

УДК 66.081.6

ХРОНОПОТЕНЦИОГРАММЫ ПОСЛОЙНО МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МК-40 С НАНЕСЕННЫМИ СЛОЯМИ ПОЛИАЛЛИЛАМИНА И ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

© 2022 г. К. А. Цыгурина^а, *, Е. В. Кириченко^б, **, К. А. Кириченко^а, ***

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

^бКубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина, ул. Калинина, 13, Краснодар, Россия

*e-mail: kseniya_alx@mail.ru

**e-mail: lbcs@yandex.ru

***e-mail: ksenia8kirichenko@gmail.com

Поступила в редакцию 15.06.2021 г.

После доработки 10.09.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

Послойная адсорбция полиэлектролитов с чередующимися знаками зарядов полярных групп позволяет создавать функциональные покрытия для повышения специфической селективности ионообменных мембран по отношению к однозарядным противоионам. В данной работе проанализированы хронопотенциограммы гетерогенных ионообменных мембран МК-40, послойно модифицированных полиаллиламином и полистиролсульфонатом натрия. Показано, что использование метода хронопотенциометрии позволяет обнаружить более выраженное второе переходное время, снижение стационарного скачка потенциала и увеличение амплитуды осцилляций скачка потенциала на стационарных участках хронопотенциограмм модифицированных мембран, что указывает на различия в переносе противоионов в случае исходной и модифицированных мембран, которые можно отнести к “расширению ворот воронки” для вхождения линий тока в гетерогенную мембрану после нанесения гомогенизирующего слоя и к усилению развития электроконвекции. Увеличение количества модифицирующих слоев с двух до пяти не приводит к существенным изменениям в форме хронопотенциограмм.

Ключевые слова: электродиализ, ионообменная мембрана, хронопотенциограмма, послойная адсорбция, переходное время

DOI: 10.1134/S2218117222010084

1. ВВЕДЕНИЕ

Послойное нанесение полиэлектролитов – перспективный метод создания функциональных покрытий, который рассматривается в том числе для создания ионпроводящих материалов, предназначенных для селективного извлечения однозарядных ионов из смесей [1–3]. Такие покрытия наносят на ионообменные [3] и фильтрационные [4, 5] мембраны для увеличения их специфической селективности или создают эту селективность с использованием таких подложек, как оксид алюминия [6]. Наиболее широко распространенным методом формирования селективного слоя является поочередная адсорбция из растворов полимеров, содержащих положительно и отрицательно заряженные полярные группы, закрепление которых осуществляется благодаря электростатическим взаимодействиям этих групп. В обзоре [7] приведены примеры формирования многослойных структур благодаря образованию

водородных связей, а также использование координационных, хиральных, π -стэкинг и других взаимодействий. В качестве поликатионов обычно выбирают полиэтиленмин [3] или полиаллиламин и его гидрохлорид [6, 8], реже – такие материалы, как полидиаллилдиметиламмония хлорид [5], хитозан [4], в качестве полианионов – полистиролсульфонаты [3, 5, 6, 8] и реже полиакрилаты [4].

Получаемые покрытия демонстрируют высокую специфическую селективность по отношению к однозарядным ионам, однако существуют нерешенные вопросы, связанные с их другими электрохимическими свойствами. Так, отмечается повышение электрического сопротивления модифицированных мембран [9] и снижение предельного тока противоионов соли. Примером может являться работа [10], в которой создание специфической селективности по отношению к однозарядным ионам, превышающей 1000,

сопровождалось снижением переноса противоионом соли в несколько раз.

Поскольку нанесение дополнительных слоев полиэлектролитов для создания высокой специфической селективности покрытия сопровождается проявлением побочной реакции генерации ионов H^+ и OH^- и ростом электрического сопротивления модифицированных мембран, возникает вопрос оптимизации электрохимических свойств путем варьирования числа слоев. Недавний обзор [11] указывает, что существуют свидетельства о том, что основную роль играет нанесение первого бислоя, хотя специфическая селективность продолжает увеличиваться вплоть до десяти нанесенных бислоев. Сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования показывает [12], что нанесение последующих слоев может быть нецелесообразно, поскольку оно приводит к нарушению структуры внутренних слоев и не вызывает повышения селективности.

В предыдущем исследовании [13] авторов представляемой работы были проанализированы хронопотенциограммы гетерогенной катионообменной мембраны, модифицированной адсорбированным слоем полиэтиленмина (ПЭИ), и показано начальное блокирование переноса ионов созданной биполярной границей, повышение электрического сопротивления, проявляющееся в росте квазистационарного скачка потенциала, и усиление генерации ионов H^+ и OH^- . На сообщаемом в представляемой статье этапе исследования целью являлось установление изменений в процессе формирования концентрационных профилей и в переносе ионов, возникающих в результате адсорбции первого и последующих модифицирующих слоев по сравнению с исходной мембраной. Для этого была выполнена смена модификатора на более перспективный (по результатам анализа вольтамперных характеристик [14]) полиаллиламин (ПАА), изготовлена серия мембран на основе той же мембраны-подложки, послойно модифицированной полиаллиламином и полистиролсульфонатом натрия, и были зарегистрированы и проанализированы хронопотенциограммы и разности рН между выходом и входом в канал обессоливания.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Модификация мембран

Как и в предыдущих работах, в качестве подложки для создания послойно модифицированных мембран была взята коммерческая катионообменная мембрана МК-40, произведенная ОАО «Щекиноазот». Процедура модификации состояла из следующих шагов, коротко проиллюстрированных схемой на рис. 1:

1) Подготовка к модификации: разрезание листа на образцы по размеру ячейки, солевая подготовка мембраны и уравнивание с 0.02 М раствором NaCl или 0.01 М раствором $CaCl_2$. Два фрагмента мембраны, которые не подвергались модифицированию и были оставлены в качестве образцов сравнения, обозначены как МК-40.

2) Закрепление фрагментов мембраны внутри чашек Петри с помощью клейкой ленты, нанесение 0.5 мл 7.2% дисперсии перфторированного сульфокатионита ЛФ-4СК в изопропиловом спирте (производства ООО «Пластполимер», изначально полиэлектролит находился в H^+ форме, заявленная эквивалентная масса 950 г/моль) на свободную поверхность мембраны площадью не менее $2 \times 2 \text{ см}^2$, испарение растворителя в течение 30 мин и формирование пленки ЛФ-4СК. Подготовленная таким образом мембрана обозначена как МК-40 + 1.

3) Погружение образцов на 30 мин в водный раствор полиаллиламина (приобретен у Sigma-Aldrich в виде 30% водного раствора, заявленная производителем средняя молекулярная масса составляет 70000 г/моль) концентрацией 1 г/л для адсорбции полимера. После последующей промывки образцов дистиллированной водой, часть из них была возвращена в 0.02 М раствор NaCl или 0.01 М раствор $CaCl_2$, такие образцы обозначены как МК-40 + 2. Остальные образцы были далее модифицированы.

4) Погружение образцов на 30 мин в раствор полистиролсульфоната натрия (приобретен у Sigma-Aldrich в виде 20% водного раствора, заявленная производителем средняя молекулярная масса составляет 15000 г/моль) концентрацией 1 г/л для адсорбции полимера. После этого образцы были промыты дистиллированной водой, часть из них была возвращена в растворы солей, такие образцы были обозначены как МК-40 + 3. Остальные образцы были далее модифицированы.

5) Шаг, аналогичный шагу 3. Созданы образцы МК-40 + 4, часть образцов модифицирована далее.

6) Последний шаг модификации, аналогичный шагу 4, созданы образцы МК-40 + 5.

