

## ПРЕДЕЛЬНЫЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ С КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИАМИДОИМИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ

© 2000 г. О. В. Дьяконова, В. В. Котов, В. С. Воищев, О. В. Бобрешова\*, И. В. Аристов\*

*Воронежский государственный аграрный университет*

*\*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 21.01.99 г.

С использованием вращающегося мембранного диска (ВМД) изучены вольт-амперные характеристики в электромембранных системах (ЭМС) с карбоксилсодержащими полиамидоимидными (ПАИ) мембранами в 0,01 М растворах хлоридов натрия и водорода. Показано увеличение предельной плотности тока с понижением обменной емкости и повышением температуры получения и степени имидизации мембран, обусловленное изменением их структуры. Разница в структуре мембран с различной обменной емкостью доказана методом эталонной порометрии. Выявлены особенности предельного состояния в растворах HCl, заключающиеся в том, что начало генерации ионов водорода и гидроксила в приповерхностном слое происходят задолго до его концентрационного истощения.

Величина предельной плотности тока является одной из важнейших характеристик процесса электролиза с ионообменными мембранами. Известно [1], что, когда концентрация ионов в примембранном слое стремится к нулю, для 1 : 1 зарядного электролита значение предельной плотности тока  $i_{пр}$  может быть выражено уравнением

$$i_{пр} = \frac{DFc_0}{\delta(i-t)}, \quad (1)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея,  $D$  – коэффициент диффузии электролита в растворе,  $c_0$  – концентрация электролита в массе раствора,  $\delta$  – толщина диффузионного слоя,  $i$  и  $t$  – соответственно числа переноса противоионов в мембране и растворе. Параметры раствора либо являются табличными ( $D$ ,  $t$ ), либо могут быть заданы при эксперименте ( $c_0$ ). При этом в случае идентичности гидродинамических условий ( $\delta = \text{const}$ ) величину  $i_{пр}$  определяет параметр  $i$ . Число переноса противоионов в мембране является функцией различных факторов – состава мембраны, ее структуры, а также продуктов взаимодействия исходной мембраны с органическими и неорганическими компонентами подвергающихся электролизу растворов [2–4]. Влияние этих факторов на параметр  $i$  может существенно изменять значение предельной плотности тока. Поэтому всестороннее предварительное изучение связи состава и структуры мембран с их электрохимическими характеристиками представляет собой актуальную задачу.

Особое значение приобретает исследование электрохимических свойств, в частности предельной плотности тока, в случае новых, ранее не изученных мембран.

Нами исследованы закономерности формирования предельного состояния в системе с новым видом гомогенных карбоксилсодержащих мембран с ароматической матрицей на основе гетероцепного полимера, содержащего амидные и имидные связи.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор полиамидокислоты (ПАК) – сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксилом – в диметилформиде с концентрацией 14% подвергался термической обработке сначала при температуре 353 К в течение часа, а затем при заданной конечной температуре (в интервале 383–423 К) в течение 30 мин. В результате температурной обработки проходила реакция конденсации с образованием имидных связей и частичной сшивкой полимерных цепей [5]. После охлаждения и отмывки водой от остатков растворителя образовывались тонкие (20–60 мкм) пленки, имеющие свойства слабокислотных ионообменных мембран [6]. Обменная емкость полученных образцов определялась методами прямого и обратного алкалометрического титрования [6]. По отношению разности исходной обменной емкости, рассчитанной из состава элементарного звена сополимера, и обменной емкости полученных мембран к исходной определялась степень имидизации. Далее

## Характеристики ПАИ мембран

Номер	Температура получения, К	Обменная емкость, ммоль/г	Степень имидизации, %	Предельная плотность тока мА/см <sup>2</sup>	Селективность, <i>P</i>	Числа переноса, <i>i</i>
1	383	4.34	9.2	4.97	0.94	0.96
2	393	4.20	12.1	5.85	0.80	0.88
3	401	3.87	19.0	6.32	0.74	0.84
4	403	3.74	21.7	—	—	—
5	408	3.31	30.7	6.60	0.71	0.82
6	423	3.17	33.5	7.15	0.65	0.79

мембраны в водородной форме, образующиеся на стадии синтеза, выдерживались в растворе 0.01 М HCl. Другие образцы переводились в натриевую форму действием раствора 0.01 М NaOH, после чего приводились в равновесие с 0.01 М NaCl при многократной его смене.

