

УДК 541.13:541.183.12

## ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В СИСТЕМАХ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

*Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П.*

Рассмотрены причины диссоциации молекул воды в мембранных системах, содержащих катионообменные, анионообменные и биполярные мембраны. Обсуждены особенности достижения предельного состояния на границе мембрана — раствор и различия в поведении катионообменных и анионообменных мембран с точки зрения возможности протекания на межфазных границах диссоциации воды. Рассмотрены механизмы и кинетика диссоциации воды в мембранных системах с участием каталитически активных центров\*.

Библиография — 87 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1403
II. Диссоциация молекул воды на границе мембрана — раствор	1404
III. Диссоциация молекул воды в биполярных мембранах	1408

### I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема диссоциации молекул воды в мембранной системе при протекании через нее электрического тока является одной из центральных в электрохимии мембран. Связано это с теми осложнениями, к которым приводит протекание диссоциации воды в мембранных системах, и с новыми возможностями для электрохимической технологии, которые открывают ее использование. При деминерализации растворов электролизом диссоциация воды в области границы мембрана — раствор приводит к вовлечению ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в перенос через катионообменные и анионообменные мембраны. Следствием этого является снижение предельного тока [1], дополнительный расход электроэнергии на деминерализацию, изменения рН в камерах электролизаторов и протекание химических превращений, чувствительных к изменениям кислотности среды, в том числе кристаллизации карбоната кальция и гидроксида магния в камерах концентрирования, где  $pH > 7$  или к осаждению кремниевой кислоты в камерах обессоливания, в которых среда является кислой.

Так как перенос продуктов диссоциации воды через мембрану начинается после достижения предельного состояния, когда концентрация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в примембранной области раствора становится соизмеримой с концентрацией электролита [2—4], главное внимание уделяли поиску признаков, предшествующих наступлению предельного состояния, с тем, чтобы иметь надежные способы удержания мембранной системы в допредельном состоянии, когда разложения воды не происходит.

В последнее время резко возрос интерес к разложению воды в мембранных системах, что вызвано несколькими причинами. Во-первых, это связано с появлением биполярных мембран и использованием их в электролизаторах для получения кислот и щелочей или для осуществления других химических превращений с участием ионов водорода и гидроксидов. Разложение воды в таких системах является «рабочим» процессом и от того, с каким перенапряжением и выходом по току осуществляется генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , зависит эффективность всей электромембранной технологии [5, 6]. Совместить процесс деминерали-

\* Настоящая статья планировалась для публикации в № 6, 1988, посвященном проблеме полимерных мембран.

зации и получения кислоты и щелочи позволяют так называемые «полубиполярные» мембраны [7—9], которые получают осаждением аниполярного катионита или анионита на мембрану, а также соосаждением ионита и полиэлектролита.

Во-вторых, на передний план выдвинулись задачи интенсификации массопереноса в мембранных системах и области применения электролиза расширились в сторону получения деионизованной или ультрачистой воды. При этом электродиффузионный процесс проводят в запредельных режимах (ток больше предельного диффузионного тока), когда вода интенсивно разлагается, причем сам по себе этот процесс может интенсифицировать массоперенос электролита через мембраны [10, 11] за счет увеличения концентрации электролита в примембранной области диффузионного слоя и, тем самым, увеличения миграционного тока (так называемый «эффект экзальтации тока»). Наконец, возросло внимание к той роли, которую играет перенос ионов  $H^+$  через биологические мембраны, в частности, в процессах фотосинтеза [12, 13], где локальные электрические поля в мембранах инициируют гетеролитическое расщепление молекул воды и инъекцию  $H^+$  в мембрану.

## II. ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА ГРАНИЦЕ МЕМБРАНА — РАСТВОР

Возможность диссоциации воды при пропускании через ионообменные мембраны электрического тока была установлена давно. Еще в 1914 г. авторы работы [14] наблюдали перенос продуктов диссоциации воды через некоторые мембраны (желатиновые, пергаментные, коллоидные). Участие ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в переносе через ионообменные мембраны было обнаружено в 1956 г. в работах [15] и, независимо, [16], а позднее подтверждено многими авторами [17—27].

К настоящему времени надежно установлено, что скорость разложения воды и потоки ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в мембранной системе сильно зависят от природы ионогенных групп [11, 19—24, 28—30]. Для катионообменных мембран при токах, превышающих предельный в 1,5—2 раза, изменение рН в примембранных растворах незначительно [31], а числа переноса ионов  $H^+$  находятся в интервале от  $4 \cdot 10^{-5}$  до 0,11 [4, 18, 26, 29, 32, 33]. В то же время перенос ионов  $OH^-$  через анионообменные мембраны происходит с заметно большей скоростью, а числа переноса достигают величин 0,03—0,6 [4, 17—19, 26, 29, 32—36].

Поскольку концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  при самопроизвольном распаде молекул воды в растворе одинаковы, а подвижность ионов  $H^+$  в ионитах больше, чем  $OH^-$ , этот факт находится в противоречии с обычными представлениями об электродиффузионном характере переноса ионов через мембраны. Поэтому многие авторы считали, что перенос ионов  $H^+$  через катионообменную мембрану чем-то подавляется, и ввели дополнительные предположения о различном состоянии межфазных границ у катионообменной и анионообменной мембран. Так, полагали [37, 38], что при высоких плотностях тока интенсивный поток ионов электролита вызывает частичное разрушение диффузионного слоя. Эффект разрушения диффузионного слоя более значителен со стороны катионов, так как они более гидратированы. В результате появляются дополнительные возможности для увеличения потока электролита, а перенос ионов  $H^+$  через катионообменную мембрану подавляется.

