

На правах рукописи



Порожный Михаил Владимирович

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННЫХ
МЕМБРАН С ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ
ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ**

02.00.05-электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар – 2018

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Никоненко Виктор Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук **Вольфович Юрий Миронович**, главный научный сотрудник ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН

доктор физико-математических наук **Рыжков Илья Игоревич**, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

Защита диссертации состоится «26» декабря 2018 г. в 11:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149 и на сайте <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан « » ноября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время в литературе широко обсуждается возможность улучшения свойств мембран путем внедрения в их структуру наночастиц. Использование для этой цели неорганических частиц позволяет получить ионообменные мембраны с улучшенными свойствами для приложений в водородной энергетике. Введение оксидов металлов (таких как TiO_2 , ZrO_2) или других оксидов (SiO_2) при выполнении определенных условий приводит к росту влагосодержания и проводимости мембран, особенно при низкой относительной влажности среды. При этом удается значительно снизить диффузионную проницаемость. В процессах обессоливания и переработки сточных вод с использованием ультрафильтрационных мембран введение наночастиц увеличивает гидравлическую проницаемость мембран и их устойчивость к осадкообразованию. В процессах газоразделения и первапорации добавление TiO_2 улучшает одновременно проницаемость, селективность, а также термостойкость мембран.

Не менее важные последствия имеют место при образовании в структуре мембран органических коллоидных частиц. В отличие от целенаправленной модификации с использованием неорганических наночастиц, образование органических коллоидов на поверхности или в порах мембраны (называемое также фаулингом – загрязнением или отравлением) происходит самопроизвольно при использовании мембран в процессах обессоливания, концентрирования или разделения растворов, содержащих органические кислоты/амфолиты. Фаулинг приводит к ряду нежелательных эффектов: росту диффузионной проницаемости, снижению селективности и электрической проводимости мембран, а также уменьшению обменной емкости.

Несмотря на различие последствий внедрения в структуру мембраны неорганических и органических наночастиц, природа влияния этих частиц на свойства мембраны является близкой. Понимание этих эффектов важно как для улучшения свойств мембран применительно к различным процессам, так и для контроля фаулинга. Одним из подходов является разработка физико-химической интерпретации изменения свойств мембраны, а также математической модели, количественно описывающей эти свойства с учетом изменения структуры.

Степень разработанности темы исследования. Для объяснения влияния иммобилизованных наночастиц на свойства мембран А.Б. Ярославцевым и соавторами предложена физико-химическая модель «ограниченной эластичности стенок пор» мембраны¹. В соответствии с этой моделью, внедрение частиц приводит к расширению пор, в том числе узких каналов, которые лимитируют проводящие свойства мембран. Такая интерпретация дает хорошее качественное объяснение наблюдаемым эффектам (например, росту электропроводности), но не является количественной. Математическое описание переноса ионов через гибридные мембраны («модель тонкопористой мембраны»²) с иммобилизованными наночастицами было предложено А.Н. Филипповым и соавторами. При подборе значений коэффициентов диффузии ионов в мембране результаты такого моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными. Тем не менее, параметры пористой структуры мембраны не учитывались напрямую. Мембрана рассматривалась в качестве квазигомогенной среды, характеризуемой эффективными коэффициентами диффузии.

¹Yaroslavtsev A.B., Yampolskii Yu.P. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 319.

²Filippov A. et al. // Colloids and Surfaces. 2017. V. 521. P. 251.

Большинство экспериментальных исследований, описанных в литературе, посвящено изучению проводящих свойств объема гибридных мембран, но не их поверхности. Существует широкий спектр данных, описывающих изменение удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран с ростом доли допанта. Причем в большинстве случаев электропроводность определяется для случая, когда мембрана уравновешена с водой. Влияние иммобилизации наночастиц на зависимость электропроводности от концентрации электролита не исследовалось. Нет также работ, в которых проводилось бы изучение электрохимических характеристик мембран в зависимости от химического состава и свойств поверхности наночастиц. Большой интерес представляет комплексное изучение влияния иммобилизованных частиц одновременно на свойства объема и поверхности гибридных мембран. При этом требует изучения вопрос о возможной корреляции изменения их характеристик (вследствие иммобилизации наночастиц), которые определяются свойствами объема (например, электропроводности) и поверхности (например, вольтамперные характеристики).

