

УДК 541.13:544.726

UDC 541.13:544.726

02.00.00 Химические науки

Chemistry

**ВЛИЯНИЕ ГИДРОКСИДОВ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ НА ДИССОЦИАЦИЮ ВОДЫ В
БИПОЛЯРНОЙ МЕМБРАНЕ****INFLUENCE OF HEAVY METALS
HYDROXIDES ON WATER DISSOCIATION IN
BIPOLAR MEMBRANE**

Шельдешов Николай Викторович
д.х.н., доцент
РИНЦ SPIN-код: 2912-6483

Sheldeshov Nikolay Viktorovich
Dr.Sci.Chem., associate professor
RSCI SPIN-code: 2912-6483

Заболоцкий Виктор Иванович
д.х.н., профессор

Zabolotskii Victor Ivanovich
Dr.Sci.Chem., professor

Алпатова Наталья Владимировна
магистрант

Alpatova Natalia Vladimirovna
postgraduate student

*Кубанский государственный университет, Крас-
нодар, Россия 350040 г. Краснодар, ул. Ставро-
польская, 149 sheld_nv@mail.ru*

*Kuban State University, Krasnodar, Russia
350040 Krasnodar, Stavropolskaya Str., 149
sheld_nv@mail.ru*

В статье приводятся результаты исследования би-полярной мембраны – аналога МБ-2, модифицированной гидроксидами хрома (III), железа (III), никеля (II), введенными за счет протекания химической реакции, методом частотного спектра электрохимического импеданса, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии в сочетании с рентгеноспектральным анализом. Установлено, что при последовательной обработке катионообменника, входящего в состав катионообменной мембраны, раствором соли металла и раствором щелочи комплексные соединения этих металлов с ионогенными группами ионообменника не образуются. Обнаружено, что в этих условиях присутствие тяжелых металлов в фазе катионообменника подтверждается рентгеноспектральным анализом, однако в диапазоне размеров 1000 нм – 20 нм кристаллы гидроксидов тяжелых металлов не обнаруживаются. Образующиеся соединения тяжелых металлов термически неустойчивы, их каталитическая активность в реакции диссоциации молекул воды снижается с увеличением температуры при термообработке. Введение малорастворимых гидроксидов *d*-металлов (хрома (III), железа (III), никеля(II)) химическим методом позволяет значительно улучшить электрохимические характеристики биполярной мембраны. Наиболее эффективными катализаторами диссоциации воды являются гидроксиды хрома (III) и железа (III) и, как следствие, мембраны с этим гидроксидами обладают более низким значением перенапряжения по сравнению с исходной мембраной при одной и той же плотности тока

The results of study of bipolar membrane – analogue of MB-2, modified with chemically introduced chromium (III), iron (III) and nickel (II) hydroxides by the method of frequency spectrum of electrochemical impedance, by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy in combination with X-ray spectrum analysis are presented. It is shown, that sequential treatment of cation-exchanger, contained in cation-exchange membrane, with metal salt solution and alkali solution does not result in formation of complex compounds of these metals with ionic groups of ion exchanger. It was found that in these conditions the presence of heavy metals in the phase of cation-exchanger confirmed by X-ray analysis, however, crystals of hydroxides of heavy metals are not detected in the size range of 1000 nm to 20 nm. These heavy metal compounds are thermally unstable and their catalytic activity in the reaction of dissociation of water molecules decreases with increasing temperature during heat treatment. The introduction of low-soluble hydroxides of *d*-metals (chromium (III), iron (III), nickel(II)) by chemical method can significantly improve the electrochemical characteristics of a bipolar membrane. The most effective catalysts in water dissociation reaction are the hydroxides of chromium (III) and iron (III) and, as a consequence, membranes with these hydroxides have a lower value of overpotential compared with original membrane at the same current density

Ключевые слова: БИПОЛЯРНАЯ МЕМБРАНА, ГИДРОКСИД ТЯЖЕЛОГО МЕТАЛЛА, ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИМПЕДАНС, ВОЛЬТАМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Keywords: BIPOLAR MEMBRANE, HEAVY METAL HYDROXIDE, WATER DISSOCIATION, ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE, CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTIC

Введение

Особенностью биполярной ионообменной мембраны является способность генерировать ионы водорода и ионы гидроксила, которые образуются в мембране при диссоциации молекул воды при пропускании через неё электрического тока. На этом свойстве мембраны основаны многочисленные применения этих мембран, основными из которых являются получение органических кислот, деионизованной воды, коррекция рН водных растворов, удаление углекислого газа из воздуха.

