

УДК 544.6.076.34+544.62

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, СУЛЬФАТОВ НИКЕЛЯ И ХРОМА¹

© 2023 г. И. В. Фалина^а, *, Н. В. Лоза^а, Н. А. Кононенко^а, Н. А. Кутенко^а

^аФГБОУ ВО “Кубанский государственный университет”, Краснодар, Россия

*e-mail: irina_falina@mail.ru

Поступила в редакцию 24.11.2022 г.

После доработки 13.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

В растворах сульфатов никеля, хрома и серной кислоты исследованы электротранспортные и структурные характеристики сульфокатионитовых мембран МК-40 и МФ-4СК, модифицированных полианилином в электродиализном аппарате. Оценено уменьшение их удельной электропроводности и диффузионной проницаемости в растворах электролитов различной природы после модифицирования полианилином. Подтверждено ключевое влияние на электропроводность исходных и модифицированных мембран заряда противоиона и обнаружен необычный эффект снижения электропроводности мембраны МФ-4СК/ПАНИ с ростом концентрации раствора, содержащего полизарядные катионы. Информация о влиянии полизарядных катионов на структуру гомогенной и гетерогенной мембраны, полученная методом эталонной порометрии, дополнена расчетом транспортно-структурных параметров двухфазной микрогетерогенной модели ионообменной мембраны. На основании анализа параметров вольт-амперных кривых в растворах сульфатов никеля и серной кислоты оценена перспективность применения модифицированных мембран в процессах электродиализной переработки растворов, содержащих кислоту и полизарядные ионы.

Ключевые слова: катионообменная мембрана, полианилин, модифицирование, полизарядные ионы, удельная электропроводность, диффузионная проницаемость, вольт-амперная характеристика, структура

DOI: 10.31857/S0424857023100055, **EDN:** WJUEJE

ВВЕДЕНИЕ

Электродиализные технологии разделения и концентрирования растворов электролитов появились в середине прошлого века [1–3]. В настоящее время интерес к этим методам не уменьшается, подтверждением чему является большое количество публикаций в российских и иностранных научных изданиях. Анализ литературы позволяет выделить основные направления использования электродиализа: очистка сточных вод, в том числе в составе гибридных установок с обратным осмосом или фильтрацией [3–6]; выделение из многокомпонентных смесей и концентрирование ценных или ядовитых веществ, например органических кислот [7, 8], ионов тяжелых металлов [9], радиоактивных веществ [10], различных солей [11, 12] для их дальнейшего использования или утилизации и другие.

Многообразие приложений электродиализа приводит к необходимости подбора ионообменных мембран с оптимальным набором свойств, максимально отвечающим требованиям, предъявляемым конкретным технологическим процессом. Однако выбор ионообменных мембран ограничен промышленно выпускаемыми, в связи с чем весьма актуальной является задача придания необходимых свойств коммерческим материалам путем их модификации. Существуют различные подходы к модифицированию ионообменных мембран, анализ которых проведен в ряде работ [2, 13–15]. Одним из способов изменения характеристик мембран является внедрение на поверхность или в фазу базовых полимерных материалов различных органических и неорганических веществ [16–18]. Для разделения поли- и однозарядных ионов на поверхность ионообменных мембран наносят слой модификатора, имеющий противоположно заряженные с мембраной ионогенные группы, что придает им способность в первую очередь пропускать однозарядные ионы, задерживая полизарядные [19–21].

¹ По материалам XX Всероссийского Сессии “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики мембран МК-40 и МФ-4СК

Мембрана	Q , ммоль/Г _{наб}	W , %	n , моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻
МК-40	1.54 ± 0.04	37	13
МФ-4СК	0.68 ± 0.04	20	16

Весьма эффективным модифицирующим электроактивным полимером является полианилин (ПАНИ) благодаря его высокой проводимости, химической и механической стабильности [22] и высокой концентрации заряженных групп в допированном состоянии. При этом в зависимости от условий синтеза, природы и концентрации используемого окислителя могут быть получены образцы с наноразмерными включениями ПАНИ в объеме, либо в поверхностных слоях мембраны [23–25]. В ряде работ показана эффективность применения композитов на основе ионообменных мембран и ПАНИ для электродиализного разделения одно- и полизарядных ионов, в том числе кислых растворов [26–32], однако размеры рабочей области используемых мембран не позволяют масштабировать данные результаты на промышленные электродиализаторы. Кроме того, актуальной задачей является оценка эффективности модифицирования образцов в составе электродиализного аппарата на основании данных о характеристиках мембран в растворах, содержащих подлежащие разделению ионы.

Поэтому целью данной работы является исследование электротранспортных и структурных характеристик сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином в электродиализном аппарате, в растворах сульфатов никеля, хрома и серной кислоты для оценки перспективности их применения в процессах электромебранного разделения полизарядных ионов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выступали сульфокатионообменные мембраны российского производства: гетерогенная мембрана МК-40 (ООО “Щекиноазот”, г. Щекино) и перфторированная мембрана МФ-4СК (ОАО “Пластполимер”, г. Санкт-Петербург). Гетерогенную мембрану МК-40 получают совмещением ионообменной смолы КУ-2 на основе сульфированного полистирола, сшитого дивинилбензолом, и полиэтилена, для армировки используют капроновую сетку. Перфторированная мембрана представляет сополимер тетрафторэтилена и перфторвинилового спирта. Перед модифицированием и исследованием гетерогенная мембрана подвергалась

леась солевой подготовке, а перфторированная – окислительно-термической обработке по стандартной методике. Основные физико-химические характеристики мембран (обменная емкость (Q), влагосодержание (W) и удельное влагосодержание (n)) в Na⁺-форме представлены в табл. 1.

Химическое модифицирование катионообменных мембран ПАНИ проводили непосредственно в электродиализном аппарате, который состоял из 7 катионо- и 8 анионообменных мембран. При модифицировании использовали 10 л 0.01 М раствора анилина в 0.05 М растворе серной кислоты и 10 л 0.025 М раствора серной кислоты и 0.008 М раствора персульфата аммония, которые циркулировали в трактах обессоливания и концентрирования соответственно. Синтез ПАНИ проводили при различных плотностях тока: 10 мин при плотности тока 2 А/дм² для формирования зародышей ПАНИ и 120 мин при плотности тока 1 А/дм², общая продолжительность полимеризации составляла 130 мин. После модифицирования мембраны были отмыты 0.01 М раствором серной кислоты и затем дистиллированной водой.

Удельную электропроводность мембран определяли на основании их активного сопротивления, измеренного на переменном токе ртутно-контактным методом [33]. Диффузионную проницаемость рассчитывали из данных по диффузионному потоку, проходящему через мембрану, окруженную раствором определенной концентрации и дистиллированной водой. За нарастанием концентрации в камере с водой следили кондуктометрическим методом [33].

