



УДК 541.13:544.726

Вольтамперные характеристики асимметричных биполярных мембран

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

ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Поступила в редакцию 1.07.2014 г.

Аннотация

Разработана математическая модель, описывающая перенос ионов водорода и гидроксила, а также ионов соли через асимметричные биполярные мембраны. Модель учитывает протекание замедленной химической реакции – реакции диссоциации воды на границе катионообменного и анионообменного слоёв. Протекание химической реакции обуславливает возникновение перенапряжения биполярной области, которое приводит к отклонению формы вольтамперной характеристики биполярной мембраны от линейной. Экспериментально и теоретически показана бифункциональность асимметричных биполярных мембран – их способность к одновременному селективному переносу ионов соли и диссоциации воды. В разбавленных растворах диссоциация воды на асимметричных биполярных мембранах протекает с высоким выходом по току, а в концентрированных – наблюдается одновременный перенос как ионов соли, так и продуктов диссоциации воды.

Ключевые слова: вольтамперная характеристика, асимметричная биполярная мембрана, поверхностное модифицирование, бислойная мембрана, математическое моделирование

A mathematical model describing the transfer of hydrogen and hydroxyl ions and salts through asymmetric bipolar membranes is developed. The model accounts for a chemical reaction - dissociation of water at the boundary between an anion and cation-exchange layers. The chemical reaction causes the occurrence of the bipolar region overvoltage, which leads to a deviation of the current-voltage characteristics of the bipolar membrane from linear. Experimentally and theoretically demonstrated bifunctionality of the asymmetric bipolar membranes - their ability to simultaneous selective ion transport of salt and water dissociation products. In dilute solutions water dissociation occurs with high current efficiency, and in the concentrated - a simultaneous transfer of salt ions as well as products of water dissociation is observed.

Keywords: current-voltage characteristic, asymmetric bipolar membrane, surface modification, bilayer membrane, mathematical modeling

Введение

Биполярные мембраны представляют собой бислойные композиты, состоящие из последовательно соединённых катионообменного и анионообменного слоёв. Уникальной особенностью биполярных мембран является то, что основными переносчиками заряда через них являются ионы водорода и гидроксила, возникающие на биполярной границе вследствие протекания реакции диссоциации воды [1]. В результате этого широкое развитие получили процессы конверсии солей в соответствующие кислоты и основания с применением биполярных мембран [2, 3].

Для биполярных мембран, как и для любого другого типа ионообменных мембран, характерно присутствие ко-ионов в монополярных (катионообменном и анионообменном) слоях, что приводит к загрязнению получаемых продуктов (кислоты и щёлочи) ионами соли. В общем случае количества ионов, которые через биполярную мембрану попадают из соли в кислоту и из соли в щёлочь отличаются, т.е. наблюдается асимметрия потоков ионов соли через биполярные мембраны при электродиализе [4]. Существует возможность управления этим процессом путём изменения толщины монополярных слоёв биполярной мембраны [5]. Мембраны, у которых катионо- и анионообменные слои имеют различную толщину, в дальнейшем будем называть асимметричными биполярными мембранами. Нанесение на поверхность монополярной мембраны слоя антиполярного ионполимера в виде тонких плёнок [5, 6] или суспензии [7] позволяет сохранить высокую проницаемость одного из слоёв (анионообменного [6] или катионообменного [5]) для ионов соли и в тоже время такая мембрана приобретает способность эффективно разлагать воду из-за образования биполярной границы в месте контакта катионообменного и анионообменного слоёв. Достоинством асимметричных биполярных мембран является возможность регулировать соотношение функций транспорта ионов соли и генерации продуктов диссоциации воды путём подбора толщины одного из слоёв, составляющих биполярную мембрану, что расширяет перспективы их практического использования.

В работах [5, 8-13], посвященных теоретическому описанию процессов переноса ионов через биполярные мембраны, основными переносчиками заряда рассматривают ионы водорода и гидроксила, а переносом ионов соли либо пренебрегают, либо принимают его пренебрежительно малым и не влияющим на перенос продуктов диссоциации воды. Учет влияния толщины, а также обменной ёмкости каждого из слоёв формирующих биполярную мембрану, проведен в работах [14, 15], однако, в них не учитывается каталитический характер реакции диссоциации воды на биполярной границе.

