

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кубанский государственный университет»

На правах рукописи



НЕБАВСКАЯ КСЕНИЯ АНДРЕЕВНА

**ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА И СТЕПЕНИ ГИДРОФИЛЬНОСТИ
ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА
ЭЛЕКТРОКОНВЕКТИВНЫЙ ПЕРЕНОС ИОНОВ И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАН**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор В.В. Никоненко

Краснодар 2016

Содержание

Введение.....	9
1 Литературный обзор.....	14
1.1 Двойной электрический слой.....	14
1.1.1 Структура двойного электрического слоя.....	14
1.1.2 Разновидности электрокинетических явлений. Дзета-потенциал	17
1.1.3 Электрокинетические явления первого и второго рода.....	20
1.2 Массоперенос в системах с ионообменными мембранами.....	21
1.2.1 Концентрационная поляризация.....	21
1.2.2 Механизмы сверхпредельного массопереноса	24
1.2.3 Механизмы электроконвекции	27
1.2.4 Способы интенсификации электроконвекции	29
1.3 Гидрофильность и гидрофобность	32
1.3.1 Понятие гидрофобности. Гидрофильно-липофильный баланс молекул	32
1.3.2 Гидрофобность поверхностей.....	35
1.3.1 Связь угла смачивания и физических сил и взаимодействий	37
1.3.2 Влияние гетерогенности поверхности на измеряемый угол смачивания.....	39
1.3.3 Применение гидрофобных поверхностей.....	41
2 Объекты исследования и использованные методики	43
2.1 Измерение углов смачивания	43
2.1.1 Существующие методики измерения углов смачивания.....	43
2.1.2 Определение структуры поверхности мембран из результатов измерения углов смачивания	45

2.1.3	Особенности измерения углов смачивания ионообменных мембран	47
2.1.4	Экспериментальная установка для измерения углов смачивания набухших мембран.....	50
2.2	Ионообменные мембраны и материалы	53
2.2.1	Мембрана Nafion 117	54
2.2.2	Подготовка перфторированных материалов к исследованию.....	60
2.2.3	Мембраны Neosepta AMX-Sb и CMX	61
2.3	Определение заряда поверхности мембран	67
2.3.1	Методы определения заряда поверхности.....	67
2.3.2	Измерение потенциала протекания	69
2.4	Измерение электрохимических характеристик мембран	71
2.4.1	Установка для получения хронопотенциограмм и вольтамперных характеристик.....	71
2.4.2	Вольтамперометрия	73
2.4.3	Хронопотенциометрия.....	78
3	Гидрофильность и гидрофобность ионообменных материалов	81
3.1	Измерение угла смачивания как способ оценки структуры поверхности мембран	81
3.2	Влияние предподготовки мембран на гидрофильность (гидрофобность) поверхности	84
3.2.1	Различия в степени гидрофильности сухих и набухших мембран	85
3.2.2	Влияние термической обработки.....	87
3.2.3	Влияние окислительно-термической подготовки.....	88
3.2.4	Углы смачивания пленок типа Nafion на различных материалах.	88
3.3	Изменения углов смачивания мембран в ходе эксплуатации.....	91

4 Электрокинетические и электрохимические свойства мембран на основе AMX-Sb	94
4.1 Определение дзета-потенциала.....	94
4.1.1 Использование уравнения Гельмгольца–Смолуховского.....	94
4.1.2 Учет рельефа поверхности мембраны.....	95
4.1.3 Результаты расчетов дзета-потенциалов и зарядов поверхности для исследованных образцов ИОМ.....	98
4.2 Электрохимические характеристики.....	100
4.2.1 Хронопотенциограммы.....	100
4.2.2 Вольтамперограммы	105
4.2.3 Факторы, определяющие развитие равновесной и неравновесной электроконвекции	107
Выводы	110
Список использованных источников	112

Список обозначений и сокращений

b	- длина скольжения
c_i	- молярная концентрация ионов i
C	- эквивалентная концентрация
C_s	- эквивалентная концентрация электролита у межфазной границы
D	- коэффициент диффузии электролита в растворе
D_i	- коэффициент диффузии иона i
e	- заряд электрона
E	- напряженность электрического поля
F	- постоянная Фарадея
G	- энергия Гиббса
H	- ширина канала
H_i	- групповое число i -той гидрофильной группы
h	- межмембранное расстояние
i	- плотность электрического тока
i_{lim}	- предельная плотность тока
i_{lim}^{theor}	- предельная плотность тока, рассчитанная с помощью уравнения Левека
J_i	- плотность потока ионов
k_B	- константа Больцмана
l	- длина активной поверхности мембраны
N_A	- число Авогадро
P	- избыточное давление
R	- универсальная газовая постоянная
v	- линейная скорость течения жидкости
v_E	- электрофоретическая скорость
v_{EO}	- скорость электроосмотического скольжения жидкости у поверхности капилляра

V	- средняя линейная скорость течения раствора
W	- объемная скорость протока раствора
t_i	- число переноса иона в растворе
t_{im}	- электромиграционное число переноса иона в мембране
T	- абсолютная температура
T_i	- эффективное (интегральное) число переноса иона
u_{slip}	- тангенциальная скорость жидкости у поверхности
z_i	- заряд иона
γ_i	- поверхностное натяжение материала i
γ	- фактор шероховатости
δ	- (стационарная) толщина пограничного диффузионного слоя Нернста в обеднённом растворе
$\Delta\varphi_{Ohm}$	- омический скачок потенциала
$\Delta\varphi_{tot}$	- суммарный скачок потенциала
$\Delta\varphi'$	- приведенный скачок потенциала
ε	- относительная диэлектрическая проницаемость
ε_0	- абсолютная диэлектрическая проницаемость
ζ	- дзета-потенциал (электрокинетический потенциал, потенциал плоскости скольжения)
η	- динамическая вязкость раствора
κ	- удельная электропроводность
λ_D	- толщина двойного электрического слоя (дебаевская длина)
θ	- угол смачивания
$\partial V_y / \partial n$,	- скорость деформации сдвига
ρ	- удельное сопротивление
$\rho(x)$	- плотность объемного заряда
σ	- заряд поверхности
τ	- переходное время
τ_{exp}	- экспериментальное переходное время

τ_{Sand}	- переходное время, рассчитанное с помощью уравнения Санда
τ_{theor}	- переходное время, рассчитанное с помощью трехслойной модели
φ	- электрический потенциал
ψ_d	- потенциал Штерна
ψ_s	- потенциал потенциалопределяющих ионов (потенциал поверхности)
ВАХ	- вольтамперная характеристика (вольтамперограмма)
Г1	- внутренняя плоскость Гельмгольца
Г2	- внешняя плоскость Гельмгольца
ГЛБ	- гидрофильно-липофильный баланс
ДЭС	- двойной электрический слой
ДС	- диффузная часть двойного электрического слоя (слой Штерна)
ИОМ	- ионообменная мембрана
КК	- камера концентрирования
КО	- камера обессоливания
КОМ	- катионообменная мембрана
ОПЗ	- область пространственного заряда
ПАВ	- поверхностно-активные вещества
ПС	- плотная часть двойного электрического слоя (слой Штерна)
СЭМ	- сканирующая электронная микроскопия
ХП	- хронопотенциограмма
ЭД	- электродиализатор
ЭК	- электроконвекция
ЭО	- электроосмос

Индексы:

Нижние:

+	- относящийся к катионам
-	- относящийся к анионам
0	- относящийся к объему раствора

i	- относящийся к иону сорта i
s	- относящийся к поверхности
w	- относящийся к воде или продуктам ее диссоциации
Ohm	- омический
D	- дополнительный
Дон	- доннановский
ДС	- относящийся к пограничному диффузионному слою
ρ	- относящееся к объему раствора
Э	- электромиграционный
Верхние	
L	- левая сторона
R	- правая сторона

Введение

Актуальность темы. Явление электроконвекции (ЭК) представляет существенный теоретический и практический интерес. ЭК возникает в результате действия электрической силы на объемный заряд в обедненном растворе у ион-селективной поверхности. Согласно работам И. Рубинштейна, М. Весслинга, Д. Хана, А. Мани, М. Базанта, в мембранных системах ЭК является одним из основных, а при обработке разбавленных растворов – практически единственным способом увеличения полезного массопереноса и борьбы с концентрационной поляризацией. Кроме электродиализа (ЭД), это явление важно для функционирования микро- и нанофлюидных устройств (Д. де Лонг, Р.Г.Х. Ламмертинк, М. Весслинг, 2006; Мищук и соавторы, 2009), таких, как электрокинетические микронасосы, наномиксеры (Д. Хан и соавторы, 2007). ЭК важна в аналитической химии для предконцентрирования растворов (А.В. Нгуен и соавторы, 2016), в процессах электроосаждения (М. Россо, 2007), электрофореза и др.

Согласно современным представлениям, развитым С.С. Духиным, Н.А. Мищук, И. Рубинштейном, Б. Зальцманом, Э.К. Жолковским, М.А. Воротынцевым, В.И. Заболоцким, В.И. Васильевой, В.В. Никоненко, Н.Д. Письменской, М.Х. Урtenовым, основными механизмами развития ЭК являются равновесный и неравновесный электроосмос (ЭО). С. Духин и Н. Мищук предложили называть эти механизмы ЭО первого рода и ЭО второго рода, соответственно.

Из классической теории электрокинетических явлений следует, что рост заряда поверхности должен вызывать увеличение скорости ЭО. Однако до настоящего времени влияние заряда поверхности на интенсивность развития ЭК в мембранных системах не изучалось. Вместе с тем известно, что возрастание заряда поверхности ведет к росту ее гидрофильности. Известно также, что при увеличении гидрофильности поверхности ЭК при больших скачках потенциала уменьшается. Поэтому ответ на вопрос, как будет вести

себя система при изменении заряда поверхности мембран, является неоднозначным.

Важность темы работы обусловлена еще и тем, что до недавнего времени считалось, что только неравновесная ЭК способна вызывать снижение скачка потенциала при заданном токе. Тем не менее, в 2015 году И. Рубинштейном и Б. Зальцманом теоретически было показано, что равновесная ЭК также может вызвать гидродинамическую неустойчивость системы, а значит, может быть потенциально интересной для практики ЭД.

Из сказанного выше следует, что исследование механизмов ЭК, смены этих механизмов при изменении параметров системы, их зависимость от свойств мембраны является актуальной задачей для специалистов в области процессов на границах раздела фаз с участием заряженных частиц.

Актуальность темы диссертационной работы подтверждается также поддержкой, оказанной Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 16-38-00794 мол_a - руководитель, 15-58-16005 НЦНИЛ_a - исполнитель) и Российским научным фондом (грант 14-19-00401 - исполнитель).

Цель работы: установление влияния заряда и степени гидрофильности поверхности мембраны на развитие и механизм электроконвекции при низких и высоких скачках потенциала.

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Подобрать (при необходимости разработать новые) методы измерения заряда и угла смачивания (для оценки степени гидрофильности) поверхности ионообменных мембран. Провести измерения заряда и угла смачивания поверхности серии мембран, отличающихся значениями этих параметров в широком диапазоне.
2. Определить способы воздействия на мембрану, которые приводят к изменению заряда и степени гидрофильности поверхности мембраны (предподготовка мембраны, модификация ее поверхности, действие электрического тока).

3. Провести оценку интенсивности электроконвекции из экспериментальных электрохимических характеристик (вольтамперометрия, хронопотенциометрия) серии мембран с идентичной структурой объема, отличающихся зарядом и степенью гидрофильности поверхности.

4. Провести анализ вольтамперограмм и хронопотенциограмм мембран с целью выяснения доминирующего механизма электроконвекции и роли свойств поверхности в области низких и высоких скачков потенциала.

Научная новизна.

1. Показано, что расчет величин дзета-потенциала и заряда поверхности ионообменных мембран из потенциала течения без учета проводимости мембраны приводит к заниженным значениям обеих величин по сравнению с ожидаемыми на основании известной обменной емкости мембраны.

2. Получено уравнение для расчета дзета-потенциала, учитывающее шероховатость поверхности и объемную проводимость ионообменных мембран, формирующих стенки щелевого канала для измерения тока и потенциала течения.

3. Доказано, что величины заряда и степени гидрофильности поверхности ионообменных мембран по-разному влияют на интенсивность развития ЭК при малых и больших скачках потенциала. Заряд поверхности мембран играет решающую роль в развитии равновесной электроконвекции в диапазоне приведенных скачков потенциала 30-60 мВ в стационарных и нестационарных процессах. Степень гидрофильности поверхности является доминирующим фактором в развитии неравновесной электроконвекции по механизму ЭО второго рода при приведенных скачках потенциала, превышающих 500 мВ, в сверхпределных токовых режимах.

Практическая значимость.

1. Создана установка для измерения углов смачивания поверхностей, позволяющая определять угол смачивания уравновешенных с раствором образцов (пат. на полезную модель РФ № 123756, опубл. 10.02.2013).

2. Показано, что как равновесная, так и неравновесная ЭК может быть использована в практике ЭД: равновесная ЭК позволяет добиться снижения скачка потенциала, а следовательно, и энергозатрат в гальваностатическом режиме в случае $i < i_{lim}$, неравновесная ЭК – в случае $i > i_{lim}$. При допредельных токах доминирующим фактором для развития ЭК является заряд поверхности, а при сверхпредельных токах – степень ее гидрофильности.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методика и установка для измерения углов смачивания поверхностей, уравновешенных с раствором.
2. Результаты экспериментальных исследований угла смачивания поверхности и потенциала течения, а также вольтамперограммы и хронопотенциограммы четырех мембран.
3. Зависимость механизма электроконвекции от заряда и степени гидрофильности поверхности.
4. Влияние параметров поверхности и объемной электропроводности ионообменных мембран на значения дзета-потенциала, рассчитанные из экспериментальной величины потенциала течения.

Личный вклад автора. Все измерения углов смачивания и потенциалов течения ионообменных мембран, а также регистрация вольтамперограмм и хронопотенциограмм коммерческой мембраны AMX-Sb и ее модификаций выполнены лично соискателем. Анализ полученных результатов, формулирование выводов и подготовка публикаций осуществлены совместно с научным руководителем; в обсуждении результатов измерений потенциалов течения и расчетов дзета-потенциала и заряда поверхности участвовали также сотрудники ИФХЭ РАН д.ф.-м.н В.Д. Соболев и к.х.н. К.Г. Саббатовский.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (международная; Краснодар, Сочи, 2010-2014, 2016); Permea and MemPro 2016 (международная,

Прага, 2016), конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Всероссийская; Воронеж, 2012).

Публикации: по теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 4 статьи в реферируемых журналах из перечня ВАК, 1 патент на полезную модель и 8 материалов и тезисов докладов научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, списка использованных сокращений и символов, 4 глав, выводов и списка литературы, изложена на 130 страницах машинописного текста, включая 16 таблиц, 35 рисунков и библиографический список, содержащий 181 наименование литературных источников.

1 Литературный обзор

1.1 Двойной электрический слой

1.1.1 Структура двойного электрического слоя

Когда контактируют две фазы, по крайней мере одна из которых является жидкой, вблизи поверхности раздела формируется пространственное распределение заряженных частиц, называемое двойным электрическим слоем (ДЭС). При контакте твердого тела и жидкости ДЭС может образовываться по следующим механизмам:

- диссоциация фиксированных групп, изначально присутствовавших в составе твердого тела; этот механизм характерен для ионообменных мембран;
- выход ионов металла в раствор или их осаждение из раствора; этот механизм характерен для неполяризуемых электродов;
- частичный выход электронной плотности из металла; этот механизм характерен для идеально поляризуемых электродов;
- специальные случаи, к которым относятся специфическая адсорбция ионов или ПАВ.

Пространственное распределение ионов в ДЭС формируется в результате действия двух факторов. С одной стороны, электростатические взаимодействия стремятся сформировать своеобразный плоский микроконденсатор с обкладками из двух слоев ионов противоположного знака заряда. С другой стороны, тепловое движение частиц стремится размыть их четкое распределение в пространстве.

Согласно современным представлениям, развитым Гуи, Чепменом [1], Штерном и Грэмом [2], в составе ДЭС различают два слоя. Схематичное изображение данной структуры приведено на рис. 1.

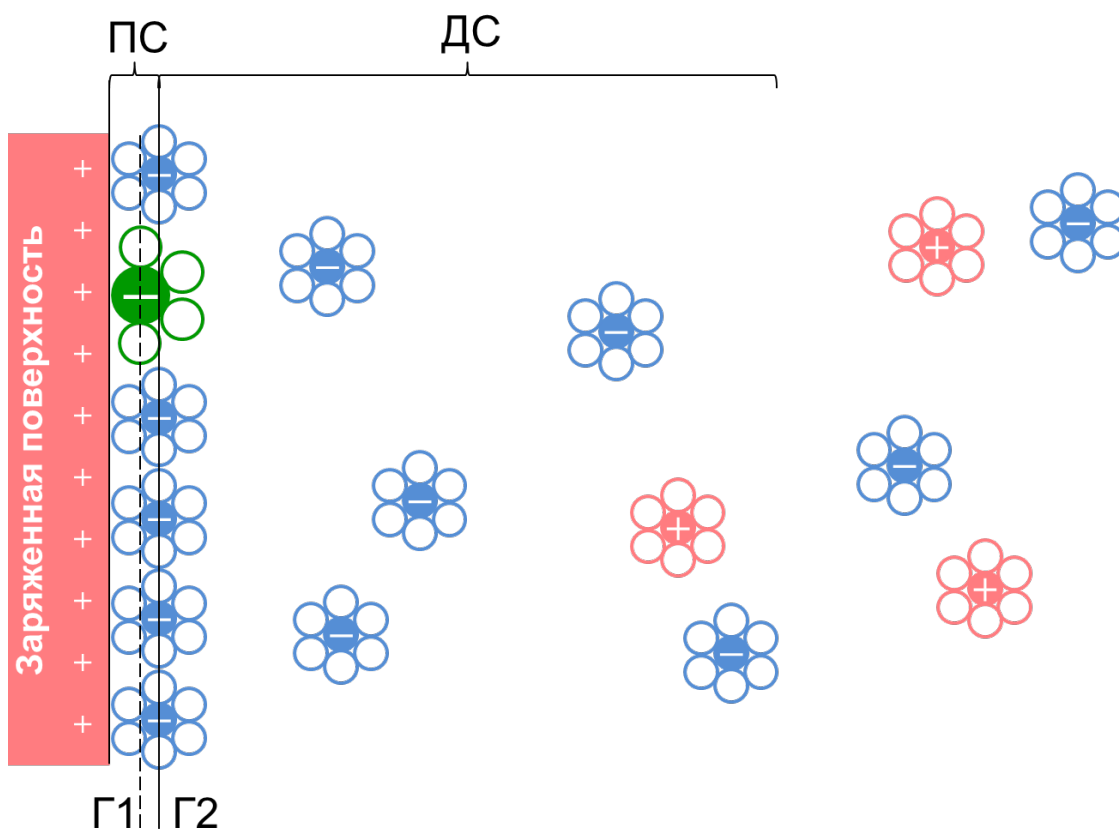


Рисунок 1 – Упрощенная схема структуры двойного электрического слоя. ПС – плотный слой, или слой Штерна, ГС – диффузный слой, или слой Гуи, Г1 – внутренняя плоскость Гельмгольца, Г2 – внешняя плоскость Гельмгольца

Плотный слой, также называемый адсорбционным слоем, слоем Гельмгольца [3] или слоем Штерна [4], состоит из заряженной поверхности и тонкого слоя противоионов, непосредственно прилегающих к ней. Согласно представлениям Грэма [2], в структуре плотного слоя также можно выделить две плоскости – внутреннюю плоскость Гельмгольца, находящуюся на расстоянии максимального приближения ионов, подвергающихся специфической адсорбции и частично или полностью потерявших гидратную оболочку, и внешнюю плоскость Гельмгольца, расположенную на расстоянии приближения ионов, участвующих в тепловом движении - радиуса гидратированного иона, не превышающем нескольких диаметров молекулы воды.

Распределение потенциала в ДЭС, сформированном у плоской поверхности, описывается уравнением Пуассона-Больцмана в следующей форме:

$$\varphi''(x) = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (1)$$

где $\rho(x) = F \sum z_i C_i$ – плотность объемного заряда, ε – относительная диэлектрическая проницаемость раствора, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума.

При отсутствии слоя адсорбированных ионов внутри плотной части ДЭС $\rho(x) = F \sum z_i C_i = 0$ и, как следует из уравнения 1, падение потенциала от потенциала потенциалоопределяющих ионов ψ_s до потенциала Штерна ψ_d [4] является линейным.

Диффузный слой, или слой Гуи, возникает за счет теплового движения ионов. Концентрации ионов в диффузном слое подчиняются распределению Больцмана: $C_+ = C_0 \exp\left(-\frac{e\varphi}{k_B T}\right)$, $C_- = C_0 \exp\left(\frac{e\varphi}{k_B T}\right)$, где C_+ и C_- – локальные концентрации катионов и анионов, соответственно, C_0 – концентрация электролита в объеме раствора, e – заряд электрона, k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура, φ – локальный электрический потенциал. В электрохимии вместо соотношения $\frac{e}{k_B}$ чаще используют равнозначное $\frac{F}{R}$ (здесь F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная), полученное путем умножения числителя и знаменателя на число Авогадро N_A ; в данном случае концентрации ионов могут быть записаны как $C_+ = C_0 \exp\left(-\frac{F\varphi}{RT}\right)$, $C_- = C_0 \exp\left(\frac{F\varphi}{RT}\right)$.

Применимость теории Гуи-Чепмена применима для описания связи ψ_s и σ только в случае, когда потенциал поверхности достаточно низок (ψ_s не превышает 50-80 мВ) [4]. Данные экспоненты можно разложить в ряд и использовать только первый (линейный) член. и можно получить аналитическое решение уравнения Пуассона-Больцмана

$$\varphi = \psi_d \exp^{-kx} \quad (2)$$

где

$$k = \sqrt{\frac{2C_0 e F}{\varepsilon \varepsilon_0 R T}} \quad (3)$$

Расстояние $\lambda_D = 1/k$, на котором потенциал уменьшается в e раз по сравнению с ψ_d , называется дебаевской длиной. Обычно в литературе [5–9] толщина диффузного слоя оценивается величиной λ_D . В водных растворах одновалентных электролитов при 25 °С λ_D может быть рассчитана по формуле [10]:

$$\lambda_D = \frac{3.04 \text{ \AA}}{\sqrt{C_0}} \quad (4)$$

где C_0 выражена в моль/л. Из формулы (4) видно, что λ_D не может быть меньше 680 нм по причине генерации ионов H^+ и OH^- в ходе автопротолиза воды; на практике присутствие ионных примесей приводит к тому, что дебаевская длина растворов редко превышает сотни нм [3]. Более подробно влияние на толщину двойного электрического слоя различных факторов, таких, как размер противоиона, концентрация раствора и заряд поверхности, рассмотрено в работе Vohinc и соавторов [7].

Существование ДЭС крайне важно для практики, так как он обеспечивает селективность ионообменных мембран, стабильность коллоидных частиц [11]. Величина и знак заряда поверхности мембран, используемых в мембранной дистилляции [12] определяет их склонность к фаулингу (загрязнению).

1.1.2 Разновидности электрокинетических явлений. Дзета-потенциал

На практике существование ДЭС проявляется в электрокапиллярных и электрокинетических явлениях. Электрокапиллярные явления отражают

зависимость поверхностного натяжения на границе твердое тело/раствор от потенциала твердого тела и состава раствора. Электрокинетические явления могут быть в широком смысле определены как все явления, включающие в себя тангенциальное перемещение жидкости у заряженной поверхности [8]. В Таблице 1 приведена классификация электрокинетических явлений – возникновение течения жидкости (электроосмос) или перемещение дисперсной фазы (электрофорез) при наложении внешнего электрического поля, а также возникновение электрического потенциала при движении раствора около заряженного тела (потенциал течения) или оседании коллоидных частиц (потенциал оседания).

Таблица 1 – Классификация электрокинетических явлений

		Перемещается	
		Раствор	Дисперсная фаза
Электрический потенциал	Наложённый извне	Электроосмос	Электрофорез
	Индукцированный относительным перемещением жидкости и твердого тела	Потенциал течения	Потенциал оседания

В электрокинетических явлениях участвует не весь объем ДЭС, а только его часть, находящаяся на расстоянии по крайней мере одной молекулы воды от границы твердой фазы и способная перемещаться под действием тангенциального сдвига. Границу между стационарными и подвижными слоями называют плоскостью скольжения (рис. 2).

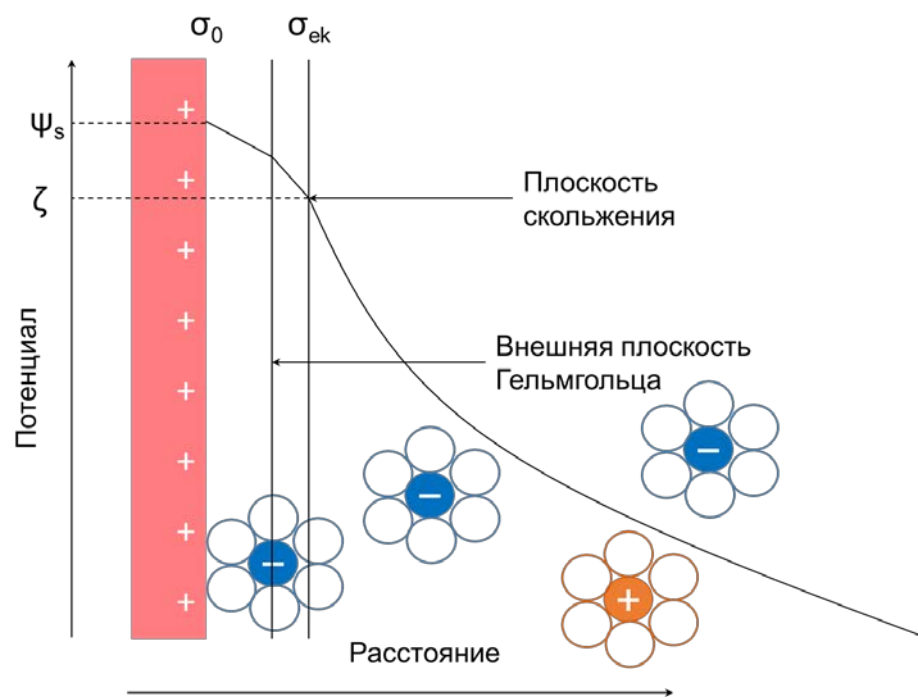


Рисунок 2 – Распределение потенциалов и зарядов внутри ДЭС, сформировавшегося у положительно заряженной поверхности в отсутствие специфической адсорбции

Электрический потенциал плоскости скольжения по отношению к электронейтральному раствору называют электрокинетическим, или дзета-потенциалом и обозначают ζ . Методики расчета дзета-потенциала из результатов измерений электрокинетических характеристик описаны в рекомендациях ИЮПАК [8]. В результате анализа литературы, посвященной измерению дзета-потенциала, установлены следующие закономерности [4]:

- при прочих равных условиях дзета-потенциал снижается с ростом концентрации индифферентного электролита;
- за исключением перезаряженных поверхностей дзета-потенциал меньше, чем ψ_s , обычно существенно меньше;
- при росте заряда или потенциала поверхности рост дзета-потенциала не бесконечен, а имеет некоторый предел, меньший при более высоких концентрациях электролита;

- дзета-потенциал близок к ψ_d . Вне зависимости от их физической природы, эти величины количественно близки и неотличимы на практике.

Согласно теории Гуи-Чепмена, величина электрокинетического потенциала связана с зарядом поверхности уравнением Грэма [3]:

$$\sigma = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 C_0 RT} \times \sinh\left(\frac{\zeta F}{2RT}\right) \quad (5)$$

где F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль, R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль·К).

1.1.3 Электрокинетические явления первого и второго рода

В случае электрокинетических явлений, вызванных действием внешнего электрического поля, к которым относят электрофорез и электроосмос, различают, согласно терминологии, предложенной Духиным и Мишук, электрокинетические явления первого и второго рода [13–17]. В случае электрокинетических явлений первого рода электрическое поле действует на пространственный заряд, представляющий собой диффузный слой (квази)равновесного ДЭС, практически всегда присутствующего на границе раздела «твердое тело-раствор». К особенностям данных явлений относят линейную зависимость скорости электроосмоса/электрофореза от наложенного электрического поля [18]. Так, согласно теории Смолуховского, скорость электроосмотического скольжения жидкости v_{EO} у поверхности капилляра, чей радиус кривизны $a \gg \lambda_D$, равна:

$$v_{EO} = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta} E \quad (6)$$

Соответствующая формула для электрофоретической скорости:

$$v_E = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta} E \quad (7)$$

Электрокинетические явления второго рода обусловлены расширенным объемным зарядом, возникающим в результате концентрационной

поляризации, индуцированной наложенным электрическим полем [15]. В некоторых условиях интенсивность явлений второго рода может на два порядка превышать интенсивность явлений первого рода [18]. Механизм ЭО второго рода у поверхности ИОМ описан в Разделе 1.2.2.

1.2 Массоперенос в системах с ионообменными мембранами

1.2.1 Концентрационная поляризация

Термин «концентрационная поляризация» происходит из полярографии, где он обозначает сдвиг потенциала электрода относительно равновесного значения в результате возникновения градиентов концентрации. В настоящее время этот термин используется для описания эффекта появления градиентов концентрации в мембранных системах под действием внешней силы. В этих случаях возникновение концентрационной поляризации является следствием того самого свойства, которое делает процесс разделения возможным - селективности мембран, их способности преимущественно пропускать частицы определенного сорта. К примеру, при очистке растворов методом обратного осмоса мембрана пропускает молекулы растворителя, но задерживает ионы растворенного вещества, что приводит к росту концентрации соли с принимающей стороны мембраны и повышению давления, необходимого для осуществления процесса. Подобная потеря производительности характерна как для баромембранных [19], так и для электромембранных [20] процессов очистки, концентрирования и разделения, что обуславливает практический интерес к проблеме концентрационной поляризации.

Ионообменные мембраны представляют собой полимерный материал, несущий фиксированные ионы [21]. Полимерная матрица обеспечивает механическую прочность мембраны, а фиксированные группы обеспечивают электропроводность, делая мембрану проводником второго рода, и вызывают

селективную проницаемость в отношении ионов определенного знака заряда. Высокие значения обменной емкости промышленных мембран, обычно лежащей в диапазоне 1-3 ммоль/см³, приводят к тому, что в разбавленных растворах серийно выпускаемые ионообменные мембраны обладают высокой селективностью [22].

Ионы, заряженные противоположно фиксированным группам и способные к переносу через мембрану, называют противоионами, а ионы, заряженные одноименно фиксированным группам и электростатически отталкивающиеся от матрицы мембраны - коионами. В результате электростатического взаимодействия между фиксированными группами и подвижными ионами электромиграционное число переноса (доля тока, переносимого через нее противоионами, при условии, что единственной движущей силой является напряженность электрического поля) противоионов через мембрану t_{1m} , близко к единице, а электромиграционное число переноса коионов t_{2m} намного меньше единицы. В ионообменных мембранах присутствуют только наномасштабные поры, что исключает конвективный перенос электролита, а коэффициент диффузии электролита в 10-1000 раз меньше, чем коэффициент диффузии электролита в растворе, следовательно, электромиграционные числа переноса t_{im} примерно равны [23] интегральным [24], или эффективным [25], числам переноса через мембрану T_i . Числа переноса неорганических ионов в растворе t_1 и t_2 обычно примерно равны 0.5 и определяются по большей части природой иона.