Скорость диссоциации молекулы воды в области пространственного заряда определяется константой скорости диссоциации воды, при этом чем она больше, тем меньше напряжение на БПМ. От величины рабочего напряжения на мембране зависит возможность применения БПМ в технологическом процессе. Известно, что снизить напряжение на мембране позволяют органические и неорганические соединения, введённые в её биполярную область, которые являются катализаторами реакции диссоциации молекул воды. В настоящее время наиболее дешёвыми и доступными добавками являются гидроксиды металлов.

Впервые введение малорастворимых гидроксидов d-металлов в БПМ для снижения напряжения на ней было предложено в работе [1]. В дальнейшем изучение влияния малорастворимых гидроксидов на монополярные и на биполярные мембраны было исследовано многими авторами как иностранными, так и российскими [1-8]. Так влияние на скорость диссоциации молекул воды гидроксидов различных металлов, образующихся в процессе электролиза природной, в частности морской воды на поверхности мембраны в виде осадка, исследовано в [2, 3] и показано, что такие гидроксиды как $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_2$, $Al(OH)_3$ вызывают ускорение реакции диссоциации воды. В работах [6, 7] было изучено влияние малорастворимых гидроксидов на катионообменную мембрану МК-40 и влияние соединений d-металлов в системе раствор – анионообменная

мембрана МА-40 на реакцию диссоциации молекулы воды. В этих же работах был предложен каталитический механизм, который приводит к увеличению скорости диссоциации молекулы воды. В работе [8] исследовано влияние гидроксидов переходных металлов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , введенных в мембрану электрохимическим методом, на скорость диссоциации молекулы воды в ассиметричной биполярной мембране. Однако до настоящего времени остается не ясным, образуется ли в биполярной мембране гидроксид тяжелого металла, или его комплексное соединение с ионогенными группами мембраны.

Поэтому целью данной работы являлось исследование типа соединения, которое образуется при введении тяжелого металла в биполярную мембрану и его устойчивость в процессе получения биполярной мембраны методом горячего прессования.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись аналоги биполярной мембраны МБ-2, полученные горячим прессованием катионообменных Ralex СМН и анионообменных Ralex АМН мембран, с предварительным модифицированием катионообменной мембраны соединениями переходных металлов Fe^{+3} , Cr^{3+} , Ni^{2+} . На первой стадии модифицирования катионообменная мембрана обрабатывалась раствором соли металла, отмывалась в дистиллированной воде от остатков раствора соли и высушивалась при комнатной температуре. На второй стадии полученная мембрана обрабатывалась раствором гидроксида натрия, отмывалась от остатков щелочи дистиллированной водой и высушивалась при комнатной температуре. После модифицирования мембраны приобретают характерный цвет (рисунок 1). Аналогичным образом был модифицирован катионит КУ-2, являющийся аналогом катионита, из которого изготовлена мембрана RALEX СМН.

Для измерения частотного спектра электрохимического импеданса образцов использовался виртуальный измеритель-анализатор импеданса, сопряженный с компьютером. Измерения действительной и мнимой части импеданса проводились в диапазоне частот переменного тока 1 Гц – 1 МГц на фиксированных частотах, распределенных равномерно в логарифмическом масштабе. Амплитуда измерительного переменного тока на электрохимической ячейке составляла 200 мВ, а на исследуемой мембране — 50 мВ. Относительная погрешность измерения модуля импеданса составляла не более 3%. Частотные спектры импеданса биполярной мембраны измерялись при температуре 25°C в проточной электрохимической ячейке с концентрацией соляной кислоты и гидроксида натрия 0,5 моль/л. Растворы располагались таким образом, чтобы со стороны катионообменной мембраны в биполярной мембране находился раствор кислоты, а со стороны анионообменной мембраны — щёлочь.