Основным отличием асимметричных биполярных мембран от классических биполярных мембран является более выраженный перенос ионов соли через асимметричную мембрану, причём величина потока ионов соли может быть сравнима с потоком продуктов диссоциации воды на биполярной границе [16]. Перенос как ионов соли, так и ионов водорода и гидроксила приводит к формированию диффузионных слоёв, в результате чего концентрации ионов в растворе на границе мембрана – раствор могут сильно отличаться от концентрации ионов в глубине раствора. Обе эти особенности необходимо учитывать при модельном описании транспорта ионов через асимметричную биполярную мембрану.

Целью данной работы является теоретическое и экспериментальное изучение вольтамперных характеристик асимметричных биполярных мембран при различных условиях их функционирования.

Эксперимент

Асимметричные биполярные мембраны с различной толщиной катионообменного слоя были получены по методике, описанной в [6]. Толщина катионообменной плёнки контролировалась с помощью микрометра.

Таблица 1. Свойства монополярных слоёв, образующих асимметричную биполярную мембрану

Свойства	Катионообменный слой	Анионообменный слой
Мембрана	МФ-4СК	Ralex АМН-Pes
Полимерная матрица	Политетрафторэтилен	Полистирол сшитый дивинилбензолом
Элементарное звено	$\left[\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n \left[\text{CF}(\text{CF}_2)-\text{CF}_2-\text{O}-\left[\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O} \right]_m \text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}^- \text{Na}^+ \right]$	
Инертное связующее	-	Полиэтилен
Армирующая сетка	-	Полиэстер
Толщина в набухшем состоянии (мм)	0.01-0.07*	0.45
Число переноса противоиона (1.0/0.5 М NaCl)	> 0.94 [17]	> 0.95 [18]
Ионообменная ёмкость, ммоль/Г _{сух}	0.9-1.1 [17]	1.6 [18]

*толщина катионообменного слоя задавалась индивидуально для каждой мембраны

Для изучения влияния толщины катионообменного слоя на электрохимические и транспортные характеристики биполярной мембраны были получены асимметричные биполярные мембраны с катионообменным слоем толщиной 10, 30, 50 и 70 мкм.

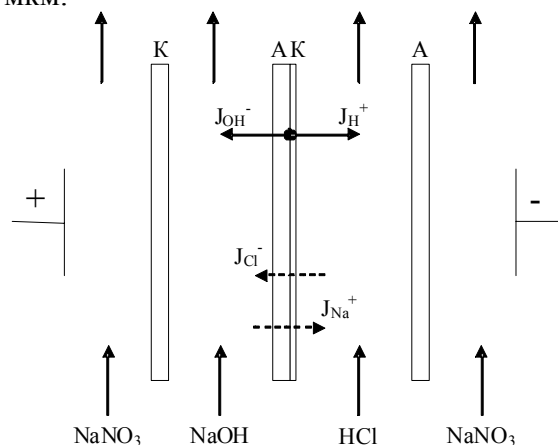


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки и потоков ионов через исследуемую мембрану. К – катионообменная мембрана МК-40; А – анионообменная мембрана МА-41; АК – асимметричная биполярная мембрана

При исследовании асимметричных биполярных мембран использовался динамический метод измерения вольтамперных характеристик. Измерение динамических вольтамперных характеристик проводили в четырёхкамерной ячейке (рис. 1), в которую подавались растворы соляной кислоты, гидроксида натрия и нитрата натрия (для промывки электродных камер). Предварительно исследуемые

мембраны приводились в равновесие с рабочими растворами кислоты и щёлочи. На ячейку подавался линейно возрастающий и убывающий ток и регистрировалась вольтамперная характеристика. Скорость изменения тока составляла 2×10^{-5} А/с. Измерение разности потенциалов на исследуемой мембране производилось с помощью капилляров Луггина-Габбера, соединённых со стандартными хлорсеребряными электродами.

Теоретическая часть

Исследуемая система состоит из асимметричной биполярной мембраны с различной толщиной катионообменного (d_c) и анионообменного (d_a) слоёв. Около анионообменного слоя находится раствор щёлочи с добавкой соли, а у катионообменного – раствор кислоты с добавкой соли. Концентрации растворов по обе стороны мембраны принимаются одинаковыми. На левой и правой границе мембрана – раствор существуют диффузионные слои толщиной δ . Ток через систему протекает таким образом, что мембрана находится в режиме генерации ионов водорода и гидроксила (рис. 2).

