

Новая методика исследования транспорта протонов в органических ионообменных мембранах

Т.В. Ткаченко, В.А. Бортнишевский, В.Г. Моторный

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс (044) 573-25-52

Создана электрохимическая ячейка, функционирующая по принципу работы "протонного насоса", которая предназначена для исследования ионной проводимости и каталитических свойств полимерорганических мембран. Возможности сконструированной ячейки показаны на примере исследования катионообменной мембраны МК-40Л в водородной форме. Вольт-амперные характеристики мембраны, определенные в широком диапазоне температур, соответствуют результатам, полученным другими способами. Разработанная методика позволяет изучать процессы переноса ионов, каталитические свойства, диффузионную проницаемость мембран и их селективность в квазиравновесных и неравновесных условиях.

Ионообменные материалы и мембраны на их основе в настоящее время все шире используют в многочисленных сорбционных [1] и каталитических [2] процессах, при производстве топливных элементов [3], а также очистке различных растворов [4]. Сущность явлений переноса в гранулированных и мембранных ионообменных материалах аналогичного строения близка и определяется главным образом их электропроводностью, селективностью, диффузионной проницаемостью [4, 5]. Применяемые для исследования этих характеристик электрохимические, ионообменные и спектроскопические экспериментальные методы имеют свои достоинства и недостатки, характеризуются разной степенью надежности и трудоемкости [5, 6]. Новые разработки в этом направлении нацелены на получение одновременной информации о физико-химических, статических, транспортных и каталитических свойствах мембран.

Цель настоящей работы – разработка методики исследования протонной проводимости и каталитических свойств органических ионообменных мембран.

В основу разработки положен принцип работы так называемого протонного насоса [2, 7]. Все измерения выполняли с использованием катионообменной мембраны МК-40Л производства НПО "Пласт-полимер" (г. Владимир, Россия) толщиной 0,45 мм и площадью 200 мм² на созданной нами электрохимической ячейке. В работе определяли вольт-амперные характеристики, зависимости протонной проводимости и диффузии электролита от температуры мембраны МК-40Л в неравновесных условиях. Данная статья обсуждает только транспортные свойства мембран. Кислотно-основные каталитические свойства изучаемых мембран будут представлены в последующих публикациях.

Методика эксперимента

Схема разработанной нами электрохимической ячейки представлена на рис. 1. Ячейка (1) выполнена из фторопласта, ее внутреннее пространство разделено исследуемой мембраной (2) на катодную и анодную камеры. Камеры оборудованы автономными электронагревателями (3), позволяющими поддерживать заданную температуру по обе стороны мембраны с точностью $\pm 0,5$ °С. Температура в камерах измеряется термопарами (4) и регистрируется на КСП-4. Анод (5) выполнен из графита в виде диска толщиной 4 мм и диаметром 40 мм, вставленного в фторопластовую гильзу с токоподводом. Легко регулируемый зазор между торцевой поверхностью анода и мембраной во всех экспериментах составляет 7 мм. В зазор насосом (6) подается электролит (7) – раствор серной кислоты. Расход электролита, его температура и концентрация регулируются и контролируются на входе в камеру.

Катод (8) конструктивно аналогичен аноду. В качестве материала для его изготовления были использованы никель Ренея либо промышленный оксидный никель-хромовый катализатор. При изготовлении катода на основе никеля Ренея сплав никеля и алюминия (1:1) измельчали, отбирали равные по массе фракции $d = 40$ мкм и $d < 40$ мкм и тщательно гомогенизировали с мелкоизмельченным карбонильным никелем фракции $d = 5$ мкм. Смесь прессовали при 400 МПа, а затем спекали в присутствии водорода при температуре 650 – 700 °С. Полученный электрод после охлаждения активировали в растворе КОН концентрацией 6 г-экв/дм³ и во влажном состоянии устанавливали во фторопластовую гильзу в катодную камеру, вплотную к мембране.