Целью работы является комплексное (экспериментальное и теоретическое) исследование влияния допирования неорганических наночастиц или самопроизвольного образования органических коллоидов в ионообменных мембранах на их электрохимические характеристики. Такое исследование должно включать в себя (1) выяснение связи характеристик мембран (концентрационных зависимостей электропроводности, диффузионной проницаемости и чисел переноса, а также вольтамперных характеристик (ВАХ) и хронопотенциограмм (ХП)) с химическим составом поверхности наночастиц; (2) установление возможной корреляции между изменением характеристик, определяемых свойствами объема мембран и свойствами их поверхности; (3) разработку математической модели, связывающей параметры структуры мембраны и наночастиц с ее характеристиками.

Для достижения данной цели поставлены следующие **задачи**:

- подобрать (а) серию ИОМ, допированных неорганическими наночастицами с одинаковым химическим составом объема и различными свойствами их поверхности; (б) образцы ИОМ, загрязненных органическими коллоидными частицами в процессе электродиализа пищевых продуктов;
- выявить закономерности влияния иммобилизованных наночастиц на физико-химические и транспортные характеристики мембран, определяемые структурой их объема и химической природой наночастиц с использованием результатов измерений обменной емкости, влагосодержания, удельной электропроводности и диффузионной проницаемости выбранных образцов ИОМ;
- выяснить закономерности влияния иммобилизованных наночастиц на характеристики мембранных систем, определяемых свойствами поверхности мембран путем измерения ВАХ и ХП; найти корреляцию между закономерностями воздействия наночастиц на характеристики мембран, определяемых свойствами их объема (электропроводность и др.) и поверхности (ВАХ и ХП);
- разработать и верифицировать математическую модель, позволяющую учесть влияние наночастиц в объеме мембраны на ее транспортные характеристики (электропроводность, диффузионная проницаемость, числа переноса);
- дать физико-химическую интерпретацию влияния частиц, иммобилизованных в структуре мембраны, на электрохимические характеристики, определяемые свойствами объема и поверхности.

Научная новизна основных результатов:

1. Получена концентрационная зависимость удельной электропроводности серии ИОМ, допированных наночастицами. Показано, что присутствие наночастиц может приводить как к росту, так и к снижению удельной электропроводности ИОМ в зависимости от природы иммобилизованных наночастиц. В случае, если внедрение наночастиц вызывает прирост электропроводности мембраны, то численное значение этого прироста увеличивается по мере разбавления раствора.
2. Впервые установлена корреляция между удельной электропроводностью и величиной плотности тока вблизи предельного состояния. При фиксированном скачке потенциала большие значения плотности тока соответствуют большим значениям электропроводности.
3. Разработана новая физико-химическая и математическая модель, позволяющая адекватно количественно учесть влияние наночастиц, иммобилизованных в объеме мембраны, на комплекс ее транспортных характеристик (электропроводность, диффузионная проницаемость и числа переноса).
4. Впервые теоретически количественно обосновано наличие максимума на зависимости удельной электропроводности мембран от объемной доли иммобилизованных наночастиц.

Теоретическая значимость результатов работы. Выявлены причины роста электропроводности и селективности ИОМ в результате их допирования неорганическими наночастицами с заряженной поверхностью. Теоретически обоснован вид зависимости удельной электропроводности мембран с иммобилизованными наночастицами от концентрации равновесного раствора электролита. Предложена теоретическая интерпретация корреляции между электропроводностью и вольтамперными характеристиками мембран, допированных наночастицами. Установлен механизм, количественно объясняющий ухудшение свойств ИОМ, загрязненных органическими коллоидными частицами.

Практическая значимость результатов работы. Допирование мембран неорганическими частицами на основе оксидов металлов позволяет добиться роста удельной электропроводности и селективности мембран, а также снижения диффузионной проницаемости. Модифицированные мембраны с улучшенными свойствами являются востребованными в топливных элементах, а также в электродиализаторах, предназначенных для обессоливания, концентрирования и разделения компонентов. Увеличение плотности тока при фиксированном значении скачка потенциала позволяет существенно снизить энергозатраты и сэкономить площадь дорогостоящих мембран в ЭД процессах. Работа дает возможность проведения целенаправленного выбора наночастиц для улучшения характеристик ИОМ. В рамках предложенной модели можно количественно определять транспортные характеристики мембран с иммобилизованными наночастицами.