2.2. Регистрация хронопотенциограмм

Хронопотенциограммы исходных и модифицированных образцов регистрировали с помощью проточной четырехкамерной ячейки. Помимо исследуемой мембраны, мембранный пакет ячейки включал в себя две вспомогательные мембраны: сульфокатионитовую МК-40 и МА-41, содержащую вторичные и третичные амины и четвертичные аммониевые основания, (обе мембраны произведены ОАО «Щекиноазот»), предотвращающие попадание продуктов реакций, образующихся на поляризующих электродах, в растворы, цирку-

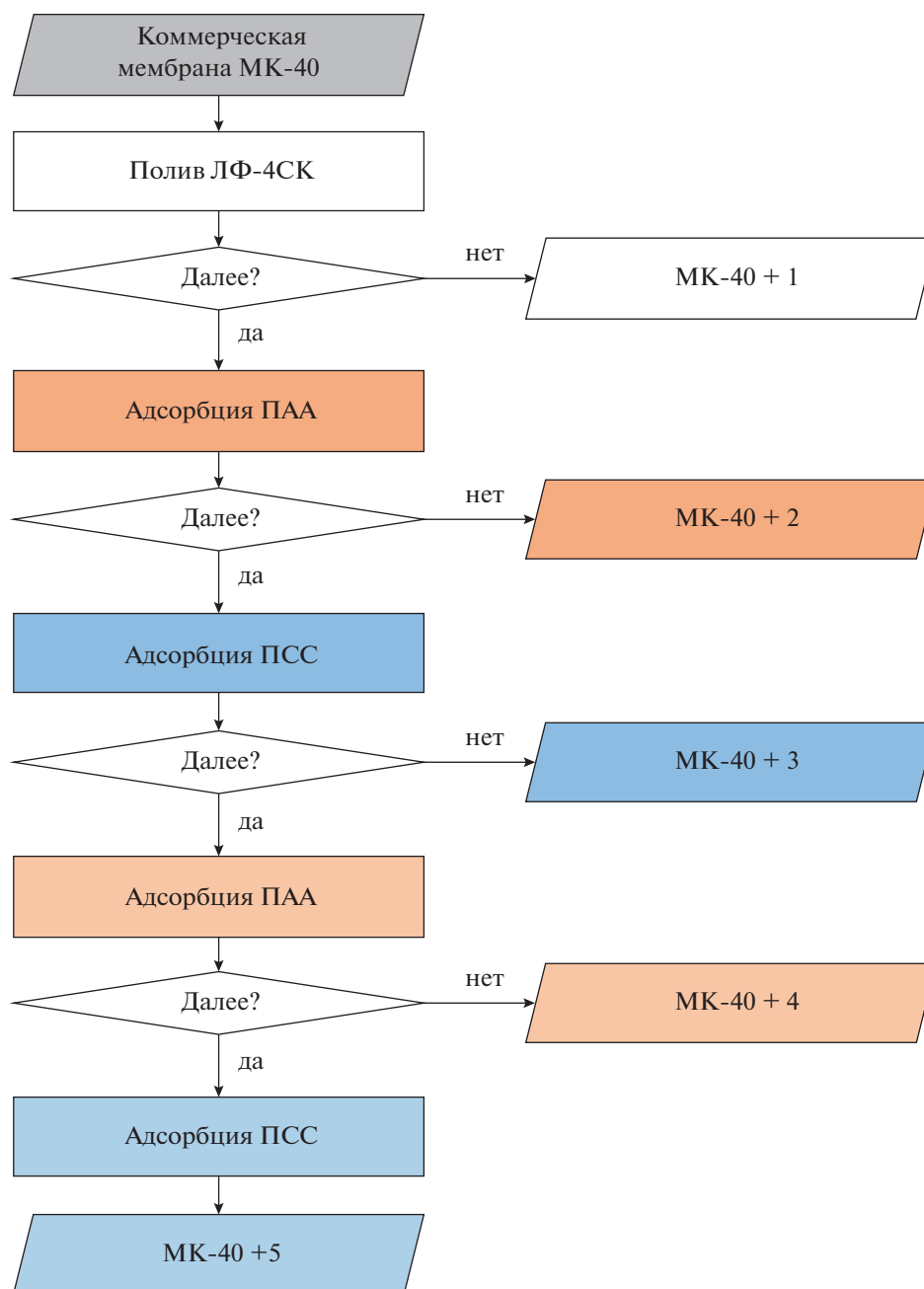


Рис. 1. Упрощенная схема, изображающая последовательность нанесения модифицирующих слоев для создания исследованных образцов.

лирующие вокруг исследуемой мембраны. Скачок потенциала регистрировали с использованием двух капилляров Луггина–Габера, концы которых были расположены по обе стороны от геометрического центра мембраны на расстоянии приблизительно 1 мм от ее поверхности. Площадь поляризуемых поверхностей мембраны составляла $2 \times 2 \text{ см}^2$, межмембранное расстояние равнялось 0.65 см, скорость протока раствора составляла 0.36 см/с. Рабочими растворами явля-

лись, в зависимости от эксперимента, 0.02 М раствор NaCl либо 0.01 М раствор CaCl₂. В емкости, из которой подавался раствор, и на выходе из камеры обессоливания ячейки регистрировали значения pH раствора.

В рамках данного этапа были зарегистрированы хронопотенциограммы мембран МК-40, МК-40 + 2, МК-40 + 3, МК-40 + 4 и МК-40 + 5. Для сравнения в статье используются также опубликованные нами ранее [13] данные, полученные

для мембран МК-40 + 1 (т.е. мембраны МК-40 с нанесенным методом полива слоем ЛФ-4СК) с использованием экспериментальной установки другой конфигурации. Чтобы иметь возможность сравнивать хронопотенциограммы, зарегистрированные с помощью геометрически различающихся установок и для растворов разных солей, плотность тока, при которых регистрировали хронопотенциограммы, нормировали на теоретический предельный ток, рассчитанный по уравнению Левека [15], полученному с использованием конвективно-диффузионной модели для монополярной немодифицированной ионообменной мембраны с гомогенной проводящей электрический ток поверхностью.

$$i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1.47 \frac{FDz_1c_1}{h(T_1 - t_1)} \left(\frac{h^2V}{LD} \right)^{1/3},$$

где F – постоянная Фарадея; D – коэффициент диффузии электролита в растворе, z_1 – зарядовое число противоиона, c_1 – молярная концентрация противоиона в ядре раствора (произведение z_1c_1 является эквивалентной концентрацией противоионов, в исследуемом случае $z_1c_1(\text{Na}^+) = z_1c_1(1/2\text{Ca}^{2+}) = 0.02 \text{ М}$); h – межмембранное расстояние; T_1 и t_1 – числа переноса противоиона внутри мембраны и в растворе соответственно (поскольку в разбавленных растворах мембрана высокоселективна по отношению к противоионам, при расчете T_1 принято равным единице); V – средняя линейная скорость течения раствора через камеру обессоливания; L – длина камеры обессоливания.

Регистрацию хронопотенциограмм проводили при том же наборе отношений задаваемого предельного тока к теоретическому предельному току, что и в предыдущей работе [13], а именно: 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75. Ранее [14] было показано, что экспериментальные предельные токи модифицированных мембран (найденные методом пересечения касательных к начальному участку и наклонному плато вольтамперных характеристик), близки к предельному току, рассчитанному по уравнению Левека.

Каждая хронопотенциограмма состояла из трех участков: на первом, τ_1 , длившемся 105 с, задаваемый ток был равен нулю, а интервал между регистрациями потенциала составлял 0.5 с. На втором, τ_2 , длившемся 600 с, задавался поляризующий ток, а интервал между регистрациями потенциала сокращали до 0.1 с. На третьем, τ_3 , длившемся 60 с, задаваемый ток снова становился равным нулю, а интервал между регистрациями потенциала снова возрастал до 0.5 с.

Для анализа хронопотенциограмм определены параметры, часть из которых описана в недавнем обзоре [16]. Чтобы вычленил омический скачок потенциала мембраны из суммарного скачка потенциала, регистрируемого между капиллярами

Луггина, был проведен “холостой” эксперимент. Исследуемую мембрану вынули из ячейки и измеренные при тех же плотностях тока скачки потенциала (которые определялись только слоем электролита: NaCl или CaCl_2) вычли из хронопотенциограмм, полученных в системе “исследуемая мембрана–электролит”. При этом стало возможным оценить омический скачок потенциала через мембрану $\Delta\varphi_{\Omega m}$:

$$\Delta\varphi_{\Omega m} = \Delta\varphi_{\Omega} - \Delta\varphi_{\Omega_s}$$

где $\Delta\varphi_{\Omega}$ – начальный скачок потенциала в эксперименте с установленной мембраной, $\Delta\varphi_{\Omega_s}$ – начальный скачок потенциала в “холостом” эксперименте.