Полученный описанным способом катод обладает исключительной активностью в реакции восстановления транспортируемого через мембрану акватированного

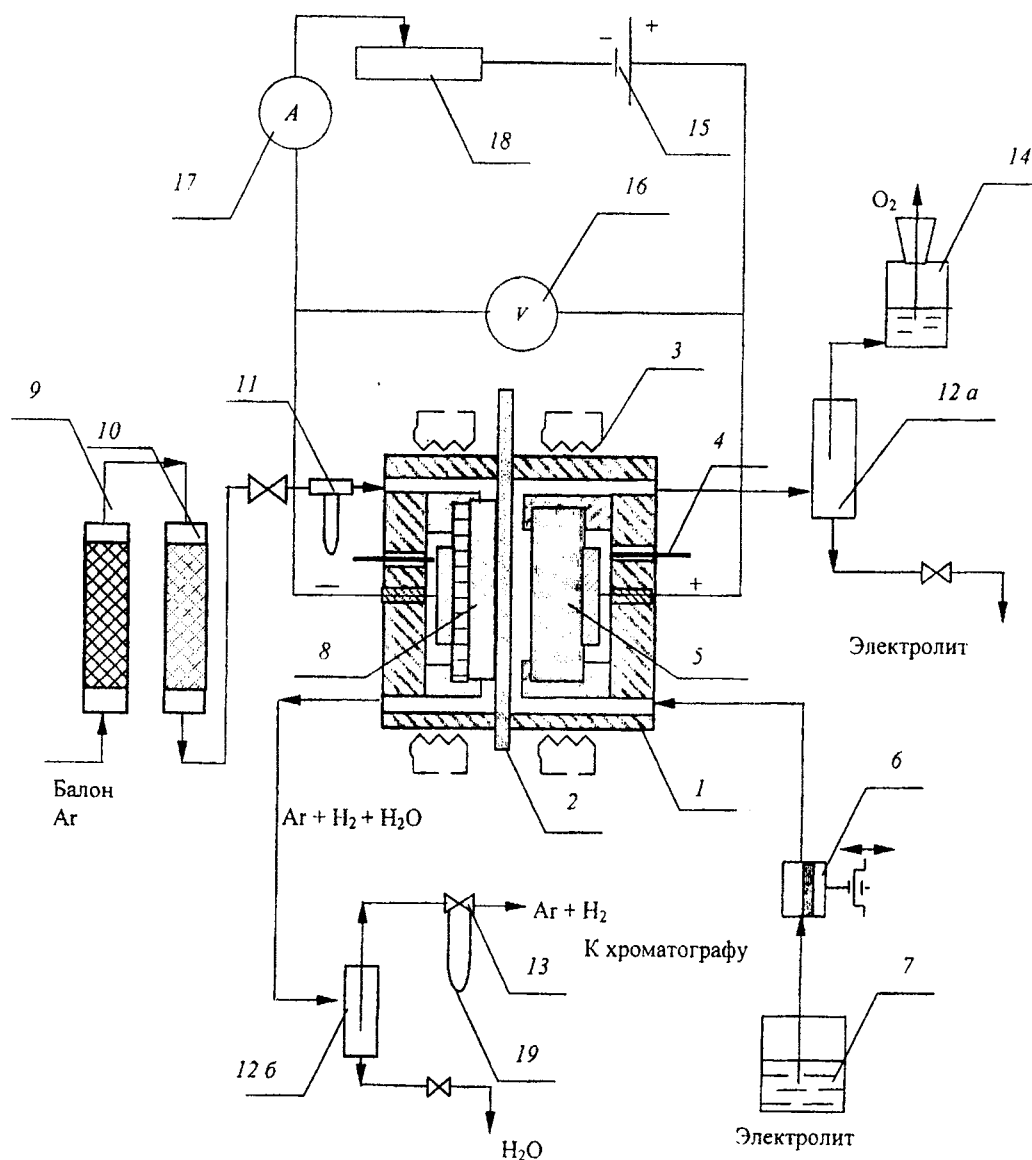


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки для исследования протонной проводимости мембран: 1 – корпус электрохимической ячейки; 2 – мембрана; 3 – электронагреватели; 4 – термопарный карман; 5 – анод; 6 – насос; 7 – емкость с электролитом; 8 – катод; 9 – колонка очистки аргона от кислорода; 10 – колонка осушки аргона; 11 – реометр; 12 – сепараторы: а – сепаратор для разделения отработанного раствора электролита и кислорода, б – сепаратор для разделения раствора электролита и водорода в потоке аргона; 13 – кран-дозатор; 14 – газометр; 15 – источник постоянного тока; 16 – вольтметр; 17 – амперметр; 18 – реостат; 19 – петля крана-дозатора

го протона, однако имеет недостаточную механическую стабильность. Целесообразность использования такого катода оправдано только при исследовании материалов с очень низкой протонной проводимостью.