Частотный спектр импеданса мембраны позволяет выделить из общего сопротивления мембраны дифференциальное сопротивление биполярной области и дифференциальное сопротивление монополярных областей [9]. Для этого экстраполяцией каждого частотного спектра импеданса на «нулевую» и «бесконечную» частоту находили сопротивление монополярных областей R_∞ и биполярной области $R_G = R_0 - R_\infty$ (рисунок 2).

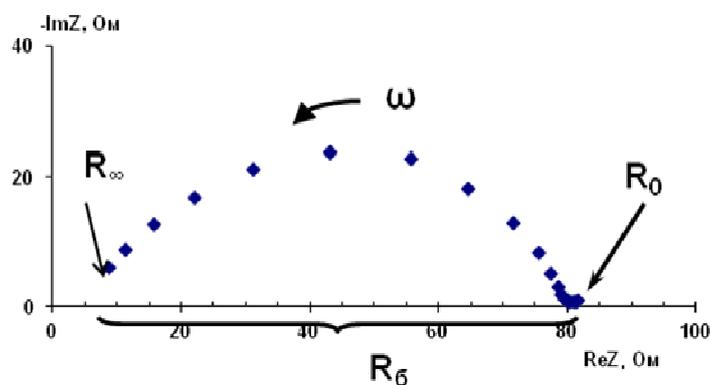


Рисунок 2 – Типичный спектр электрохимического импеданса биполярной мембраны

Далее по зависимости дифференциальных сопротивлений биполярной области, монополярных областей и всей мембраны от плотности тока по формуле

$$U_{\sigma} = \int_0^{I^*} R_{\sigma} dI$$

рассчитывали парциальные вольт-амперные характеристики биполярной области, монополярных областей и всей мембраны.

Результаты и их обсуждение

Исследование методом ИК-спектроскопии поглощения катионита КУ-2 в Na^+ , Fe^{3+} , Cr^{3+} и Ni^{2+} -формах показывает, что при взаимодействии SO_3^- иона с катионом тяжелого металла наблюдается смещение полосы асимметричных ($1250\text{--}1125\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний, связанное с поляризацией аниона сульфогруппы катионом (рисунок 3). Однако при последующей обработке катионита в Fe^{3+} , Cr^{3+} и Ni^{2+} -формах раствором щёлочи сдвиг исчезает и полосы возвращаются в исходное положение. Аналогичные. Это свидетельствует, что в объёме ионообменника комплексные соединения не образуются, а предположительно образуются гидроксиды соответствующих металлов.

Анализ SEM-изображений поверхности модифицированной катионообменной мембраны и катионообменной смолы (рисунки 7–8) показывает наличие на их поверхности частиц разного размера и формы. Можно предположить, что это и есть частицы гидроксидов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} . Однако на SEM-фотографиях сколов модифицированной катионообменной смолы КУ-2 отдельных частиц не наблюдается (рисунок 9). Однако рельеф сильно изменяется.

