

На правах рукописи

Бондарев

Бондарев Денис Александрович

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ И БИСЛОЙНЫЕ МЕМБРАНЫ С
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ НА ОСНОВЕ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ:
ПОЛУЧЕНИЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
И СТАБИЛЬНОСТЬ**

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар 2022

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Заболоцкий Виктор Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Антипов Анатолий Евгеньевич, заместитель
начальника управления научно-методического
руководства и экспертной деятельности ФГБУ
«Российская академия наук»

кандидат химических наук, доцент,
Елисеева Татьяна Викторовна, заведующий
кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Южный федеральный университет»,
г. Ростов-на-Дону

Защита диссертации состоится 26 декабря 2022 г. в 16:00 на заседании
диссертационного совета 24.2.320.04 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский
государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар,
ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО
«Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар,
ул. Ставропольская, д. 149, на сайтах ВАК Министерства науки и высшего
образования РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru/> и ФГБОУ ВО «Кубанский
государственный университет» <https://www.kubsu.ru/>.

Автореферат разослан «___» октября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Шкирская С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интенсификация процессов электродиализа является одним из приоритетных направлений современной мембранной электрохимии. При использовании высоких плотностей тока, многократно превышающих предельный ток, электродиффузионный механизм переноса ионов через мембраны перестает быть доминирующим. В этих условиях в электромембранной системе (ЭМС) протекает реакция диссоциации воды (water splitting), сопровождающаяся переносом через мембраны ионов H^+ и OH^- и сопряженным с ними переносом ионов соли (эффект экзальтации), а также электроконвекция раствора. Протекание процесса диссоциации воды вызывает изменение рН растворов и приводит к деструкции четвертичных аммониевых групп анионообменных мембран.

В результате протекания электрохимической деструкции в поверхностном слое анионообменных мембран образуются каталитически активные вторичные и третичные аминогруппы, которые дополнительно ускоряют реакцию диссоциации воды. Совокупность описанных процессов приводит к уменьшению полезного массопереноса, повышению удельных энергозатрат на обессоливание технологических растворов и снижению срока эксплуатации электродиализных аппаратов.

Основным способом снижения интенсивности процесса диссоциации воды на границе мембрана/раствор является модификация промышленных анионообменных мембран различными полиэлектролитами, в структуре которых содержатся кватернизированные атомы азота, более устойчивые к процессам электрохимической деструкции. Модификация анионообменных мембран позволяет улучшить их эксплуатационные характеристики без существенного изменения технологии их промышленного производства. Однако, полимерные модификаторы, используемые в настоящее время для этой цели, синтезируют или из высокотоксичных мономеров (сополимеры с акрилонитрилом), или из водорастворимых полиэлектролитов на основе сополимеров с акриловой или малеиновой кислотой, что снижает электрохимическую стабильность модифицированных мембран вследствие частичной десорбции полиэлектролитов с их поверхности.

Таким образом, разработка и исследование новых поверхностно модифицированных и двухслойных мембран на основе не токсичных и обладающих высокой электрохимической стабильностью полимеров является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Процесс деструкции четвертичных аммониевых групп в щелочных растворах и при высоких плотностях электрического тока может протекать по нескольким механизмам: элиминированием по Гофману, нуклеофильным замещением (S_N2), а также путем перегруппировок Стивенса и Соммле-Хаузера.

Одной из первых работ, посвященных исследованию стабильности анионообменных мембран с различной химической структурой в щелочных

растворах, была работа В. Bauer, Н. Strathmann и F. Effenberger (1990 г.). Авторами было показано, что на стабильность четвертичных аммониевых групп влияет ряд факторов: *a* – присутствие объемных заместителей вблизи четвертичного атома азота; *b* – полярность связи C-N⁺ и связи C-H (α,β -C атом); *c* – конформация заместителей при четвертичном атоме азота; *d* – наличие подвижной группы при четвертичном атоме азота.

Влияние объемных заместителей на стабильность анионообменных мембран в щелочных растворах было исследовано в работах В. Lin, J. Wang, S. Holdcroft, D. Henkensmeier и др. Объемные заместители (изопропила, фенила, мезитилена и т.д.) вблизи четвертичных атомов азота приводят к экранированию анионообменной группы от нуклеофильной атаки гидроксид-анионом, что существенно повышает термическую и химическую стабильность анионообменных мембран. В работах К. Krouer, М. Tomoi, L. Liu, С. Вае было изучено влияние электронных эффектов заместителей при четвертичных атомах азота на стабильность анионообменных мембран в сильнощелочных растворах. Авторами было показано, что наличие электронодонорных заместителей при кватернизованных атомах азота приводит к снижению полярности связи C-N⁺ и, как следствие, уменьшению способности гидроксид-аниона к нуклеофильной атаке α -C атома. Этот факт объясняет высокую химическую стабильность анионообменных мембран, в которых аммониевые группы расположены на концах длинных алкильных цепей (С3 и более).

Полиэлектролиты, в структуре которых четвертичный атом азота принадлежит одновременно двум циклическим системам (спиро-полимеры), были изучены в работах Р. Jannasch, D. Kreuer, J. Olsson. Наличие двух объёмных гетероциклических заместителей при кватернизованном атоме азота приводит к существенному повышению щелочной стабильности спиро-полимеров и анионообменных мембран на их основе. Высокой стабильностью обладают также спиро-полимеры на основе N,N-диаллильных производных гетероциклических соединений (пиперидина, пирролидина, азепана и морфолина).

В работах Т. Sata, J. Choi, U. Hwang впервые была изучена электрохимическая стабильность мембран при высоких плотностях электрического тока, существенно превышающих предельный. В таких условиях наблюдается локальный разогрев поверхности, в результате выделения «джоулева тепла», а также подщелачивание раствора вблизи поверхности мембраны, что приводит к деградации четвертичных аммониевых групп с образованием третичных аминов.

В работах Р. Чермита и В. Заболоцкого было показано, что скорость реакции диссоциации воды на сильноосновных анионообменных мембранах с четвертичными аммониевыми группами не зависит от условий гидролиза кватернизованных атомов азота (гидролиз в щелочных растворах или в условиях высокоинтенсивного электролиза), а определяется концентрацией третичных и вторичных аминогрупп в поверхностном слое мембраны.

Способ модификации промышленных гетерогенных анионообменных мембран МА-40, МА-41, и гомогенной анионообменной мембраны АМХ стабильными полиэлектролитами на основе сополимеров N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (ДАДМАХ) был предложен Н. Письменской, В. Заболоцким и В. Никоненко. Авторами было показано, что сополимеры ДАДМАХ с акрилонитрилом, малеиновой и акриловой кислотами повышают электрохимическую стабильность модифицированных мембран и увеличивают полезный массоперенос ионов соли. Однако, как уже отмечалось, описанные сополимеры либо изготавливаются с использованием токсичных мономеров (сополимер ДАДМАХ с акрилонитрилом), либо являются водорастворимыми (сополимеры ДАДМАХ с акриловой или малеиновой кислотами), что делает невозможным их использование для получения гомогенной анионообменной мембраны.

Целью работы являлась разработка поверхностно модифицированных, гомогенных анионообменных и двухслойных мембран на основе гетероциклических аммониевых полиэлектролитов и исследование их электрохимических характеристик, электрохимической стабильности и специфической селективности.

Задачи работы:

1. Синтезировать и охарактеризовать новые полимерные модификаторы для ионообменных мембраны, содержащие кватернизированные атомы азота в составе пяти- и шестичленных гетероциклических фрагментов: 1 – поли-N,N-диаллилморфолиний бромид; 2 – сополимер ДАДМАХ и этилметакрилата.

2. Разработать способ модификации промышленной анионообменной мембраны МА-41 из водной и органической среды, способ получения гомогенной, бислойных и биполярных мембран на основе водонерастворимого сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата. Исследовать их электрохимические характеристики в бинарных (NaCl) и тернарных (NaCl + CaCl₂) растворах электролитов.

3. Установить механизмы переноса ионов при сверхпредельных токовых режимах через полученные гомогенную, бислойную и модифицированные мембраны и исследовать электрохимическую стабильность в условиях высокоинтенсивного электролиза.

Научная новизна основных результатов:

1. Разработаны и исследованы новые полимерные модификаторы для промышленных ионообменных мембран, в структуре которых содержатся стабильные гетероциклические аммониевые основания. На их основе получены гомогенная, модифицированные, бислойные (с одинаковым зарядом матриц) и биполярные (с противоположным зарядом матриц) мембраны. Структура полученных полиэлектролитов доказана методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

2. На установке с вращающимся мембранным диском и методом электрохимического импеданса изучены электрохимические характеристики полученных мембран. Установлен механизм транспорта ионов и диссоциации воды на модифицированной, бислойной и гомогенной анионообменных

мембранах при сверхпределных токовых режимах. Показано, что модификация промышленных мембран МА-41 гетероциклическими модификаторами и тонкими пленками на их основе приводит к снижению скорости диссоциации воды и увеличению массопереноса ионов соли в результате развития электроконвекции.

3. Исследован механизм химической и электрохимической деструкции анионообменных мембран с функциональными группами на основе стабильных гетероциклических аммониевых оснований. Показано, что наряду с известными механизмами термощелочного гидролиза четвертичных аммониевых групп, в щелочных растворах и при высоких плотностях электрического тока происходит гидролиз сложноэфирных групп полимерной матрицы сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата с образованием гидрофильных карбоксилатных фрагментов. Этот процесс приводит к увеличению гидрофильности поверхности бислойной и гомогенной анионообменных мембран, что негативно сказывается на развитии электроконвекции при сверхпределных токовых режимах.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы.

