (7)$$

где k_Σ — суммарная эффективная константа скорости псевдомолекулярной реакции диссоциации воды в области пространственного заряда толщиной 2—4 нм в отсутствие электрического поля; E_m — напряженность электрического поля на границе раздела фаз, зависящее от перенапряжения

биполярной области мембраны, E_0 — напряженность электрического поля на этой границе при нулевом перенапряжении на биполярной области; β — слабо изменяющийся с температурой энтропийный фактор [22]; ε — относительная диэлектрическая проницаемость в области пространственного заряда; ε_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума.

Все эксперименты проводили при температуре $25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из общих вольт-амперных характеристик (рис. 3) видно, что нанесение на поверхность гетерогенной анионообменной мембраны пленки МФ-4СК приводит к существенному снижению величины предельного электродиффузионного тока (рис. 3а кривые 1, 2) по сравнению с исходной анионообменной мембраной-подложкой (кривая 3). Очевидно этот эффект вызван тем, что высоко-селективный слой МФ-4СК «запирает» принимающую сторону анионообменной мембраны и препятствует переносу анионов через получившуюся биполярную мембрану.

Введение катализатора существенно (в 3 раза) уменьшает рабочее напряжение на биполярной мембране и перенапряжение биполярной области (рис. 3б). Следует заметить, что, несмотря на более высокие значения рабочего напряжения для мембраны без катализатора при одинаковых величинах плотности тока, числа переноса продуктов диссо-

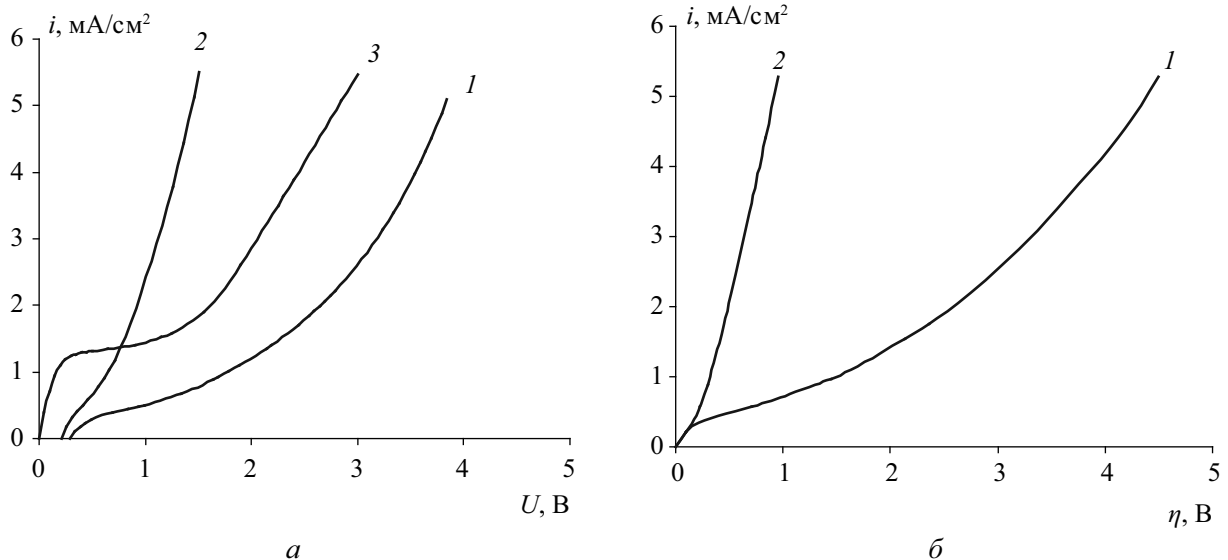


Рис. 3. Общие (а) и парциальные по перенапряжению биполярной области (б) вольт-амперные характеристики асимметричной биполярной мембраны БМ-А (1), БМ-АК (2) и общая вольт-амперная характеристика анионообменной мембраны-подложки АМН (3)

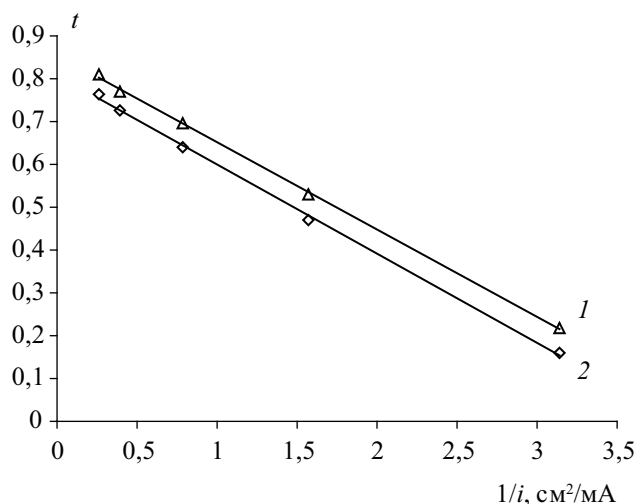


Рис. 4. Зависимость чисел переноса продуктов диссоциации воды от обратного тока для БМ-А (1), БМ-АК (2)