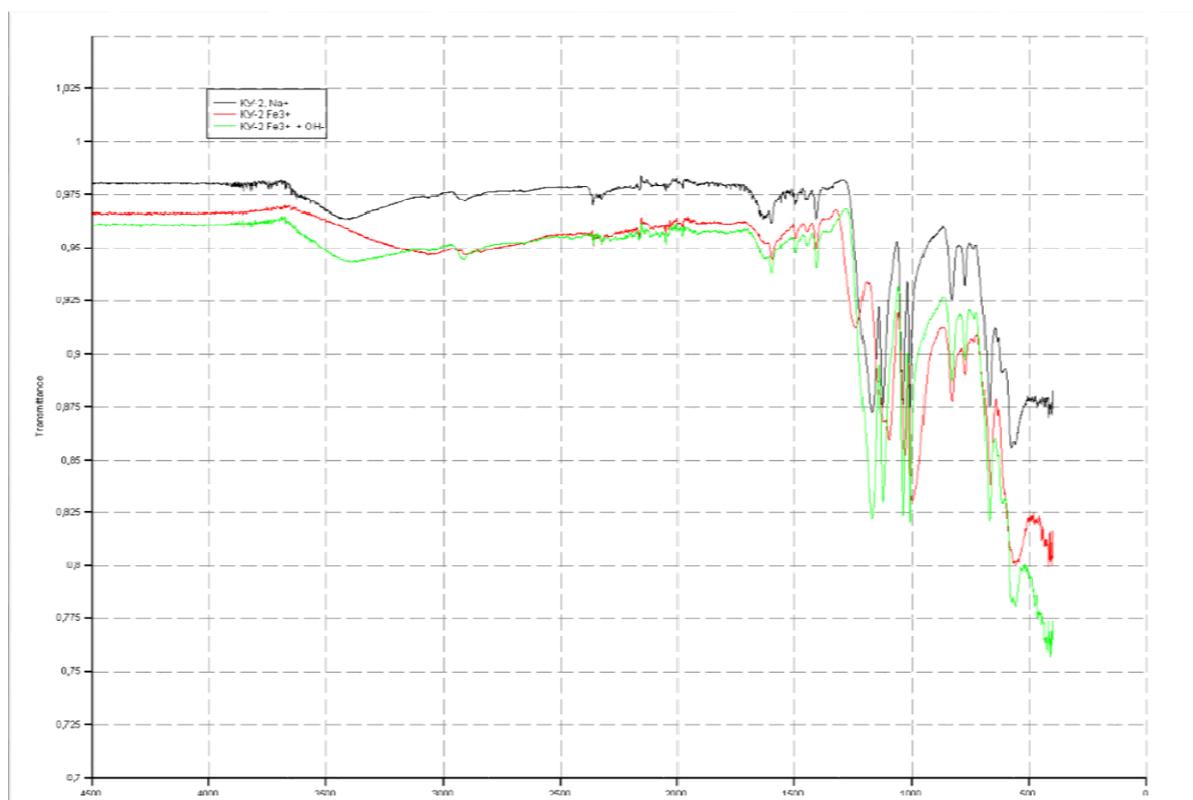
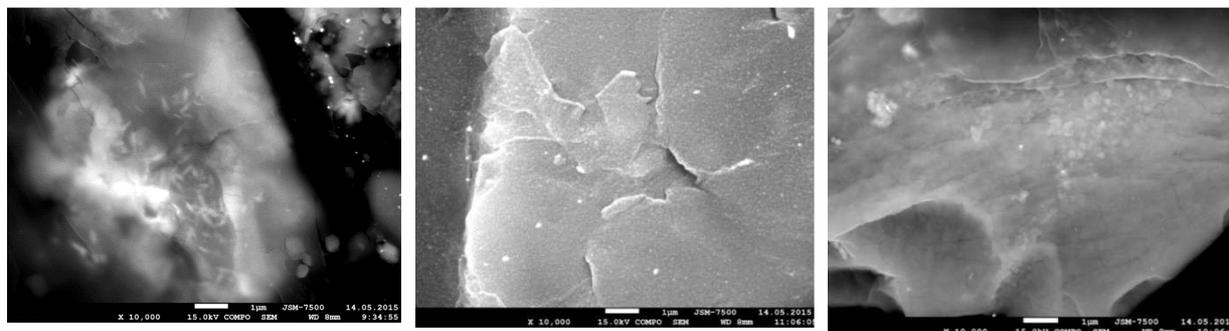


Рисунок 3 – ИК-спектры КУ-2 в Na^+ , Fe^{3+} -формах и КУ-2 в Fe^{3+} -форме, обработанного раствором щёлочи