Изучены механизмы переноса ионов соли и продуктов диссоциации воды при сверхпределных токовых режимах через разработанные мембраны. Показано, что для полученных модифицированной, гомогенной, бислойной (с одинаков зарядом матриц) анионообменных мембран характерна низкая интенсивность диссоциации воды на границе мембрана/раствор (около 3%), обусловленная наличием стабильных и каталитически неактивных гетероциклических аммониевых оснований в поверхностном слое. Установлены механизмы деструкции модифицированной, гомогенной и бислойной мембран при сверхпределных токовых режимах: для модифицированной мембраны происходит десорбция полимерного модификатора (поли-N,N-диаллилморфолина) с её поверхности; для гомогенной и бислойной мембран происходит гидролиз этилметакрилатных фрагментов приводящий к увеличению гидрофильности их поверхности и снижению вклада электроконвекции в сверхпределный массоперенос.

Разработаны способы модификации промышленных ионообменных мембран, позволяющие существенно повысить их электрохимическую стабильность и полезный массоперенос при высокоинтенсивных токовых режимах. Разработанные мембраны защищены патентами РФ № 190582 и № 194918. Модификация катионообменных мембран сополимером ДАДМАХ и этилметакрилата позволяет получать биполярные мембраны с высокой каталитической активностью в реакции диссоциации воды (после модификации окисленным графитом) и мембраны с высокой зарядовой селективностью.

Методы исследования. Исходя из поставленных задач, электрохимические характеристики исследуемых мембран определяли методами вольтамперометрии на установке с вращающимся мембранным диском и электрохимического импеданса. Числа переноса ионов определяли методом Гитторфа, химический состав растворов устанавливали на жидкостном хроматографе. Определение удельной электропроводности образцов

проводилось ртутно-контактным методом. Значение удельной электропроводности мембраны определялось путем экстраполяции частотного спектра импеданса ячейки на бесконечно большую частоту. Коэффициенты диффузионной проницаемости, обменную емкость, влагоемкость и толщину образцов определяли стандартными методами. Краеугольный угол смачивания мембран определяли методом покоящейся капли. Строение синтезированных полимерных модификаторов доказывали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, структуру поверхностно-модифицированных мембран изучали методами ИК-спектроскопии (с использованием приставки МНПВО) и атомно-силовой микроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способы получения полимерных модификаторов для ионообменных мембран на основе химически стабильных четвертичных аммониевых оснований, содержащих кватернизированные атомы азота в составе пяти- и шестичленных гетероциклических фрагментов, результаты исследования их структуры спектральными методами (ИК, ЯМР), и способы получения модифицированных, гомогенных, бислойных (с одинаковым зарядом матриц) и биполярных (с разным зарядом матриц) мембран.

2. Электрохимические характеристики полученных мембран в бинарных (NaCl) и тернарных (NaCl + CaCl₂) растворах электролитов.

3. Механизм транспорта ионов соли и диссоциации воды при сверхпредельных токовых режимах на модифицированной, бислойной и гомогенной анионообменных мембранах.

4. Механизмы химической и электрохимической деградации модифицированной, бислойной и гомогенной ионообменных мембран.

5. Результаты исследования процесса разделения одно- и двухзарядных катионов металлов на катионообменных бислойных мембранах, полученных с использованием разработанных полимерных модификаторов.

6. Электрохимические характеристики исходных биполярных мембран на основе МК-40 и сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата и с каталитической добавкой окисленного графита.

Личный вклад соискателя. Синтез, выделение и характеристика полимерных модификаторов, модифицирование и подготовка ионообменных мембран, получение гомогенной анионообменной мембраны, исследование электрохимических характеристик и стабильности мембран, анализ поверхности образцов мембран произведены лично автором работы. Постановка цели и задач исследования, формулирование выводов, анализ полученных результатов проведены совместно с научным руководителем. Основные публикации по работе написаны в соавторстве.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность полученных результатов исследования подтверждается использованием современных электрохимических, физических и физико-химических методов исследования. Полученные результаты согласуются с имеющимися литературными данными.

Основное содержание диссертационной работы представлено в 11 публикациях, в том числе в 3 статьях, опубликованных в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 2 статьи в журналах перечня ВАК РФ. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных конференциях: «PERMEA & MELPRO» (Прага, Чешская Республика), «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия), а также всероссийской конференции с международным участием «Иониты-2018» (Воронеж).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников. Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста, имеет 72 рисунка, 11 таблиц и 176 наименований списка использованных источников.

Плановый характер работы. Исследования по теме диссертации были поддержаны Российским научным фондом фундаментальных исследований, проект № 16-48-230364 p_a, а также Министерством науки и высшего образования РФ, государственное задание № 10.3091.2017/ПЧ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность и проблематика данного исследования, описывается новизна, а также формулируются цель и задачи работы.

В **первой главе** диссертационного исследования представлен литературный обзор, посвященный эффектам концентрационной поляризации ионообменных мембран при сверхпредельных токовых режимах, механизмам деструкции ионообменных фрагментов и способам модификации анионообменных мембран. Рассмотрены структурные особенности анионообменных полиэлектролитов, проявляющих высокую химическую и электрохимическую стабильность в условиях высокоинтенсивного электролиза.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования, схемы установок и электрохимических ячеек, использованных в данной работе. В качестве объектов исследований выступали коммерческие гетерогенные мембраны МА-41 и МК-40 (Щекиноазот, Россия). На их основе получали поверхностно модифицированные, бислойные (с одинаковым зарядом матриц) и биполярные (с противоположным зарядом матриц) мембраны. Поверхностную модификацию мембран осуществляли поли-N,N-диаллилморфолиний бромидом, бислойные мембраны получали нанесением сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата на поверхность МА-41, биполярные мембраны получали нанесением сополимера на поверхность катионообменной мембраны МК-40. В качестве катализатора диссоциации воды (для биполярных мембран) использовали окисленный графит.

Вольтамперные характеристики (ВАХ), определение кажущихся чисел переноса ионов электролита и продуктов диссоциации воды проводили на установке с вращающимся мембранным диском (ВМД). ВМД позволяет задавать толщину диффузионного слоя, обеспечивает горизонтальную ориентацию

исследуемой мембраны в поле тяжести Земли, что исключает вклад гравитационной и термоконвекции в эффекты концентрационной поляризации при исследовании мембран.

В третьей главе представлен синтез и доказательства структуры поли-N,N-диаллилморфолина бромиды, а также электрохимические характеристики и стабильность модифицированных данным полиэлектролитом анионообменных мембран МА-41.

Исследования условий полимеризации N,N-диаллилморфолина бромиды показали, что максимальный выход полимера достигается при использовании бутанола-1 в качестве реакционной среды и перекиси бензоила в качестве инициатора. На рис. 1 представлены схема синтеза полиэлектролита, а также ИК-спектры мономера (N,N-диаллилморфолина бромиды) и продукта его полимеризации.

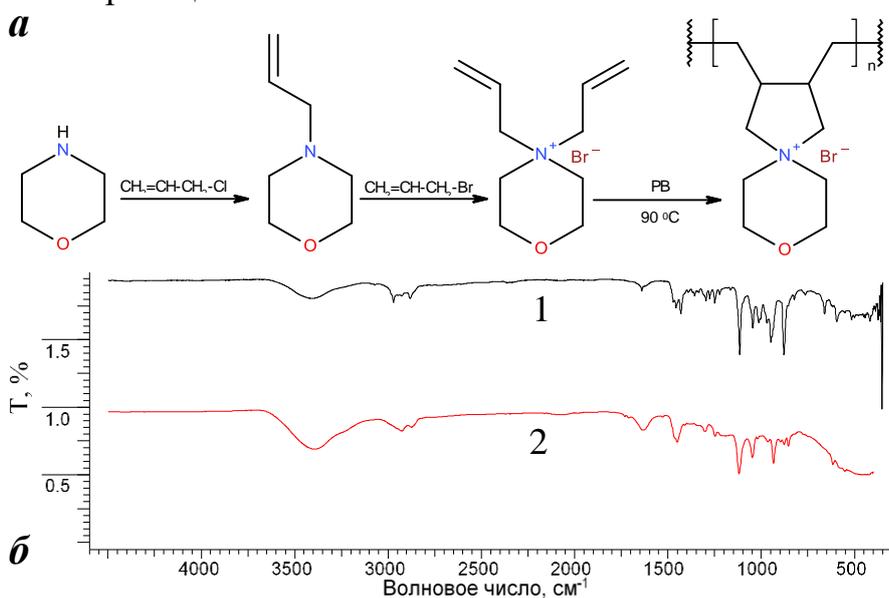


Рис. 1. Схема синтеза поли-N,N-диаллилморфолина бромиды (а) и ИК-спектры (б) N,N-диаллилморфолина бромиды (1) и поли-N,N-диаллилморфолина (2)

В ИК-спектре поли-N,N-диаллилморфолина (рис. 1б) наблюдаются изменения в области валентных симметричных и асимметричных колебаний метиленовых групп при sp^2 -гибридном атоме углерода ($3095\text{--}3010\text{ см}^{-1}$) и в области $1680\text{--}1620\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям двойной С=С связи. Эти изменения обусловлены протеканием реакции полимеризации, в результате которой происходит разрыв π -связей и образование новых σ -связей С-С.