Электромиграционный поток противоионов электролита, поступающих к межфазной границе из объема раствора, равен $J_{\text{э1р}} = \frac{it_1}{z_1F}$, где i – плотность поляризующего тока, t_1 и z_1 – заряд противоиона и его электромиграционное число переноса в растворе. Электромиграционный поток противоионов, отходящих от межфазной границы в мембрану, равен $J_{\text{э1м}} = \frac{iT_1}{z_1F}$. Поскольку в стационарном состоянии суммарный поток противоионов, подходящих к межфазной границе, равен суммарному потоку противоионов, отходящих от

нее, а $T_1 > t_1$, возникает дополнительный диффузионный поток электролита из раствора $J_{д1р} = -D \frac{dC}{dx}$, где D – коэффициент диффузии электролита в растворе, $\frac{dC}{dx}$ – градиент концентрации электролита. Равенство потоков в этом случае можно записать следующим образом:

$$\frac{it_1}{z_1F} - \frac{iT_1}{z_1F} = -D \frac{dC}{dx} \quad (8)$$

Максимальная разность концентраций у поверхности мембраны равна C_0 в предположении, что концентрация на границе мембрана-раствор может быть равной нулю (чего на практике не наблюдается, поскольку нулевая концентрация переносчиков тока приводит к бесконечному росту сопротивления раствора; достижимая концентрация составляет порядка 10^{-6} М, как показано в работе Уртенова и соавторов [26]). Такое изменение концентрации происходит на длине, равной толщине обедненного диффузионного слоя δ , а произведение z_1C_0 равно эквивалентной концентрации электролита c_0 . Таким образом, переписав уравнение (8) относительно i , получим классическое уравнение Пирса, определяющее максимально достижимую плотность тока в мембранной системе, называемую теоретической предельной плотностью тока :

$$i_{lim}^{theor} = \frac{FDc_0}{\delta(T_1 - t_1)} \quad (9)$$

Это уравнение получено в предположении, что единственным механизмом переноса электрического тока в растворе является электродиффузия электролита. В большинстве реальных систем в массоперенос вносят вклад также и другие механизмы, благодаря действию которых реально достижимая плотность тока может превышать значение, рассчитанное по уравнению Пирса [27]. Практическая значимость данной величины заключается в том, что величина плотности тока, используемого в электродиализаторе, определяет скорость массопереноса, а следовательно, его производительность. При превышении предельной диффузионной плотности тока нарушается линейность зависимости плотности тока от

напряжения, что вызывает потери полезной мощности [14]. Следовательно, при обработке разбавленных растворов важной является проблема оптимизации скорости массопереноса и энергоэффективности аппаратов [28].

1.2.2 Механизмы сверхпредельного массопереноса

Традиционными методами интенсификации массопереноса являются увеличение площади ионпроводящей поверхности путем профилирования мембран [29] или использования ионообменных насадок [30], а также гидродинамическое увеличение массопереноса вследствие перемешивания пограничного диффузионного слоя вследствие использования турбулизаторов потока [31]. К недостаткам данных методов относятся небольшое возрастание активной площади [14], а также эффект экранирования части поверхности мембран непроводящим турбулизатором и недостаточное перемешивание пристенных слоев жидкости, вызванное жидкостным трением. В настоящее время ведется работа по оптимизации формы и расположения турбулизаторов потока [32].

Негидродинамическое увеличение массопереноса объясняется действием четырех эффектов, возникающих по причине развития концентрационной поляризации мембран и называемых поэтому сопряженными эффектами концентрационной поляризации. К ним относятся генерация H^+ и OH^- ионов в ходе диссоциации воды [33], эффект экзальтации (эффект Харкаца), гравитационная и электроконвекция (ЭК) (рис. 3) [34].



Рисунок 3 – Механизмы переноса ионов в мембранных системах

Генерация дополнительных переносчиков тока, H^+ и OH^- ионов, долгое время считалась главным, а некоторыми источниками - единственным, механизмом увеличения тока выше предельного значения [35]. Генерация H^+ и OH^- ионов в мембранных системах протекает на границе «ионообменная мембрана – обессоливаемый раствор», она является каталитической реакцией, в которой участвуют фиксированные группы ионообменника. В работах Заболоцкого и Шельдешова исследованы факторы, влияющие на протекание данной реакции, и обнаружено, что скорость генерации H^+ и OH^- ионов экспоненциально возрастает с увеличением напряженности электрического поля, выведены выражения, описывающие зависимость константы скорости реакции генерации H^+ и OH^- ионов от напряженности [36], и приведен следующий ряд каталитической активности фиксированных групп ионообменных мембран в реакции генерации H^+ и OH^- ионов:[33]



Диссоциация воды является полезным процессом при эксплуатации биполярных мембран в установках, применяемых для коррекции рН растворов или производства кислот и щелочей из соответствующих солей. В случае же монополярных мембран диссоциация воды является нежелательным процессом, приводящим к потере энергоэффективности процесса и, в случае электродиализного концентрирования растворов, содержащих ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , к появлению возможности выпадения осадка в камере концентрирования.

Другим процессом, связанным с появлением дополнительных переносчиков тока в системе, является эффект экзальтации [37] (эффект Харкаца). Он заключается в том, что коионы, производимые в ходе диссоциации воды, притягивают противоионы соли из объема раствора. Величина дополнительного потока противоионов, вызванного действием

данного процесса, равна $\frac{D_1}{D_w} J_w$, где D_1 – коэффициент диффузии противоиона соли, D_w и J_w – коэффициент диффузии и плотность потока коиона, образованного в ходе диссоциации воды. Видно, что полезный прирост массопереноса, вызванный эффектом экзальтации, существенно зависит от интенсивности протекания нежелательного процесса генерации H^+ и OH^- ионов.

Роль конвекции в увеличении плотности тока сверх предельного значения была доказана Рубинштейном, Штауде и Кедем [38]. В данном эксперименте на поверхность гомогенной высокоселективной мембраны-подложки наносился высокопористый неселективный слой, в результате чего исчезал сверхпредельный массоперенос.

Гравитационная конвекция возникает, когда в канале присутствует градиент плотности раствора. Такая разница в плотности может возникать в результате изменения солесодержания раствора, а также в результате джоулева разогрева обессоленного раствора. Из механики жидкостей следует, что в случае, когда мембраны расположены в гравитационном поле вертикально, а изменение плотности происходит по нормали к ним, гравитационная конвекция будет развиваться в беспороговом режиме. Когда мембраны расположены горизонтально таким образом, что обедненный диффузионный слой оказывается внизу канала обессоливания, развитие гравитационной конвекции определяется числом Рэлея, показывающем отношение скоростей исчезновения градиентов плотностей в результате диффузии и в результате конвекции. В случае, когда обедненный диффузионный слой находится наверху канала обессоливания, гравитационная конвекция не возникает. Оценить степень развития гравитационной конвекции можно, сравним результаты измерений массопереноса для систем, находящейся вертикально в поле гравитации и горизонтально с обедненным диффузионным слоем, находящимся наверху канала обессоливания. Эксперименты, проведенные Письменской и соавторами, показали, что вклад гравитационной конвекции становится для

лабораторных ячеек незначительным, если $C_0 < 0.02 \text{ M}$, $h < 7 \text{ мм}$, $V > 0.4 \text{ см/с}$, скачок потенциала на мембране не превышает 3 В [39].

В условиях более низких концентраций растворов и меньшего межмембранного расстояния основную роль в увеличении массопереноса приобретает ЭК [20]. Электроконвекция позволяет значительно увеличить скорость массопереноса в электродиализе, производимом в сверхпредельных токовых режимах [34]. Протекание электроконвекции вызывает также снижение загрязнения (фаулинга) мембран и осадкообразования на их поверхности [40,41]. Кроме электродиализа, явление ЭК важно или лежит в основе функционирования электрокинетических микронасосов, наномиксеров [42] и других устройств микрофлюидики [43]. Оно существенно влияет на протекание процессов электроосаждения [44], электрофореза и др.

1.2.3 Механизмы электроконвекции

Известно, что ЭК может развиваться по механизмам равновесного или неравновесного электроосмоса (ЭО) [15,16,45]. Духин и Мищук [15,16] предложили называть эти механизмы ЭО первого рода и ЭО второго рода, соответственно. Для развития и того, и другого вида необходимо наличие тангенциальной компоненты объемной электрической силы [9]. Тангенциальная составляющая электрической силы возникает, если поверхность мембраны имеет электрическую и (или) геометрическую неоднородность [46]. При наличии вынужденной конвекции раствора тангенциальная составляющая силы возникает даже в случае гладких гомогенных мембран [47]; причиной ее появления является градиент концентрации соли в направлении течения раствора.

Электроконвекция возникает, когда в системе присутствует пространственный заряд, на который действует внешнее электрическое поле. Равновесная ЭК [48] возникает, если тангенциальная составляющая

электрической силы действует на квазиравновесный ДЭС [49]. Развитие неравновесной ЭК вызвано действием тангенциальной составляющей на расширенную область пространственного заряда (ОПЗ) неравновесного ДЭС [16,50], формирующуюся в сверхпредельных токовых режимах, когда концентрация электролита на границе ДЭС с электронейтральным раствором C_s становится порядка 10^{-6} М [26]. Поскольку двойной электрический слой всегда присутствует на заряженной поверхности ионообменных мембран, равновесная ЭК возникает в беспороговом режиме. В то же время неравновесная неустойчивая ЭК требует достижения некоторого порогового значения скачка потенциала. При небольших превышениях предельной плотности тока (при скачке потенциала около 0.3 В на одной мембране) появляется расширенная ОПЗ, однако ЭК может быть стабильной и устойчивой. При дальнейшем росте скачка потенциала (около 1 В) происходит переход к режиму, характеризующемуся электрокинетической неустойчивостью [51] и теоретически описанному в работах Рубинштейна и Зальцмана [45,52].

До недавнего времени считалось [45], что только неравновесная ЭК способна вызывать снижение скачка потенциала при заданном токе. В недавней работе Рубинштейном и Зальцманом показано [48], что электроосмос первого рода может быть неустойчивым.

Коржовой и соавторами [53] было показано наличие осцилляций потенциала на экспериментальных хронопотенциограммах при временах, намного меньших переходного времени, и приведенных скачках потенциала 30-60 мВ. Возникновение данных осцилляций авторами было связано с протеканием равновесной электроконвекции, и было указано, что определенные свойства поверхности мембраны (волнистая поверхность, чередование хорошо и плохо проводящих электрический ток участков, сниженная гидрофильность) способствуют увеличению осцилляций.

1.2.4 Способы интенсификации электроконвекции

Существенная теоретическая и практическая значимость явления ЭК обусловила интерес к факторам, способным усилить интенсивность ее протекания.

Согласно теории электрокинетических явлений, скорость электроосмотического скольжения жидкости u увеличивается с ростом заряда поверхности. Уравнение, выражающее связь дзета-потенциала и скорости электроосмоса в поляризованной системе, получено Рубинштейном и Зальцманом [45]:

$$u = \left(\zeta \frac{F}{RT} \left(\frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{4}{C} \frac{\partial C}{\partial x} \ln \frac{1 + e^{\left(\frac{\zeta F}{2RT}\right)}}{2} \right) \frac{\varepsilon \varepsilon_0 (RT)^2}{4\pi\eta F^2} \quad (10)$$

где η - динамическая вязкость раствора.

Оно является обобщением уравнения Гельмгольца-Смолуховского, вызванного равновесной ЭК, растет с увеличением дзета-потенциала. Авторами это уравнение используется и в теории равновесной ЭК [48]. Таким образом, согласно теоретическим представлениям, скорость ЭО, а следовательно, интенсивность ЭК, должны возрасти при увеличении заряда поверхности.

Связь величины заряда поверхности и интенсивности ЭК теоретически обсуждается в работе Андерсена и соавторов [54]. Ими была связана способность мембран к генерации электроосмотической неустойчивости с плотностью поверхностного заряда мембран, которая, в свою очередь, являлась функцией электрического тока. При генерации ионов H^+ и OH^- на обедненной поверхности мембраны (диссоциация воды) заряд поверхности может быть снижен, к примеру, в результате депротонирования фиксированных аминогрупп. Это явление названо авторами вызванным током разрядом мембраны [54]. Следует, однако, отметить, что при достаточно большом количестве работ, посвященным заряду или потенциалу

поверхности микро-, ультра-, нанофильтрационных или обратноосмотических мембран [12,55–57], достаточно небольшое количество работ рассматривают в этом аспекте ионообменные мембраны [58,59].

Влияние диссоциации воды на интенсивность неравновесной ЭК было рассмотрено также в работе Письменской и соавторов [60]. Ими было показано, что снижение интенсивности диссоциации воды приводит к возрастанию интенсивности ЭК, что объяснялось устранением компенсации заряда расширенной ОПЗ генерируемыми ионами.

Воздействие рельефа поверхности ИОМ рассматривалось как в теоретических, так и в экспериментальных работах. Группой Хана было проведено прямое численное моделирование ЭК неустойчивости у поверхности катионообменной мембраны, рельеф которой был задан повторяющимися равнобедренными треугольниками [61]. Ими было обнаружено, что даже при отношении основания треугольника к его высоте, равном 1000:1 (характерном для гомогенных мембран) происходит развитие интенсивной ЭК. Экспериментальные работы подтверждают усиление ЭК при развитии поверхности [62]. Тем не менее, существенное увеличение площади поверхности мембран может привести к чрезмерному возрастанию гидравлического сопротивления системы [63].

Роль электрической неоднородности поверхности мембраны была установлена в ходе сравнения электрохимических характеристик гомогенных и гетерогенных [64] (или искусственно гетерогенизированных [65]) мембран. В частности, было показано искривление и сгущение линий электрического тока вблизи проводящих областей, что получило название «эффекта воронки» [62,66]. Такое перераспределение линий тока приводит к появлению тангенциальной составляющей электрической силы, облегчающей развитие ЭК.

Наличие ЭК в проточном канале электродиализатора даже для случая гладких гомогенных мембран было теоретически обосновано Уртенковым и соавторами [47]. В данном случае движущей силой процесса являлся

градиент концентрации электролита по длине канала, создаваемый протеканием процесса обессоливания.

Влияние размера противоиона было исследовано в работе Чоя и Муна [67], изучавших вольтамперные кривые катионообменной мембраны и показавших, что для всех исследованных противоионов (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Al^{3+}) за исключением H^+ неравновесная электроконвекция, выражаемая через предельную плотность тока, длину плато и наклон сверхпредельного участка вольтамперной характеристики линейно возрастает с ростом произведения $D_+(1-z_+/z_-)$. Недавно Гиль и соавторами было проведено подобное исследование для случая равновесной электроконвекции, развивающейся около катионообменной мембраны в растворе $NaCl$, $CaCl_2$ и $MgCl_2$, и было показано, что величина осцилляций на начальном участке хронопотенциограммы, обусловленных развитием электроконвекции, сильно зависит от D_+ [68].

Корреляция между углом смачивания мембран и интенсивностью развития электроконвекции на ее поверхности была показана в работе Белашовой и соавторов [46]. Авторами проводилась модификация мембран МК-40 и Nafion 117 пленками Nafion, полученными из коммерческой дисперсии Nafion и такой же дисперсии, допированной углеродными нанотрубками. Было показано, что с уменьшением гидрофильности мембран происходит возрастание экспериментального предельного тока при заданном скачке потенциала. В недавней работе Коржова и соавторы [53] модифицировали поверхность мембраны АМХ пятнами фторполимера, доля пятен гидрофобного модификатора на поверхности двух исследованных мембран составила 8% и 12%. Было показано, что интегральный угол смачивания мембран возрос на 4° и 9° , а экспериментально определенный предельный ток возрос в 1.2 раза и 1.5 раз, соответственно.

В усилении электроконвекции при возрастании заряда мембран и усилении электроконвекции при уменьшении гидрофильности мембраны наблюдается кажущееся противоречие, заключающееся в том, что обычно с

возрастанием заряда поверхности увеличивается ее гидрофильность. Возможным объяснением может быть то, что факторы заряда и гидрофильности поверхности играют разную роль в области высоких и низких скачков потенциала.

1.3 Гидрофильность и гидрофобность

1.3.1 Понятие гидрофобности. Гидрофильно-липофильный баланс молекул

Согласно определению ИЮПАК, гидрофобностью называется ассоциирование неполярных групп или молекул в водной среде, возникающее по причине склонности воды к исключению неполярных молекул [69]. Традиционно считалось, что причиной проявления гидрофобности является энергетический запрет процесса самопроизвольного переноса ($\Delta G > 0$) гидрофобной молекулы в водную фазу. Термодинамические функции переноса неполярных молекул в водную фазу приведены в работе [70], и показано, что при стандартных условиях процессом, обеспечивающим возникновение гидрофобного эффекта, является уменьшение энтропии системы, происходящее, согласно различным теориям, вследствие образования клатратных гидратов, в которых ограничена подвижность молекул воды [71], или вследствие потери степеней свободы движения для молекул воды, исключенных из объема раствора, занятого молекулами гидрофобного вещества [72]. Тем не менее, вышеприведенные свидетельства справедливы только для тонких слоев воды толщиной несколько молекул, в то время как гидрофобные взаимодействия могут проявляться и на гораздо больших расстояниях (до сотен нанометров). Физико-химические механизмы, обеспечивающие взаимодействия гидрофобных частиц на больших расстояниях, до конца не раскрыты. Существующий уровень понимания данных процессов, включающих в себя

особенности гидродинамического потока около гидрофобной поверхности, субкритические флуктуации и кавитацию жидкости между стенками гидрофобных частиц, а также образование наномасштабных пузырьков газа на поверхности гидрофобных наночастиц, подробно описан в работе Мишук [73].

Гидрофобные взаимодействия, обусловленные ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, являются важным фактором формирования третичной структуры белков [74,75], структурирования клеточных мембран [76] и процессов самоорганизации [77] что делает их необходимыми для существования жизни. Техническими процессами, использующими гидрофобные взаимодействия, являются некоторые разновидности аффинной хроматографии [78], печатного процесса [79,80] Гидрофобность поверхностей определяет их способность к смачиванию водой, что делает контроль гидрофобности важным для создания самоочищающихся [81], самовосстанавливающихся [82] необледевающих [83] и антикоррозионных [84] поверхностей, развития флотационной обработки [85].

Несмотря на такую широту практических применений, в настоящий момент не существует теории, связывающей состав и структуру молекулы и ее гидрофобность. Разработаны отдельные полуэмпирические шкалы гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), основанные на предположении, что физическое свойство молекулы можно представить как сумму вкладов физических свойств ее структурных элементов [86]. Так, для предсказания области применения ПАВ на основании структурной формулы его молекулы Гриффином [87,88] и Дэвисом [89] были предложены методики расчета, использующие таблицы групп, примером которых является Таблица 2. Согласно методу Дэвиса, ГЛБ молекулы может быть рассчитан по формуле:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum_{i=1}^m H_i - 0.475n \quad (11)$$

где m - число гидрофильных групп в молекуле, n - число гидрофобных групп в молекуле, H_i - групповое число i -той гидрофильной группы.

Таблица 2 – Групповые числа, используемые в расчете ГЛБ по методу Дэвиса. Адаптировано из [89]

Группа	Групповое число
Гидрофильные	
-SO ₄ ⁻ Na ⁺	38.7
-COO ⁻ K ⁺	21.1
-COO ⁻ Na ⁺	19.1
Третичные амины	9.4
Эфир (сорбитановое кольцо)	6.8
Эфир (свободный)	2.4
-COOH	2.1
-OH (свободный)	1.9
-O-	1.3
-OH (сорбитановое кольцо)	0.5
Липофильные	
R ₃ CH, RCH ₂ R, RCH ₃	-0.475
Производные группы	
-(CH ₂ -CH ₂ -O)- этиленоксид	0.33
-(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O)- пропиленоксид	-0.15

Таблица 3 соотносит значения ГЛБ и свойства ПАВ.

Таблица 3 – Классификация эмульгаторов в соответствии со значениями ГЛБ. Адаптировано из [89]

Диапазон значений ГЛБ	Применение
3.5-6	Эмульгатор обратных эмульсий
7-9	Смачивающий агент
8-18	Эмульгатор прямых эмульсий
13-15	Детергент
15-18	Солубилизатор

Существуют также шкалы гидрофобности аминокислот [90,91] и подсластителей [92].

1.3.2 Гидрофобность поверхностей

Гидрофобность поверхностей тесно связана с их смачиваемостью - способностью смачиваться водой. Степень гидрофильности и гидрофобности поверхности связана с величиной угла смачивания θ поверхности тестовой жидкостью, называемого также контактным углом. Этот угол находится между касательной, проведенной к профилю капли жидкости в точке трехфазного контакта, и осеванием капли (рис. 4). Большой частью научного сообщества принято, что при описании гидрофильности и гидрофобности поверхностей термин "гидрофильная" относится к поверхностям, значение угла смачивания которых меньше 90° , "гидрофобная" – к поверхностям, угол смачивания которых превышает 90° . Для описания смачиваемости поверхностей Зисман предложил термины "растекание" для случая $\theta = 0^\circ$ и "смачивание" для случаев $0^\circ < \theta < 180^\circ$ [93].

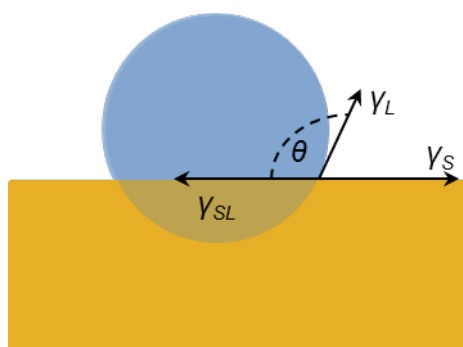


Рисунок 4 – Силы, действующие на линию контакта «твердое тело-жидкость-газ». γ_L , γ_S и γ_{SL} – поверхностные натяжения жидкости, твердого тела и границы «твердое тело – жидкость», соответственно

Первая теория, описывающая угол смачивания, была предложена Юнгом [94]. Она не рассматривает конкретные физические взаимодействия, а основана на чисто механическом уравнивании сил, действующих на линию трехфазного контакта «жидкость-твердое тело-газ». Угол смачивания связан с тремя поверхностными натяжениями на границах раздела жидкость - газ γ_L , жидкость - твердое тело γ_{SL} и твердое тело - газ γ_S уравнением Юнга:

$$\gamma_S = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (12)$$

Описываемый таким образом угол смачивания называется термодинамическим. В зависимости от условий проведения эксперимента, на практике могут быть получены несколько различающихся значений угла смачивания. При описании реальных поверхностей часто используются угол натекания θ_A , равный максимальному углу смачивания, достижимому при подаче жидкости на поверхность, и угол оттекания θ_R , являющийся минимальным углом при удалении жидкости с поверхности. Разница между ними образует гистерезис угла смачивания; его существование объясняется наличием химической или геометрической неоднородности поверхности [95]. Если измерение угла смачивания производится не в ходе натекания или оттекания жидкости, а путем нанесения одиночной капли, то измеряемый угол смачивания называется статическим углом смачивания и является промежуточным между углами натекания и оттекания. Экспериментально воспроизводимое измерение статического угла смачивания затруднено по причине протекания физико-химических взаимодействий между каплей жидкости и раствором, присутствием шероховатостей и загрязнений поверхности, а также ее неоднородностей ее состава [96], однако постановка таких экспериментов гораздо проще. Для измерения углов натекания и оттекания требуется более сложное оборудование, однако добиться воспроизводимости экспериментальных данных в этом случае гораздо легче [97].

Недавно появились сведения о попытках экспериментального определения равновесного термодинамического угла путем измерения углов

смачивания при воздействии на каплю тестовой жидкости вибрации [98] или акустического воздействия [99]. Данные эксперименты подтвердили, что как углы натекания и оттекания, так и статические углы смачивания не являются равновесными, а соответствуют метастабильному состоянию капли на поверхности образца, и также показали существование наиболее стабильного угла смачивания, принимаемого авторами в качестве равновесного термодинамического угла смачивания θ_{eq} . Сравнение этих четырех углов измеряемых углов смачивания приведено на рис. 5.

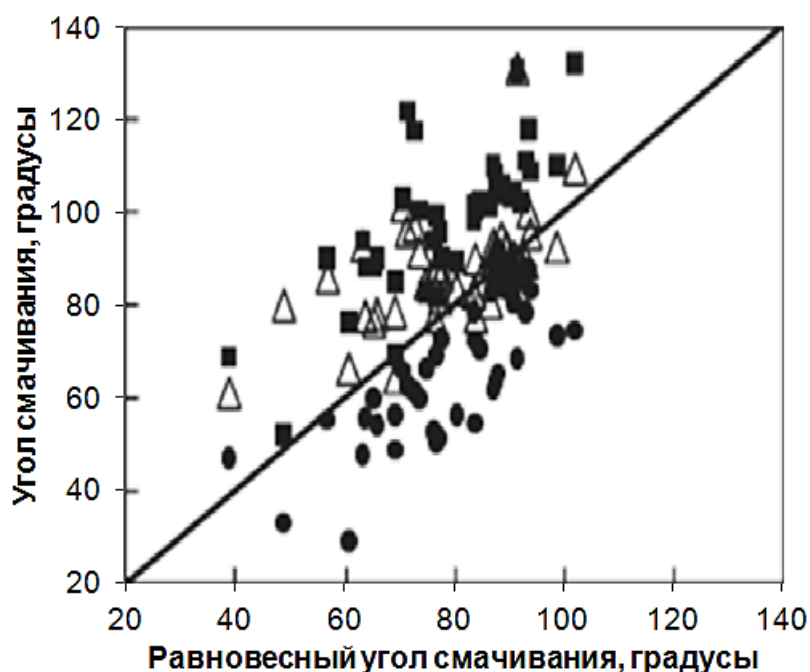


Рисунок 5 – Сравнение угла натекания (черные квадраты), оттекания (черные круги), статического (белые треугольники) и равновесного (сплошная линия) углов смачивания. Адаптировано из [99]

1.3.1 Связь угла смачивания и физических сил и взаимодействий

Уравнение Юнга удобно своей простотой и наглядностью, однако оно основано на чисто механическом балансе сил. Описание углов смачивания с учетом физических сил и взаимодействий является сложной и не до конца решенной задачей.

Подход Фрумкина и Дерягина, основанный на теории дальнедействующих поверхностных сил, приводит к получению следующего уравнения, связывающего равновесный угол смачивания θ_{eq} и изотерму расклинивающего давления $\Pi(\lambda)$:

$$\cos \theta_{eq} = 1 + \left(\frac{1}{\gamma_{LV}} \right) \int_{\lambda_0}^{\infty} \Pi(\lambda) d\lambda \quad (13)$$

где λ_0 – равновесная толщина пленки в контакте с объемом жидкости, λ – толщина пленки.

В общем случае расклинивающее давление в ур. (13) может включать в себя молекулярную, электростатическую и структурную составляющие. Анализ влияния гидрофобных, электростатических и структурных взаимодействий на величину угла смачивания произведен в работах Чураева и Соболева [100–102], однако авторами указывается ограниченная применимость используемой теории для описания углов смачивания, превышающих 60° .

Другой подход был выбран Гудом и соавторами [103], рассматривающих дисперсионные и электронодонорно-акцепторные взаимодействия контактирующих фаз. Согласно этой теории, результирующий угол смачивания может быть записан следующим образом:

$$\cos \theta_{eq} = \frac{2}{\gamma_L} \left(\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_L^- \gamma_S^+} \right) - 1 \quad (14)$$

где γ_{LV} – поверхностное натяжение жидкости, γ_L^d , γ_L^+ , γ_L^- , γ_S^d , γ_S^+ , γ_S^- – дисперсионные (d), электроакцепторные (+) и электронодонорные (-) компоненты поверхностного натяжения жидкости (LV) и твердого тела (S). Компоненты поверхностного натяжения жидкостей предварительно независимо определяют из спектроскопических данных. Для определения компонент поверхностного натяжения твердого тела проводятся измерения его углов смачивания тремя различными жидкостями, по крайней мере две из которых являются полярными. Несмотря на простоту расчетов, данный подход подвергается критике, к его проблемам относят возможность

получения отрицательных подкоренных выражений, не получивших физической интерпретации [104], а также получение завышенных значений электронодонорной компоненты поверхностного натяжения твердого тела.

Вопрос о связи степени гидрофобности или гидрофильности поверхности с ее зарядом и распределением потенциала в ДЭС довольно слабо изучен. Мищук [105] было исследовано влияние изменения плотности и диэлектрической проницаемости воды рядом с гидрофобными поверхностями на структуру ДЭС, и было показано, что возрастание гидрофобности приводит к снижению диэлектрической проницаемости, вызывающему сжатие ДЭС и снижение электростатического отталкивания гидрофобных коллоидов.

1.3.2 Влияние гетерогенности поверхности на измеряемый угол смачивания

Уравнение Юнга описывает величину угла смачивания идеально ровного и однородного тела. Для учета шероховатости и химической неоднородности поверхности был предложен ряд подходов, дискуссии относительно физической интерпретации и границ применимости которых продолжаются и в настоящий момент. Ниже приведены классические представления об углах смачивания гетерогенных поверхностей; современные дискуссионные вопросы хорошо описаны в недавнем обзоре [104].

Венцелем было обнаружено [106], что увеличение шероховатости делает гидрофильные поверхности более гидрофильными, а гидрофобные – более гидрофобными. Для случая, когда размер капли намного превышает размер неоднородностей поверхности, а жидкость полностью заполняет углубления рельефа, им была предложена следующая формула:

$$\cos \theta_W = \gamma \cos \theta_{eq} \quad (15)$$

где γ – фактор шероховатости поверхности, отношение реальной площади поверхности к ее геометрической площади.

Другой подход был предложен Кассье и Бакстером, учитывавшим, что капля жидкости может как полностью заполнять шероховатости твердого тела, так и только касаться вершин рельефа (рис. 6):

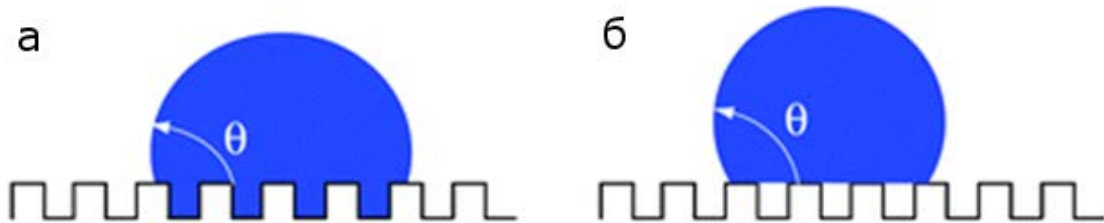


Рисунок 6 – Состояния воды на гидрофобной поверхности: а – полное заполнение впадин, состояние Венцеля, б – касание вершин рельефа, состояние Кассье-Бакстера

Для определения углов смачивания шероховатых поверхностей Кассье и Бакстером было предложено следующее выражение:

$$\cos \theta = s_1 \cos \theta_1 - s_2 \quad (16)$$

где s_1 – доля смоченной поверхности в площади основания капли (рис. 6б), s_2 – доля основания капли, находящегося над воздушными карманами, θ_1 – угол смачивания гладкой поверхности, состоящей из того же материала.

В дальнейшем уравнение (16) было обобщено для случая химически неоднородной поверхности:

$$\cos \theta_c = s_1 \cos \theta_1 + s_2 \cos \theta_2 \quad (17)$$

где в данном случае s_1 , s_2 , θ_1 , θ_2 – поверхностные доли и индивидуальные углы смачивания компонент, формирующих поверхность, θ_c – угол смачивания химически неоднородной поверхности. Нетрудно видеть, что если второй компонентой является воздух с $\theta_2 = 180^\circ$, то уравнение (17) сводится к уравнению (16).

В настоящее время достаточно широко принятым является ограничение уравнения (17) – размер участков, представленных индивидуальной компонентой, должны быть не слишком малыми (не микронными).

1.3.3 Применение гидрофобных поверхностей

В настоящее время повышение гидрофобности используется для создания самоочищающихся поверхностей для внешнего остекления, теплиц и теплоотводящих поверхностей кондиционеров, необледеневающих и самовосстанавливающихся поверхностей [82,107]. Гидрофобизация поверхностей применяется также для защиты их от коррозии [108,109]. Кассье и Бакстер, создатели теории гидрофобности гетерогенных поверхностей, работали над созданием водоотталкивающих тканей. Большой интерес гидрофобность поверхностей представляет также для снижения фаулинга [57,110]; при этом, в зависимости от гидрофобности загрязняющего вещества, поверхность могут пытаться сделать как более гидрофобной (в случае выпадения осадков неорганических солей или других гидрофильных материалов), так и более гидрофильной (в случае выпадения осадков органических коллоидов [111,112]).

Со стороны гидродинамики интерес к гидрофобности поверхности вызван граничным условием, налагаемым на скорость движения жидкости у стенки канала. Еще Навье в XIX веке было предложено следующее граничное условие:

$$v_s = b \left(\frac{\partial V_y}{\partial n} \right)_{x=0}^{x=h} \quad (18)$$

где v_s – тангенциальная скорость жидкости у стенки канала, $\frac{\partial V_y}{\partial n}$ – скорость деформации сдвига, b – так называемая длина скольжения, расстояние внутрь стенки канала, на котором, при использовании пуазейлевского распределения скорости жидкости, скорость жидкости стала бы равной нулю. Длина

скольжения связана с гидрофобностью жидкости, что обусловлено более легким скольжением жидкости при увеличении ее отталкивания от гидрофобной поверхности. В случае, когда b равна нулю, также равна нулю и получившееся условие называется условием прилипания; в противоположном случае оно называется условием проскальзывания.