Анализ SEM-изображений поверхности модифицированной катионообменной мембраны и катионообменной смолы (рисунки 4–6) показывает, что на поверхности катионообменной мембраны и на поверхности гранулы катионита кристаллы гидроксидов образуются, это подтверждается и рентгеноспектральным анализом. Однако на сколе гранулы катионита в диапазоне размеров 1000 нм – 20 нм кристаллы не обнаруживаются, хотя присутствие тяжелых металлов подтверждается. Отсутствие видимых кристаллов в объеме гранулы на её сколе может быть вызвано тем, что частицы внутри смолы образуются в стеснённых условиях, при этом их размеры слишком малы и их не удастся увидеть при указанных увеличениях.

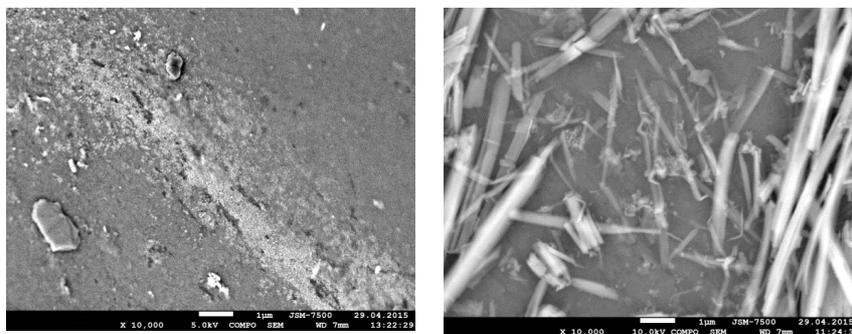


а

б

в

Рисунок 4 – SEM изображения поверхности катионообменной мембраны, модифицированной: а – гидроксидом железа (III), б – гидроксидом хрома (III), в – гидроксидом никеля (II)



а

б

Рисунок 5 – SEM изображения поверхности катионообменной смолы КУ-2, модифицированной: а – гидроксидом хрома (III), б – гидроксидом никеля (II)

Анализ парциальных по перенапряжению вольтамперных характеристик биполярных областей мембран RALEX CMH, полученных при разных температурах показывает, что при повышении температуры напряжение на мембране при одной и той же плотности тока уменьшается (рисунок 7). Это явление может быть вызвано выходом ионообменной смолы на поверхность мембраны в биполярной области, образованием дополнительных контактов частиц катионо- и анионообменника в биполярной области мембраны, на которых происходит диссоциация молекул воды, уменьше-

ние локальной плотности электрического тока и, как следствие — снижение перенапряжения на мембране.

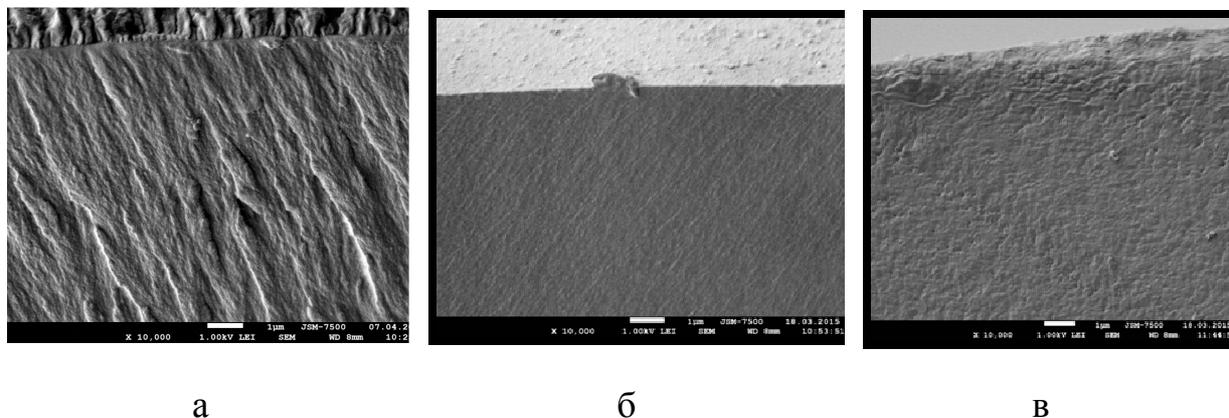


Рисунок 6 – SEM изображения скола исходной (а) гранулы катионита КУ-2 и модифицированной: гидроксидом хрома (III) (б), гидроксидом железа (III) (в)

