

УДК 544.725.2,541.135.6/.68,54.057

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ КАТИОНООБМЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫЕ КАТИОНЫ

© 2023 г. М. А. Бровкина^а, *, Н. А. Кутенко^а, Н. В. Лоза^а

^аКубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: andreeva_marina_90@bk.ru

Поступила в редакцию 13.01.2023 г.

После доработки 28.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

В работе получена серия композитных ионообменных мембран на основе гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 и полианилина в условиях электродиффузии мономера и окислителя. Процесс синтеза полианилина на поверхности мембраны сопровождался регистрацией хронопотенциограмм и pH раствора, выходящего из камеры обессоливания. Методами вольтамперометрии и хронопотенциометрии исследованы исходная катионообменная мембрана МК-40 и полученные композиты на ее основе в растворах NaCl, CaCl₂ и MgCl₂ в той же проточной электродиализной ячейке, в которой были получены образцы. Для расчета чисел переноса противоионов в мембране в растворах CaCl₂ и MgCl₂ хронопотенциометрическим методом была рассчитана кажущаяся доля проводящей поверхности в растворе NaCl на основе экспериментальных данных по потенциометрическим числам переноса противоионов в мембране. Выявлены условия синтеза полианилина на поверхности гетерогенной мембраны МК-40, приводящие к получению образцов с селективностью к однозарядным ионам.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, полианилин, модифицирование, вольтамперная характеристика, хронопотенциограмма, селективность, числа переноса

DOI: 10.31857/S2218117223030033, EDN: DUAWRY

ВВЕДЕНИЕ

Растущий спрос на продукцию сельского хозяйства и промышленности, обусловленный быстрым ростом населения, приводит к одной из неизбежных глобальных проблем: дефициту пресной воды [1, 2]. По подсчетам ученых примерно к 2050 г. количество необходимой воды станет меньше темпов роста ее потребления. На соленые воды приходится 97.5% из общих запасов воды на Земле, а пресные воды занимают всего лишь 2.5%. При этом на 97% они сосредоточены в полярных льдах. Поэтому для реализации возможных программ по восстановлению водных ресурсов планеты необходимо использовать высокоэффективные технологии опреснения морских и солоноватых вод.

Разделяют термические процессы опреснения воды, основанные на изменении фазового состояния, и мембранные процессы, проходящие без изменения фазового состояния [2]. Мембранные процессы являются более эффективными и менее энергозатратными по сравнению с термическими [3, 4]. К мембранным процессам относятся прямой и обратный осмос, первапорация, мембранная дистилляция, электродиализ и др. [5]. Среди

них обратный осмос является ведущим благодаря систематическому снижению энергопотребления с 20 до 2.5 кВт ч на получение кубического метра пресной воды [1]. Преимуществами данного метода являются низкие эксплуатационные расходы, простота модульной конструкции, низкое энергопотребление. Однако концентрат, который остается после обратного осмоса, может содержать умеренные и высокие концентрации неорганических и/или органических соединений. Проблема утилизации концентрата, образующегося в процессе обессоливания морских и солоноватых вод, приобретает глобальные масштабы. При непосредственном сбросе концентрата в морскую воду экосистема подвергается опасности [6]. С экологической точки зрения внимание исследователей должно быть сосредоточено на выявлении и развитии возможных технологий смягчения потенциального воздействия концентрата на окружающую среду.

На сегодняшний день электродиализ является экономически эффективным и доступным методом утилизации концентрата, образующегося после применения обратного осмоса. Он позволяет извлекать для повторного использования свыше

90% воды и обеспечивать сбросы с нулевым уровнем загрязнений [7–9]. Однако одной из существенных проблем, ограничивающих широкое применение электродиализа, является концентрационная поляризация, возникающая на границах мембрана/раствор и приводящая к осадкообразованию из-за повышения концентрации ионов гидроксидов. Проблема образования осадков труднорастворимых солей является одним из недостатков применения данного метода. Поскольку осадок образуется главным образом со стороны камеры концентрирования, снижение в ней концентрации катионов, способных к осадкообразованию могло бы снизить этот негативный эффект. Применение ионообменных мембран, селективных к однозарядным ионам, помогает справиться с проблемой осадкообразования и повысить избирательное выделение ионов определенного сорта.

Механизм селективного разделения ионов может быть объяснен одним из эффектов, рассмотренных ниже [10]. Во-первых, ситовым эффектом, обусловленным стерическим фактором: размером пор мембран и различием радиусов ионов в гидратированном состоянии. С помощью увеличения поперечной сшивки ионообменного компонента можно увеличить перенос через мембрану ионов с меньшим радиусом в гидратированном состоянии [11]. Варьирование содержания сшивающего агента позволяет оптимизировать размер пор для появления ситового эффекта по отношению к нужным ионам. Во-вторых, электростатическим барьером, вызванным более сильным отталкиванием двухзарядных ионов по сравнению с однозарядными [12]. С помощью модифицирования поверхности мембраны слоем, имеющим противоположный знак заряда фиксированных групп относительно исходной мембраны, можно добиться получения мембраны, селективной к однозарядным ионам. Способы модифицирования поверхности делятся на физико-химические и ковалентно-химические [10]. В отличие от ковалентно-химического модифицирования физико-химическое не приводит к образованию ковалентных связей. Модифицированный слой удерживается на мембране за счет электростатического притяжения и сил межмолекулярного взаимодействия. Физико-химическое модифицирование включает поверхностную полимеризацию, прямое нанесение модификатора, его электроосаждение и послойную самосборку [10]. Для поверхностного модифицирования мембран в качестве мономера используют пиррол [13], анилин [14], допамин [15] и др. В результате модифицирования образуется плотный слой полимера на поверхности мембраны, который отталкивает ионы с большим зарядом. В-третьих, разницей в энергиях Гиббса гидратации ионов [16]. Для этого, например, изменяют гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности мембраны

при модифицировании. Таким образом создается барьер для прохождения гидратированного иона через гидрофобный слой на поверхности мембраны. Ионы с меньшей энергией гидратации имеют слабую связь с молекулами воды, поэтому им легче пройти через пору мембраны.

Полианилин (ПАНИ) является одним из перспективных модификаторов, позволяющих решить задачу селективного разделения одно- и двухзарядных ионов. Тонкий анионообменный слой ПАНИ на поверхности катионообменной мембраны благодаря наличию положительно заряженных азотсодержащих центров в большей степени отталкивает полизарядные ионы по сравнению с однозарядными [17–19].

Важной задачей является оценка селективности ионообменных мембран, количественной характеристикой которой являются числа переноса (ЧП) противоионов в мембране. Существуют различные подходы к их определению. Наиболее распространен метод определения ЧП из величины мембранного потенциала, измеренного в условиях, когда мембрана разделяет два раствора одного и того же электролита с разными его концентрациями [20]. Достоинством метода является простота его реализации, очевидным недостатком — неопределенность величины концентрации электролита, к которой следует относить найденное значение. Другим подходом к оценке ЧП является их экспериментальное определение методом Гитторфа [21]. Однако на результаты определения ЧП данным методом большое влияние будут оказывать условия проведения эксперимента, а также вспомогательные мембраны, окружающие исследуемую. ЧП противоионов в мембране могут быть рассчитаны в рамках микрогетерогенной мембраны на основании результатов измерения концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран [22]. Однако это требует выполнения большого объема экспериментальной работы. Еще один метод определения ЧП основан на совместном использовании результатов хронопотенциометрии и уравнения Санда [23]:

$$\tau_{Sand} = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{zF}{t_c - t_c^-} \right)^2 \left(\frac{C_0}{i} \right)^2, \quad (1)$$

где τ_{Sand} — переходное время при плотности тока i ; D и C_0 — коэффициент диффузии и концентрация электролита соответственно; z — заряд противоиона; t_c и t_c^- — число переноса катионов в мембране и растворе соответственно. В случае гомогенной мембраны величину τ_{Sand} можно определить из хронопотенциограммы. После чего, построив график зависимости τ_{Sand} от (C_0^2/i^2) , можно рассчитать t_c^- . Однако в случае гетерогенной мембраны нужно учитывать неоднородность проводимо-

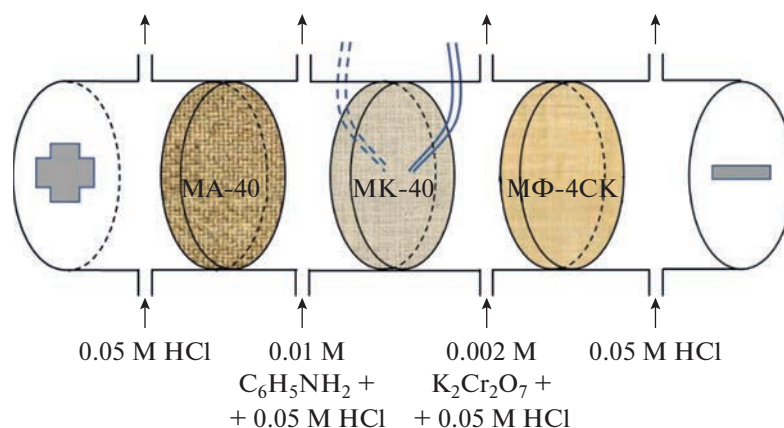


Рис. 1. Четырехкамерная ячейка для получения композитов, измерения ВАХ и ХП.