циации воды на ней несколько выше (рис. 4, кривые 1, 2). Этот эффект можно объяснить тем, что часть объема пленки МФ-4СК при внесении в нее порошка катализатора занята менее селективными частицами катализатора, что приводит к увеличению чисел переноса анионов (рис. 5, кривые 1, 2) из-за появления дополнительных неселективных путей переноса. В тоже время толстая мембрана-подложка препятствует переносу ионов натрия (рис. 5, кривые 3, 4).

Уравнение вольт-амперной характеристики области пространственного заряда, предложенное в [21], одинаково хорошо применимо как к классическим [21], так и к ассиметричным биполярным мембранам (рис. 6). Сравнение значений параметров k_{Σ} и β для полученных ассиметричных биполярных и промышленных биполярных мембран (таблица) показывает, что полученные мембраны занимают промежуточное положение между мембранами МБ-2 и МБ-3. Более высокое значение эффективной константы диссоциации воды в мембране БМ-А по сравнению с МБ-2 может объясняться различной природой анионообменных слоев в этих мембранах и содержанием ионогенных групп, которые определяют скорость диссоциации молекул воды. Для мембраны с катализатором перенапряжение биполярной области (рис. 6, кривая 2) и общее рабочее напряжение (рис. 3а кривая 2) ниже, чем для промышленных биполярных мембран МБ-1 и МБ-2 [21, 24], что позволяет использовать их вместо промышленных при обработке разбавленных растворов.

Полученные ассиметричные биполярные мембраны обладают более выраженной зависимостью

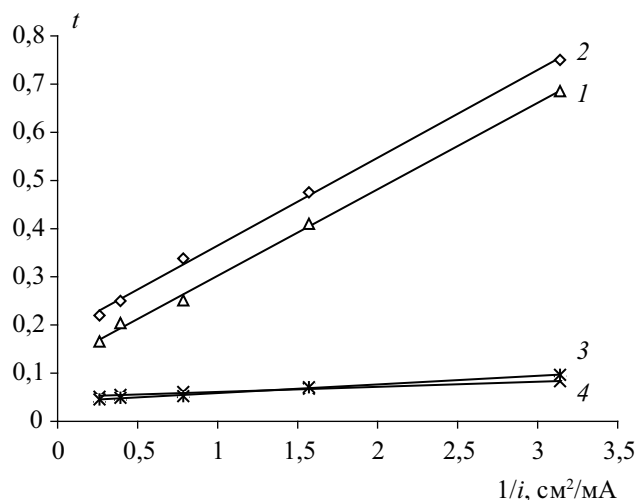


Рис. 5. Числа переноса хлорид-ионов (1, 2) и ионов натрия (3, 4) через БМ-А (1, 3), БМ-АК (2, 4)

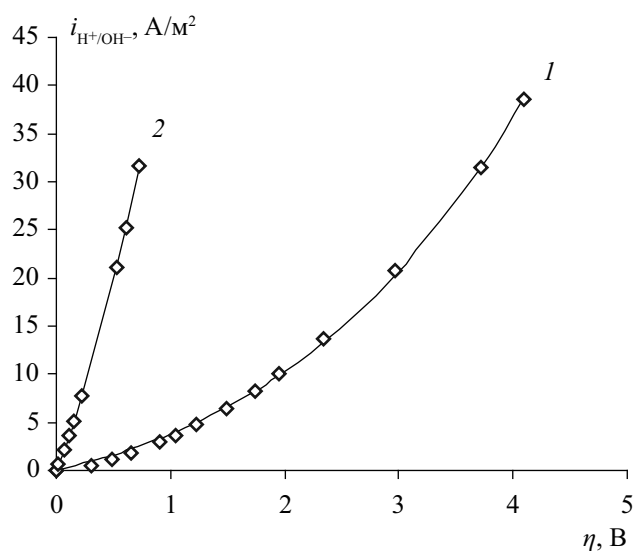


Рис. 6. Зависимость плотности тока по H^+ и OH^- ионам от перенапряжения биполярной области для БМ-А (1) и БМ-АК (2). Точки — экспериментальные данные, линии — расчет по уравнению (5)

Таблица. Характеристики ассиметричных и промышленных биполярных мембран, рассчитанные с использованием модели гетеролитической диссоциации молекул воды на активных центрах [21]

	БМ-А	БМ-АК	МБ-1*	МБ-2*	МБ-3*
$\Delta\varphi_0$, В	0.84	0.84	0.87	0.84	0.84
k_{Σ} , 1/с	3.75	20.3	8.95	0.401	248
$\beta \times 10^9$, м/В	5.16	5.21	3.65	7.17	6.41

*данные получены в работе [21].