Измерение вольт-амперных характеристик ионообменных мембран (ВАХ) выполнялось с использованием четырехкамерной проточной ячейки по методике, описанной в [34]. Использовался гальванодинамический режим измерения при скорости развертки постоянного тока 1×10^{-4} А/с. Рабочий раствор циркулировал через камеры с постоянной скоростью 14 мл/мин. Измерение ВАХ выполнялось в растворах хлорида натрия, серной кислоты, сульфата никеля с концентрациями 0.05 моль-экв./л, а также в эквимольной смеси сульфата никеля и серной кислоты с концентрациями каждого компонента 0.025 моль-экв./л, что суммарно также составляло 0.05 моль-экв./л. Измерения ВАХ выполнялись не менее 3–5 раз до получения воспроизводимых значений. В качестве параметров ВАХ были выбраны плотность предельного тока (i_{lim}), протяженность плато предельного тока (Δ), наклоны омического участка (dI/dE_{ohmic}) и сверхпредельной области ВАХ ($dI/dE_{overlim}$). Для исходных мембран все величины определялись методом касательных в программе Microsoft Excel. Значения i_{lim} модифицированных мембран определялись как точка экстремума дифференциальной кривой в координатах

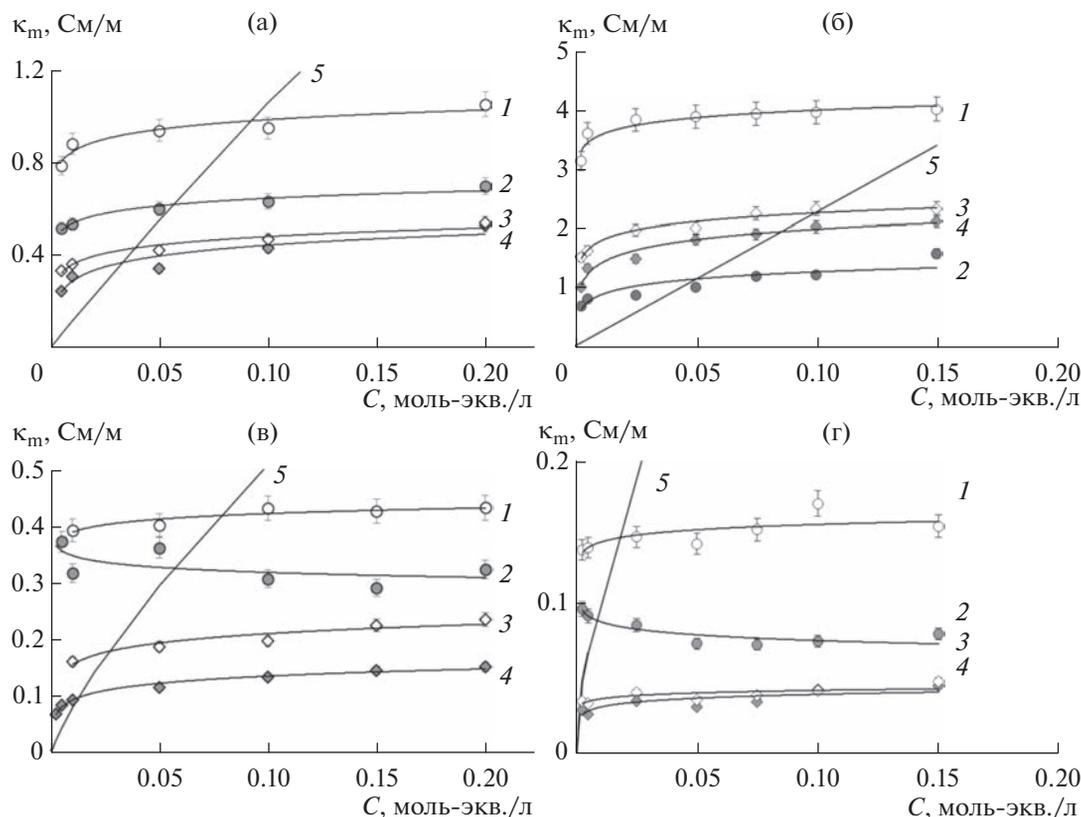


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МФ-4СК (1), МФ-4СК/ПАНИ (2), МК-40 (3) и МК-40 /ПАНИ (4) в растворах хлорида натрия (а), серной кислоты (б), сульфатов никеля (в) и хрома (г), 5 – равновесный раствор.

$dE/di-i$, полученных методом численного дифференцирования в программе Microsoft Excel. Доверительный интервал Стьюдента оценивался с помощью встроенных функций Microsoft Excel. Величина относительной погрешности рассчитывалась как отношение величины доверительного интервала к среднему значению определяемой величины. Для величины i_{lim} погрешность не превышает 5% для исходных мембран и 10% – для модифицированных. Для протяженности плато предельного тока погрешность определения составляет около 10% и для углов наклонов участков ВАХ – не превышает 15%.

Структурные характеристики мембран изучали методом эталонной контактной порометрии путем испарения воды из набухших образцов в условиях капиллярного равновесия между исследуемыми образцами и эталонами с известным распределением пор по радиусам [35].

Перед исследованием электротранспортных характеристик мембраны приводились в равновесие с раствором заданной концентрации. Перед изучением структуры мембран методом контактной эталонной порометрии мембраны переводили в определенную ионную форму, а затем отмы-

вали дистиллированной водой до постоянства сопротивления воды над мембраной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электротранспортные характеристики

Электротранспортные характеристики исходных и модифицированных мембран исследовали в модельных растворах, содержащих основные компоненты технологических растворов гидрометаллургии: серной кислоты, сульфатов никеля и хрома. Для сравнения изучены также характеристики мембран в растворе хлорида натрия, который является стандартным для характеристики ионообменных материалов. Концентрационные зависимости удельной электропроводности исследованных образцов представлены на рис. 1. Как можно видеть, в растворах всех исследованных электролитов электропроводность мембраны МФ-4СК выше, чем МК-40. Известно, что удельная электропроводность мембран определяется подвижностью противоионов, значения которой в водном растворе в ряду катионов H^+ , Na^+ , $1/2Ni^{2+}$, $1/3 Cr^{3+}$ равны соответственно 349.8, 50.28, 54.0, 67.0 См см² моль⁻¹ [36]. В то же время,

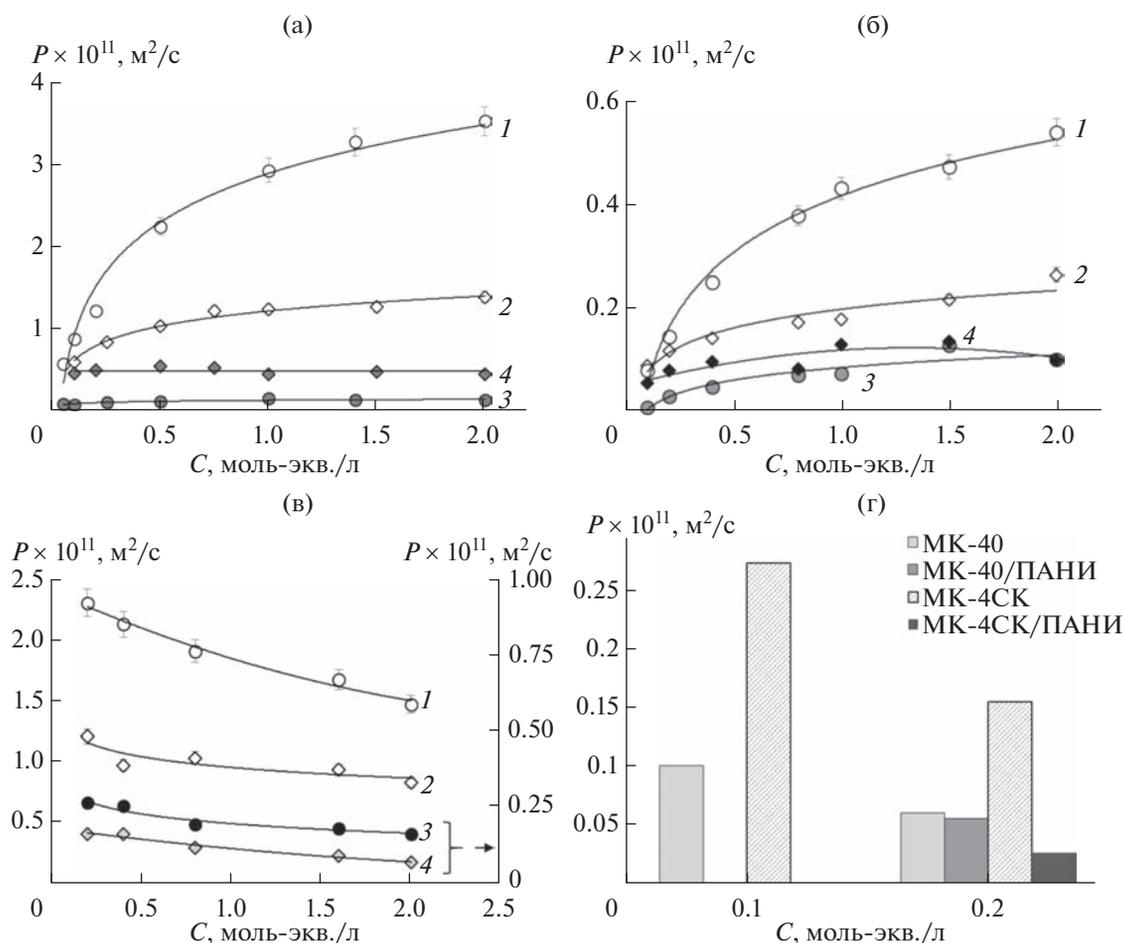


Рис. 2. Концентрационные зависимости диффузионной проницаемости мембран МФ-4СК (1), МК-40 (2), МФ-4СК/ПАНИ (3) и МК-40/ПАНИ (4) в растворах хлорида натрия (а), серной кислоты (б), сульфатов никеля (в) и хрома (г).