В ЯМР-спектре полимера появляются сигналы при 1,29 и 1,52 м.д., соответствующие протонам метиленовых групп $-\text{CH}_2-$, связывающих гетероциклические фрагменты, а также сигналы при 2,59; 3,28 и 3,51 м.д., соответствующие протонам пирролидиновых циклов, что также свидетельствует о протекании реакции полимеризации N,N-диаллилморфолина бромиды.

Модификация анионообменной мембраны МА-41 поли-N,N-диаллилморфолина бромидом осуществлялась как из водной, так и из органической среды. Мембрану, модифицированную из органической среды (смесь N-метилпирролидона и безводной муравьиной кислоты в объемном соотношении 1:1), обозначили как МА-41М, из водной среды – как МА-41М*.

Исходную и модифицированные мембраны подвергали стандартной процедуре предварительной подготовки за исключением стадии обработки

органическими растворителями. На рис. 2 представлены ИК-спектры поверхности исходной МА-41 и модифицированной МА-41М мембран.

В ИК-спектре поверхности модифицированной мембраны МА-41М видны характерные изменения в области $3600-3100\text{ см}^{-1}$, $1750-1500\text{ см}^{-1}$, а также $1250-800\text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром исходной МА-41. Наблюдаемые полосы поглощения соответствует различным валентным и деформационным колебаниям структурных фрагментов поли-N,N-диаллилморфолина бромид (например, С-О-С морфолинового цикла (рис. 2, спектр 2)).

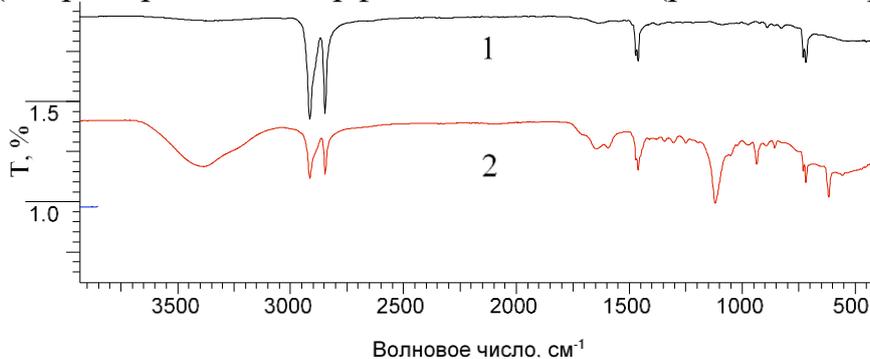


Рис. 2. ИК-спектры исходной МА-41(1) и модифицированной МА-41М (2)

Общие и парциальные ВАХ исходной МА-41 и модифицированных МА-41М и МА-41М* (рис. 3а), а также зависимость предельного экспериментального тока ($i_{lim,e}$) от квадратного корня из угловой скорости вращения мембранного диска (рис. 3б) изучали в 0,01М растворе NaCl, расчёт сопряженных эффектов концентрационной поляризации проводили по уравнениям Левича, Пирса, Балтрунуса (уравнение 3) и Харкаца.

Толщину диффузионного слоя δ задавали путем изменения угловой скорости вращения мембранного диска (ω) в соответствии с формулой Левича:

$$\delta = 1.6(D)^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии электролита; ν – кинематическая вязкость раствора.

Предельный электродиффузионный ток i_{lim} для гомогенной мембраны рассчитывали по уравнению Пирса:

$$i_{lim} = \frac{FDc}{(T_i - t_i)\delta} \quad (2)$$

где T_i и t_i – числа переноса противоиона в мембране и в растворе соответственно; F – постоянная Фарадея; c – концентрация раствора.

Расчет i_{lim} на гетерогенных мембранах МА-41 проводили по уравнению (3), учитывающему гетерогенность поверхности мембраны.

$$\frac{1}{i_{lim}} = \frac{(T_i - t_i)\delta}{z_i F D c} + \frac{\Theta R}{z_i F D c} \sqrt{\frac{\ln(1 + \frac{0.27}{\sqrt{1 - \Theta}})}{2(1 - \Theta)}} \quad (3)$$

где R – эффективный радиус проводящих участков; Θ – доля инертной поверхности мембран; z_i – заряд противоиона.

Расчет величины тока экзальтации i_{exz} при сверхпредельных токовых режимах на анионообменной мембране, осуществляли по уравнению Харкаца:

$$i_{exz} = i_{lim} + \frac{D_-}{D_H} i_H, \quad (4)$$

где D_- и D_H – коэффициент диффузии противоиона и H^+ в растворе электролита соответственно; i_H – парциальный ток ионов H^+ в мембранной системе.

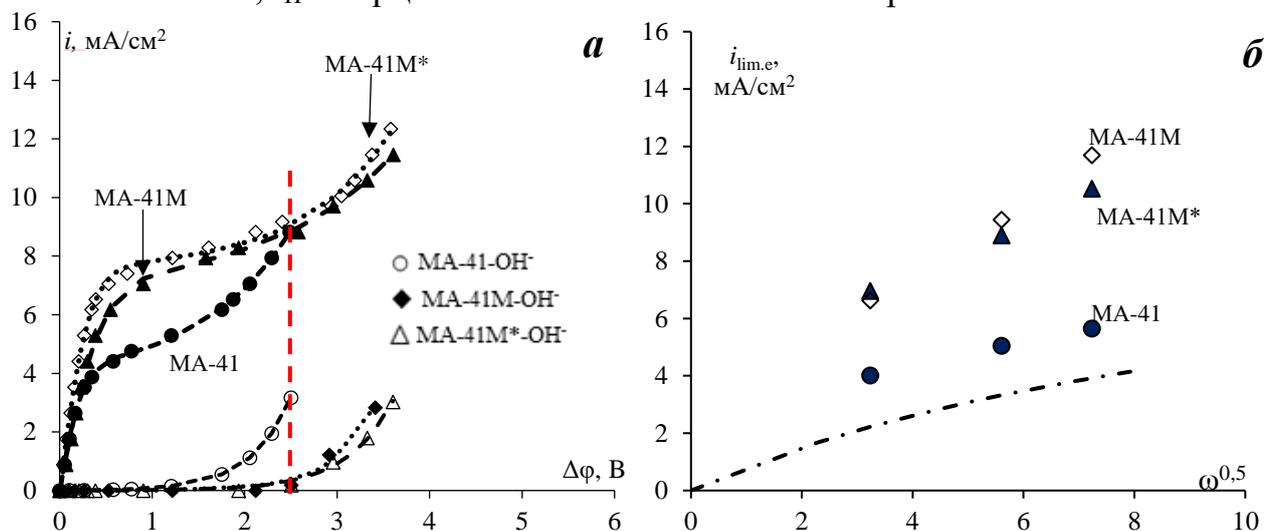


Рис. 3. Общие и парциальные по ионам гидроксила ВАХ мембран МА-41М и МА-41М* (а) (горизонтальная линия – $\Delta\phi$ при котором рассчитывали вклады сопряженных эффектов концентрационной поляризации), зависимость предельного экспериментального тока образцов мембран от угловой скорости вращения мембранного диска (б) (штрихпунктирная линия – расчет i_{lim} для мембраны МА-41 по уравнениям 1 и 3, $\Theta = 0,85$, $R = 7,5$ мкм)

Из представленных на рис. 3а данных следует, что при получении мембран, модифицированных поли-N,N-диаллилморфолиния бромидом, растворитель, в котором осуществлялась модификация, не оказывает существенного влияния на их электрохимические характеристики. Для мембран МА-41М и МА-41М* наблюдается существенное увеличение предельного тока и снижение интенсивности диссоциации воды по сравнению с исходной мембраной МА-41. При этом (рис. 3б) все модифицированные мембраны имеют более высокое значение предельного тока, чем электродиффузионный ток, рассчитанный по уравнению (1) и (3).

Поскольку при значениях предельного тока диссоциация воды на исходной и модифицированных мембранах еще не протекает, а при горизонтальной ориентации вращающегося мембранного диска (обедненный диффузионный слой снизу) термо- и гравитационная конвекция отсутствует, то дальнейший рост массопереноса, после достижения предельного электродиффузионного тока, обусловлен развитием электроконвекции. При сверхпредельных токовых режимах вклад электроконвекции находили по разности между выбранным значением плотности тока (значение скачка потенциала, при котором производили расчет показан горизонтальной линией на ВАХ) и предельным электродиффузионным током (i_{lim}) просуммированным с парциальным током ОН-ионов и ионов, переносимых за счет эффекта экзальтации.

Рассчитанные значения сопряженных эффектов концентрационной поляризации и электродиффузии при сверхпределных токовых режимах приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Вклады сопряженных эффектов концентрационной поляризации и электродиффузии в общий массоперенос исследуемых мембран при $\Delta\phi = 2,5$ В

| Мембрана | Электродиффузия, % | Диссоциация воды, % | Экзальтация, % | Электроконвекция, % |
|----------|--------------------|---------------------|----------------|---------------------|
| МА-41 | 25,2 | 35,0 | 7,6 | 32,2 |
| МА-41М* | 24,0 | 2,0 | 0,4 | 73,6 |
| МА-41М | 25,2 | 2,0 | 0,4 | 72,4 |

На исходной мембране МА-41 вклад диссоциации составляет 35% от общего потока ионов, а вклад электроконвекции составляет порядка 32%. Подавление диссоциации воды на модифицированных мембранах МА-41М и МА-41М* до 3% от общего потока ионов приводит к существенному увеличению вклада электроконвекции (до 74%) в сверхпределный массоперенос ионов соли. Из представленных данных следует, что модификация гетерогенных анионообменных мембран МА-41 поли-N,N-диаллилморфолина бромидом приводит к качественному улучшению их электрохимических характеристик (более высокий предельный ток по сравнению с исходной МА-41, низкая интенсивность диссоциации воды на границе мембрана/раствор).