Для исследования влияния концентрационной поляризации и ее сопряженных эффектов на скачок потенциала из измеряемого скачка потенциала хронопотенциограмм вычитают начальный скачок потенциала, получая таким образом редуцированный скачок потенциала $\Delta\varphi'$:

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi_m - \Delta\varphi_{\Omega},$$

где $\Delta\varphi_m$ – измеряемый скачок потенциала.

Для определения прироста толщины, происходящего после нанесения каждого слоя, толщины мембран измеряли с помощью микрометра и вычитали из значения, полученные для последующей мембраны в серии, значение, полученное для предыдущей мембраны:

$$\Delta d = d_{\text{МК-40+(N+1)}} - d_{\text{МК-40+N}}.$$

Прирост сопротивления мембран при последовательном нанесении модифицирующих слоев был рассчитан по уравнению:

$$\Delta R_L = (\Delta\varphi_{\Omega m \text{ МК-40+(N+1)}} - \Delta\varphi_{\Omega m \text{ МК-40+N}}) / \Delta d$$

и затем усреднен для всех исследованных токов.

Для оценки интенсивности генерации ионов H^+ и OH^- рассчитывали максимальную разность рН между выходом и входом в канал обессоливания:

$$\max \Delta \text{pH} = \max (\text{pH}_{\text{out}} - \text{pH}_{\text{in}}).$$

Из экспериментальных данных переходное время определяли, находя максимум на хронопотенциограмме, представленной в дифференциальной форме ($\partial\Delta\varphi/\partial t$ от t). Экспериментально определяемое переходное время сравнивали с теоретическим, рассчитанным для гомогенной мембраны и электродиффузионного переноса ионов по уравнению Санда [17]:

$$\tau_{\text{Sand}} = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{Fz_1c_1}{T_1 - t_1} \right)^2 \frac{1}{i^2},$$

где i – плотность тока в системе.

Нормировка экспериментального переходного времени на рассчитанное по уравнению Санда делает возможным сравнивать процессы, проис-

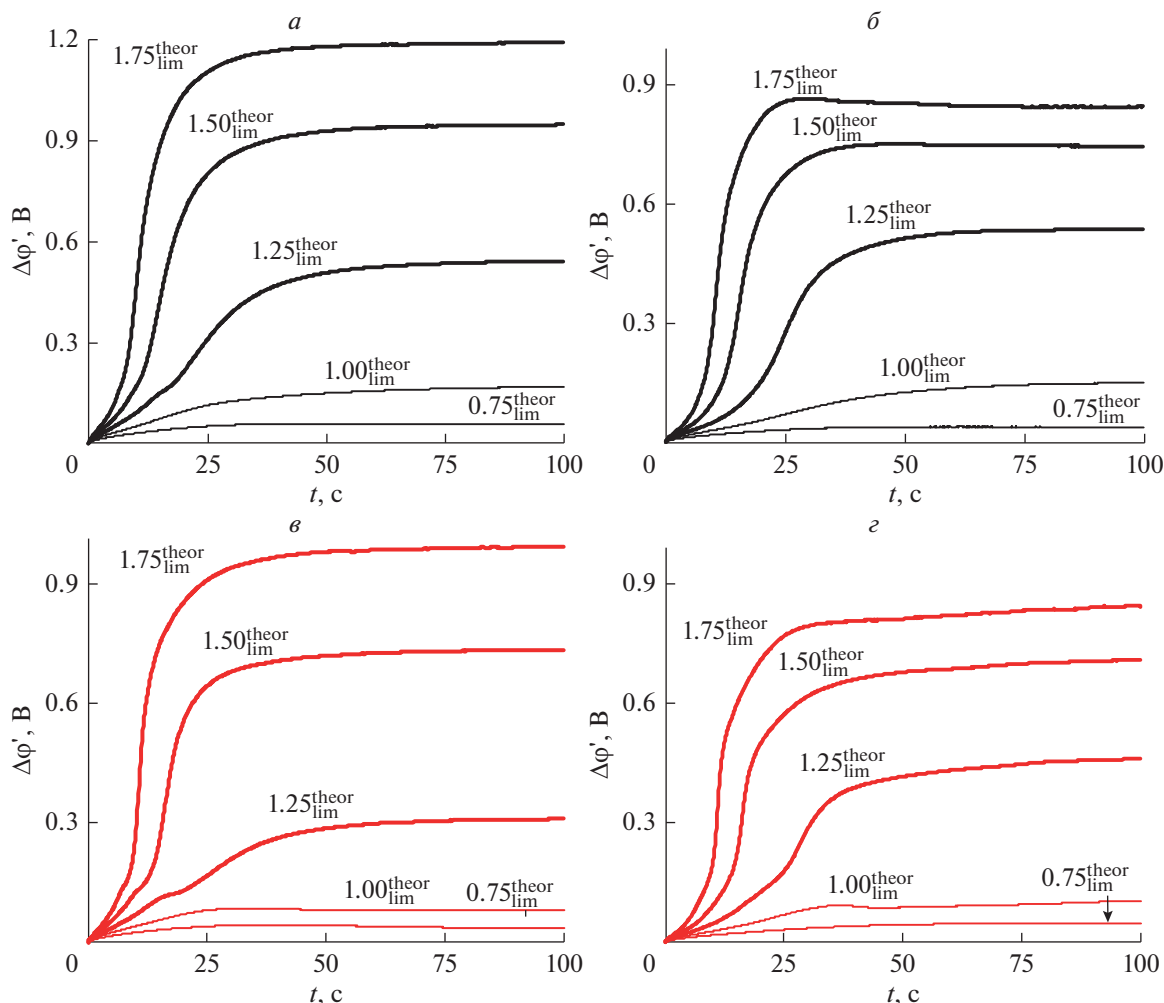


Рис. 2. Укрупненные начальные участки хронопотенциограмм мембран МК-40 (а, б) и МК-40 + 4 (в, г), зарегистрированные в 0.02 М растворе NaCl (а, в) и 0.01 М растворе CaCl₂ (б, г). Вертикальными отрезками показаны положения переходного времени и, в случае мембраны МК-40, положения плато на хронопотенциограмме, построенной в дифференциальном виде.

ходящие при различных плотностях тока, позволяет сравнивать скорость обессоливания с предполагаемой для случая электродиффузии к гомогенной мембране и определять другие параметры [18]. В случае гетерогенных мембран нормировка переходного времени на рассчитанное по уравнению Санда позволяет определять баланс ролей сокращения доли проводящей поверхности (что, согласно [19], снижает переходное время) и интенсификации электроконвекции за счет создания тангенциальной компоненты электрической силы [20] (что повышает переходное время).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние модифицирования на омическое сопротивление исходной и модифицированной мембран

Хронопотенциограммы мембраны МК-40 и модифицированных мембран имеют форму,

сходную с типичной для монополярных мембран (рис. 2) [21].

Сразу после включения поляризующего тока на них появляется так называемый омический скачок потенциала $\Delta\phi_{\Omega}$, вклад в который вносят омические сопротивления мембраны и слоев раствора, заключенных между концами капилляров Луггина–Габера и поверхностью мембраны. Анализ начальных скачков потенциала хронопотенциограмм, зарегистрированных с помощью ячеек с мембраной и без мембраны, обнаружил, что нанесение первого слоя полиаллилами-на достаточно сильно повышает сопротивление мембраны, однако с ростом числа слоев рассчитываемое сопротивление снижается и становится сравнимым с сопротивлением мембраны МК-40.