из представленных на рис. 1 данных можно заключить, что ключевое влияние на электропроводность мембран оказывает заряд противоионов в ряду исследованных солевых форм катионообменных мембран. Это обусловлено снижением подвижности многозарядных катионов в фазе мембраны за счет взаимодействия с несколькими фиксированными ионами.

Модифицирование ПАНИ приводит к снижению удельной электропроводности обеих мембран, причем эффект уменьшения электропроводности выражен более существенно для гомогенной мембраны, по сравнению с гетерогенной. Так, снижение удельной электропроводности гомогенной мембраны МФ-4СК/ПАНИ в растворах NaCl , NiSO_4 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ составляет 1.5–2 раза, в то время как для гетерогенной МК-40/ПАНИ не превышает 15%. Это обусловлено особенностями формирования слоя ПАНИ на поверхности гомогенных и гетерогенных мембран, обнаруженными в работе [37]: на поверхности мембраны МФ-4СК образуется сплошной слой модификатора, в то время как модифицирование мембраны

МК-40 происходит только на зернах ионита. Таким образом, значительная часть поверхности гетерогенной мембраны остается немодифицированной. В результате формирования плотного слоя модификатора на поверхности гомогенной мембраны и эффекта отталкивания многозарядных катионов от положительно заряженного ПАНИ в растворах сульфатов никеля и хрома наблюдаются убывающие концентрационные зависимости удельной электропроводности для мембраны МФ-4СК/ПАНИ, что является нетипичным для ионообменных мембран в разбавленных и умеренно концентрированных растворах электролитов. Данный эффект указывает на перспективность применения этих образцов для разделения растворов, содержащих одно- и полизарядные катионы. Необходимо отметить, что наиболее существенное уменьшение проводимости в 3–4 раза наблюдается для гомогенной мембраны МФ-4СК/ПАНИ в растворе серной кислоты.

Исследована диффузионная проницаемость мембран в указанных растворах в широком диапазоне концентраций. Концентрационные зави-

Таблица 2. Транспортно-структурные параметры мембран

Мембрана	f_2	κ_{iso} , См/м	α	$G \times 10^{15}$, м ⁵ моль ⁻¹ с ⁻¹
NaCl				
МК-40	0.13	0.43	0.35	1.77
МК-40/ПАНИ	0.13	0.43	0.36	0.37
МФ-4СК	0.05	0.95	0.58	28.4
МФ-4СК/ПАНИ	0.09	0.62	0.30	0.028
H ₂ SO ₄				
МК-40	0.12	2.28	0.23	3.81
МК-40/ПАНИ	0.15	1.97	0.11	0.090
МФ-4СК	0.06	4.14	0.24	0.057
МФ-4СК/ПАНИ	0.16	1.06	0.19	0.012
NiSO ₄				
МК-40	0.14	0.18	—	—
МК-40/ПАНИ	0.19	0.10	—	—
МФ-4СК	0.04	0.42	—	—
МФ-4СК/ПАНИ	—	0.32	—	—
Cr ₂ (SO ₄) ₃				
МК-40	0.09	0.034	—	—
МК-40/ПАНИ	0.15	0.025	—	—
МФ-4СК	0.04	0.15	—	—
МФ-4СК/ПАНИ	—	0.093	—	—

симости интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости представлены на рис. 2. Поскольку диффузионный перенос лимитируется главным образом транспортом коионов, диффузионная проницаемость мембран в растворе хлорида натрия выше, чем в серной кислоте. В отличие от удельной электропроводности, диффузионная проницаемость в растворах сульфатов никеля и хрома убывает с увеличением концентрации электролита как для исходных, так и для модифицированных мембран. Как показано в работе [38] убывающая концентрационная зависимость диффузионной проницаемости может быть связана с различным соотношением между коэффициентами диффузии ко- и противоионов в мембране. Кроме того, необходимо отметить более высокие значения диффузионной проницаемости мембран в 0.1 моль-экв./л растворах сульфата никеля и хрома по сравнению с серной кислотой и хлоридом натрия. Данный эффект может быть обусловлен более сильным кулоновским взаимодействием многозарядных противоионов с фиксированными ионами по сравнению с однозарядными катионами, в результате чего облегчается транспорт коионов в мембране. В результате модифицирования происходит более существенное по сравнению с удельной электропроводностью уменьшение диффузионной проницаемости мембран: для мембраны МК-40 в 1.5–2 раза в рас-

творах хлорида натрия и серной кислоты и в 10 раз в растворе сульфата никеля, для мембраны МФ-4СК в 5–10 раз во всех растворах.

В целом, в результате модифицирования ПАНИ наблюдаемые изменения в проводящих и диффузионных свойствах мембран в растворах сульфатов никеля и хрома согласуются с результатами, полученными ранее в растворах хлорида натрия, соляной и серной кислот [24, 26].

Транспортно-структурные параметры

На основании измеренных концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости рассчитаны транспортно-структурные параметры для исследованных мембран в рамках микрогетерогенной модели [33, 39]: объемные доли проводящих фаз геля (f_1) и внутреннего равновесного раствора (f_2), удельная электропроводность гелевой фазы (κ_{iso}), параметр, отражающий взаимное расположение проводящих фаз (α) и комплексный параметр, характеризующий диффузию коионов в гелевой фазе мембраны (G). Полученные величины модельных параметров представлены в табл. 2. Следует отметить, что для расчета модельных параметров в рамках микрогетерогенной модели необходимо, чтобы концентрационные зависимости

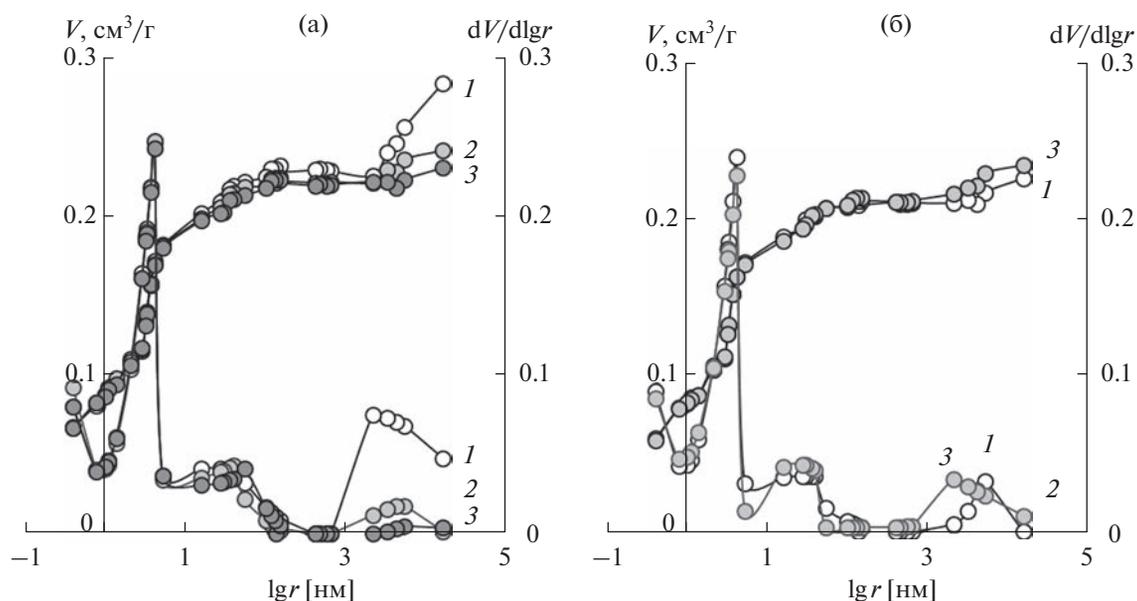


Рис. 3. Интегральные и дифференциальные кривые распределения воды по эффективным радиусам пор в мембране МФ-4СК (а) и МФ-4СК/ПАНИ (б) в различных ионных формах: 1 – H^+ ; 2 – Ni^{2+} ; 3 – Cr^{3+} .