Поскольку b невелика (при высокой гидрофобности поверхности она может составить несколько десятков микрометров), в макроскопических режимах течения с хорошей точностью выполняется условие прилипания. Тем не менее, при увеличении отношения площади поверхности канала к его объему, что выполняется, к примеру, в случае микрофлюидики, проскальзывание жидкости становится заметным. Так, Мажумдер и соавторы обнаружили, что при прокачивании жидкости через ориентированные «открытые» нанотрубки скорость течения жидкости на 4-5 порядков превышала рассчитанную по уравнению Пуазейля [113].

2 Объекты исследования и использованные методики

2.1 Измерение углов смачивания

2.1.1 Существующие методики измерения углов смачивания

Для измерения углов смачивания было разработано множество способов, включающих в себя методы геометрических расчетов [114], наклонной пластинки [115], интерференционной микроскопии [116], прикрепленного пузырька [117], поднятия жидкости по капилляру или вертикальной пластинке [118,119], детектирование отражения от капли [120], а также аксисимметричного анализа формы капли по ее профилю [121] или диаметру [122]. История развития этих методов подробно освещена в обзоре [104]. В настоящее время наиболее популярны два метода: метод пластинки Вильгельми [123,124] и метод покоящейся капли [125].

По методу пластинки Вильгельми плоский ровный образец погружается в исследуемый раствор (называемый тестовой жидкостью) и извлекается из него; в процессе регистрируется форма мениска для определения динамического угла смачивания и нагружение динамометра для оценки работы адгезии. Отмечается [126], что к недостаткам данного метода является неточность измерений при использовании неровных, набухающих образцов, а также зависимость результатов измерений от влажности. Это затрудняет применение данного метода к исследованию свойств ионообменных материалов; так, в работе [127] указывается, что набухание образцов Nafion 1110 ограничивает время измерения 20 секундами, а искривление образцов приводило к тому, что максимально достижимая точность измерения угла смачивания составляла $\pm 5^\circ$.

В методе покоящейся капли исследуемый образец помещается в камеру с поддерживаемой атмосферой насыщенного пара тестовой жидкости. После установления равновесия на образец наносится тестовая капля, в процессе

чего регистрируется профиль капли для определения угла смачивания. В наиболее простом исполнении данного метода измеряются статические углы смачивания: капля жидкости объемом 5-10 мкл падает на исследуемый образец с некоторой высоты. В другом случае измеряются угол натекания θ_A и угол оттекания θ_R : предварительно на поверхность образца наносится капля жидкости объемом 2 мкл, после чего игла дозатора не отделяется от капли. Сначала объем капли монотонно увеличивают со скоростью около 0.2 мкл/с, измеряя угол натекания, а затем жидкость закачивают обратно с той же скоростью и измеряют угол оттекания [94].

Отмечается [126], что метод покоящейся капли воспроизводимостью и возможностью использования сравнительно простых установок. К его недостаткам относят проникновение жидкости внутрь пористых образцов [127], трудность поддержания атмосферы насыщенного пара [128], а также большое влияние шероховатости или химической неоднородности поверхности на измеряемые значения углов смачивания.

Влияние высыхания капель устраняется путем применения герметичных установок с контролируемой атмосферой, примером которой является установка, описанная в работе Старова и соавторов (рис. 7) [129].

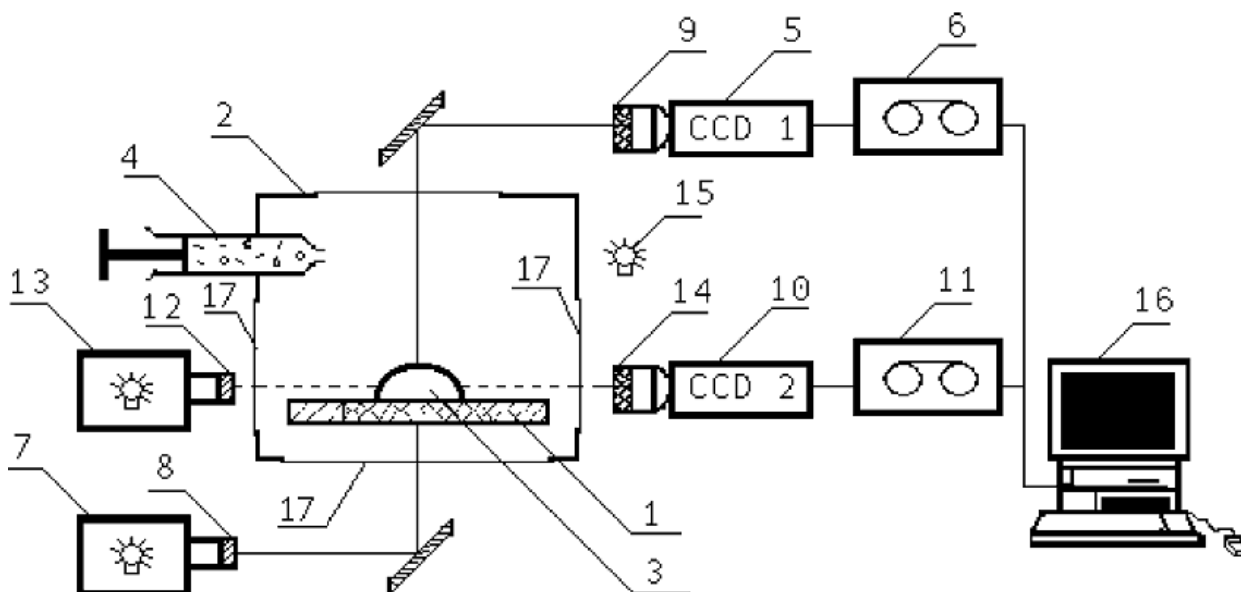


Рисунок 7 – Схема экспериментальной установки, используемой в работе Старова и соавторов [129]: 1 - пористый образец, 2 - герметично закрывающаяся термостатируемая камера, 3 - капля жидкости, 4 - шприц, 5,10 - ПЗС-камеры, 6,11 - видеомагнитофоны, 7, 13 - источники света, 8, 12 - коллиматорные линзы, 9, 14 - телефотообъективы, 15 - вспышка-синхронизатор, 16 - ПК, 17 - оптические окна

2.1.2 Определение структуры поверхности мембран из результатов измерения углов смачивания

Поверхность ионообменной мембраны является химически неоднородной. В ее состав входят как относительно гидрофобная полимерная матрица, так и гидрофильные заряженные группы и поровый раствор. Доли этих компонент могут быть оценены с использованием существующих моделей, описывающих угол смачивания гетерогенных поверхностей. Из этих соображений была проведена проверка возможности использования измерений угла смачивания для экспрессной оценки структуры поверхности мембран.

В качестве первого подхода рассматривалось уравнение Кассье-Бакстера. Согласно ему, угол смачивания гетерогенной поверхности θ_C связан с углами смачивания входящих в ее состав индивидуальных компонент θ_1 и θ_2 следующим образом:

$$\cos \theta_C = s_1 \cos \theta_1 + s_2 \cos \theta_2 \quad (17)$$

где s_1 и s_2 – поверхностные доли компонент, входящих в состав гетерогенного материала.

Для верификации этого подхода были созданы поверхностно модифицированные мембраны с известной долей поверхности, занятой модификатором. На поверхность мембран AMX-Sb с помощью лазерного принтера наносили полосы тонера (полиакрилата стирола с добавлением магнетита) шириной 100 мкм с интервалом 0 (сплошное покрытие), 100 и 200 мкм.

Также с использованием подхода Кассье-Бакстера были определены поверхностные доли перфторированной матрицы и пор на поверхности мембраны Nafion, прошедшей окислительно-термическую подготовку.

Второй подход, использованный для оценки поверхностных долей полимерной матрицы, функциональных групп и противоионов, был основан на представлении о компонентах поверхностного натяжения, предложенном Гудом и ван Оссом (уравнение (14)). Для этого измерялись углы смачивания гетерогенной поверхности тремя различными тестовыми жидкостями с известным общим поверхностным натяжением γ_{L_iV} и его компонентами $\gamma_{L_i}^d$, $\gamma_{L_i}^+$ и $\gamma_{L_i}^-$, после чего решалась система уравнений (19):

$$\begin{cases} \cos \theta_{eq_1} = \frac{2}{\gamma_{L_1}} \left(\sqrt{\gamma_{L_1}^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_{L_1}^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_{L_1}^- \gamma_S^+} \right) - 1 \\ \cos \theta_{eq_2} = \frac{2}{\gamma_{L_2}} \left(\sqrt{\gamma_{L_2}^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_{L_2}^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_{L_2}^- \gamma_S^+} \right) - 1 \\ \cos \theta_{eq_3} = \frac{2}{\gamma_{L_3}} \left(\sqrt{\gamma_{L_3}^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_{L_3}^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_{L_3}^- \gamma_S^+} \right) - 1 \end{cases} \quad (19)$$

В качестве тестовых жидкостей были взяты дистиллированная вода, а также растворы этилового спирта в воде концентрацией 10% и 20% (объем).

Суммарное поверхностное натяжение тестовых жидкостей было определено методом измерения максимального давления в пузырьке воздуха [130]. Компоненты поверхностного натяжения дистиллированной воды известны [103]; для растворов спирта они были определены в ходе экспериментов по измерению углов смачивания поверхностей твердых тел с известными значениями компонент поверхностного натяжения, полиметилметакрилата, парафина и политетрафторэтилена. Результаты расчетов приведены в Таблице 4.

Таблица 4 – Компоненты поверхностного натяжения дистиллированной воды и спиртовых растворов

Компонента поверхностного натяжения	Дист. вода [103]	10% C ₂ H ₅ OH	20% C ₂ H ₅ OH
Неполярная, мДж/м ²	21.8	14.7	14.8
Электронодонорная, мДж/м ²	25.5	49.3	59.1
Электроакцепторная, мДж/м ²	25.5	8.2	3.6

Из таблицы видно, что использование данной методики определения компонент поверхностного натяжения приводит к получению завышенных значений электронодонорной компоненты.

2.1.3 Особенности измерения углов смачивания ионообменных мембран

При исследовании классических монополярных или неполярных однокомпонентных непористых объектов исследуемый образец помещают в камеру, заполненную насыщенными парами тестовой жидкости, и оставляют для достижения равновесия [131]. Предполагается, что измеряемые после этого углы смачивания являются стационарными и достаточными для описания гидрофильности или гидрофобности объекта, что справедливо для широкого диапазона исследованных объектов.

Публикации, посвященные описанию углов смачивания ионообменных материалов, показывают недостаточность такого подхода.

Так, известно, что измеряемый угол смачивания и структура поверхности материалов Nafion будут зависеть от того, проводились ли измерения для образцов, предварительно уравновешенных с жидкой водой или с насыщенным водяным паром [132]. В указанной работе приведены значения углов смачивания, полученные методами покоящейся капли и прикрепленного пузырька для различных солевых форм мембраны Nafion 117, уравновешенных с насыщенным водяным паром или водой, соответственно. Значение угла смачивания мембраны Nafion 117 в Na⁺ форме, уравновешенной с насыщенным водяным паром, составило $(92.2 \pm 1.2)^\circ$, уравновешенной с водой - $(27.5 \pm 0.9)^\circ$. Авторами полученные результаты были объяснены существованием тонкого гидрофобного слоя, состоящего из перфторированных участков цепей Nafion, присутствующего на поверхности материала, контактирующего с газообразной средой, и разрушающегося при контакте с жидкостью (рис. 8). Эти выводы были подтверждены визуализациями топографии Nafion, полученными с помощью атомно-силовой микроскопии, и зависимостями распределения интенсивности рассеянного излучения, полученные с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния GISAXS.

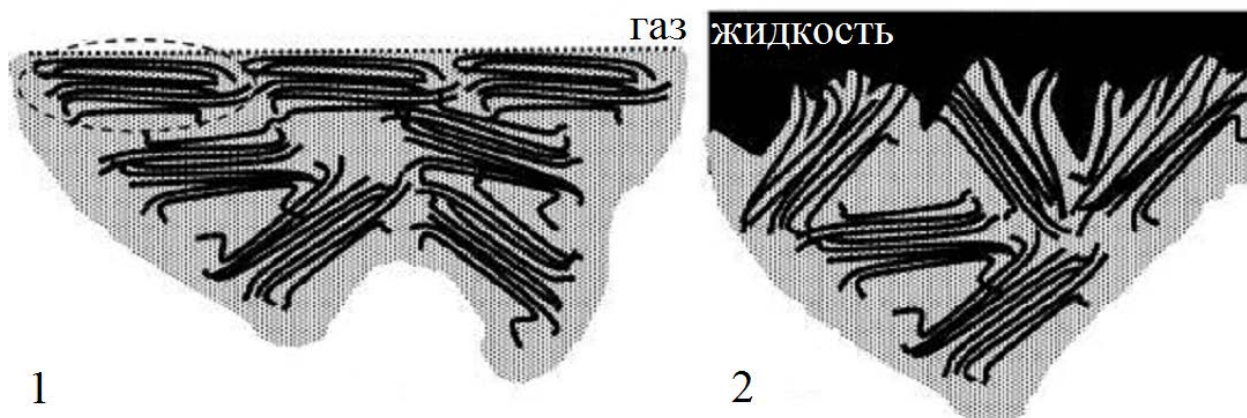


Рисунок 8 – Структура поверхности Nafion, контактирующей с насыщенным водяным паром (1) или с жидкой водой (2). Адаптировано из

[132]

В работе Zawodzinski [133] исследовалась зависимость угла смачивания при натекании и оттекании воды на перфторированные сульфокатионитовые мембраны от времени, прошедшего с начала эксперимента. Используемая автором экспериментальная установка не являлась герметичной, и наблюдалось снижение углов смачивания мембран, исследованных в сухом состоянии, и возрастание углов смачивания предварительно гидратированных образцов (Таблица 5).

Таблица 5 – Углы смачивания перфторированных сульфокатионитовых мембран водой. В скобках приведено общее время измерения. Воспроизведено из [133]

Образец	Углы натекания и оттекания (θ_A , градусы/ θ_R , градусы)
Сухая мембрана Nafion 117	116/30, 115/? (5 мин)
Набухшая мембрана Nafion 117	87/27, 84/35, 94/29, 94/34, 99/35 (20 мин)
Сухая мембрана С	113/40, 113/42, 107/45 (15 мин)
Набухшая мембрана С	85/32, 84/34, 88/32, 93/36 (15 мин)

В работе Тап и соавторов [127] углы смачивания мембран Nafion 112, 115 и 1110 были измерены методами пластинки Вильгельми и покоящейся капли, и было показано, что углы натекания и оттекания мембраны Nafion 115 составляют 105° и 25° , соответственно. Такая большая разница в углах натекания и оттекания объясняется авторами молекулярными перегруппировками на границе раздела полимера и внешней среды. Когда Nafion контактирует с газом, происходит минимизация поверхностной энергии за счет передвижения поли(тетрафторэтиленовых) фрагментов к межфазной границе; при контакте образца с водой к поверхности передвигаются сульфокислотные группы, способные к гидратации.

Приведенные данные доказывают важность учета, была ли исследованная мембрана предварительно уравновешенной с водяным паром или набухшей, при проведении измерений углов смачивания. Необходимо также исключить высыхание образца в ходе эксперимента.

2.1.4 Экспериментальная установка для измерения углов смачивания набухших мембран

Для обеспечения поддержания влагосодержания образца ионообменного материала в ходе измерения нами была разработана экспериментальная установка, основанная на установке, использованной Старовым и соавторами в работе [129]. К данной конструкции был добавлен держатель образцов, снабженный зажимами, снижающими деформацию объекта, пористой подложкой и фитилями, пропитанными тестовой жидкостью. Концы фитилей были опущены в слой тестовой жидкости, находящийся на дне ячейки. Схема модифицированной ячейки приведена на рис. 9.

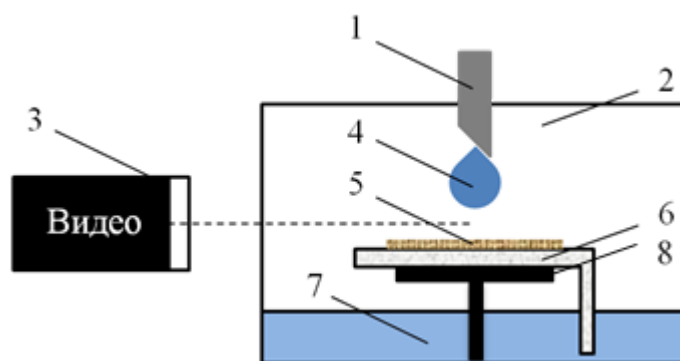


Рисунок 9 – Схема собранной установки для измерения углов смачивания поверхностей, состоящей из: 1 - дозатора тестовой жидкости, 2 - герметично закрывающейся оптически прозрачной камеры, 3 - видеокамеры с достаточным увеличением, 4 - капли тестовой жидкости, 5 - исследуемого образца, 6 - пористой подложки, снабженной фитилями, 7 - слоя тестовой жидкости, 8 – подставки для образца

Измерения углов смачивания набухшей мембраны с помощью данной установки производились следующим образом. В случае исследования набухшего объекта с исследуемого образца размером от $2 \times 2 \text{ см}^2$ до $6 \times 6 \text{ см}^2$ удаляли поверхностный слой жидкости, после чего он помещался на пористую подложку, пропитанную тестовой жидкостью, и закреплялся зажимами. Держатель образца размещался в камере со слоем жидкости на дне, в которую опускались концы фитилей, после чего камера герметично закрывалась и оставлялась минимум на 30 мин для установления равновесия. После этого включалась регистрация видео цифровым микроскопом, соединенным с ПК, и дозатором наносилась капля тестовой жидкости объемом 7 мкл с высоты около 7 мм. Регистрация видео производилась в течение как минимум 30 с, после чего держатель перемещали, и измерение повторяли на другом участке образца.

Измерения угла смачивания сухого образца проводились сходным образом, но использовалась сухая пористая подложка, а в измерительную камеру не помещалась тестовая жидкость. После каждого измерения образец извлекался из камеры и высушивался до исчезновения деформации в месте нанесения капли.

Форма нанесенной капли проверялась визуально, и учитывались только симметричные капли. Измерения повторяли как минимум 10 раз для каждого образца, после чего с помощью стандартных программ захвата кадра были получены раскадровки, из которых с помощью инструмента "Angle tool" графического редактора ImageJ (рис. 10) были получены значения угла смачивания по методу построения касательных к основанию и профилю капли в точке трехфазного контакта. Грубые ошибки определения были исключены с помощью критерия Диксона, после чего рассчитывался доверительный интервал с использованием t-статистики. Для большинства измерений он составил $\pm 3^\circ$ для уровня значимости 0.05.

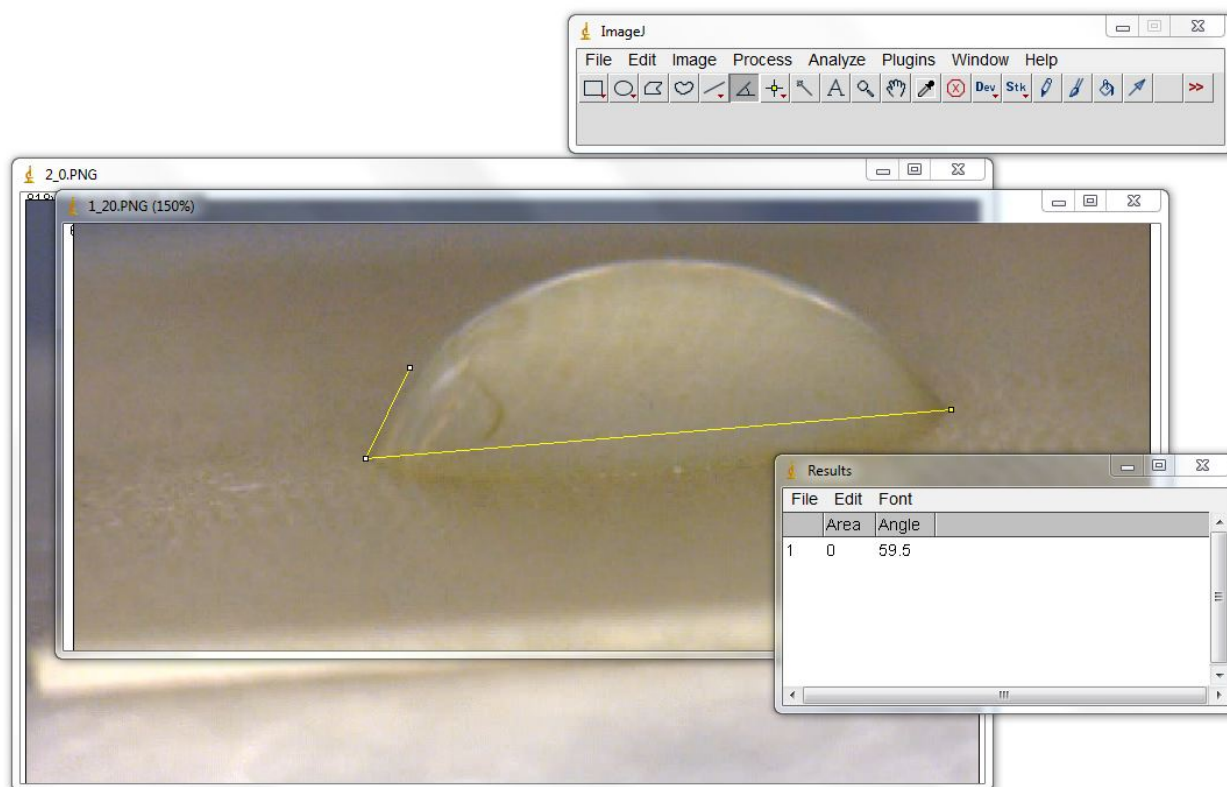


Рисунок 10 – Внешний вид интерфейса, рабочих окон и окна результатов программы ImageJ

Для верификации используемой методики были измерены углы смачивания полиметилметакрилата и политетрафторэтилена, являющихся доступными и легкоочищаемыми примерами гидрофильного и гидрофобного полимера, соответственно. Полученные значения угла смачивания были сравнены с результатами, представленными на сайте производителей оборудования и реагентов для измерения углов смачивания и поверхностной энергии ACCU DYNE TEST (Таблица 6) [134].

Таблица 6 – Сравнение измеренных углов смачивания полимеров и литературных данных, представленных в [134]

Полимер	Измеренный угол смачивания, градусы	Известные углы смачивания, градусы
Политетрафторэтилен	103±3	108.9 (θ_A) 96.0 (θ_R)
Полиметилметакрилат	59±3	74.7 (θ_A) 54.2 (θ_R)

Как и ожидалось, измеренное с помощью разработанной установки значение угла смачивания является усредненным между значениями угла смачивания натекания и оттекаания.

2.2 Ионообменные мембраны и материалы

Для проведения экспериментальных исследований были изготовлены следующие серии образцов анионо- и катионообменных мембран:

- на основе AMX-Sb: коммерческая мембрана Neosepta AMX-Sb производства Astom, Япония (далее обозначена как *AMX-Sb*) и три серии модифицированных мембран на ее основе:
 - образцы, проработавшие под током плотностью 6 мА/см² в течение 3 и 30 часов (*AMX-Sb_{used3}* и *AMX-Sb_{used30}*, соответственно);
 - образцы, поверхностно модифицированные одним (*AMX-Sb_{mod1}*) или двумя (*AMX-Sb_{mod2}*) слоями перфторированного сульфокатионитового материала МФ-4СК (толщина набухшей мембраны – 134 мкм, толщина одного слоя ~5 мкм);
 - образцы, на поверхность которых были нанесены полосы гидрофобного материала методом 2D печати. Соотношение поверхностных долей исходной мембраны и модификатора составило 0:1 (*AMX-Sb_{black}*), 1:1 (*AMX-Sb_{1:1}*) и 2:1 (*AMX-Sb_{2:1}*).
- на основе CMX: коммерческая мембрана Neosepta CMX (*CMX*) производства Astom, Япония, и мембраны CMX, проработавшие под током плотностью 6 мА/см² в течение 25 (*CMX_{used25}*), 100 (*CMX_{used100}*) и 150 (*CMX_{used150}*) часов;
- на основе Nafion 117: коммерческая мембрана Nafion 117, прошедшая стандартную солевую подготовку (*Nafion*), а также серии модифицированных мембран на ее основе:

- мембрана Nafion 117, прошедшая окислительно-термическую подготовку (*Nafion_{OTP}*);
- мембраны Nafion, поверхность которых модифицирована пленками трех видов на основе материала Nafion: (1) недопированная пленка Nafion (*Nafion Nf*); (2) пленка Nafion, допированная углеродными нанотрубками (*Nafion Nf_{CNT}*); (3) пленка Nafion, допированная углеродными нанотрубками, несущими карбоксильные группы (*Nafion Nf_{fCNT}*).
- образцы Nafion и Nafion Nf, проработавшие 100 часов в сверхпредельном токовом режиме (*Nafion_{used100}* и *Nafion Nf_{used100}*, соответственно).

Ниже приведены основные свойства использованных коммерческих мембран и материалов, а также более подробно описаны процедуры модификации.

2.2.1 Мембрана Nafion 117

Nafion – коммерческое название широко используемого гомогенного перфторированного сульфокатионитового материала, разработанного в конце 1960х кампанией DuPont de Nemours, США [135]. Изначально эта мембрана была разработана для процесса хлорщелочного электролиза [136], но в данный момент она получила широчайшее применение в топливных элементах [137], где она является стандартом для сравнения новых разрабатываемых мембран, потенциометрических сенсорах [138], устройствах микрофлюидики [139] и других областях. Согласно обзору [140], мембраны марки Nafion являются наиболее широко используемыми ионообменными мембранами. Популярность марки обусловлена высокой химической и механической стабильностью, а также одной из самых высоких протонных проводимостей среди материалов, используемых в топливных элементах [141].

В настоящее время производятся также аналоги Nafion: МФ-4СК (Пластполимер, Россия) и Flemion (AGC Chemicals, Япония), получившие менее широкое распространение.

В настоящее время этот материал выпускается в виде дисперсии в смеси воды и летучих органических соединений, а также в виде мембран, полученных методом экструзии или полива из раствора и маркируемых согласно толщине и эквивалентному весу (массе мембраны в граммах, приходящейся на 1 моль функциональных групп) [142]. Так, Nafion 112, Nafion 115 и Nafion 117 являются экструзионными мембранами с эквивалентным весом 1100 г/моль и толщинами 2×10^{-3} , 5×10^{-3} и 7×10^{-3} дюйма, соответственно [137]. Некоторые свойства мембраны Nafion 117, предоставляемые сайтом фирмы-производителя [135], приведены в Таблице 7.

Таблица 7 – Некоторые свойства мембраны Nafion 117 по данным [135]

Физическое свойство	Типичное значение
Толщина	183 мкм
Электропроводность	мин. 0.10 См/см
Доступная обменная емкость	мин. 0.90 ммоль/г
Полная обменная емкость	0.95-1.01 ммоль/г
Влагосодержание при отн. влажности 50%	5% (от массы сухой мембраны)
Влагосодержание при кипячении в течение 1 ч.	38% (от массы сухой мембраны)

Такой материал получают в ходе сложного шестистадийного синтеза сополимеризацией перфторированного винилового эфира с тетрафторэтиленом (рис. 11), конкретные условия проведения которого не разглашаются [136].

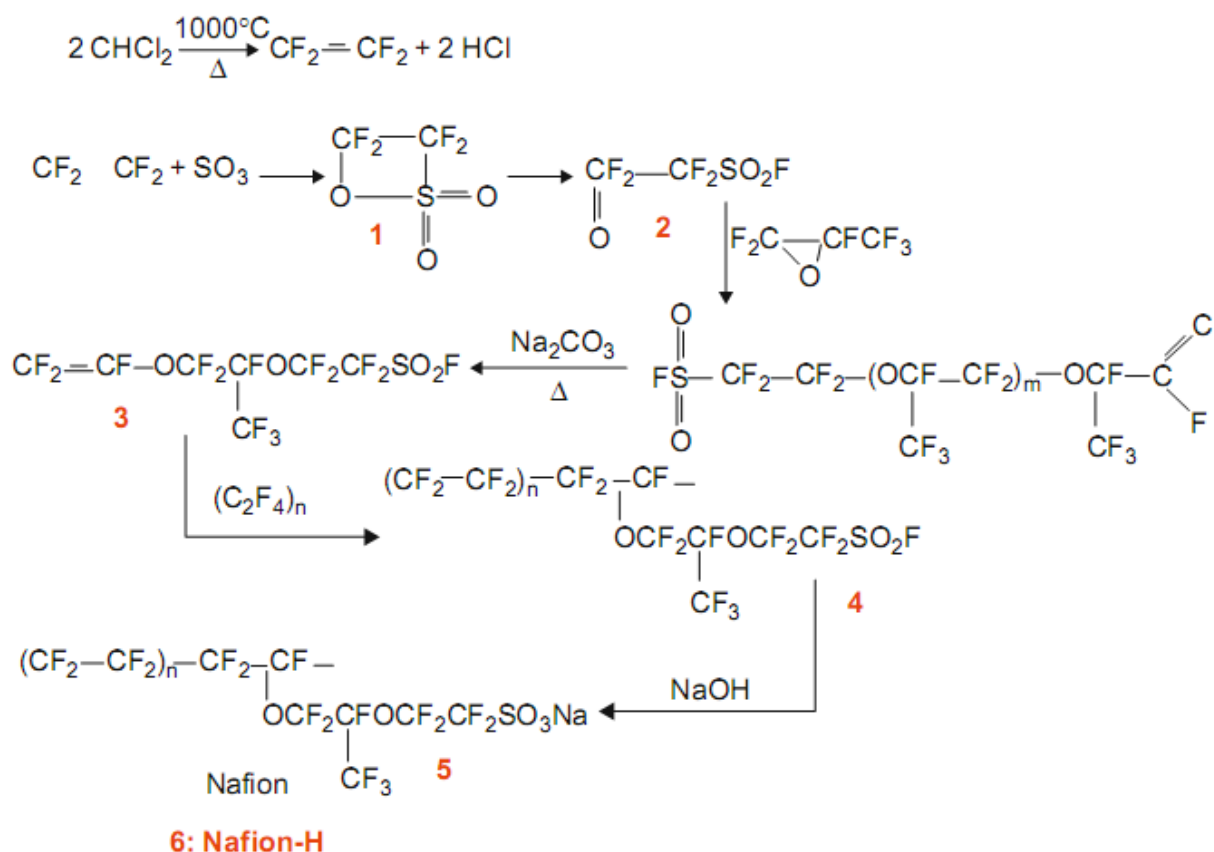


Рисунок 11 – Схема шестистадийного синтеза Nafion

Несмотря на то, что получаемый материал не является сшитым, он обладает высокоупорядоченной структурой. Эйзенбергом было показано [143], что в результате диполь-дипольного взаимодействия ионные пары (полностью или частично дегидратированные пары фиксированная группа - противоион) объединяются в мультиплеты, не содержащие включений незаряженных полимерных цепей. Эти мультиплеты способны далее объединяться в более крупные кластеры. Дрейфюсом была предложена модель для оценки размеров, структуры и расположения кластеров в сухой мембране в предположении, что цепи мембраны обладают абсолютной гибкостью, а рост кластеров ограничен только размером полимерных цепей [144]. Конечная деформируемость полимерных цепей, кулоновское взаимодействие ионов и ван-дер-ваальсовы взаимодействия полимерных цепей были учтены Пономаревым и Ионовой [Пономарев, Ионова. Высокомолекулярные соединения, 1974], которые показали возможность

образования кластеров при не слишком малой концентрации ионогенных групп в мембране и при не слишком высокой жесткости полимерных цепей.

Дальнейшее развитие представление о кластерной структуре гомогенной мембраны получило в кластерно-канальной модели Гирке [145,146] (рис. 12), использующей данные широкоугольного и малоугольного рентгеновского рассеяния и описывающей структурирование мембраны при набухании. Согласно данной модели, кластер имеет вид обращенной мицеллы, по поверхности которой расположены фиксированные ионогенные группы, а внутренний объем заполнен раствором электролита. Снаружи кластеры обрамлены полимерными цепями, формирующими матрицу мембраны. Между собой кластеры соединены каналами.