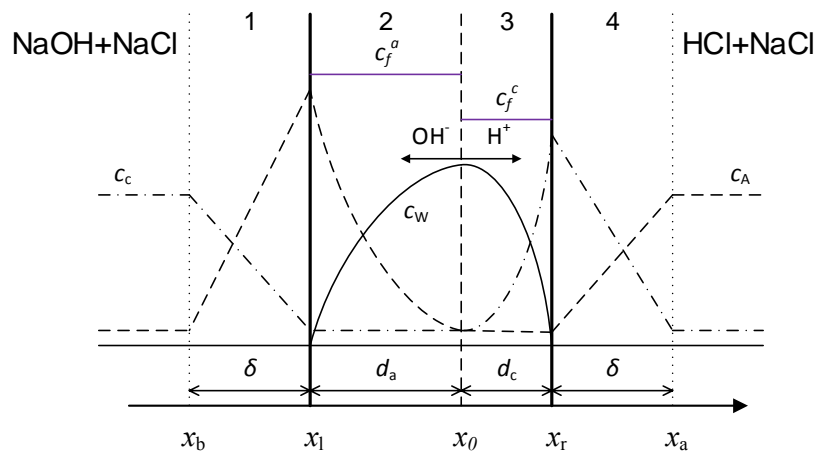


Рис. 2. Биполярная мембрана с прилегающими диффузионными слоями. 1, 4 – диффузионные слои, 2 – анионообменный слой, 3 – катионообменный слой, c_f^c , c_f^a – концентрация фиксированных групп в монополярных слоях мембраны, c_c , c_A , c_w – концентрации катионов, анионов и продуктов диссоциации воды соответственно.

Задача ставится как прямая краевая задача, т.е. по заданным параметрам исходной модели требуется получить вольтамперную характеристику мембраны.

В каждом из четырёх слоёв перенос ионов $i = C^+$, A^- , H^+ , OH^- описывается уравнениями Нернста-Планка

$$j_i = -D_i \left(\frac{dc_i}{dx} + \frac{z_i F}{RT} c_i \frac{d\varphi}{dx} \right), \quad (1)$$

выполняется условие электронейтральности,

$$\sum c_i \pm c_f = 0, \quad (2)$$

условие стационарности переноса (равенство потоков ионов в мембране и в растворе)

$$\frac{d\bar{j}_i}{dx} = \frac{dj_i}{dx} = 0 \quad (3)$$

и условие равновесия реакции диссоциации воды

$$c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = K_{\text{W}}. \quad (4)$$

Система уравнений (1)-(4) дополнялась краевыми условиями (5)-(8):
на границе x_a :

$$c_i(-d_a - \delta) = c_i^a, \quad (5)$$

$$\varphi(-d_a - \delta) = 0, \quad (6)$$

на границе x_b :

$$c_i(d_c + \delta) = c_i^b, \quad (7)$$

$$\varphi(d_c + \delta) = U. \quad (8)$$

На всех межфазных границах устанавливается равновесие, согласно уравнению Доннана:

$$c_i(x_n - 0)e^{\varphi(x_n - 0)} = c_i(x_n + 0)e^{\varphi(x_n + 0)} \quad (9)$$

где $n = a, b, 0$ (правая и левая межфазные границы мембрана – раствор, биполярная граница).

Подобная постановка задачи и её решение известно [15]. В результате решения системы уравнений (1)-(9) авторами [15] получены уравнения, описывающие парциальные токи по ионам соли и продуктам диссоциации воды как функции падения потенциала на биполярной мембране, общего падения потенциала в системе (U) и общего тока (I), протекающего через систему (уравнения (10)-(14)).