Близкие представления были развиты в работах [15, 33, 34, 39]. В [15] разрушение диффузионного слоя связывали с образованием электроосмотических потоков на поверхности мембраны из-за ее неоднородности, а в [33, 34, 39] — с возникновением локальных конвективных потоков вблизи межфазной границы вследствие выделения джоулева тепла в обессоленном слое раствора. Применяя шлирен-метод и фотографирование с помощью прибора Теплера, авторы [34] экспериментально подтвердили, что локальная термоконвекция возникает у катионообменной мембраны при значениях электрического тока, превышающих предельный диффузионный ток, а для анионообменной мембраны этот эффект выражен очень слабо. Полученные результаты объясняли различной гид-

ратацией анионов и катионов (механизм Мандеслута [37, 38]), а также существованием на поверхности анионообменных мембран пленок с низкой концентрацией фиксированных групп [33, 34, 39]. Авторы работы [4] преимущественный перенос ионов  $\text{OH}^-$  через анионообменные мембраны объясняли высокой избирательностью этих мембран по отношению к гидроксильным ионам. При переходе мембраны из солевой в гидроксильную форму они наблюдали увеличение скорости диссоциации воды. Измерение концентрации электролита на межфазной границе с использованием коммутаторного метода (метод прерывания тока) позволило установить [18], что при токах, близких к предельному диффузионному, граничная концентрация электролита вблизи катионообменной мембраны не достигает низких значений, соизмеримых с концентрацией ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в воде, в то время как на анионообменной мембране это достигается легко. Эти результаты впоследствии были подтверждены в работе [40] при использовании аналогичных методик, а в [41—44] — при использовании современных прямых методов регистрации концентраций электролита с помощью лазерной голографии.

Методами лазерной голографической интерферометрии [41, 43, 45], а также измерением электрохимических шумов мембранных систем [46—50] были подтверждены и детализированы сделанные ранее выводы [34, 39] о возникновении локальной конвекции раствора у поверхности катионообменной мембраны. При токах, незначительно превышающих предельный, конвективные потоки носят ламинарный характер и не влияют на электрическое сопротивление мембранной системы [48]. При трехкратном превышении предельного тока ламинарная конвекция переходит в турбулентную, вызывая беспорядочные колебания сопротивления обессоленного слоя раствора, что проявляется в возникновении фликкер-шума [48]. После достижения режима турбулентной термоконвекции электрическое сопротивление мембранной системы падает [48]. Дополнительной серией изящных экспериментов авторы [48] показали, что возникающие конвективные потоки подчиняются известным закономерностям: при увеличении вязкости системы путем добавления неионизируемого водорастворимого полимера, уменьшении температуры раствора или при горизонтальном расположении катионообменной мембраны (обессоленный слой раствора снизу) шум, вызванный конвекцией, ослабляется. Частотно независимый «белый» шум, ответственный за реакцию диссоциации воды, в системе с катионообменной мембраной не наблюдается [47].

На анионообменной мембране при токах, близких к предельному, напротив, ни по виду интерферограмм [45], ни путем анализа частотного спектра шума [47, 49] не было обнаружено конвективных потоков в обессоленном слое раствора, зато отчетливо обнаруживался «белый» шум, указывающий на протекание процесса разложения воды. С ростом тока интенсивность «белого» шума нарастала линейно, а при достижении предельного тока она начинала расти быстрее, чем по линейному закону [49]. Только при очень больших плотностях тока, превышающих предельный более чем в три раза, в случае анионообменной мембраны появляется слабый фликкер-шум, указывающий на появление термоконвекции.

Количественный учет термоконвекции при строгом описании электродиффузии является сложной задачей и наталкивается на ряд трудностей уже на стадии ее постановки. Теоретически термоконвекцию можно учесть косвенно, предполагая, что концентрация электролита у межфазной границы благодаря термоконвекции не уменьшается ниже некоторого значения. При этом, как показано авторами [51], на вольтамперной характеристике вместо горизонтального плато появляется участок замедленного роста тока с увеличением напряжения.

Причину различного поведения катионообменных и анионообменных мембран авторы работы [44—50] не выяснили. Остается также неясным, почему термоконвекция наблюдается около катионообменной мембраны, а не около анионообменной, хотя, как следует из данных этих

авторов и из результатов других исследований [18, 40, 43], граничная концентрация электролита около анионообменной мембраны в предельном состоянии меньше, чем около катионообменной, и выделение джоулева тепла в силу этого должно было бы происходить сильнее около анионообменной мембраны.

По нашему мнению, возникновение термоконвекции и рост из-за этого концентрации противоионов на межфазной границе катионит — раствор является следствием, а не причиной низкой скорости разложения воды. В самом деле, диссоциация воды, протекающая с большим отрицательным тепловым эффектом (энтальпия диссоциации воды) равна 56,6 кДж/моль [52]), компенсирует выделение джоулева тепла при прохождении тока через сильно обессоленный слой раствора на межфазной границе, в связи с чем вблизи от анионообменной мембраны термоконвекция очень незначительна, а концентрация противоионов уменьшается до величин, соизмеримых с концентрациями  $H^+$ - и  $OH^-$ -ионов [18, 40, 43, 44, 53]. Возле катионообменной мембраны эндотермический процесс диссоциации воды происходит с очень низкой скоростью, поэтому протекание тока вызывает локальный разогрев раствора, на межфазной границе и интенсивную термоконвекцию со всеми вытекающими отсюда последствиями.

