

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

© 2014 В. И. Васильева, А. В. Жильцова, Э. М. Акберова, А. И. Фатаева

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: viv155@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2014 г.

Аннотация. Изучено влияние на электрохимические характеристики гетерогенных ионообменных мембран такого свойства поверхности мембраны, как электрическая неоднородность. Сравнение вольтамперных кривых мембран выявило уменьшение предельной диффузионной плотности тока, удлинение и рост сопротивления участка плато предельного тока ВАХ для гетерогенных мембран производства ООО «Щекиноазот» (Россия), характеризующихся меньшей долей и меньшей степенью дисперсности ионита по сравнению с мембранами Ralex (a.s. «Mega», Чехия).

Ключевые слова: ионообменные мембраны, неоднородность поверхности, вольтамперные характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

Результаты математического моделирования [1—3] и экспериментальные работы [4—6] показывают, что чередование участков ионообменного материала и диэлектрика на поверхности мембран может способствовать возникновению электроконвекции, так как вызывает неоднородное распределение пространственного заряда на границе мембрана/раствор. Рубинштейн, Штауде и Кедем [4] сопоставили вольтамперные характеристики (ВАХ) гомогенных и гетерогенных мембран, когда обедненный диффузионный слой находился под мембраной (гравитационно-стабильное положение), и нашли, что предельные токи (i_{lim}), определяемые по пересечению касательных к начальному участку и плато ВАХ гетерогенных мембран, характеризуются более высокими значениями, чем i_{lim} гомогенных мембран. В работе [5] с использованием модели гетерогенной мембраны показано, что в электролитах различной природы истинные значения предельных токов при уменьшении доли ионита в мембранах не ниже, чем на чистом ионите, а относительные (измеряемые) значения падают в 2—5 раз, что объясняется уменьшением проводящей поверхности мембран. Показано, что область перегиба на экспериментальных и рассчитанных вольт-амперных кривых, соответствующая

предельному состоянию, при уменьшении доли ионита в мембранах вырождается, что обусловлено влиянием структуры мембран на поляризацию. В работе [6] выявлено, что с уменьшением расстояния между ионообменниками длина плато ВАХ укорачивается, что авторы связывают с интенсивным электроконвективным перемешиванием в диффузионном пограничном слое.

Цель работы — изучение влияния электрической неоднородности поверхности гетерогенных ионообменных мембран на параметры их вольтамперных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были выбраны серийно выпускаемые в промышленном масштабе гетерогенные мембраны производства ООО «Щекино-Азот», (Россия) — катионообменная мембрана МК-40, основу которой составляет сильноокислотный ионообменник КУ-2, и анионообменная мембрана МА-41, активным компонентом которой является сильноосновный ионообменник АВ-17, и мембраны Ralex CMH-Pes и Ralex AMH-Pes («MEGA a.s.», Чехия), характеризующиеся аналогичными ионогенными группами, но большей степенью дисперсности ионита по сравнению с российскими мембранами.

Эксперименты были проведены в электролизаторе, разделенном на семь секций катионообменными и анионообменными мембранами. Высота мембранного канала L составляла $4.2 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $2.4 \cdot 10^{-2}$ м, межмембранное расстояние $h = 2.0 \cdot 10^{-3}$ м. Растворы хлорида натрия исходной концентрации $2.0 \cdot 10^{-2}$ М подавались в исследуемую секцию со скоростью $1.3 \cdot 10^{-3}$ м/с, что соответствовало ламинарному режиму течения ($Re=2$). Электролиз проводили в гальваностатическом режиме. Исследуемая центральная секция состояла из однотипных мембран. В связи с этим генерация ионов водорода и гидроксидов на границах мембрана-раствор происходила с одинаковой скоростью, а также не происходило концентрационных изменений в середине мембранного канала, что позволяло пренебречь выделением джоулева тепла в середине ядра потока.

При горизонтальной ориентации электролизатора в гравитационном поле в исследуемой центральной секции ток был направлен таким образом, что противоионы двигались вверх, и обедненный диффузионный слой находился под исследуемой мембраной, то есть гравитационные конвективные потоки не возникали при любой величине градиентов концентрации и (или) температуры (устойчивая концентрационно-температурная стратификация).