Нами был изготовлен катод на основе промышленного никель-хромового катализатора гидрирования. Для этого фракцию измельченного катализатора размером 0,1 – 0,2 мм тщательно перемешивали со связующим – 4 %-й поликремневой кислотой, а затем формовали и прессовали под давлением 10 МПа. После этого катодный диск высушивали и восстанавливали в потоке водорода при температуре 300 – 350 °С. Такой катод, содержащий 60 % никеля и 35 % оксида хрома (III), обладает хорошей химической и механической стабильностью и приемлемой активностью.

Все измерения выполняли при наложении на электроды ячейки постоянного электрического потенциала в диапазоне от 0 до 30 В. Акваторированные протоны, образовавшиеся в анодной камере в результате диссоциации воды в электролите, перемещаются через исследуемую мембрану к катоду, где восстанавливаются с образованием молекулярного водорода и воды. Последние активно удаляются с поверхности катода аргоном, предварительно очищенным от кислорода пропусканием через колонку (рис. 1, 9), заполненную цеолитом СаА с нанесенной медью [8, 9] и воды – через колонку (10) с силикагелем. Расход аргона контролировался реометром (11). В сепараторе (12 б) вода отделяется от аргоно-водородной смеси, которая кран-дозатором (13) подается для анализа в хроматограф.

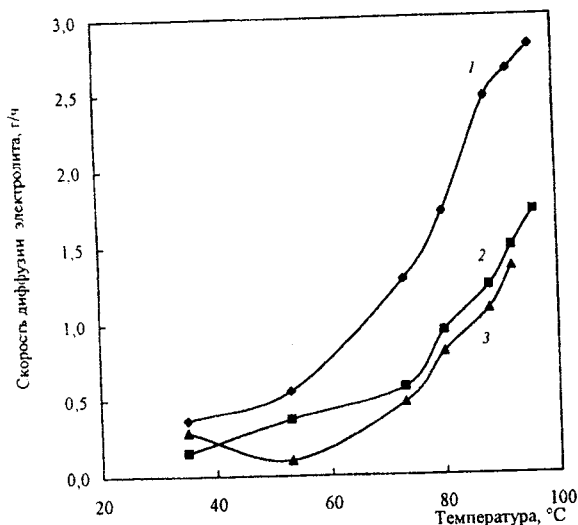


Рис. 2. Зависимость скорости диффузии электролита через мембрану от температуры: 1 — мембрана МК-40Л, проработавшая 100 ч в электрохимической ячейке (скорость подачи электролита — 13,08 мл/ч); 2 — мембрана МК-40Л, предварительно выдержанная 12 ч в рабочем растворе электролита (скорость подачи электролита — 13,08 мл/ч); 3 — мембрана МК-40Л (2), проработавшая 12 ч в рабочем растворе электролита (скорость подачи электролита — 29 мл/ч)

На аноде акватированные гидроксильные группы окисляются с выделением молекулярного кислорода, который затем удаляется прокачиваемым электролитом. Электролит и кислород разделяются в сепараторе (12 а). Количество образовавшегося кислорода определяется газометром (14). Таким образом, в электрохимической ячейке организованы генерация протонов из воды и перемещение их из анодной камеры в катодную, т. е. использован известный принцип работы «протонного насоса» [7].

Выделяемый на катоде водород в потоке аргона, продуваемого через каталитическую камеру, направляется на газохроматографический анализ [10]. Измерения выполняли на хроматографе «Хром-5» с катарометром и стеклянной колонкой длиной 1,2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненной цеолитом СаА фракции 0,25 – 0,50 мм. Температура анализа — 60 °С, ток детектора — 80 мА, расход газа-носителя (аргона) — 30 мл/мин. Пробу вводили в колонку через крандозатор (13). Объем вводимой газовой пробы — 0,37 мл. Обработку результатов анализа осуществляли с использованием метода абсолютной калибровки.