удельной электропроводности и диффузионной проницаемости имели возрастающий характер, поэтому расчет значений параметров α и G не выполнен для мембран в растворах сульфатов никеля и хрома.

Как видно из таблицы, модифицирование как гетерогенной, так и гомогенной мембран ПАНИ приводит к увеличению объемной доли внутреннего равновесного раствора. В то же время наблюдается уменьшение проводимости гелевой фазы мембраны, которое наблюдалось ранее для аналогичных образцов [40], обусловленное уменьшением подвижности противоионов в геле из-за взаимодействия фиксированных групп сульфокатионитовой мембраны с положительно заряженными центрами ПАНИ. Это отражается также на значениях параметра G , которые уменьшаются в некоторых случаях более чем на порядок. Наблюдаемое уменьшение значений G , как и диффузионной проницаемости в целом, вероятно, обусловлено снижением подвижности противоионов в фазе мембраны, связанное с их отталкиванием от положительно заряженных центров ПАНИ. Поскольку транспорт электролита зависит от коэффициентов диффузии как противоионов, так и коионов, модифицирование мембран приводит к снижению диффузионной проницаемости исследованных образцов. Кроме того, цепи ПАНИ, синтезированного внутри полимерной матрицы, могут играть роль препятствий при транспорте электролита.

Значения параметра α находятся в диапазоне 0.12–0.65 и несколько уменьшаются в результате

модифицирования, что соответствует увеличению вклада последовательного соединения проводящих фаз и согласуется с формированием слоя модификатора на одной из поверхностей мембран. Таким образом, анализ модельных параметров в растворах хлорида натрия и серной кислоты позволяет связать изменения в электро-транспортных свойствах с перегруппировкой структурных фрагментов в гомогенной и гетерогенной мембранах в результате их модифицирования ПАНИ. Однако в растворах сульфатов никеля и хрома влияние ПАНИ установлено только для проводимости гелевой фазы.

Структурные характеристики

Для исследования характеристик пористой структуры мембран МФ-4СК и МФ-4СК/ПАНИ использовался метод контактной эталонной порометрии. На рис. 3а, 3б в интегральном и дифференциальном виде представлены кривые распределения воды по эффективным радиусам пор в мембранах в форме ионов H^+ , Ni^{2+} и Cr^{3+} .

Как видно из рисунков, максимальное влагосодержание уменьшается при переходе от катиона водорода к полизарядным ионам независимо от их природы и величины заряда. Наиболее существенное снижение максимального влагосодержания на 23% по сравнению с H^+ -формой наблюдается для мембраны МФ-4СК в Cr^{3+} -форме. Такая закономерность объясняется снижением количества гидрофильных частиц за счет кулоновского взаимодействия полизарядных ионов с

Таблица 3. Характеристики пористой структуры мембран МФ-4СК в различной ионной форме

Мембрана	Противо-ион	V_0 , см ³ /г	S , м ² /г	L , нм	$\frac{V_{гель}}{V_0}$	$\frac{V_{макро}}{V_{наб}}$	n , моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻
МФ-4СК	H ⁺	0.33	255	0.68	0.63	0.13	20.2
	Ni ²⁺	0.26	254	0.68	0.78	0.07	16.1
	Cr ³⁺	0.26	252	0.68	0.79	0.07	15.6
МФ-4СК/ПАНИ	H ⁺	0.27	240	0.68	0.72	0.09	16.6
	Ni ²⁺	0.26	240	0.66	0.74	0.08	16.0

двумя или тремя фиксированными группами ионообменных мембран одновременно. Кроме того, такое взаимодействие приводит к дополнительной сшивке полимерной матрицы, что также снижает степень набухания мембраны. По-видимому, второй фактор является преобладающим, так как влияние природы противоиона преимущественно отражается на порометрической кривой в области макропор с эффективным радиусом более 1000 нм. Аналогичные закономерности наблюдаются в перфторированной мембране и после ее модифицирования ПАНИ (рис. 3б).

Из порометрических кривых были рассчитаны максимальное влагосодержание (V_0), общая площадь внутренней удельной поверхности (S), расстояние между фиксированными группами (L), доля селективных микро- и мезопор (гелевых пор) в общем объеме пор мембраны ($\frac{V_{гель}}{V_0}$), объемная доля макропор в набухшей мембране ($\frac{V_{макро}}{V_{наб}}$) и удельная влагоемкость мембраны (n) [41]. Рассчитанные структурные характеристики для мембран МФ-4СК и МФ-4СК/ПАНИ в различной ионной форме представлены в табл. 3.

Как видно из таблицы, природа противоиона практически не влияет на характеристики микро-структуры мембраны: площадь внутренней удельной поверхности, расстояние между фиксированными группами, величину удельной плотности заряда на межфазной поверхности раздела. Однако при переходе от H⁺ к Cr³⁺ ионной форме наблюдается увеличение на 25% параметра $\frac{V_{гель}}{V_0}$, характеризующего селективность мембраны. Это объясняется уменьшением объема свободной воды, содержащейся в макропорах, что также отражается на величине параметра $\frac{V_{макро}}{V_{наб}}$. Модифицирование мембраны МФ-4СК полианилином стабилизирует ее структуру, в результате чего для образца МФ-4СК/ПАНИ замена противоиона

H⁺ на Ni²⁺ не приводит к такому существенному изменению структурных характеристик.

Вольт-амперные характеристики

Сравнительное изучение ВАХ исходных и модифицированных мембран в растворах различных электролитов позволяет выявить влияние модификатора на электрохимическое поведение электромембранной системы в допредельном и сверхпредельном режиме работы. Традиционно в электродиализе используется допредельный режим, поскольку превышение тока выше предельного значения приводит к развитию сопряженных эффектов концентрационной поляризации, наиболее значимыми из которых являются электроконвекция и электролитическая диссоциация воды [42]. Электроконвекция позволяет увеличить сверхпредельный массоперенос, являясь таким образом положительным эффектом, в то время как диссоциация воды приводит к изменениям pH раствора в примембранном слое, и электрический ток затрачивается на перенос катионов водорода и гидроксид-анионов, что снижает выходы по току по целевым ионам и повышает энергозатраты. Кроме того, при наличии в растворе катионов, способных образовывать малорастворимые гидроксиды, появление OH⁻ ионов в примембранном слое приводит к выпадению осадка на мембране, что увеличивает ее электрическое сопротивление и блокирует поверхность для переноса ионов. Эти факторы также способствуют увеличению энергозатрат и снижают эффективность электродиализа.