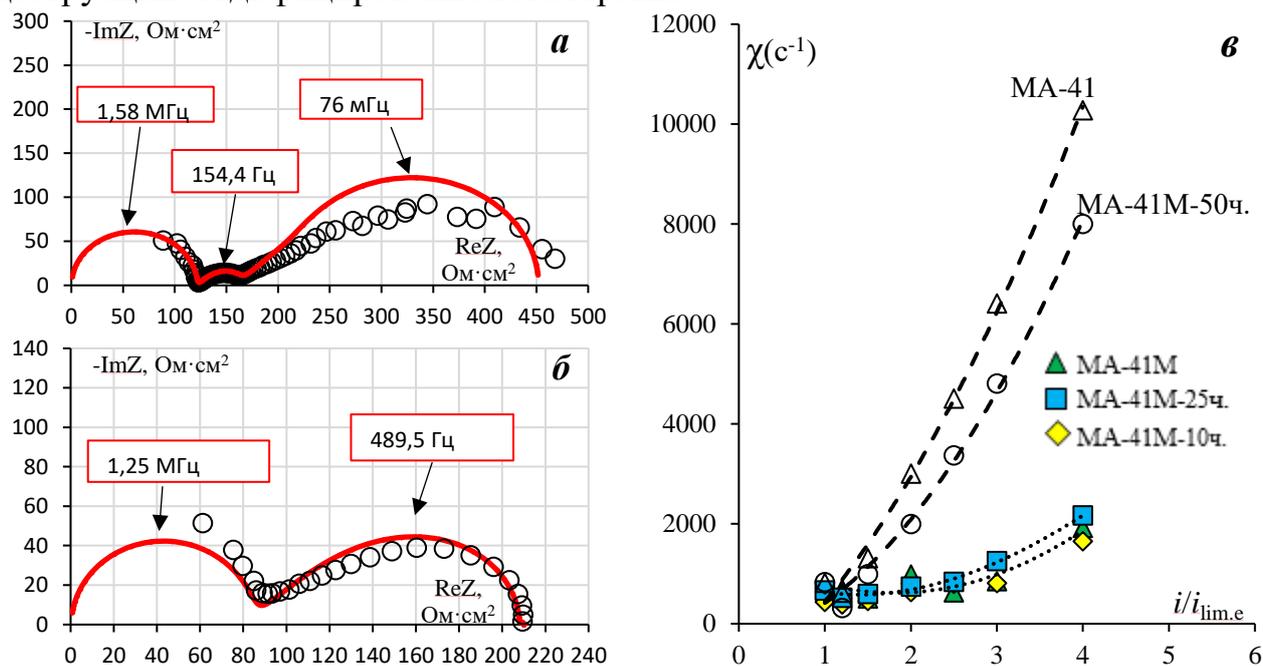
Электрохимическую стабильность МА-41М исследовали методом электрохимического импеданса при плотности поляризующего тока в два раза превышающей предельный. Полученные спектры обрабатывали методом эквивалентных схем (программа EclabDemo) и рассчитывали эффективную константу диссоциации воды. Расчет эффективной константы диссоциации воды проводили по уравнению (5).

$$\chi = \frac{2\pi f_{Gmax}}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

где f_{Gmax} – частота точки максимума импеданса Геришера.

На рис. 4 представлены примеры обработанных спектров электрохимического импеданса и зависимость эффективной константы диссоциации воды от плотности электрического тока. Из представленных данных следует, что выбранная эквивалентная схема (параллельно соединенные сопротивление и емкость с последовательно соединенными элементами импеданса Геришера и Варбурга) удовлетворительно описывает экспериментальные спектры электрохимического импеданса модифицированной и исходной мембран. Эффективная константа χ позволила оценить интенсивность диссоциации воды на границе мембрана/раствор (рис. 4в). Для мембраны МА-41М после 25 часов ресурсных испытаний эффективная константа диссоциации воды ниже (\approx в 4,7 раза) чем для исходной мембраны МА-41 (при $i = 4i_{lim.e}$). Через 50 часов ресурсных испытаний мембраны МА-41М интенсивность диссоциации воды на границе модифицированная мембрана/раствор становится практически такой же, как и на исходной мембране

МА-41 (рис. 4в), что свидетельствует о протекании электрохимической деструкции модифицированной мембраны.



а – предельный токовый режим $i = i_{lim,e}$; **б** – сверхпредельный токовый режим $i = 4i_{lim,e}$. Маркерами обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – расчет методом эквивалентных схем.

Рис. 4. Спектры электрохимического импеданса мембраны МА-41М (а и б) и зависимость эффективной константы диссоциации воды от плотности электрического тока для разных мембран после ресурсных испытаний (в)

Для установления механизма деструкции мембраны МА-41М прошедшей ресурсные испытания был получен ИК-спектр ее поверхности. ИК-спектры поверхности мембран и поли-*N,N*-диаллилморфолина бромид, прошедшего ресурсные испытания, представлены на рис. 5.

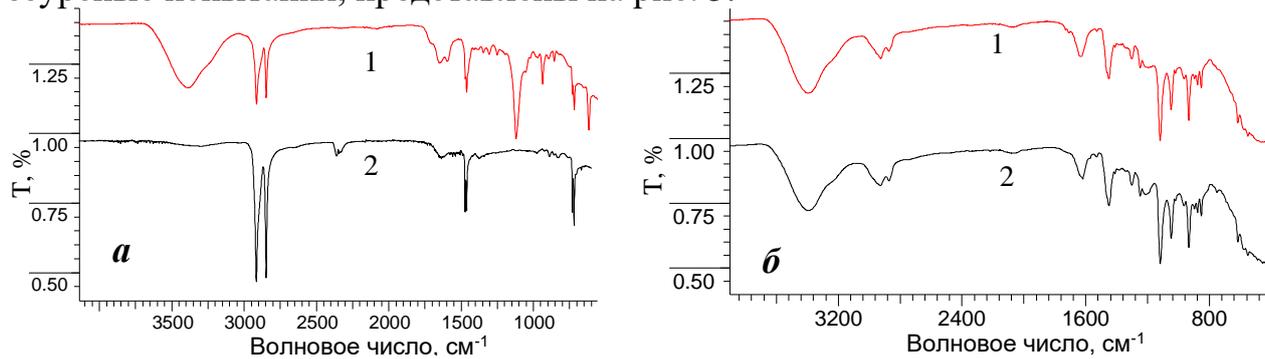


Рис. 5. ИК-спектры поверхности мембраны МА-41М (а) до (1) и после (2) ресурсных испытаний и ИК-спектры поли-*N,N*-диаллилморфолина бромид до (1) и после (2) контакта с 0,2 М раствором NaOH в течение 400 часов

ИК-спектр модифицированной мембраны МА-41М после 50 часов эксплуатации при сверхпредельных токовых режимах претерпевает существенные изменения. В спектре наблюдается исчезновение полос поглощения, характерных для поли-*N,N*-диаллилморфолина, в области $3500-3000\text{ см}^{-1}$ и в области $1450-750\text{ см}^{-1}$.

В тоже время, данные ИК-спектроскопии (рис. 5б) поли-N,N-диаллилморфолина доказывают его высокую химическую стабильность в условиях продолжительного контакта с 0,2 М раствором NaOH (при комнатной температуре). Из совокупности представленных данных следует, что ухудшение электрохимических характеристик мембраны МА-41М обусловлено не деструкцией полимерного модификатора, а его десорбцией с поверхности модифицированной мембраны.

В четвертой главе описывается получение и исследование водонерастворимого сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата, а также представлены результаты исследования электрохимических характеристик и стабильности гомогенной и бислоистой мембран, полученных на его основе.

В случае сополимеризации ДАДМАХ и этилметакрилата, выход сополимера зависит от концентрации мономеров, их соотношения и температуры, при которой протекает реакция сополимеризации. Наибольший выход сополимера наблюдается при температуре реакционной смеси 65 °С и в соотношении мономеров 1:1, при этом общая концентрация ДАДМАХ в реакционной смеси должна быть не менее 30%.

Общая схема сополимеризации, а также ИК-спектры гомополимеров (поли-ДАДМАХ и полиэтилметакрилата) и полученного сополимера представлены на рисунке 6.