Таблица 1. Изменения сопротивления и толщины мембран после нанесения каждого слоя полимера. ΔR_L обозначает прирост сопротивления, произошедший после нанесения самого верхнего слоя

| Мембрана | МК-40 | МК-40 + 1 | МК-40 + 2 | МК-40 + 3 | МК-40 + 4 | МК-40 + 5 |
|--|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Верхний слой | — | ЛФ-4СК | ПАА | ПСС | ПАА | ПСС |
| Δd , мкм | — | 0–5 | 2–7 | 0–3 | 2–6 | 0–1 |
| R в 0.02 М NaCl, Ом | 9 | 10 | 17 | 6 | 6 | –1 |
| R в 0.01 М CaCl ₂ , Ом | 9 | 10 | 17 | 6 | 6 | –1 |
| ΔR_L в 0.02 М NaCl, Ом/мкм | 0.02 | 0.47 | 1.52 | –7.30 | 0.04 | –14.30 |
| ΔR_L в 0.01 М CaCl ₂ , Ом/мкм | 0.02 | 0.59 | 1.64 | –7.64 | 0.04 | –15.00 |

Оговоримся, что это не обязательно означает отсутствие роста сопротивления мембраны и может быть вызвано другими причинами. Первой из них является вытеснение нанесенными полимерами слабопроводящего раствора, заключенного между концом капилляра и поверхностью мембраны МК-40. Причиной вытеснения является нанесение полимеров не на всю поверхность мембраны, а только на ее центральную область, в результате чего толщина мембраны увеличивается (а соответствующее межмембранное расстояние — уменьшается) только в свободной области, а не в областях, находящихся между рамками установки. Второй причиной может являться то, что наблюдаемые изменения омического скачка потенциала $\Delta\varphi_{\Omega}$ не превышают погрешности измерений.

3.2. Начальные участки хронопотенциограмм исходных и модифицированных мембран и причины их различий

Характер роста приведенного скачка потенциала в первые несколько секунд после включения тока отражает гетерогенность поверхности мембраны. По выражению авторов [22], с увеличением гетерогенности кривая становится более “диффузной” (diffuse). Чем более гетерогенной является поверхность, тем большим становится наклон начального участка и тем слабее выражен переход к участку быстрого нарастания скачка потенциала. Анализ хронопотенциограмм мембран, представленных в дифференциальной форме (примеры таких хронопотенциограмм приведены на рис. 3), демонстрирует более медленное начальное нарастание скачка потенциала в случае модифицированных мембран, которое сменяется на более резкий подъем при приближении к переходному времени, что можно отнести к переходу от гетерогенной поверхности к гомогенизированной в результате нанесения ЛФ-4СК и адсорбции слоев полиэлектролитов.

На хронопотенциограммах МК-40, представленных в дифференциальной форме, наблюдается одно переходное время τ_{exp} и небольшое плато перед ним. Переходное время обнаруживается

только при плотностях тока, равных или превышающих $1.25i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$. Известно, что переходное время соответствует моменту, когда ограничения электродиффузионной доставки соли приводят к истощению концентрации электролита у границы “мембрана/обедненный раствор”, и этот механизм дополняется другими механизмами доставки противоионов к границе “мембрана/обедненный раствор”. Среди них — сопряженные эффекты концентрационной поляризации, в том числе генерация дополнительных переносчиков тока (ионов H^+ и OH^-) и вызванная протеканием электрического тока электроконвекция или гравитационная конвекция раствора у мембранной поверхности [23]. В случае гетерогенных мембран истощение электролита сначала достигается у поверхности проводящих электрический ток участков, а затем распространяется на всю поверхность мембраны благодаря тангенциальной доставке электролита от непроводящих к проводящим участкам. Работы [18, 24], в которых обсуждается это явление, демонстрируют возможность появления на хронопотенциограммах гетерогенных мембран двух переходных времен, каждое из которых соответствует одному из упомянутых выше состояний мембранной системы. Плато вместо явно выраженного первого переходного времени на хронопотенциограммах МК-40 может быть вызвано рядом причин [18], в частности присутствием на ее поверхности отличающихся по размерам выходов ионообменной смолы.

На большинстве хронопотенциограмм модифицированных мембран обнаружены два переходных времени (рис. 4). Переходное время, определяемое по положению второго максимума на хронопотенциограммах модифицированных мембран в дифференциальной форме, хорошо согласуется с рассчитанным по уравнению Санда. Это позволяет предположить, что оно отвечает истощению электролита у всей поверхности гетерогенной мембраны, покрытой слоями модификатора. Отметим, что зависимость второго экспериментального переходного времени, нормированного на теоретическое, от плотности поляризующего тока, нормированной на теоретическую предельную,

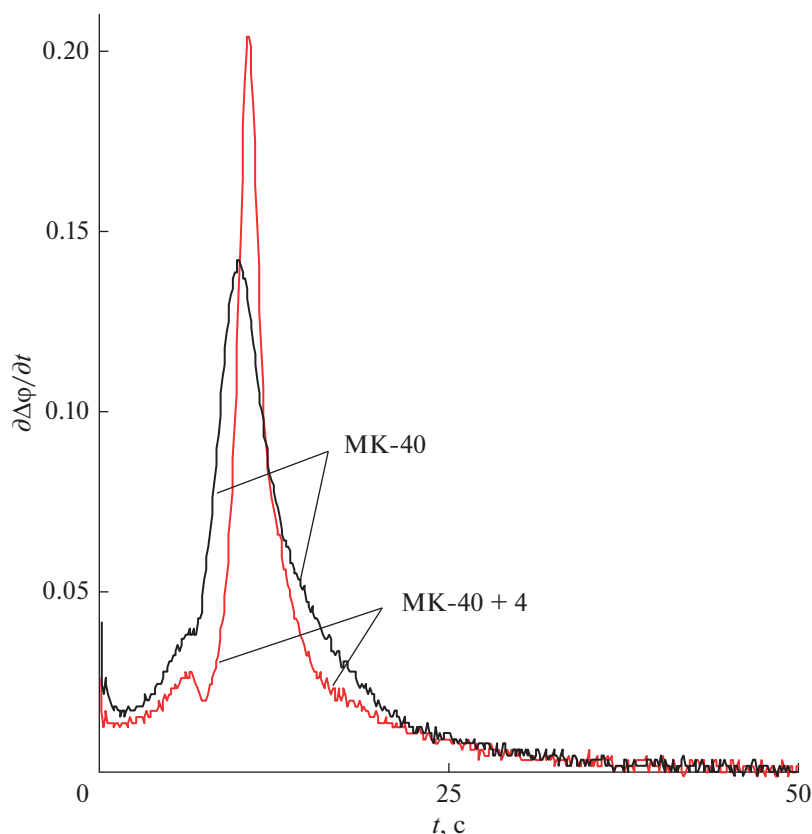


Рис. 3. Сравнение формы представленных в дифференциальном виде хронопотенциограмм мембран МК-40 и МК-40 + 4, зарегистрированных в 0.02 М растворе NaCl при плотности тока, составляющей 1.75 теоретической предельной. Обозначенные римскими числами максимумы на кривых соответствуют значениям переходного времени. Показано также «плато» хронопотенциограммы мембраны МК-40 в дифференциальном виде.

отличается от предсказываемой по уравнению Санда линии, параллельной оси абсцисс: в области низких токов значение экспериментального переходного времени превышает теоретическое, а в области высоких токов значение экспериментального переходного времени становится меньшим. Такой же характер зависимости переходного времени от плотности тока показан в работе [18]. Причина этого явления заключается в комбинации изменяющейся интенсивности не учитываемого уравнением Санда конвективного переноса ионов, присутствующего в исследуемых системах, и уменьшенной доли проводящей поверхности. Конвекция доставляет дополнительные ионы соли к поверхности, отдаляя наступление переходного состояния, однако если плотность тока достаточно высока, концентрация электролита у поверхности мембраны снижается настолько быстро, что формирующийся профиль концентрации не достигает расстояния, на котором становится значимым конвективный перенос ионов к мембране. Уменьшенная доля проводящей поверхности увеличивает локальную плотность тока, снижая тем самым переходное время во всем диапазоне токов.

Изменение значений первого переходного времени в зависимости от количества нанесенных слоев модификаторов может быть вызвано расширением “воронки”, через которые линии тока входят в мембрану, как это наблюдалось, например, в работе [25]. Еще одной причиной его появления может являться присутствие слоев на поверхности мембраны, массоперенос через которые отличается от массопереноса в объеме мембраны. Интересной параллелью является работа [26], в которой для катионообменной мембраны, модифицированной с одной стороны анионообменным полианилином, показано существование двух предельных токов, один из которых сопоставим с предельным током мембраны-подложки, а другой намного меньше него. Авторы связывают появление дополнительного предельного тока с уменьшением концентрации противоионов на стыке между слоями, а наличие предельного тока, сопоставимого с предельным током мембраны-подложки — с падением концентрации ионов на внешней границе раздела “мембрана–раствор”.