Методы. Исходя из поставленных целей и задач для определения характеристик мембран использовались электрохимические методы (вольтамперометрия и хронопотенциометрия), для определения удельной электропроводности применялись разностный метод и ртутно-контактный метод, коэффициент диффузионной проницаемости находили с использованием двухкамерной проточной ячейки, обменную емкость, влагосодержание и толщины образцов определяли с помощью стандартных методов, для определения углов смачивания применялся метод покоящейся капли.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Увеличение удельной электропроводности и уменьшение диффузионной проницаемости мембран с внедренными наночастицами определяется наличием двойного электрического слоя во внутреннем растворе у поверхности наночастиц.

2. Прирост плотности тока вблизи предельного состояния (при фиксированном скачке потенциала) обусловлен развитием электроконвекции по механизму электроосмоса (ЭО) первого рода. Наличие ДЭС наночастиц, расположенных в приповерхностном слое мембраны, способствует развитию ЭО первого рода.

4. Корреляция между электропроводностью и вольтамперными характеристиками обусловлена присутствием двойного электрического слоя у поверхности иммобилизованных наночастиц.

5. Органические коллоидные частицы заполняют поровое пространство мембраны, снижая подвижность ионов, а также блокируют часть фиксированных функциональных групп, уменьшая тем самым эффективную обменную емкость мембраны.

Личный вклад автора. Постановка целей и задач исследования, а также обсуждение и публикация полученных результатов выполнены совместно с научным руководителем. Основной объем экспериментальных работ, разработка и применение математической модели произведены автором лично.

Часть образцов для исследования предоставлена канд. хим. наук Сафроновой Е.Ю. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН). Измерение электропроводности с использованием ртутно-контактного метода проведено совместно с канд. хим. наук Шкирской С.А. (КубГУ).

Степень достоверности и апробация работы. Результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК.

Материалы диссертации представлены и обсуждены на международных конференциях: MELPRO (Прага, Чешская Республика, 2016, 2018), “Ion transport in organic and inorganic membranes” (Краснодар, Россия, 2016, 2017, 2018), “Fundamental problems of solid state ionics” (Черноголовка, Россия, 2016); всероссийских конференциях с международным участием ФАГРАН (Воронеж, Россия, 2015, 2018).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников. Диссертация изложена на 112 страницах, включает 27 рисунков, 10 таблиц и 172 наименования списка использованных источников.

Плановый характер работы. Исследования по теме диссертации поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект №15-58-16004 НЦНИЛ_a, №16-48-230919 p_a) и Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58617X0053).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Первая глава диссертационной работы посвящена обзору имеющейся литературы по данной тематике. Рассмотрены различные способы модификации ионообменных мембран путем внедрения в их структуру наночастиц с целью улучшения их характеристик. Особое внимание уделено наблюдающимся при этом эффектам влияния наночастиц на различные свойства мембран. Приведено физико-химическое объяснение изменению свойств мембран в результате иммобилизации наночастиц. Проанализированы различные подходы к математическому моделированию

переноса ионов в мембранах с учетом влияния структуры. Описаны эффекты фаулинга на характеристики мембран.

Во **второй главе** рассмотрены объекты исследования и основные методы.

Четыре катионообменных мембраны Nafion³, модифицированные наночастицами оксида кремния (SiO₂), были приготовлены методом отливки из раствора полимера⁴, содержащего прекурсор для дальнейшего синтеза наночастиц. Исследуемые гибридные мембраны имеют одинаковую весовую долю иммобилизованных наночастиц с одинаковой структурой объема, определяемой химическими свойствами оксида кремния. Три образца были подвергнуты дополнительной функционализации, изменившей химический состав и свойства их поверхности. Состав функционализирующего реагента указан в Таблице 1. Эти образцы, отличающиеся свойствами поверхности наночастиц, были изучены в сравнении с исходным образцом мембраны Nafion, полученным тем же методом отливки, что и допированные образцы, но без добавления прекурсора для синтеза наночастиц.

Таблица 1 – Исследуемые мембраны, допированные наночастицами SiO₂, с различными функционализирующими реагентами, изменяющими свойства их поверхности

Образец	
I	Nafion
II	Nafion + 3 wt% SiO ₂
III	Nafion + 3 wt% SiO ₂ (5 мольн% 3-аминопропил)
IV	Nafion + 3 wt% SiO ₂ (5 мольн% пропил)
V	Nafion + 3 wt% SiO ₂ (5 мольн% 3,3,3-трифторпропил)

Образец I обозначает исходную мембрану Nafion. Образец II содержит иммобилизованные наночастицы SiO₂, чья поверхность не подвергалась дополнительной функционализации. Тем не менее известно, что на поверхности таких частиц в некоторой степени все же присутствуют силанольные функциональные группы⁵ (Si-O-H) (Рис. 1). Эти группы проявляют способность к ионизации и высвобождают H⁺ в окружающий раствор. По этой причине силанольные группы считаются кислотными и отрицательно заряженными.