сти ее поверхности. Для этого Чой и Мун [24] ввели в уравнение Санда кажущуюся долю рабочей поверхности мембраны (ϵ), что позволяет определить ЧП ионов в гетерогенной мембране:

$$\tau = \epsilon^2 \frac{\pi D}{4} \left(\frac{zF}{t_c - t_e} \right)^2 \left(\frac{C_0}{i} \right)^2, \quad (2)$$

где τ — переходное время, экспериментально определенное из хронопотенциограмм гетерогенной мембраны при соответствующей плотности тока.

Следует отметить, что применимость уравнения Санда определяется величиной плотности тока, толщиной диффузионного слоя, неоднородностью поверхности [25]. Также в теории Чои и Муна предполагается наличие только нормальной составляющей электрического тока, в то время как тангенциальной составляющей пренебрегают [25]. Таким образом, определив кажущуюся долю проводящей поверхности методом хронопотенциометрии в растворах NaCl или KCl, можно эту величину использовать для расчетов ЧП в других растворах, поскольку очевидно, что она не зависит от природы раствора, а определяется только микроструктурой поверхности. Однако для определения кажущейся доли поверхности по уравнению (2) необходимы значения ЧП ионов в мембране, найденные независимым методом, и их можно определить любым вышеперечисленным способом.

Целью данной работы является изучение влияния времени полимеризации анилина в коммерческой гетерогенной катионообменной мембране МК-40 российского производства в условиях электродиффузии мономера и окислителя в допредельных токовых режимах на электрохимическое поведение модифицированных мембран для повышения их специфической селективности к однозарядным катионам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембраны

В качестве исходной мембраны была использована катионообменная гетерогенная мембрана МК-40 (ООО «Щекиноазот»). Мембрана состоит из смеси полиэтилена, капроновой армирующей ткани и 65% сильнокислотного сульфокатионообменника, получаемого сульфированием сополимера стирола и дивинилбензола [26]. Все композитные мембраны были получены на базе мембраны МК-40.

Анионообменная мембрана МА-40 и катионообменная мембрана МФ-4СК были использованы в качестве вспомогательных при получении композитов, измерении вольтамперных характеристик (ВАХ), а также хронопотенциограмм (ХП). Мембрана МА-40 содержит полиэтилен, капроновую армирующую ткань и 55% полифункционального анионообменника, содержащего четвертичные аммониевые основания, вторичные и третичные амины [26]. Мембрана МФ-4СК представляет собой гомогенную пленку из перфторированного сульфосодержащего полимера подобную мембране Nafion.

Получение композитных мембран

Синтез ПАНИ на поверхности мембраны МК-40, описанный в [27], выполнялся в четырехкамерной электродиализной ячейке в условиях электродиффузии мономера и окислителя (рис. 1). В качестве мономера использовался 0,01 М раствор анилина в 0,05 М соляной кислоте, в качестве окислителя — 0,002 М раствор бихромата калия в 0,05 М соляной кислоте. В приэлектродных камерах циркулировал 0,05 М раствор соляной кислоты. На платиновые поляризующие электроды подавался постоянный электрический ток. Однако в отличие от ранее выполненных работ, плотность тока составляла половину от плотно-

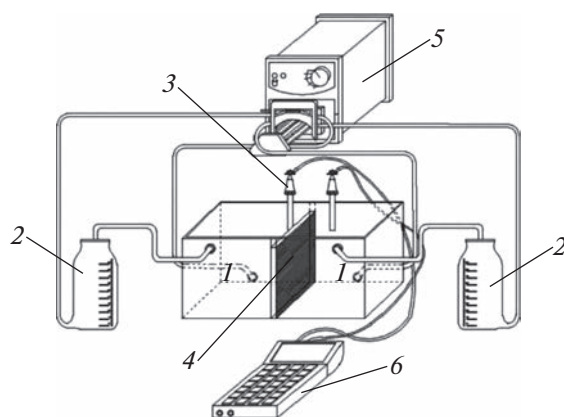


Рис. 2. Установка для измерения потенциометрических чисел переноса противоионов в ионообменной мембране: 1 – камеры измерительной ячейки; 2 – сосуды для растворов; 3 – измерительные хлоридсеребряные электроды; 4 – мембрана; 5 – перистальтический насос; 6 – ионмер.

сти предельного тока (i_{lim}) исходной мембраны МК-40 для минимизации вклада сопряженных эффектов концентрационной поляризации при синтезе ПАНИ. Значение i_{lim} мембраны МК-40 определено методом касательных по данным ВАХ в растворе 0.05 М HCl. Поляризуемая площадь мембран составила 7.1 см². Скорость циркуляции раствора – 15 мл/мин. Мембранный потенциал (φ) измерялся при помощи хлоридсеребряных электродов, соединенных с капиллярами, подведенными к поверхности исследуемой мембраны с двух сторон для контроля процесса синтеза. Время синтеза ПАНИ составило 90, 180 и 300 мин. Эксперименты сопровождались регистрацией pH раствора, выходящего из камеры обессоливания.

Концентрация анилина в растворе до и после синтеза ПАНИ определялась фотометрическим методом, основанным на взаимодействии анилина с *n*-диметиламинобензальдегидом [28] при длине волны 432 нм.

Электрохимическое поведение мембран

ВАХ и ХП исходной и композитных мембран были исследованы в той же четырехкамерной электродиализной ячейке, в которой выполнялось получение композитов. В приэлектродных камерах циркулировал раствор 0.05 М NaCl. В камеры, расположенные по обе стороны исследуемой мембраны, подавался раствор одного из электролитов NaCl, MgCl₂, CaCl₂, концентрация которого составляла 0.05 моль-экв/л. Измерения ВАХ выполнялись при разной скорости циркуляции раствора через все камеры, которая варьировалась от 14 до 50 мл/мин. При измерении ХП скорость протока растворов составляла 14 мл/мин. Все

эксперименты сопровождались регистрацией pH раствора, выходящего из камеры обессоливания.

Определение чисел переноса ионов в мембране потенциометрическим методом

Исследуемые мембраны предварительно уравнивали с 0.03 М раствором NaCl. Далее исследуемую мембрану помещали в двухкамерную ячейку, камеры которой были заполнены растворами 0.03 М и 0.06 М NaCl (рис. 2). Хлоридсеребряные электроды помещали в камеры ячейки по обе стороны исследуемой мембраны, через которые циркулировали растворы со скоростью 350 мл/мин. Величину электродвижущей силы (ЭДС) ($\Delta E_{\text{эксп}}$) регистрировали каждые 5 мин до установления стационарного состояния. Для исключения ошибки, связанной с наличием у измерительных электродов потенциалов асимметрии, эксперимент выполняли при различной полярности измерительных электродов. В расчетах использовали среднее значение величины ЭДС из 5-ти измерений.

Потенциометрические числа переноса противоионов (t_i^{app}), рассчитывали по формуле

$$t_i^{\text{app}} = \frac{\Delta E_{\text{эксп}}}{\Delta E_{\text{теор}}}, \quad (3)$$

где $\Delta E_{\text{теор}}$ – ЭДС ячейки с идеально селективной мембраной, рассчитанная по формуле

$$\Delta E_{\text{теор}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(m\gamma_{\pm})_1}{(m\gamma_{\pm})_2},$$

где R – газовая постоянная, T – температура, F – постоянная Фарадея, m – моляльная концентрация раствора, $\gamma_{\pm}$ – средний коэффициент активности раствора [29].

Измерение ХП и определение чисел переноса ионов в мембране на их основе

Хронопотенциограммы измерялись в той же четырехкамерной электродиализной ячейке, в которой были получены композиты. Измерения были проведены в трех разных растворах: NaCl, CaCl₂, MgCl₂ концентрацией 0.05 моль-экв/л. Исследуемая мембрана находилась в горизонтальном положении, и камера обессоливания располагалась под камерой концентрирования. Таким образом, возникновение естественной конвекции сводилось к минимуму. Во время измерения раствор не прокачивался через ячейку, вынужденная конвекция отсутствовала. Ток силой от 10 до 50 мА подавался на платиновые поляризуемые электроды. Для расчета чисел переноса

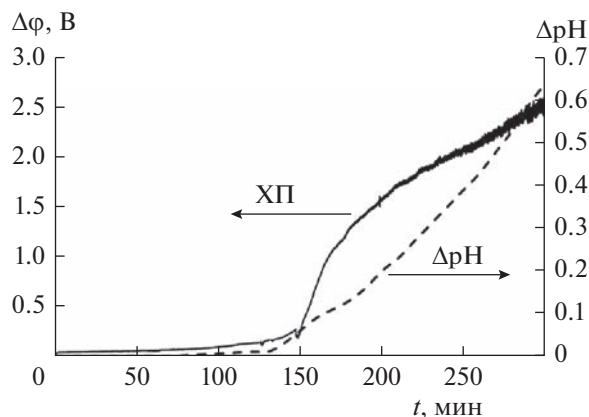


Рис. 3. ХП, измеренная в ходе синтеза ПАНИ, и соответствующее изменение pH раствора, выходящего из камеры обессоливания.

са противоионов через мембрану было использовано уравнение (2).

Физико-химические характеристики мембран

Толщина мембраны измерялась микрометром МК 0-25 (модель 102, Россия) не менее 10 раз, после чего полученные значения усредняли и рассчитывали доверительные интервалы.

Определение содержания воды в ионообменных мембранах осуществлялось методом воздушно-тепловой сушки при температуре 70–80°C. Массовую долю воды в мембране в процентах вычисляли по формуле

$$W = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{наб}}},$$

где $m_{\text{наб}}$ — масса набухшей мембраны, г; $m_{\text{сух}}$ — масса сухой мембраны, г.