Для получения вольт-амперных характеристик исследуемых систем использован метод вращающегося мембранного диска (ВМД). Аппаратура и методика измерений на установке с ВМД подробно описаны в [7, 8]. Достоинством ВМД являются постоянные толщины диффузионных слоев в изучаемых системах, что приводит к равнодоступности поверхности мембран в диффузионном отношении. Измерялось сопротивление  $\Delta R$  электромембранных систем (ЭМС) переменному току (амплитуда 0.01 мА/см<sup>2</sup>, частота 60 Гц) при линейной развертке постоянного тока.

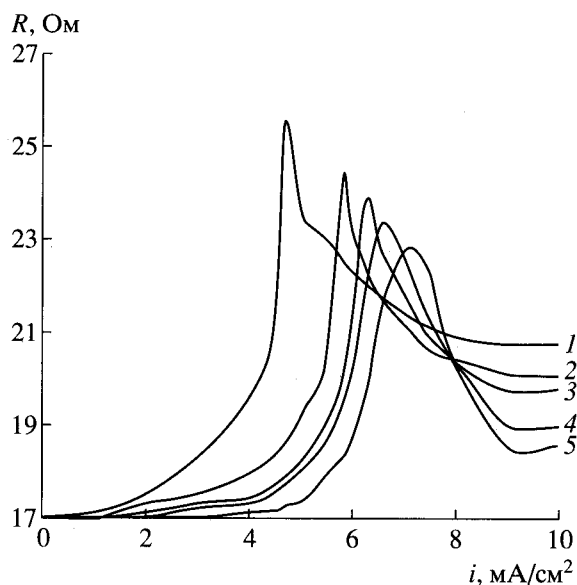


Рис. 1. Дифференциальные вольт-амперные характеристики ПАИ-мембран в 0.01 М NaCl. Мембраны со степенью имидизации, %: 1 — 9.2; 2 — 12.1; 3 — 21.7; 4 — 30.7; 5 — 33.5. Обменная емкость, ммоль/г: 1 — 4.34; 2 — 4.20; 3 — 3.74; 4 — 3.31; 5 — 3.17.

Предельная плотность тока для идеально селективной мембраны рассчитывалась по формуле [9]:

$$i_{np}^* = \frac{0.62zFD^{2/3}v^{-1/6}c_0\sqrt{\omega}}{t-t}, \quad (2)$$

где  $D$  — коэффициент взаимодиффузии катионов и анионов в диффузионном слое,  $v$  — кинематическая вязкость,  $\omega$  — скорость вращения мембранного диска (мин). Величины селективности мембран  $P$  [1] вычислялись как отношения рассчитанной предельной плотности тока  $i_{np}^*$  к опытным  $i_{np}$ , а значения чисел переноса по уравнению