Такой подход объясняет наблюдающиеся на практике различия в гидродинамическом состоянии межфазных границ катионообменных и анионообменных мембран, но оставляет открытым вопрос о причинах различной скорости разложения воды на этих мембранах. Решение этой проблемы требует прежде всего выяснения особенностей механизма диссоциации воды в мембранных системах.

Если считать, что в мембранной системе вода разлагается с такой же скоростью, как и в обычных водных растворах (константа скорости диссоциации  $k_d = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  [54]), и воспользоваться концепцией реакционного слоя [55], ток, переносимый ионами  $H^+$  и  $OH^-$  через мембрану ( $i_b$ ), можно выразить через константы скорости прямой ( $k_d$ ) и обратной ( $k_p$ ) реакций, концентрации воды ( $c_{H_2O}$ ), ионов  $H^+$ ,  $OH^-$  ( $c_H$  и  $c_{OH}$  соответственно) и толщину реакционного слоя ( $\lambda$ ):

$$i_b = F \int_0^\lambda (k_d c_{H_2O} - k_p c_H c_{OH}) dx \leq F k_d c_{H_2O} \lambda \quad (1)$$

Как видно из уравнения (1), парциальный электрический ток по ионам водорода или гидроксила  $i_b$  имеет ограничение сверху: в стационарных условиях поток ионов  $H^+$  и  $OH^-$  через мембраны не может быть больше скорости образования этих ионов в реакционном слое, а последняя величина ограничена величинами  $k_d$  и  $\lambda$ . Верхний предел для  $i_b$ , оцененный в работах [35, 56], составляет при 25° величину  $2 \cdot 10^{-4} \text{ А/м}^2$ , т. е. он в  $10^7$  раз меньше реально наблюдаемых в мембранных системах токов по  $H^+$  и  $OH^-$  ионам.

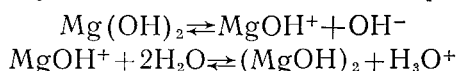
Несмотря на приближенный характер этих оценок (принятый авторами [36, 56] подход строго применим только в присутствии фонового электролита, когда электромиграционным переносом образующихся при реакции ионов можно пренебречь [55]), обнаруживается резкое несоответствие результатов расчета реальным скоростям. Даже учет электромиграционного переноса ионов [57] не намного улучшает оценку [36]. Высокие скорости диссоциации воды в системе мембрана — раствор не находят объяснения с точки зрения эффекта Вина для слабых электролитов. Напряженность электрического поля, возникающего в области границы мембрана — раствор, слишком мала, и значение константы скорости диссоциации воды практически не отличается от ее значения в отсутствие поля [58]. Таким образом, вызывает удивление и требует объяснения не способность катионообменных мембран «подавлять» диссоциацию воды [15, 34, 37—39], а сам факт разложения воды и переноса ионов  $H^+$  и  $OH^-$  с экспериментально наблюдаемыми скоростями.

Низкая величина предельного кинетического тока реакции диссоциации воды в растворе и сильная зависимость чисел переноса ионов  $H^+$  и

$\text{OH}^-$  от природы ионообменных мембран приводят к заключению, что причину высокой скорости этого процесса необходимо искать не в свойствах раствора, а в особенностях ионообменных мембран.

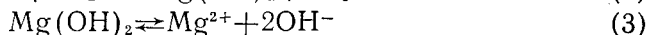
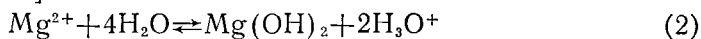
Как уже отмечалось, на катионообменных (сульфоокислотных) мембранах в растворах щелочных металлов скорость диссоциации воды очень мала даже при многократном превышении величины предельного диффузионного тока. Однако, как впервые показано в [20], диссоциация воды резко усиливается в этой системе при замещении катионов щелочных металлов на катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Такой же эффект был обнаружен при электродиализе и морской воды [50]. В дальнейшем [60] было установлено, что способностью ускорять разложение воды обладают также некоторые другие катионы слабо диссоциирующих оснований ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), причем ускоряют реакцию не сами по себе перечисленные катионы, а их гидроксиды, осевшие на поверхности мембраны при электродиализе в запредельном режиме или нанесенные специально на поверхность катионообменной мембраны. Каталитической активностью обладают также соединения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{MnCO}_3$ . В то же время осадки соединений  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ , будучи нанесенными на поверхность катионообменной мембраны, не влияют на скорость разложения воды [60]. Это указывает на то, что диффузионные затруднения при переносе электролита через твердую фазу осадка на поверхности мембраны и связанная с этим дополнительная концентрационная поляризация не являются причиной усиления диссоциации воды.

Объяснить наблюдаемое ускорение (по крайней мере качественно) можно, предположив, что некоторые слабодиссоциирующие вещества непосредственно участвуют в диссоциации воды, например, по схеме:



Константа скорости гетеролитического распада воды на группах типа  $\text{MgOH}^+$  может быть на несколько порядков выше константы некаталитической реакции; реакция может также ускоряться электрическим полем на межфазной границе осадок — мембрана, где локализован пространственный заряд. По данным [60], нанесение осадков на границу мембраны с принимающим противоионы диффузионным слоем во всех случаях не влияет на скорость разложения воды.