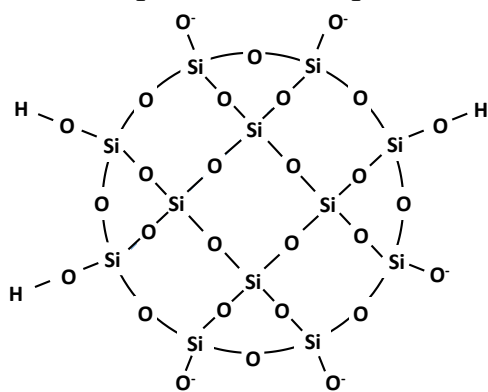


Рисунок 1 – Структура наночастицы оксида кремния с силанольными функциональными группами на поверхности

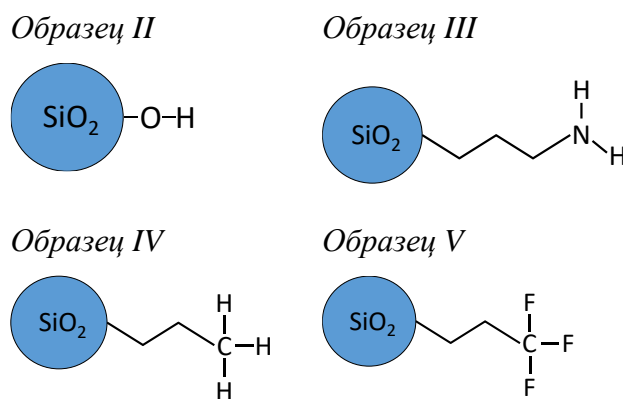


Рисунок 2 – Схематичное изображение тела наночастицы (круги) и привитых функциональных групп

³ Образцы предоставлены канд. хим. наук Сафроновой Е.Ю. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН)

⁴ E.Yu. Safronova and A.B. Yaroslavtsev. // Zh. Neorg. Khim. 2010. V. 55. P. 1587.

⁵ Zhuravlev L.T. // Colloids and Surfaces. 2000. V. 173. P. 1.

Образец III содержит иммобилизованные наночастицы, с поверхностью которых связан 3-аминопропил. Связанное соединение содержит аминогруппу на конце, которая может становиться положительно заряженной, принимая H^+ из среды и формируя NH_3^+ . Образец IV содержит внедренные наночастицы оксида кремния, чья поверхность функционализирована пропилом-радикалом, который проявляет гидрофобные свойства и является незаряженным. Образец V модифицирован наночастицами с привитым к их поверхности незаряженным и гидрофобным 3,3,3-трифторпропилом (Рис. 2). Пропиловые радикалы в случае образцов III- V связаны с поверхностью частицы диоксида кремния и могут замещать собой некоторые из силанольных функциональных групп. Тем не менее силанольные группы все еще присутствуют на самой поверхности и вносят вклад в ее общий заряд.

Присутствие пропиловых заместителей, когда поверхность наночастицы дополнительно функционализирована, оказывает влияние на размеры частиц SiO_2 . Когда пропилом-радикал (функциональная группа) прикрепляется к атому кремния, это препятствует формированию сильной ковалентной связи между атомами кремния и кислорода. Эта связь лежит в основе силоксановых соединений ($Si-O-Si$), которые являются основой наночастицы диоксида кремния и удерживают ее для создания более крупной структуры. Таким образом, размер частиц в случае образцов III-V должен быть меньше, чем в случае образца II.

Однако хорошо известно, что модифицированные аминогруппами (в частности, аминопропилом) частицы оксида кремния образуют большие агрегаты из-за взаимодействия и формирования связей между аминогруппами и силанольными группами на поверхности частицы⁶. Добавление инертных (незаряженных) функциональных групп в таком случае приводит к снижению агрегации и восстановлению более равномерного распределения частиц.

Учитывая вышесказанное, мы предполагаем, что для описанных образцов увеличение размеров иммобилизованных наночастиц обусловлено свойствами их поверхности (природой привитых функциональных групп) и происходит в следующей последовательности: образец IV-V < образец II < образец III.