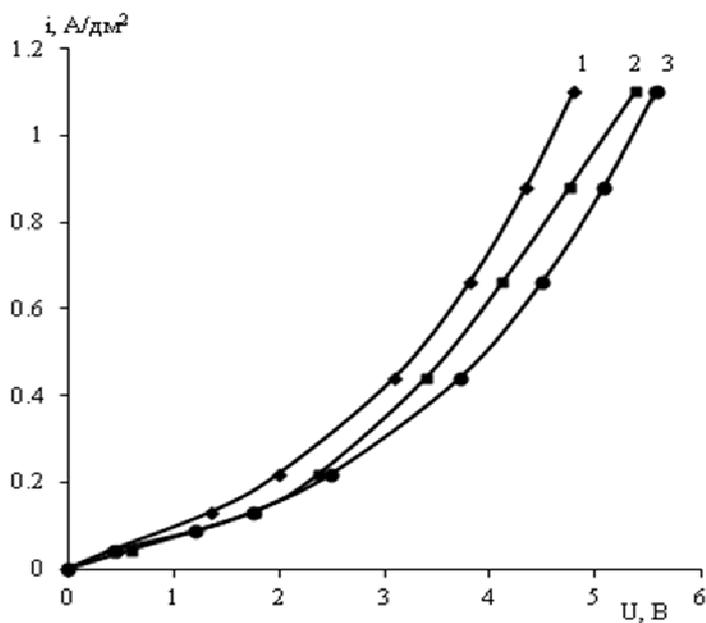


Рисунок 7 – Парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярных областей мембраны, прогретой в процессе получения при температуре: 1 – 190°C, 2 – 150°C, 3 – 120°C

Напротив, при выдерживании мембраны RALEX CMH, модифицированной $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при 120°C , 150°C , 190°C перенапряжение на мембране при плотности тока $4,4 \text{ A}/\text{дм}^2$ значительно увеличивается от $1,3 \text{ В}$ до $5,1 \text{ В}$ (рисунок 8 и по свойствам мембрана приближается к исходной не модифицированной мембране).

Такие же закономерности наблюдаются и в случае мембран, модифицированных гидроксидами хрома (III) и никеля (II) (рисунок 9).

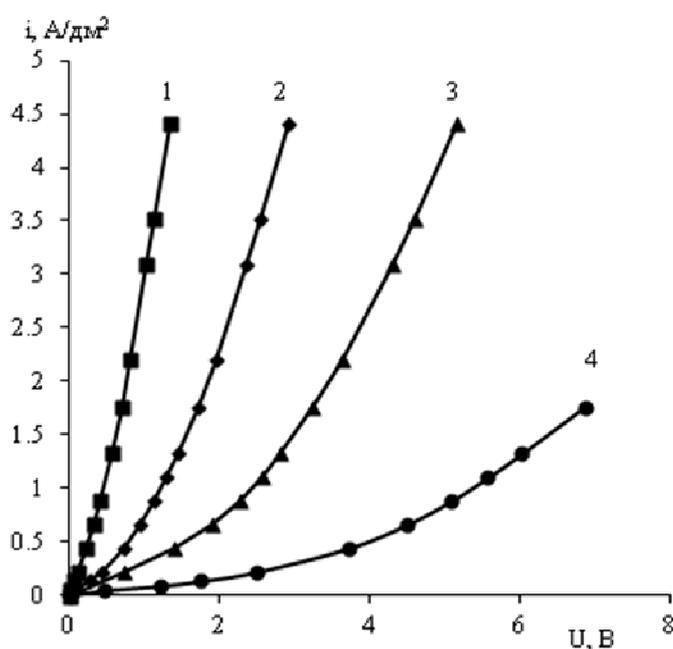


Рисунок 8 – Парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярных областей мембран RALEX CMH, модифицированных $\text{Fe}(\text{OH})_3$ прогретой при: 1 – 120°C , 2 – 150°C , 3 – 190°C , 4 – аналог МБ-2