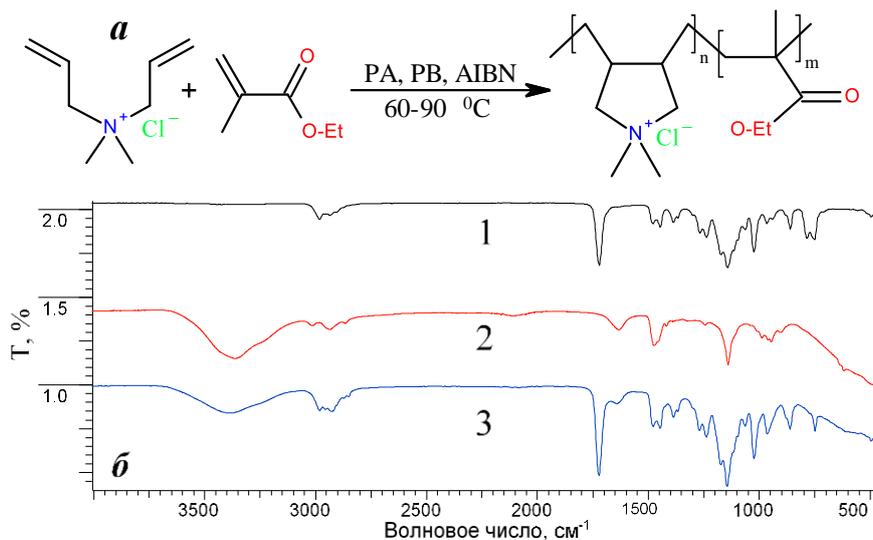


Рис. 6. Схема полимеризации ДАДМАХ и этилметакрилата (а) и ИК-спектры (б) поли-ДАДМАХ (1), полиэтилметакрилата (2) и сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата (3)

В ИК-спектре сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата (рис. 6б, 3) наблюдаются существенные изменения в области валентных колебаний метильных и метиленовых групп (2950–2850 см⁻¹) по сравнению со спектром полиэтилметакрилата (рис. 6б, 1), а также появление интенсивной полосы поглощения воды при 3400 см⁻¹ и слабоинтенсивной полосы при 1641 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям C-N⁺ связей (присутствует и в спектре сополимера (рис. 6б, 3), и в спектре поли-ДАДМАХ (рис. 6б, 2).

ЯМР-спектр сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата содержит характерные сигналы как для звеньев этилметакрилата (уширенный сигнал при 4.00 м.д., соответствующий протонам метиленовых групп C(O)O-CH₂-, сигнал при 1.20 м.д., соответствующий протонам метильных групп C(O)O-CH₂-CH₃),

так и для звеньев ДАДМАХ (сигнал при 3,33 м.д., который в значительной степени перекрывается сигналом воды, соответствующий протонам метильных групп, связанных с кватернизированным атомом азота $N^+(CH_3)_2$). Сигналы в области 2.68–2.95 м.д. соответствуют протонам метиленовых групп, связанным с кватернизированным атомом азота и входящим в состав пятичленного пирролидинового цикла, образующегося в результате полимеризации ДАДМАХ.

Гомогенную анионообменную мембрану получали методом полива соответствующего количества 10%-го раствора сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата на предварительно подготовленную стеклянную поверхность. Полученную мембрану обозначили как МА-1. Бислойную анионообменную мембрану получали нанесением соответствующего количества раствора сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата (10% раствор в изопропиловом спирте) на поверхность МА-41, полученную таким образом мембрану обозначили как МА-41/МА-1, толщина слоя сополимера – 30 мкм. Все мембраны подвергали стандартной процедуре предварительной подготовки за исключением стадии обработки органическими растворителями.

На рис. 7 представлены ИК-спектры поверхности исходной МА-41 и бислойной МА-41/МА-1 мембраны.

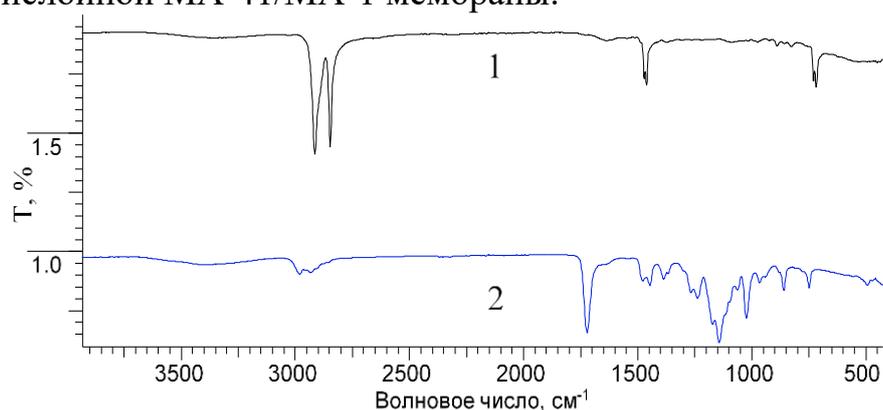


Рис. 7. ИК-спектры исходной (1) МА-41 и бислойной (2) МА-41/МА-1 мембраны со стороны сополимера

ИК-спектр поверхности мембраны МА-41/МА-1 практически полностью идентичен спектру сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата (рис. 6б, 3). Отсутствие полос валентных и деформационных колебаний метиленовых групп полиэтилена, характерных для исходной мембраны МА-41 (рис. 7, 1), обусловлено слоем нанесенного сополимера (30 мкм), толщина которого выше проникающей способности излучения от ИК-спектрометра.

Электрохимические характеристики и стабильность гомогенной МА-1 и бислойной МА-41/МА-1 исследовали на установке с вращающимся мембранным диском в 0,01М растворе NaCl. Ресурсные испытания проводили при плотности электрического тока в два раза превышающей предельный.

На рис. 8 представлены общие и парциальные ВАХ гомогенной и бислойной мембран до и после ресурсных испытаний, а также зависимость предельного экспериментального тока от угловой скорости вращения мембранного диска для всех образцов мембран исследуемых в данной работе.

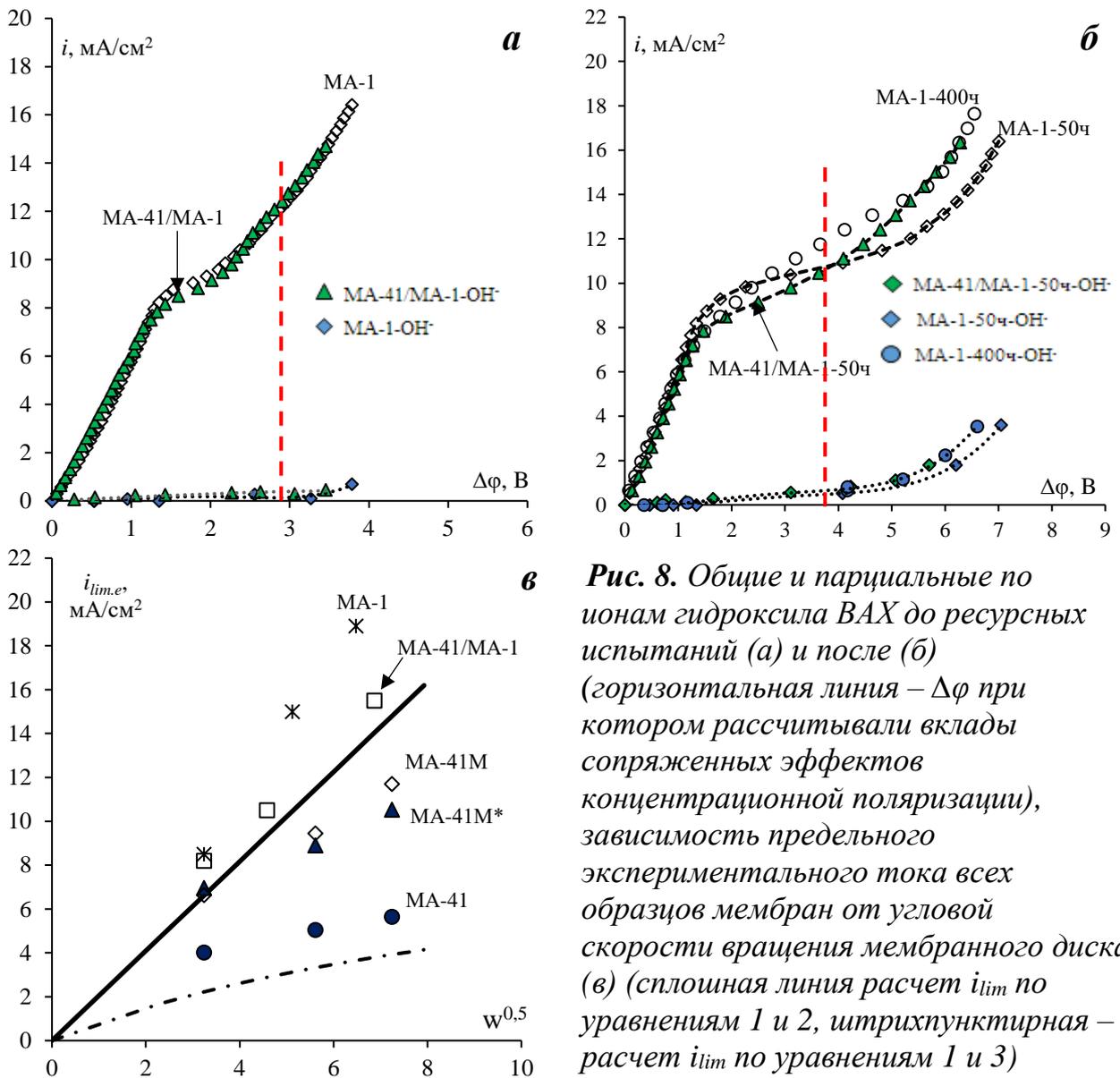


Рис. 8. Общие и парциальные по ионам гидроксила ВАХ до ресурсных испытаний (а) и после (б) (горизонтальная линия – $\Delta\phi$ при котором рассчитывали вклады сопряженных эффектов концентрационной поляризации), зависимость предельного экспериментального тока всех образцов мембран от угловой скорости вращения мембранного диска (в) (сплошная линия расчет i_{lim} по уравнениям 1 и 2, штрихпунктирная – расчет i_{lim} по уравнениям 1 и 3)

Как следует из представленных данных (рис. 8а) вид общих и парциальных ВАХ мембран МА-1 и МА-41/МА-1 практически полностью совпадает. Это объясняется одинаковой химической структурой поверхностного слоя мембран (поверхность выполнена из слоя сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата). При этом, для разработанных мембран МА-1 и МА-41/МА-1 характерна низкая интенсивность диссоциации воды вплоть до скачка потенциала $\Delta\phi = 4$ В. Величина предельного тока для полученных мембран существенно превышает значение для гетерогенной мембраны МА-41, а также значение предельного электродиффузионного тока, рассчитанного по уравнениям 1 и 2. Как уже ранее отмечалось, превышение предельного экспериментального тока над рассчитанным электродиффузионным, в случае с использованием ВМД, обусловлено развитием электроконвекции. Повышение предельного тока бислойной мембраны МА-41/МА-1 (по сравнению с мембраной МА-41) до уровня гомогенной МА-1 (рис. 8в) обусловлено еще и гомогенизацией поверхности гетерогенной мембраны. Превышение предельного тока бислойной

мембраны относительно модифицированных, также обусловлено гомогенизацией поверхности мембраны МА-41/МА-1.