Регистрация электронного тока во внешней цепи в сочетании с газохроматографическим определением выделившегося на катоде водорода позволяет количественно оценить протонную проводимость исследуемых мембран.

Результаты и обсуждение

Свободная диффузия электролита через мембрану из анодной камеры в катодную была изучена при различных температурах и скоростях подачи электролита

в отсутствие приложенного напряжения. Зависимость скорости свободной диффузии электролита через мембрану МК-40Л от температуры в ячейке представлена на рис. 2. Как и ожидалось, с ростом температуры скорость свободной диффузии электролита возрастает, причем количество мигрировавшего через мембрану электролита не зависит от скорости подачи раствора серной кислоты в анодную камеру (рис. 2, кривые 2 и 3). Обращает на себя внимание тот факт, что мембрана, проработавшая в соответствующих условиях как проводник протонов в течение 100 ч (кривая 1), обладает значительно более высокой диффузионной проницаемостью к электролиту, чем свежая мембрана, выдержанная перед началом эксперимента в рабочем растворе электролита 12 ч (кривые 2, 3). Это объясняется изменением структуры и размера транспортных каналов при длительной эксплуатации мембраны [5].

Нами сопоставлена проницаемость мембраны по отношению к молекулам воды и серной кислоты, т. е. оценена ее селективность. Значения скорости диффузии серной кислоты в катодную камеру во времени при температуре 58 °С приведены на рис. 3 (кривые 1 и 2 соответственно). Как видно из полученных данных, скорость диффузии воды через мембрану во всем временном интервале значительно превышает соответствующие значения для серной кислоты. Между тем выравнивание скорости диффузии молекул происходит быстрее для серной кислоты (рис. 3, кривая 1). Селективность мембраны по воде первоначально составляет 98 %, а через 3 ч в стабильном режиме работы — несколько ниже 97 %. Полученные данные свидетельствуют о качестве мембраны МК-40Л, поскольку для зарубежных аналогов фирмы DOW эти величины составляют 98 %, хотя и при более высокой температуре — 90 – 95 °С [11].

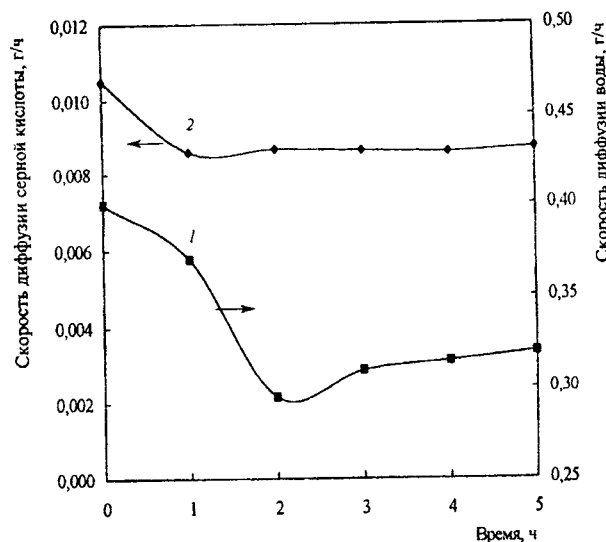


Рис. 3. Изменение скорости диффузии воды (1) и серной кислоты (2) через мембрану МК-40Л во времени при температуре 58 °С

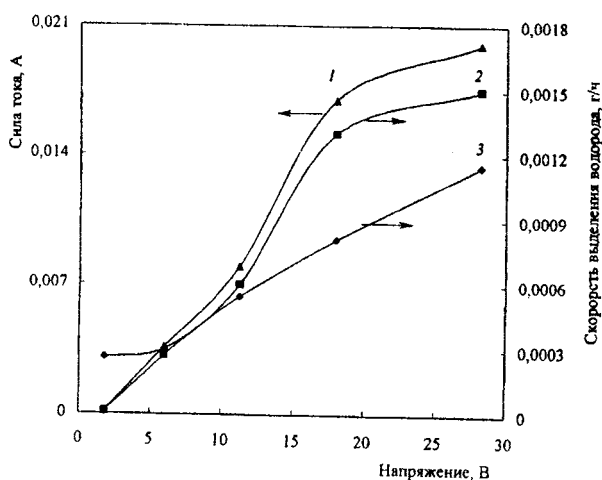


Рис. 4. Зависимость силы тока (1), рассчитанных (2) и экспериментальных (3) значений скорости выделения водорода от приложенного напряжения для мембраны МК-40Л при температуре 60 °С