В случае рассматриваемых мембран с множественными межфазными границами полимеров,

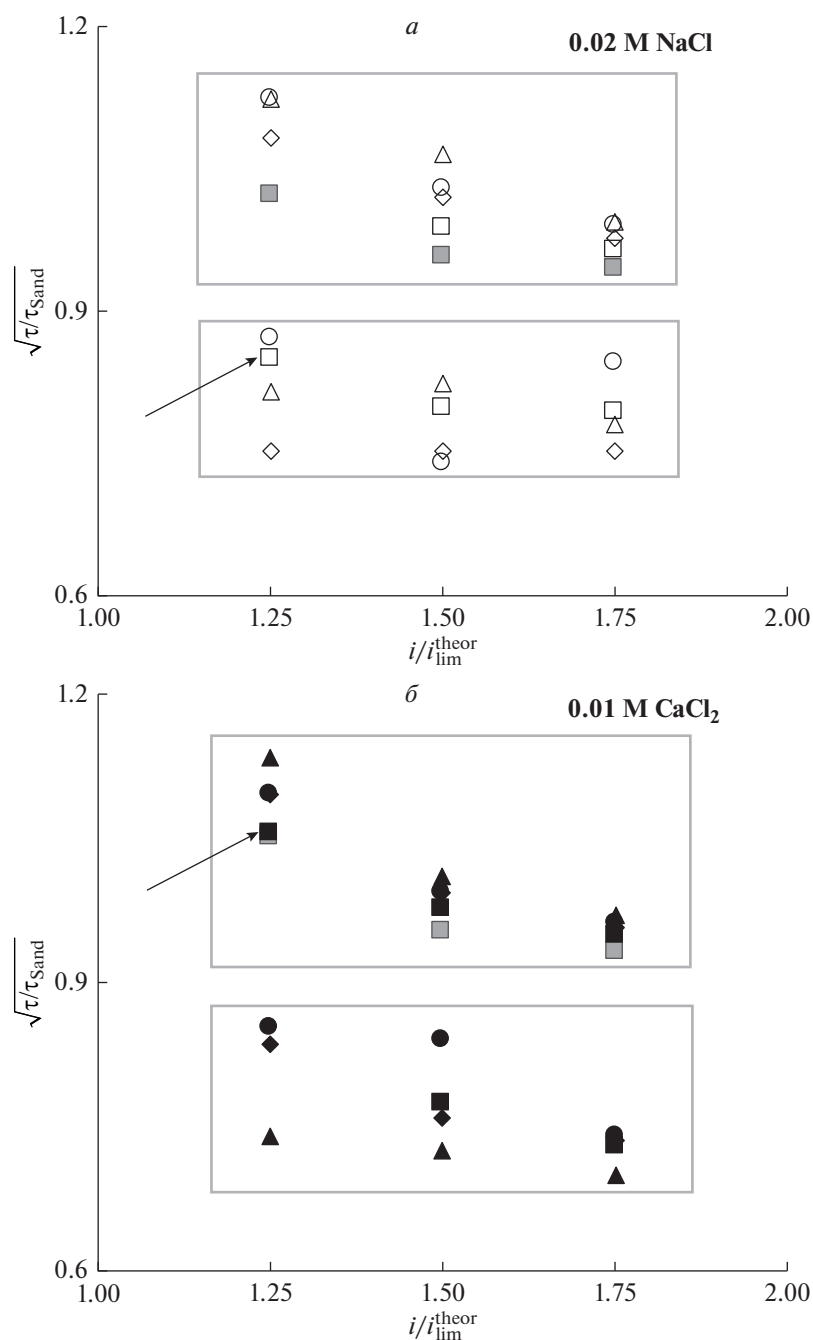


Рис. 4. Сравнение величин первых и вторых переходных времен с теоретическим переходным временем, рассчитанным по уравнению Санда (обозначено пунктирной линией). Квадраты обозначают данные, полученные для мембраны МК-40 + 2, треугольники – МК-40 + 3, ромбы – МК-40 + 4 и круги – МК-40 + 5. Прямоугольниками выделены области, в которых находятся преимущественно первые (I) и вторые (II) переходные времена. Исключения: серые квадраты обозначают единственное переходное время мембраны МК-40, стрелка указывает на единственное переходное время хронопотенциограммы мембраны МК-40 + 2 при плотности тока, равной 1.25 предельной.

несущих полярные группы противоположных зарядов, остается неясным, на какой именно внутренней межфазной границе начинается опережающее обессоливание. Для объяснения раннего наступления предельного состояния на (какой-

либо) внутренней границе можно предположить как меньшее число переноса противоионов в одноименно заряженном модифицирующем слое, так и меньшее количество противоионов, находящееся в модифицирующем слое, по сравнению с

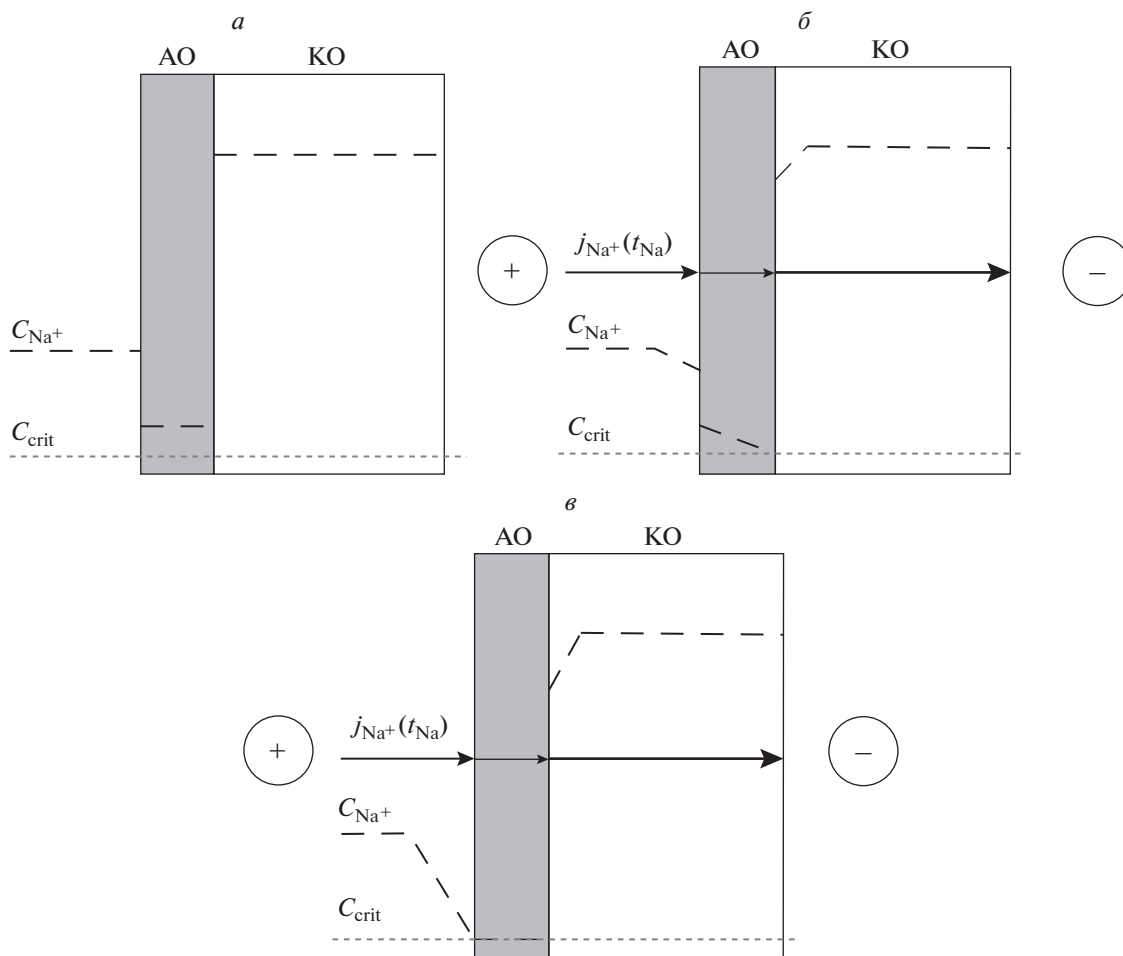


Рис. 5. Предполагаемая упрощенная схема изменения концентрации противоионов в системе с многослойной мембраной, демонстрирующая опережающее обессоливание на биполярной границе, приводящее к возникновению дополнительного переходного времени. C_{crit} обозначает достигаемую критически малую по сравнению с исходной концентрацию противоионов соли. Концентрационные профили изображены без детализации.