$$I_{\text{C}} = \frac{\frac{RT}{F} \left(1 - \frac{c_{\text{S}}}{c_{\delta}} e^{-\tilde{U}_m} \right)}{\frac{R_{\text{a}}}{t_{\text{coion}}^{\text{c}}} \left(1 - \frac{e^{-E_{\text{a}} d_{\text{a}}}}{E_{\text{a}} d_{\text{a}}} \right) + \frac{R_{\text{c}}}{t_{\text{count}}^{\text{c}}} \frac{c_{\text{S}}}{c_{\delta}} \frac{e^{-E_{\text{c}} d_{\text{c}}} - 1}{E_{\text{c}} d_{\text{c}}} e^{-\tilde{U}_m}} \quad (10)$$

$$I_{\text{A}} = \frac{\frac{RT}{F} \left(1 - \frac{c_{\text{S}}}{c_{\delta}} e^{-\tilde{U}_m} \right)}{\frac{R_{\text{c}}}{t_{\text{coion}}^{\text{a}}} \left(1 - \frac{e^{-E_{\text{c}} d_{\text{c}}}}{E_{\text{c}} d_{\text{c}}} \right) + \frac{R_{\text{a}}}{t_{\text{count}}^{\text{a}}} \frac{c_{\text{S}}}{c_{\delta}} \frac{e^{-E_{\text{a}} d_{\text{a}}} - 1}{E_{\text{a}} d_{\text{a}}} e^{-\tilde{U}_m}} \quad (11)$$

$$\left[1 + \frac{F}{RT} \frac{I_{\text{W}} R_{\text{a}}}{t_{\text{W}}^{\text{a}}} \frac{e^{E_{\text{a}} d_{\text{a}}} - 1}{E_{\text{a}} d_{\text{a}}} \right] \left[1 + \frac{F}{RT} \frac{I_{\text{W}} R_{\text{c}}}{t_{\text{W}}^{\text{c}}} \frac{e^{E_{\text{c}} d_{\text{c}}} - 1}{E_{\text{c}} d_{\text{c}}} \right] = \frac{K_{\text{W}}}{c_{\text{W}}^2} e^{-\tilde{U}_m} \quad (12)$$

$$U = \frac{RT \tilde{U}_m}{F} + 2U_{\delta} \quad (13)$$

$$I = I_{\text{c}} + I_{\text{a}} + I_{\text{W}} \quad (14)$$

где \tilde{U}_m – безразмерное падение потенциала на мембране, U_{δ} – падение напряжения в диффузионных слоях, $R_{\text{c,a}}$ – сопротивление катионообменного и анионообменного слоя, $t_{\text{count}}^{\text{c,a}}$ – число переноса противоионов в каждом из слоёв, $t_{\text{coion}}^{\text{c,a}}$ – число переноса коионов в каждом из слоёв, $t_{\text{W}}^{\text{c,a}}$ – число переноса ионов водорода и гидроксила в катионообменном и анионообменном слое, соответственно.

Уравнения (10)-(14) получены для случая, когда ионная сила раствора меньше концентрации ионогенных групп в мембране. Это условие позволяет считать, что напряжённость электрического поля в мембране постоянна. Кроме того, условие химического равновесия (уравнение (4)) позволяет считать, что в катионообменном

слое концентрации гидроксил ионов, а в анионообменном – ионов водорода пренебрежительно малы.

Концентрации ионов соли и продуктов диссоциации воды на границе мембрана – раствор (c_δ , c_w) получают при решении системы уравнений (1)-(9) для левого и правого диффузионного слоя, при этом c_f в уравнении (2) принимается равной нулю. В результате решения для симметричного случая получаем [15]:

$$c_\delta = c_0 + \frac{I_w k \delta}{2FD_w} \quad (15)$$

$$c_w = c_\delta + \left[\frac{1}{1+\gamma} + \left(\frac{c_w}{c_0} - \frac{1}{1-\gamma} \right) \left(\frac{c_0}{c_\delta} \right)^{2(1+\gamma)} \right] \quad (16)$$

$$c_s = c_\delta - c_w \quad (17)$$

где c_0 – суммарная концентрация анионов справа или катионов слева от мембраны в глубине раствора вне диффузионного слоя, c_w – концентрация ионов водорода в диффузионном слое справа или ионов гидроксила слева от мембраны, c_s – концентрация ионов соли в диффузионном слое справа или слева от мембраны, k – отношение коэффициентов диффузии ионов в мембране и в растворе.