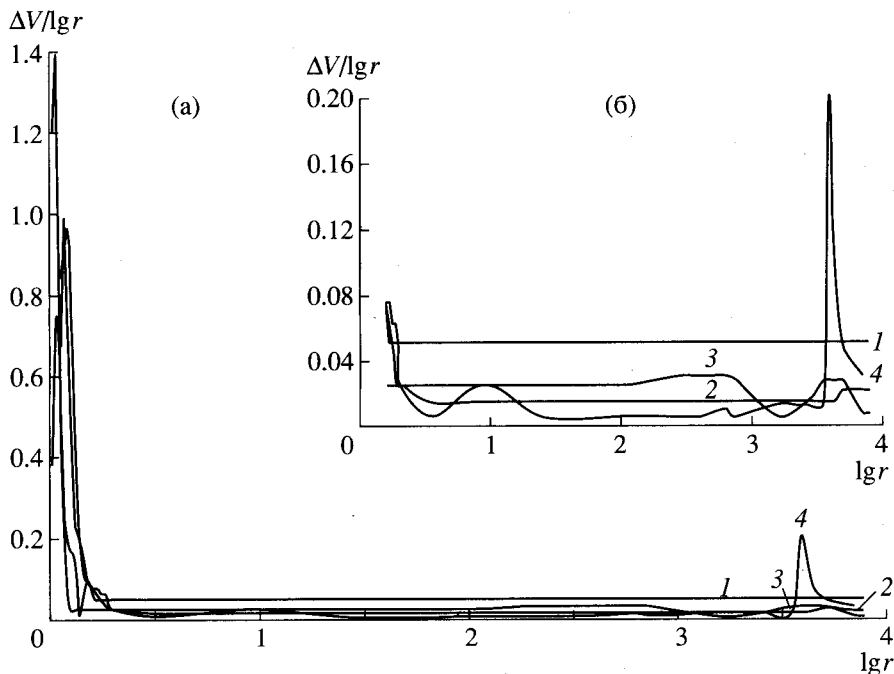
$$i = P(1-t) + t. \quad (3)$$

Структурные особенности полученных мембран исследовались методом эталонной порометрии [10]. Использовались металлокерамические эталоны с радиусом пор в различных интервалах. В качестве измерительной жидкости использовалась вода. Метод позволял определить распределение пор в мембранах в области радиусов от 1 до 10<sup>4</sup> нм.<sup>1</sup>

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены поляризационные зависимости в ЭМС-системах, соответствующие ряду исследуемых мембран. Предельные плотности тока, определяемые по максимумам на дифференциальных вольт-амперных характеристиках, закономерно повышаются с понижением обменной емкости мембран, а следовательно, с увеличением температуры получения и степени их имидизации (таблица). Это может быть связано не только со снижением обменной емкости, способствующим необменной сорбции электролита, но и с изменениями в структуре исследуемых мембран. Современные представления о структуре ионообменных мембран подразумевают наличие

<sup>1</sup> Авторы выражают благодарность Н.П. Березиной и Н.А. Кононенко за проведение экспериментальных исследований порометрии мембран.



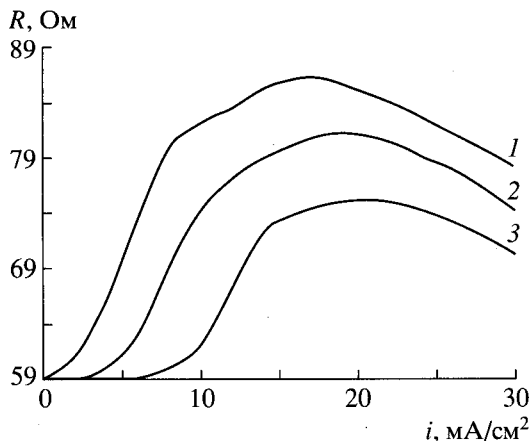
**Рис. 2.** а – дифференциальные кривые распределения пор ПАИ-мембран по радиусам. Мембраны со степенью имидизации, %: 1 – 9.2; 2 – 12.1; 3 – 19.0; 4 – 33.5. Обменная емкость, ммоль/г: 1 – 4.34; 2 – 4.20; 3 – 3.87; 4 – 3.17. б – дифференциальные кривые распределения пор ПАИ мембран в области  $lgr = 0.2-4$ .

в них гелевых участков с высокой объемной концентрацией фиксированных ионов и межгелевых промежутков с низким их содержанием, проводящие свойства которых идентичны свойствам свободного раствора [11]. Повышение температуры синтеза мембран способствует дефектообразованию с возникновением межгелевых участков, вследствие чего растет доля их проводимости. Наличие же в этих участках коионов определяет уменьшение селективности и чисел переноса противоионов и как следствие, в соответствии с уравнением (1), повышение предельной плотности тока (таблица).

Для подтверждения причин изменения электрохимических характеристик ПАИ-мембран изучены их структурные особенности. Дифференциальные кривые распределения пор мембран по радиусам показаны на рис. 2. Взаимное расположение кривых указывает на снижение общего влагосодержания, а следовательно, объема пор с повышением температуры синтеза. Для всех образцов наблюдается значительное количество пор радиусом порядка 1 нм, характеризующих гелевые участки мембран [12]. Для мембран, полученных при 383–403 К (кривые 1–3), в области  $lgr = 0.5-2.0$  ( $r = 3-100$  нм) наблюдаются горизонтальные участки, указывающие на равномерно изменяющуюся полидисперсность пор ПАИ-мембран. При этом с повышением температуры синтеза мембран доля пор этого интервала постепен-

но снижается, что указывает на усиливающееся протекание процесса сшивки полимерных цепей, достигающего максимальной интенсивности при температуре 423 К (кривая 4).

Выше предела радиуса пор  $10^3$  нм расположена область макропор [13]. Для ПАИ-мембран, полученных при 393 К (кривая 1), характер зависимости идентичен ее ходу в области менее крупных пор, что указывает, по-видимому, не на



**Рис. 3.** Дифференциальные вольт-амперные характеристики ПАИ-мембран в 0.01 М НСl. Мембраны со степенью имидизации, %: 1 – 9.2; 2 – 12.1; 3 – 30.7. Обменная емкость, ммоль/г: 1 – 4.34; 2 – 4.20; 3 – 3.31.