На рис. 4 показана вольт-амперная зависимость испытываемой мембраны (кривая 1), а также дано сравнение рассчитанных теоретически (кривая 2) и определенных экспериментально (кривая 3) скоростей выделения водорода при температуре 60 °С в условиях изменения потенциала ячейки от 1,8 до 29 В. Как видно из представленных данных, характер найденной для испытываемой мембраны зависимости силы тока от напряжения (кривая 1) соответствует литературным данным для твердых электролитов, в частности мембран МК-40, которые были получены другими методами [6].

Сравнивали экспериментально определенные значения скорости выделения водорода (кривая 3) с теоретически (кривая 2), рассчитанными в соответствии с законом Фарадея. В области малых напряжений (от 1,8 до 5 В) рассчитанные и экспериментальные значения скорости выделения водорода очень близки, а превышение экспериментальных значений над расчетными можно объяснить процессом свободной диффузии электролита. Появление электролита в катодной области вызывает диссоциацию воды с последующим электролизом и выделением дополнительного количества водорода, что более существенно проявляется на первой стадии процесса (рис. 3). Однако в целом это явление не влияет на результаты исследования протонной проводимости мембран. При напряжении, превышающем 6 В, экспериментальные значения скорости выделения водорода все более отстают от теоретических, что свидетельствует об участии в формировании величины проводимости мембраны не только водородных, а и других видов ионов.

Разработанная методика позволяет изучать температурную зависимость протонной проводимости мембраны. На рис. 5 представлены расчетные (кривая 1) и экспериментальные (кривая 2) значения скорости выделения водорода на катоде, а также протонная проводимость (кривая 3) мембраны МК-40Л при разности

потенциалов на электродах 12 В в зависимости от температуры. Как видно из приведенных данных, изменение протонной проводимости от температуры носит сложный характер: на ней наблюдается несколько участков с монотонным линейным изменением параметров; в определенных температурных областях – резкий угол наклона линейной зависимости. Это обусловлено, вероятно, рядом причин, в частности, тем, что:

- рост протонной проводимости с повышением температуры обусловлен уменьшением вязкости среды, в которой происходит перенос протонов, что согласуется с зависимостью Онзагера [12];

- рост проводимости, который наблюдаемый при температуре 55–90 °С, обусловлен, по нашему мнению, уменьшением геометрического объема транспортируемых заряженных частиц, что согласуется с зависимостью Онзагера – Фуоса [12].

Изменение экспериментальных значений скорости выделения водорода от температуры, как видно из рис. 5 (кривая 2), симбатно проводимости мембраны и в температурном интервале 40–57 °С сопоставимо с результатами теоретических расчетов (кривые 1, 2).

Удельная протонная проводимость мембраны при температуре 40 °С составляет $7 \cdot 10^{-6}$ См/см. Это значение на четыре порядка ниже величины $7 \cdot 10^{-2}$ См/см, полученной для мембраны МК-40Л Н.Я. Пивоваровым и соавт. [13].

Столь существенное расхождение результатов объясняется следующим. В нашей работе все расчеты выполнены для экспериментально достигаемых в электрохимической ячейке значений плотностей тока – 385–400 А/м², в то время как в работе [13] приведены величины предельной плотности тока, полученные аппроксимацией линейного участка вольт-амперной кривой.

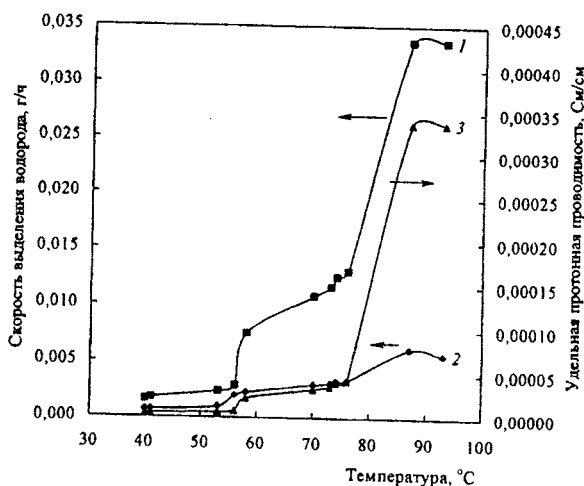


Рис. 5. Температурная зависимость ожидаемых теоретически (1) и экспериментальных (2) значений скорости выделения водорода на катоде и удельной протонной проводимости (3) мембраны МК-40Л при приложенном напряжении 12 В