В принципе каталитической активностью могут обладать и простые катионы слабодиссоциирующих оснований, например, в результате их участия в реакции [36]:



Детальный механизм диссоциации воды в растворах с каталитически активными неорганическими ионами пока неясен; в имеющихся по этому вопросу работах [20, 59, 60] проведены качественные исследования. В частности, непонятным и требующим дополнительной экспериментальной проверки является утверждение авторов работы [60], что ускорение реакции диссоциации воды во всех случаях происходит только после образования твердой фазы осадка. С точки зрения схемы [36] (уравнения (2) и (3)), ускорению могут способствовать каталитически активные катионы типа  $\text{Mg}^{2+}$ , присутствующие в двойном слое на межфазной границе мембрана — раствор, и наличие твердой фазы нерастворимого соединения не является обязательным.

В работах [25, 35, 36] было показано, что диссоциацию воды могут ускорять некоторые органические основания В и кислоты АН, в частности соединения с третичными аминогруппами:





причем диссоциацию могут ускорять группы как содержащиеся в мембране [25], так и вводимые в раствор [36]. Сопоставив в приближении реакционного слоя скорости разложения воды по каталитической (уравнения (4) — (7)) и обычной



реакциям, Саймон [36] показал, что ускорение реакции за счет катализа органическими веществами может быть весьма значительным.

В ряде работ авторы при описании вольтамперных характеристик мембранных систем делают допущение о локальном равновесии реакции диссоциации воды во всех точках системы [61, 62], что эквивалентно рассмотрению реакции как «быстрой». Несмотря на спорность этого предположения, авторам [61, 62] удалось качественно описать вид вольтамперных характеристик.

### III. ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В БИПОЛЯРНЫХ МЕМБРАНАХ

Биполярными ионообменными мембранами называют слоистые мембраны, состоящие как минимум из одного катионообменного и одного анионообменного слоев, которые находятся в контакте друг с другом. В электрическом поле биполярные мембраны располагают так, что для проходящего электрического тока слои представляют последовательно включенные сопротивления. Если катионообменный слой обращен к катоду, а анионообменный к аноду, то при прохождении электрического тока концентрация электролита в области контакта слоев уменьшается и с некоторого момента в процесс переноса включаются ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , образующиеся в этой области при диссоциации воды.

Биполярные мембраны, работающие в режиме генерации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , имеют несомненные преимущества перед системой мембрана — раствор с точки зрения возможностей исследования диссоциации воды. В биполярной мембране вместо диффузионного слоя, возникающего, например, вблизи катионообменной мембраны, есть анионообменный слой, который подавляет влияние конвекции в растворе, обладает селективностью к анионам и тем самым уменьшает перенос катионов. Результатом является высокий выход по току ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , достигающий 0,9—0,96 [63]. Кроме того, на биполярных мембранах получаются более воспроизводимые данные, чем в системе мембрана — раствор.

Уникальной особенностью биполярных мембран являются высокие плотности тока по ионам  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , достигающие  $10^3$  А/м<sup>2</sup> [64]. Это на много порядков превышает предельный кинетический ток для реакции диссоциации воды (уравнение (1)). Долгое время на этот парадокс не обращали внимания и рассматривали реакцию диссоциации воды как быструю [65] без какого-либо объяснения.

Первыми на важную роль ионогенных групп в диссоциации воды указывали авторы работы [66], предположившие, что ионогенные группы могут непосредственно участвовать в реакции, ускоряя ее. Они исследовали методом вольтамперометрии биполярные мембраны, содержащие сульфокислотные, карбоксильные и фосфорнокислые группы, и сделали вывод, что уменьшение разности потенциалов на мембранах в ряду



можно объяснить снижением энергетического барьера взаимодействия ионогенных групп с молекулами воды при увеличении в том же ряду значений рК катионообменных групп.

Количественная информация о диссоциации воды в биполярных мембранах [67—74] включает вольтамперные характеристики биполярной области, недоступные непосредственному измерению на постоянном токе, эффективные константы скорости диссоциации, рекомбинации и константы равновесия. Авторы указанных работ применили для иссле-

**Марки биполярных мембран, а также катионитов и анионитов,  
использованных для их изготовления [75]**

№ п/п	Марка			№ п/п	Марка		
	биполярной мембраны	катионита	анионита		биполярной мембраны	катионита	анионита
1	МБ-4	КФ-1	АВ-23М	6	МБ-51	СГ-1	АВ-17
2	МБ-31	КФ-1	ЭДЭ-10П	7	МБ-6	КУ-2	АН-22
3	МБ-3	КФ-1	АВ-17	8	МБ-1	КУ-2	ЭДЭ-10П
4	МБ-42	СГ-1	АВ-23М	9	МБ-2	КУ-2	АВ-17
5	МБ-13	СГ-1	ЭДЭ-10П				

*Примечание.* Марки промышленных мембран МБ-1, МБ-2, МБ-3 и МБ-4 соответствуют каталогу [75, с. 15]. Мембрана МБ-2 алкилирована подиетом метилом [70]. Остальные мембраны опытные (марки условные), изготовлены в НПО «Пластмассы».