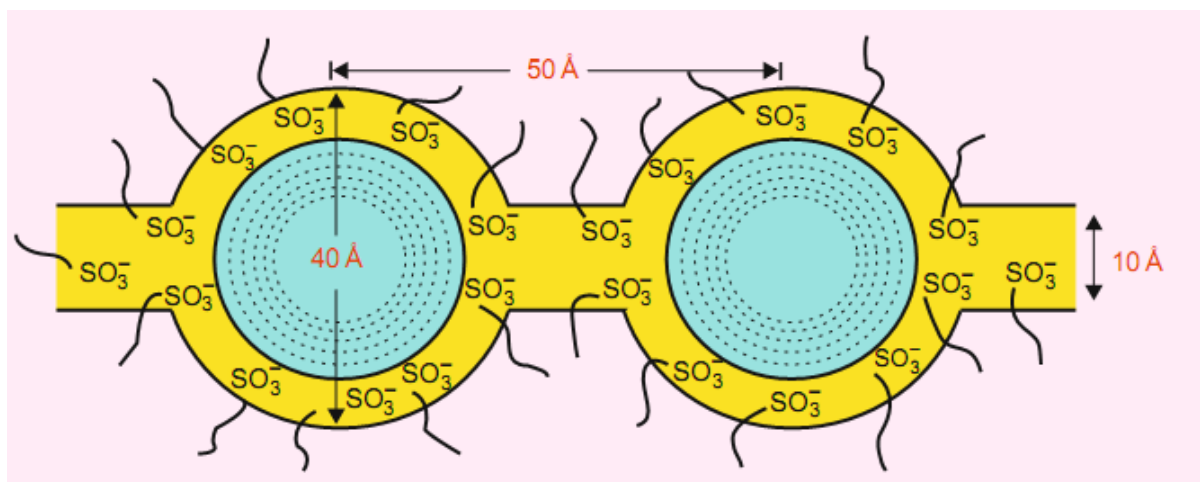


Рисунок 12 – Кластерно-канальная модель строения перфторированных мембран Гирке

Авторами [145] было показано, что кластеры присутствуют как в сухой, так и в набухшей перфторированной мембране, а с ростом влагосодержания происходит их укрупнение, выражающееся в росте среднего диаметра кластера, числа функциональных групп, входящих в его состав (рис. 13) и количества молекул воды, приходящихся на функциональную группу, и снижении общего количества кластеров в мембране.

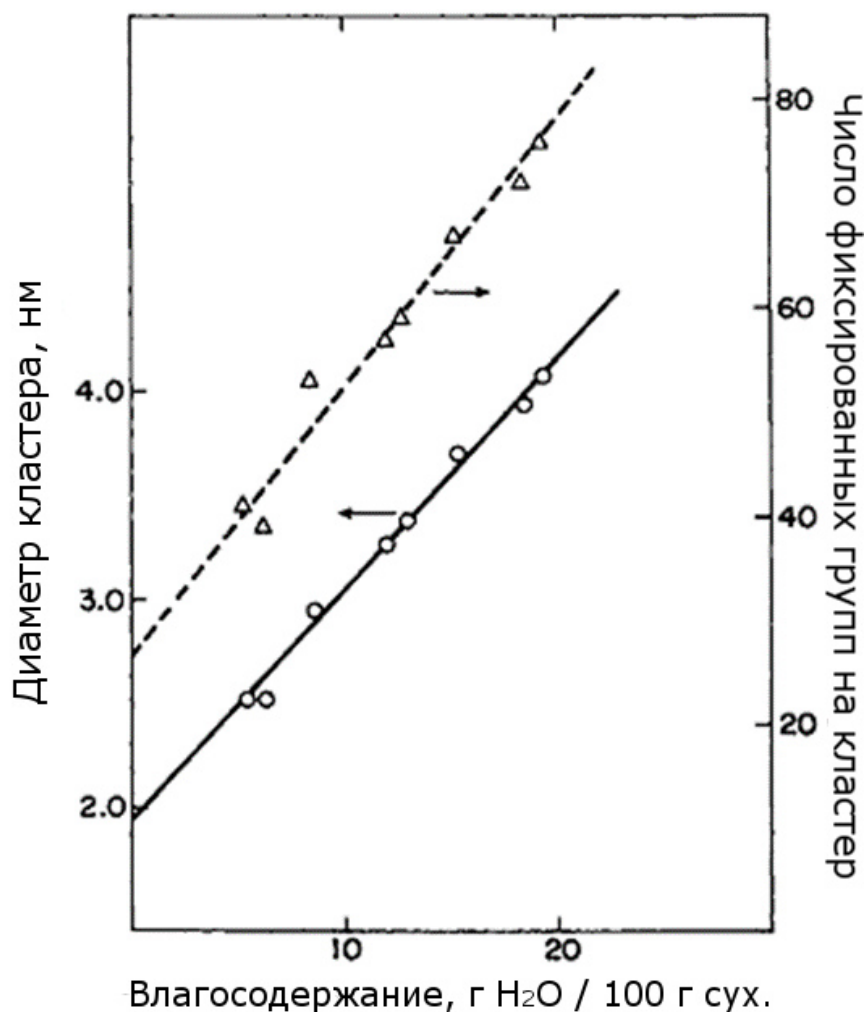


Рисунок 13 – Изменение диаметра кластера и числа ионогенных групп в кластере в зависимости от влагосодержания. Данные приведены для материала Nafion с эквивалентным весом 1200. Воспроизведено из [145]

Зависимость размера кластера в составе Nafion от влагосодержания, с одной стороны, и, с другой стороны, ее весьма широкое применение в составе топливных элементов, для которых весьма существенной является проблема управления влагосодержанием, делает актуальным вопрос о зависимости ее свойств от температуры и влагосодержания. Существуют множество публикаций, посвященных влиянию температуры и/или влагосодержания Nafion на ее гидравлическую проницаемость, потенциал течения и электропроводность [147], электропроводность и угол смачивания [133], механические свойства [148], сопротивление переносу кислорода [149] и т.д..

Наносепарация Nafion на гидрофильную и гидрофобную фазу отражена также в более поздних моделях ее строения, таких, как широко цитируемая модель Кройера [150]. Эта модель рассматривает гомогенные мембраны как систему гидрофильных каналов в гидрофобной матрице. Параметры модели, такие, как диаметр каналов, степень изрезанности матрицы каналами и число тупиковых каналов определяются из данных малоуглового рентгеновского рассеяния и ядерного магнитного резонанса с градиентом пульсирующего поля для определения диаметров. Полученная структура Nafion приведена на рис. 14.

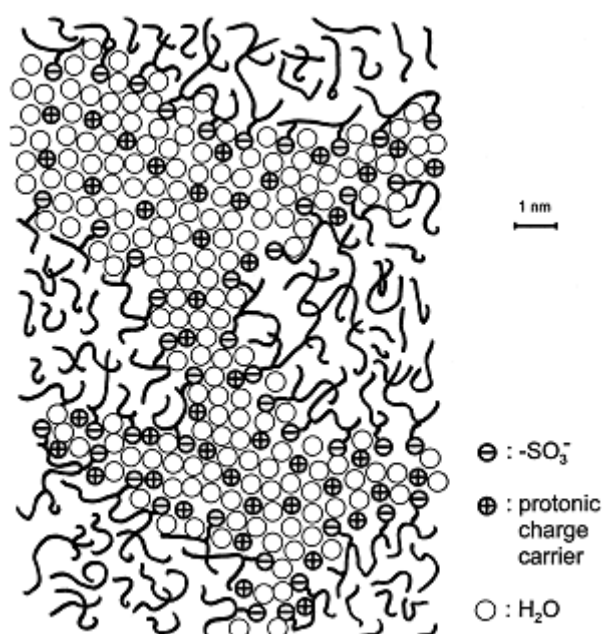


Рисунок 14 – Модель строения Nafion, предложенная Кройером [150]

Более подробно различные модели строения материала Nafion описаны в обзоре Mauritz и Moore [137].

В обзоре Heitner-Wirguin [151] описаны эксперименты, подтверждающие наличие кластерно-канальной структуры Nafion, а также рассматриваются различия между экструзионными мембранами и пленками и композитными мембранами, полученными методами полива из раствора. Сообщается, что полученные пленки сохраняют нерастворимость в воде, высокую гидрофобность и способность к ионному обмену, однако они оказываются довольно хрупкими. Для улучшения механических свойств

применялись органические растворители, такие, как триэтилфосфат и диметилформамид, а также получение мембран при комнатной температуре последующим отжигом при 120°C. Изучение зависимости строения пленок Nafion от температуры их получения показало, что пленки, полученные при комнатной температуре, сохраняют структуру полимерных цепей, характерную для раствора, в то время как пленки, отлитые при повышенной температуре, обладают более высокой кристалличностью и приближаются по свойствам к мембранам Nafion.

Collette и соавторами [148] была исследована эволюция химической и физической структуры мембран Nafion 112 (получена методом экструзии) и Nafion NRE212CS (получена методом полива из раствора, заявлена производителем как химически стабилизированная замена Nafion 112) в ходе их термического и гигротермического старения. Исследуемые мембраны были выдержаны в атмосфере водяного пара и следующих температуре и относительной влажности: 80°C, 80%; 80°C, 0%; 80°C, 95%; 80°C, 100%; 120°C, 0%. С использованием данных инфракрасной спектроскопии, влагосодержания, обменной емкости, ядерного магнитного резонанса, рентгеновского рассеяния и спектров электрохимического импеданса авторами было показано, что старение мембран в данных условиях не приводит к масштабным изменениям структуры полимерных цепей, а вызывает трансформацию сульфоновых групп в ангидриды. Этот процесс ускоряется с возрастанием относительной влажности окружающего воздуха, а также в присутствии полизарядных ионов.

2.2.2 Подготовка перфторированных материалов к исследованию

Мембрана Nafion 117 была получена в сухом состоянии. Для подготовки ее к измерениям применялись следующие методики, основанные на солевой и окислительно-термической предподготовках, описанных в статье [152].

Согласно первой методике, основанной на стандартной солевой подготовке, образец мембраны помещали в насыщенный при 25°C раствор NaCl. Через 2 часа уравнивания при постоянном перемешивании раствор разбавляли в два раза; данную процедуру повторяли четыре раза. Затем образцы помещали в 0.02 М NaCl и отмывали до постоянной электропроводности. Такая подготовка в дальнейшем обозначена как солевая подготовка. Образец, прошедший такую подготовку, далее обозначен как Nafion 117.

Согласно второй методике, основанной на окислительно-термической подготовке, образец мембраны последовательно кипятили в 3% H₂O₂, дистиллированной воде, 0.5 М азотной кислоте и снова в дистиллированной воде; время кипячения на каждой стадии составило 1 ч. Образец, прошедший такую подготовку, далее обозначен как Nafion_{отп}.

Для установления влияния температуры на гидрофобность мембраны Nafion образцы Nafion 117, прошедшие стандартную солевую подготовку, были выдержаны 2 часа в сушильном шкафу при температурах от 30 до 100°C. После окончания термообработки мембраны были остужены до температуры 25°C и был измерен угол смачивания сухих материалов.

2.2.3 Мембраны Neosepta AMX-Sb и CMX

Анионообменная мембрана AMX-Sb и катионообменная мембрана CMX относятся к линейке ионообменных мембран, выпускаемых под торговой маркой Neosepta фирмой Astom, Япония [153]. Производителем данные мембраны рекомендованы для использования в пищевой промышленности, обессоливания и концентрирования растворов неорганических солей, а также удаления нитратов и ионов жесткости из природной воды [153]. Публикации, посвященные данным мембранам, рассматривают их применение для обработки растворов, содержащих

полизарядные ионы [154,155], а также возможность использования в топливных элементах [156].

СМХ и АМХ-Sb относятся к гомогенным мембранам, хотя их производят пастовым методом [157]. В ходе этого метода пасту, состоящую из мономера, содержащего функциональные группы, подходящие для введения ионообменной группы, дивинилбензола (сшивающий мономер), перекиси бензоила (инициатор радикальной полимеризации) и мелкодисперсного порошка поливинилхлорида, наносят на ПВХ ткань, после чего ее прокладывают разделительной пленкой и сворачивают в рулон. Рулон затем нагревают для проведения сополимеризации и плавления мелкодисперсного ПВХ, после чего в полученную мембрану вводят сульфокислотные группы (СМХ) или четвертичные аммониевые основания (АМХ-Sb) [158]. Некоторые свойства полученных мембран, заявленные фирмой-производителем, представлены в Таблице 8.

Таблица 8 – Спецификации мембран АМХ-Sb и СМХ, заявленные фирмой-производителем.

Характеристика	АМХ-Sb	СМХ
Тип	Сильноосновная	Сильнокислотная
Сопротивление, Ом·см ² (уравновешенной с 0.5 М раствором NaCl при 25°C)	2.4	3.0
Толщина, мм	0.14	0.17
Рекомендуемая рабочая температура, °C	≤40	40
Рекомендуемый рабочий pH	0-8	0-10

Полученный ионообменный материал и введенная в процессе производства мембраны армирующая сетка обладают различным расширением при набухании, что приводит к формированию регулярного

рельефа набухших мембран. Оптические фотографии поперечного сечения набухших мембран приведены на рис. 15.

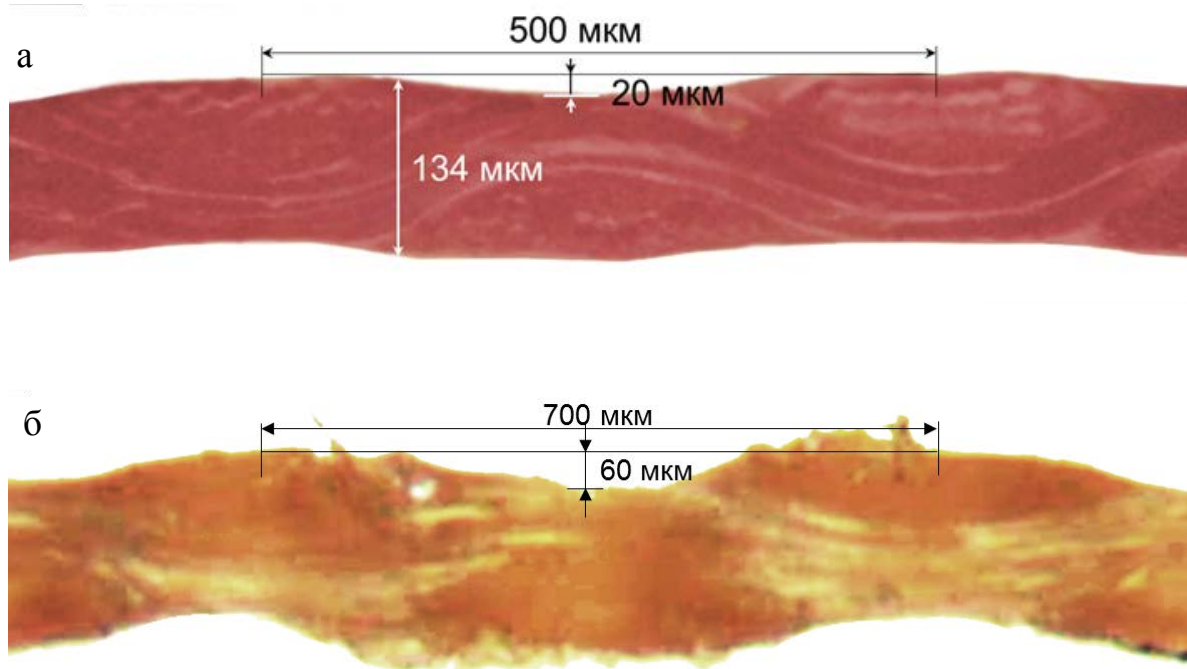


Рисунок 15 – Фотографии поперечных срезов набухших мембран AMX-Sb (а) и CMX (б)

Среднее значение размаха между наиболее высокой и наиболее углубленной точкой поверхности, оцененное с помощью оптических фотографий срезов поверхности, составило 20 мкм для AMX-Sb и 60 мкм для CMX, период рельефа составил 500 мкм и 700 мкм, соответственно.

Группой профессора Неймейер (Университет Твенте, Голландия) были получены визуализации поверхности мембраны AMX-Sb методом оптической интерферометрии и определен параметр шероховатости, среднее отклонение рельефа от средней линии $R_a = 3.1$ (рис. 16) [159]. На изображении хорошо различим повторяющийся рельеф на поверхности мембраны.

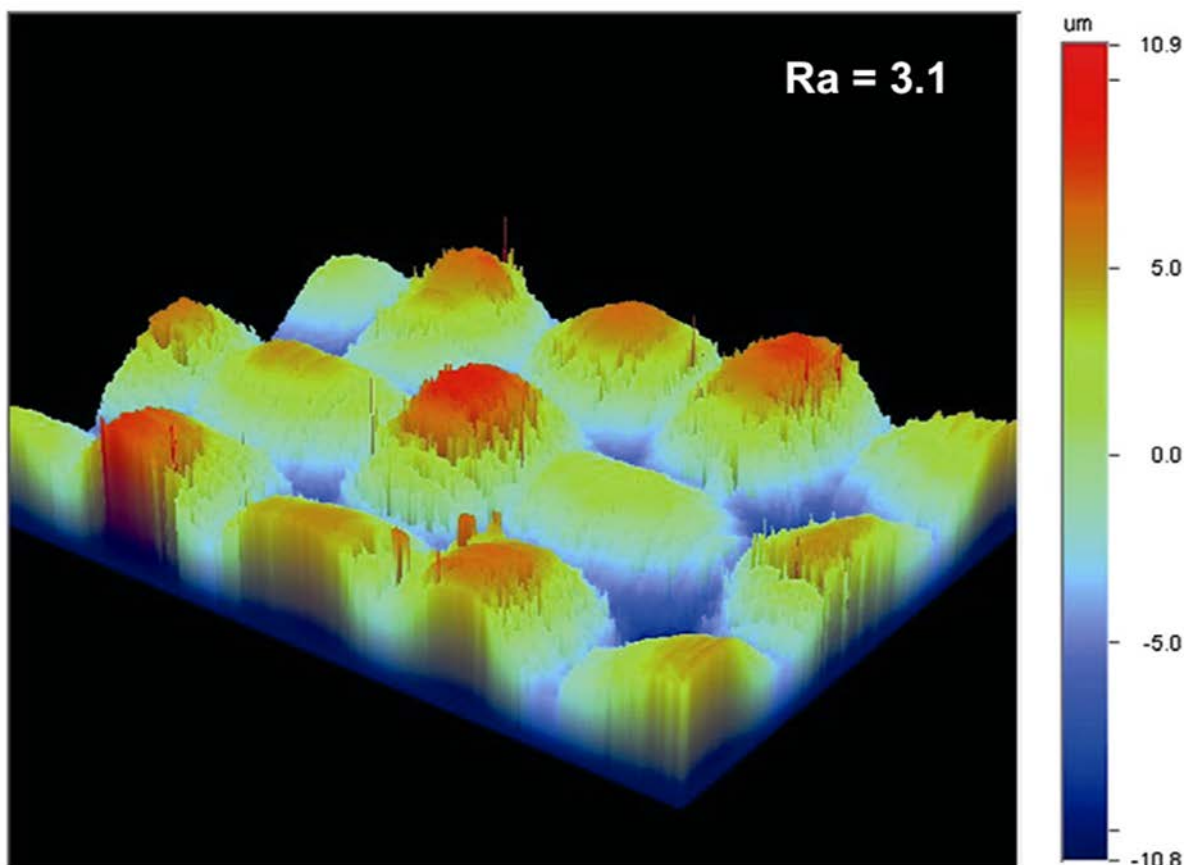


Рисунок 16 – Визуализация поверхности мембраны AMX-Sb, полученная с использованием метода оптической интерферометрии. Размер приведенного фрагмента 1257×942 мкм

Мембраны AMX-Sb и CMX хранились в набухшем состоянии, как рекомендует компания-производитель. Перед проведением исследований образцы были помещены в 0.02 М раствор NaCl и оставлены как минимум на 24 часа для установления равновесия.

Были также исследованы поверхностные и электрохимические свойства мембран, полученных из коммерческой мембраны AMX-Sb путем ее проработки под током или нанесения на ее поверхности пленки МФ-4СК. Целью проведенных модификаций было варьирование двух факторов, заряда и гидрофобности поверхности мембран, при сохранении постоянными остальных параметров образцов, таких, как морфология поверхности и свойства объема.

Известно, что проработка сильноосновной анионообменной мембраны в сверхпредельных токовых режимах приводит к частичной трансформации ее четвертичных аммониевых оснований во вторичные и третичные аминогруппы [160–163], причем этот процесс начинается с поверхности мембраны. Возможным механизмом протекания данной реакции является перегруппировка по Стивенсу [164]:

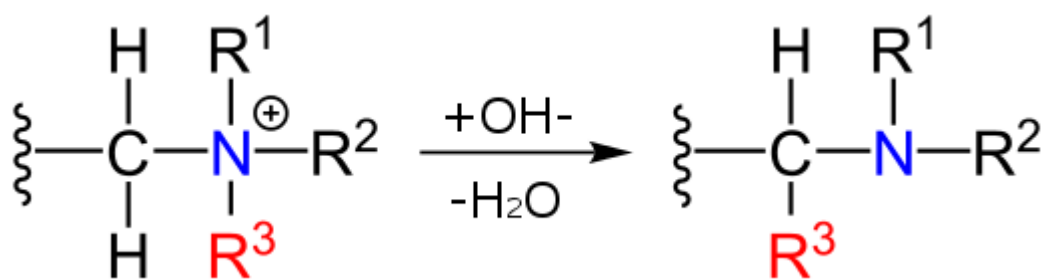


Рисунок 17 – Схема реакции перегруппировки по Стивенсу

Образующиеся вторичные и третичные амины частично депротонированы (то есть незаряжены) при нейтральных рН внешнего раствора [165].

К другим возможным механизмам трансформации четвертичных аммониевых оснований относится реакция Гофмана [161].

Материал МФ-4СК является перфторуглеродным катионообменником, несущим сульфокислотные группы, противоположно заряженные по отношению к четвертичным аммониевым основаниям мембраны АМХ-Sb. Можно ожидать, что при получении композиционной мембраны в результате электростатических взаимодействий функциональные группы окажутся на границе раздела «АМХ-Sb – модификатор», а внешняя поверхность окажется практически незаряженной.

Кроме того, ожидалось, что данные электростатические взаимодействия приведут к возрастанию адгезии мембраны и модификатора и формированию их сплошного контакта. В случае толстых слоев

модификатора данное предположение подтверждается данными оптической микроскопии (рис. 18).

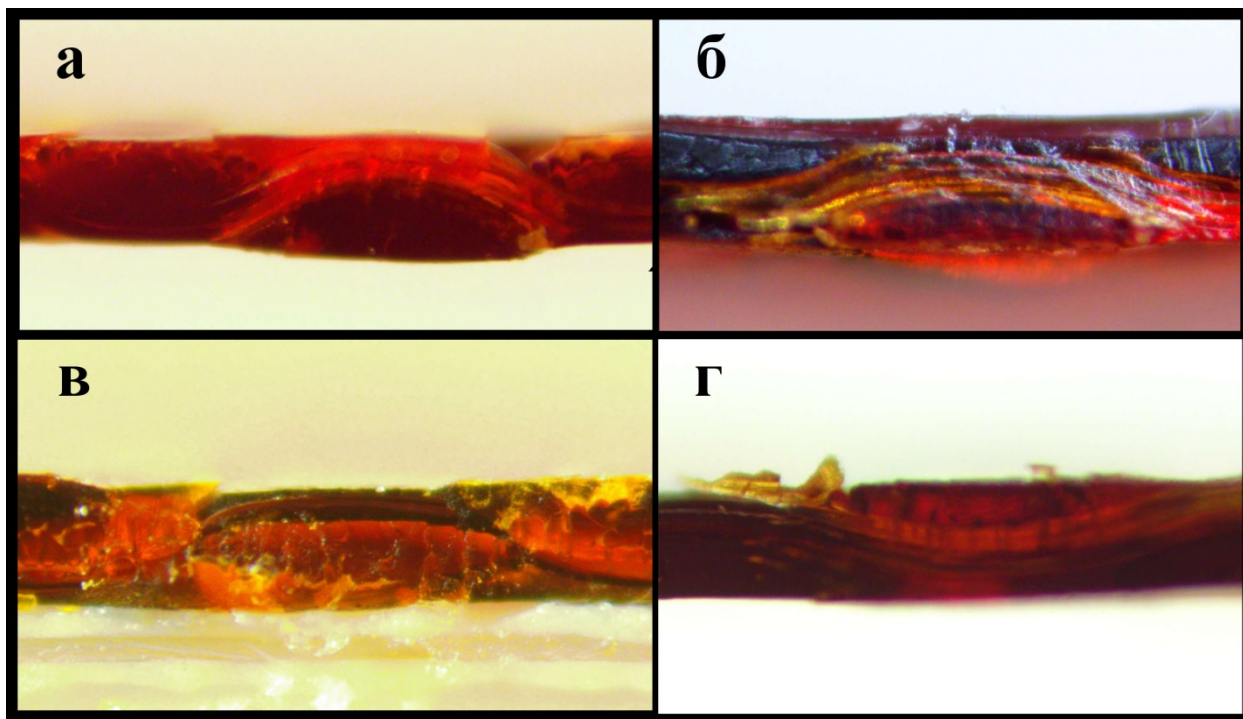


Рисунок 17 – Полученные с использованием оптической микроскопии фотографии поперечных срезов набухших коммерческой мембраны AMX-Sb и ее модификаций. Увеличение 160 раз. а – коммерческая AMX-Sb, б - AMX-Sb, модифицированная 7% дисперсией МФ-4СК в H^+ форме, в - AMX-Sb, модифицированная 1% дисперсией МФ-4СК в форме $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, г - AMX-Sb, зачищенная корундовой бумагой марки «2500»

В ходе поиска способов улучшения адгезии пленки-модификатора и мембраны были получены также мембраны, зачищенные корундовой бумагой марки «2500». Однако данные оптической микроскопии показали большое нарушение морфологии модифицированной мембраны по сравнению с исходной мембраной, а при измерениях углов смачивания не удалось добиться воспроизводимости результатов. На основании этого такая процедура модификация не рекомендуется к применению для производства мембран, предназначенных для анализа поверхностных свойств.

Улучшить сохранность морфологии поверхности мембраны позволило проведение модификации набухшей, а не воздушно-сухой мембраны, и ее медленное высыхание при испарении растворителя.

На основании этого была разработана следующая процедура модифицирования мембраны АМХ-Sb:

1. 7% (масс.) раствора МФ-4СК в смеси воды и органических растворителей развести до 1% (масс.) изопропиловым спиртом;
2. набухший образец мембраны обрезать по размеру +1 см по каждому измерению, промакнуть для устранения поверхностной влаги, приклеить на внутреннюю сторону чашки Петри;
3. нанести раствор модификатора на поверхность мембраны, учитывая, что для модификации 16 см² поверхности мембраны необходимо взять 0.5 мл раствора;
4. закрыть второй чашкой Петри и оставить до высыхания.

С помощью данной методики были получены образцы мембран, модифицированные одним и двумя слоями МФ-4СК.

2.3 Определение заряда поверхности мембран

2.3.1 Методы определения заряда поверхности

В наиболее простом случае, когда все функциональные группы находятся на поверхности твердого тела простой формы, заряд его поверхности можно определить титриметрическими методами. На практике в большинстве случаев заряд поверхности рассчитывают, исходя из данных электрокинетических измерений и используя модели строения двойного слоя. Обзор методов определения расчета дзета-потенциала из данных измерений электрокинетических явлений представлен в техническом отчете ИЮПАК «Измерение и интерпретация электрокинетических явлений» [8]. Из перечисленных методов для определения дзета-потенциала протяженной

фазы подходят измерения тока и потенциала течения, а также измерения электроосмоса.

Для определения дзета-потенциала из результатов измерения тока и потенциала течения используется экспериментальная ячейка с двумя неполяризуемыми электродами, расположенными по течению жидкости до и после изучаемого образца. Измерения могут проводиться при прокачивании жидкости как через образец (в случае пористых тел), так и через прямоугольный канал, в котором изучаемые образцы являются широкими стенками (ширина канала H намного превышает высоту канала h).

Измерения тока течения возможны только тогда, когда хлорсеребряные электроды соединены накоротко (проводником с низким сопротивлением) [8,166]. При измерении потенциала течения измерительные электроды подключают к высокоомному вольтметру, после чего на канале создается разница гидростатического давления, вызывающая ток жидкости. Заряды, входящие в состав диффузной части ДЭС, переносятся в сторону низкого давления, создавая электрический ток течения I_s .

Накопление этих зарядов создает электрическое поле, вызывающее движение зарядов в противоположном направлении, называемое током проводимости I_c . При стационарном течении жидкости в режиме измерения потенциала течения эти токи равны по величине и противоположны по направлению, так что суммарный электрический ток равен нулю.

Методика определения дзета-потенциала из данных электроосмоса [8] аналогична методике, использующей измерения тока и потенциала течения. Различия заключаются в создании скачка потенциала на измерительном канале, - вместо создания разности давлений. Наложенный скачок потенциала приводит в движение ионы, включая входящие в состав ДЭС, а также молекулы воды, включенные в гидратные оболочки. Измеряемой величиной является объемная скорость жидкости.

Из двух рассмотренных методик наиболее часто используемой в опубликованных источниках является измерение тока и потенциала течения.

Установки для таких измерений отличаются простотой в эксплуатации по сравнению с установками для измерения электроосмоса. Этими фактами обусловлен выбор экспериментальной методики.

2.3.2 Измерение потенциала протекания

Для определения потенциала протекания использовалась ячейка, описанная в работе [167] и аналогичная электрокинетическому анализатору Anton Paar SurPass 3. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 17. Измерения проводились в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, автор благодарит Владимира Дмитриевича Соболева за предоставленную возможность использования уникальной установки Лаборатории Тонких слоев жидкости.

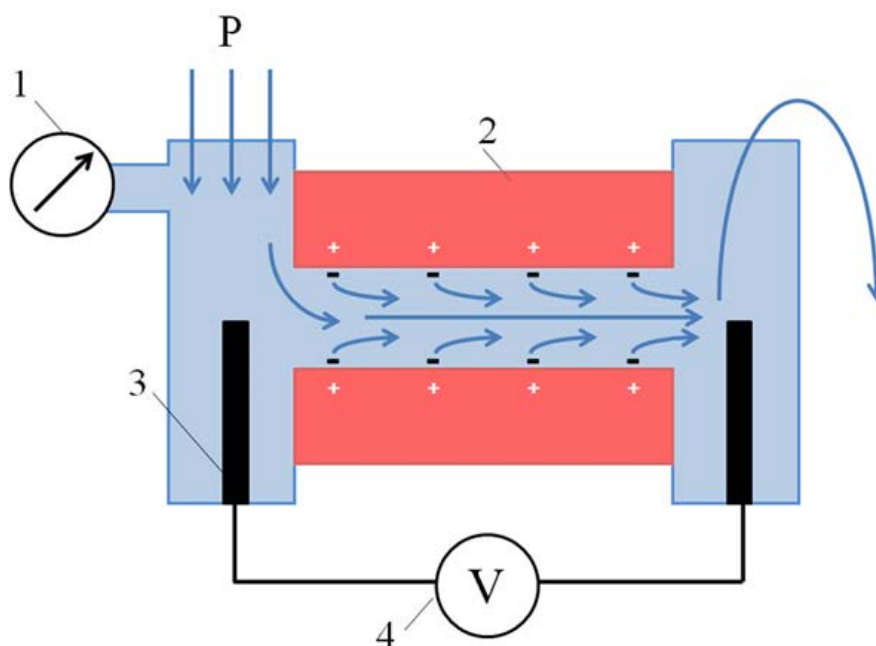


Рисунок 18 – Схема щелевой установки, используемой для измерения потенциала протекания. 1 – манометр, 2 – исследуемый образец, 3 – хлорсеребряный электрод, 4 – вольтметр. Адаптировано из [167]

При сборке экспериментальной установки два образца исследуемых мембран размером $1.5 \times 2.5 \text{ см}^2$ закрепляли в средней части установки с

помощью двустороннего скотча, обеспечивая параллельность стенок канала и отсутствие деформации образцов в ходе эксперимента, и прокладывали их разделителями с исходной толщиной 70 мкм. После этого присоединяли устройства ввода и вывода раствора, снабженные открытыми хлорсеребряными электродами, соединенными с мультиметром GW Instek, работавшем в режиме вольтметра, через усилитель У5-12. Затем к собранной установке подключали силиконовые шланги таким образом, чтобы один из них был соединен с емкостью, содержащей тестовый раствор под избыточным давлением P , создаваемым с помощью баллона с азотом и измеряемым с помощью манометра МО МТП, а второй был открыт в атмосферу. В результате перепада давления раствор протекал между исследуемыми образцами. Для всех измерений потенциала протекания был взят 0.02 М раствор NaCl.