Для получения вольтамперной характеристики (ВАХ) в секциях, разделенных изучаемой мембраной, устанавливались два хлоридсеребряных зонда, расположенных на расстоянии 1 мм от поверхности мембраны. Предельная диффузионная плотность тока i_{lim} определялась по первому изменению наклона вольтамперной кривой. При сравнении электрохимического поведения различных мембранных систем методом вольтамперметрии использовали величину приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$ [7, 8]:

$$\Delta\phi' = \Delta\phi - iR_{ef}, \quad (1)$$

где $\Delta\phi$ — суммарный скачок потенциала, i — плотность тока, R_{ef} — эффективное сопротивление мембранной системы, определяемое по наклону начального участка ВАХ при $i \rightarrow 0$. Сопротивления R_i различных областей вольтамперной кривой найдены из наклона соответствующих участков.

Микроскопические исследования проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопе модели JSM-6380 LV (Япония) с регулируемым давлением. Съемка в низковакуумном режиме при ускоряющем напряжении 20 кВ по-

зволила исследовать ионообменный материал в условиях реальной эксплуатации (набухшее в воде состояние) [9, 10]. Количественная оценка доли ионообменных участков и макропор поверхности проводилась с помощью авторского программного комплекса [11], в котором реализованы методы цифровой обработки электронно-микроскопических фотографий мембран, позволяющие проводить автоматизированный анализ их морфологии. Долю занятой макропорами поверхности определяли по формуле $P = (\Sigma S_i / S) \cdot 100\%$, где ΣS_i — суммарная площадь поверхности пор, S — площадь сканируемого участка. Под радиусом поры r понимали эффективный радиус моделируемого программой участка круглой формы по площади эквивалентного реальной площади поры произвольной формы. При вычислении среднего радиуса использовали средневзвешенное значение, учитывающее различную долю пор с отличающимися размерами. Долю S и средневзвешенное значение радиуса R участков ионообменника на поверхности мембран рассчитывали аналогичным образом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен характерный вид ВАХ в растворе на границе с ионообменными мембранами. ВАХ имеет характерную форму с тремя участками, имеющими различный наклон к оси потенциалов: линейный участок омического из-

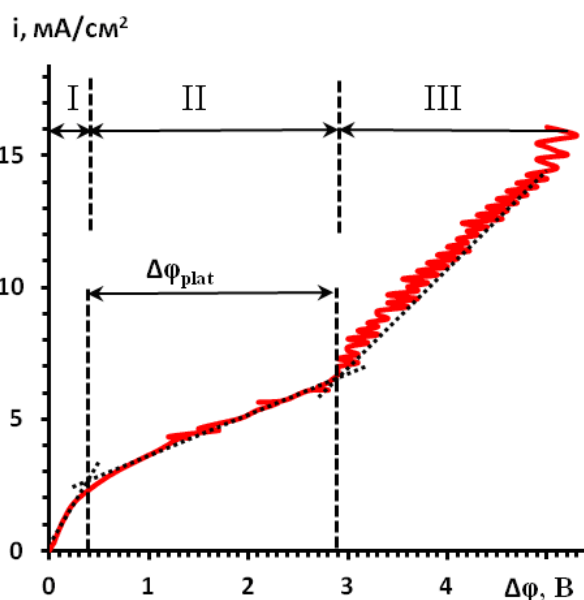


Рис. 1. ВАХ в растворе на границе с анионообменной мембраной МА-41 при устойчивой стратификации системы в гравитационном поле; $C_0(\text{NaCl}) = 2.0 \cdot 10^{-2}$ М, $V = 1.34 \cdot 10^{-3}$ м/с, $h = 2 \cdot 10^{-3}$ м