Серия коммерческих анионообменных мембран (АОМ) (Табл. 2) была исследована до и после образования в их объеме органических коллоидных частиц в результате фаулинга. Исходные образцы были сопоставлены с образцами, загрязненными в результате: (1) выдерживания в сухом красном вине в течение 72 часов; (2) использования в промышленной электродиализной установке для переработки растворов пищевой промышленности в течение 70% (АОМу1) и 100 % (АОМу2) от жизненного цикла мембраны; (3) выдерживания в синтетическом органическом растворе, моделирующем состав вина, в течение 24, 100, 500, 750 и 1000 часов.

Таблица 2 – Некоторые характеристики АОМ

Марка	*Фиксированные группы	*Ионообменная матрица	*Инертное связующее	Толщина, мкм
Гомогенные АОМ				
АМХ	$-N^+(CH_3)_3$	ДВБ+ПС	ПВХ	130±10
АМХ-Sb	$-N^+(CH_3)_3$	ДВБ+ПС	ПВХ	130±10

*данные фирм-производителей

⁶ Bagwe R.P. et al. // Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids. 2006. V. 22. P. 4357.

Для определения обменной емкости и влагосодержания использовались стандартные методы. Коэффициент диффузионной проницаемости измерялся в проточной двухкамерной ячейке⁷. Для определения удельной электропроводности в сильно разбавленных растворах использовался ртутно-контактный метод⁸, в остальном диапазоне концентраций применялся разностный метод с использованием «ячейки-пинцета». Исследование электрохимических характеристик осуществлялось в четырехкамерной ячейке⁹ с использованием электрохимического комплекса Autolab PGSTAT-100N.

В третьей главе представлена разработанная математическая модель, а также расчеты для некоторых экспериментальных данных, произведенные с ее использованием.

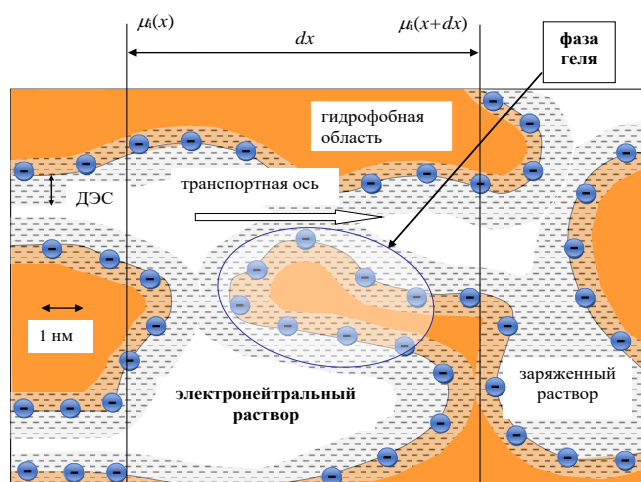


Рисунок 3 – Схематичное изображение структуры ионообменной мембраны в нанометровом масштабе в соответствии с микрогетерогенной моделью

нейтральным раствором (Рис. 3). К межгелевому пространству относятся макропоры, а также центральная часть мезопор за пределами двойного электрического слоя (ДЭС), прилегающего к заряженным стенкам пор. Этот раствор полагается идентичным внешнему раствору.

В соответствии с подходом, объединяющим неравновесную термодинамику и теорию эффективной среды¹¹, поток ионов вида i, j_i , в двухфазной мембране пропорционален градиенту электрохимического потенциала, $d\mu_i/dx$ ¹²:

$$j_i = -L_i^* d\mu_i/dx, \quad (1)$$

где L_i^* – коэффициент эффективной проводимости, характеризующий многофазную систему.

Расстояние dx должно включать несколько фаз с тем, чтобы объем dx был репрезентативным и мог рассматриваться как часть эффективной среды. В то же время dx должно быть много меньше толщины мембраны, чтобы обеспечить возможность дифференцирования. В соответствии с микрогетерогенной моделью:

Согласно микрогетерогенной модели¹⁰ ионообменная мембрана рассматривается как гетерогенная система на микроскопическом уровне. Она состоит, как минимум, из двух фаз. Первая из них, «гелевая фаза», представляет собой совокупность микропористых областей, содержащих полимерные цепи с фиксированными группами и заряженный раствор противоионов, который компенсируют заряд фиксированных групп. Вторая фаза, «фаза межгелевого раствора», представляет собой совокупность областей, заполненных равновесным электро-

⁷ Пат. 100275 РФ, МПК51 G01N27/40 (2006.01). / В.В.Никоненко, Е.Е.Ведерникова, Н.Д.Письменская

⁸ Berezina N.P. et al. // Advances Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.

⁹ Pismenskaya N. et al. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 11. P. 2145.