эффективных чисел переноса ионов хлора, а также выхода по току ионов водорода и гидроксила от плотности тока, чем промышленные биполярные мембраны. Так, например, для МБ-1 [20] при концентрации ионов водорода и гидроксила равной 0,01 М в растворах кислоты и щелочи около мембраны при изменении плотности тока от 0,05 до 1 А/дм² выход по току ионов водорода и гидроксила на МБ-1 изменяется незначительно от 0,90 до 0,97, а в тех же условиях выход по току на асимметричной биполярной мембране изменяется от 0,4 до 0,7. Сильная зависимость выхода по току ионов водорода и гидроксила на асимметричной биполярной мембране от плотности тока позволяет варьировать число переноса противоиона хлора через нее от 0,55 до 0,25, путем изменения на ней токовой нагрузки. Число переноса коиона натрия через асимметричную биполярную мембрану в этих условиях мало и изменяется незначительно от 0,07 до 0,05.

Возможность регулирования чисел переноса ионов соли, ионов водорода и гидроксила путем изменения плотности тока позволяет проводить контролируемый процесс обессоливания растворов электролитов с одновременной корректировкой рН.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-03-96527-р_юг_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пурселли Ж. // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 1026.
2. Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В. и др. // Электрохимия. 1980. Т. 53. № 5. С. 1069—1072.
3. Гребень В. П., Родзик И. Г. // Ионный обмен и хроматография. Л.: ЛО «Наука», 1984. С. 158.
4. Гетерогенные ионообменные мембраны. URL: <http://n-azot.ru/product.php?product=27&lang=RU>. Дата обращения: 06.05.2010.
5. Heterogenous ion-exchange membranes RALEX. URL: <http://www.mega.cz/heterogenous-ion-exchange-membranes-ralex.html>. Дата обращения: 06.05.2010.
6. Гребень В. П., Пивоваров Н. Я., Коварский Н. Я. и др. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 2641.
7. Simons R. // Nature. 1979. V. 280. P. 824.
8. Тимашев С. Ф., Курганова Е. В. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 3. С. 440—443.
9. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 1488.
10. Ганыч В. В., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В. // Электрохимия. 1992. Т. 28. С. 1390.
11. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И., Ганыч В. В. // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 1458.
12. Simons R. // J. Mem. Sci. 1993. V. 78. P. 13.
13. Penga F., Penga S., Huangb C., et al. // J. Mem. Sci.. 2008. V. 322. P. 122.
14. Kang M.-S., Choi Y.-J., Lee H.-J., et al. // J. of Colloid and Interface Sci. 2004. V. 273. P. 523.
15. Xuea Y., Wang N., Huang C., et al. // J. Mem. Sci. 2009. V. 344. P. 129.
16. А. с. 745193 СССР; Институт химии ДВНЦ АН СССР. № 2665517/23-26; Заявлено 18.09.78; Опубл. 1990 / Бюл. № 14.
17. Шельдешов Н. В., Крупенко О. Н., Шадрин М. В. и др. // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 991.
18. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И., Шадрин М. В. и др. // Журн. прикл. химии 1990. Т. 63. С. 892.
19. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М.: Мир, 1980. 282 с.
20. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 1340.
21. Умнов В. В., Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 982.
22. Тимашев С. Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. С. 1419—1423.
23. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 1403.
24. Гнусин П. П., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. С. 1069.

Шельдешов Николай Викторович — профессор, Кубанский государственный университет, г. Краснодар; тел.: (861) 2199573; e-mail: sheld_nv@mail.ru

Мельников Станислав Сергеевич — аспирант, Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: (961) 5929147; e-mail: znaxxx@mail.ru

Заболоцкий Виктор Иванович — профессор, зав. кафедрой физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: (988) 2450407; e-mail: vizab@chem.kubsu.ru

Sheldeshov Nikolay V. — professor, Kuban State University, tel.: (861) 2199573; e-mail: sheld_nv@mail.ru

Melnikov Stanislav S. — the post graduate student, Kuban State University; tel.: (961) 5929147; e-mail: znaxxx@mail.ru

Zabolotsky Victor I. — professor, chief of Department Physical Chemistry, Kuban State University; tel.: (988) 2450407; e-mail: vizab@chem.kubsu.ru