менения тока (I), переходящий в наклонный участок — плато предельного тока (II). Специфическую особенность ВАХ электромембранных систем — наличие области вторичного подъема тока (III) связывают с появлением в растворе дополнительных переносчиков тока — ионов H^+ и OH^- вследствие гетеролитической реакции диссоциации молекул воды и с появлением на межфазной границе нестабильного электроконвективного перемешивания, возникающего в результате воздействия электрического поля на пространственный электрический заряд в приповерхностном обедненном слое раствора. Согласно представлениям, описанным в работах Rubinstein I. [12, 13], Wessling M. [14], Moon S. H. [15], Письменской Н. Д. и Никоненко В. В. [16], Васильевой В. И. [17—19], длина плато $\Delta\varphi_{plat}$ характеризует способность электромембранной системы к развитию электроконвекции и интерпретируется как область перехода от диффузионного механизма транспорта

ионов к электроконвективному. Сокращение длины плато свидетельствует о том, что нестабильный режим электроконвекции (режим Рубинштейна-Зальцмана), сопровождаемый появлением стационарных вихрей, начинается при меньшем значении скачка потенциала. Возрастание наклона плато по отношению к оси потенциалов отвечает более интенсивному протеканию электроконвекции в стабильном режиме, аналогичному режиму Духина-Мищук [20].

Характеристики морфологии поверхности, полученные на основе анализа микрофотографий поверхности мембран, представлены в табл. 1. Установлено, что доля активной поверхности (занятой гранулами ионита) гетерогенных мембран Ralex (Чехия), полученных методом горячего вальцевания, составляет 25—30 %, что в 2 раза выше, чем у гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 (Россия), полученных методом горячего прессования.

Таблица 1. Характеристики морфологии поверхности гетерогенных ионообменных мембран

Мембрана	Доля ионообменника S, %	Эффективный радиус ионообменных участков, мкм	Доля макропор P, %	Эффективный радиус макропор и дефектов структуры, мкм
МК-40	16.6	3.93	3.6	2.14
СМН	27.3	1.88	1.0	0.89
МА-41	19.8	4.54	6.0	3.14
АМН	28.9	2.25	1.9	1.13

Радиус участков выхода ионообменных зёрен на поверхность имеет значительный размах варьирования: для катионообменных мембран он составляет 0.5—7.0 мкм (Ralex СМН-Pes) и 1—12 мкм (МК-40). На поверхности мембраны Ralex СМН-Pes 80 % от общего количества ионообменника приходится на радиус 1—2 мкм, а у мембраны МК-40 — 98 % приходится на долю ионообменника с радиусом более 2 мкм. Протяженность непроявляющихся участков мембран российского производства в 2 раза больше, чем для чешских аналогов. Рассчитанная доля макропор и дефектов структуры в мембранах Ralex в 3—3.5 раза меньше чем в мембранах российского производства. Эффективные размеры микрофаз различаются в 2—2.5 раза. Полученные данные хорошо согласуются с оценкой для гетерогенной анионообменной мембраны

МА-41 (доля проводящей поверхности мембраны 0.15), проведенной в [21] Доля активной поверхности по результатам обработки изображений мембран в сухом виде методом РЭМ, полученная в работе [22] для мембран Ralex АМН составляет 46—52 %, для мембраны МА-41 — 22—28 %.

Влияние морфологии поверхности на вид вольтамперной зависимости для ионообменных мембран с разной степенью зернения ионита представлено на рис. 2. Соответствующие характеристики ВАХ для исследуемых мембран представлены в табл. 2.

Для катионообменной мембраны Ralex СМН выявлено уменьшение длины плато ВАХ, а также увеличение величин предельных диффузионных токов по сравнению с мембраной МК-40. Вероятно, сближение зон неоднородностей на поверхности