После ресурсных испытаний МА-1 и МА-41/МА-1 вид общих ВАХ существенно изменяется. Обобщённые данные по вкладам различных эффектов концентрационной поляризации в сверхпредельный массоперенос, а также длина плато предельного тока, до и после ресурсных испытаний, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Вклады эффектов концентрационной поляризации и электродиффузии в общий массоперенос при $\Delta\phi = 2,9$ В и длина плато

| Мембрана | Длина плато $\Delta\phi$, В | Электродиффузия, % | Диссоциация воды, % | Экзальтация % | Электроконвекция, % |
|-----------------|------------------------------|--------------------|---------------------|---------------|---------------------|
| МА-41 | 1,5 | 25,2 | 35,0 | 7,6 | 32,2 |
| МА-41/МА-1 | 0,7 | 53,3 | 2,4 | 0,5 | 43,9 |
| МА-41/МА-1-50ч. | 2,7 | 69,0 | 3,4 | 0,8 | 26,8 |
| МА-1 | 0,7 | 53,7 | 2,1 | 0,5 | 43,8 |
| МА-1-50ч. | 3,5 | 64,2 | 2,7 | 0,6 | 32,5 |
| МА-1-400ч. | 3,3 | 63,3 | 2,7 | 0,6 | 33,5 |

Из представленных данных следует, что мембрана МА-41/МА-1 и гомогенная мембрана МА-1 обладают низкой каталитической активностью в реакции диссоциации воды – около 3% (для гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 – 35%), а вклад электроконвекции составляет – 44%. После ресурсных испытаний мембран вклад диссоциации воды в общий массоперенос практически не увеличивается, и сохраняется на уровне 3,5%, однако наблюдается снижение вклада электроконвекции в сверхпредельный массоперенос (до 26 – 32%).

При неизменности интенсивности диссоциации воды, данный эффект обусловлен изменением гидрофобности поверхности исследуемых мембран^{1,2}. На гидрофобность поверхности, помимо химической природы материала, оказывает влияние и шероховатость поверхности. Влияние шероховатости на контактный угол смачивания поверхности можно оценить по уравнению Венцеля:

$$\cos\theta_{ш} = r \cos\theta \quad (6)$$

где r – отношение реальной площади поверхности к геометрической; θ – угол смачивания мембраны.

Микрорельеф поверхности мембран и r определяли на атомно-силовом микроскопе. В качестве примера, на рис. 9 представлены результаты исследования шероховатости поверхности гомогенной анионообменной мембраны до и после ресурсных испытаний.

1 Belashova E.D., Melnik N.A., et al. J. Membr. Sci. 2012, Vol. 59. P. 412-423.

2 Bellon T., Slouka Z., et al. J. Membr. Sci. 2020, Vol. 610. P. 1–10.

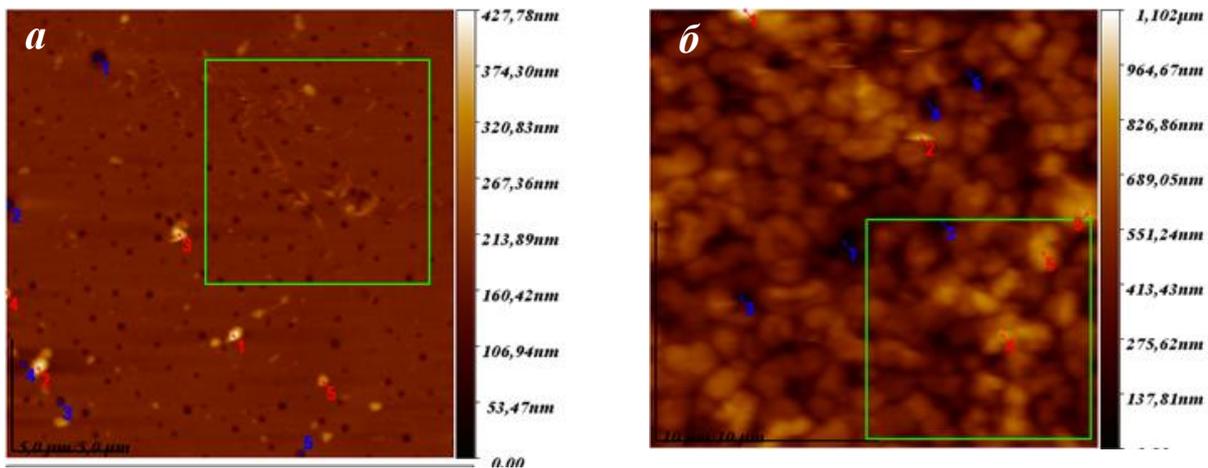


Рис. 9. АСМ-изображения³ поверхности образцов гомогенной анионообменной мембраны: а – до ресурсных испытаний, б – после 700 часов

Для установления причины снижения вклада электроконвекции в сверхпредельный массоперенос ионов на мембранах после ресурсных испытаний, кроме изучения микрорельефа, были исследованы ИК-спектры и контактный угол смачивания поверхности гомогенных и бислойных мембран. В ИК-спектрах исследуемых образцов, прошедших ресурсные испытания, наблюдается появление малоинтенсивного пика при 1566 см^{-1} , который соответствует колебаниям карбоксилат-анионов (рис. 10, в). Площадь этого пика, отнесенная к общей площади пиков в диапазоне $1750\text{--}1520\text{ см}^{-1}$ позволяет оценить долю карбоксильных групп по отношению к содержанию сложноэфирных групп. Наличие продуктов деструкции четвертичных аммониевых групп в ИК-спектре обнаружено не было. В таблице 3 представлены расчетные и экспериментальные значения угла смачивания исследуемых мембран, значение r , а также доля карбоксильных групп.

Таблица 3 – Расчётный и экспериментальный угол смачивания мембран, доля карбоксильных групп и значение отношения реальной поверхности к геометрической

| Образец мембраны | Отношение реальной поверхности к геометрической | Угол смачивания по Венцелю, θ | Доля карбоксильных групп (по ИК-спектрам), % | Реальный угол смачивания, θ |
|------------------|---|--------------------------------------|--|------------------------------------|
| МА-41/МА-1 | 1,00 | 66,0 | 0,0 | 66,0 |
| МА-41/МА-1-50-ч. | 1,05 | 64,8 | 9,6 | 44,0 |
| МА-1 | 1,00 | 66,0 | 0,0 | 66,0 |
| МА-1-200-ч. | 1,05 | 64,7 | 10,8 | 37,7 |
| МА-1-400-ч. | 1,09 | 63,7 | 11,3 | 35,8 |
| МА-1-700-ч. | 1,09 | 63,6 | 14,7 | 35,4 |

На рис. 10 представлены результаты измерения контактного угла смачивания образцов мембран от времени ресурсных испытаний, доля карбоксильных групп в этих образцах и фрагмент ИК-спектров поверхности исследуемых мембран.

³ Изображения получены в НОЦ ЦКП «Диагностика и свойства наноматериалов» ФГБОУ ВО «КубГУ»