¹⁰ Gnusin N.P. et al. // Rus. J. of Phys. Chem. 1980. V. 54. P. 1518.

¹¹ Choy T.C. Effective medium theory: principles and applications. Oxford University Press. 2015.

¹² Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. // J. Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 181.

$$L_i^* = [f_1(L_i^g)^\alpha + f_2(L_i^{int})^\alpha]^{1/\alpha}, \quad (2)$$

где f_1 и f_2 – объемные доли гелевой фазы и межгелевых промежутков соответственно ($f_1 + f_2 = 1$), L_i^g и L_i^{int} – коэффициенты проводимости в соответствующих областях. Структурный параметр α принимает значения от -1 до 1. Граничные значения этого диапазона определяют два крайних случая взаимного расположения двух фаз в мембране: последовательно и параллельно, соответственно.

L_i^g и L_i^{int} могут быть выражены через коэффициенты диффузионной проницаемости D_i^g и D_i^s в соответствующих фазах:

$$L_i^g = D_i^g c_i^g / RT, \quad (3)$$

$$L_i^{int} = D_i^s c_i^s / RT, \quad (4)$$

где D_i^s и c_i^s относятся к межгелевому раствору.

Предполагается, что гелевая фаза и межгелевый раствор находятся в локальном равновесии. Тогда концентрация ионов в гелевой фазе c_i^g связана с концентрацией ионов в межгелевом растворе c_i^s через соотношение Доннана. В случае мембраны с высокой ионообменной емкостью и раствора бинарного электролита это соотношение может быть упрощено:

$$c_-^g = \frac{K_d}{Q_g} (c_-^s)^2, \quad c_+^g = Q_g + c_-^g, \quad (5)$$

где индекс «+» обозначает противоион (мембрана полагается катионообменной), «-» обозначает коион, K_d – константа Доннана, Q_g – обменная емкость гелевой фазы (концентрация заряженных фиксированных групп в геле).

Зная вышеописанные параметры, можно найти значения транспортных коэффициентов, таких как электропроводность мембраны κ^* , диффузионная проницаемость P^* и число переноса противоиона t_+^* [35,36]:

$$\kappa^* = [f_1(\kappa^g)^\alpha + f_2(\kappa^{int})^\alpha]^{1/\alpha}, \quad (6)$$

$$P^* = 2t_+^* L_-^* \frac{RT}{c}, \quad (7)$$

$$t_+^* = \frac{L_+^*}{L_+^* + L_-^*}. \quad (8)$$

Присутствие наночастиц с объемной долей $f_p = V_{частиц}/V_{мембраны}$ в мембране существенно влияет на ее свойства. Для описания этого влияния в работе предложена физико-химическая модель этого эффекта и основанная на ней математическая модель.

Физико-химическая модель переноса ионов в мембране, содержащей иммобилизованные наночастицы состоит в следующем. Как и в модели «ограниченной эластичности стенок пор» мембраны, предложенной А.Б. Ярославцевым, мы будем считать, что наночастицы формируются в мезо- и макропорах мембраны, но не входят во внутреннее пространство микропор. Последнее обусловлено как соотношением размеров (обычно размер наночастиц превышает 2-3 нм, что составляет диаметр микропор), так и более сильными электростатическими взаимодействиями ионов или заряженных частей молекул, из которых составлена наночастица, с фиксированными ионами. Таким образом, гелевая фаза мембраны не изменяется в присутствии наночастиц. Напротив, проводящие свойства мезо- и макропор могут изменяться существенно. Мы будем считать, что объем (тело) частицы является не-

проводящим (в случае неорганических частиц) или слабопроводящим (в случае органических коллоидных наночастиц), а поверхность может нести электрический заряд. Вокруг поверхности частицы образуется ДЭС (Рис. 4), в котором концентрация противоионов существенно выше, чем в электронейтральной части порового раствора. Тело наночастицы и ДЭС у ее поверхности вытесняют часть электронейтрального раствора из объема поры, и именно этот эффект вызывает изменения проводящих свойств мембраны в целом.

Математическая модель для случая неорганических наночастиц с заряженной поверхностью.