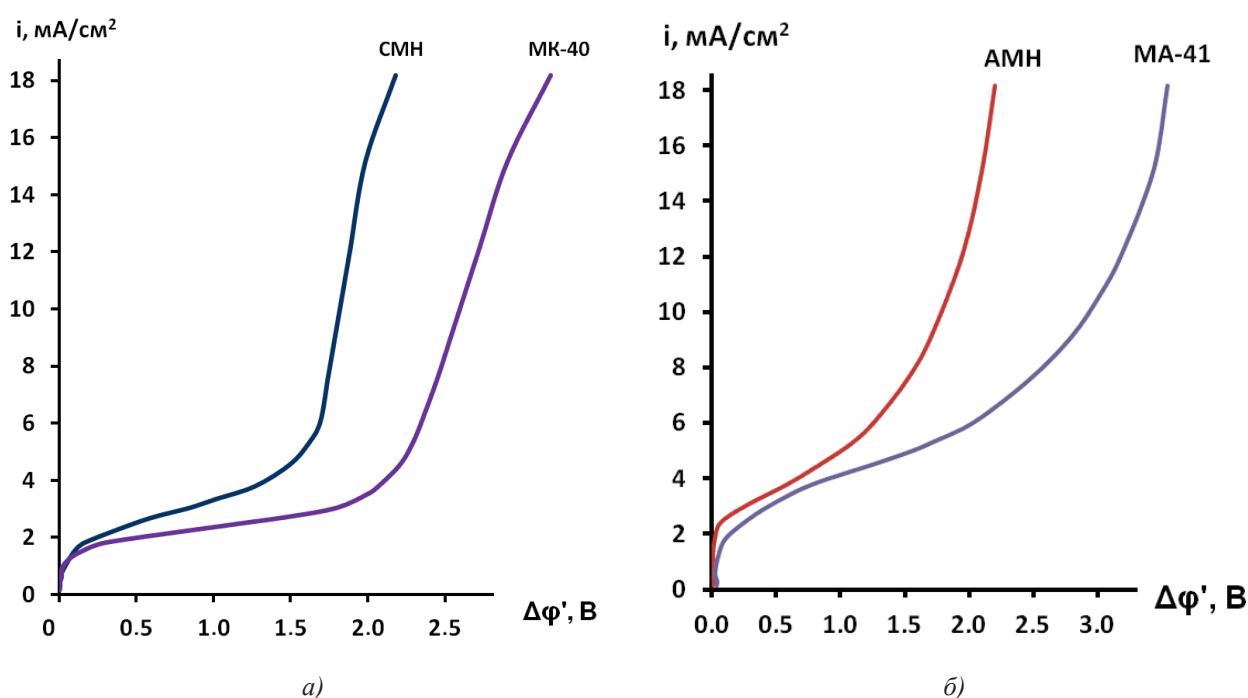


Рис. 2. Влияние морфологии поверхности катионообменных (а) и анионообменных (б) мембран на ВАХ: $C_0(\text{NaCl}) = 2.0 \cdot 10^{-2}$ М, $V = 1.34 \cdot 10^{-3}$ м/с, $h = 2 \cdot 10^{-3}$ м, $y = 2.7 \cdot 10^{-2}$ м. Величина приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$ рассчитана по (1)

Таблица 2. Характеристики ВАХ гетерогенных ионообменных мембран

Мембрана	$i_{lim}, \text{mA/cm}^2$	$\Delta\phi'_{plat}, \text{V}$	$R_2, \text{Om}\cdot\text{cm}^2$	$R_3, \text{Om}\cdot\text{cm}^2$
МК-40	1.50	2.15	1740	93
Ralex CMH	1.65	1.67	740	33
МА-41	1.71	2.63	570	118
Ralex AMH	1.73	1.88	340	39

(частое чередование зёрен ионообменника и полиэтилена) облегчает слияние соседних вихрей и усиливает электроконвективное перемешивание, которое растет с увеличением скачка потенциала на мембране.

Эффект влияния электрической неоднородности поверхности на величину предельного диффузионного тока и длину плато ВАХ установлен и для анионообменных мембран МА-41 и Ralex АМН-Рес. Несмотря на известный факт негативного влияния гетеролитической реакции диссоциации воды на развитие электроконвекции [23], более интенсивно протекающей на границе с мембраной АМН-Рес вследствие большей доли активной поверхности по сравнению с мембраной МА-41, для мембраны АМН подтвержден факт уменьшения

соответствующих длины плато и сопротивления участков ВАХ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что электрохимическая неоднородность поверхности является значимым фактором, влияющим на параметры вольтамперных характеристик гетерогенных ионообменных мембран. Уменьшение размеров проводящих участков ионообменника и расстояния между ними на поверхности гетерогенных ионообменных мембран приводит к увеличению предельной диффузионной плотности тока, уменьшению длины плато предельного тока и значительному падению сопротивления мембранной системы в области плато и участка вторичного подъема тока ВАХ.