Поскольку в ходе сборки установки происходило высыхание образцов, после начала прокачки раствора начиналось набухание мембран, и измерения потенциала протекания начинали не менее чем через 1 час после создания избыточного давления. Высоту канала между исследуемыми образцами определяли, измеряя расход раствора и применяя уравнение Хагена-Пуазейля:

$$W = \frac{2\Delta P}{3\eta l} h^3 H \quad (20)$$

где W – расход жидкости, мл/с, ΔP – перепад давлений между началом и концом щелевого канала, Па, l – длина канала, h – высота канала, H – ширина канала (определялась по отпечатку разделителей на образцах после разбора установки). Рассчитанная высота канала для проведенных экспериментов лежала в диапазоне 70 ± 15 мкм.

После набухания использованных мембран изменяли избыточное давление, под которым подавали рабочий раствор, в диапазоне от 0.125 до 0.625 бар и обратно, и регистрировали показания вольтметра. $\Delta E/\Delta P$

находили с использованием метода наименьших квадратов. Измерения повторяли не менее 10 раз.

2.4 Измерение электрохимических характеристик мембран

2.4.1 Установка для получения хронопотенциограмм и вольтамперных характеристик

Вольтамперные и хронопотенциометрические характеристики исследованных мембран были получены в описанной ранее [53] проточной четырехкамерной ячейке с каналами, не содержащими сепараторов. Схема ячейки представлена на рис. 18:

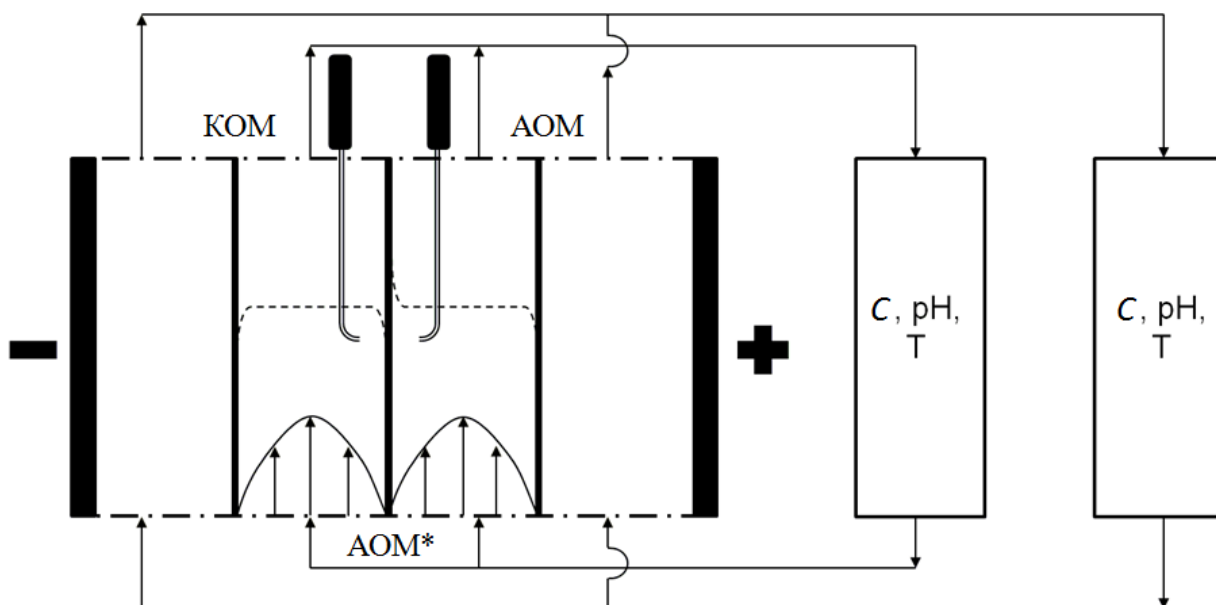


Рисунок 18. Установка для исследования электрохимических характеристик ионообменных мембран [Патент]. Схема соответствует случаю, когда исследуемой мембраной является анионообменная мембрана, обозначенная АОМ*. Пунктирными линиями показаны профили концентрации соли. Также показаны профили скоростей течения раствора

Особенностью конструкции ячейки являются устройства ввода и вывода раствора в камеры (рис. 19), обеспечивающие ламинарный режим течения.

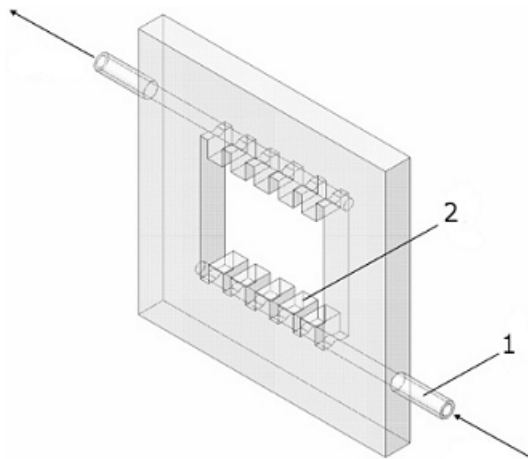


Рисунок 19. Пластиковая рамка, обеспечивающая ламинарный режим потока раствора в камерах используемой ячейки. Показаны соединительные патрубki (1) и гребенкообразные распределители потока (2). Стрелками обозначено направление потока раствора

Для формирования камер обессоливания, концентрирования и двух электродных камер вместе с изучаемой мембраной использовались также вспомогательные мембраны AMX-Sb и CMX (Astom, Япония). Вспомогательные мембраны предотвращали попадание продуктов электродных реакций в камеры, прилежащие к исследуемой мембране.

Для получения электрохимических характеристик был использован 0.02 М раствор NaCl. Все используемые мембраны разделялись пластиковыми рамками толщиной 5 мм, уплотненными с обеих сторон резиновыми прокладками и парафиновыми вкладышами, суммарная толщина которых составляла 1.5 мм. Поляризуемая площадь мембраны составляла $S = 2 \times 2 \text{ см}^2$, межмембранное расстояние $h = 6.5 \text{ мм}$, средняя линейная скорость потока $V = 0.46 \text{ см/с}$, измерения производились при температуре 20°C . Плотность теоретического предельного ток i_{lim}^{theor} рассчитывалась по уравнению Левека [168]

$$i_{lim}^{theor} = \frac{z_1 C_1 F D}{h(T_1 - t_1)} \left[1.47 \left(\frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3} - 0.2 \right] \quad (21)$$

где C_1 и z_1 – молярная концентрация противоионов в объеме раствора и их заряд, соответственно, F – число Фарадея, D – коэффициент диффузии электролита в растворе, h – межмембранное расстояние, T_1 – эффективное число переноса противоионов в мембране, t_1 – число переноса этих ионов в растворе, V – линейная скорость раствора, L – длина пути обессоливания. Коэффициент диффузии электролита в растворе равен 1.42×10^{-5} см²/с, число переноса противоиона в растворе 0.396 (Na⁺) при исследовании катионообменной мембраны и 0.604 (Cl⁻) при исследовании анионообменной мембраны. Эффективное число переноса противоионов во всех исследованных мембранах было принято равным 1, что соответствует идеальной селективности образцов. Рассчитанная теоретическая предельная плотность тока составила 2.92 мА/см² (для температуры 20°C).

Для наложения тока и регистрации силы тока и скачка потенциала использовался потенциостат/гальваностат AutoLab PGSTAT100. Регистрация скачка потенциала производилась с помощью измерительных хлорсеребряных электродов, соединенных с капиллярами Луггина, концы которых располагались напротив геометрического центра исследуемой мембраны на расстоянии примерно 1 мм от ее поверхности.

2.4.2 Вольтамперометрия

Типичная вольтамперограмма (вольтамперная характеристика, ВАХ) монополярной ионообменной мембраны представлена на рис. 20.

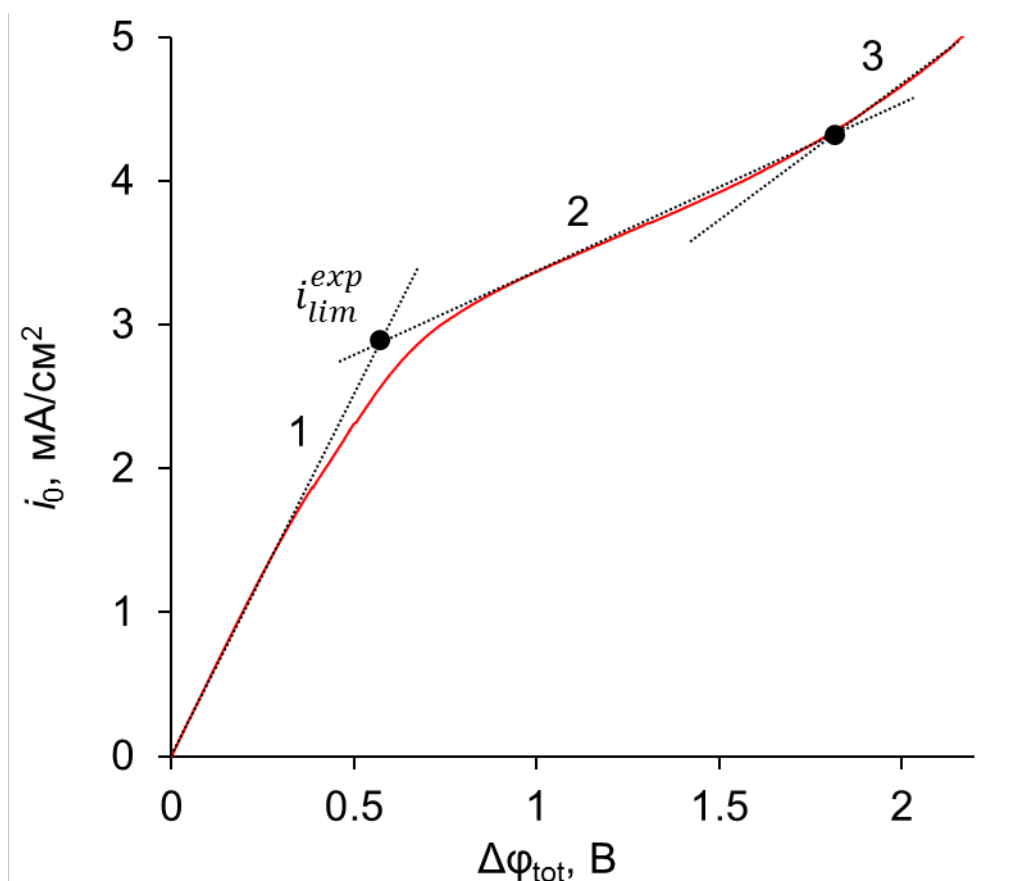


Рисунок 20 – Пример экспериментальной вольтамперограммы ионообменной мембраны. 1- начальный линейный участок, 2 – участок наклонного плато предельного тока, 3 – участок сверхпредельных токов,

i_{lim}^{exp} - экспериментальный предельный ток

Для получения возможности сравнения ВАХ, полученных для различных экспериментальных установок с различным расстоянием между измерительными капиллярами, вместо суммарного скачка потенциала $\Delta\varphi_{tot}$ рассматривают приведенный скачок потенциала $\Delta\varphi' = \Delta\varphi_{tot} - Ri$, где R – омическая составляющая сопротивления неполяризованной мембранной системы, зависящая в частности от расстояния между измерительными капиллярами; R определяется из угла наклона ВАХ при i стремящемся к нулю. Сравнение исходной и приведенной ВАХ показано на рис. 21.

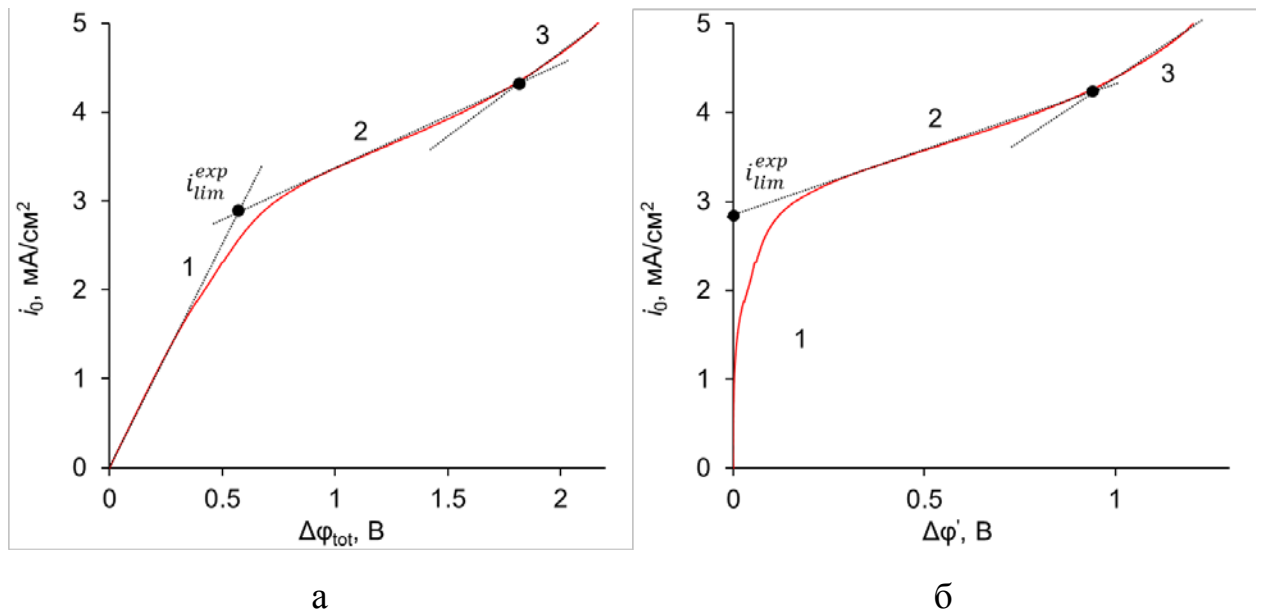


Рисунок 21 – Исходная (а) и приведенная (б) ВАХ.

На кривой ВАХ выделяют три участка. Первый из них, линейный участок, характеризуется монотонным ростом плотности тока при увеличении напряжения. Тем не менее, измеряемый скачок потенциала на этом участке $\Delta\varphi_1$ не является чисто омическим. В него входят также диффузионные скачки потенциала $\Delta\varphi_{ДС}$ и межфазные доннановские скачки потенциала $\Delta\varphi_{Дон}$ на обеих границах (левой L и правой R) мембрана/раствор [169]:

$$\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_{Ohm} + \Delta\varphi_{ДС}^L + \Delta\varphi_{ДС}^R + \Delta\varphi_{Дон} = \Delta\varphi_{Ohm} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_S^L}{C_0} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_S^R}{C_0} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_S^R}{C_S^L} = \Delta\varphi_{Ohm} + 2 \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_S^R}{C_S^L} = \Delta\varphi_{Ohm} + 2 \frac{RT}{zF} (\ln C_S^R - \ln C_S^L) \quad (22)$$

$\Delta\varphi_{Ohm}$ определяется омическим сопротивлением мембранной системы, не включающей в себя диффузионные слои и межфазные границы – то есть тех частей системы, которые подвержены концентрационной поляризации. Приповерхностные концентрации C_S^L и C_S^R связаны в свою очередь с плотностью тока известными соотношениями:

$$C_S^L = C_0 \left(1 - \frac{i}{i_{lim}^L} \right)$$

$$C_s^R = C_0 \left(1 + \frac{i}{i_{lim}^R} \right)$$

где i_{lim}^L и i_{lim}^R – рассчитанные по уравнению Пирса (уравнение (8)) предельные плотности тока для правой и левой сторон мембраны, соответственно. При одинаковых гидродинамических условиях с обеих сторон мембраны пограничные диффузионные слои равны по толщине, а следовательно, рассчитанные предельные плотности тока равны друг другу. В этом случае уравнение (22) можно переписать в виде:

$$\Delta\varphi_1 = iR_{Ohm} + 2 \frac{RT}{zF} \left(\ln \left(1 + \frac{i}{i_{lim}} \right) - \ln \left(1 - \frac{i}{i_{lim}} \right) \right) \quad (23)$$

где R_{Ohm} – сопротивление частей системы, не подверженных концентрационной поляризации. Воспользовавшись соотношением $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots + (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n}$ и рассматривая ситуацию, когда $i \ll i_{lim}$, а следовательно, в полученных степенных рядах можно пренебречь всеми членами, кроме первого ($\ln(1+x) \approx x$), получим следующее выражение:

$$\Delta\varphi_1 = i \left(R_{Ohm} + 4 \frac{RT}{zF i_{lim}} \right) \quad (24)$$

Из этого следует, что при малых плотностях тока должна наблюдаться линейная зависимость $\Delta\varphi$ от i . Отметим, что сопротивление системы при малых токах связано с R_{Ohm} соотношением $R = R_{Ohm} + 4 \frac{RT}{zF i_{lim}}$.

При приближении плотности тока к своему предельному значению концентрация C_s^L снижается (согласно оценкам, проведенным в работе Уртенкова и соавторов [26], она может достигать 10^{-6} М); по этой причине резко возрастают омический и диффузионный скачки потенциала в левом диффузионном слое, а также доннановский скачок потенциала с левой стороны мембраны. Это обуславливает форму ВАХ на следующем участке, называемом участком плато.

При дальнейшем увеличении скачка потенциала возможно увеличение плотности тока под действием механизмов сверхпредельного массопереноса, описанных в разделе 1.2.2. Этот участок ВАХ носит название участка сверхпредельных токов.

Пример полученной экспериментальной ВАХ приведен на рис. 22.

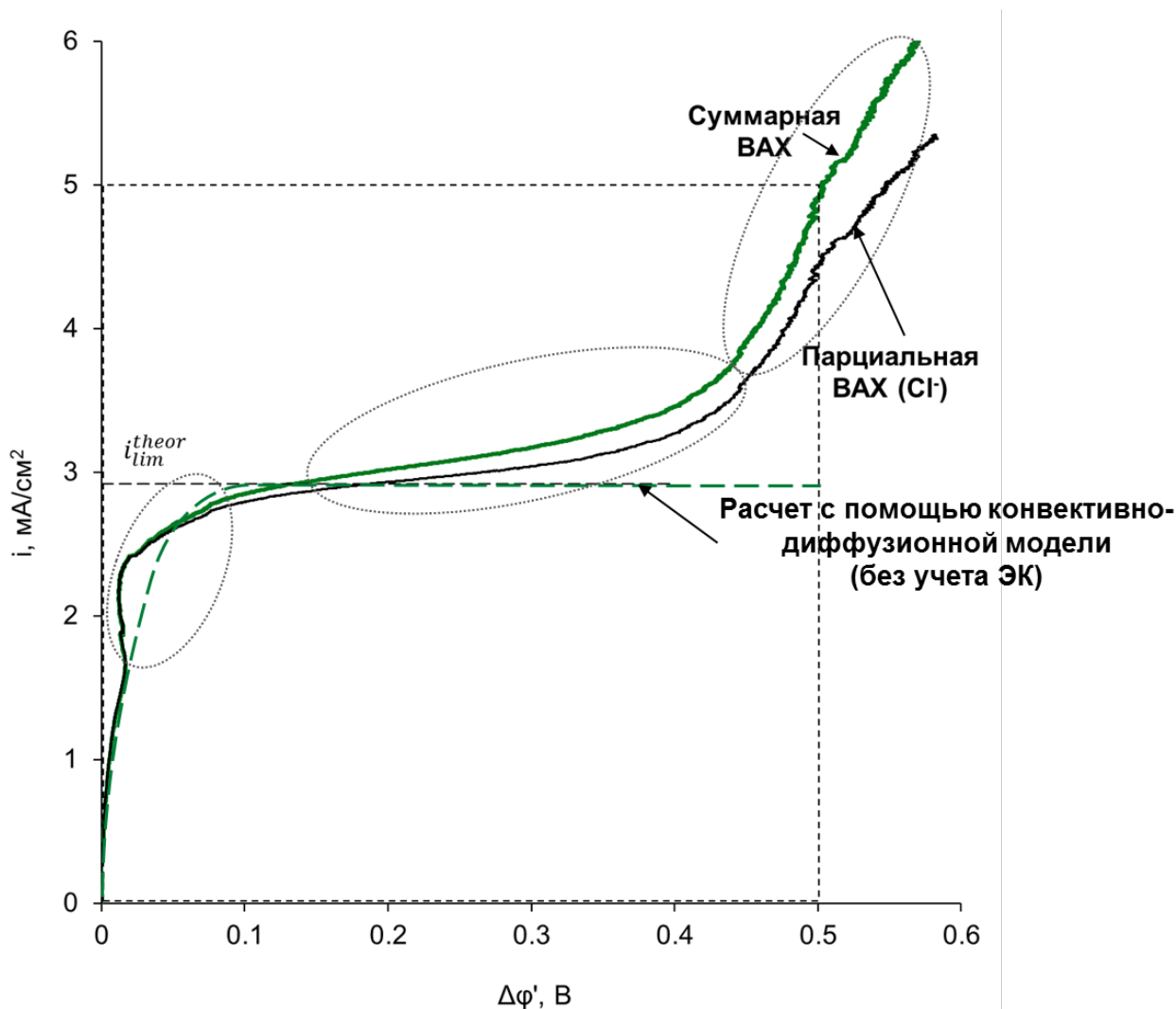


Рисунок 22 – ВАХ мембраны AMX-Sb. Показаны три характерных области, в которых ход экспериментальной кривой отличается от предсказанной, построенной в предположении, что единственным механизмом массопереноса является электродиффузия

Экспериментальная ВАХ отличается от предсказанной, построенной в предположении, что единственным механизмом массопереноса является электродиффузия, в трех областях. Первая из них находится в области потенциалов 30-60 мВ и токов, близких к предельному току. Вторая наблюдается в той области сверхпредельных токов $i_{lim}^{theor} < i < 1.2 i_{lim}^{theor}$, в которой ВАХ остается гладкой. Третья соответствует плотностям тока $i > 1.2 i_{lim}^{theor}$, в которой наблюдаются осцилляции ВАХ.

Для исключения влияния диссоциации воды на форму ВАХ исследования были ограничены областью токов, в которой число переноса OH^- не превышало 0.1. Данный диапазон токов был определен путем расчета чисел переноса ионов Cl^- и OH^- с использованием результатов измерения массообменных характеристик и составлял 0-5 мА/см². ВАХ исследуемых мембран были получены в гальванодинамическом режиме со скоростью развертки тока $2.5 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ c}^{-1}$.

2.4.3 Хронопотенциметрия

Экспериментальные хронопотенциограммы были получены при различных плотностях тока в диапазоне от 1.5 до 7 мА/см² (от 0.5 до 2.2 i_{lim}^{theor}). Типичная хронопотенциограмма (график зависимости скачка потенциала через мембрану от времени) и ее производная представлены на рис. 23. Важной характеристикой хронопотенциограммы, полученной при сверхпредельной плотности тока, является переходное время τ . Оно соответствует смене механизма массопереноса с электродиффузии на более сложный механизм, включающий вклады диссоциации воды и вызванной током конвекции. Эта смена приводит к замедлению концентрации электролита у поверхности мембраны и, следовательно, к уменьшению роста $\Delta\phi(t)$. Экспериментальное переходное время было определено по точке перегиба хронопотенциограммы, относящейся к максимуму производной $d(\Delta\phi)/dt$.

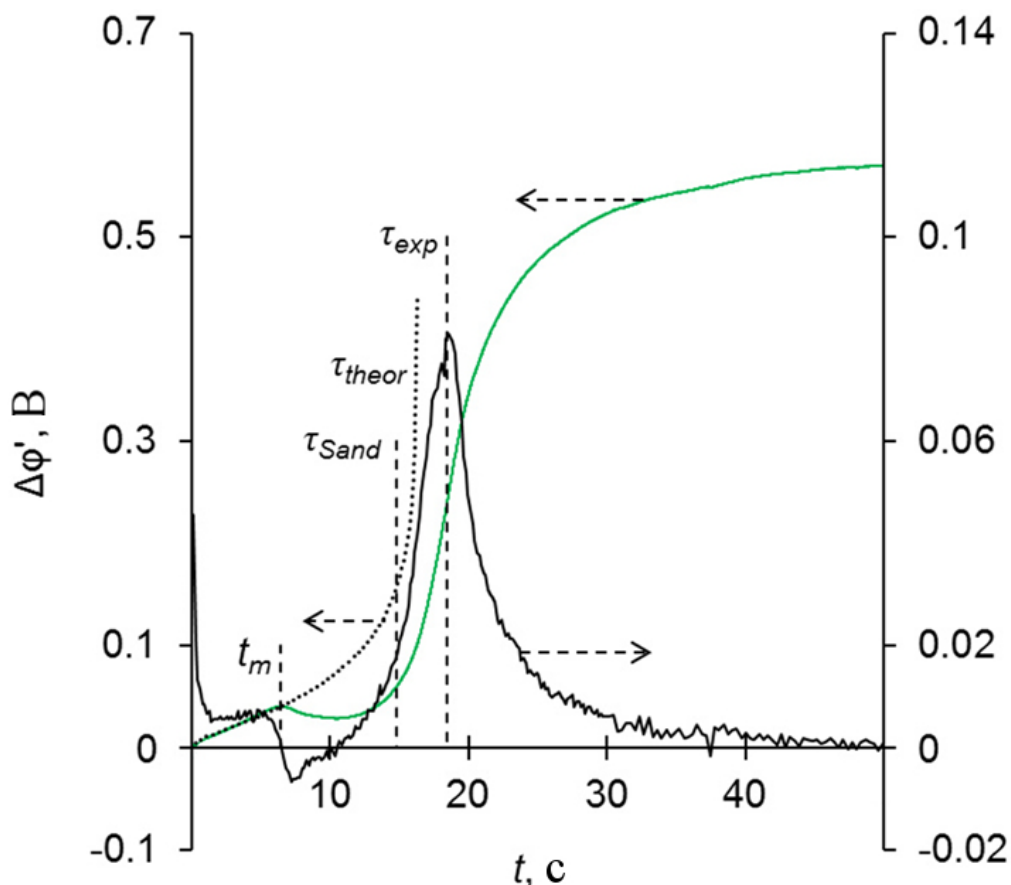


Рисунок 23 – Типичная хронопотенциограмма (получена для мембраны AMX-Sb в 0.02 М растворе NaCl при $i = 4.5 \text{ mA/cm}^2$ ($i/i_{lim}^{theor} = 1.54$) по вышеописанной методике) и ее производная; показаны сплошными линиями.

Хронопотенциограмма, численно рассчитанная с использованием трехслойной модели [170], представлена пунктирной линией. τ_{exp} , τ_{Sand} , и τ_{theor} обозначают три различных значения переходного времени:

экспериментальное (найденное по точке перегиба хронопотенциограммы/максимуму производной), найденное по уравнению Санда, и «теоретическое» (найденное с использованием трехслойной модели [170]), соответственно. t_m показывает время появления первой осцилляции скачка потенциала $\Delta\phi'$ обозначает приведенный скачок потенциала, равный общему скачку потенциала за вычетом омического скачка потенциала $\Delta\phi_{ohm}$. Значение $\Delta\phi_{ohm}$ находится путем экстраполяции хронопотенциограммы, построенной в координатах $\Delta\phi - \sqrt{t}$, к моменту времени $t = 0$ (моменту включения тока) [68].

Переходное время также может быть рассчитано по уравнению Санда [171]:

$$\tau_{sand} = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{Fz_1C_1}{T_1 - t_1} \right)^2 \frac{1}{i^2} \quad (25)$$

полученного из уравнения Нернста-Планка с использованием предположения бесконечности толщины перемешиваемого диффузионного слоя у поверхности мембраны или электрода. Обычно значения переходного времени, рассчитанные с помощью уравнения Санда, занижены по сравнению с экспериментальными, что объясняется неучетом вклада конвекции (будь то вынужденной или естественной конвекцией) в перенос ионов. Тем не менее, если плотность тока достаточно велика, поверхностная концентрация электролита снижается настолько быстро, что формирующийся профиль концентрации не достигает расстояния, на котором существенной становится конвективная доставка ионов к мембране [172]. Согласно модельным представлениям [172,173], уравнение Санда применимо при $i > 2i_{lim}$.

При рассмотрении диффузионного слоя конечной толщины косвенным образом учитывается конвективный перенос ионов. Для расчета теоретической хронопотенциограммы была использована нестационарная трехслойная модель, описанная в работе Ларше и соавторов [170]. В этой модели рассматривается идеально селективная мембрана (непроницаемая для коионов) и два прилегающих диффузионных слоя толщиной δ . Потoki описываются уравнениями Нернста-Планка с применением условия локальной электронейтральности. Переходное время в этой модели τ_{theor} , так же, как и в модели Санда, находится как время, соответствующее достижению нулевой приповерхностной концентрации, а следовательно, бесконечному скачку потенциала (рисунок 23). Как видно из рисунка 23, τ_{theor} превышает τ_{theor} , но все еще не достигает τ_{exp} . Данный результат будет обсужден в Разделе 4.2.1.

3 Гидрофильность и гидрофобность ионообменных материалов

3.1 Измерение угла смачивания как способ оценки структуры поверхности мембран

Была исследована возможность использования результатов измерения углов смачивания мембран для оценки структуры поверхности мембран. В качестве первого подхода рассматривалось уравнение Кассье. Согласно этому уравнению, угол смачивания гетерогенной поверхности θ_C связан с углами смачивания входящих в ее состав индивидуальных компонент θ_1 и θ_2 следующим образом:

$$\cos \theta_C = s_1 \cos \theta_1 + s_2 \cos \theta_2 \quad (17)$$

где s_1 и s_2 – поверхностные доли компонент, входящих в состав гетерогенного материала.

Для оценки сравнивались экспериментально определенные и рассчитанные по уравнению (17) углы мембраны с известными поверхностными долями различных компонент и их углами смачивания. Такими являлись, во-первых, мембраны AMX-Sb с нанесенными полосами гидрофобного модификатора. Использованные для расчета поверхностные доли немодифицированных и модифицированных полос s_1 и s_2 известны из условий модифицирования и подтверждены данными оптической микроскопии (рис. 24); для измерений были использованы мембраны с соотношением ширин полос немодифицированной и модифицированной поверхности 1:1 и 2:1. Ширина одиночной полосы составляла 100 мкм. Индивидуальные углы смачивания θ_1 и θ_2 , равные углам смачивания немодифицированной мембраны (AMX-Sb) и полностью покрытой модификатором мембраны (AMX-Sb_{black}) были определены экспериментально.



Рисунок 24 – оптическая фотомикрография поверхности модифицированной мембраны AMX-Sb_{1:1}

Сравнение экспериментальных и рассчитанных с использованием уравнения (17) углов смачивания приведено в Таблице 9.

Таблица 9 – Углы смачивания воздушно-сухой мембраны AMX-Sb и модифицированных мембран, на поверхность которых был нанесен гидрофобный материал.

Образец	Угол смачивания, градусы
AMX-Sb	62±3
AMX-Sb _{black}	107±3
AMX-Sb _{1:1} , эксперимент	89±3
AMX-Sb _{1:1} , расчет по уравнению (17)	85±3
AMX-Sb _{2:1} , эксперимент	80±3
AMX-Sb _{2:1} , расчет по уравнению (17)	77±3

Видно, что для данных мембран расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными.

Такой же расчет был проведен для набухшей мембраны Nafion_{ОТП}.

Используемый для расчета угол смачивания θ_1 первой компоненты, незаряженных участков матрицы, был принят равным углу смачивания Teflon, составляющему 108° . Угол смачивания второй компоненты θ_2 , участков поверхности, представляющих собой устья гидрофильных пор, был принят равным 0. Поверхностная доля гидрофильных пор s_2 была принята равной объемной доле раствора, найденной из литературных данных о влагосодержании мембраны Nafion_{ОТП} W_{Nf} (29.2% [152]) и плотности ее матрицы ρ_{Nf} (2.05 г/см³ [174]): $s_2 = \frac{W_{Nf}}{\rho_{Nf} \left(\frac{100\% - W_{Nf}}{\rho_{Nf}} + W_{Nf} \right)} = 0.46$. Поверхностная

доля незаряженной матрицы была найдена из определения поверхностной доли: $s_1 = 1 - s_2 = 0.54$. Следует отметить, что размер индивидуальных участков незаряженной матрицы и гидрофильных пор на поверхности мембран Nafion составляет несколько нанометров (рис. 14).

Рассчитанный с помощью уравнения (17) угол смачивания мембраны Nafion_{ОТП} равен 73° ; экспериментальное значение равно $(65 \pm 3)^\circ$. Низкие значения экспериментальных углов смачивания могут быть объяснены отличием гидрофобности перфторированной матрицы от гидрофобности материала Teflon, а также ограниченной применимостью модели Кассье-Бакстера для поверхностей с микро- и наномасштабной неоднородностью.