Согласно уравнению Пирса, величина i_{lim} зависит от концентрации (C , M), коэффициента диффузии электролита в растворе (D , м²/с), разности чисел переноса противоионов в мембране (t_i^*) и в растворе (t_i) и толщины диффузионного слоя с отдающей стороны мембраны (δ , м):

$$i_{lim} = \frac{DCF}{(t_i^* - t_i) \delta},$$

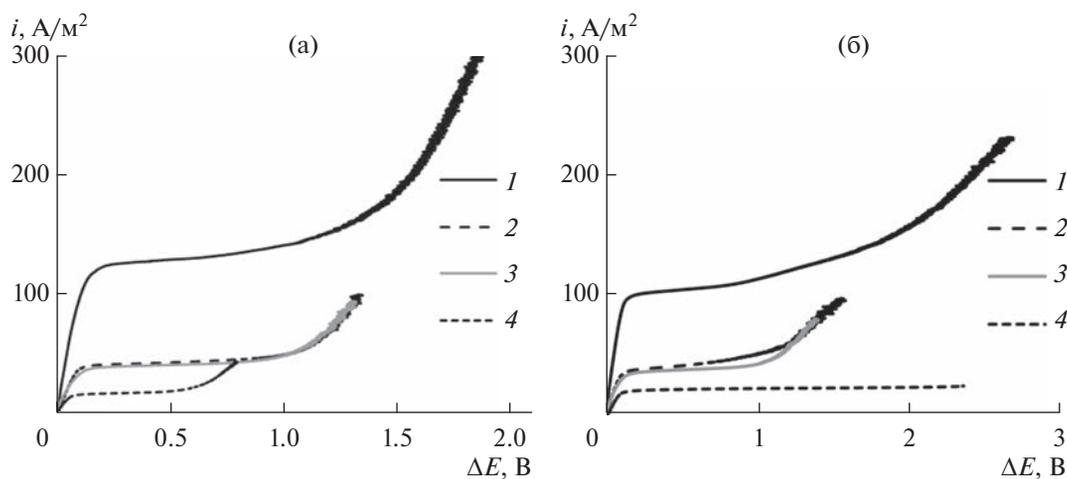


Рис. 4. ВАХ исходных мембран МФ-4СК (а) и МК-40 (б) в растворах различных электролитов: 1 – 0.025 М H_2SO_4 ; 2 – 0.0125 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.0125$ М NiSO_4 ; 3 – 0.05 М NaCl ; 4 – 0.025 М NiSO_4 .

где F – константа Фарадея. Кроме того, на величину i_{lim} и развитие электроконвекции оказывает существенное влияние состояние поверхности мембран [43–46]. Так, создание геометрических или электрических микронеоднородностей на поверхности может приводить к усилению электроконвекции и изменению значения плотности предельного тока [47, 48].

На рис. 4 приведены ВАХ базовых мембран МК-40 и МФ-4СК в исследуемых растворах. Величина i_{lim} несколько выше для МФ-4СК по сравнению с МК-40 в растворе серной кислоты и примерно одинаковая во всех остальных растворах за исключением сульфата никеля. Наблюдаемые в растворе серной кислоты более низкие значения i_{lim} для гетерогенной мембраны связаны с меньшей по сравнению с гомогенной мембраной долей проводящей поверхности, что приводит к большей концентрационной поляризации при одинаковом токе и соответственно более раннему наступлению предельного состояния [49]. В растворе сульфата никеля величина i_{lim} для мембраны МК-40 в 1.6 раза выше по сравнению с мембраной МФ-4СК. При этом для обеих мембран наибольшее значение i_{lim} наблюдается в растворе серной кислоты, что обусловлено самым высоким значением коэффициента диффузии электролита и числа переноса противоионов H^+ в растворе. Самые низкие значения i_{lim} для обеих мембран обнаружены в растворе сульфата никеля, что также согласуется с минимальным значением коэффициента диффузии в этом растворе (табл. 4). Величина i_{lim} в растворе, содержащем смесь серной кислоты и сульфата никеля, находится между соответствующими значениями, определенными для индивидуальных растворов H_2SO_4 и NiSO_4 . Однако, значение i_{lim} существенно ниже, чем в

серной кислоте для обеих мембран (в 2.7 раза для МК-40 и в 3 раза для МФ-4СК). При этом увеличение i_{lim} в смешанном растворе по сравнению с раствором сульфата никеля для гетерогенной мембраны составляет всего 70%, в то время как для мембраны МФ-4СК – в 2.8 раза. Эти результаты согласуются с ранее полученными в работе [50] данными по определению константы Никольского из концентрационных зависимостей удельной электропроводности в индивидуальных и смешанных растворах электролитов, содержащих два сорта противоионов и общих коион. Так же, как и в случае i_{lim} на ВАХ, электропроводность в смешанном растворе находилась ближе к раствору, содержащему двухзарядный противоион. Эти факты подтверждают известные представления о преимущественной сорбции двухзарядных противоионов по сравнению с однозарядными, а также связь между равновесными (константа Никольского) и транспортными (удельная электропроводность, ВАХ) свойствами мембран.

Протяженность плато предельного тока для обеих мембран примерно одинаково зависит от природы электролита и уменьшается в ряду серная кислота, смесь серной кислоты и сульфата никеля, хлорид натрия. Определить эту характеристику в растворе сульфата никеля для мембраны МК-40 не удалось из-за осадкообразования на ее поверхности, что привело к отсутствию сверхпредельного состояния на ВАХ. Для мембраны МФ-4СК протяженность плато предельного тока в растворе сульфата никеля имеет минимальное значение (табл. 4). Интересным фактом является практически полное совпадение ВАХ в растворе хлорида натрия и смеси серной кислоты и сульфата никеля для обеих мембран. Можно предположить, что это обусловлено близкими свойствами растворов, однако данное предположе-

Таблица 4. Плотности предельного тока базовых мембран МК-40 и МФ-4СК в различных растворах и свойства растворов

Раствор	$D \times 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$ [37]	t_+ [37]	$i_{\text{lim}}, \text{ А}/\text{м}^2$		$\Delta, \text{ В}$	
			МК-40	МФ-4СК	МК-40	МФ-4СК
H ₂ SO ₄	2.61*	0.839	100 ± 9	120 ± 10	1.7 ± 0.2	1.3 ± 0.15
NiSO ₄	0.86	0.404**	22.2 ± 0.4	14 ± 2	—	0.59 ± 0.07
H ₂ SO ₄ + NiSO ₄	—	—	37 ± 2	39 ± 1	1.14 ± 0.04	1.02 ± 0.02
NaCl	1.61	0.387	37.2 ± 0.4	40 ± 2	1.07 ± 0.03	0.905 ± 0.04

* Коэффициенты диффузии серной кислоты и сульфата никеля рассчитывались как среднее геометрическое коэффициентов диффузии соответствующих ионов с учетом их зарядов.

** Число переноса ионов Ni²⁺ рассчитывалось как отношение значения предельной эквивалентной электропроводности ионов Ni²⁺ к сумме значений предельной эквивалентной электропроводности ионов Ni²⁺ и SO₄²⁻.

ние требует дополнительной проверки. В целом, полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися представлениями о влиянии свойств растворов и мембран на параметры ВАХ.

В работе [40] была показана возможность применения ВАХ как тестового сигнала для оценки наличия специфической селективности по отношению к одно- и полизарядным ионам. В случае выраженной асимметрии ВАХ модифицированной мембраны, а именно существенного различия в величине i_{lim} и протяженности плато предельного тока в зависимости от ориентации пленки к потоку ионов, это может указывать на наличие специфической селективности. В связи с этим ВАХ мембран МФ-4СК/ПАНИ и МК-40/ПАНИ были измерены в растворах различных электролитов при разной ориентации к потоку противоионов. Полученные результаты представлены на рис. 5.