Визуализацию поверхностей набухших композитных мембран осуществляли с помощью оптического микроскопа Альтами БИО-2, оснащенного цифровой окулярной USB-камерой UCMOSO5100KPA (увеличение 4×, 10×, 40×).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение композитных мембран

На рис. 3 представлена ХП, регистрируемая в процессе получения композита на основе мембраны МК-40 и полианилина (МК-40/ПАНИ) в течение 5 ч. Также во время эксперимента регистрировалось изменение pH раствора, выходящего из камеры обессоливания. В течение первых 2 ч модифицирования мембраны форма ХП соответствует классической для бинарных электролитов при токах ниже предельного [23]. В момент подачи тока происходит мгновенный скачок разности потенциалов, связанный с начальным омическим сопротивлением системы, состоящей из мембраны и раствора, находящегося между концами капилляров Лугина—Габбера. После этого наблюдается медленное увеличение скачка потенциалов во времени, обусловленное уменьшением концентрации электролита в обессоливаемом слое вблизи мембраны. Далее наблюдается наступление стационарного состояния, при котором величина скачка потенциала остается постоянной.

Спустя 2.5 ч синтеза разность потенциалов ($\Delta\phi$) в системе начинает резко возрастать. Данный рост возможен в случае, когда концентрация противоионов у поверхности мембраны становится малой по сравнению с концентрацией ионов в объеме перемешиваемого раствора и наблюдается в системах при токах выше предельного. М.С. Martí-Calatayud и соавторы наблюдали наличие еще одного дополнительного резкого роста $\Delta\phi$ на ХП гомогенной мембраны в растворе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при токах выше предельного, который обусловлен образованием слоя осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на мембране [30]. В данном случае резкий рост $\Delta\phi$ спустя 2.5 ч синтеза связан с началом формирования плотного слоя ПАНИ, что подтверждено данными оптической микроскопии (рис. 4). Поскольку сопротивление ПАНИ значительно выше, чем сопротивление исходной мембраны МК-40, то образование его слоя на поверхности мембраны приводит к увеличению величины $\Delta\phi$. Через 10 мин скорость роста $\Delta\phi$ замедляется, что свиде-

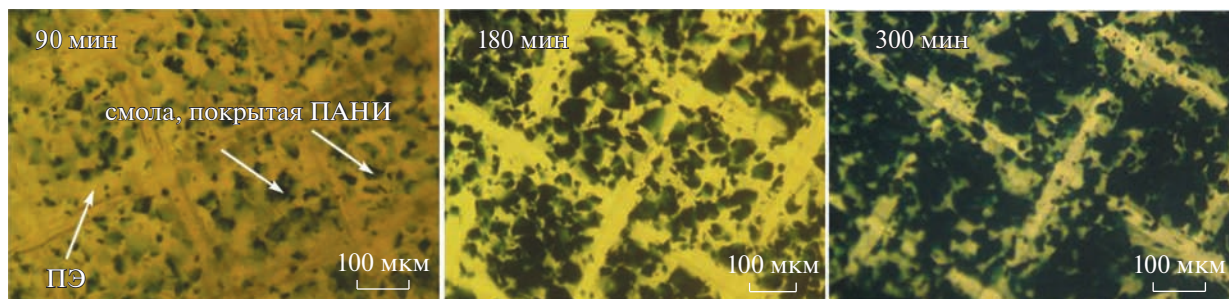


Рис. 4. Оптические изображения поверхностей композитных мембран в набухом состоянии. Время модифицирования указано на изображениях.

Таблица 1. Параметры модифицирования и свойства мембран

Мембрана	Время модифицирования, мин	Концентрация анилина в камере обессоливания после модифицирования, моль/л	Толщина мембран, мм	Влаго-содержание
МК-40	—	—	0.51 ± 0.01	0.42 ± 0.02
МК-40/ПАНИ_1	90	0.009	0.51 ± 0.01	0.41 ± 0.02
МК-40/ ПАНИ_2	180	0.008	0.54 ± 0.01	0.40 ± 0.02
МК-40/ ПАНИ_3	300	0.006	0.55 ± 0.01	0.38 ± 0.02

тельствует о нарастании сопряженных эффектов концентрационной поляризации. В данном случае этим сопряженным эффектом является диссоциация воды на мембране. Гидроксил ионы по полю переносятся к аноду в соответствии с направлением электрического тока, что вызывает подщелачивание раствора в камере обессоливания и снижение скорости роста $\Delta\phi$ (рис. 3).

Эффективность поверхностного модифицирования мембраны МК-40 полианилином подтверждена данными оптической микроскопии. На поверхности мембраны МК-40 можно наблюдать островной характер распределения ПАНИ (рис. 4). На изображениях видно, что образование ПАНИ наблюдается только на частицах ионообменной смолы в мембране МК-40. С увеличением времени синтеза ПАНИ происходит увеличение интенсивности окраски композитов, что указывает на увеличение его количества в образцах.

После получения композитных мембран фотометрическим методом было определено количество анилина, оставшееся в растворе, питающем камеру обессоливания (табл. 1). Как и ожидалось, с увеличением времени синтеза количество анилина в растворе снижается с постоянной скоростью от исходного значения 0.01 до 0.006 моль/л через 5 ч синтеза. Слой ПАНИ, образующийся на поверхности мембраны, обращенной в камеру концентрирования, не препятствует прохождению катионов анилинума в реакционную зону.

Время, необходимое для визуального равномерного окрашивания полианилином всей рабочей поверхности мембраны, составляет около 3-х ч. С увеличением времени синтеза ПАНИ толщина образца увеличивается, что подтверждает образование заметного количества модификатора. При этом наблюдается незначительное уменьшение влагосодержания модифицированных мембран, которое должно приводить к некоторому уменьшению их толщины. Однако появление ПАНИ компенсирует этот эффект. Скорость увеличения толщины слоя ПАНИ на поверхности мембраны МК-40 носит немонотонный характер. Спустя 1.5 ч синтеза толщина композита не отличается от исходной мембраны МК-40. Однако через 3 ч

синтеза толщина композитной мембраны увеличивается на 6% по сравнению с исходной мембраной. Эти данные также подтверждают образование заметного слоя ПАНИ. Спустя 5 ч синтеза толщина мембраны практически не изменяется, что связано с уменьшением ее влагосодержания. При этом количество ПАНИ продолжает увеличиваться, что видно по изображению поверхности композита и уменьшению концентрации катионов анилинума в камере обессоливания.

Известно, что влагосодержание мембран зависит от природы и структуры полимерной матрицы, количества ионогенных групп в мембране и способности к гидратации фиксированных групп и противоионов. Так как все композиты были получены на основе одной и той же мембраны МК-40, то причиной снижения влагосодержания является появление ПАНИ. Березина Н.П. и соавторы [31] установили, что интеркаляция ароматических цепей полианилина в матрицу мембраны вызывает реорганизацию молекул воды на границах между базовым полимером и электронопроводящими цепями ПАНИ.

Таким образом, с увеличением времени синтеза ПАНИ на поверхности катионообменной мембраны МК-40 увеличивается толщина получаемого композита, равномерность его покрытия полианилином, и снижается влагосодержание. Это сопровождается изменением электрохимических характеристик композита, так как на обедненной границе мембрана/раствор диссоциация воды начинается при более низких плотностях тока, чем величина плотности предельного тока для исходной мембраны МК-40. Спустя 2.5 ч синтеза слой ПАНИ равномерно и плотно покрывает все зерна ионообменной смолы на поверхности мембраны.

Вольтамперометрия

Для исходной и модифицированных мембран измерены ВАХ в 0.05 моль-экв/л растворах NaCl (рис. 5а–5б), MgCl₂ (рис. 5в–5г) и CaCl₂ (рис. 5д–5е) при ориентации модифицированным и немодифицированным слоем к потоку противоионов.