диффузионным слоем (рис. 5). Однако проверка этой гипотезы требует проведения дополнительных исследований.

3.3. Квазистационарные участки хронопотенциограмм исходных и модифицированных мембран и осцилляции скачков потенциала

Вскоре после достижения системой переходного состояния прирост скачка потенциала на хронопотенциограммах начинает замедляться, и приблизительно через 60 с после включения тока увеличение скачка потенциала практически прекращается. При более высоких временах после включения тока в случае раствора NaCl скачок потенциала остается приблизительно постоянным, а в случае раствора CaCl₂ в сверхпредельных токовых режимах он снижается.

Различие между хронопотенциограммами, зарегистрированными в различных растворах, можно объяснить как природой электролита, так и различной интенсивностью сопряженных эффектов концентрационной поляризации. В недавней работе [27] показано наличие подобного максимума на хронопотенциограммах катионообменных мембран в растворе CaCl₂, возникающего в результате более слабого доннановского исключения ионов Cl⁻ катионообменной мембраной в присутствии двухзарядного иона и формирования градиента концентрации коионов между обедненным и обогащенным диффузионными слоями. Кроме того, на форму кривых могут влиять электроконвекция, гравитационная конвекция в результате разогрева раствора в обедненном диффузионном слое и генерация ионов H⁺ и OH⁻. Так, в растворе NaCl при всех исследованных плотностях тока начало заметного (больше 0.1 единиц) сдвига pH обессоленного

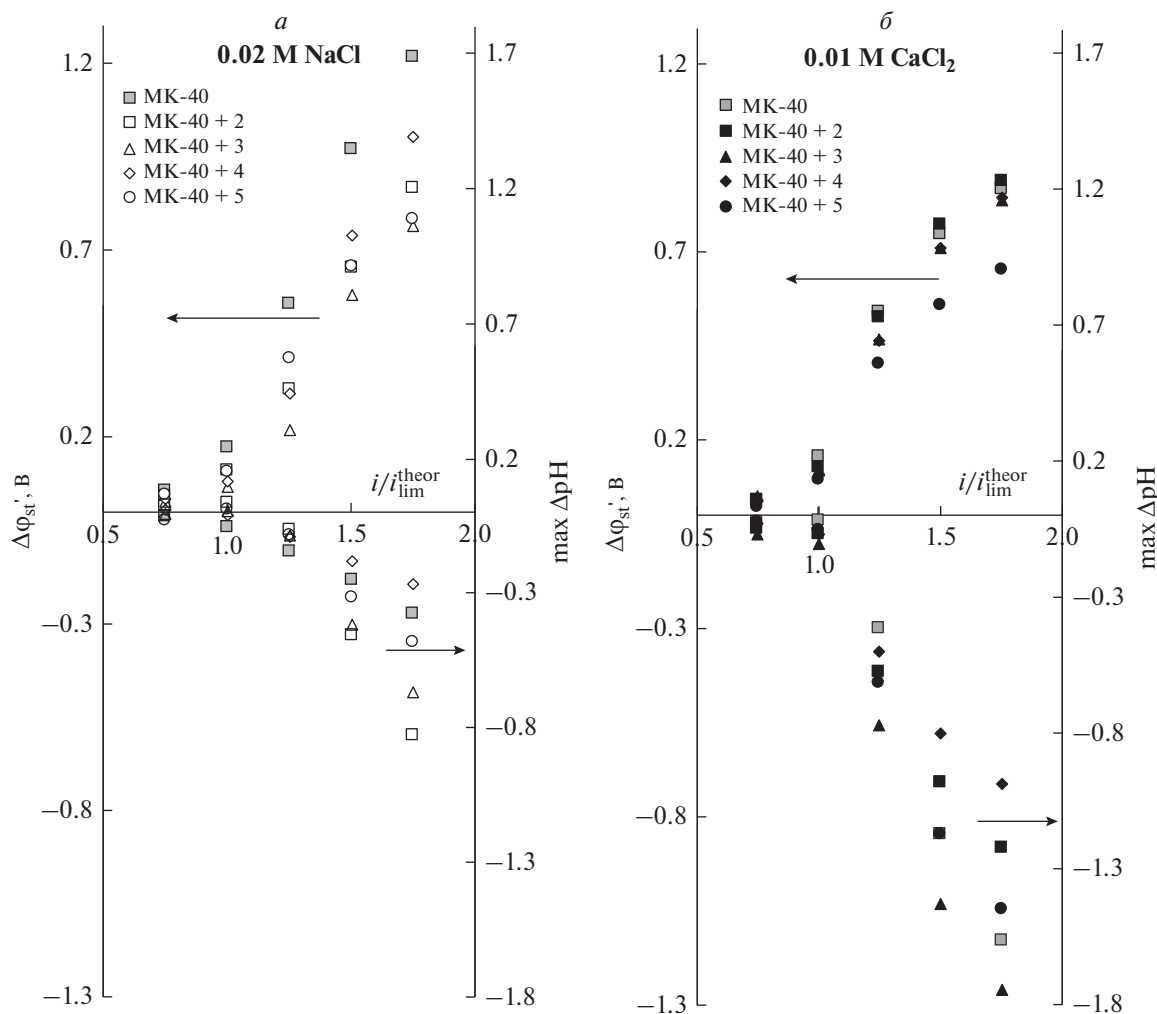


Рис. 6. Зависимости стационарных значений скачка потенциала $\Delta\phi_{st}'$ от плотности тока (приведенные вольтамперные характеристики), полученные из хронопотенциограмм мембран, и разница pH на входе и выходе канала обессоливания, образованного исследуемой катионообменной мембраной и вспомогательной анионообменной мембраной МА-41, в 0.02 М NaCl (а) и в 0.01 М CaCl₂ (б).

раствора в “кислую” область имело место при временах, превышающих значение переходного времени. Причем, величина этого сдвига была относительно невысокой (рис. 7). В то же время, в растворе CaCl₂ сдвиг pH в “кислую” область достигал более существенных значений, и его начало совпадало с началом снижения скачка потенциала на хронопотенциограммах (рис. 6).

Для перехода от величин разности pH к оценке генерации ионов H⁺ и OH⁻ в системах с модифицированными мембранами учтем, что разность pH определяется балансом генерации ионов H⁺ и OH⁻ на катионообменной и на анионообменной мембранах, формирующих канал обессоливания. Поэтому сдвиг pH в “кислую” область означает более интенсивное протекание этой реакции на анионообменной мембране, а в “щелочную” — на катионообменной мембране. Во всех исследуе-

мых системах в сверхпредельных токовых режимах наблюдается подкисление раствора, следовательно, процессы на анионообменной мембране играют определяющую роль, а возможное генерация ионов H⁺ и OH⁻ на исследуемых катионообменных мембранах будет проявляться менее выраженным сдвигом pH обрабатываемого раствора относительно нейтрального значения. Это позволяет заключить, что генерация ионов H⁺ и OH⁻ около катионообменной мембраны в рассматриваемых системах протекала сильнее в случае 0.02 М раствора NaCl и слабее — в случае 0.01 М раствора CaCl₂.