Для мембраны МК-40 экстраполированное значение предельной плотности тока составило 1300 A/m^2 . Однако для расчета чисел переноса авторы [13] использовали величины, не превышающие половины предельного значения тока. Поэтому результирующие значения чисел переноса для H^+ -ионов в работе [13] составили 0,815–0,830, что совпадает с данными, полученными нами по предлагаемой в работе методике (0,830).

Таким образом, на основе принципа работы “протонного насоса” разработана методика определения протонной проводимости полимерорганических мембран, позволяющая изучать процессы переноса ионов в квазиравновесных и неравновесных условиях. Хорошее совпадение полученных экспериментальных данных с литературными позволяет заключить, что предлагаемая методика может служить дополнением к существующим способам исследования мембран. Достоинством разработанной методики является и то, что предложенная конструкция электрохимической ячейки позволяет достаточно быстро измерять не только значения протонной проводимости мембран, но и может быть востребованной при исследовании процессов кислотно-основного катализа, для которых применим принцип работы “протонного насоса”.

1. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., *Электрохимия гранулированных ионитов*, Киев, Наук. думка, 1972.
2. Saracco G., Specchia V., *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 1994, **36** (2), 305–384.
3. Ralph T.R., Hogarth M.P., *Platinum Metals Rev.*, 2002, **46** (3), 146–164.
4. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е., *Полимерные мембраны*, Москва, Химия, 1981, 158–226.
5. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А. и др., *Электрохимия*, 1996, **32** (2), 173–182.
6. Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А. и др. *Там же*, 2001, **37** (3), 328–335.
7. Iwahara N., Matsumoto H., Takeuchi K., *Solid State Ionics*, 2000, **136–137**, 133.
8. Мюллер Г., Гнаук Г., *Газы высокой чистоты*, Москва, Мир, 1968, 176–178.
9. Семенова Т.А., Лейтес И.Л., *Очистка технологических газов*, Москва, Химия, 1977, 371–374.
10. Гольдберг К.А., Вигдергауз М.С., *Введение в газовую хроматографию*, Москва, Химия, 1990.
11. *Dowex Catalysts*, November, 1993.
12. Антропов Л.И., *Теоретична електрохімія*, Київ, Либідь, 1993, 124–126.
13. Пивоваров Н.Я., Гребень В.П., Кустов В.Н. и др., *Электрохимия*, 2001, **37** (8), 941–952.

Поступила в редакцию 01.12.2003 г.

Нова методика дослідження протонного транспорту в органічних іонообмінних мембранах

Т.В. Ткаченко, В.А. Бортишевський, В.Г. Моторний

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс (044) 573-25-52*

Створено електрохімічну комірку, що функціонує за принципом роботи “протонного насоса”, яка призначена для дослідження протонної провідності та каталітичних властивостей полімерорганічних мембран. Можливості сконструйованої комірки наведено на прикладі дослідження катіонообмінної мембрани МК-40Л у водневій формі. Вольт-амперні характеристики мембрани, визначені в широкому діапазоні температур збігаються з результатами, отриманими іншими способами. Розроблена методика дає змогу досліджувати процеси переносу іонів, каталітичні властивості, дифузійну проникність мембран та їх селективність за квазірівноважних та нерівноважних умов.

New methods of proton transport investigation in organic ion-exchange membranes

T.V. Tkachenko, V.A. Bortyshevsky, V.G. Motorny

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The electrochemical cell for ions conductivity and catalytic capacity research of polymer-organic membranes functioning according to the proton pumps principle has been developed. Opportunities of the designed cell using MK-40 (hydrogen form) cation-exchange membrane have been shown. The determined volt-ampere characteristics of the membrane in a wide range of temperatures correspond to the results received in other ways. The developed technique allows to study diffusion permeability of membranes and their selectivity, and also processes of ions transference in quasiequilibrium and nonequilibrium conditions.