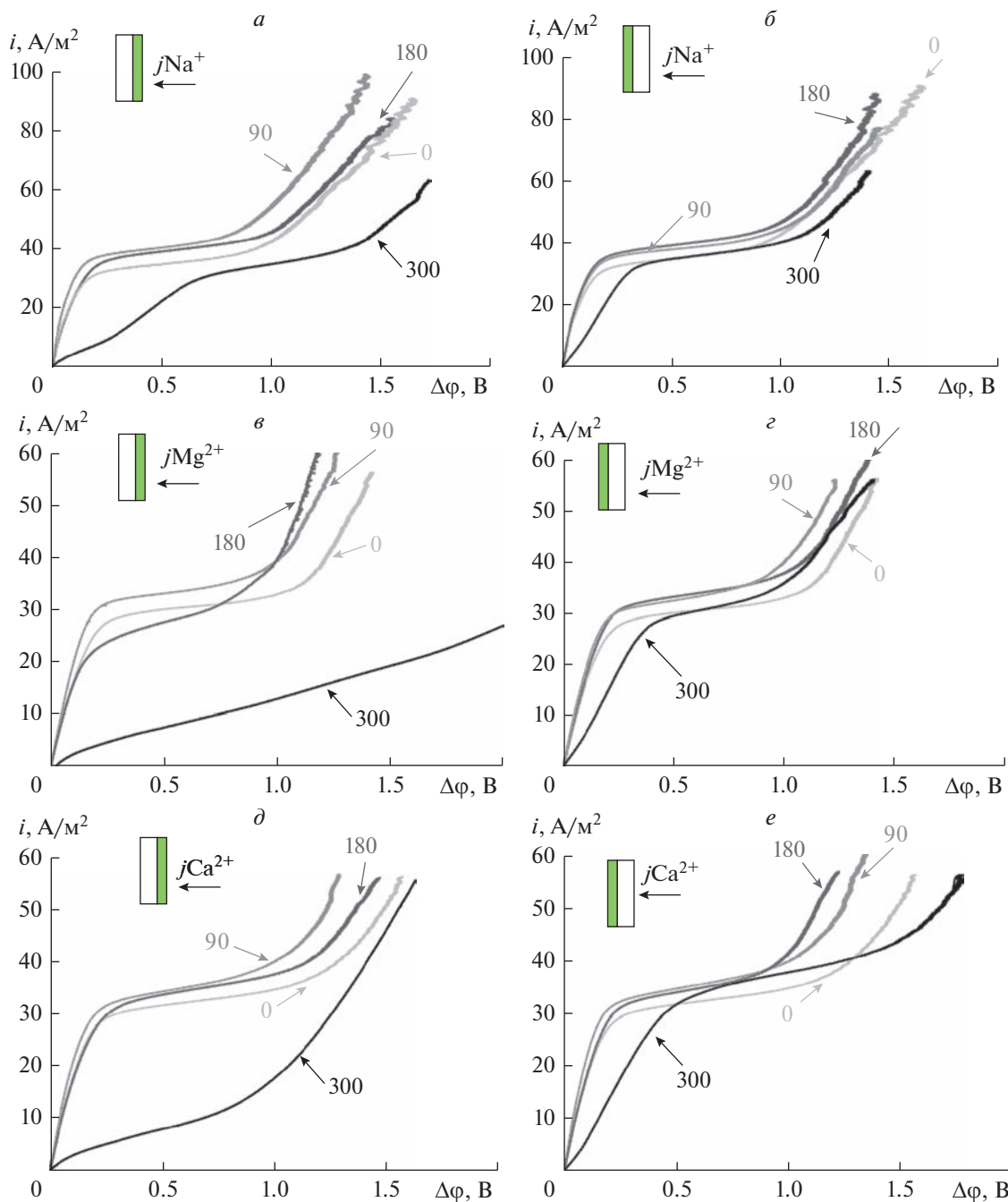


Рис. 5. ВАХ исходной и композитных мембран в растворах NaCl (а, б), MgCl₂ (в, г) и CaCl₂ (д, е) при ориентации модифицированным (а, в, д) и немодифицированным (б, г, е) слоем к потоку противоионов. Цифрами на кривых указано время модифицирования образца в мин.

Методом касательных определены ключевые характеристики вольтамперной кривой: значение предельного и сверхпредельного тока, соответствующие им значения скачка потенциала, наклоны омического участка и длина плато предельного тока. Проводимость мембран оценена из наклона омического участка вольтамперной кривой.

ВАХ при ориентации мембраны модифицированным слоем к потоку противоионов

Синтез ПАНИ на поверхности катионообменной мембраны МК-40 в течение 90 мин приводит к увеличению наклона омического участка на ВАХ модифицированной мембраны на 30% в растворе NaCl и на 20% в растворах CaCl₂ и MgCl₂, что говорит об увеличении проводимости системы

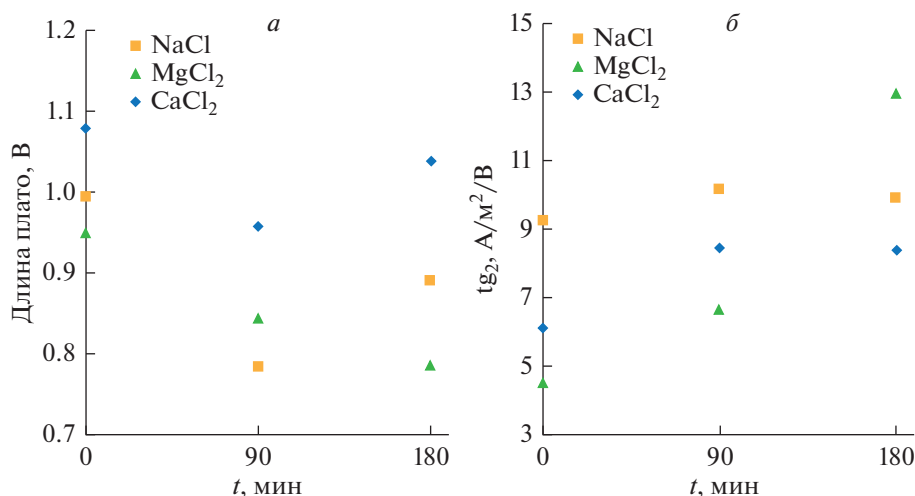


Рис. 6. Изменения длины плато (а) и угла его наклона (б) на ВАХ исходной и композитных мембран в зависимости от времени модифицирования образцов.

(рис. 5а, 5в, 5д). После 180 мин синтеза наклон омического участка на ВАХ модифицированной мембраны во всех исследуемых растворах становится сопоставим с исходной мембраной (рис. 5а, 5в, 5д). Дальнейшее увеличение времени синтеза ПАНИ приводит к снижению проводимости системы во всех исследуемых растворах. Для композита МК-40/ПАНИ_1 наблюдается увеличение i_{lim} относительно мембраны МК-40 на 17% в растворе NaCl и на 7% в растворах CaCl₂ и MgCl₂. Дальнейшее увеличение времени синтеза ПАНИ на поверхности мембраны не приводит к увеличению i_{lim} , а наоборот ведет к снижению этого показателя. Необходимо отметить, что значение i_{lim} на мембране МК-40/ПАНИ_2 на 13% выше в растворе NaCl, сопоставимо в растворе CaCl₂ и на 20% ниже в растворе MgCl₂ по сравнению с мембраной МК-40. Увеличение значения i_{lim} на мембране МК-40/ПАНИ_1, а также снижение сопротивления на омическом участке ВАХ может быть связано с равновесной электроконвекцией, развивающейся по механизму электроосмоса первого рода, т. к. концентрация электролита у поверхности мембраны в этот момент времени сравнительно высокая и расширенная область пространственного заряда не образуется [32–34]. Граница, образуемая между отрицательно заряженными фиксированными группами ионообменной смолы и положительно заряженным ПАНИ, обуславливает возникновение тангенциальной составляющей электрической силы. Воздействие этой силы на область пространственного заряда вблизи проводящей поверхности вызывает образование электроконвективных вихря. Известно, что свойства поверхности мембраны и расстояние между проводящими участками на поверхности мембраны существенно влияют на электроконвекцию [35]. Как видно из данных

оптической микроскопии (рис. 4), на поверхности мембраны МК-40/ПАНИ_1 размер включений ПАНИ намного меньше и расстояние между ними намного больше, чем на поверхности мембран МК-40/ПАНИ_2 и МК-40/ПАНИ_3, что может приводить к увеличению числа электроконвективных вихрей на единицу площади поверхности. В результате у мембраны МК-40/ПАНИ_1 значение предельного тока выше, чем у мембраны МК-40/ПАНИ_2.

Изменение длины плато (Δ) в зависимости от времени синтеза ПАНИ в растворах NaCl и CaCl₂ имеют экстремальную зависимость с минимумом функции в точке, соответствующей времени модифицирования композита МК-40/ПАНИ_1 (рис. 6а). В случае раствора MgCl₂ величина Δ снижается с увеличением времени синтеза ПАНИ на поверхности мембраны МК-40, что может быть обусловлено осадкообразованием и более сильной диссоциацией воды. Несмотря на то, что визуализировать методом оптической микроскопии появление осадка на поверхности мембраны в растворе хлорида магния не удалось, наличие небольшого количества осадка вполне возможно. Так в работе [36] методом СЭМ подтверждено осадкообразование в 0.04 М растворе хлорида магния на поверхности мембраны МК-40 в аналогичных условиях эксперимента.

Наклоны плато (tg_2) для модифицированных мембран МК-40/ПАНИ_1 и МК-40/ПАНИ_2 сопоставимы между собой и выше по сравнению с исходной мембраной в растворах NaCl и CaCl₂ (рис. 6а, 6б). В растворе MgCl₂ наблюдается иная зависимость. Наклон плато увеличивается в ряду МК-40 < МК-40/ПАНИ_1 < МК-40/ПАНИ_2. Причиной изменения наклона плато предельного тока является неравномерность наступления пре-

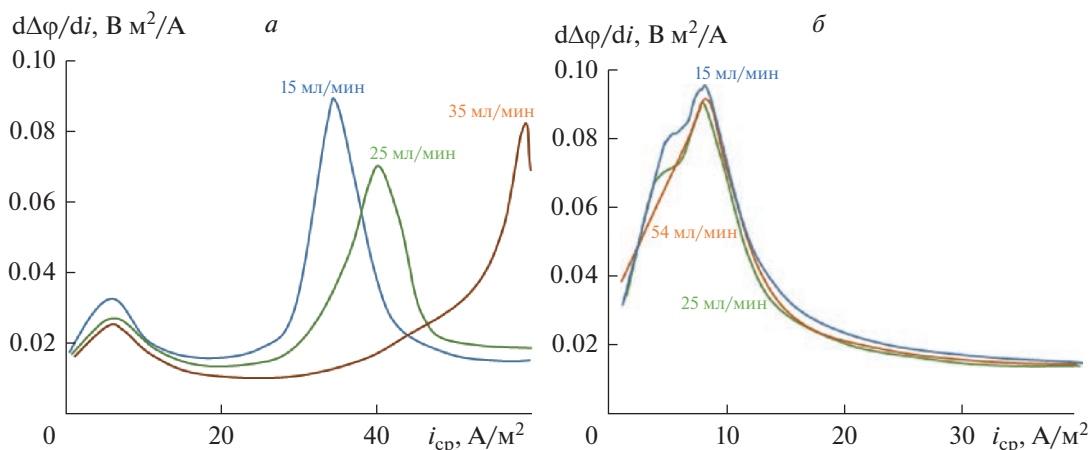


Рис. 7. Дифференциальные ВАХ мембраны МК-40/ПАНИ_3 в растворах NaCl (а) и CaCl₂ (б) при различной скорости протока раствора.