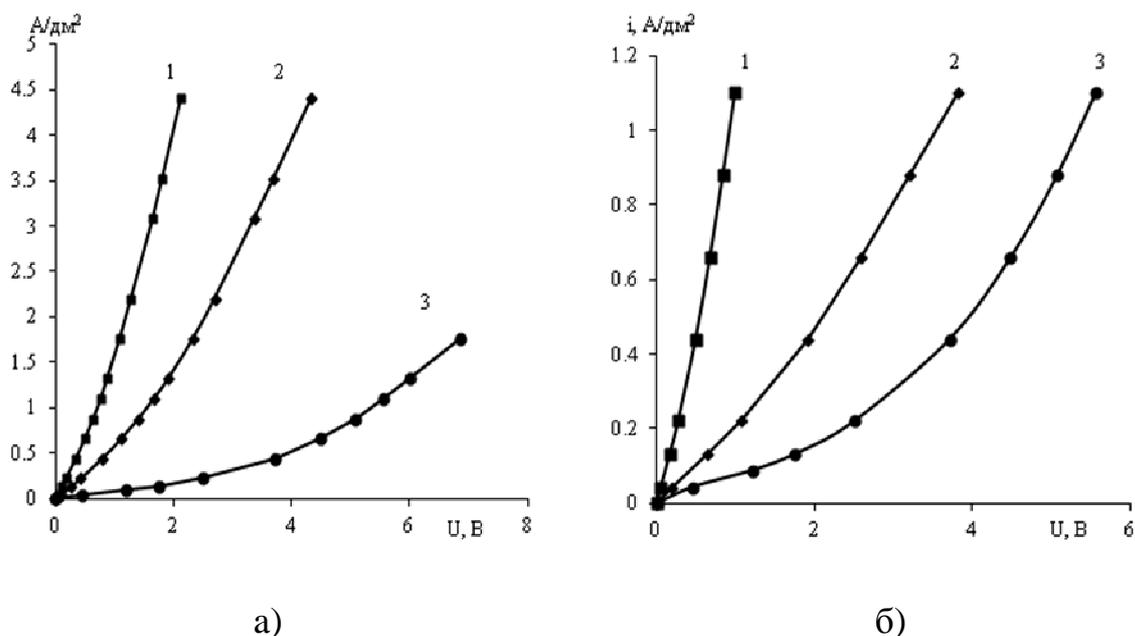


Рисунок 9 – Парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярных областей мембран RALEX CMH, модифицированных а) Cr(OH)₃ б) Ni(OH)₂ прогретой при:
1 – 120°C, 2 – 150°C, 3 – аналог МБ-2

Введение малорастворимых гидроксидов *d*-металлов (хрома (III), железа (III), никеля(II)) химическим методом позволяет значительно улучшить электрохимические характеристики биполярной мембраны. Наиболее эффективными катализаторами диссоциации воды являются гидроксиды хрома (III) и железа (III) и как следствие мембраны с этим гидроксидами обладают более низким значением перенапряжения по сравнению с исходной мембраной при одной и той же плотности тока.

Выводы

Таким образом, установлено, что при обработке катионообменника, входящего в состав катионообменной мембраны, растворами солей хрома (III), железа (III), никеля (II) и раствором щелочи комплексные соединения этих металлов с ионогенными группами ионообменника не образуются.