На параметры ВАХ гетерогенной мембраны появление слоя ПАНИ не оказало существенного влияния и значения i_{lim} остаются одинаковыми как для различных ориентаций мембраны МК-40/ПАНИ по отношению к потоку противоионов, так и для исходной мембраны МК-40 в пределах погрешности. Так же, как в случае с исходной МК-40, на ВАХ модифицированной мембраны не удалось наблюдать переход в сверхпредельное состояние в растворе сульфата никеля. Однако обнаружена некоторая асимметрия в значениях протяженности плато предельного тока в зависимости от ориентации мембраны МК-40/ПАНИ к потоку противоионов, которая наиболее выражена в растворе сульфата никеля и серной кислоты: величина Δ в 1.5 раза больше в случае ориентации немодифицированной стороной к потоку противоионов. В растворе серной кислоты эффект асимметрии снижается до 30% и практически исчезает в растворе хлорида натрия. Уменьшение протяженности плато предельного тока при увеличении проводимости ЭМС, определенной из наклона сверхпредельной области ВАХ, указывает на бо-

лее раннее развитие электроконвекции, что может быть связано с гомогенизацией поверхности гетерогенной мембраны слоем ПАНИ и уменьшением ее электрической неоднородности по сравнению с исходной мембраной. Также возможной причиной может быть увеличение гидрофильности поверхности мембраны, поскольку ПАНИ является более гидрофильным по сравнению с исходной мембраной МК-40: краевой угол смачивания для МК-40 составляет 72° [51], а для ПАНИ — 65° [52]. Однако оба предположения требуют дополнительных исследований. Таким образом, гетерогенные мембраны, модифицированные ПАНИ, могут быть перспективными для электродиализной переработки растворов, содержащих кислоту.

Как и следовало ожидать, более интересные эффекты наблюдаются на ВАХ гомогенной мембраны, модифицированной ПАНИ (рис. 5). Самым неожиданным из них оказалась несущественная асимметрия параметров ВАХ мембраны МФ-4СК/ПАНИ и отсутствие псевдопредельного тока на ВАХ в случае ее ориентации модифицированной поверхностью к потоку катионов в растворе серной кислоты. Причем значения всех параметров ВАХ при обеих ориентациях мембраны остались неизменными в пределах погрешности и после длительного хранения модифицированной мембраны и повторного их определения. Это указывает, во-первых, на воспроизводимость эффекта и его неслучайный характер, а во-вторых, на стабильность свойств полученного материала. Так, величина i_{lim} и протяженность плато предельного тока на 20 и 70% выше при ориентации немодифицированной стороной к потоку противоионов по сравнению с противоположной ориентацией. Подобные незначительные изменения в параметрах ВАХ модифицированных мембран наблюдались и ранее, однако полное отсутствие псевдопредельного тока ранее наблюдалось только в растворе гидроксида натрия, что

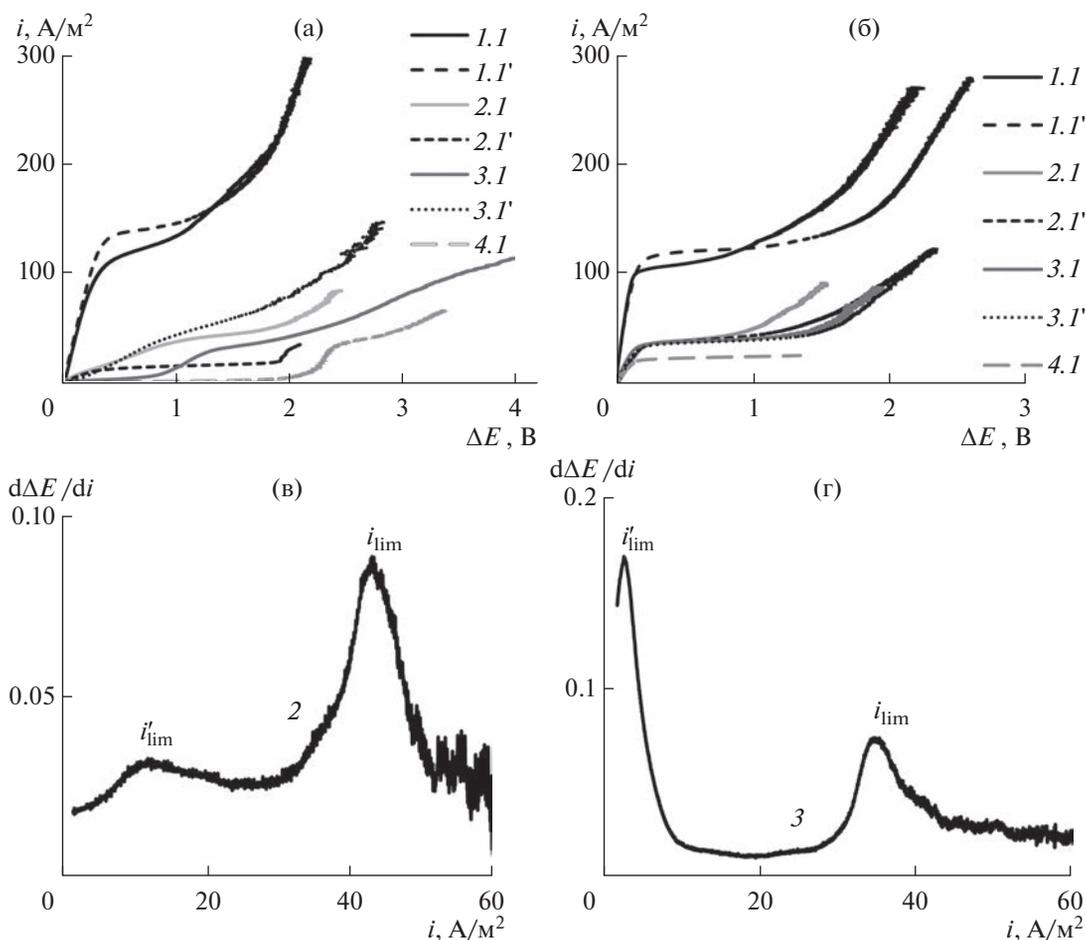


Рис. 5. Интегральные (а, б) и дифференциальные (в, г) ВАХ модифицированных мембран МФ-4СК/ПАНИ (а, в, г) и МК-40/ПАНИ (б) в растворах различных электролитов: 1 – 0.025 М H_2SO_4 ; 2 – 0.0125 М H_2SO_4 + 0.0125 М NiSO_4 ; 3 – 0.05 М NaCl ; 4 – 0.025 М NiSO_4 . 1 и 1' после номера, обозначающего раствор электролита указывает на ориентацию мембраны модифицированной и немодифицированной стороной к потоку противоионов соответственно.

могло быть связано с полным депротонированием ПАНИ [53]. При этом асимметрия ВАХ модифицированной мембраны полностью исчезала и параметры становились равными соответствующим параметрам исходной мембраны. Однако очевидно, что такое объяснение не будет актуальным для раствора серной кислоты.

В растворе сульфата никеля ВАХ мембраны МФ-4СК/ПАНИ не удалось измерить из-за сильного осадкообразования, что при первом же измерении приводило к значительному росту падения напряжения на мембране и сильному искажению формы ВАХ. При этом в растворе хлорида натрия и смешанном растворе сульфата никеля и серной кислоты обнаружена как характерная асимметрия параметров ВАХ, так и псевдопредельный ток, который проявляется в виде первого экстремума на дифференциальной ВАХ в области малых значений падения напряжения на мембране (рис. 5в, 5г). Подобный вид ВАХ может указывать на наличие специфической селектив-

ности к однозарядным ионам, аналогичной обнаруженной авторами [40] в растворе, содержащем хлорид кальция и соляную кислоту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В растворах сульфатов никеля и хрома и серной кислоты исследованы электротранспортные и структурные характеристики сульфокатионитовых мембран МК-40 и МФ-4СК до и после модифицирования полианилином. Показано, что взаимодействие многозарядных противоионов с несколькими фиксированными ионами приводит к снижению подвижности этих противоионов в мембране, однако облегчает транспорт коионов, в результате чего с ростом заряда противоиона уменьшается удельная электропроводность и увеличивается диффузионная проницаемость мембран. В результате формирования плотного слоя положительно заряженного модификатора на поверхности гомогенной мембраны концентраци-

онная зависимость ее удельной электропроводности в растворах, содержащих полизарядные катионы, имеет убывающий характер.