Образцы с наномасштабной неоднородностью относятся к области применимости другой модели для определения химической гетерогенности материалов, модели Гуда-ван Осса. Результаты расчета компонент поверхностного натяжения с использованием системы уравнений (19) приводит к получению следующих значений:

Таблица 10 – Компоненты поверхностного натяжения набухших мембран серии Nafion 117, рассчитанные с помощью системы уравнений (19) из экспериментальных значений углов смачивания.

	Nafion	Nafion Nf	Nafion Nf _{CNT}	Nafion Nf _{fCNT}
Углы смачивания, градусы				
Дист. вода	70	65	51	47
10% раствор спирта	54	55	42	38
20% раствор спирта	51	51	45	49
Компонента поверхностного натяжения, мДж/м ²				
Неполярная	3.4	4.7	2.6	2.7
Электроно-донорная	29.1	33.7	67.1	77.7
Электрон-акцепторная	5.9	4.7	4.2	3.2

Видно, что электронодонорные компоненты поверхностного натяжения, которые связаны с поверхностной долей функциональных групп катионообменных групп, на порядок превышают остальные компоненты. Это относится к одной из самых распространенных причин критики модели Гудаван Осса и затрудняет физическую интерпретацию полученных величин. Другой проблемой применения данной модели для ионообменных мембран является высокая зависимость рассчитанных значений полярных компонент от углов смачивания. Так, различия в величинах углов смачивания образцов Nafion 117 и Nafion 117_{Nf} статистически незначимы, а различия в рассчитанных электронодонорных компонентах поверхностного натяжения сравнимы с остальными компонентами поверхностного натяжения данных образцов.

3.2 Влияние подготовки мембран на гидрофильность (гидрофобность) поверхности

3.2.1 Различия в степени гидрофильности сухих и набухших мембран

При исследовании гидрофильности (или гидрофобности) поверхности набухших образцов все ионообменные материалы были предварительно уравновешены с 0.02 М раствором NaCl. Предварительные эксперименты, призванные выявить различия измеряемых углов смачивания дистиллированной водой и 0.02 М раствором NaCl, не показали различий в пределах точности эксперимента, на основании чего во всех экспериментах в качестве тестовой жидкости использовалась дистиллированная вода.

На рис. 25 показаны кинетические зависимости углов смачивания сухой и набухшей мембран Nafion_{OTI}.

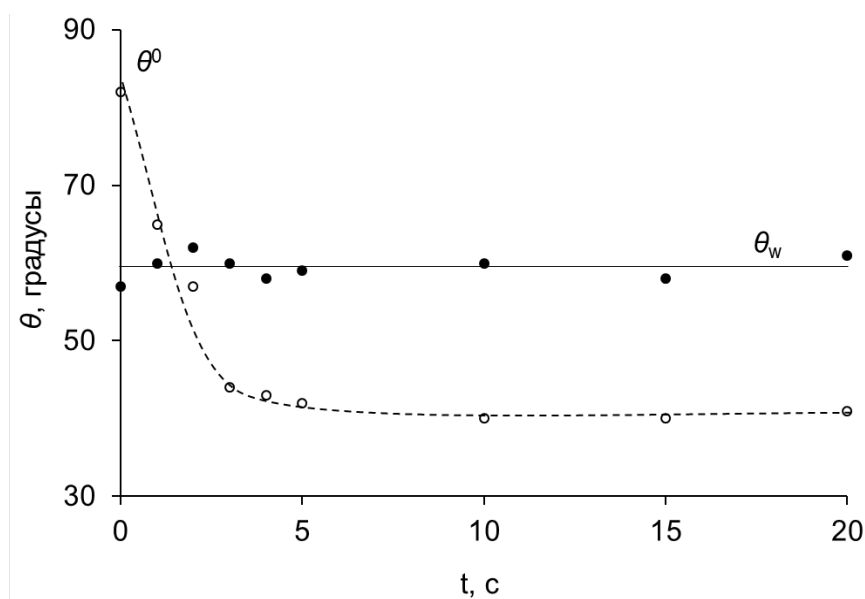


Рисунок 25 – Кинетические зависимости углов смачивания сухой (пустые маркеры) и влажной (закрашенные маркеры) мембран Nafion_{OTI}

Видно, что угол смачивания набухшего образца θ_w не зависит от времени. Угол смачивания сухого образца резко снижается в первые секунды контакта капли тестовой жидкости с мембраной, что сопровождается деформацией мембраны и увеличением площади основания капли. Через

некоторое время деформация, а также изменения угла смачивания и площади основания капли, прекращаются.

Различия между начальными углами смачивания сухой и набухшей мембран объясняются хорошо известными изменениями структуры Nafion при возрастании влагосодержания [133]. В воздушно-сухом состоянии Nafion представляет собой протяженную фазу гидрофобной матрицы с включенными в нее не сообщающимися между собой гидрофильными кластерами (рис. 26 а). При набухании происходит увеличение размеров кластеров (рис. 26 б).

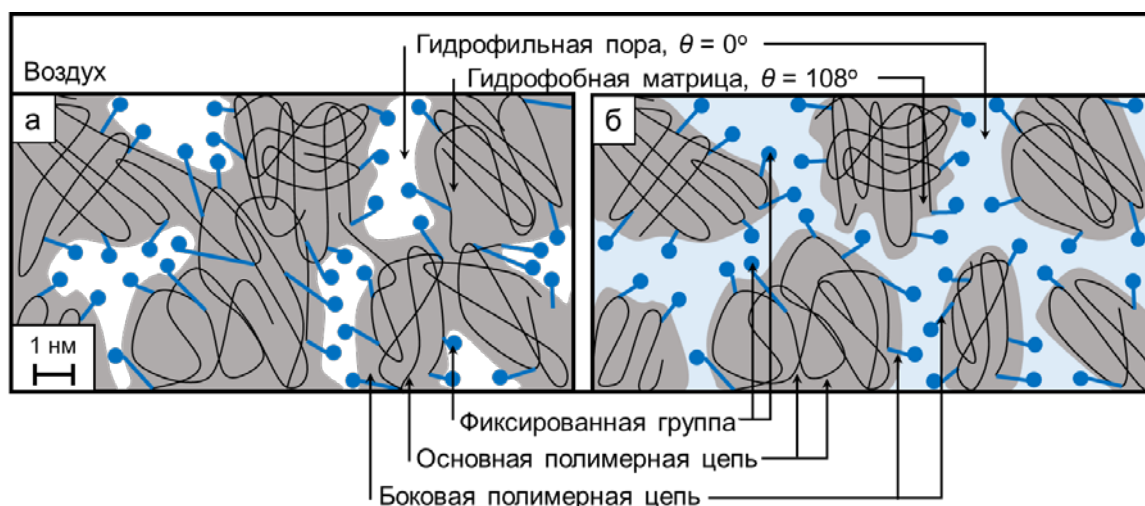


Рисунок 26 – Схема срезов воздушно-сухой (а) и набухшей (б) мембран Nafion

Тот факт, что угол смачивания воздушно-сухой мембраны Nafion 117 со временем становится меньше θ_w , по-видимому, связан с тем, что поверхностное натяжение сухого материала (γ_s , рис. 4) на границе с обводненным больше, чем поверхностное натяжение полностью обводненного материала. Последнее обусловлено наличием сил диполь-дипольного притяжения, действующих на пограничные молекулы воды со стороны ионогенных групп сухих пор.

3.2.2 Влияние термической обработки

Для выяснения влияния температуры на степень гидрофильности мембраны Nafion воздушно-сухие образцы Nafion 117 были выдержаны 2 часа при температурах от 30 до 100°C в сушильном шкафу. Результаты измерений углов смачивания сухих мембран представлены на рис. 27.

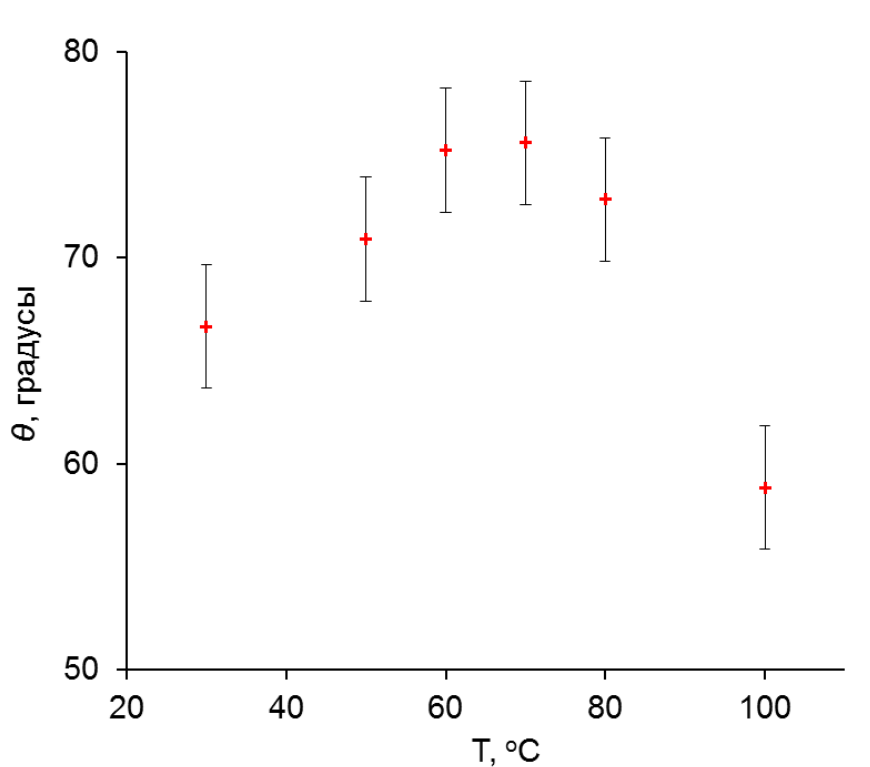


Рисунок 27 – Зависимость угла смачивания сухой мембраны Nafion 117 от температуры ее выдерживания в сушильном шкафу. Приведенные углы смачивания измерены через 20 с после нанесения капли на исследуемую поверхность

Начальное возрастание угла смачивания вызвано, по-видимому, уменьшением влагосодержания мембраны и ее переходом из воздушно-сухого в истинно сухое состояние. Уменьшение угла смачивания, протекающее при превышении температуры 70°C, можно связать с деструкцией полимера.

3.2.3 Влияние окислительно-термической подготовки

В Таблице 11 приведено сравнение углов смачивания мембран Nafion 117, прошедших различную подготовку.

Таблица 11. Углы смачивания мембран Nafion 117, прошедших стандартную солевую и окислительно-термическую подготовку.

Образец	Угол смачивания, градусы			
	Воздушно-сухая мембрана		Набухшая мембрана	
	В момент нанесения	Через 20 с	В момент нанесения	Через 20 с
Nafion 117 (стандартная солевая подготовка)	86±3	68±3	68±3	70±3
Nafion _{ОТП} (окислительно-термическая подготовка)	82±3	41±3	57±3	58±3

Снижение углов смачивания как сухих, так и набухших мембран в ходе окислительно-термической подготовки, по-видимому, вызвано расширением пор и возрастанием влагосодержания, обнаруженными в работе [5].

3.2.4 Углы смачивания пленок типа Nafion на различных материалах

В Таблице 12 приведены значения углов смачивания и заряды поверхности мембран до и после модификации их поверхности пленкой типа Nafion.

Таблица 12 – Изменение углов смачивания и заряда поверхности мембран при модифицировании их поверхности пленками типа Nafion. Заряды поверхности нормированы на заряд поверхности коммерческой мембраны AMX-Sb

Образец	Угол смачивания, градусы	σ/σ_{AMX-Sb}
AMX-Sb (I)	63±3	1.00
AMX-Sb _{mod1} (III)	117±3	-0.03
AMX-Sb _{mod2} (IV)	85±3	-0.06
Образец	Угол смачивания, градусы	
Nafion 117	70±3	
Nafion Nf	65±3	
Nafion Nf _{CNT}	51±3	
Nafion Nf _{fCNT}	47±3	

При нанесении пленки материала МФ-4СК (аналог Nafion) на мембрану AMX-Sb возникают электростатические взаимодействия между противоположно заряженными фиксированными группами, в результате чего заряд поверхности снижается (Таблица 12), а ее гидрофобность возрастает. (рис. 28).

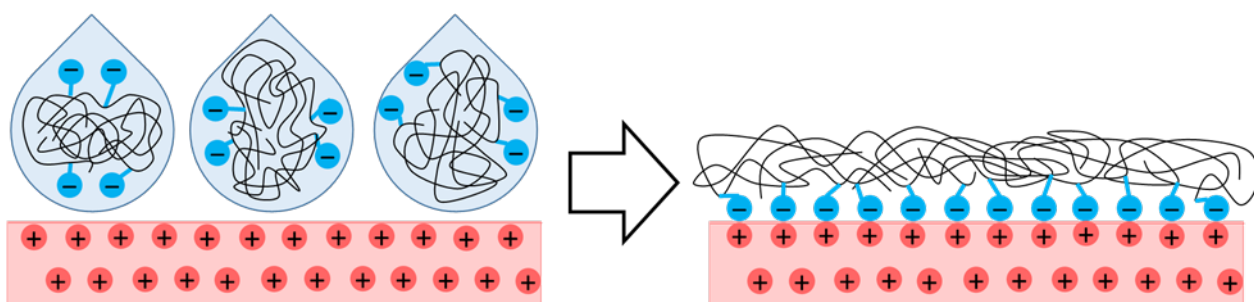
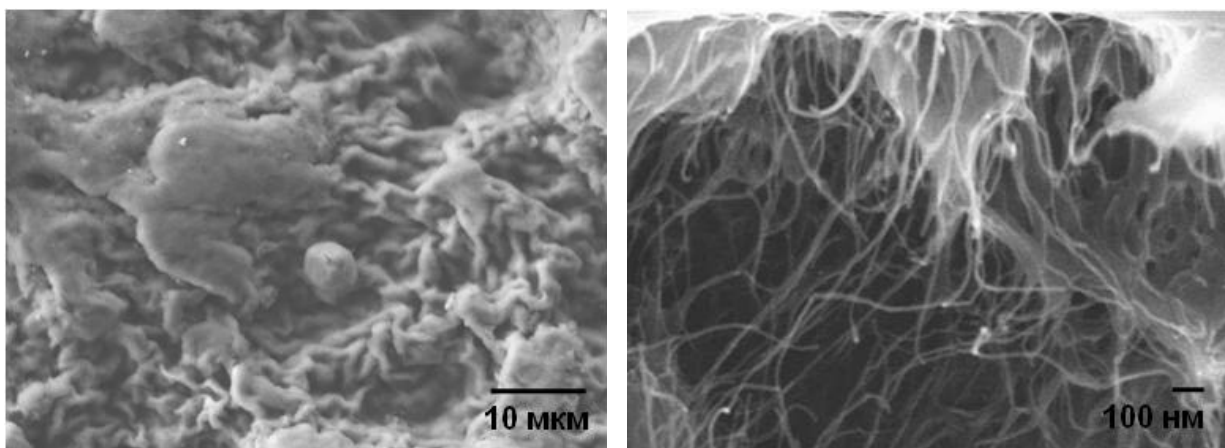


Рисунок 28 – Нанесение дисперсии МФ-4СК, несущей сульфокислотные группы, на поверхность сильноосновной мембраны AMX-Sb

К полезной информации, полученной в ходе использования подхода Гуда и ван Осса для расчета компонент поверхностного натяжения, стоит отнести слабые различия в неполярной компоненте поверхностного натяжения между образцами Nafion Nf и Nafion Nf_{CNT}. Это указывает на то, что в модифицирующем слое углеродные нанотрубки покрыты слоем Nafion. Этот вывод совпадает с данными сканирующей электронной микроскопии, полученными к.х.н. Мельник Н.А. (рис. 29).



а

б

Рисунок 29 – СЭМ изображения поверхности (а) и сечения модифицирующей пленки (б) образца Nafion Nf. Получено к.х.н. Мельник Н.А.

Поскольку поверхность модифицированных мембран покрыта пленкой Nafion, изменения гидрофобности таких образцов связаны с перестройками в структуре пленки Nafion при допировании ее нанотрубками. Возрастание поверхностной доли фиксированных групп при введении в материал Nafion углеродных нанотрубок связано с гидрофобными взаимодействиями. Схема происходящих изменений представлена на рис. 30. Если в пленку вносят нанотрубки, функционализированные карбоксильными группами, к гидрофобным взаимодействиям добавляется также электростатическое отталкивание между сульфогруппами Nafion и карбоксильными группами нанотрубок.

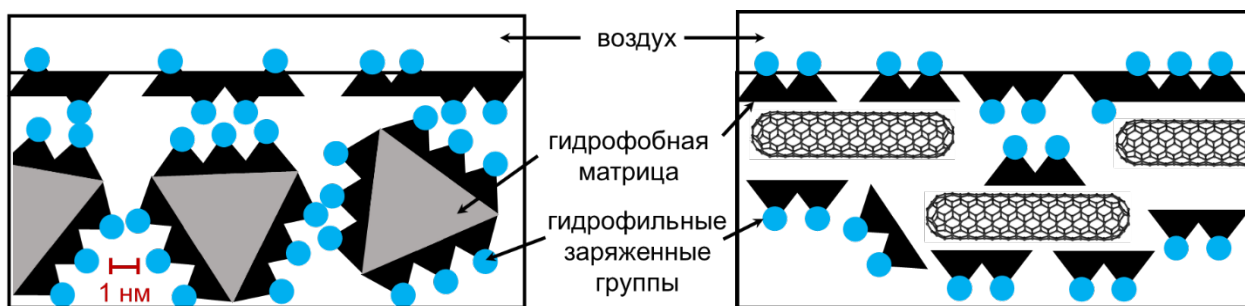


Рисунок 30 – Схемы срезов воздушно-сухих пленок: слева пленка, полученная из коммерческой дисперсии Nafion, справа пленка, полученная из дисперсии Nafion, допированной нанотрубками

3.3 Изменения углов смачивания мембран в ходе эксплуатации

В таблице 14 приведены углы смачивания мембран Nafion, Nafion Nf, AMX-Sb и CMX до и после их проработки в интенсивных токовых режимах.

При проработке мембран AMX-Sb и CMX в сверхпределных режимах происходит снижение их гидрофильности. В случае мембраны AMX-Sb это изменение начинается практически сразу после начала эксплуатации, что связано со снижением заряда ее поверхности. Последнее обусловлено превращением ионообменных групп на поверхности мембраны из четвертичных аммониевых оснований в третичные и вторичные аминогруппы [162], только часть из которых является заряженными при нейтральных pH раствора [165]. Снижение заряда поверхности мембраны AMX-Sb после проработки под током обнаруживается в ходе измерений ее электрокинетических характеристик (таблица 13); обработка данных электрокинетических измерений описана в Разделе 4.1. При эксплуатации CMX происходит деструкция ионообменного полимера, обнаруженная методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 31) и подтвержденная результатами элементного анализа, выполненного средствами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [62]. Углы смачивания химически стойких мембран Nafion 117 и Nafion Nf не изменяются в ходе эксплуатации.

Таблица 13 – Углы смачивания исследованных мембран, измеренные через 20 с после нанесения капли дистиллированной воды на поверхность набухшего образца. Для серии мембран на основе AMX-Sb представлены также абсолютные значения заряда поверхности, нормированные на заряд поверхности коммерческой мембраны AMX-Sb

Образец	Угол смачивания, градусы	$ \sigma/\sigma_{AMX-Sb} $
AMX-Sb (I)	63±3	1.00
AMX-Sb _{used3}	72±3	0.62
AMX-Sb _{used30} (II)	74±3	0.27
Образец	Угол смачивания, градусы	
CMX	32±3	
CMX _{used25}	49±3	
CMX _{used100}	49±3	
CMX _{used250}	49±3	
Nafion 117	70±3	
Nafion _{used}	66±3	
Nafion Nf	65±3	
Nafion Nf _{used}	61±3	

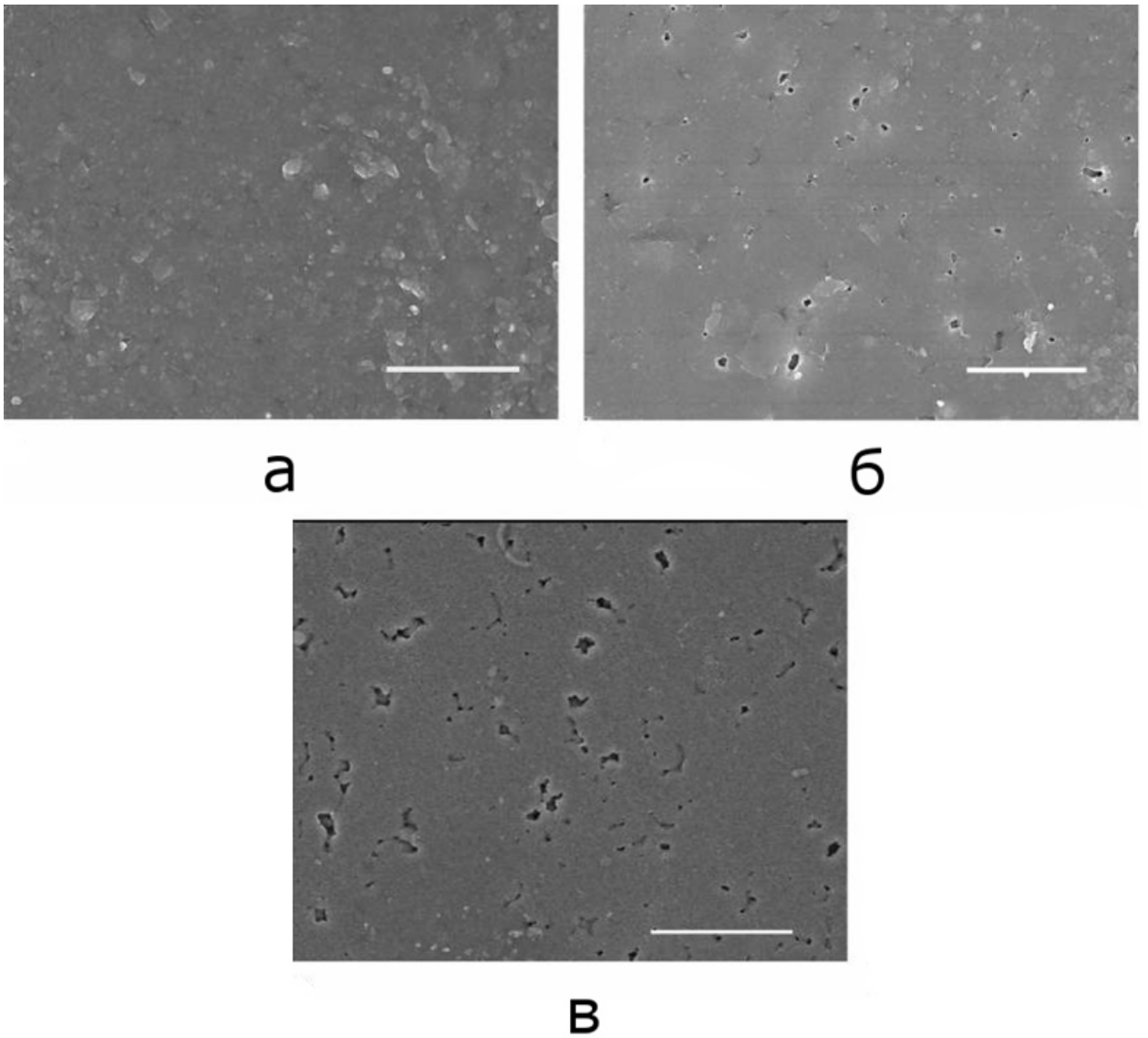


Рисунок 31 – СЭМ- фотомикрографии поверхности коммерческой мембраны СМХ (а) и мембран, проработавших при $i=6.5 \text{ mA/cm}^2$ в течение 100 (б) и 150 (в) часов. Масштабный отрезок равен 6 мкм. Данные из статьи [62]

4 Электрокинетические и электрохимические свойства мембран на основе АМХ-Sb

4.1 Определение дзета-потенциала

4.1.1 Использование уравнения Гельмгольца–Смолуховского

Для расчета дзета-потенциала из данных электрокинетических измерений обычно [41,55,175,176] используется классическое уравнение Гельмгольца–Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta P} \frac{\eta \kappa_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (26)$$

где $(\Delta E/\Delta P)$ – тангенс угла наклона зависимости измеряемого потенциала протекания от налагаемого перепада давления, κ_0 – удельная электропроводность рабочего раствора.

Это уравнение не учитывает электропроводность стенок канала, а также поверхностную проводимость, под которой понимается проводимость двойного электрического слоя у поверхности изучаемого материала.

Учет поверхностной проводимости в электрокинетических явлениях был впервые предложен Бикерманом в 1933 г.; современные представления о поверхностной проводимости основаны на работах Духина [18], посвященных исследованию электрокинетических явлений у поверхности гранул ионита. В рекомендациях ИЮПАК по выполнению измерений и интерпретации электрокинетических явлений для учета поверхностной проводимости предлагается параметр, названный числом Духина [8]: $Du = \frac{\kappa_\sigma \lambda_D}{\kappa_0 h}$, где κ_σ – удельная электропроводность двойного слоя поверхности, λ_D – толщина ДЭС, а h – радиус капилляра (или ширина канала), который используется для проведения измерений.

Модификация уравнения Гельмгольца-Смолуховского для учета электропроводности стенок канала и поверхностной проводимости была

выполнена Ярощуком и Рибичем [166]. Полученное выражение было затем использовано для расчета дзета-потенциалов [177–179] и латеральной электропроводности мембран [179].

4.1.2 Учет рельефа поверхности мембраны

В данной работе для расчета дзета-потенциалов также будет применен подход, предложенный Ярощуком и Рибичем, но впервые будет учтен рельеф поверхности мембран. Для этого рассмотрим канал, сформированный двумя идентичными мембранами с волнообразной поверхностью (рис. 32). Ось z направлена по ширине канала и проходит по средней линии рельефа поверхности мембран. Ось x направлена по высоте канала; ось y направлена по длине канала вдоль протока раствора.

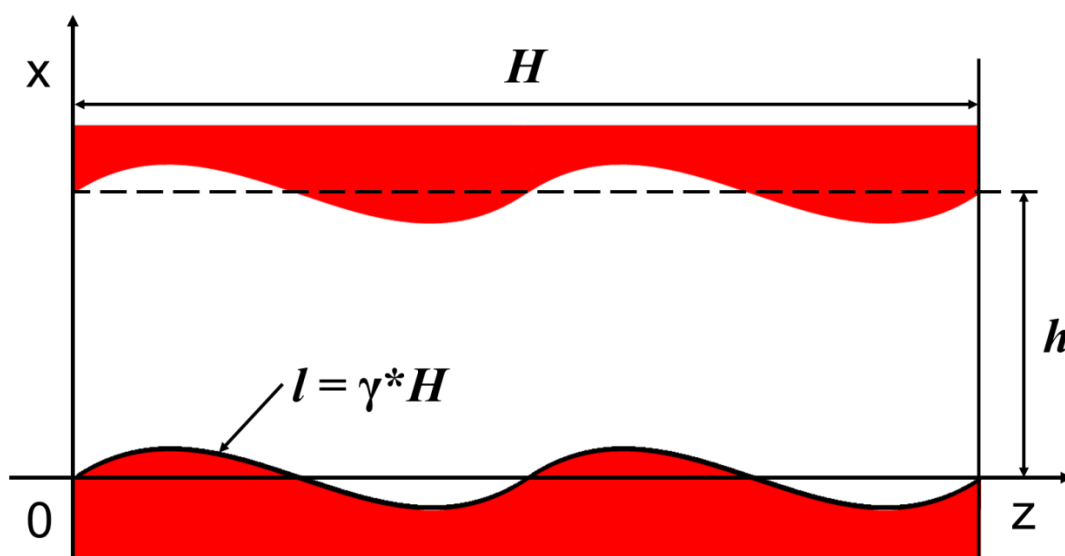


Рисунок 32 – Схема поперечного сечения щелевого канала ячейки для электрокинетических измерений. H – ширина канала, γ – отношение истинной поверхности мембраны к ее проекции, h – межмембранное расстояние.

Локальная плотность тока течения равна произведению локальной тангенциальной скорости раствора $v(x)$ и локальной плотности электрического заряда $\rho(x)$. Суммарный ток течения может быть получен

интегрированием по поперечному сечению канала. Учитывая, что канал симметричен (координата x изменяется от плоскости скольжения sp до половины канала $h/2$), получим следующий криволинейный интеграл:

$$I_s = 2 \int_l \left(\int_{sp}^{\frac{h}{2}} \rho(x)v(x) dx \right) dl \quad (27)$$

Учтем, что $\rho(x)$ удовлетворяет уравнению Пуассона $\varphi(x)'' = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0}$. Граничными условиями для $\varphi(x)$ являются $\varphi(sp) = \zeta$, $\varphi(h/2) = \varphi(h/2)'' = 0$. Скорость жидкости удовлетворяет уравнению Стокса $\eta v'' = \frac{\Delta P}{L}$ с граничными условиями $v(sp) = 0$ и $v'(sp) = -\frac{\Delta P}{L} \frac{h}{2\eta}$. Первое условие является условием прилипания, второе вытекает из интегрирования уравнения Стокса от sp до $h/2$ с учетом того, что профиль скорости раствора симметричен, а $v''(h/2) = 0$.

Подставляя уравнение Пуассона во внутренний интеграл уравнения (27), получим его в виде $-\varepsilon\varepsilon_0 \int_{sp}^{\frac{h}{2}} v(x)\varphi''(x) dx$. Дважды взяв первый интеграл по частям и применив граничные условия, получим:

$$-\varepsilon\varepsilon_0 \int_{sp}^{\frac{h}{2}} v(x)\varphi''(x) dx = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{h}{2\eta} \frac{\Delta P}{L} \left(\zeta - \frac{2}{h} \int_{sp}^{\frac{h}{2}} \varphi(x) dx \right) \quad (28)$$

Дзета-потенциал появляется в последнем выражении из граничного условия $\varphi(sp) = \zeta$. Интегральный член в правой части уравнения (28) в относительно высоких каналах очень мал [166], поскольку $\varphi(x)$ отличается от нуля только внутри ДЭС. Подставляя уравнение (28) в уравнение (27), после интегрирования получим:

$$I_s = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \gamma H h \Delta P}{\eta L} \zeta \quad (29)$$

При измерении потенциала течения суммарный ток равен нулю. Тем не менее, ток течения существует, поскольку размыкание цепи не изменяет распределения концентраций $c_i(x)$ и тангенциальной скорости $v(x)$. Ток течения равен по значению и противоположен по направлению току проводимости, который подчиняется закону Ома. Для системы, состоящей из параллельно соединенных раствора с удельной электропроводностью κ_0 в щели толщиной h и двух мембран с удельной электропроводностью κ_m и толщиной d_m каждая, ток проводимости равен [166,177]:

$$I_c = -G\Delta E = -(\kappa_0 Hh + 2\kappa_m H d_m) \frac{\Delta E}{L} \quad (30)$$

где G – проводимость системы. Отметим, что в уравнение (30) не входит параметр удлинения поверхности мембраны, поскольку при определении площади поверхности, доступной для массопереноса, выступы и впадины компенсируют друг друга (рис. 30).

Вычитая уравнение (30) из уравнения (29), получим:

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta P} \frac{\eta \kappa_0}{\varepsilon \varepsilon_0 \gamma} \left(1 + 2 \frac{\kappa_m d_m}{\kappa_0 h} \right) \quad (31)$$

Уравнение, эквивалентное уравнению (31), было впервые получено Ярощуком и Рибичем [166] для гладкой поверхности мембран, т.е. для $\gamma = 1$:

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta P} \frac{\eta \kappa_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(1 + 2 \frac{\kappa_m d_m}{\kappa_0 h} \right) \quad (32)$$

Оно было затем использовано Fievet и соавторами [177] для определения дзета-потенциала керамической мембраны.