дования биполярных мембран метод частотного спектра электрохимического импеданса [67] при одновременной поляризации мембран постоянным током. Анализ частотного спектра позволил выделить из общего импеданса ту его часть, которая относится к биполярной области [69], и рассчитать эффективные константы реакции [68]. Механизм диссоциации, предполагавшийся при расчетах, не учитывал роли ионогенных групп в реакции; вследствие этого рассчитанные константы имеют смысл эффективных. Тем не менее этот подход позволил сопоставить свойства биполярных мембран, отличающихся друг от друга природой ионогенных групп [74].

Константы скорости диссоциации воды в биполярных мембранах (марки мембран приведены в таблице) резко отличаются от соответствующих констант той же реакции в чистой воде (рис. 1); они зависят от природы ионогенной группы и плотности тока. Фосфорнокислотные группы оказывают столь сильное каталитическое действие, что на этом фоне не заметно увеличения константы скорости реакции электрическим полем, прикладываемым извне к мембране (рис. 1, кривая 3). Сульфокислотные группы при малых плотностях тока практически не ускоряют диссоциацию (рис. 1, кривая 2) и константа скорости в этом случае практически такая же, как в чистой воде. При больших плотностях тока константа увеличивается, в этом случае преобладает полевой эффект. Участие третичных аминогрупп и диссоциации воды в биполярных мембранах подтверждено в работе [70]: алкилирование третичных амино-

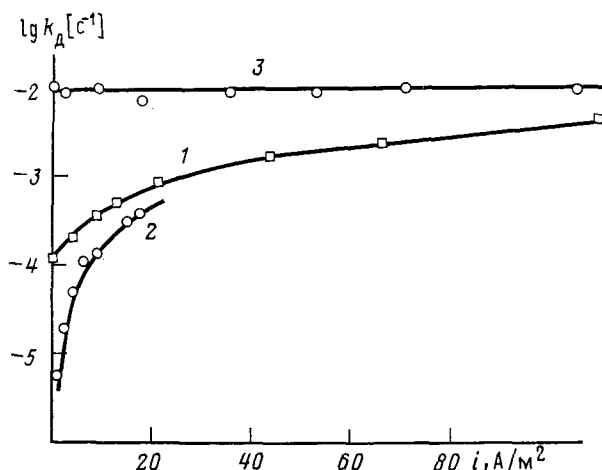
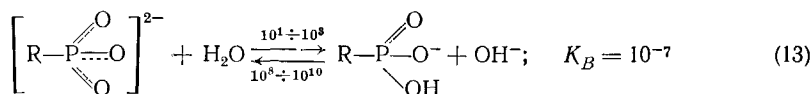
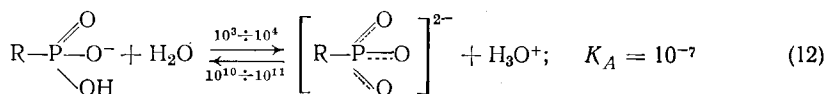
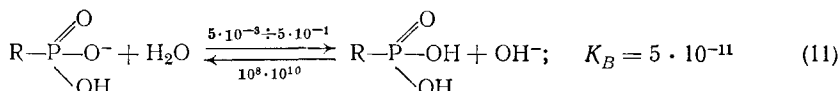
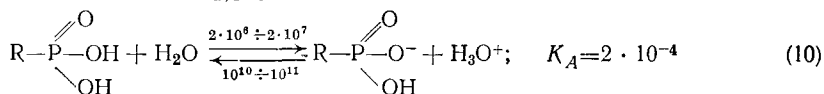
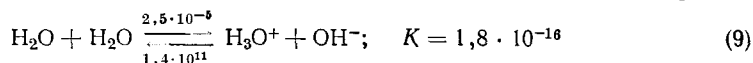


Рис. 1. Зависимость констант скорости диссоциации воды в биполярной области мембран МБ-1 (1) и МБ-2 (2) при 25°С и мембраны МБ-3 (3) при 4°С от плотности тока. Логарифм константы скорости диссоциации чистой воды равен —4,6 при 25°С; и при —5,5 — 4°С [72]

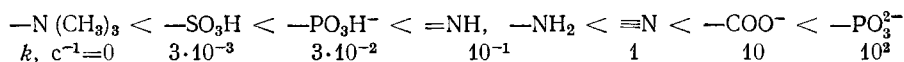
групп биполярной мембраны резко увеличивало перенапряжение и уменьшало константу скорости диссоциации воды. Этот эффект показывает также, что сульфокислотные группы обладают существенно более слабым каталитическим действием, чем третичные аминогруппы.

С точки зрения каталитического механизма находит объяснение и чрезвычайно низкое перенапряжение биполярной области мембран, содержащих фосфорнокислотные группы [71]. Как показывает расчет [72], из всех возможных реакций диссоциации воды в этих мембранах



(над и под стрелками указаны константы скоростей прямой реакции в  $\text{с}^{-1}$  и обратной реакции в  $\text{л/моль} \cdot \text{с}$ ; после реакций приведены константы равновесия в  $\text{моль/л}$ ) основной вклад вносят две последние. Для того, чтобы обеспечить диссоциацию воды, последовательно в прямом направлении должны протекать реакции (10), (11) или (12), (13) (или одновременно обе пары). В каждой паре реакций скорость диссоциации лимитируется стадией, имеющей наименьшую константу скорости (стадии (11) и (13)). Так как обе пары реакций могут осуществляться одновременно, а константа скорости стадии (13) в прямом направлении в  $2 \cdot 10^3$  раз больше константы скорости стадии (11), то наибольший вклад в диссоциацию вносят реакции (12) и (13).