Результаты исследования структуры мембраны МФ-4СК в форме различных противоионов методом контактной эталонной порометрии показали, что при переходе от H^+ - к Cr^{3+} -ионной форме наблюдается уменьшением объема свободной воды на 25%, однако после модифицирования ПАНИ происходит стабилизация структуры мембраны, и замена противоиона H^+ на Ni^{2+} не приводит существенному изменению структурных характеристик.

Обнаружено, что модифицирование гетерогенных и гомогенных мембран ПАНИ по-разному влияет на их вольт-амперные характеристики. Так, в случае гетерогенных мембран МК-40 наблюдается более раннее наступление сверхпредельного состояния, что обусловлено развитием электроконвекции в результате уменьшения электрической неоднородности поверхности из-за появления на ней ПАНИ. Повышение проводимости электромембранной системы с модифицированной мембраной МК-40 по сравнению с исходной указывает на перспективность использования таких материалов в электродиализной переработке растворов, содержащих кислоту.

Модифицирование гомогенной мембраны приводит к существенному изменению формы ВАХ и появлению ее асимметрии в зависимости от ориентации мембраны к потоку противоионов. Эти эффекты особенно выражены в растворе хлорида натрия и смешанном растворе серной кислоты и сульфата никеля. Обнаруженные изменения в параметрах ВАХ могут указывать на появление специфической селективности к однозарядным ионам по сравнению с многозарядными, что позволяет использовать мембраны МФ-4СК/ПАНИ для электродиализного разделения одно- и полизарядных ионов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект FZEN-0022.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shaposhnik, V.A. and Kesore, K., An early history of electro dialysis with permselective membranes, *J. Membr. Sci.*, 1997, vol. 136, issue 1–2, p. 35.

2. Xu, T., Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *J. Membr. Sci.*, 2005, vol. 263, p. 1.
3. Campione, L., Gurreri, M., Ciofalo, G., Micale, A., Tamburini, A., and Cipollina, A., Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications, *Desalination*, 2018, vol. 434, p. 121.
4. Ghyselbrecht, K., Silva, A., Van der Bruggen, B., Boussu, K., Meesschaert, B., and Pinoy, L., Desalination feasibility study of an industrial NaCl stream by bipolar membrane electro dialysis, *J. Environ. Manage.*, 2014, vol. 140, p. 69.
5. Buzzi, D.C., Viegas, L.S., Rodrigues, M.A.S., Bernardes, A.M., and Tenório, J.A.S., Water recovery from acid mine drainage by electro dialysis, *Miner. Eng.*, 2013, vol. 40, p. 82.
6. Martí-Calatayud, M.C., Buzzi, D.C., García-Gabaldón, M., Ortega, E., Bernardes, A.M., Tenório, J.A.S., and Pérez-Herranz, V., Sulfuric acid recovery from acid mine drainage by means of electro dialysis, *Desalination*, 2014, vol. 343, p. 120.
7. Kattan Read, O.M., Gironès, M., and Nijmeijer, K., Separation of complex mixtures of amino acids for biorefinery applications using electro dialysis, *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 429, p. 338.
8. Huang, C., Xu, T., Zhang, Y., Xue, Y., and Chen, G., Application of electro dialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments, *J. Membr. Sci.*, 2007, vol. 288, p. 1.
9. Al-Saydeh, S.A., El-Naas, M.H., and Zaidi, S.J., Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review, *J. Industr. Eng. Chem.*, 2017, vol. 56, p. 35.
10. Rana, D., Matsuura, T., Kassim, M.A., and Ismail, A.F., Radioactive decontamination of water by membrane processes—A review, *Desalination*, 2013, vol. 321, p. 77.
11. Rotta, E.H., Bitencourt, C.S., Marder, L., and Bernardes, A.M., Phosphorus recovery from low phosphate-containing solution by electro dialysis, *J. Membr. Sci.*, 2019, vol. 573, p. 293.
12. Belkada, F.D., Kitous, O., Drouiche, N., Aoudj, S., Bouchelaghem, O., Abdi, N., Grib, H., and Mameri, N., Electro dialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater, *Sep. Purif. Technol.*, 2018, vol. 204, p. 108.
13. Yaroslavtsev, A.B. and Nikonenko, V.V., Ion-exchange membrane materials: Properties, modification, and practical application, *Nanotechnol. Russ.*, 2009, vol. 4, p. 137.
<https://doi.org/10.1134/S199507800903001X>
14. Yaroslavtsev, A.B., Perfluorinated ion-exchange membranes, *Polymer Science, Ser. A*, 2013, vol. 55, p. 674.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X13110060>
15. Nagarale, R.K., Gohil, G.S., and Shahi, V. K., Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2006, vol. 119, p. 97.
16. Thakur, A.K. and Malmali, M., Advances in polymeric cation exchange membranes for electro dialysis: An overview, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, vol. 10, issue 5, p. 108295.

17. Юрова, П.А., Стенина, И.А., Ярославцев, А.Б. Влияние на транспортные свойства катионообменных мембран МК-40 модификации перфторсульфополимером и оксидом церия. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 568. [Yurova, P.A., Stenina, I.A., and Yaroslavtsev, A.B., The effect of the cation-exchange membranes MK-40 modification by perfluorinated sulfopolymer and ceria on their transport properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 528.]
18. Шалимов, А.С., Перепелкина, А.И., Стенина, И.А., Ребров, А.И., Ярославцев, А.Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным фосфатом циркония. *Журн. неорганической химии*. 2009. Т. 54. С. 403. [Shalimov, A.S., Perepelkina, A.I., Stenina, I.A., Rebrov, A.I., and Yaroslavtsev, A.B., Ion transport in MF-4SK membranes modified with hydrous zirconium hydrogen phosphate, *Russ. J. Inorganic Chem.*, 2009, vol. 54, p. 356.]
19. Sata, T., Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis – effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions, *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 167, p. 1.
20. Sata, T., Sata, T., and Yang, W., Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 2002, vol. 206, p. 31.
21. Vasselbehagh, M., Karkhanечи, H., Takagi, R., and Matsuyama, H., Surface modification of an anion exchange membrane to improve the selectivity for monovalent anions in electrodialysis—experimental verification of theoretical predictions, *J. Membr. Sci.*, 2015, vol. 490, p. 301.
22. Blythe, T. and Bloor, D., *Electrical properties of polymers*. Second Edition, *Cambridge University Press*, 2005, 480 p.
23. Berezina, N.P., Kononenko, N.A., Sytcheva, A.A.-R., Loza, N.V., Shkirskaya, S.A., Hegman, N., and Pungor, A., Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: electrotransport phenomena and morphology, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 2342.
24. Tan, S. and Belanger, D., Characterization and transport properties of Nafion/Polyaniline composite membranes, *J. Phys. Chem., B*, 2005, vol. 109, p. 23480.
25. Березина, Н.П., Кононенко, Н.А., Филиппов, А.Н., Шкирская, С.А., Фалина, И.В., Сычева, А.А.-Р. Электротранспортные свойства, морфология и модельное описание мембран МФ-4СК, поверхностно-модифицированных полианилином. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 515. [Berezina, N.P., Kononenko, N.A., Shkirskaya, S.A., Falina, I.V., Filippov, A.N., and Sycheva, A.A.-R., Electrotransport properties and morphology of MF-4SK membranes after surface modification with polyaniline, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 485.]
26. Sata, T., Ishii, Y., Kawamura, K., and Matsusaki, K., Composite membranes prepared from cation exchange membranes and polyaniline and their transport properties in electrodialysis, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 585.
27. Farrokhzad, H., Darvishmanesh, S., Genduso, G., Van Gerven, T., and Van der Bruggen, B., Development of bivalent cation selective ion exchange membranes by varying molecular weight of polyaniline, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 158, p. 64.
28. Kumar, M., Khan, M.A., Allothman, Z.A., and Siddiqui, M.R., Polyaniline modified organic–inorganic hybrid cation-exchange membranes for the separation of monovalent and multivalent ions, *Desalination*, 2013, vol. 325, p. 95.
29. Nagarale, R.K., Gohil, G.S., Shahi, Vinod, K., Trivedi, G.S., and Rangarajan, R., Preparation and electrochemical characterization of cation- and anion-exchange/polyaniline composite membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, vol. 277, p. 162.
30. Chamoulaud, G. and Belanger, D., Modification of ion-exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current–voltage curves, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 281, p. 179.
31. Amado, F.D.R., Rodrigues, M.A.S., Morisso, F.D.P., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z., and Ferreira, C.A., High-impact polystyrene/polyaniline membranes for acid solution treatment by electrodialysis: Preparation, evaluation, and chemical calculation, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 320, issue 1, p. 52.
32. Farrokhzad, H., Moghbeli, M.R., Van Gerven, T., and Van der Bruggen, B., Surface modification of composite ion exchange membranes by polyaniline, *React. Funct. Polym.*, 2015, vol. 86, p. 161.
33. Berezina, N.P., Kononenko, N.A., Dyomina, O.A., and Gnusin, N.P., Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 139, p. 3.
34. Andreeva, M., Loza, N., Kutenko, N., and Kononenko, N., Polymerization of aniline in perfluorinated membranes under conditions of electrodiffusion of monomer and oxidizer, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, № 1, p. 101. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04463-7>
35. Volkovich, Yu.M., Bagotzky, V.S., Sosenkin, V.E., and Blinov, I.A., The standard contact porosimetry, *Colloids. Surf.*, 2001, vol. 187 188, p. 349.
36. Справочник по электрохимии, под ред. Сухотиной, А.М. Л.: Химия, 1981, 488 с. [Electrochemistry Handbook (in Russian), Ed. Suhotin, A.M., Leningrad: Kchimiya, 1981, 488 p.]
37. Кононенко, Н.А., Лоза, Н.В., Андреева, М.А., Шкирская, С.А., Даммак, Л. Влияние электрического поля при химическом синтезе полианилина на поверхности сульфокатионитовых мембран на их структуру и свойства. *Мембраны и мембр. технологии*. 2019. Т. 9. С. 266. [Kononenko, N.A., Loza, N.V., Andreeva, M.A., Shkirskaya, S.A., and Dammak, L., Influence of electric field during the chemical synthesis of polyaniline on the surface of heterogeneous sulfonated cation-exchange membranes on the their structure and properties, *Membr. and Membr. Technol.*, 2019, vol. 1, №. 4, p. 229.] <https://doi.org/10.1134/S2517751619040036>
38. Филиппов, А.Н., Кононенко, Н.А., Демина, О.А. Исследование диффузии электролитов различной природы через катионообменную мембрану. *Кол-*