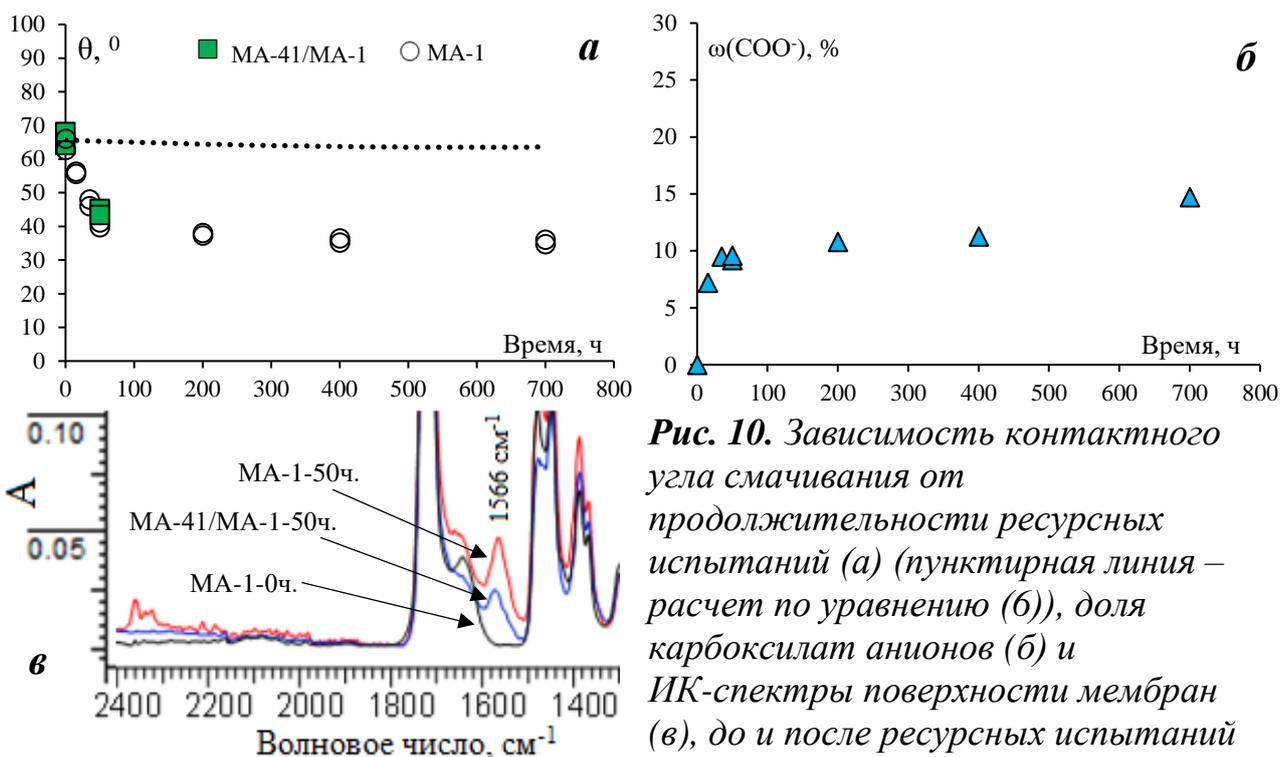


Рис. 10. Зависимость контактного угла смачивания от продолжительности ресурсных испытаний (а) (пунктирная линия – расчет по уравнению (б)), доля карбоксилат анионов (б) и ИК-спектры поверхности мембран (в), до и после ресурсных испытаний

Из представленных данных (таблица 3, рис. 10а) следует, что контактный угол смачивания на обеих мембранах в течение первых 50 часов испытаний существенно уменьшается, после чего его величина практически не изменяется. При этом на исследуемых образцах наблюдается развитие микрорельефа поверхности (r) и увеличение доли карбоксильных групп. Вклад микрорельефа поверхности в уменьшение угла смачивания не превышает 3 градусов, а наблюдаемое изменение угла смачивания с 66° до 35° объясняется гидролизом гидрофобных этилметакрилатных фрагментов до гидрофильных карбоксилатных групп.

Таким образом, еще одним вариантом разрушения мембран является щелочной гидролиз сложноэфирных групп при сверхпредельных токовых режимах. Данный процесс не влияет на интенсивность диссоциации воды, однако приводит к повышению гидрофильности поверхности мембраны и снижению электроконвективного переноса ионов в ЭМС (таблица 2).

Схема деструкции сложноэфирных групп представлена на рис. 11.

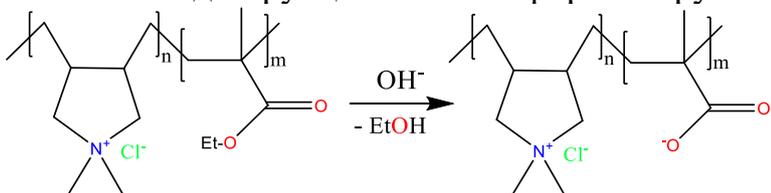


Рис. 11. Схема гидролиза этилметакрилатных групп в щелочной среде

В пятой главе представлены результаты исследований, направленных на поиск эффективных направлений практического применения разработанных полимерных модификаторов и мембран на их основе.

Биполярную мембрану (БМ-1) получали нанесением на поверхность подготовленной катионообменной мембраны МК-40 (с заранее нанесенным порошком окисленного графита в количестве $0,2 \text{ мг/см}^2$) раствора сополимера

ДАДМАХ и этилметакрилата в количестве достаточном для формирования слоя толщиной 80 мкм.

Биполярную мембрану (БМ-2) получали аналогичным образом, за исключением стадии нанесения окисленного графита на поверхность катионообменной мембраны МК-40. Мембраны подвергали стандартной процедуре предподготовки за исключением стадии их обработки органическими растворителями.

Спектры электрохимического импеданса полученных мембран были записаны в 0,02М растворе NaCl. Сопротивление биполярной области (R_b) рассчитывали по уравнению: $R_b = R_0 - R_\infty$ (рис. 12а). По зависимости дифференциального сопротивления R_b от плотности электрического тока i рассчитывали перенапряжение биполярной области U_b , уравнение 7.

$$U_b = \int_0^i R_b di \quad (7)$$

Значение перенапряжения биполярной области использовали для построения парциальных по перенапряжению вольтамперных характеристик мембран БМ-1 и БМ-2, рис. 12.

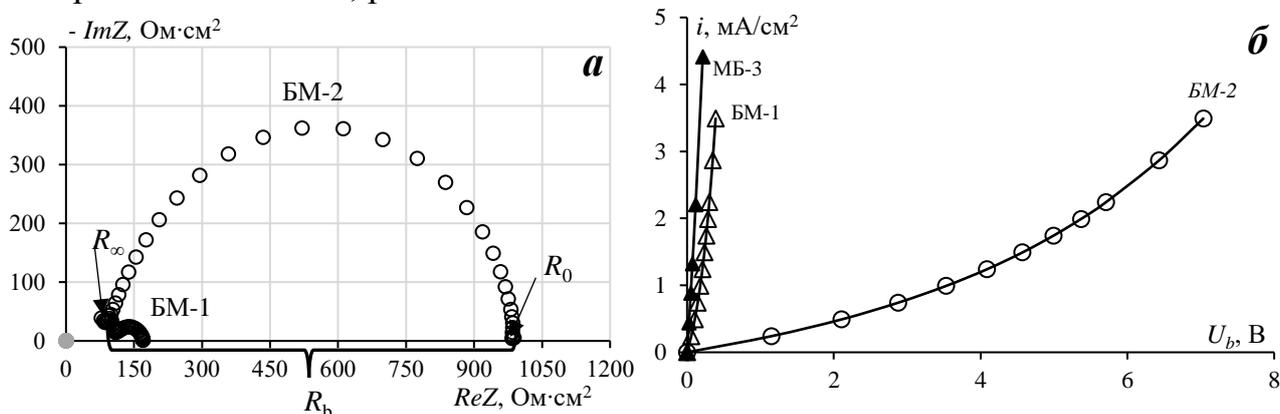


Рис. 12. Частотные спектры электрохимического импеданса (а) БМ-1 и БМ-2 при плотности тока $3,55 \text{ mA/cm}^2$ и парциальные ВАХ (б) по перенапряжению биполярной области полученных мембран и биполярной мембраны МБ-3⁴

Как видно из рис. 12, введение каталитической добавки окисленного графита в биполярную область приводит к снижению сопротивления (R_b) и перенапряжения (U_b) на биполярной границе, которое становится практически сравнимым с коммерческой, фосфорнокислой биполярной мембраной МБ-3.

Установлено, что для карбоксильных групп окисленного графита константа скорости лимитирующей стадии k_L равна $1,23 \text{ s}^{-1}$, что примерно на порядок меньше соответствующей константы для карбоксильных групп в ионообменнике, равной 10 s^{-1} . Однако низкое перенапряжение биполярной области обусловлено не только каталитической активностью карбоксильных групп окисленного графита ($k_L = 1,23 \text{ s}^{-1}$), но и количеством генерирующих контактов в биполярной области мембраны БМ-1: катионообменник | частица ОГ | гомогенный анионообменный слой.

⁴ Данные по мембране МБ-3 предоставил д.-р хим. наук Шельдешов Н.В.

Бислойные мембраны с высокой зарядовой селективностью получали нанесением на поверхность мембраны МК-40 раствора сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата в количестве необходимом для создания слоя толщиной 6, 12, 18 и 28 мкм. Полученные бислойные мембраны обозначили следующим образом: МК-40/МА-1-6, МК-40/МА-1-12, МК-40/МА-1-18, МК-40/МА-1-28. Электрохимические характеристики и специфическая селективность полученных мембран были исследованы на установке ВМД в тернарном растворе NaCl и CaCl₂ (0,01М и 0,005М соответственно).

На основе зависимостей эффективных чисел переноса ионов Ca²⁺ и Na⁺ от плотности тока рассчитывали коэффициент специфической селективности:

$$P_{1,2} = \frac{T_1 c_2^0}{T_2 c_1^0} \quad (8)$$

где T_1 и T_2 – эффективные числа переноса кальция и натрия соответственно; c_1^0 и c_2^0 – концентрация кальция и натрия в глубине раствора, моль-экв./л.

Предельное значение коэффициента специфической селективности рассчитывали по уравнению (9):

$$P_{1,2 \text{ lim}} = \frac{(z_1 - z_3) D_1}{(z_2 - z_3) D_2} \quad (9)$$

где z_1 , z_2 и z_3 – заряды коионов и противоиона в исследуемом растворе; D_1 и D_2 коэффициенты диффузии в растворе Ca²⁺ и Na⁺ соответственно.

Общие ВАХ бислойных мембран, а также зависимость коэффициента специфической селективности от безразмерной плотности тока представлены на рисунке 13.