дельного состояния по площади мембраны. Сверхпредельный перенос связан с появлением дополнительных переносчиков тока, появляющихся из-за развития диссоциации воды у обедненной границы мембрана/раствор или сопряженной конвекции [37, 38]. Если у межфазной границы мембрана/раствор не наблюдается диссоциации воды, то уменьшение длины плато и увеличение его наклона может быть связано с неравномерным развитием неравновесной электроконвекции у поверхности мембраны.

Для композита, модифицированного в течение 5 ч, ВАХ значительно видоизменяется. Количество ПАНИ и его равномерное распределение на поверхности мембраны увеличивается, модифицированный слой с положительно заряженными фиксированными группами повышает поверхностное сопротивление мембраны [39]. На вольт-амперной кривой мембраны МК-40/ПАНИ_3 (рис. 5а) наблюдается 2 предельных тока в растворе NaCl. Для полученного образца детально исследованы ВАХ при различных скоростях протока раствора, что позволяет оценить вклад внешней и внутренней границ раздела в суммарные эффекты концентрационной поляризации во всех исследуемых растворах (рис. 7). На дифференциальной ВАХ в растворе NaCl (рис. 7а) с увеличением скорости протока электролита в 1.5–3 раза обнаружено неизменное значение первого предельного тока в области малых потенциалов и закономерное увеличение второго предельного тока в области больших потенциалов. С увеличением скорости протока раствора величина i_{lim} на внешней границе мембрана/раствор должна увеличиваться из-за уменьшения толщины диффузионного слоя на внешней границе раздела мембрана/раствор. Поэтому второй предельный ток на дифференциальной кривой назван “классиче-

ским” предельным током, вызванным уменьшением концентрации ионов на внешней межфазной границе мембрана/раствор, как и в случае монополярных ионообменных мембран. Первый предельный ток является “псевдо-предельным” и относится к истощению раствора на биполярной границе внутри мембраны. Эта биполярная граница образуется в процессе получения композита на стыке слоя ПАНИ, обладающего анионообменными свойствами, и катионообменной мембраны МК-40.

На ВАХ композита МК-40/ПАНИ_3 в растворах CaCl₂ (рис. 7б) и MgCl₂ не наблюдается классического предельного тока, в то время как значение псевдо-предельного тока с увеличением скорости протока раствора не изменяется.

ВАХ при ориентации мембраны немодифицированной поверхностью к потоку противоионов

При ориентации композита немодифицированной стороной к потоку противоионов в растворах NaCl, MgCl₂ и CaCl₂ проводимость системы для мембран МК-40, МК-40/ПАНИ_1 и МК-40/ПАНИ_2 практически не изменяется, а значение i_{lim} увеличивается на 10% для композитов МК-40/ПАНИ_1 и МК-40/ПАНИ_2 по сравнению с исходной мембраной МК-40 (рис. 5). Уменьшение длины плато на ВАХ с увеличением времени синтеза полианилина обнаружено в растворах NaCl и MgCl₂. Однако увеличение наклона плато ВАХ с увеличением времени синтеза ПАНИ или времени модифицирования образца наблюдается только в растворах, содержащих двухзарядные катионы. Для мембраны МК-40/ПАНИ_3 величина i_{lim} становится сопоставимой с исходной мембраной в растворах NaCl и MgCl₂, а в растворе

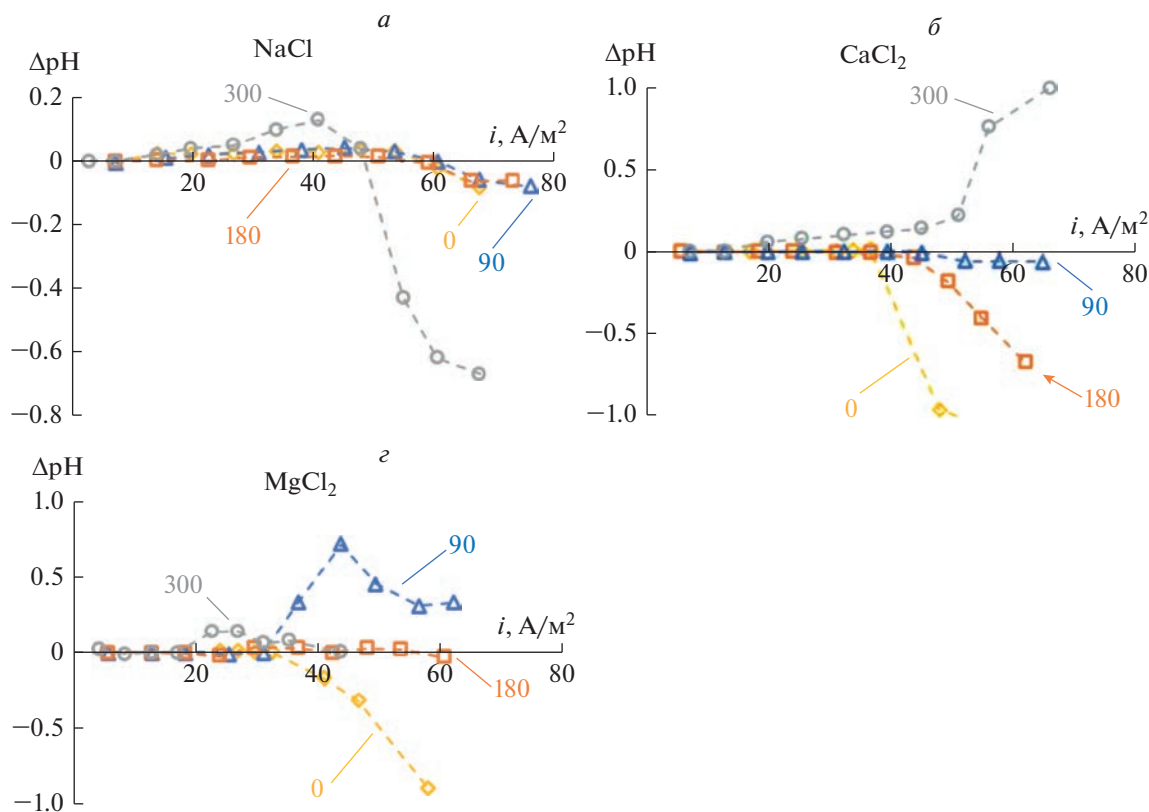


Рис. 8. Изменение pH в камере обессоливания в зависимости от плотности тока при ориентации композита модифицированной стороной к потоку противоионов. Цифрами на кривых указано время модифицирования образца в мин.

CaCl_2 превышает значение i_{lim} для исходной мембраны. Однако значение скачка потенциала, при котором наступает предельное состояние, увеличивается, и проводимость системы на омическом участке ВАХ становится ниже.

Ярко выраженная асимметрия параметров ВАХ в растворах NaCl , MgCl_2 и CaCl_2 наблюдается только для композита, модифицированного в течение 5 ч (МК-40/ПАНИ_3). Сравнение полученных ВАХ (рис. 5) и ХП (рис. 3), регистрируемых в процессе синтеза ПАНИ на поверхности мембраны МК-40, позволяет предположить, что выраженная биполярная граница между слоем ПАНИ и исходной мембраной, приводящая к асимметрии транспортных свойств, начинает формироваться в период времени, соответствующий участку ХП, где наблюдается замедляющийся рост скачка потенциала, сопровождаемый подщелачиванием раствора из-за диссоциации воды на мембране.

Хронопотенциометрия и влияние pH

Для глубокого изучения развития эффектов, сопряженных с концентрационной поляризацией, измерены ХП всех полученных мембран в рас-

творках NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 с концентрацией 0.05 моль-экв/л, сопровождающиеся измерением pH на выходе камеры обессоливания. Значение pH в камере обессоливания зависит от разницы между потоком OH^- ионов, генерируемых на исследуемой мембране, и потоком H^+ ионов, генерируемых на вспомогательной анионообменной мембране МА-40. Когда поток OH^- ионов выше, чем поток H^+ ионов, раствор в камере обессоливания подщелачивается. В другом случае подкисляется. Регистрируемое значение pH является результатом процесса диссоциации воды на анионо- и катионообменных мембранах. Однако, поскольку во всех экспериментах используется одна и та же вспомогательная мембрана МА-40, анализ значений pH обессоливаемого раствора позволяет сравнивать скорость диссоциации воды на разных исследуемых мембранах при одинаковых значениях плотности тока (рис. 8).