Отметим, что когда $\frac{\kappa_m d_m}{\kappa_0 h} \gg 1$, а $\gamma = 1$, уравнение (31) сводится к уравнению Гельмгольца-Смолуховского. Смысл параметра $\frac{\kappa_m d_m}{\kappa_0 h}$ аналогичен смыслу числа Духина, выражающему отношение проводимости поверхности к проводимости объема раствора [8]. При учете проводимости поверхности полная проводимость системы равна $G = (\kappa_0 Hh + 2\kappa_m H d_m + 2\kappa_\sigma H)/L$, уравнение (31) может быть обобщено:

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta P} \frac{\eta \kappa_0}{\varepsilon \varepsilon_0 \gamma} \left(1 + 2 \frac{\kappa_m d_m}{\kappa_0 h} + 2 Du \right) \quad (33)$$

Тем не менее, как было указано ранее, в рассматриваемом растворе NaCl концентрацией 0.02 М толщина ДЭС на 4 порядка меньше толщины h , а следовательно, $Du \ll 1$ и проводимостью поверхности можно пренебречь.

В используемой установке по измерению электрокинетических характеристик избыточное давление создается на растворе с левой стороны мембран, следовательно, $\Delta P < 0$. Раствор протекает слева направо, следовательно, $v > 0$, а ток течения отрицателен, $I_s < 0$, поскольку ток переносится отрицательно заряженными противоионами. Такое разделение зарядов создает положительное электрическое поле и отрицательный потенциал течения, $\Delta E < 0$. Ток проводимости положителен, $I_c > 0$. Дзета-потенциал положительно заряженной поверхности положителен, $\zeta > 0$.

4.1.3 Результаты расчетов дзета-потенциалов и зарядов поверхности для исследованных образцов ИОМ

Исследовались дзета-потенциалы коммерческой гомогенной анионообменной мембраны (AMX-Sb) и мембран на ее основе: проработавшей под током $i=2i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ в течение 30 часов (AMX-Sb_{used30}), мембран, модифицированных одним (AMX-Sb_{mod1}) или двумя (AMX-Sb_{mod2}) слоями ионообменного материала с фиксированными группами, заряженные противоположно функциональными группам мембраны.

Дзета-потенциалы мембран рассчитывались на основании экспериментально определенных потенциалов течения. Эксперименты проводились с использованием щелевой установки, течение жидкости в которой создавалось в направлении, тангенциальном поверхности мембраны. Более подробно экспериментальная установка описана в Разделе 2.3.2.

Потенциалы течения, дзета-потенциалы, рассчитанные на их основе с использованием уравнений Гельмгольца-Смолуховского, Ярощука-Рибича и

уравнения (30), полученного в данной работе, а также соответствующие значения зарядов поверхности, рассчитанные с использованием уравнения Грэма (уравнение 5) приведены в Таблице 14.

Таблица 14. Потенциалы течения, дзета-потенциалы и заряды поверхностей мембраны AMX-Sb и ее модификаций

Образец	I AMX-Sb	II AMX-Sb _{used30}	III AMX-Sb _{mod1}	IV AMX-Sb _{mod2}
Потенциал течения, мВ/бар	15.1	4.1	-0.4	-0.8
Дзета-потенциал, мВ, уравнение (26)	27.5	7.4	-0.7	-1.5
Заряд поверхности, мкКл/см ² , уравнения (26) и (5)	0.95	0.24	-0.02	-0.05
Дзета-потенциал, мВ, уравнение (31)	247.5	66.7	-6.1	-13.9
Заряд поверхности, мкКл/см ² , уравнения (31) и (5)	111.66	2.93	-0.22	-0.44
Дзета-потенциал, мВ, уравнение (32)	284.6	77.5	-7.6	-15.1
Заряд поверхности, мкКл/см ² , уравнения (32) и (5)	232.9	3.67	-0.25	-0.50

Используемая при расчете по уравнению (31) оценка γ , сделанная на основе микрофотографий (рис. 15 и 16) при аппроксимации рельефа поверхности полуэллипсами, составляет 1.2 и 1.1, соответственно. Для расчета дзета-потенциала с использованием уравнения (дзета-Н) нами было взято среднее значение, 1.15. Значение κ_0 для NaCl было равно 0.131 См/м, $h = 70$ мкм, $\kappa_m = 0.32$ См/м, $d_m = 134$ мкм, $Du = 0$. Равенство нулю числа Духина обусловлено тем, что проводимость двойного электрического слоя в

системах с ИОМ является пренебрежимо малой в силу малой толщины этого слоя (несколько нм) по сравнению с толщиной слоя раствора, заполняющего пространство между мембранами (около 100 мкм).

Эффективный заряд поверхности, рассчитанный с помощью уравнения (26) и уравнения (5), существенно меньше, чем оценка заряда поверхности, сделанная на основании обменной емкости Q , равной приблизительно 1.45 ммольэкв/см³ [180]. Предполагая, что фиксированные заряды мембраны находятся в узлах кубической решетки, расстояние между фиксированными зарядами L_Q может быть найдено как $L_Q = \sqrt[3]{\frac{e}{QF}} \approx 1$ нм, где e – заряд электрона ($1.6 \cdot 10^{-9}$ Кл). Тогда заряд поверхности может быть найден как $\sigma = \frac{e}{L^2} \approx 14$ мкКл/см². Значение дзета-потенциала может быть рассчитано с использованием скачка потенциала Доннана на поверхности мембраны $\Delta\varphi_D = \left(\frac{RT}{F}\right) \ln\left(\frac{Q}{c_0}\right) \approx 110$ мВ. Вышеприведенные значения ζ и σ существенно выше, чем найденные с использованием уравнений (26) и (5) (Таблица 14). Тем не менее, значения ζ и σ , найденные с использованием уравнений (32) и (5), кажутся слишком высокими. Это может быть объяснено заниженной оценкой шероховатости поверхности γ . Помимо рельефа, заметного на рис. 15 («холмы» и «долины» высотой несколько десятков микрон) и учтенного в приведенной оценке γ , шероховатость присутствует также на меньших масштабах, как это видно из рис. 16. Тем не менее, эту, а также возможные более мелкие шероховатости, трудно оценить. В данном исследовании поэтому будет рассматриваться только изменение зарядов поверхностей образцов относительно друг друга.

4.2 Электрохимические характеристики

4.2.1 Хронопотенциограммы

На рис. 31 показаны хронопотенциограммы мембран AMX-Sb, AMX-Sb_{used}, AMX-Sb_{mod1} и AMX-Sb_{mod2}.

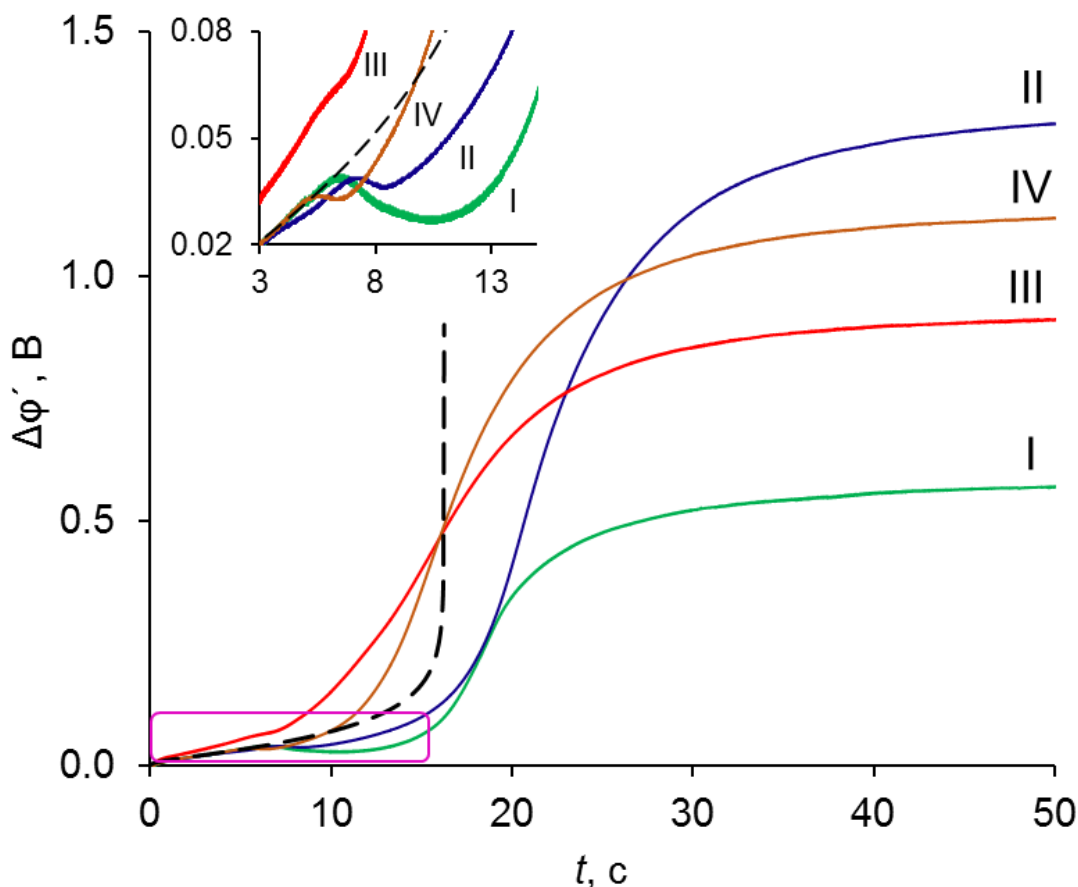


Рисунок 33 – Начальные участки хронопотенциограмм исследованных мембран (сплошные линии) и хронопотенциограмма, рассчитанная с использованием трехслойной модели, описанной в Разделе 2.4.3 (штриховая линия), полученные для плотности тока $i = 4.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Образцы обозначены следующим образом: AMX-Sb (I), AMX-Sb_{used} (II), AMX-Sb_{mod1} (III), AMX-Sb_{mod2} (IV)

При небольших временах t происходит монотонное возрастание (приведенного) скачка потенциала $\Delta\phi'$ со временем. На этом участке экспериментальные хронопотенциограммы и расчетная хронопотенциограмма совпадают. Тем не менее, после достижения некоторого порогового времени в форме кривых появляются различия. При времени t_m , меньшем, чем переходное время, возникает задержка роста потенциала экспериментальных хронопотенциограмм, приводя в данном

случае к формированию локального максимума. Через несколько секунд возобновляется рост приведенного скачка потенциала. Такое поведение наблюдалось также для мембраны АМХ в работе [53], где оно было интерпретировано как суперпозиция монотонного роста скачка потенциала, вызванного глобально возрастающей концентрационной поляризацией, и осцилляции потенциала, вызванной ранним развитием электроконвекции. Разница между локальным максимумом и локальным минимумом $\Delta\varphi'$ обозначена как $\Delta\varphi_{osc}$.

В случае мембраны АМХ-Sb задержка роста потенциала на хронопотенциограмме наблюдалась при плотностях тока, превышающих $i \geq 2.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($i/i_{lim}^{theor} \geq 0.78$) (рис. 34). В случае остальных образцов эта задержка обнаруживается, начиная с плотности тока $3.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($i/i_{lim}^{theor} = 1.03$). Для мембран АМХ-Sb, АМХ-Sb_{used} и АМХ-Sb_{mod2} данная задержка достаточно высока, что приводит к формированию локального максимума $\Delta\varphi'(t)$. Среди всех образцов $\Delta\varphi_{osc}$ наибольшая для АМХ-Sb. В случае мембраны АМХ-Sb_{mod1} также обнаруживается задержка, но она слишком мала для формирования локального экстремума.

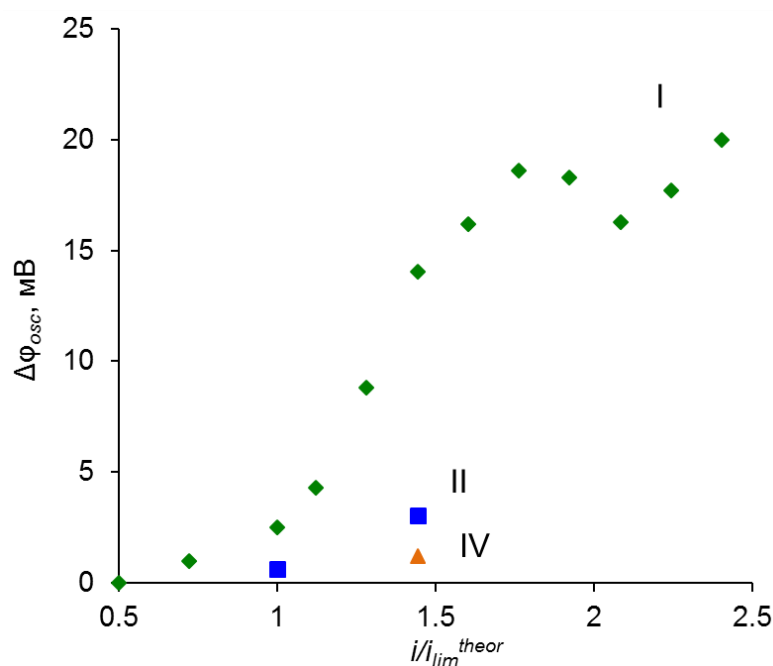


Рисунок 34 – Глубина снижения потенциала после первой осцилляции $\Delta\phi_{osc}$ как функция отношения тока к теоретическому предельному току, рассчитанному по уравнению (Левек). Данные приведены для AMX-Sb (I), AMX-Sb_{used} (II) и AMX-Sb_{mod2} (IV)

Параметры осцилляций скачка потенциала на хронопотенциограммах, полученных при $i = 4.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($i/i_{lim}^{theor} = 1.54$), результаты измерений углов смачивания и потенциалов течения и расчетов дзета-потенциалов и зарядов поверхности приведены в Таблице 15.

Тот факт, что начальные участки хронопотенциограмм, полученных для мембран AMX-Sb, AMX-Sb_{used} и AMX-Sb_{mod2} совпадают, свидетельствует о том, что концентрационные профили для этих образцов формируются сходным образом, и этот процесс описывается планарной диффузией через пограничный диффузионный слой конечной толщины. Тем не менее, в случае мембраны AMX-Sb_{mod1} скорость нарастания скачка потенциала на начальном участке хронопотенциограммы выше, а переходное время – ниже, чем для остальных исследованных образцов. Такое поведение может быть объяснено тем, что тонкая (оцененная как несколько микрон) пленка нанесенного раствора МФ-4СК может лишь частично покрывать поверхность AMX-Sb: области, в которых присутствует слой МФ-4СК, перемежаются

областями, на которых этот слой отсутствует либо слишком тонок. В таком случае поверхность становится электрически гетерогенной. Как было показано экспериментально Володиной [65] и теоретически Мареевым [181], по сравнению с гомогенными на хронопотенциограммах гетерогенных мембран скачок потенциала нарастает быстрее, а переходное время снижается по причине эффекта воронки [66] (сгущения линий тока у хорошо проводящей поверхности мембраны и их искривления).

Таблица 15 – Электрохимические (измеренные при $i = 4.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($i/i_{lim}^{theor} = 1.54$)) и поверхностные свойства исследованных мембран

Образец	I AMX-Sb	II AMX-Sb _{used}	III AMX-Sb _{mod1}	IV AMX-Sb _{mod2}
Угол смачивания, градусы	63	74	117	85
Потенциал течения, мВ/атм	15.1	4.1	-0.4	-0.8
Дзета-потенциал, мВ, уравнение (26)	27.5	7.4	-0.7	-1.5
Заряд поверхности, мкКл/см ² , уравнение (26) и (5)	0.95	0.24	-0.02	-0.05
Дзета-потенциал, мВ, уравнение (31)	247.5	66.7	-6.1	-13.9
Заряд поверхности, мкКл/см ² , уравнения (31) и (5)	111.6	2.9	0.2	0.46
Экспериментальное переходное время*, τ_{exp} , с	18.1	18.5	15.4	15.5
Стационарный скачок потенциала, мВ	640	1390	960	1180
Время первого максимума $\Delta\phi'$, t_m , с	6.4	7.2	6.0	5.5
Значение $\Delta\phi'$ в момент первого максимума, мВ	43	39	64	36
Значение снижения $\Delta\phi'$ в ходе первой осцилляции, $\Delta\phi_{osc}$, мВ	14	3	-	1

* переходное время, рассчитанное по уравнению Санда, равно 14.8 с.

После начального монотонного роста $\Delta\phi'$ возникает его задержка, приводящая даже для трех из четырех исследованных мембран к снижению скачка потенциала. Следует отметить, что глубина первого снижения скачка потенциала ($\Delta\phi_{osc}$) снижается со снижением абсолютного значения дзета-потенциала (таблица 15): $AMX-Sb > AMX-Sb_{used} > AMX-Sb_{mod2} > AMX-Sb_{mod1}$. Это позволяет предположить, что главной причиной снижения скачка потенциала является классический электроосмос и что главным фактором, влияющим на развитие ЭК, является абсолютное значение заряда поверхности.

Когда пройдено переходное время, скорость роста потенциала снижается для всех систем, и во всех случаях система приближается к стационарному состоянию. Стационарное значение $\Delta\phi'$ возрастает в следующем порядке: $AMX-Sb < AMX-Sb_{mod1} < AMX-Sb_{mod2} < AMX-Sb_{used}$. Во всех случаях наилучшей является мембрана $AMX-Sb$. Тем не менее, мембрана $AMX-Sb_{used}$, являющаяся второй после $AMX-Sb$ по глубине снижения потенциала в начальном участке хронопотенциограмм, обладает наибольшим стационарным скачком потенциала. Мембрана $AMX-Sb_{mod1}$, наиболее гидрофобная и обладающая наивысшим скачком потенциала в начальном участке хронопотенциограммы, показывает второй после $AMX-Sb$ результат по стационарному скачку потенциала хронопотенциограмм. Это указывает на то, что главным фактором, определяющим интенсивность развития электроконвекции в стационарных условиях, является гидрофобность поверхности, как и было показано ранее [46,62].

4.2.2 Вольтамперограммы

К тем же выводам можно прийти, анализируя ВАХ (рис. 35).

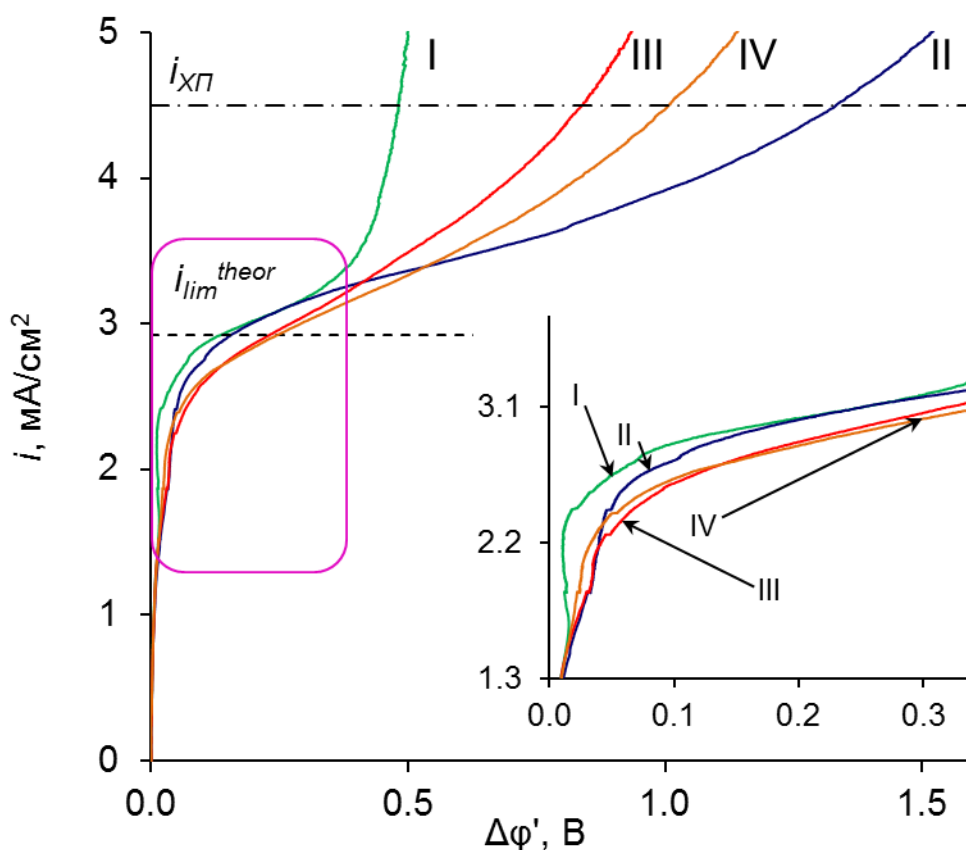


Рисунок 35 – ВАХ (сплошные линии) образцов AMX-Sb (I), AMX-Sb_{used} (II), AMX-Sb_{mod1} (III) и AMX-Sb_{mod2} (IV). Штриховой линией показана предельная плотность тока, рассчитанная по уравнению Левека (Левек). Штрихпунктирной линией обозначена плотность тока, при которой получены хронопотенциограммы, приведенные на рис. 33

При малых токах $i \ll i_{lim}^{theor}$, ВАХ всех мембран монотонны, и различие между ними незначительно. Такое поведение согласуется с известными теоретическими рассуждениями. При приближении к предельной плотности тока, когда $\Delta\phi'$ находится в диапазоне 30-60 мВ, наблюдаются отклонения от линейности. Значение плотности тока, отвечающей заданному скачку потенциала в этом диапазоне (30-60 мВ), возрастает в том же ряду, в котором увеличиваются величина осцилляции на хронопотенциограммах и заряд поверхности мембран (таблица 15) - AMX-Sb_{mod1} < AMX-Sb_{mod2} < AMX-Sb_{used30} < AMX-Sb.

При относительно высоких плотностях сверхпредельного тока ($i > 3.5$ мА/см², $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} > 1.20$) квазистационарные значения скачка потенциала на ВАХ увеличиваются в том же ряду, что и стационарные скачки потенциала в хронопотенциометрических измерениях: $\text{AMX-Sb} < \text{AMX-Sb}_{\text{mod1}} < \text{AMX-Sb}_{\text{mod2}} < \text{AMX-Sb}_{\text{used30}}$.

4.2.3 Факторы, определяющие развитие равновесной и неравновесной электроконвекции

Время, при котором возникает первая осцилляция хронопотенциограммы, намного меньше, чем переходное время. Отклонения ВАХ от монотонного хода также появляются до того, как достигнута предельная плотность тока. Соответствующие скачки потенциала, при которых проявляются данные аномалии (около 0.03-0.06 В), слишком малы по сравнению с оцененными (на основании данных, приведенных в работе Уртенова и соавторов [47]) скачками потенциала начала развития неравновесной ЭК (электроосмоса второго рода). Следовательно, можно заключить, что единственно возможным механизмом осцилляций потенциала на хронопотенциограммах и «аномального» курса ВАХ является равновесная ЭК. Этот вывод поддерживается последовательностью, в которой возрастает величина осцилляций исследованных мембран: это ряд возрастания абсолютного значения заряда поверхности/дзета-потенциала.

Таблица 16 – Ранжирование мембран серии AMX-Sb по интенсивности развития ЭК, величине угла смачивания и абсолютному значению заряда поверхности

Образец	AMX-Sb	AMX-Sb _{used30}	AMX-Sb _{mod1}	AMX-Sb _{mod2}
Ранг по интенсивности развития равновесной ЭК	I	II	IV	III
Ранг по абсолютному значению заряда поверхности	I	II	IV	III
Ранг по интенсивности развития неравновесной ЭК	I	IV	II	III
Ранг по относительной гидрофобности поверхности	IV	III	I	II

Изменение в порядке ВАХ и хронопотенциограмм, происходящее после того, как достигнуто переходное время, вызвано сменой механизма ЭК, которая происходит в диапазоне токов $0.9 \leq i/i_{lim}^{theor} \leq 1.2$. В диапазоне плотностей тока 1-1.2 i_{lim} ВАХ являются гладкими, что соответствует стабильной ЭК, протекающей по механизму ЭО I или II рода (режим Духина и Мищук). При $i > 1.2 i_{lim}$ могут появляться осцилляции, свидетельствующие о переходе к неустойчивому режиму Рубинштейна и Зальцмана. Как было ранее указано, развитие неравновесной ЭК главным образом определяется расширенной ОПЗ, размер которой на несколько порядков превышает толщину равновесного ДЭС и заряд которой в первом приближении не зависит от σ . Следовательно, значение заряда σ играет в данном случае вторичную роль. Более важной становится степень гидрофильности/гидрофобности поверхности, поскольку сдвиг в сторону увеличения гидрофобности облегчает проскальзывание

конвективных вихрей. Это является причиной изменения порядка, в котором следуют образцы, ранжированные по степени развития ЭК, при переходе от низких токов к высоким.

Выводы

1. Показано, что для исключения высыхания набухшей в растворе мембраны в течение времени измерения угла смачивания, ее достаточно поместить на пористую подложку, пропитанную тестовой жидкостью. Найдено, что угол смачивания воздушно-сухих образцов мембран Nafion снижается на 15-40 градусов в ходе первых секунд после нанесения тестовой капли воды вследствие локального набухания образца. Стационарное значение угла смачивания сухой мембраны меньше, чем набухшей, что обусловлено наличием сил диполь-дипольного притяжения, действующих на пограничные молекулы в капле воды со стороны ионогенных групп сухих пор. Угол смачивания набухших мембран не изменяется во времени.
2. Установлено, что дзета-потенциал и заряд поверхности ионообменных мембран может быть найден из величины измеряемого потенциала течения с использованием модифицированного уравнения Смолуховского, в котором учтена проводимость объема мембраны и ее шероховатость.
3. Обнаружено, что в ходе проработки мембраны Neosepta AMX-Sb в интенсивных токовых режимах снижается заряд ее поверхности и возрастает угол смачивания. Показано, что это явление обусловлено трансформацией четвертичных аминогрупп в слабоосновные вторичные и третичные группы, которые частично депротонированы при нейтральных pH внешнего раствора. Проработка под током также вызывает рост угла смачивания мембраны Neosepta CMX, но не влияет на свойства химически стойкой мембраны Nafion 117.
4. Показано, что заряд поверхности анионообменной мембраны можно существенно снизить или даже изменить на противоположный по знаку, если нанести на поверхность мембраны тонкий катионообменный слой (толщиной порядка микрона), несущий отрицательно заряженные фиксированные ионы.

5. Установлено, что угол смачивания может служить мерой для определения доли проводящих и непроводящих участков поверхности. Эти доли можно приближенно оценить с помощью уравнения Кассье, если принять, что угол смачивания проводящих участков равен нулю, а непроводящих – величине, отвечающей материалу полимерной матрицы мембраны.
6. Равновесная ЭК, протекающая по механизму электроосмоса первого рода, вызывает осцилляции потенциала на хронопотенциограммах исследованных ИОМ при временах, меньших, чем переходное время, и низких (30 – 60 мВ) скачках потенциала. Этот вид ЭК является также причиной снижения сопротивления системы с ростом тока при плотностях тока $i < i_{lim}$, а также отклонения вольтамперограмм от линейности. Неравновесная электроконвекция, протекающая по механизму электроосмоса второго рода, является причиной роста массопереноса и возникновения осцилляций потенциала в квазистационарном режиме при $i > i_{lim}$.
7. Значение заряда поверхности играет определяющую роль в развитии равновесной электроконвекции по механизму электроосмоса первого рода в области значений скачков потенциала 30 – 60 мВ. При высоких скачках потенциала (>1 В) возникает неравновесная неустойчивая электроконвекция, в этом случае основное значение имеет относительная гидрофобность поверхности мембраны.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Chapman, D.L. A contribution to the theory of electrocapillarity / D.L. Chapman // *Philos. Mag. Ser. 6.* – 1913. – V. 25. P. 475–481.
2. Grahame, D.C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity / D.C. Grahame // *Chem. Rev.* – 1947 – V. 41, No. 3. – P. 441–501.
3. Butt, H.-J. Physics and chemistry of interfaces / H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl. – Berlin: Wiley-VCH. – 2006. – 373 p.
4. Lyklema, J. Molecular interpretation of electrokinetic potentials / J. Lyklema // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2010. – V. 15. P. 125–130.
5. Zembala, M. Electrokinetics of heterogeneous interfaces / M. Zembala // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 112. P. 59–92.
6. Maduar, S.R. Electrohydrodynamics near hydrophobic surfaces / S.R. Maduar, A.V. Belyaev, V. Lobaskin, O.I. Vinogradova // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – V. 114. P. 1–5.
7. Bohinc, K. Thickness of electrical double layer. Effect of ion size / K. Bohinc, V. Kralj-Iglič, A. Iglič // *Electrochim. Acta.* – 2001. – V. 46. P. 3033–3040.
8. Delgado, A.V. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena / A.V. Delgado, F. González-Caballero, R.J. Hunter, L.K. Koopal, J. Lyklema // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. – V. 309. – P. 194–224.
9. Mishchuk, N.A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena / N.A. Mishchuk // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2010. – V. 160. P. 16–39.
10. Israelachvili, J.N. Intermolecular and surface forces / J.N. Israelachvili. – N.-Y.: Academic Press. – 2011. – 674 p.
11. Derjaguin B. On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobic sols / B. Derjaguin // *Prog. Surf. Sci.* – 1993. – V. 43. – P. 15–27.
12. Wang, Z. Tailoring surface charge and wetting property for robust oil-fouling

- mitigation in membrane distillation // Z. Wang, J. Jin, D. Hou, S. Lin, J. Memb. Sci. – 2016. – V. 516. P. 113–122.
13. Mishchuk, N.A. Space-Charge of a Conducting Particle in the over-Limit Current Regime // N.A. Mishchuk, S.S. Dukhin // Colloid J. USSR. – 1990. – V. 52. P. 427–431.
 14. Dukhin, S.S. Intensification of electrodialysis based on electroosmosis of the second kind / S.S. Dukhin, N.A. Mishchuk // J. Memb. Sci. – 1993. – V. 79 P. 199–210.
 15. Dukhin, S.S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications / S.S. Dukhin // Adv. Colloid Interface Sci. – 1991. – V. 35 – P. 173–196.
 16. Dukhin, S.S. Electroosmosis of the second kind and unrestricted current increase in the mixed monolayer of an ion-exchanger / S.S. Dukhin, N.A. Mishchuk, P. V. Takhistov // Colloid J. USSR. – 1989. – V. 51. – P. 540–542.
 17. Mishchuk, N.A. Electroosmosis of the second kind / N.A. Mishchuk, P.V. Takhistov // Colloids Surfaces A. – 1995. – V. 95. P. 119–131.
 18. Dukhin, S.S. Non-equilibrium electric surface phenomena / S.S. Dukhin // Adv. Colloid Interface Sci. – 1993. – V. 44. P. 1–134.
 19. Greenlee, L.F. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges / L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin // Water Res. – 2009. – V. 43. – P. 2317–2348.
 20. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // Desalination. – 2010. – V. 264. – P. 268–288.
 21. Tanaka, Y. Ion exchange membranes: fundamentals and applications / Y. Tanaka. – Osaka: Elsevier Science. – 2015. – 522 p.
 22. Larchet, C. A simplified procedure for ion-exchange membrane characterization / C. Larchet, L. Dammak, B. Auclair, S.B. Parshikov, V. V. Nikonenko // New J. Chem. – 2004. – V. 28. – P. 1260–1267.
 23. Nikonenko, V.V. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and

- perspectives / V.V. Nikonenko, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov, N.D. Pismenskaya, J. Han, P. Sizat, G. Pourcelly // *Desalination*. – 2014. – V. 342. – P. 85–106.
24. Helfferich, F.G. Ion exchange / F.G. Helfferich. N.-Y.: Dover Publications, 1995. – 624 p.
 25. Hwang, S.-T. Membranes in Separations / S.-T. Hwang, K. Kammermeyer, N.-Y.: Wiley. – 1975. – 65 p.
 26. Urtenov M.A.K., Decoupling of the Nernst-Planck and Poisson equations. Application to a membrane system at overlimiting currents / M.A.K. Urtenov, E.V. Kirillova, N.M. Seidova, V.V. Nikonenko // *J. Phys. Chem. B*. – 2007. – V. 111. – P. 14208–14222.
 27. Zabolotsky, V.I. Coupled transport phenomena in overlimiting current electro dialysis / V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.V. Laktionov, M.K. Urtenov, H. Strathmann, M. Wessling, G.H. Koops // *Sep. Purif. Technol.* – 1998. – V. 14. – P. 255–267.
 28. Długołęcki, P. Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations / P. Długołęcki, B. Anet, S.J. Metz, K. Nijmeijer, M. Wessling // *J. Memb. Sci.* – 2010. – V. 346. – P. 163–171.
 29. Заболоцкий, В.И. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран / В.И. Заболоцкий, С.А. Лоза, М.В. Шарафан // *Электрохимия*. – 2005. – Т. 41. С. 1185–1192.
 30. Kedem, O. Ion conducting spacer for improved ED / O. Kedem, Y. Maoz // *Desalination*. – 1976. – V. 19. – P. 465–470.
 31. Заболоцкий, В.И. Интенсификация массопереноса и эффект экранирования поверхностей массообмена инертными сетчатыми сепараторами в тонких щелевых каналах / В.И. Заболоцкий, Н.Д. Письменская, В.Ф. Письменский // *Электрохимия*. – 1990. Т. 26. – С. 278–287.
 32. Balster, J. Membrane with integrated spacer / J. Balster, D.F. Stamatialis, M. Wessling // *J. Memb. Sci.* – 2010. – V. 360. P. 185–189.