Подтверждением каталитического механизма диссоциации воды в биполярных мембранах является зависимость константы скорости лимитирующей стадии диссоциации воды, найденной по реакциям (9)–(13), от эффективной константы равновесия диссоциации воды, рассчитанной по частотным спектрам импеданса (рис. 2). По каталитической силе ионогенные группы биполярных мембран можно расположить в ряд в порядке возрастания константы скорости реакции диссоциации воды с их участием [74]:



Веским доводом в пользу каталитического механизма диссоциации воды в биполярных мембранах является зависимость энергии активации диссоциации воды от природы ионогенных групп (рис. 3). Энергия активации для мембран со слабым каталитическим эффектом (мембрана МБ-1, 45 кДж/моль) близка к энергии активации в чистой воде (56 кДж/моль), а фосфорнокислотные группы резко снижают эту величину (мембрана МБ-3 26 кДж/моль). Заниженные значения энергии активации для мембраны МБ-2 (32,5 кДж/моль) связаны с сильным разогревом ее биполярной области [77].

Диссоциация воды в биполярной области протекает в иных условиях, чем в чистой воде или в водных растворах. Это связано не только с присутствием полимерной матрицы, фиксированных ионогенных групп и противоионов, но и с наличием двойного электрического слоя в месте контакта катионообменника и анионообменника [78]. В пределах этого



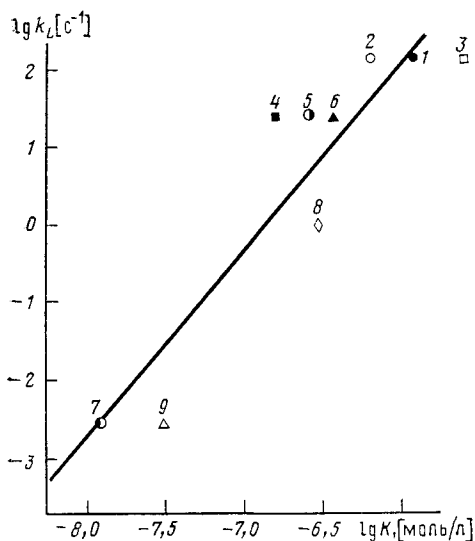


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость константы скорости лимитирующей стадии ( $k_L$ ) диссоциации воды от эффективной константы равновесия диссоциации воды, рассчитанной по частотным спектрам импеданса [74]. Номера около точек соответствуют номерам мембран в таблице

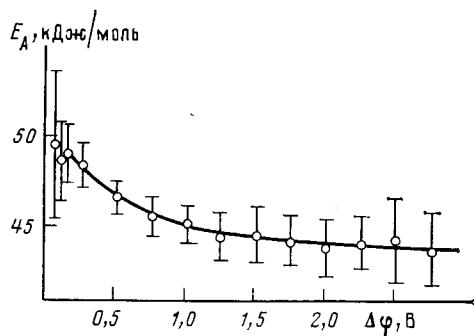


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость энергии активации диссоциации воды в мембране МБ-1 [69] от перенапряжения биполярной области. Энергия активации диссоциации равна 56 кДж/моль в чистой воде [76], 32,5 кДж/моль в биполярных мембранах МБ-2 [66] и 26 кДж/моль в МБ-3 [66]

слоя концентрация и противоионов, и ко-ионов мала по сравнению с концентрацией фиксированных ионов, и эту область принято называть «истощенным» слоем.

Имеются по крайней мере три причины увеличения скорости диссоциации воды в истощенном слое. Во-первых, понижение концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в истощенном слое приводит к увеличению степени диссоциации ионогенных групп, а следовательно, и концентрации их заряженных форм, и к увеличению скоростей реакций переноса протона с их участием [79]. Вторая причина связана с поляризацией связи  $H-OH$  под действием электрического поля ионогенной группы, а также внешнего электрического поля, приложенного к истощенному слою [80—84]

$$k_d = k_d(0) \exp\left(\beta E + \frac{\alpha FE}{RT}\right)$$

где  $k_d$  — константа скорости реакции гетеролитической диссоциации молекул воды в электрическом поле с напряженностью  $E$ ,  $k_d(0)$  — то же в отсутствие поля,  $\alpha$  и  $\beta$  — параметры, учитывающие соответственно уменьшение энергии активации диссоциации воды в электрическом поле и энтропийные эффекты, сопровождающие ориентацию молекул воды вблизи ионогенной группы и ее диссоциацию. В-третьих, зависимость скорости диссоциации молекул воды от приложенного к мембране напряжения обусловлена расширением области пространственного заряда, в котором и происходит диссоциация.

В ряде работ для описания процессов в биполярных мембранах используют зависимость константы скорости диссоциации воды от напряженности электрического поля [85—87], предсказанную теорией Онзагера для второго эффекта Вина. Несмотря на качественное согласие с экспериментом, с точки зрения этих представлений трудно объяснить сильную зависимость свойств мембран от природы ионогенных групп. Такая же трудность возникает при использовании модели «нейтрального» слоя, который, как предполагают, существует между катионообменником и

анионообменником в биполярной области [56]. Для некоторых мембран, обладающих повышенным электрическим сопротивлением, необходимо учитывать увеличение констант скорости диссоциации воды из-за разогрева таких мембран при больших плотностях тока [77].

Следует отметить, что все подходы, применяемые для описания диссоциации воды в биполярных мембранах, и модели биполярных мембран [56, 81, 85] взаимно исключают друг друга, хотя каждый автор, сопоставляя свою модель с экспериментом, находит хорошее согласие.