В допредельных режимах на мембранах МК-40, МК-40/ПАНИ_1 и МК-40/ПАНИ_2 процесс диссоциации воды не наблюдается во всех исследуемых растворах, так как концентрация ионов соли у поверхности мембраны велика. В растворе NaCl процесс диссоциации воды у обедненной поверхности мембрана/раствор в сверхпредель-

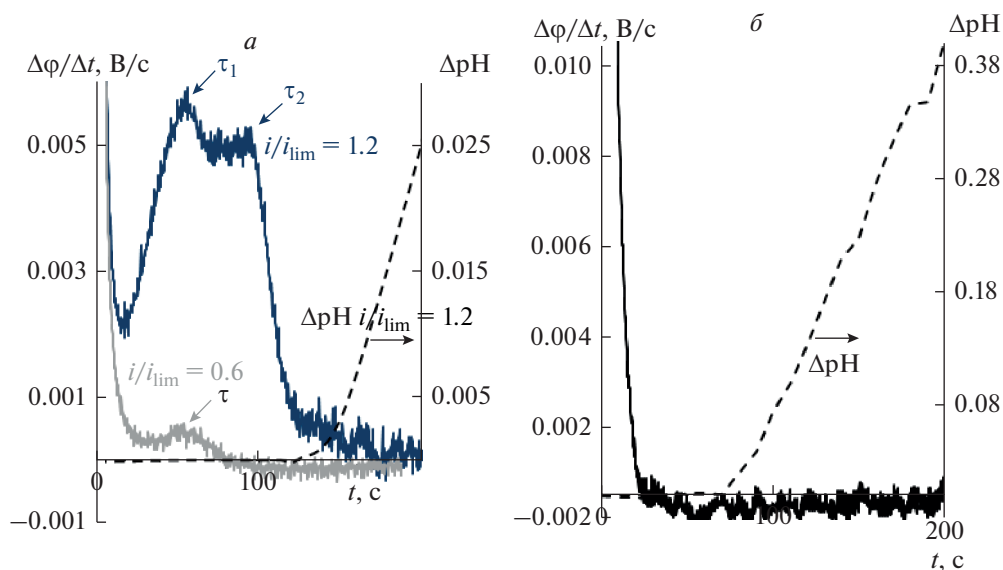


Рис. 9. Дифференциальная ХП для мембраны МК-40/ПАНИ_3 при $i/i_{\text{lim}} = 0.6, 1.2$ в растворе NaCl (а), при $i = 56 \text{ А/м}^2$ в растворе CaCl_2 (б) и соответствующие им изменения рН в камере обессоливания.

ных токовых режимах для мембран МК-40, МК-40/ПАНИ_1 и МК-40/ПАНИ_2 одинаков (рис. 8а). Однако для мембраны МК-40/ПАНИ_3 мы видим иную картину в растворе NaCl. При плотностях токов выше 20 А/м^2 ($i/i_{\text{lim}} = 0.6$) в камере обессоливания заметно небольшое подщелачивание раствора. Как было показано выше, на ВАХ такого композита имеется два предельных тока. При плотности тока 20 А/м^2 ($i/i_{\text{lim}} = 0.6$) классическая предельная плотность тока еще не достигнута, однако уже произошло истощение раствора электролита на внутренней биполярной границе между слоем ПАНИ и мембраны, что привело к диссоциации воды на внутренней границе. На дифференциальной ХП для мембраны МК-40/ПАНИ_3 при $i/i_{\text{lim}} = 0.6$ можно наблюдать появление первого переходного времени (рис. 9а). При достижении предельного тока на мембране МК-40/ПАНИ_3 и до $i = 45 \text{ А/м}^2$ ($i/i_{\text{lim}} = 1.5$) в растворе NaCl продолжается подщелачивание раствора. На дифференциальной ХП при данных токовых режимах наблюдается два переходных времени (рис. 9а) и после наступления второго переходного времени в растворе в камере обессоливания увеличивается концентрация OH^- ионов. Таким образом, первое переходное время соответствует истощению внутренней биполярной границы мембраны МК-40/ПАНИ_3, а второе — истощению внешней границы мембрана/раствор. При дальнейшем увеличении плотности тока диссоциация воды на анионообменной мембране МА-40 развивается сильнее, чем на исследуемой мембране, поэтому раствор в камере обессоливания подкисляется.

Раствор CaCl_2 и MgCl_2 в камере обессоливания на исходной мембране МК-40 начинает подкисляться при $i = 40 \text{ А/м}^2$ ($i/i_{\text{lim}} = 1.4$) (рис. 8б, 8в). Диссоциация воды на анионообменной мембране МА-40 развивается сильнее, чем на исследуемой мембране МК-40, так как ионогенные группы мембраны МА-40 обладают более высокой каталитической активностью в реакции диссоциации воды по сравнению с ионогенными группами мембраны МК-40 [40]. Поэтому раствор в камере обессоливания подкисляется. В случае раствора NaCl процесс диссоциации воды выражен не так сильно, как в растворе с двухзарядными ионами. Диссоциация воды резко усиливается в этой системе при замещении катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Скорость диссоциации воды на мембране МК-40/ПАНИ_1 выше, чем на мембране МК-40 в растворах CaCl_2 и MgCl_2 , так как раствор в камере обессоливания подкисляется медленнее в системе МК-40/ПАНИ_1/МА-40 по сравнению с системой МК-40/МА-40. Как и ожидалось, скорость диссоциации воды на модифицированных мембранах выше, чем на исходной мембране МК-40 в растворах двухзарядных ионов. Однако на мембране МК-40/ПАНИ_2 скорость диссоциации ниже, чем на мембране МК-40/ПАНИ_1. При этом в случае мембраны МК-40/ПАНИ_3 раствор, выходящий из камеры обессоливания, начинает подщелачиваться уже при $i = 20 \text{ А/м}^2$ (рис. 8б, 8в) в растворах CaCl_2 и MgCl_2 в отличие от мембран с меньшим временем модифицирования.

Сильная диссоциация воды на внутренней биполярной границе в растворах CaCl_2 и MgCl_2 при-

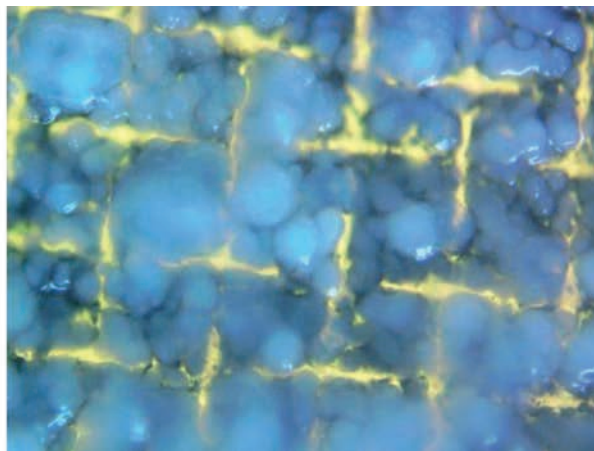
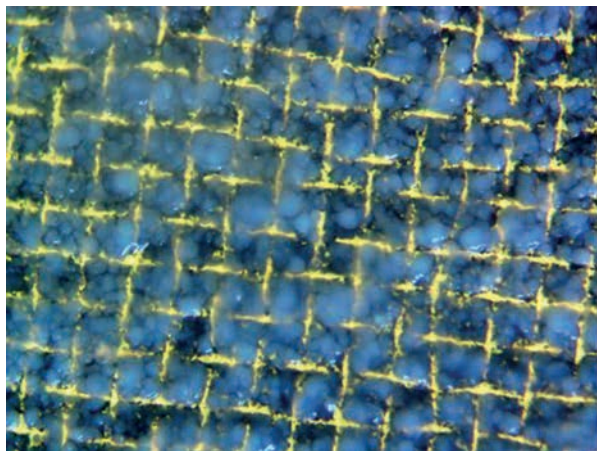


Рис. 10. Оптические изображения осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на поверхности мембраны МК-40/ПАНИ_3 после проведенных экспериментов в растворе MgCl_2 .

водит к возникновению потока OH^- -ионов, который в свою очередь может индуцировать эффект экзальтации [41], который в свою очередь не позволит достичь снижения концентрации электролита в диффузионном слое, которое соответствует наступлению предельного состояния на внешней границе мембрана/раствор электролита. Как видно из дифференциальной ВАХ (рис. 7б), предельное состояние на внешней границе мембрана/раствор не наступает, что подтверждает данное предположение. На дифференциальной ХП для мембраны МК-40/ПАНИ_3 в растворе как CaCl_2 (рис. 9б), так и MgCl_2 даже при относительно высоких плотностях тока не зарегистрировано переходного времени, однако при этом наблюдается довольно интенсивное подщелачивание раствора в камере обессоливания. При дальнейшем увеличении плотности тока в растворе CaCl_2 наблюдается подщелачивание раствора в камере обессоливания до pH 7.5, в то время как в растворе MgCl_2 значение pH не превышает 6.5 в области плотностей токов выше $i = 40 \text{ А/м}^2$ (рис. 8б, 8в). После экспериментов в растворе MgCl_2 на мембране МК-40/ПАНИ_3 был обнаружен осадок (рис. 10). Появление OH^- ионов, генерируемых у поверхности мембрана МК-40/ПАНИ_3/раствор MgCl_2 , приводит к образованию кристаллов осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$, поэтому подщелачивание раствора в этом случае не такое заметное, как в случае с системой МК-40/ПАНИ_3/раствор CaCl_2 . Это связано с большей растворимостью гидроксида кальция по сравнению с гидроксидом магния: произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при $T = 25^\circ\text{C}$ составляет $1.8 \times 10^{-11} \text{ моль}^3/\text{л}^3$, а для $\text{Ca}(\text{OH})_2 - 6 \times 10^{-6} \text{ моль}^3/\text{л}^3$ [42].