Обнаружено, что в этих условиях присутствие тяжелых металлов в фазе катионообменника подтверждается рентгеноспектральным анализом, однако в диапазоне размеров 1000 нм – 20 нм кристаллы гидроксидов тяжелых металлов не обнаруживаются. Образующиеся соединения тяжелых металлов термически неустойчивы, их каталитическая активность в реакции диссоциации молекул воды снижается с увеличением температуры при термообработке.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и министерства образования и науки Краснодарского края, грант № 13-08-96529 р_юг_a

Литература

1. Simons R. Preparation of a high performance bipolar membrane // J. Membr. Sci. 1993. V. 78. P. 13-23.
2. Tanaka Y. Water dissociation in ion-exchange membrane elektrodialysis // Journal of Membranes Science. 203. 2002. C. 227-244.
3. Tanaka Y. Acceleration of water dissociation generated in an ion exchange membrane // Journal of Membranes Science 303. C. 234-243.
4. Kang M.S. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol // Journal of Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 273. C.523-532.
5. Kang M.S. Optimal contents of inorganic substances in preparing bipolar membranes // Journal of Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 273. C. 533-539.
6. Ганыч В.В. Электролитическая диссоциация молекул воды в системе раствор – анионообменная мембрана МА-40 , модифицированная ионами переходных металлов / В.В. Ганыч, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий // Электрохимия. 1992. Т. 28, № 9. С. 1390–1396.
7. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Ганыч В.В. Влияние нерастворимых гидроксидов металлов на скорость реакции диссоциации воды на катионообменной мембране / Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий, В.В. Ганыч // Электрохимия. 1994. Т. 30, № 12. С. 1458–1461.
8. Мельников С.С. Влияние гидроксидов *d*-металлов на диссоциацию воды в биполярных мембранах С.С.Мельников, О.В. Шаповалова, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1, № 2. С. 149-156.
9. Шельдешов Н.В. Установка для комплексного электрохимического исследования ионообменных мембран / Н.В. Шельдешов, Н.П. Гнусин, В.И. Заболоцкий // Электрохимия. 1978. Т. 14, № 6. С. 898-900.

References

1. Simons R. Preparation of a high performance bipolar membrane // J. Membr. Sci. 1993. V. 78. P. 13-23.

2. Tanaka Y. Water dissociation in ion-exchange membrane elektrodialysis // Journal of Membranes Science. 203. 2002. C. 227-244.
3. Tanaka Y. Acceleration of water dissociation generated in an ion exchange membrane // Journal of Membranes Science 303. C. 234-243.
4. Kang M.S. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol // Journal of Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 273. C.523-532.
5. Kang M.S. Optimal contents of inorganic substances in preparing bipolar membranes // Journal of Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 273. C. 533-539.
6. Ganych V.V. Jelektroliticheseskaja dissociacija molekul vody v sisteme rastvor – anionoobmennaja membrana MA-40 , modificirovannaja ionami perehodnyh metallov / V.V. Ganych, N.V. Shel'deshov, V.I. Zabolockij // Jelektrohimija. 1992. T. 28, № 9. S. 1390–1396.
7. Shel'deshov N.V., Zabolockij V.I., Ganych V.V. Vlijanie nerastvorimyh gidroksidov metallov na skorost' reakcii dissociacii vody na kationoobmennoj membrane / N.V. Shel'deshov, V.I. Zabolockij, V.V. Ganych // Jelektrohimija. 1994. T. 30, № 12. S. 1458–1461.
8. Mel'nikov S.S. Vlijanie gidroksidov d-metallov na dissociaciju vody v bipoljarnyh membranah S.S.Mel'nikov, O.V. Shapovalova, N.V. Shel'deshov, V.I. Zabolockij // Membrany i membrannye tehnologii. 2011. T. 1, № 2. S. 149-156.
9. Shel'deshov N.V. Ustanovka dlja kompleksnogo jelektrohimicheskogo issledovanija ionoobmennyh membran / N.V. Shel'deshov, N.P. Gnusin, V.I. Zabolockij // Jelektrohimija. 1978. T. 14, № 6. S. 898-900.