Микрофотографии поверхности мембран получены в ЦКПНО ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., Уртенов М. Х. и др. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 7. С. 766. [Zabolotskii V.I., Nikonenko V. V., Urtenov M. Kh., et al. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. P. 692.]*
2. *Kovalenko A. V., Urtenov M. H., Shaposhnikova T. L. // Energy saving and water treatment. 2012. V. 75. № 1. P. 15.*
3. *Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., et al. // J. Membr. Sci. 2013. V. 447. P. 190.*
4. *Rubinstein I., Staude R., Kedem O. // Desalination. 1988. V. 69. P. 101.*
5. *Пивоваров Н. Я., Гребень В. П., Кустов В. Н. и др. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 8. С. 941.*
6. *Choi Y. H., Moon S. H. // Journal Colloid and Interface Science. 2003. V. 265. P. 93.*
7. *Maletzki F, Rosler H. — W., Staude E. J. // J. Membr. Sci. 1992. V. 71. P. 105.*
8. *Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Белова Е. И. и др. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 3. С. 325. [Pismenskaya N.D., Nikonenko V. V., Belova E. I., et al. // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. P. 307.]*
9. *Васильева В. И., Заболоцкий В. И., Зайченко Н. А. и др. // Вестник ВГУ: Серия химия, биология. 2007. № 2. С. 7.*
10. *Васильева В. И., Акберова Э. М., Жильцова А. В. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 9. С. 27. [Vasil'eva V.I., Akberova E. M., Zhiltsova A. V., et al. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. № 5. P. 833.]*
11. *Сирота Е. А., Кранина Н. А., Васильева В. И. и др. // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. 2011. № 2. С. 53.*
12. *Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И. и др. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 956. [Rubinshtein I., Zaltzman B., Pretz J., et al. // Russ. J. Electrochem. 2002. V. 38. Iss. 8. P. 853.]*
13. *Rubinstein I., Zaltzman B. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 2238.*
14. *Ibanes R., Stamatialis D. F., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2004. V. 239. P. 119.*
15. *Choi Y. H., Lee H. Y., Moon S. H. // J. Colloid and Interface Science. 2001. V. 238. P. 188.*
16. *Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Мельник Н. А. и др. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 6. С. 677. [Pis'menskaya N.D., Nikonenko V. V., Mel'nik N.A., et al. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. Iss. 6. P. 610.]*
17. *Шапошник В. А., Васильева В. И., Решетникова Е. В. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 7. С. 872. [Shaposhnik V. A., Vasil'eva V. I., Reshetnikova E. V. // Russ. J. Electrochem. 2000. V. 36. P. 773.]*
18. *Васильева В. И., Шапошник В. А., Заболоцкий В. И. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. № 4. С. 545.*
19. *Vasil'eva V.I., Shaposhnik V. A., Grigorchuk O. V., et al. // Desalination. 2006. V. 192. № 1—3. P. 408.*
20. *Мишук Н. А., Духин С. С. // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 11. С. 963.*
21. *Бугаков В. В., Заболоцкий В. И., Шарафан М. В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. С. 870.*
22. *Мельников С. С., Заболоцкий В. И., Ачох А. Р. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 2. С. 312.*
23. *Васильева В. И., Жильцова А. В., Малыхин М. Д. и др. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 2. С. 134. [Vasil'eva V.I., Zhiltsova A. V., Malykhin M. D., et al. // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. Iss. 2. P. 120.]*

Васильева Вера Ивановна — д. х. н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208828, e-mail: viv155@mail.ru

Жильцова Анна Владимировна — к. х. н., старший преподаватель Института международного образования Воронежского государственного университета

Акберова Эльмара Маликовна — ведущий инженер кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208828, e-mail: elmara_09@inbox.ru

Фатаева Анастасия Игоревна — студентка химического факультета, Воронежский государственный университет

Vasil'eva Vera I. — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208828, e-mail: viv155@mail.ru

Zhiltsova Anna V. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Lecturer of the Institute of International Education, Voronezh State University

Akberova Elmara M. — Leading Engineer of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208828, e-mail: elmara_09@inbox.ru

Fataeva Anastasiya I. — student of Chemical Faculty, Voronezh State University