Сопоставление известных моделей диссоциации воды в биполярных мембранах с экспериментом показало, что модель [81] согласуется с экспериментальными данными по наибольшему числу критериев. К сожалению, точность экспериментальных данных (вольтамперные характеристики, частотные спектры импеданса) в настоящее время не позволяет определить все константы области пространственного заряда и реакции диссоциации воды.

Таким образом, наилучшей моделью биполярной мембраны в режиме генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , которая учитывает неравновесность процессов, происходящих в области пространственного заряда, является модель, предложенная авторами работ [81—83]. Представления, развитые в этих работах, полностью согласуются с каталитическим механизмом реакции диссоциации воды на ионогенных группах мембран.

\* \* \*

В настоящее время можно считать надежно установленным фактом, что диссоциация молекул воды в мембранных системах преимущественно происходит в областях локализации пространственного заряда в фазе мембраны при активном участии ионогенных групп. В мембранных системах, лишенных каталитически активных групп, диссоциация воды протекает по обычному механизму как некаталитическая гомогенная реакция. Для усиления диссоциации воды в мембранных системах каталитически активные группы могут быть введены как в полимерную матрицу мембраны, так и в раствор около мембраны.

Дальнейший прогресс в исследовании реакции диссоциации воды в мембранных системах связан с необходимостью рассмотрения элементарных процессов, протекающих с участием каталитических центров в областях пространственного заряда на межфазных границах. Знание особенностей протекания реакции диссоциации воды в таких системах позволит целенаправленно изменять поверхностные свойства мембран с целью облегчения или подавления этой реакции. Диссоциацию воды обязательно нужно учитывать при теоретическом описании мембранных систем, при проектировании и эксплуатации электромембранной аппаратуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гребень В. П., Лацков В. Л., Коварский Н. Я., Родзик И. Г. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 175.
2. Уилсон Д. // Деминерализация методом электролиза. М.: Госатомиздат, 1963. С. 18.
3. Исеев Н. И., Дробышева В. И. // Электрохимия. 1971. Т. 7. С. 1545.
4. Копонов Ю. А., Вревский Б. М. // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. С. 929.
5. Liu Kang-Jen, Chlanda F. P., Nagasubramanian K. // J. Membr. Sci. 1978. V. 3. № 1. P. 57.
6. Liu Kang-Jen, Nagasubramanian K., Chlanda F. P. // Ibid. 1978. V. 3. № 1. P. 71.
7. Шендрик О. Р., Пономарев М. И., Теселкин В. В., Гребенюк В. Д. // Химия и технология воды. 1985. Т. 7. С. 29.
8. Гребенюк В. Д., Пенкало П. И., Чалая Л. М. // Химия и технология воды. 1986. Т. 8. С. 76.
9. Шендрик О. Р., Пономарев М. И., Гребенюк В. Д. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. С. 1486.
10. Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 974.
11. Brady I. F., Turner R. I. C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1978. V. 74. P. 2839.
12. Тимашев С. Ф., Максимычев А. В., Соловьева А. Б. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. С. 424.
13. Кирганова Е. В., Тимашев С. Ф., Попков Ю. М. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по электрохимии. М., 1982. Т. 2. С. 161.