Падение потенциала в каждом из диффузионных слоёв можно рассчитать по уравнению (18):

$$U_\delta = \frac{RT}{F} (1+2\gamma) \left(1 + \frac{I_w k \delta}{2FD_w c_0} \right) \quad (18)$$

где

$$\gamma = \left(\frac{c_\delta}{c_f} \right)^2 \left(1 + \frac{I_w k \delta}{2FD_w c_0} \right)^2 \frac{1}{1 - e^{-\frac{I_w d}{F c_f D_w}}} \quad (19)$$

Как видно из уравнений (10)-(12) парциальные токи ионов каждого сорта являются функцией падения потенциала на мембране (U_m), который можно представить в виде суммы трёх слагаемых:

$$U_m = U'_m + \eta_6 + \Delta\varphi_0 \quad (20)$$

где U'_m – омическая составляющая потенциала, обусловленная сопротивлением образующих мембрану монополярных слоёв, η_6 – перенапряжение биполярной области, $\Delta\varphi_0$ – падение потенциала в области пространственного заряда в отсутствие внешней поляризации

$$\Delta\varphi_0 = \frac{RT}{F} \left(\frac{c_{H^+}^c c_{OH^-}^a}{K_w} \right) \quad (21)$$

При постановке задачи (1)-(9) считается, что реакция диссоциации воды на биполярной границе протекает с бесконечно высокой скоростью и не приводит к появлению химического перенапряжения биполярной границы, которое наблюдается экспериментально [19]. В этом случае при вычислении суммарного падения потенциала на биполярной мембране используют лишь первое и последнее слагаемое в уравнении (20).

В первом приближении учесть вклад перенапряжения биполярной области в общую вольтамперную характеристику мембраны можно исходя из условия, что оно локализуется в тонком слое в области пространственного заряда, толщина которого

пренебрежительно мала по сравнению с толщиной мембраны. Действительно, методом электрохимической импедансной спектроскопии установлено, что толщина области пространственного заряда составляет порядка 10 нм для гомогенных биполярных мембран [13] и 0,17 мкм для гетерогенной мембраны МБ-3 [19]. Такое предположение не нарушает постановку задачи [15], при этом выражение для общего потенциала в системе (13) можно переписать в виде:

$$U = U'_m + \eta_6 + \Delta\varphi_0 + 2U_\delta \quad (22)$$

Величину перенапряжения биполярной области можно найти как в [12]:

$$\eta_6 = \frac{A^2 \cdot \varepsilon \varepsilon_0 (c_f^c + c_f^a)}{2F c_f^c c_f^a} - \Delta\varphi_0 \quad (23)$$

где

$$A = \frac{\ln\left(\frac{I_w b}{k_\Sigma e e_0} + e^{bE_m(0)}\right)}{\beta} \quad (24)$$

$$E_m(0) = \sqrt{\frac{2F c_f^c c_f^a \Delta\varphi_0}{\varepsilon \varepsilon_0 (c_f^c + c_f^a)}} \quad (25)$$

β – слабозависящий от температуры (энтропийный) фактор, м/В [20]; k_Σ – эффективная константа реакции диссоциации воды на активных центрах в области пространственного заряда в отсутствии внешней поляризации, с^{-1} .

Как видно из уравнений (23) и (24) перенапряжение на биполярной области зависит от парциального тока по ионам водорода и гидроксила, остальные параметры в уравнениях определяются природой биполярной мембраны и не зависят от плотности тока. Значения параметров β и k_Σ можно найти из эксперимента по изучению спектров электрохимического импеданса биполярных мембран или на основании теоретических представлений о скорости реакции диссоциации воды [12, 21].

Для расчёта величины перенапряжения биполярной области были найдены значения параметров β и k_Σ для асимметричных биполярных мембран по методике [12] на основании частотных спектров электрохимического импеданса и зависимости чисел переноса ионов от плотности тока, приведённых в [6]. В результате, для 0,01 М растворов значение β и k_Σ составили 5,22 м/В, и 3,8 с^{-1} , соответственно, для 0,5 М растворов значения составили $\beta = 24$ м/В и $k_\Sigma = 3,0 \text{ с}^{-1}$.

При теоретическом расчёте вольтамперных характеристик асимметричных биполярных мембран помимо толщины слоёв образующих мембрану (d_c , d_a) необходимо задать ряд модельных параметров, таких как обменная ёмкость каждого из слоёв (c_f^c и c_f^a), коэффициенты диффузии каждого из ионов (D_i), отношение коэффициентов диффузии в мембране и растворе (k), толщину диффузионных слоёв (δ), концентрацию внешних растворов (c_w , c_s) и величину падения потенциала на мембране (U_m). Задавая эти величины можно численно рассчитать токи I_w , I_c , I_a с использованием уравнений (10)-(12), после чего, используя полученные значения I_w , рассчитать величину перенапряжения биполярной области (23) и общее падение напряжения в системе (13).