33. Заболоцкий, В.И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами / В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, Н.П. Гнусин // Успехи Химии. – 1988. – Т. 57. – С. 1403–1414.
34. Nikonenko, V.V. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis / V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.I. Belova, P. Sizat, P. Huguet, G. Pourcelly, C. Larchet // Adv. Colloid Interface Sci. – 2010. – V. 160. – P. 101–123.
35. Forgacs, C. Polarization at ion-exchange membranes in electrodialysis / C. Forgacs, N. Ishibashi, J. Leibovitz, J. Sinkovic, K.S. Spiegler // Desalination. – 1972. – V. 10. P. 181–214.
36. Умнов, В.В. Вольтамперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны / В.В. Умнов, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий // Электрохимия. – 1999. – Т. 35. – С. 871–878.
37. Харкац, Ю.И. О механизме возникновения запредельных токов / Ю.И. Харкац. - Электрохимия. – 1985. – Т. 21. 974.
38. Rubinstein, I. Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane / I. Rubinstein, E. Staude, O. Kedem // Desalination. – 1988. – V. 69. P. 101–114.
39. Pismenskaya, N.D. Lower rate of H⁺(OH⁻) ions generation at an anion-exchange membrane in electrodialysis / N.D. Pismenskaya, E.I. Belova, V. V Nikonenko, V.I. Zabolotsky, G.Y. Lopatkoya, Y.N. Karzhavin, C. Larchet. // Desalin. Water Treat. – 2010. – V. 21. – P. 109–114.
40. Mikhaylin, S. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control / S. Mikhaylin, L. Bazinet // Adv. Colloid Interface Sci. – 2016. – V. 229. – P. 34–56.
41. Park, J.-S. Fouling mitigation of anion exchange membrane by zeta potential control / H.-J. Lee, S.-J. Choi, K.E. Geckeler, J. Cho, S.-H. Moon // J. Colloid Interface Sci. 259 (2003) 293–300.
42. Kim, S.J. Concentration polarization and nonlinear electrokinetic flow near a nanofluidic channel / S.J. Kim, Y.-C. Wang, J.H. Lee, H. Jang, J. Han// Phys.

- Rev. Lett. – 2007. – V. 99. – P. 44501.
43. de Jong, J. Membranes and microfluidics: a review / J. de Long, R.G.H. Lammertink, M. Wessling // *Lab Chip*. – 2006. – V. 6. – P. 1125–1139.
 44. Rosso, M. Electrodeposition from a binary electrolyte: new developments and applications / M. Rosso. // *Electrochim. Acta*. – 2007. V. 53. – P. 250–256.
 45. Zaltzman, B. Electro-osmotic slip and electroconvective instability / B. Zaltzman, I. Rubinstein // *J. Fluid Mech*. – 2007. – V. 579. – P. 173–226.
 46. Belashova, E.D. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes / E.D. Belashova, N.A. Melnik, N.D. Pismenskaya, K.A. Shevtsova, A. V. Nebavsky, K.A. Lebedev, V.V. Nikonenko. // *Electrochim. Acta*. – 2012. – V. 59. – P. 412–423.
 47. Urtenov, M.K. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells / M.K. Urtenov, A.M. Uzdenova, A. V. Kovalenko, V. V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, V.I. Vasil'eva, P. Sistat, G. Pourcelly. // *J. Memb. Sci*. – 2013. – V. 447. – P. 190–202.
 48. Rubinstein, I. Equilibrium electroconvective instability / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Phys. Rev. Lett*. – 2015 – V. 114. – P. 1–5.
 49. Zholkovskij, E.K. Electrokinetic instability of solution in a plane-parallel electrochemical cell / E.K. Zholkovskij, M.A. Vorotyntsev, E. Staude // *J. Colloid Interface Sci*. – 1996. – V. 181. – P. 28–33.
 50. Rubinstein, I. Voltage against current curves of cation exchange membranes / I. Rubinstein, L. Shtilman // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*. – 1979. – V. 75. – P. 231.
 51. Chang, H.C. Competition between Dukhin's and Rubinstein's electrokinetic modes / H.C. Chang, E.A. Demekhin, V.S. Shelistov // *Phys. Rev. E*. 2012. – V. 86. – P. 046319.
 52. Rubinstein, I. Electro-osmotically induced convection at a permselective

- membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Phys. Rev. E.* – 2000. – V. 62. – P. 2238–2251.
53. Korzhova, E. Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behavior of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents / E. Korzhova, N. Pismenskaya, D. Lopatin, O. Baranov, L. Dammak, V. Nikonenko // *J. Memb. Sci.* – 2016. – V. 500. – P. 161–170.
54. Andersen, M.B. Current-induced membrane discharge / M.B. Andersen, M. Van Soestbergen, A. Mani, H. Bruus, P.M. Biesheuvel, M.Z. Bazant // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109. – P. 108301.
55. Afonso, M.D. Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions / M.D. Afonso, G. Hagemeyer, R. Gimbel // *Sep. Purif. Technol.* – 2001. – V. 22–23. – P. 529–541.
56. Salehi, F. Current and future applications for nanofiltration technology in the food processing / F. Salehi // *Food Bioprod. Process.* – 2014. – V. 92, No. 2. – P. 161-177.
57. Xiao, K. Combined effect of membrane and foulant hydrophobicity and surface charge on adsorptive fouling during microfiltration / K. Xiao, X. Wang, X. Huang, T.D. Waite, X. Wen // *J. Memb. Sci.* – 2011. – V. 373. – P. 140–151.
58. Reynard, J.M. Determination of the streaming potential in ion-exchange membranes / J.M. Reynard, C. Larchet, G. Bulvestre, B. Auclair // *J. Memb. Sci.* – 1992. – V. 67. – P. 57–66.
59. Kim, K. Evaluation of electroosmosis and streaming potential for measurement of electric charges of polymeric membranes / K. Kim // *J. Memb. Sci.* – 1996. – V. 116. – P. 149–159.
60. Pismenskaya, N.D. Lower rate of $H^+(OH^-)$ ions generation at an anion-exchange membrane in electro dialysis / N.D. Pismenskaya, E.I. Belova, V. V. Nikonenko, V.I. Zabolotsky, G.Y. Lopatkova, Y.N. Karzhayin, C. Larchet // *Desalin. Water Treat.* – 2010. – V. 21. – P. 109–114.

61. Pham, V.S. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of a permselective membrane / V.S. Pham, Z. Li, K.M. Lim, J.K. White, J. Han // *Phys. Rev. E.* – 2012. – V. 86 – P. 1–11.
62. Pismenskaya, N.D. Evolution with time of hydrophobicity and microrelief of a cation-exchange membrane surface and its impact on overlimiting mass transfer / N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, N.A. Melnik, K.A. Shevtsova, E.I. Belova, G. Pourcelly, D. Cot, L. Dammak, C. Larchet // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. – P. 2145–2161.
63. Fimbres-Weihs, G.A. Review of 3D CFD modeling of flow and mass transfer in narrow spacer-filled channels in membrane modules / G.A. Fimbres-Weihs, D.E. Wiley // *Chem. Eng. Process.* – 2010. – V. 49. – P. 759–781.
64. Lee, H.-J. Influence of the heterogeneous structure on the electrochemical properties of anion exchange membranes / H.-J. Lee, M.-K. Hong, S.-D. Han, S.-H. Moon // *J. Memb. Sci.* – 2008. – V. 320. – P. 549–555.
65. E. Volodina, , Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces / E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 285. – P. 247–258.
66. Rubinstein, I. Ion-exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electro dialysis membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman, T. Pundik // *Phys. Rev. E.* – 2002. – V. 65. – P. 041507.
67. Choi, J.-H., Effects of Electrolytes on the Transport Phenomena in a Cation-Exchange Membrane / J.-H. Choi, H.-J. Lee, S.-H. Moon // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – V. 238. – P. 188–195.
68. Gil, V.V. Effect of counterion hydration number on the development of electroconvection at the surface of heterogeneous cation-exchange membrane modified with a MF-4SK film / V.V. Gil, M.A. Andreeva, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, C. Larchet, L. Dammak // *Pet. Chem.* – 2016. – V. 56, No. 5. – P. 440-449.

69. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Под ред. A.D. McNaught и A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). URL: <http://goldbook.iupac.org>. Доступ проверен 07.12.2016.
70. Silverstein T.P. The real reason why oil and water don't mix / T.P. Silverstein // J. Chem. Educ. – 1998. – V. 75. – P. 116–118.
71. Huque E.M., The hydrophobic effect / E.M. Huque // J. Chem. Educ. – 1989. – V. 66. – P. 581–585.
72. Pratt, L.R. Statistical analyses of hydrophobic interactions: a mini-review, / L.R. Pratt, M.I. Chaudhari, S.B. Rempe // J. Phys. Chem. B. – 2016 – V. 120, No. 27. – P. 6455-6460.
73. Mishchuk, N.A. The model of hydrophobic attraction in the framework of classical DLVO forces / N.A. Mishchuk // Adv. Colloid Interface Sci. – 2011. – V. 168. – P. 149–166.
74. Kauzmann, W. Some factors in the interpretation of protein denaturation. / W. Kauzmann // Adv. Protein Chem. – 1959. – V. 14. – P. 1–63.
75. Breiten, B. Water networks contribute to enthalpy/entropy compensation in protein-ligand binding. / B. Breiten, M.R. Lockett, W. Sherman, S. Fujita, M. Al-Sayah, H. Lange, C.M. Bowers, A. Heroux, G. Krilov, G.M. Whitesides // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135. – P. 15579–15584.
76. Eisenberg, D. Three-Dimensional Structure of Membrane and Surface Proteins / D. Eisenberg // Annu. Rev. Biochem. – 1984. – V. 53. – P. 595–623.
77. Ninham, B.W. Hydrophobicity, specific ion adsorption and reactivity / B.W. Ninham, K. Kurihara, O.I. Vinogradova // Colloids Surfaces A. – 1997. – V. 123–124. – P. 7–12.
78. Mahn, A. Methods of calculating protein hydrophobicity and their application in developing correlations to predict hydrophobic interaction chromatography retention / A. Mahn, M.E. Lienqueo, J.C. Salgado // J. Chromatogr. A. – 2009. – V. 1216. – P. 1838–1844.

79. Vafaei, S. Surface microstructuring to modify wettability for 3D printing of nano-filled inks / S. Vafaei, C. Tuck, I. Ashcroft, R. Wildman, Chem. Eng. Res. Des. – 2016. – V. 109. – P. 414–420.
80. Deegan, R.D. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops / O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten // Nature. – 1997. – V. 389. P. 827–829.
81. Yuan, Z. Preparation and characterization of self-cleaning stable superhydrophobic linear low-density polyethylene / Z. Yuan, H. Chen, J. Zhang, D. Zhao, Y. Liu, X. Zhou, S. Li, P. Shi, J. Tang, X. Chen // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2008. – V. 9, No.4. – P. 1-5.
82. Prządka, D. POSS-modified UV-curable coatings with improved scratch hardness and hydrophobicity / D. Prządka, A. Marcinkowska, E. Andrzejewska // Prog. Org. Coatings. – 2016. – V. 100. – P. 165-172.
83. Momen, G. Ice repellency behaviour of superhydrophobic surfaces: Effects of atmospheric icing conditions and surface roughness / G. Momen, R. Jafari, M. Farzaneh // Appl. Surf. Sci. – 2015. – V. 349. – P. 211–218.
84. Boinovich L.B. Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers / L.B. Boinovich, S.V. Gnedenkov, D.A. Alpysbaeva, V.S. Egorkin, A.M. Emelyanenko, S.L. Sinebryukhov, A.K. Zaretskaya // Corros. Sci. – 2012. – V. 55. – P. 238–245.
85. Chau, T.T. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice / T.T. Chau, W.J. Bruckard, P.T.L. Koh, A. V. Nguyen // Adv. Colloid Interface Sci. – 2009. – V. 150. – P. 106–115.
86. Sedlbauer, J. Application of Group Additivity Approach to Polar and Polyfunctional Aqueous Solutes / J. Sedlbauer, P. Jakubu // Ind. Eng. Chem. Res. – 2008. – V. 47. – P. 5048–5062.
87. Griffin, W.C. Classification of Surface-Active Agents by “HLB” / W.C. Griffin // J. Soc. Cosmet. Chem. – 1949. – V. 1. – P. 311–326.
88. Griffin, W.C. Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants / W.C.

- Griffin // *J. Soc. Cosmet. Chem.* – 1954. – V. 5. – P. 249–56.
89. J.T. Davies, A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent, in: 2nd Int. Congr. Surf. Act., Butterworths, London, 1957: pp. 426–438.
90. Aboderin, A.A. An empirical hydrophobicity scale for α -amino-acids and some of its applications / A.A. Aboderin // *Int. J. Biochem.* – 1971. – V. 2. – P. 537–544.
91. Charton, M. The structural dependence of amino acid hydrophobicity parameters. / M. Charton, B.I. Charton // *J. Theor. Biol.* – 1982. – V. 99. – P. 629–644.
92. Hutteau, F. Physicochemical properties of sweeteners in artificial saliva and determination of a hydrophobicity scale for some sweeteners / F. Hutteau, M. Mathlouthi // *Food Chem.* – 1998. – V. 63. – P. 199–206.
93. W. Zisman, Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. Chapter 1 in: Contact angle, wettability, and adhesion, ed. by F.M. Fowkes, N.-Y.: American Chemical Society. – 1964. pp. 1-51.
94. Law, K.Y. Surface wetting: Characterization, contact angle, and fundamentals / K.Y. Law, H. Zhao // Basel: Springer. – 2015. 162 p.
95. Eral, H.B. Contact angle hysteresis: A review of fundamentals and applications / H.B. Eral, D.J.C.M. 'T Mannelje, J.M. Oh // *Colloid Polym. Sci.* – 2013. – V. 291. – P. 247–260.
96. D.L. Williams, T.M. O'Bryon, Chapter 5 – Cleanliness Verification on Large Surfaces: Instilling Confidence in Contact Angle Techniques, in: *Dev. Surf. Contam. Clean.*, 2013: pp. 163–181.
97. Morra, M. Knowledge about polymer surfaces from contact angle measurements / M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1990. – V. 32. – P. 79–116.
98. Della Volpe, C. The determination of a “stable-equilibrium” contact angle on heterogeneous and rough surfaces / C. Della Volpe, D. Maniglio, M. Morra, S. Siboni // *Colloids Surfaces A.* – 2002. – V. 206, No. 1-3. - P. 47–67.

99. Cwikel, D. Comparing contact angle measurements and surface tension assessments of solid surfaces / D. Cwikel, Q. Zhao, C. Liu, X. Su, A. Marmur // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – P. 15289–15294.
100. Churaev, N.V. Surface forces in wetting films / N.V. Churaev // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2003. – V. 103. – P. 197–218.
101. Churaev, N.V. Prediction of contact angles on the basis of the Frumkin-Derjaguin approach / N.V. Churaev, V.D. Sobolev // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1995. – V. 61. – P. 1–16.
102. Churaev, N.V. On the forces of hydrophobic attraction in wetting films of aqueous solutions / N.V. Churaev // *Colloids Surfaces A*. – 1993. – V. 79. – P. 25–31.
103. Van Oss, C.J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems / C.J. Van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good // *Chem. Rev.* – 1988. – V. 88. – P. 927–941.
104. Erbil, H.Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review / H.Y. Erbil // *Surf. Sci. Rep.* – 2014. – V. 69. – P. 325–365.
105. Mishchuk, N. Electric double layer and electrostatic interaction of hydrophobic particles / N. Mishchuk // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 320. – P. 599–607.
106. Wenzel, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water / R.N. Wenzel // *J. Ind. Eng. Chem.* – 1936. – V. 28. – P.988–994.
107. Liu, Q. Self-healing surface hydrophobicity by consecutive release of hydrophobic molecules from mesoporous silica / Q. Liu, X. Wang, B. Yu, F. Zhou, Q. Xue // *Langmuir*. – 2012. – V. 28, No. 13. – P. 5845-5849.
108. Barkhudarov, P.M. Corrosion inhibition using superhydrophobic films / P.M. Barkhudarov, P.B. Shah, E.B. Watkins, D.A. Doshi, C.J. Brinker, J. Majewski // *Corros. Sci.* – 2008. – V. 50. – P. 897–902.
109. Mohamed, A.M.A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review / A.M.A. Mohamed, A.M. Abdullah, N.A. Younan // *Arab. J. Chem.*

- 2015. – V. 8. – P. 749–765.
110. Mulyati, S. Improvement of the antifouling potential of an anion exchange membrane by surface modification with a polyelectrolyte for an electrodialysis process / S. Mulyati, R. Takagi, A. Fujii, Y. Ohmukai, T. Maruyama, H. Matsuyama // *J. Memb. Sci.* – 2012. – V. 417–418. – P. 137–143.
 111. Suwal, S. Characterization of protein, peptide and amino acid fouling on ion-exchange and filtration membranes: Review of current and recently developed methods / S. Suwal, A. Doyen, L. Bazinet // *J. Memb. Sci.* – 2015. – V. 496. – P. 267–283.
 112. Brant, J.A. Colloidal adhesion to hydrophilic membrane surfaces / J.A. Brant, A.E. Childress // *J. Memb. Sci.* – 2004. – V. 241. – P. 235–248.
 113. Majumder, M. Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes / M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, B.J. Hinds // *Nature.* – 2005. – V. 438. – P. 44.
 114. Extrand, C.W. Indirect methods to measure wetting and contact angles on spherical convex and concave surfaces / C.W. Extrand, S.I. Moon // *Langmuir.* – 2012. – V. 28. – P. 7775–7779.
 115. Ruiz-Cabello, F.J.M. A new method for evaluating the most stable contact angle using tilting plate experiments / F.J.M. Ruiz-Cabello, M. A. Rodríguez-Valverde, M. Cabrerizo-Vílchez // *Soft Matter.* – 2011. – V. 7. – P. 10457.
 116. Longman, G.W. Two microscopical methods of determining the contact angles of small drops // G.W. Longman, R.P. Palmer // *J. Colloid Interface Sci.* – 1967. – V. 8. – P. 185–188.
 117. Dahlgren, C. Comparison of contact angles calculated from the diameter of sessile drops and submerged air bubbles in contact with a solid surface / C. Dahlgren, H. Elwing, K.E. Magnusson // *Colloids and Surfaces.* – 1986. – V. 17. – P. 295–303.
 118. Kwok, D.Y. Measurements of static and low rate dynamic contact angles by

- means of an automated capillary rise technique / D.Y. Kwok, C.J. Budziak, A.W. Neumann // *J. Colloid Interface Sci.* – 1995. – V. 173. – P. 143–150.
119. Depalo, A. Wetting dynamics and contact angles of powders studied through capillary rise experiments / A. Depalo, A.C. Santomaso // *Colloids Surfaces A.* – 2013. – V. 436. – P. 371–379.
120. Fort, T. Jr. A simple method for measuring solid-liquid contact angles / T. Fort Jr., H.T. Patterson // *J. Colloid Sci.* – 1963. – V. 18. – P. 217–222.
121. Ríó, O. Axisymmetric drop shape analysis: Computational methods for the measurement of interfacial properties from the shape and dimensions of pendant and sessile drops / O. Ríó, A. Neumann // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – V. 196. – P. 136–147.
122. Skinner, F.K. Contact angle measurements from the contact diameter of sessile drops by means of a modified axisymmetric drop shape analysis / F.K. Skinner, Y. Rotenberg, A.W. Neumann // *J. Colloid Interface Sci.* – 1989. – V. 130. – P. 25–34.
123. Ramé, E. The interpretation of dynamic contact angles measured by the Wilhelmy plate method / E. Ramé // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – V. 185. – P. 245–251.
124. Wu, N. Dynamic surface tension measurement with a dynamic Wilhelmy plate technique / N. Wu, J. Dai, F. Micale // *J. Colloid Interface Sci.* – 1999. – V. 215. – P. 258–269.
125. Fox, H. The spreading of liquids on low energy surfaces. I. polytetrafluoroethylene / H. Fox, W. Zisman // *J. Colloid Sci.* – 1950. – V. 5. – P. 514–531.
126. Alghunaim, A. Techniques for determining contact angle and wettability of powders / A. Alghunaim, S. Kirdponpattara, B.M.Z. Newby // *Powder Technol.* – 2016. – V. 287. – P. 201–215.
127. Goswami, S. Wetting and absorption of water drops on Nafion films / S. Goswami, S. Klaus, J. Benziger // *Langmuir.* – 2008. – V. 24. – P. 8627–8633.

128. Cazabat, A.-M. Evaporation of macroscopic sessile droplets / A.-M. Cazabat, G. Guéna // *Soft Matter*. – 2010. – V. 6. – P. 2591.
129. Starov, V.M. Spreading of liquid drops over porous substrates / V.M. Starov, S.A. Zhdanov, S.R. Kosvintsev, V.D. Sobolev, M.G. Velarde // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2003. – V. 104. – P. 123–158.
130. Bendure, R.L. Dynamic surface tension determination with the maximum bubble pressure method / R.L. Bendure // *J. Colloid Interface Sci.* – 1971. – V. 35. – P. 238–248.
131. Lee, L.H. Correlation between Lewis acid–base surface interaction components and linear solvation relationship solvatochromic α and β parameters / L.H. Lee // *Langmuir*. – 1996. – V. 12. – P. 5972–5972.
132. Bass, M. Surface structure of Nafion in vapor and liquid / M. Bass, A. Berman, A. Singh, O. Konovalov, V. Freger // *J. Phys. Chem. B*. – 2010. – V. 114. – P. 3784–3790.
133. Zawodzinski T.A. Jr. The contact angle between water and the surface of perfluorosulfonic acid membranes / T.A. Zawodzinski Jr., S. Gottesfeld, S. Stoichet, T.J. McCarthy // *J. Appl. Electrochem.* – 1993. – V. 23. – P. 86–88.
134. Critical Surface Tension, Surface Free Energy, Contact Angles with Water, and Hansen Solubility Parameters for Various Polymers, URL: https://www.accudynetest.com/polytable_01.html (доступ проверен 5 декабря 2016).
135. Nafion(tm) membranes and dispersions, URL: https://www.chemours.com/Nafion/en_US/products/nafion.html (доступ проверен 5 декабря 2016).
136. W. Grot, *Fluorinated ionomers*, Amsterdam: Elsevier, 2011. – 250 p.
137. Mauritz, K.A. State of understanding of Nafion / K.A. Mauritz, R.B. Moore // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 4535–4586. doi:10.1021/cr0207123.
138. А.В. Паршина, О.В. Бобрешова, Т.С. Титова, Влияние оксида циркония (IV) на чувствительность ПД - сенсоров на основе перфторированных мембран к анионам глицина, аланина и лейцина в щелочных растворах

- / А.В. Паршина, О.В. Бобрешова, Т.С. Титова, // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т.14.- С. 428–433.
139. Choi, S.D. Enzyme immobilization on microelectrode arrays of CNT/Nafion nanocomposites fabricated using hydrogel microstencils / S.D. Choi, J.H. Choi, Y.H. Kim, S.Y. Kim, P.K. Dwivedi, A. Sharma, S. Goel, G.M. Kim, // Microelectron. Eng. – 2015. – Т. 141. – С. 193–197.
140. A. Eisenberg, J.-S. Kim, Introduction to ionomers, N.-Y.:Wiley. – 1998. – 325 p.
141. Matos, B.R. Proton conductivity of perfluorosulfonate ionomers at high temperature and high relative humidity / B.R. Matos, C.A. Goulart, E.I. Santiago, R. Muccillo, F.C. Fonseca // Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 104. – P. 091904.
142. Nafion polymer dispersion product information, (n.d.). URL: https://www.chemours.com/Nafion/en_US/assets/downloads/nafion-polymer-dispersions-product-information.pdf (доступ проверен 5 декабря 2016).
143. Eisenberg, A. Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach / A. Eisenberg // Macromolecules. – 1970. – V. 3. – P. 147–154.
144. B. Dreyfus, Clustering and Hydration in Ionomers, in: Coulombic Interact. Macromol. Syst., ACS Symposium series. – 1986. – pp. 103–119.
145. Gierke, T.D. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies / T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. – 1981. – V. 19. – P. 1687–1704.
146. Hsu, W.Y. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes / W.Y. Hsu, T.D. Gierke // J. Memb. Sci. – 1983. – V. 13. – P. 307–326.
147. Catalano, J. Influence of temperature on the electrokinetic properties and power generation efficiency of Nafion® 117 membranes // J. Catalano, A. Bentien // J. Power Sources. – 2014. – V. 262. – P. 192–200.
148. Collette, F.M. Structure and transport properties of solution-cast Nafion®

- membranes subjected to hygrothermal aging / F.M. Collette, F. ThomINETte, H. Mendil-Jakani, G. Gebel // *J. Memb. Sci.* – 2013. – V. 435. – P. 242–252.
149. Kudo, K. Humidity and temperature dependences of oxygen transport resistance of Nafion thin film on platinum electrode / K. Kudo, R. Jinnouchi, Y. Morimoto // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 209. – P. 682–690.
150. Kreuer, K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells / K.D. Kreuer // *J. Memb. Sci.* – 2001. – V. 185. – P. 29–39.
151. Heitner-Wirguin, C. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: Structure, properties and applications / C. Heitner-Wirguin // *J. Memb. Sci.* – 1996. – V. 120. – P. 1–33.
152. Berezina, N.P. Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophilic and electrotransport properties / N.P. Berezina, S.V. Timofeev, N.A. Kononenko // *J. Memb. Sci.* – 2002. – V. 209. – P. 509–518.
153. Astom corporation ion exchange membranes, URL: <http://www.astom-corp.jp/en/product/10.html> (доступ проверен 5 декабря 2016)
154. Sarapulova, V. Unusual concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: Effect of ampholyte nature / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya, L. Dammak, V. Nikonenko // *J. Memb. Sci.* – 2015. – V. 479. – P. 28–38.
155. Mikhaylin, S. How physico-chemical and surface properties of cation-exchange membrane affect membrane scaling and electroconvective vortices: Influence on performance of electrodialysis with pulsed electric field / S. Mikhaylin, V. Nikonenko, N. Pismenskaya, G. Pourcelly, S. Choi, H.J. Kwon, J. Han, L. Bazinet // *Desalination.* – 2015. – V. 393. – P. 102-114.
156. Laín, L. Swelling properties of alkali-metal doped polymeric anion-exchange membranes in alcohol media for application in fuel cells / L. Laín, V.M. Barragán // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – V. 41, No. 32. – P. 14160-14170.

157. Mizutani, Y. Structure of ion exchange membranes / Y. Mizutani // *J. Memb. Sci.* – 1990. – V. 49. – P. 121–144.
158. Krol, J.J. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: Current-voltage curves and water dissociation / J.J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann // *J. Memb. Sci.* – 1999. – V. 162. – P. 145–154.
159. Güler, E. Monovalent ion-selective membranes for reverse electrodialysis / E. Güler, W. van Baak, M. Saakes, K. Nijmeijer // *J. Memb. Sci.* – 2014. – V. 455. – P. 254–270.
160. Choi, J.-H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties / J.-H. Choi, S.-H. Moon // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – V. 265. – P. 93–100.
161. Zabolotskii, V.I. Mass transfer mechanism and chemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under overlimiting current conditions / V.I. Zabolotskii, R.K. Chermit, M. V. Sharafan // *Russ. J. Electrochem.* – 2014. – V. 50. – P. 38–45.
162. Vasil'eva, V.I. Effect of the chemical nature of the ionogenic groups of ion-exchange membranes on the size of the electroconvective instability region in high-current modes / V.I. Vasil'eva, A. V. Zhil'tsova, M.D. Malykhin, V.I. Zabolotskii, K.A. Lebedev, R.K. Chermit, M.V. Sharafan // *Russ. J. Electrochem.* – 2014. – V. 50, No. 2. – P. 134–143. doi:10.1134/S1023193514020062.
163. Merle, G. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review / G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer // *J. Memb. Sci.* – 2011. – V. 377. – P. 1–35.
164. S.H. Pine, S.H. Pine, The base-promoted rearrangements of quaternary ammonium salts, in: *Org. React.*, Hoboken: John Wiley & Sons. – 2011. - pp. 403–464.
165. L. Franck-Lacaze, P. Sizat, P. Huguet, Determination of the pKa of poly (4-vinylpyridine)-based weak anion exchange membranes for the investigation of the side proton leakage / L. Franck-Lacaze, P. Sizat, P. Huguet // *J.*

- Memb. Sci. – 2009. – V. 326. – P. 650–658.
166. Yaroshchuk, A. Role of channel wall conductance in the determination of ζ -potential from electrokinetic measurements / A. Yaroshchuk, V. Ribitsch // *Langmuir*. – 2002. – V. 18. – P. 2036–2038.
 167. Sabbatovskii, K.G. Electrosurface properties of poly(ethylene terephthalate) films irradiated by heavy ions and track membranes based on these films / K.G. Sabbatovskii, A.I. Vilenskii, V.D. Sobolev // *Colloid J.* – 2016. – V. 78. – P. 573–575.
 168. J. Newman, K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*. – N.-Y.: Wiley. – 2004. 672 p.
 169. Belova, E.I. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer / E.I. Belova, G.Y. Lopatkova, N.D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 13458–13469.
 170. Larchet, C. Application of chronopotentiometry to determine the thickness of diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane under natural convection / C. Larchet, S. Nouri, B. Auclair, L. Dammak, V. Nikonenko // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 139. – P. 45–61.
 171. Rösler, H.W. Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: chronopotentiometric studies / H.W. Rösler, F. Maletzki, E. Staude // *J. Memb. Sci.* – 1992. – V. 72. – P. 171–179.
 172. Mareev, S.A. Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transition time for a finite-length diffusion layer: Modeling and experiment / S.A. Mareev, D.Y. Butylskii, N.D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko // *J. Memb. Sci.* – 2016. – V. 500. – P. 171–179.
 173. Van Soestbergen, M. Diffuse-charge effects on the transient response of electrochemical cells / M. Van Soestbergen, P.M. Biesheuvel, M.Z. Bazant // *Phys. Rev. E.* – 2010. – V. 81. – P. 1–13.
 174. L.A. Zook, J. Leddy, Density and solubility of nafion: recast, annealed, and commercial films / L.A. Zook, J. Leddy // *Anal. Chem.* – 1996. – V. 68. – P.

- 3793–3796.
175. Hagemeyer, G. Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values / G. Hagemeyer, R. Gimbel // *Desalination*. – 1998. – V. 117. – P. 247–256.
 176. Lukáš, J. Surface characterization of polyelectrolyte complex membranes based on sodium cellulose sulfate and various cationic components / J. Lukáš, K. Richau, H.H. Schwarz, D. Paul // *J. Memb. Sci.* – 1997. – V. 131. – P. 39–47.
 177. Fievet, P. Determining the ζ -potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: Effect of the membrane body conductance / P. Fievet, M. Sbaï, A. Szymczyk, A. Vidonne // *J. Memb. Sci.* – 2003. – V. 226. – P. 227–236.
 178. Yaroshchuk, A. Interpretation of electrokinetic measurements with porous films: role of electric conductance and streaming current within porous structure / A. Yaroshchuk, T. Luxbacher // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – P. 10882–10889.
 179. Sedkaoui, Y. A new lateral method for characterizing the electrical conductivity of ion-exchange membranes / Y. Sedkaoui, A. Szymczyk, H. Lounici, O. Arous // *J. Memb. Sci.* – 2016. – V. 507. – P. 34–42.
 180. Le, X.T. Permselectivity and microstructure of anion exchange membranes / X.T. Le // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 325. – P. 215–222.
 181. Mareev, S.A. Chronopotentiometric response of an electrically heterogeneous permselective surface: 3D modeling of transition time and experiment / S.A. Mareev, V.S. Nichka, D.Y. Butylskii, M.K. Urtenov, N.D. Pismenskaya, P.Y. Apel, V.V. Nikonenko // *J. Phys. Chem. C*. – 2016. – V. 120, No. 24. – P. 13113–13119.