Чтобы описать математически представленные выше эффекты, рассмотрим межгелевую область как двухфазную систему, содержащую раствор с объемной долей $f_{s2} = V_{\text{раствор}}/V_{\text{межгель}}$ и инертные включения (тело частицы) с объемной долей $f_{p2} = V_{\text{частиц}}/V_{\text{межгель}}$, где $f_{s2} + f_{p2} = 1$. Раствор имеет заряженную область (ДЭС вокруг частицы) и электронейтральную область. Тогда коэффициент эффективной проводимости L_i^{int} может быть выражен в соответствии с подходом, представленным в уравнении 2, как:

$$L_i^{\text{int}} = [f_{p2}(L_i^p)^\beta + f_{s2}(L_i^{s2})^\beta]^{1/\beta} = (1 - f_{p2})^{1/\beta} (L_i^{s2}), \quad (9)$$

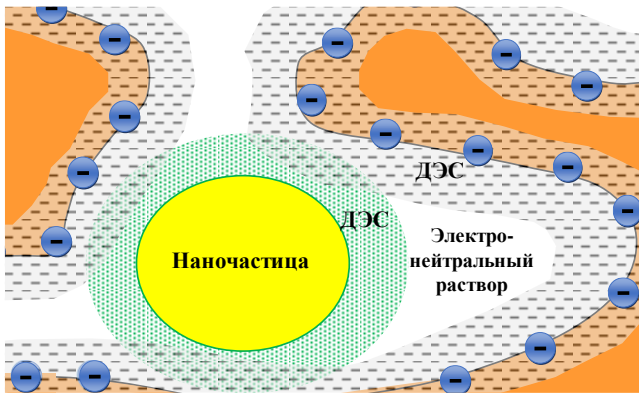


Рисунок 4 – Мезопористая область мембраны с внедренной частицей, имеющей ДЭС вокруг своей поверхности

где проводимость тела частицы $L_i^p = 0$ (инертная фаза), β – это структурный параметр аналогичный параметру α в уравнении 2. Проводимость фазы раствора, L_i^{s2} , зависит от свойств его заряженной и электронейтральной частей. Для учета этого факта, область объединенного раствора можно представить в виде двухфазной системы, состоящей из ДЭС с объемной долей f_{EDLp} , и электронейтрального раствора с объемной долей $(1 - f_{EDLp})$. Тогда коэффициент проводимости

всей области L_i^{s2} выражается по аналогии с уравнениями 2 и 9:

$$L_i^{s2} = [f_{EDLp}(L_i^{EDL})^\beta + (1 - f_{EDLp})(L_i^s)^\beta]^{1/\beta}. \quad (10)$$

Подставим уравнение 10 в уравнение 9 и получим:

$$L_i^{\text{int}} = (1 - f_{p2})^{1/\beta} [f_{EDLp}(L_i^{EDL})^\beta + (1 - f_{EDLp})(L_i^s)^\beta]^{1/\beta}. \quad (11)$$

Для нахождения объема ДЭС и f_{EDLp} предположим, что все наночастицы имеют сферическую форму и радиус r , а также обладают одинаковым размером. Толщина ДЭС определяется следующим образом:

$$\lambda_{EDL} = \sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 RT / 2c_i^s z_i^2 F^2}, \quad (12)$$

где ε – это относительная диэлектрическая проницаемость, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, z_i – заряд иона i , F – постоянная Фарадея.

Часть объема заряженной области раствора слоем толщиной λ_B (радиус Бьеррума) у поверхности наночастицы можно считать непроводящей: подвижность ионов сильно снижена вследствие того, что электростатическая энергия взаимодействия ионов с поверхностью превышает их тепловую энергию. Таким образом при

расчете объемной доли заряженной области раствора, в которой подвижность ионов не отличается от их подвижности в свободном растворе, необходимо рассматривать слой вокруг наночастицы толщиной $(\lambda_{EDL} - \lambda_B)$.

Тогда объемная доля заряженной области раствора с высокой подвижностью ионов внутри фазы объединенного раствора:

$$f_{EDLp} = \frac{N_p 4\pi r^2 (\lambda_{EDL} - \lambda_B)}{f_{s2} f_2 V_{\text{мембрана}}}, \quad (13)$$

где $N_p = \frac{f_p V_{\text{мембрана}}}{\frac{4}{3}\pi r^3}$ – количество наночастиц в объеме мембраны.