Числа переноса противоионов в мембране

Для определения чисел переноса хронопотенциометрическим методом по уравнению (2) необходимо знать кажущуюся долю проводящей поверхности мембраны (ϵ). Кажущаяся доля проводящей поверхности рассчитана для всех мембран в растворе NaCl . В дальнейших расчетах предполагается, что она не меняется в растворах других электролитов. Переходные времена определены из хронопотенциограмм в дифференциальной форме, а числа переноса катионов в мембране определены потенциометрическим методом по уравнению (3). Полученное значение ϵ в дальнейшем использовано для расчета чисел переноса в растворах CaCl_2 и MgCl_2 .

Как видно из табл. 2, примерно 73% от всей рабочей поверхности мембраны МК-40 является проводящей. При небольшом количестве ПАНИ на поверхности мембраны МК-40 кажущаяся доля проводящей поверхности растет для обеих ориентаций композита. При увеличении времени синтеза ПАНИ на поверхности мембраны (свыше 3-х ч) снижаются доля проводящей поверхности модифицированной стороны мембраны и число переноса ионов Na^+ в мембране.

После определения кажущейся доли проводящей поверхности исследуемых образцов рассчитаны числа переноса противоионов в растворах CaCl_2 и MgCl_2 . По данным серии ХП исследуемых мембран для каждого индивидуального раствора построены зависимости τ от $(C_0/i)^2$ (рис. 11). Коэффициент угла наклона кривой в соответствующем растворе использован для расчета числа переноса по уравнению (2) в растворах CaCl_2 и MgCl_2 .

Как видно из табл. 3 число переноса противоиона в катионообменной мембране МК-40 сни-

Таблица 2. Потенциометрические числа переноса ионов Na^+ и кажущаяся доля проводящей поверхности мембран при различной ориентации мембран к потоку противоионов

Мембрана	t_i^{app} (мод ст)	t_i^{app} (немод ст)	ϵ (мод ст)	ϵ (немод ст)
МК-40	0.952 ± 0.017		0.729 ± 0.025	
МК-40/ПАНИ_1	0.957 ± 0.013	0.965 ± 0.015	0.907 ± 0.023	0.941 ± 0.024
МК-40/ ПАНИ_2	0.937 ± 0.014	0.941 ± 0.016	0.921 ± 0.023	0.935 ± 0.023
МК-40/ ПАНИ_3	0.863 ± 0.015	0.885 ± 0.012	0.685 ± 0.017	0.836 ± 0.021

Таблица 3. Числа переноса катионов в мембране при различной ориентации мембран к потоку противоионов

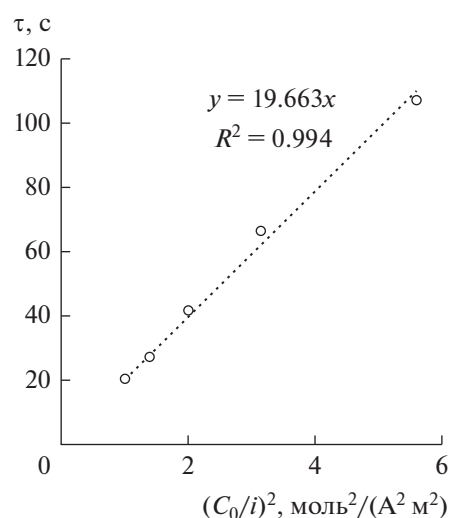
Мембрана	$\bar{t}_{\text{Ca}^{2+}}$ (мод ст)	$\bar{t}_{\text{Ca}^{2+}}$ (немод ст)	$\bar{t}_{\text{Mg}^{2+}}$ (мод ст)	$\bar{t}_{\text{Mg}^{2+}}$ (немод ст)
МК-40	0.897 ± 0.034		0.906 ± 0.034	
МК-40/ПАНИ_1	0.967 ± 0.025	0.970 ± 0.025	0.939 ± 0.025	0.976 ± 0.025
МК-40/ПАНИ_2	0.965 ± 0.024	0.975 ± 0.025	0.955 ± 0.024	0.965 ± 0.024
МК-40/ПАНИ_3	—	0.971 ± 0.025	—	0.971 ± 0.025

жается в ряду Na^+ (0.952) > Mg^{2+} (0.906) > Ca^{2+} (0.897). По данным Деминой и соавторов [43] количество электролита, сорбированного мембраной МК-40, увеличивается при переходе от однозарядного к двухзарядному противоиону: $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$. Чем выше доннановская сорбция, тем больше количество коионов присутствует в мембране и тем ниже ее селективность. Адекватность определения ЧП методом хронопотенциометрии для исходной мембраны МК-40 позволяет применить этот метод для оценки селективности полученных композитных мембран.

Для мембран с временем модифицирования ПАНИ менее 3 ч наблюдается повышение чисел переноса Mg^{2+} и Ca^{2+} (табл. 3). На хронопотенциограммах композита МК-40/ПАНИ_3 при ориентации модифицированной стороной к потоку противоионов не зарегистрировано появление переходного времени в растворе CaCl_2 (рис. 12). Поэтому рассчитать числа переноса катионов Ca^{2+} не представляется возможным. Хронопотенциограммы композита МК-40/ПАНИ_3 в растворе MgCl_2 имеют такой же вид, как и в растворе CaCl_2 , однако присутствует небольшой перегиб (рис. 12), который может быть связан с появлением осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на поверхности мембраны (рис. 10).

Увеличение времени синтеза ПАНИ на поверхности ионообменной мембраны до 3 ч приводит к снижению чисел переноса однозарядных катионов и увеличению чисел переноса двухза-

рядных катионов. Однако при дальнейшем увеличении времени синтеза ПАНИ получают образцы с ярко выраженной биполярной границей, образующейся на стыке ионообменной смолы и полианилина. Числа переноса однозарядных катионов в такой композитной мембране уменьшаются. В растворах с двухзарядными катионами в процесс переноса ионов через композитную мем-

**Рис. 11.** Зависимость τ от C_0/i , полученная для мембраны МК-40 в 0.05 М NaCl, для определения кажущейся доли проводящей поверхности.

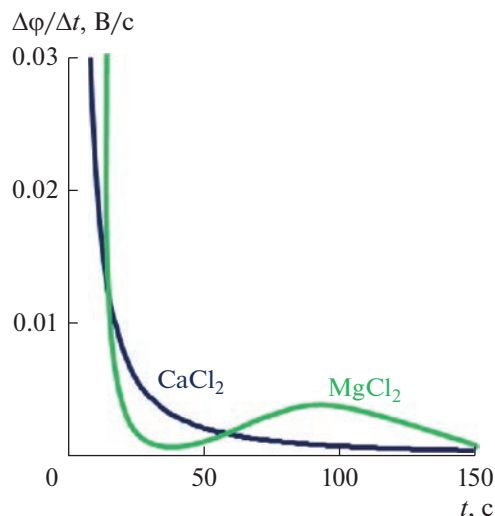


Рис. 12. Дифференциальная ХП для мембраны МК-40/ПАНИ_3 модифицированной стороной к потоку противоионов при $i = 42 \text{ А/м}^2$ в растворах CaCl_2 и MgCl_2 . Мембрана находится в горизонтальном положении.

брану вовлекаются ионы водорода и гидроксила, образующиеся в области пространственного заряда на внутренней биполярной границе. Ионы H^+ и OH^- препятствуют переносу через мембрану двухзарядных ионов в большей степени, чем однозарядного иона Na^+ . При этом согласно эффекту Доннана, нанесение на поверхность катионообменной мембраны положительно заряженного слоя приводит к электростатическому отталкиванию катионов, перемещающихся по полю через мембрану. Ионы с большим зарядом отталкиваются от поверхности композитной мембраны с большей силой, чем в случае однозарядных ионов. Можно предположить, что формирование плотного слоя ПАНИ на поверхность мембран приводит также к уменьшению размеров дефектов поверхности на стыке между зерном ионообменной смолы и полиэтилена. При этом может проявляться ситовый эффект, который будет способствовать транспорту ионов с меньшим радиусом в гидратированном состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена серия композитных ионообменных мембран на основе гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 и полианилина. С увеличением времени синтеза полианилина наблюдается увеличение интенсивности окраски композитов и их толщины, что указывает на увеличение количества полианилина в образцах. Процесс синтеза полианилина на поверхности мембраны сопровождался регистрацией хронопотенциограмм и pH

раствора, выходящего из камеры обессоливания, что позволило определить время, необходимое для получения образца с плотным слоем полианилина, которое составило не менее трех часов. Именно в это время на хронопотенциограмме наблюдается резкий рост скачка потенциала, обусловленный появлением значительного слоя полианилина, обладающего более высоким сопротивлением по сравнению с исходной мембраной МК-40. Увеличение времени модифицирования мембраны приводит к возникновению реакции диссоциации воды на межфазной границе мембрана/раствор в допредельном токовом режиме, что говорит об изменении электрохимических свойств композита.