дефектность структуры, а на неравномерную и малую сшивку полимерных цепей. Однако с повышением температуры синтеза (кривые 2 и 3) имеет место некоторое увеличение доли макропор, что может быть связано с небольшими дефектами в структуре мембран. При этом для мембраны, полученной при 403 К (кривая 3), наблюдается заметный максимум при  $\lg r = 3.5$  ( $r = 3 \times 10^{-3}$  нм). Значительные отличия наблюдаются у мембран, полученных при 423 К (кривая 4), имеющих два максимума в области средних и крупных пор  $\lg r = 2.5$  и 3.6 (соответственно  $r = 3 \times 10^2$  и  $4 \times 10^{-3}$  нм), что свидетельствует о значительном дефектообразовании, проявляющемся вблизи температуры кипения растворителя – диметилформамида (426 К). Таким образом, выявленные особенности структуры ПАИ-мембран подтверждают причины изменения их электрохимических свойств.

Особенности поляризационных характеристик ПАИ-мембран в растворе соляной кислоты показаны на рис. 3. Относительное расположение кривых соответствует в основном данным, полученным в растворах хлорида натрия. Однако максимумы на кривых соответствуют плотности тока, гораздо более низкой по сравнению с рассчитанной для идеально селективной мембраны по уравнению (2) (27.7 мА/см<sup>2</sup>). Причиной этого могут служить особенности формирования предельного состояния на границе катионообменная мембрана/раствор при электродиализе кислот [14], заключающиеся в начале генерации водородных и гидроксильных ионов в приповерхностном слое задолго до его концентрационного истощения. Исследование кислотно-основных свойств мембран методом спинового рН-зонда, проведенное ранее [15], показало, что функциональные поверхностные карбоксильные группы имеют низкую степень ионизации (рК 6.4). Вследствие этого сопротивление примембранного слоя является очень высоким, гораздо большим, чем для сильнокислотных мембран. Это способствует формированию пространственного заряда и увеличению скорости диссоциации воды. Интересно, что в растворах хлорида натрия для исследуемых мембран и для слабокислотных мембран МК-42 [14] подобных явлений не наблюдается, что связано с относительно более низким сопротивлением приповерхностного слоя у мембран в солевой

форме из-за высокой степени ионизации функциональных групп.

Таким образом, полученные результаты позволяют выявить связь между особенностями формирования предельной концентрационной поляризации в ЭМС с карбоксилсодержащими ПАИ-мембранами и структурой мембран, формирующейся в процессе термической обработки раствора ПАК. Наиболее перспективными по электрохимическим характеристикам ( $i_{пр}$ ,  $t$ ), представляются мембраны с относительно низкой степенью имидизации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Деминерализация методом электродиализа / Под ред. Уилсона Д. М.: Госатомиздат, 1963. 351 с.
2. Варенцов В.К., Певницкая М.В. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. науки. 1971. Вып. 4. С. 124.
3. Березина Н.П., Кононенко Н.А. // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 1396.
4. Котов В.В. Дис. ... д-ра хим. наук. Воронеж: Воронеж. с.-х. ин-т. 1989. 421 с.
5. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. С. 585–717.
6. Дьяконова О.В., Котов В.В., Селеменев В.Ф., Воищев В.С. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1275.
7. Балавадзе Э.М., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И. // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 1035.
8. Bobreshova O.V., Kulintsov P.I., Balavadze E.M. // J. Membr. Sci. 1995. V. 101. P. 1.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. // Электрохимия. М.: Высш. шк., 1987. 295 с.
10. Кононенко Н.А., Березина Н.П., Вольфкович Ю.М., Школьников Е.И., Блинов И.А. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 2199.
11. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. Новосибирск. 1972. 200 с.
12. Березина Н.П., Кононенко Н.А. Структурная организация ионообменных мембран. Краснодар: Изд-во КГУ, 1996. 49 с.
13. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984. 555 с.
14. Гребень В.П., Лацков В.Л., Коварский Н.Я., Родзик И.Г. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 175.
15. Ковалева Е.Г., Молочников Л.С., Липунов И.Н., Котов В.В., Дьяконова О.В. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж. 1998. Вып. 23. С. 81.