14. Bete A., Toropoff T.//Z. Phys. Chem. 1914—1915. В. 89. S. 597.
15. Frilette V. J.//J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 435.
16. Kressman T. R. E., Tye F. L.//Disc. Faraday Soc. 1956. V. 21. P. 185.
17. Rosenberg N. W., Tirrel C. E.//Ind. Eng. Chem. 1957. V. 49. P. 780.
18. Cooke B. A.//Electrochim. acta. 1961. V. 3. P. 307.
19. Block M., Kitchener J. A.//J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. P. 947.
20. Oda Y., Yawataya T.//Desalination. 1968. V. 5. P. 129.
21. Kressman T. R. E., Tye F. L.//J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. P. 25.
22. Spiegler K. S.//Desalination. 1971. V. 9. P. 367.
23. Forgacs C., Ishibashi N., Leibovitz J. et al.//Ibid. 1972. V. 10. P. 181.
24. Mackai A. J., Turner J. C. R.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1978. V. 74. P. 2850.
25. Simons R.//Desalination. 1979. V. 28. P. 41.
26. Rubinstein I., Warshawsky A., Scheeichtman L., Kedem O.//Ibid. 1984. V. 51. P. 55.
27. Заболоцкий В. И., Письменская Н. Д., Никоненко В. В.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии». Воронеж, 1986. Ч. 1. С. 54.
28. Cooke B. A.//Proc. I. Int. Symp. on Water Desalination. Washington, 1967. V. 2. P. 219.
29. Исаев Н. И., Золотарева Р. Н., Мостовая С. А.//Ионообменные мембраны в электро-диализе. Л.: Химия, 1970. С. 89.
30. Turner J. C. R.//Proc. VI. Int. Symp. on Fresh Water from the Sea. Las Palmas. Gran. Conarion Spain Athens. 1978. V. 3. P. 125.
31. Khedr G., Varoqui R.//Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1981. В. 85. S. 116.
32. Cooke B. A.//Electrochim. acta. 1961. V. 4. P. 179.
33. Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д., Певницкая М. В.//Электрохимия ионитов. Новоси-бирск: Наука, 1972. С. 156.
34. Варенцов В. К., Певницкая М. В.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1973. Вып. 4. № 9. С. 134.
35. Simons R.//Nature. 1979. V. 280. P. 824.
36. Simons R.//Electrochim. acta. 1984. V. 29. P. 151.
37. Mandersloot W. G. B.//Ibid. V. 9. P. 395.
38. Mandersloot W. G. B.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1964. V. 37. P. 1442.
39. Гнусин Н. П., Певницкая М. В.//Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука, 1968. С. 271.
40. Bourdillon C., Metayer M., Selegny E.//J. Chim. Phys. (Paris). 1973. V. 70. P. 722.
41. Tvarusko A., Watkins L. S.//Electrochim. acta. 1969. V. 14. P. 1109.
42. Lerche D.//Bioelectrochem. Bioenerg. 1975. V. 2. P. 304.
43. Lerche D., Wolf H.//Ibid. 1975. V. 2. P. 293.
44. O'Brien R. N.//Electrochim. acta. 1975. V. 20. P. 447.
45. Forgacs C., Leibovitz J., O'Brien R. N., Spiegler K. S.//Ibid. 1975. V. 20. P. 555.
46. Yajuso M., Green M. E.//J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 654.
47. Stern S. N., Green M. E.//Ibid. 1973. V. 77. P. 1567.
48. Lifson S., Gavish B., Reich S.//Biophys. Stud. Mech. 1978. V. 4. P. 53.
49. Fang Y., Li Q., Green M. E.//J. Colloid. Interface Sci. 1982. V. 86. № 1. P. 185.
50. Fang Y., Li Q., Green M. E.//Ibid. V. 88. № 1. P. 214.
51. Gavish B., Lifson S.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1979. V. 75. P. 463.
52. Робинсон Р., Стокс Р.//Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С. 529.
53. Kressman T. R. E.//Nature. 1950. V. 165. P. 568.
54. Эйзенберг Д., Кауцман В.//Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеониздат, 1975. С. 227.
55. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.//Основы теоретической электрохимии. М.: Высшая школа, 1978. С. 206.
56. Simons R., Khanarian G.//J. Membrane. Biol. 1978. № 1—2. P. 11.
57. Rubinstein I., Shiltman L.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1979. V. 75. P. 231.
58. Patel R. D., Lang Ko-Chich, Miller I. F.//Ind. Eng. Chem. Fundam. 1977. V. 16. P. 340.
59. Tanaka Y.//Denki kagaku. 1974. V. 42. P. 450; РЖХим. 1975. 8Л204.
60. Tanaka Y., Seno M.//Denki kagaku. 1983. V. 51. P. 465; РЖХим. 1984. 5Б2529.
61. Жолковский Э. К.//Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 180.
62. Жолковский Э. К., Шилов В. П., Мокров А. А.//Там же. 1987. Т. 23. С. 614.
63. Гребень В. П., Косякова И. Г., Пивоваров Н. Я.//Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. С. 288.
64. Гребень В. П., Нечунаев В. П.//Там же. 1978. Т. 51. С. 1986.
65. Grossman G.//J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 1616.
66. Гребень В. П., Пивоваров Н. Я., Коварский Н. Я., Нефедова Г. З.//Журн. физ. хи-мии. 1978. Т. 52. С. 2641.
67. Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И.//Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 898.
68. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П.//Там же. 1979. Т. 15. С. 1488.
69. Заболоцкий В. И., Гнусин Н. П., Шельдешов Н. В.//Там же. 1984. Т. 20. С. 1340.
70. Заболоцкий В. И., Гнусин Н. П., Шельдешов Н. В., Письменская Н. Д.//Там же. 1985. Т. 21. С. 1059.
71. Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В. и др.//Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. С. 2480.
72. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И., Письменская Н. Д., Гнусин Н. П.//Электро-химия. 1986. Т. 22. С. 791.

73. Zabolotski V. I., Gnusin N. P., Sheldeshov N. V.//Int. Society of Electrochemistry 37th Meeting. Vilnius (USSR). 1986. V. 2. P. 415.
74. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П.//Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 1676.
75. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. (Каталог). М.: НИИТЭХИМ, 1977. 31 с.
76. Маслов В. Н., Зотов Ю. А.//Успехи химии. 1962. Т. 37. С. 736.
77. Гребень В. П., Коварский Н. Я.//Журн. физ. химии, 1978. Т. 52. С. 2304.
78. Mauro A.//Biophys. J. 1962. V. 2. P. 179.
79. Шельдешов Н. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: Краснодарский политехн. ин-т. 1985.
80. Тимашев С. Ф.//Материалы IV Всесоюз. школы-семинара по физике поверхности полупроводников. Сборник лекций. Л.: Изд. ЛГУ, 1979. С. 139.
81. Тимашев С. Ф., Кирганова Е. В.//Электрохимия. 1981. Т. 17. С. 440.
82. Тимашев С. Ф.//Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. С. 1419.
83. Кирганова Е. В., Тимашев С. Ф., Попков Ю. М.//Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 978.
84. Bassignana I. C., Reiss H.//J. Membr. Sci. 1983. V. 15. P. 27.
85. Kunst B., Lourecek B.//Croat. chem. acta. 1962. V. 34. P. 219.
86. Гребень В. П., Пивоваров Н. Я., Коварский Н. Я.//Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 388.
87. Rose W. H., Miller I. F.//Ind. Eng. Chem. Fundam. 1986. V. 25. P. 360.

Кубанский государственный университет,  
Краснодар