Принимая во внимание наличие в структуре модифицированных мембраны биполярных границ, на которых может протекать генерация дополнительных переносчиков тока, можно было ожидать более интенсивной генерации ионов H⁺ и OH⁻ в таких системах. Однако результаты

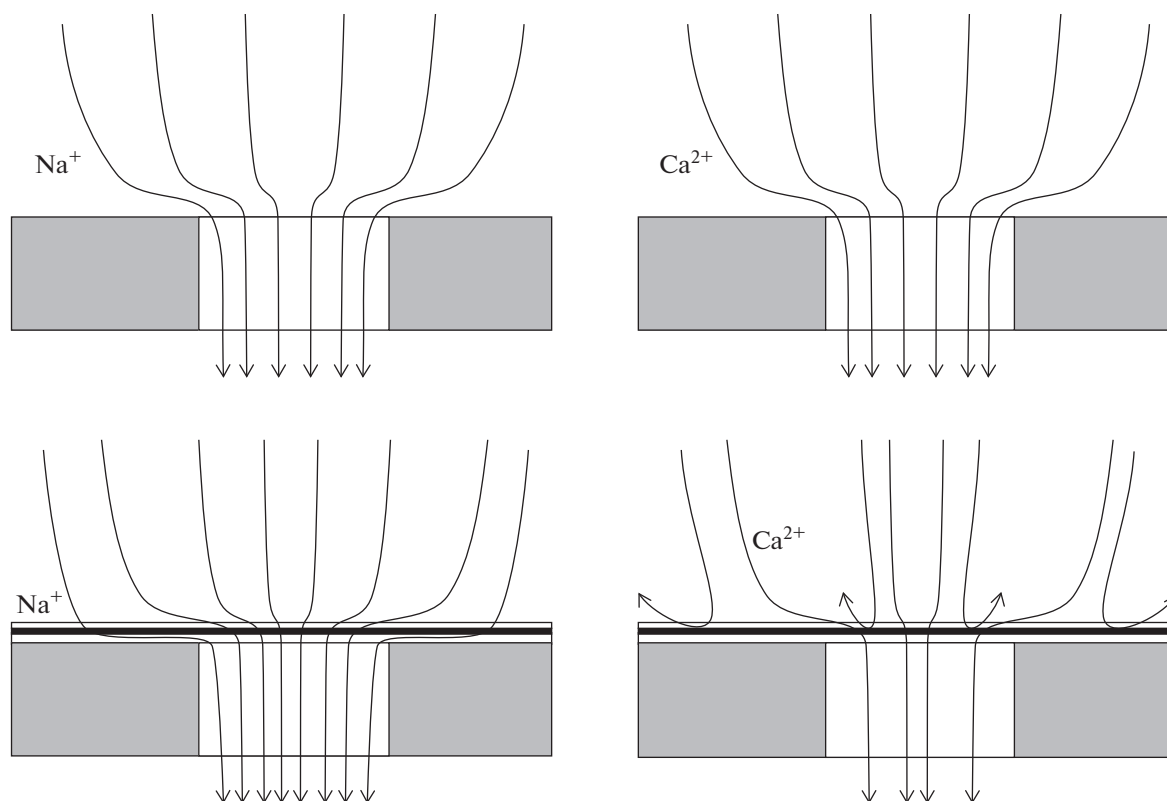


Рис. 7. Схематическое изображение предполагаемого изменения переноса противоионов через гетерогенную катионообменную мембрану после нанесения полимеров, несущих отрицательно заряженные полярные группы (слои обозначены белым) и положительно заряженные полярные группы (слой обозначен черным).

экспериментов показывают, что в реальности генерация этих ионов на модифицированных мембранах снизилась для большинства мембран в растворе NaCl и усилилась в растворе CaCl₂. Можно предположить, что такой результат является результатом влияния двух факторов: уменьшения концентрационной поляризации в результате расширения “ворот” для вхождения в гетерогенную мембрану линий тока вследствие нанесения проводящей пленки модификатора и снижения концентрации ионов Ca²⁺ внутри модифицирующих слоев в результате их доннановского исключения (рис. 7).

Заметим, что послойное модифицирование гетерогенной мембраны полиэлектролитами с чередующимися знаками зарядов полярных групп влияет и на развитие электроконвекции [25] (развивающейся по механизму неравновесной неустойчивой электроконвекции [28]), о которой можно судить по амплитуде и периоду осцилляций скачка потенциала на стационарных участках хронопотенциограмм (рис. 8). В случае раствора NaCl и модифицированной мембраны их период уменьшается, а амплитуда не изменяется (рис. 8б) по сравнению с исходной мембраной (рис. 8а). Этот эффект может быть вызван изме-

нением гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности модифицированных мембран. Замена NaCl на CaCl₂ приводит к заметному росту и амплитуды, и периода осцилляций в случае модифицированной мембраны вследствие формирования более крупных электроконвективных вихрей благодаря вовлечению в движение более гидратированных противоионов кальция [29].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование хронопотенциометрии, совмещенной с параллельным регистрированием pH раствора, проходящего через камеру обессоливания, является весьма информативным методом для изучения мембран с нанесенным на их поверхность гомогенизирующим слоем, который покрыт послойно адсорбированными полиэлектролитами с чередующимися зарядами полярных групп.

Повышение количества нанесенных слоев с двух до пяти не приводит к изменениям формы хронопотенциограмм, что согласуется с известными предположениями о том, что основную роль в изменениях свойств послойно модифицированных мембран играет нанесение первого бислоя.

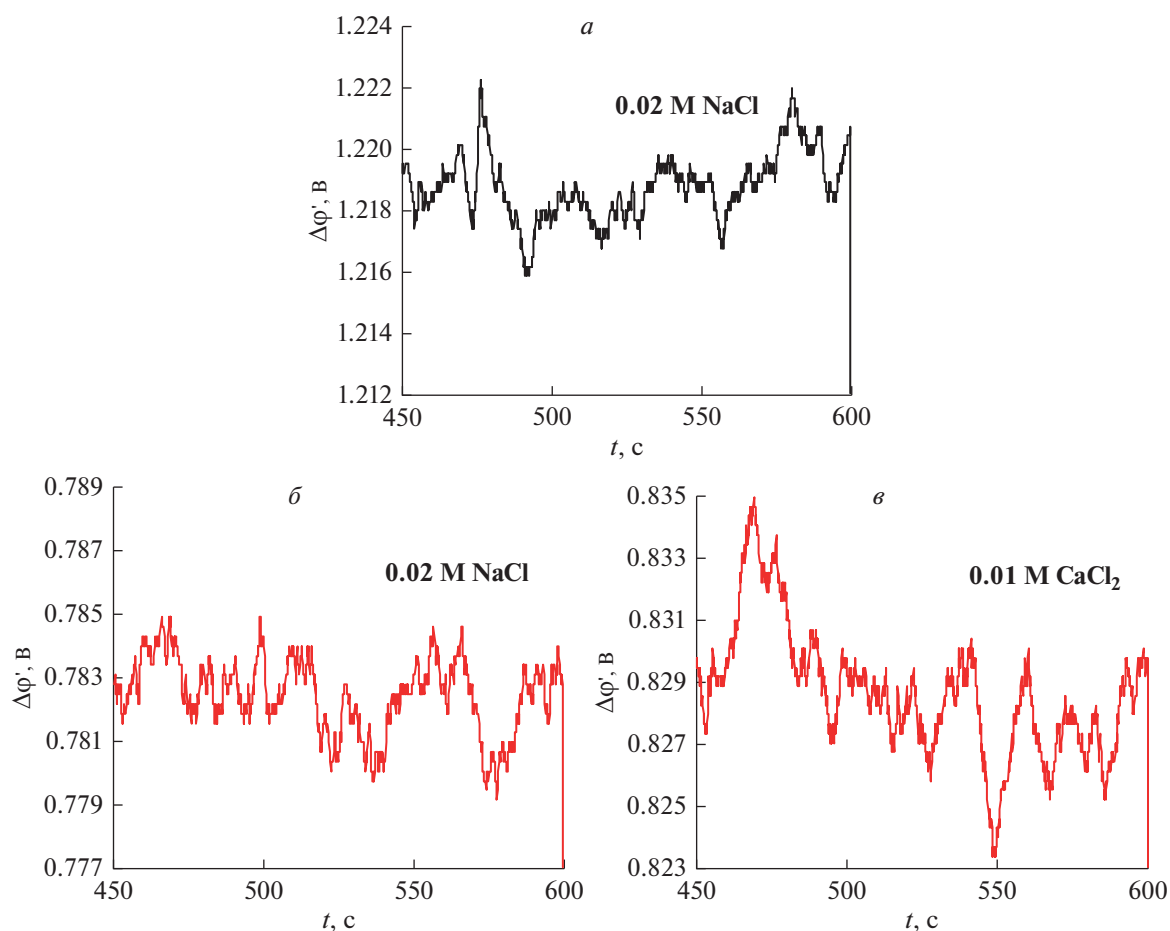


Рис. 8. Осцилляции скачка потенциала на стационарном участке приведенных хронопотенциограмм мембран МК-40 (а) и МК-40 + 4 (б, в), полученные при плотности тока, составляющей $1.75i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ в 0.02 М NaCl (а, б) и в 0.01 М CaCl₂ (в).