Описанная процедура повторяется до тех пор, пока отклонение рассчитываемых величин парциальных токов между итерациями не достигнет величины менее 1 %

Обсуждени и результатов

Из общих вольтамперных характеристик видно, что нанесение на поверхность гетерогенной анионообменной мембраны Ralex АМН пленки МФ-4СК приводит к снижению величины предельного электродиффузионного тока (рис. 3 а, кривые 1-4) по сравнению с исходной анионообменной мембраной-подложкой (кривая 5). При толщине катионообменного слоя 30 мкм перенос ионов соли через биполярную мембрану существенно уменьшается и величина предельного тока составляет всего около $0,05 \text{ mA/cm}^2$ по сравнению с предельным током $1,2 \text{ mA/cm}^2$ для исходной анионообменной мембраны. Этот эффект вызван тем, что катионообменный слой МФ-4СК «запирает» принимающую сторону анионообменной мембраны и препятствует переносу анионов через биполярную мембрану.

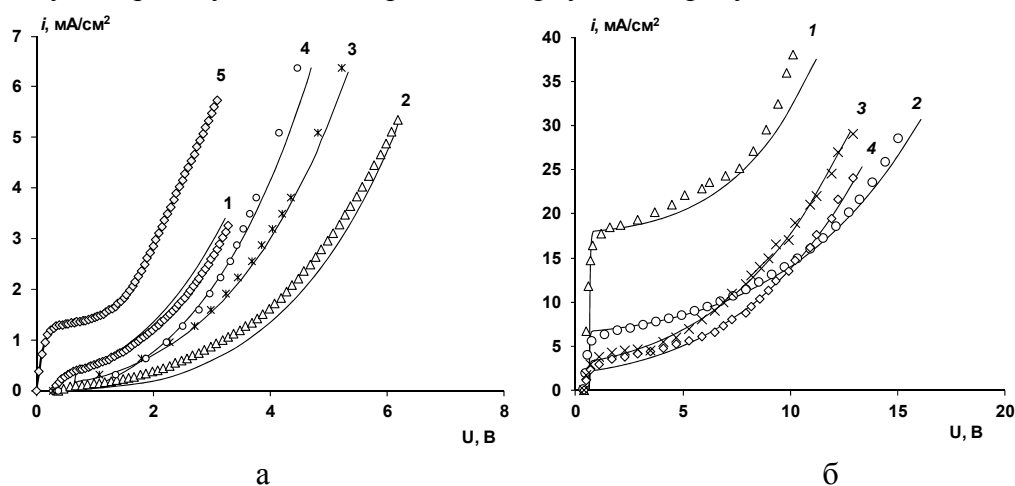


Рис. 3. Общие вольтамперные характеристики асимметричных биполярных мембран в системе гидроксид натрия | асимметричная биполярная мембрана | соляная кислота при концентрации растворов 0,01 (а) и 0,5 (б) М. Толщина катионообменного слоя асимметричной биполярной мембраны, мкм: 10 (1), 30 (2), 50 (3), 70 (4), 0 (5). Точки – экспериментальные данные, линии – расчёт по модели. При теоретических расчётах использовались следующие параметры: $c_s = 0,001 \text{ M}$, $c_f^A = 1,6 \text{ M}$, $c_f^C = 1,0 \text{ M}$, $d_A = 0,45 \text{ мм}$, $k = 0,1$, $\delta = 100 \text{ мкм}$.

При работе асимметричных биполярных мембран в растворах с относительно высокой концентрацией кислоты и щёлочи (0,5 М) перенос соли через мембраны является существенным (рис. 3 б). На полученных кривых хорошо просматривается омический участок, который отвечает электродиффузионному переносу ионов соли через катионообменный и анионообменный слои асимметричной биполярной мембраны. С уменьшением толщины модифицирующего катионообменного слоя предельный ток возрастает, что, видимо, связано с увеличением диффузионной проницаемости модифицирующего слоя. Кроме того, во всех случаях, при дальнейшей поляризации мембраны начинается диссоциация воды и форма вольтамперной кривой отклоняется от линейной.