Методами вольтамперометрии и хронопотенциометрии исследованы исходная катионообменная мембрана МК-40 и полученные на ее основе композиты в растворах NaCl , CaCl_2 и MgCl_2 в той же проточной электродиализной ячейке, в которой были получены образцы. Для образца, модифицированного в течение 1.5 ч, при его ориентации модифицированной стороной к потоку противоионов обнаружено повышение проводимости и величины предельного тока в исследуемых растворах по сравнению с исходной мембраной. Изменения параметров вольтамерных кривых композитов в сверхпредельных токовых режимах связаны с развитием диссоциацией воды у обедненной границы мембрана/раствор, которая усиливается с увеличением времени синтеза полианилина. Впервые обнаружено наличие двух предельных токов для композита, полученного на основе гетерогенной мембраны, и определено время синтеза полианилина, необходимое для получения композита с ярко выраженной асимметрией транспортных свойств, которое составило 5 ч. На вольтамерной кривой при ориентации композита МК-40/ПАНИ_3 модифицированной стороной к потоку противоионов в растворе NaCl наблюдается два предельных тока. Показано, что первый псевдо-предельный ток обусловлен обеднением внутренней биполярной границы, образующейся между слоем полианилина, обладающим слабыми анионообменными свойствами, и катионообменной мембраной. Второй предельный тока является “классическим” предельным током, вызванным обеднением концентрации ионов на внешней межфазной границе мембрана/раствор. Выявлено, что вольтамерные характеристики такого композита зависят от природы электролита. В растворах CaCl_2 и MgCl_2 на вольтамерной кривой композита МК-40/ПАНИ_3 при ориентации модифицированной стороной к потоку противоионов наблюдается появление только псевдо-предельного тока, сопряженного с увеличением скорости диссоциации воды на внутренней биполярной границе по сравнению с раствором NaCl .

Числа переноса противоионов в исходной мембране и композитах на ее основе были определены хронопотенциометрическим методом. Увеличение времени синтеза полианилина на поверхности ионообменной мембраны до 3 ч приводит к снижению чисел переноса однозарядных катионов и увеличению чисел переноса двухзарядных катионов. Однако при дальнейшем увеличении времени модифицирования из-за формирования в мембране ярко выраженной биполярной границы, появляющиеся на ней ионы водорода и гидроксиды, преимущественно переносятся через мембрану, препятствуя прохождению двухзарядных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , в большей степени, чем Na^+ , что делает полученные образцы перспективными для применения в процессах электродиализного разделения одно- и двухзарядных ионов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00938, <https://rscf.ru/project/22-29-00938/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yaqub M., Nguyen M.N., Lee W. // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 844. P. 157081.
2. Mir N., Bicer Y. // *J. Environ. Manage.* 2021. V. 289. P. 112496.
3. Stillwell A.S., Webber M.E. // *Water*. 2016. V. 8. P. 601.
4. Al-Amshawee S., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M., Hassell D.G., Dakhil I.H., Hasan H.A. // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 380. P. 122231.
5. Ezugbe E.O., Rathilal S. // *Membranes*. 2020. V. 10. P. 89.
6. Oren Y., Korngold E., Daltrophe N., Messalem R., Volkman Y., Aronov L., Weismann M., Bouriakov N., Glueckstern P., Gilrona J. // *Desalination*. 2010. V. 261. P. 321.
7. Zhang Y., Ghyselbrecht K., Vanherpe R., Meesschaert B., Pinoy L., Van der Bruggen B. // *J. Environ. Manage.* 2012. V. 107. P. 28.
8. Subramani A., Jacangelo J.G. // *Sep. Pur. Tech.* 2014. V. 122. P. 472.
9. Jiang C., Wang Y., Zhang Z., Xu T. // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 450. P. 323.
10. Ge L., Wu B., Yu D., Mondal A.N., Hou L., Afsar N.U., Li Q., Xu T., Miao J., Xu T. // *Chin. J. Chem. Eng.* 2017. V. 25. P. 1606.
11. Sata T. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1978. V. 16. P. 1063.
12. Ying J., Lin Y., Zhang Y., Jin Y., Matsuyama H., Yu J. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 446. P. 137076.
13. Pan J., Zhao L., Yu X., Dong J., Liu L., Zhao X., Liu L. // *Chin. Chem. Lett.* 2022. V. 33. P. 2757.
14. Pang X., Tao Y., Xu Y., Pan J., Shen J., Gao C. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 595. P. 117544.
15. Vasselbehagh M., Karkhanechi H., Takagi R., Matsuyama H. // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 490. P. 301.
16. Pang X., Yu X., He Y., Dong S., Zhao X., Pan J., Runnan, Zh., Liu L. // *Sep. Pur. Tech.* 2021. V. 270. P. 118768.
17. Compana V., Riande E., Fernandez-Carretero F.J., Berezina N.P., Sytcheva A.A.-R. // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 318. P. 255.
18. Kumar M., Khan M.A., Othman Z.A.A., Siddiqui M.R. // *Desalination*. 2013. V. 325. P. 95.
19. Farrokhzad H., Darvishmanesh S., Genduso G., Van Gerven T., Van der Bruggen B. // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 158. P. 64.
20. Luo T., Abdu S., Wessling M. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 555. P. 429.
21. Stránská E. // *Desalin. Water Treat.* 2015. V. 56. P. 3220.
22. Кононенко Н.А., Демина О.А., Лоза Н.В., Долгополов С.В., Тимофеев С.В. // *Электрохимия*. 2021. Т. 57. № 5. С. 283–300. [англоязычная версия: Kononenko N.A., Demina O.A., Loza N.V., Dolgoplov S.V., Timofeev S.V. // *Rus. J. Electrochem.* 2021. V. 57. P. 505.]
23. Barros K.S., Martí-Calatayud M.C., Scarazzato T., Bernardes A.M., Espinosa D.C.R., Pérez-Herranz V. // *Adv. Colloid. Interfac.* 2021. V. 293. P. 102439.
24. Choi J.-H., Moon S.-H. // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 191. P. 255.
25. Mareev S.A., Nichka V.S., Butylskii D.Y., Urtenov M.K., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Nikonenko V.V. // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. P. 13113.
26. Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.В., Шапошник В.А., Цхай А.А. // *Информационно-аналитический журн. "Мембраны"*. 1999. № 4. С. 6.
27. Andreeva M., Loza N., Kutenko N., Kononenko N. // *J. Solid State Electrochem.* 2020. V. 24. P. 101.
28. Loza N.V., Falina I.V., Kononenko N.A., Kudashova D.S. // *Synth. Metals*. 2020. V. 261. P. 116292.
29. Robinson R.A., Stocks R.H. *Electrolyte Solutions*. N.Y.: Dover Publ., 2002. 608 p.
30. Martí-Calatayud M.C., García-Gabaldón M., Pérez-Herranz V. // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 443. P. 181.
31. Berezina N.P., Kubaisya A.A., Timofeev S.V., Karpenko L. // *J. Solid State Electrochem.* 2007. V. 11. P. 378.
32. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 114. P. 114502.
33. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Phys. Rev. Fluids* 2. 2017. P. 093702.
34. Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденнова А.М., Коваленко А.В., Уртенов М.Х., Пурсели Ж. // *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 1266. [англоязычная версия: Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Uzenova A.M., Pourcelly G. // *Rus. J. Electrochem.* 2017. V. 53. P. 1122.]
35. Zyryanova S., Mareev S., Gil V., Korzhova E., Pismenskaya N., Sarapulova V., Rybalkina O., Boyko E., Larchet Ch., D. Lasaad, Nikonenko V. // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. P. 973.
36. Andreeva M.A., Gil V.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Dammak L., Larchet C., Grande D., Kononenko N.A. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 540. P. 183.
37. Campione A., Gurreri L., Ciofalo M., Micale G., Tamburini A., Cipollina A. // *Desalination*. 2018. V. 434. P. 121.

38. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю., Сисста Ф., Пурсели Ж., Ларше К. // Электрохимия. 2007. Т. 43. С. 325. [англоязычная версия: *Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Belova E.I., Lopatkova G.Yu., Sistat Ph., Pourcelly G., Larshe K.* // *Rus. J. Electrochem.* 2007. V. 43. P. 307.]
39. Pang X., Tao Y., Xu Y., Pan J., Shen J., Gao C. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 595. P. 117544.
40. Zabolotskii V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. // *Russ. Chem. Rev.* 1988. V. 57. P. 801.
41. Kharkats Yu.I. // *Elektrokhimiya.* 1985. V. 21. P. 974.
42. Sillen L.G., Martell A.E. *Stability Constants of Metal-ion Complexes.* L.: Chem. Society, 1964.
43. Демина О.А., Фалина И.В., Кононенко Н.А., Заболоцкий В.И. // *Коллоидный журн.* 2020. Т. 82. С. 148. [англоязычная версия: *Demina O.A., Falina I.V., Kononenko N.A., Zabolotskiy V.I.* // *Colloid J.* 2020. V. 82. P. 108.]

Electrochemical Investigation of Heterogeneous Cation-Exchange Membranes Modified by Polyaniline in Solutions of Monovalent and Divalent Cations

M. A. Brovkina^{1, *}, N. A. Kutenko¹, and N. V. Loza¹

¹*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

*e-mail: andreeva_marina_90@bk.ru

A series of composite ion-exchange membranes based on a heterogeneous cation-exchange MK-40 membrane and polyaniline was obtained under the conditions of electrodiffusion of a monomer and an oxidizing agent. The process of polyaniline synthesis on the membrane surface was accompanied by the registration of chronopotentiograms and the pH of the solution leaving the desalination compartment. The initial MK-40 cation-exchange membrane and the composites based on it were studied by voltammetry and chronopotentiometry in NaCl, CaCl₂, and MgCl₂ solutions in the same electrodialysis flow cell in which the composites were obtained. To calculate the transport numbers of counterions in membranes in CaCl₂ and MgCl₂ solutions by the chronopotentiometric method, the apparent fraction of the conducting membrane surface in the NaCl solution was calculated based on experimental data on the potentiometric transport numbers of counterions in the membrane. The conditions for the synthesis of polyaniline on the surface of a heterogeneous MK-40 membrane, leading to the preparation of samples with selectivity to singly charged ions, are revealed.

Keywords: ion-exchange membrane, polyaniline, current–voltage characteristic, chronopotentiogram, transport numbers