Модифицирующие слои практически не влияют на суммарное электрическое сопротивление мембран в условиях протекания электрического тока, но в значительной мере изменяют форму начальных участков хронопотенциограмм. Это изменение выражается в появлении двух явно выраженных переходных времен, в то время как исходная гетерогенная мембрана характеризуется одним явно выраженным переходным временем. Одной из причин появления двух переходных времен может быть известное в научной литературе явление “расширения ворот воронки” для вхождения линий тока в гетерогенную мембрану после нанесения гомогенизирующего слоя. Второй причиной может быть существенное снижение концентрации противоионов сначала на одной из нескольких биполярных границ, сформированных внутри модифицирующих слоев, а затем на границе модифицированной мембрана/обедненный раствор. Однако подтверждение этой гипотезы требует дополнительных исследований.

Нанесение модифицирующих слоев приводит к снижению стационарных значений скачка потенциала в сверхпредельных токовых режимах по сравнению с исходной мембраной. Причем в случае раствора NaCl генерация ионов H⁺ и OH⁻ на границе “модифицированная мембрана/обедненный раствор” оказывается сильнее, чем в случае раствора CaCl₂. Одной из причин наблюдаемого явления может быть усиление электроконвекции, которая сдвигает начало диссоциации воды в область более высоких скачков потенциала. Об усилении электроконвекции свидетельствует увеличение амплитуды осцилляций скачка потенциала на стационарных участках хронопотенциограмм модифицированных мембран.

Таким образом, модифицирование мембран путем нанесения на их поверхность гомогенизирующего слоя и дальнейшей послойной адсорбции полиэлектролитов с чередующимися зарядами полярных групп вызывает множество индуцированных протеканием электрического тока явлений, развитие которых отличается от наблю-

даемых на мембране-подложке. Этот факт следует учитывать при разработке мембран, селективных к однозарядным ионам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-01038_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stair J.L., Harris J.J., Bruening M.L.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 2641.
2. *Rijnaarts T., Reurink D.M., Radmanesh F., de Vos W.M., Nijmeijer K.* // J. Memb. Sci. 2019. V. 570–571. P. 513.
3. *Abdu S., Martí-Calatayud M.C., Wong J.E., García-Gabaldón M., Wessling M.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 1843.
4. *Huang Y., Sun J., Wu D., Feng X.* // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 207. P. 142.
5. *Ouyang L., Malaisamy R., Bruening M.L.* // J. Memb. Sci. 2008. V. 310. P. 76.
6. *Cheng C., Yaroshchuk A., Bruening M.L.* // Langmuir. 2013. V. 29. P. 1885.
7. *Guzmán E., Rubio R.G., Ortega F.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 282. Article 102197.
8. *Mulyati S., Takagi R., Fujii A., Ohmukai Y., Matsuyama H.* // J. Memb. Sci. 2013. V. 431. P. 113.
9. *Zhao Y., Zhu J., Ding J., van der Bruggen B., Shen J., Gao C.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 548. P. 81.
10. *White N., Misovich M., Yaroshchuk A., Bruening M.L.* // ACS Appl. Mater. Interfaces 2015. V. 7. P. 6620.
11. *Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 15. Article 5517.
12. *Femmer R., Mani A., Wessling M.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 11583.
13. *Тупорова В.Д., Сарпулова В.В., Кириченко Е.В., Кириченко К.А.* // Мембраны и Мембранные Технологии. 2020. Т. 10. № 6. С. 380.
14. *Tsygurina K., Rybalkina O., Sabbatovskiy K., Kirichenko E., Sobolev V., Kirichenko K.* // Membranes (Basel). 2021. V. 11. № 2. Article 145.
15. *Newman J., Thomas-Alyea K.E.* 2004 Electrochemical Systems. Hoboken: Wiley, 2004. 672 p.
16. *Santana Barros K., Martí-Calatayud M.C., Scarazzato T., Moura Bernardes A., Romano Espinosa D.C., Pérez-Herranz V.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2021. V. 293. P. 102439.
17. *Sand H. III.* // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and J. Science. 1901. V. 1. № 1. P. 45.
18. *Butylskii D.Y., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Apel P.Y., Polezhaeva O.A.* // Electrochim. Acta. 2018. V. 273. P. 289.
19. *Choi J., Moon S.* // J. Membrane Sci. 2001. V. 191. № 1–2. P. 225.
20. *Davidson S.M., Wessling M., Mani A.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 22505.
21. *Pismenskaia N., Sistas P., Huguet P., Nikonenko V., Pourcelly G.* // J. Membrane Sci. 2004. V. 228. P. 65.
22. *Belova E.I., Lopatkova G.Yu., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Larchet C., Pourcelly G.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 27. P. 13458.
23. *Krol J., Wessling M., Strathmann H.* // J. Membrane Sci. 1999. V. 162. № 1–2. P. 155.
24. *Vobecká L., Svoboda M., Beneš J., Belloň T., Slouka Z.* // J. Membrane Sci. 2018. V. 559. P. 127.
25. *Гиль В.В., Андреева М.А., Письменская Н.Д., Нико-ненко В.В., Ларше К., Даммак Л.* // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6, № 2. С. 181.
26. *Кононенко Н.А., Долгополов С.В., Лоза Н.В., Шельдешов Н.В.* // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 1. С. 23.
27. *Titorova V.D., Mareev S.A., Gorobchenko A.D., Gil V.V., Nikonenko V.V., Sabbatovskii K.G., Pismenskaya N.D.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 624. P. 119036.
28. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 2 pt. A. P. 2238.
29. *Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H.* // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 238. № 1. P. 188.

Chronopotentiograms of MK-40 Cation Exchange Membrane Layer-by-Layer Modified with Polyallylamine and Sodium Polystyrene Sulfonate

K. A. Tsygurina¹ *, E. V. Kirichenko² **, and K. A. Kirichenko¹ ***

¹Kuban State University, 149 Stavropolskaya st., Krasnodar, Russia

²Trubilin Kuban State Agrarian University, 13 Kalinina st., Krasnodar, Russia

*e-mail: kseniya_alx@mail.ru

**e-mail: lbcs@yandex.ru

***e-mail: ksenia8kirichenko@gmail.com

Layer-by-layer adsorption of polyelectrolytes with alternating charges of polar groups makes it possible to create functional coatings to increase the monovalent selectivity of ion exchange membranes. In this work the chronopotentiograms of MK-40 heterogeneous ion exchange membrane layer-by-layer coated with polyallylamine and with sodium polystyrene sulfonate are studied. It is shown that chronopotentiometry allows detecting a more pronounced second transition time, a decrease in the stationary potential drop and an increase

in the amplitude of the oscillations of potential drop in the stationary sections of the chronopotentiograms of modified membranes, indicating the differences in the counterions transport between the supporting and the modified membranes that can be attributed to “expansion of the funnel” for the entry of electric current lines into the heterogeneous membrane after the application of the homogenizing layer and to enhancement of the development of electroconvection. An increase in the number of modifying layers from two to five does not lead to significant changes in the form of chronopotentiograms.

Keywords: electrodialysis, ion exchange membrane, chronopotentiogram, layer-by-layer sorption, transition time