Сравнение расчётных и экспериментальных вольтамперных кривых для асимметричных биполярных мембран с различной толщиной катионообменного слоя приведено на рисунке 3. Как видно, модель [15], дополненная химическим перенапряжением реакции диссоциации воды (22), удовлетворительно описывает экспериментальные результаты исследований асимметричных биполярных мембран и может быть использована для расчёта их вольтамперных характеристик.

Вольтамперная характеристика биполярной мембраны позволяет оценить величину предельного электродиффузионного тока по ионам соли – параметр важный для практического применения мембран. Так же, как и в случае монополярной мембраны, в пределах омического участка вольтамперной кривой основными переносчиками заряда в асимметричной биполярной мембране являются ионы соли, а реакция диссоциации воды на биполярной границе не протекает. Величина предельного тока на биполярной мембране соответствует максимальной величине потока ионов соли через мембрану, т.е. чем выше его величина, тем выше поток ионов соли через мембрану и, соответственно, выше числа переноса ионов соли. Дальнейшее наращивание плотности тока приводит к удалению ионов соли из области пространственного заряда, её расширению и увеличению в ней напряжённости электрического поля. Указанные эффекты приводят к началу протекания реакции диссоциации воды на биполярной границе. Интенсивная диссоциация воды на биполярной границе является причиной отклонения формы вольтамперной характеристики от линейной.

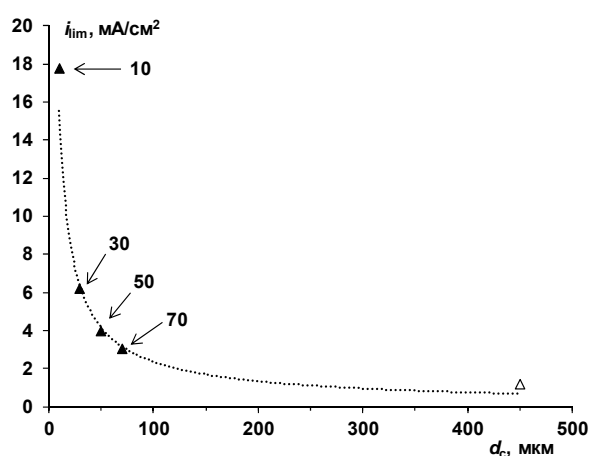


Рис. 4. Зависимость величины предельного тока в системе 0,5 М гидроксид натрия | биполярная мембрана | 0,5 М соляная кислота от толщины катионообменного слоя. ▲ – экспериментальные данные для асимметричных мембран, △ – величина, найденная для мембраны МБ-2.

Линия – аппроксимация по теоретическим данным, цифры рядом с точками – толщина катионообменного слоя в микрометрах. Для расчёта использовались те же значения модельных параметров, что и указанные в подписи к рис. 3

Зависимость предельного электродиффузионного тока от толщины модифицирующей плёнки носит нелинейный характер (рис. 4). Причём, с увеличением толщины катионообменного слоя не удаётся полностью исключить перенос ионов соли, что подтверждается результатами полученными для биполярной мембраны МБ-2 [22], толщина катионообменного слоя в которой составляет 450 мкм.

Заключение

Проведённые исследования показали, что в зависимости от толщины катионообменного слоя, плотности тока и концентрации внешнего раствора транспортные свойства асимметричных биполярных мембран могут качественно изменяться. В разбавленных растворах преобладает процесс генерации ионов

водорода и гидроксидов в процессе диссоциации воды на биполярной границе мембраны и асимметричные биполярные мембраны по свойствам близки к классическим биполярным мембранам. При низких плотностях тока в более концентрированных растворах асимметричная мембрана ведёт себя как монополярная мембрана-подложка, т.е. основным процессом является перенос ионов соли.