- loid. журн., 2017. Т. 79. С. 509. [Filippov, A.N., Kononenko, N.A., and Demina, O.A., Diffusion of electrolytes of different natures through the cation-exchange membrane, *Colloid J.*, 2017, vol. 79, № 4, p. 556.]
<https://doi.org/10.1134/S1061933X17040044>
39. Zabolotsky, V.I. and Nikonenko, V.V., Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties, *J. Membr. Sci.*, 1993, vol. 79, p. 181.
40. Falina, I., Loza, N., Loza, S., Titskaya, E., and Romanuyuk, N., Permselectivity of cation exchange membranes modified by polyaniline, *Membranes*, 2021, vol. 11, p. 227.
<https://doi.org/10.3390/membranes11030227>
41. Kononenko, N.A., Fomenko, M.A., and Volfkovich, Yu.M., Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2015, vol. 222, p. 425.
42. Nikonenko, V.V., Mareev, S.A., Pis'menskaya, N.D., Uzdenova, A.M., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.K., and Pourcelly, G., Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electro dialysis (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 1122.
<https://doi.org/10.1134/S1023193517090099>
43. Ibanez, R., Stamatialis, D.F., and Wessling, M., Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 2004, vol. 239, p. 119.
44. Pismenskaya, N.D., Nikonenko, V.V., Melnik, N.A., Shevtsova, K.A., Belova, E.I., Pourcelly, G., Cot, D., Dammak, L., and Larchet, C., Evolution with time of hydrophobicity and microrelief of a cation-exchange membrane surface and its impact on overlimiting mass transfer, *J. Phys. Chem. B.*, 2012, vol. 116, issue 7, p. 2145.
45. Письменская, Н.Д., Никоненко, В.В., Мельник, Н.А., Пурселли, Ж., Ларше, К. Влияние характеристик границы ионообменная мембрана/раствор на массоперенос при интенсивных токовых режимах. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 677. [Pis'menskaya, N.D., Nikonenko, V.V., Mel'nik, N.A., Pourcelly, G., and Larchet, C., Effect of the ion-exchange-membrane/solution interfacial characteristics on the mass transfer at severe current regimes, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 610.]
46. Titorova, V.D., Moroz, I.A., Mareev, S.A., Pismenskaya, N.D., Sabbatovskii, K.G., Wang, Y., Xu, T., and Nikonenko, V.V., How bulk and surface properties of sulfonated cation-exchange membranes response to their exposure to electric current during electro dialysis of a Ca^{2+} containing solution, *J. Membr. Sci.*, 2022, vol. 644, p. 120149.
47. Лоза, С.А., Заболоцкий, В.И., Лоза, Н.В., Фоменко, М.А. Структура, морфология и транспортные характеристики бислойных профилированных мембран. *Мембраны и мембр. технологии*. 2016. Т. 6. С. 374. [Loza, S.A., Zabolotsky, V.I., Loza, N.V., and Fomenko, M.A., Structure, morphology, and transport characteristics of profiled bilayer membranes, *Petroleum Chem.*, 2016, vol. 56, issue 11, p. 1027.]
48. Письменская, Н.Д., Мареев, С.А., Похидня, Е.В., Ларше, К., Даммак, Л., Никоненко, В.В. Влияние модификации поверхности гетерогенной анионообменной мембраны на интенсивность электроконвекции у ее поверхности. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 1471. [Pismenskaya, N.D., Mareev, S.A., Pokhidnya, E.V., Larchet, C., Dammak, L., and Nikonenko, V.V., Effect of surface modification of heterogeneous anion-exchange membranes on the intensity of electroconvection at their surfaces, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 12, p. 1203.]
49. Rubinstein, I., Zaltzman, B., and Pundik, T., Ion-exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electro dialysis membranes, *Phys. Rev. E.*, 2002, vol. 65, p. 1.
50. Фалина, И.В., Кононенко, Н.А., Демина, О.А., Тицкая, Е.В., Лоза, С.А. Оценка константы ионообменного равновесия по данным мембранной кондуктометрии. *Коллоид. журн.*, 2021. Т. 83. С. 352. [Falina, I.V., Kononenko, N.A., Demina, O.A., Titskaya, E.V., and Loza, S.A., Estimation of ion-exchange equilibrium constant using membrane conductivity data, *Colloid J.*, 2021, vol. 83, no. 3, p. 379.]
<https://doi.org/10.31857/S0023291221030058>
51. Ponomar, M., Krasnyuk, E., Butylskii, D., Nikonenko, V., Wang, Y., Jiang, C., Xu, T., and Pismenskaya, N., Sessile drop method: critical analysis and optimization for measuring the contact angle of an ion-exchange membrane surface, *Membranes*, 2022, vol. 12, № 8, p. 765.
52. Jamadade, V.S., Dhawale, D.S., and Lokhande, C.D., Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior, *Synth. Metals*, 2010, vol. 160, № 9–10, p. 955.
53. Кононенко, Н.А., Долгополов, С.В., Березина, Н.П., Лоза, Н.В., Лакеев, С.Г. Асимметрия вольтамперной характеристики перфторированных мембран МФ-4СК, поверхностно модифицированных полианилином. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 940. [Kononenko, N.A., Dolgoplov, S.V., Berezina, N.P., Loza, N.V., and Lakeev, S.G., Asymmetry of voltammetric characteristics of perfluorinated MF-4SK membranes with polyaniline-modified surface, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 857.]