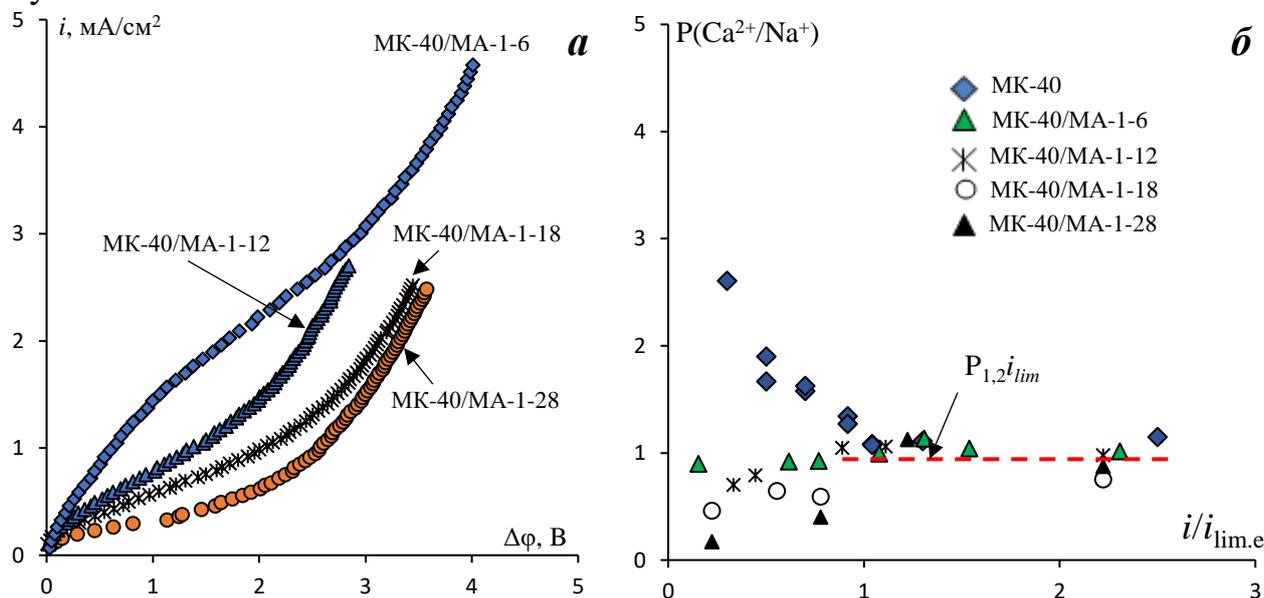


Рис. 13. Общие ВАХ (а) и зависимость коэффициента специфической селективности от безразмерной плотности тока (б) бислойных мембран

Из представленных данных следует, что по мере увеличения толщины слоя сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата происходит изменение коэффициента специфической селективности модифицированных мембран. Так, селективность к двухзарядному катиону Ca²⁺ у исходной мембраны МК-40 является наивысшей, однако по мере увеличения толщины слоя сополимера, квазиравновесный коэффициент селективной проницаемости снижается от 2,6 к

0,17. Данное утверждение справедливо только для допредельных токовых режимов ($i < i_{lim}$), так как после превышения величины предельного тока коэффициенты селективной проницаемости не зависят от кинетических и термодинамических параметров мембран, и определяются только коэффициентами диффузии ионов в растворе и зарядами ионов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Получен ранее не описанный в научной литературе сополимер N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата, содержащий стабильные гетероциклические аммониевые основания; определены оптимальные условия его синтеза, строение охарактеризовано спектральными методами (ИК-, ЯМР ^1H -спектроскопия). Разработаны способы получения гомогенной, бислойной (с одинаковым зарядом матриц), модифицированной и биполярной (с противоположным зарядом матриц) мембран.

2. Изучены электрохимические характеристики гомогенной, бислойной и модифицированной мембран при различных плотностях электрического тока. При сверхпредельных токовых режимах гомогенная, бислойная и модифицированная мембраны обладают низкой каталитической активностью в реакции диссоциации воды (вклад диссоциации воды в общий массоперенос составляет 2-3%, вклад электроконвекции составляет 43-74%, на исходной мембране МА-41 вклад диссоциации воды достигает 35%, а электроконвекции – 32%).

3. Исследована электрохимическая стабильность разработанных гомогенной, бислойной и модифицированной анионообменных мембран. Обнаружены два механизма деградации разработанных мембран: 1 – десорбция водорастворимого полиэлектролита (поли-N,N-диаллилморфолина) с поверхности модифицированной мембраны; 2 – деструкция сложноэфирных функциональных групп в условиях высокоинтенсивного электродиализа и растворов с высокими значениями pH (для сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата). Деградация модифицированной мембраны в условиях высокоинтенсивного электродиализа приводит к повышению интенсивности диссоциации воды на границе мембрана/раствор, деградация гомогенной и бислойной мембран приводит к повышению гидрофильности их поверхности и снижению вклада электроконвективной составляющей в сверхпредельный массоперенос.

4. На основе катионообменной мембраны МК-40 и сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата разработаны бислойные мембраны с разной толщиной анионообменного слоя. Для бислойных мембран с толщиной анионообменного слоя до 30 мкм показана высокая специфическая селективность по отношению к ионам натрия в тернарном растворе $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$. Низкое перенапряжение биполярной области биполярной мембраны (толщина анионообменного слоя 80 мкм) с каталитической добавкой окисленного графита обусловлено большим количеством генерирующих контактов на границе окисленный графит/анионообменный слой.

Список публикаций по теме диссертационной работы:

Статьи

1. Бондарев Д.А. Получение и электрохимические характеристики биполярной мембраны с каталитической добавкой на основе окисленного графита / Д.А. Бондарев, А.В. Беспалов, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологий и дизайна. Серия 1. – 2022. Т.2. – С. 1-10.
2. Melnikov, S. Water Splitting and Transport of Ions in Electromembrane System with Bilayer Ion-Exchange Membrane / S. Melnikov, D. Bondarev, E. Nosova, E. Melnikova, V. Zabolotskiy // Membranes. – 2020. – V. 346. – P. 1-37.
3. Melnikov, S. Catalysis of water splitting reaction in asymmetric bipolar membranes with different chemical composition of cation-exchange layer / S. Melnikov, V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, A. Achoh, D. Bondarev // Desalination and Water Treatment. – 2018. – V. 124. – P. 30–36.
4. Zabolotskiy, V.I. Electrochemical and Mass Transport Characteristics of the Strongly Basic MA-41 Membrane Modified by Poly-N,N-Diallylmorpholinium / V.I. Zabolotskiy, D.A. Bondarev, A.V. Bepalov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2018. – V.54. – P. 958-965.
5. Заболоцкий, В. И. Перспективные модификаторы для анионообменных мембран на основе полимеров, содержащих кватернизованные атомы азота в составе пяти- и шестичленных гетероциклов / В.И. Заболоцкий, А.В. Беспалов, Д.А. Бондарев, Ю.А. Горняева, В.Д. Стрелков // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2016. Т. 09, № 123. – С. 1-12.

Патенты

1. Патент на полезную модель № 190582 «Композитная анионообменная мембрана» МПК В01D 71/06, В01D 17/82, В01D 71/60, В01D 61/44 Заболоцкий В.И., Бондарев Д.А., Мельников С.С., Беспалов А.В. № 2019102727/05 от 31.01.2019.
2. Патент на полезную модель № 194918 «Бислойная анионообменная мембрана» МПК В01D 71/06, В01D 17/82, В01D 71/60, В01D 61/44 С08J 5/22 Заболоцкий В.И., Бондарев Д.А., Беспалов А.В., Мельников С.С. № 2019130935 от 27.09.2019.

Тезисы докладов

1. Bondarev, D. Optimal conditions adjustment for synthesis of polymeric modifiers for anion-exchangemembranes / D. Bondarev, V. Zabolotskiy, A. Bepalov, A. But // International conference «Ion transport in organic and inorganic membranes» – Sochi. – 2017. – P. 59.
2. Bondarev, D. Electrochemical impedance spectra of the heterogeneous anion-exchange membrane MA-41, modified by poly-N,N-diallylmorpholinium / D. Bondarev, S. Melnikov, V. Zabolotskiy, A. Bepalov, S. Eterevsikova // International conference «Ion transport in organic and inorganic membranes» – Sochi. – 2018. – P. 59-60.
3. Бондарев, Д.А. Электрохимические характеристики мембраны MA-41, модифицированной поли-N,N-диаллилфолинием / Д.А. Бондарев, В. И. Заболоцкий, А. В. Беспалов // Материалы VIII всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические основы ионообменных процессов «Иониты-2018», – Воронеж. – 2018. – С. 500.
4. Bondarev, D. Electrochemical and mass exchange characteristics of the heterogeneous anion-exchange membrane, modified by poly-N,N-diallyl morpholinium / D. Bondarev, S. Melnikov, V. Zabolotskiy, A. Bepalov // International conference «Membrane and Electromembrane Processes» – Prague. – 2018. – P. 51.
5. Bondarev, D. The study of electrochemical stability of the anionexchange membranes MA-41 modified by poly-N,N-diallylmorpholinium / D. Bondarev, V. Zabolotskiy, A. Bepalov, S. Eterevsikova // International conference «Ion transport in organic and inorganic membranes» – Sochi. – 2019. – P. 64-65.
6. Bondarev, D. Electrochemical properties and stability of homogeneous and bilayer membranes based on heterocyclic ammonium bases / D. Bondarev, A. Bepalov, S. Melnikov, V. Zabolotskiy // International conference «Ion transport in organic and inorganic membranes» – Sochi. – 2021. – P. 64-65.

Автор выражает искреннюю благодарность канд. хим. наук А.В. Беспалову и канд. хим. наук С.С. Мельникову за оказанную помощь и постоянное внимание к настоящей работе.