Более низкая селективность (высокие значения величины предельного тока) асимметричных биполярных мембран по сравнению с классическими биполярными мембранами обуславливается малой толщиной катионообменного слоя, что приводит к высокой доле диффузионного механизма транспорта ионов хлора в общем массопереносе.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке
Российского научного фонда в рамках проекта № 14-13-00882*

Список литературы

1. Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Коварский Н.Я., Нефедова Г.З. Влияние природы ионита на физико-химические свойства биполярных ионообменных мембран // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 2641-2645.
2. Пурселли Ж. Электродиализ с биполярными мембранами: основы метода, оптимизация, применение // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 1026-1033.
3. Xu T. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection — a review // Resources, Conservation and Recycling. 2002. Vol. 37. P. 1-22.
4. El Moussaoui R., Pourcelly G., Maeck M., Hurwitz H.D. et al. Co-ion leakage through bipolar membranes Influence on I- V responses and water-splitting efficiency // J. Membr. Sci. 1994. Vol. 90. P. 283-292.
5. Balster J., Sumbharaju R., Srikantharajah S., Pünt I. et al. Asymmetric bipolar membrane: A tool to improve product purity // J. Membr. Sci. 2007. Vol. 287. P. 246.
6. Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S. Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes // J. Appl. Electrochem. 2013. Vol. 43. № 11. P. 1117-1129.
7. Шендрик О.Р., Пономарев М.И., Гребенюк В.Д. Модифицирование монополярных ионообменных мембран для генерации ионов водорода и гидроксидов // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. С. 1486-1488.
8. Grossman G. Water dissociation effects in ion transport through composite membrane // J. Phys. Chem. 1976. Vol. 80. № 14. P. 1616-1625.
9. Mafe S., Manzanares J. A., Ramirez P. Model for ion transport in bipolar membranes // Phys. Rev. A. 1990. Vol. 42. № 10. P. 6245-6248.
10. Strathmann H, Rapp H.-J., Bauer B., Bell C.M. Theoretical and practical aspects of preparing bipolar membranes // Desalination. 1993. Vol. 90. P. 303-323.
11. Alcaraz A., Ramirez P., Mafe S., Holdik H. Simple model for AC impedance spectra in bipolar membranes // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 15555-15561.
12. Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заблоцкий В.И. Вольтамперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 982-990.
13. Hurwitz H.D., Dibiani R. Experimental and theoretical investigations of steady and transient states in systems of ion exchange bipolar membranes // J. Membr. Sci. 2004. Vol. 228. P. 17-43.

14. Xu T. Effect of asymmetry in a bipolar membrane on water dissociation - a mathematical analysis // *Desalination*. 2002. Vol. 150. № 1. P. 65-74.
15. Kovalchuk V.I., Zholkovskij E.K., Aksenenko E.V. etc Ionic transport across bipolar membrane and adjacent Nernst layers // *J. Membr. Sci.* 2006. Vol. 284. P. 255-266.
16. Мельников С.С., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В. Электрохимические свойства асимметричных биполярных мембран // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010. Т. 12. С. 143-148.
17. Отдел ПТФЭ и перфторированных ионообменных мембран. URL: <http://www.plastpolymer.com/about/science/ionmemb>. Дата обращения: 10.06.2014.
18. Heterogenous ion-exchange membranes RALEX. URL: <http://www.mega.cz/heterogenous-ion-exchangemembranes-ralex.html>. Дата обращения: 10.06.2014.
19. Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S. Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis // *Desalination*. 2014. Vol. 342. P. 183-203.
20. Тимашев С. Ф. О роли температурных и энтропийных факторов в кинетике мембранных процессов // *Докл. АН СССР*. 1985. Т. 285. С. 1419-1423.
21. Simons R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water // *Nature*. 1979. Vol. 280. P. 824-826.
22. Пивоваров Н. Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах. Владивосток Дальнаука. 2001. 112 с.

Мельников Станислав Сергеевич – к.х.н.,
Кубанский государственный университет,
Краснодар; тел.: +7 (961) 5929147

Шельдешов Николай Викторович – д.х.н.,
Кубанский государственный университет,
Краснодар, тел.: 8(861)2199573

Заболоцкий Виктор Иванович —
профессор, зав. кафедрой физической химии,
Кубанский государственный университет,
Краснодар; тел.: +7 (988) 2450407

Melnikov Stanislav S. – Ph.D., Kuban State
University, Krasnodar, e-mail:
melnikov.stanislav@gmail.com

Sheldeshov Nicolay V. – Dr.Sc., Kuban State
University, Krasnodar; e-mail: sheld_nv@mail.ru

Zabolotskii Victor I. – professor, chief of
physical chemistry department, Kuban State
University, Krasnodar; e-mail:
vizab@chem.kubsu.ru