Для определения L_i^{EDL} введем в рассмотрение средние концентрации катионов и анионов в ДЭС. Условие электронейтральности в приближении, когда $\lambda_{EDL} \ll r$, запишется следующим образом:

$$4\pi r^2 \sigma = (c_{+av} - c_{-av}) F \lambda_{EDL} 4\pi r^2, \quad (14)$$

где σ – плотность заряда поверхности, c_{+av} и c_{-av} средние концентрации противоионов в ДЭС соответственно. Таким образом:

$$\sigma = (c_{+av} - c_{-av}) F \lambda_{EDL}. \quad (15)$$

В ДЭС для локальных концентраций ионов выполняется равенство, которое вытекает из решения уравнений Нернста-Планка, приводящих к соотношениям Больцмана:

$$c_+ c_- = (c^s)^2. \quad (16)$$

Предполагая, что уравнение 16 выполняется и для средних в ДЭС концентраций, получим систему из двух уравнений (15 и 17) для расчета этих концентраций:

$$c_{+av} c_{-av} = (c^s)^2. \quad (17)$$

В условиях низких концентраций и/или большой объемной доли наночастиц ДЭС накладываются друг на друга. В этом случае электронейтральный раствор не присутствует в межгелевом пространстве $V_{\text{частиц}} + V_{\text{ДЭС}} \geq V_{\text{межгель}}$. В таком случае уравнение 11 не используется. Вместо этого в уравнении 9 L_i^{s2} заменяем на L_i^{EDL} и получаем:

$$L_i^{int} = (1 - f_{p2})^{1/\beta} (L_i^{EDL}). \quad (18)$$

Когда размер или объем частиц увеличивается, f_{p2} растет и достигает предельного значения 1. В этом случае $L_i^{int} = 0$. Следовательно, асимптотический предел коэффициента эффективной проводимости в соответствии с уравнением 2:

$$(L_i^*)_{f_{p2} \rightarrow 1} = L_i^g f_1^{1/\alpha}. \quad (19)$$

Рисунок 5а и 5б демонстрирует сравнение расчетов с экспериментальными данными, полученными Сафроновой и соавторами, для мембран Nafion, модифицированных заряженными (цезиевая соль фосфорновольфрамной кислоты) наночастицами¹³. Мембраны были получены методом отливки из раствора перфторуглеродного полимера с заданным количеством добавок. Фиксируя значение толщины ДЭС (при постоянной концентрации) и увеличивая количество наночастиц, мы увеличиваем объемную долю ДЭС, что приводит к росту электропроводности (Рис. 5б). Однако, такое поведение наблюдается только при низких значениях объемной доли

¹³ Safronova E.Yu. et al. // Chemical Engineering Transactions. 2015. V. 43. P. 679.

наночастиц f_p . С увеличением f_p увеличивается объемная доля непроводящих областей (тело наночастицы), тем самым ограничивая размер части поры, доступной для переноса.

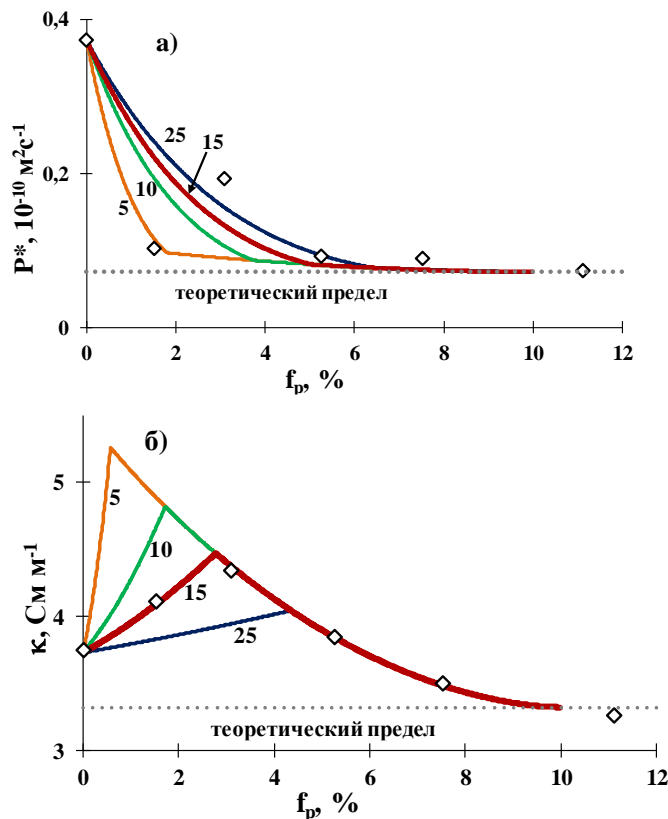


Рисунок 5 – Диффузионная проницаемость (а) и протонная проводимость (б) мембраны Nafion, допированной цезиевой солью фосфорновольфрамовой кислоты, в зависимости от объемной доли наночастиц. Маркером отмечены экспериментальные данные

значения f_p (около 0.055) скорость уменьшения P^* замедляется. Когда f_p продолжает расти, P^* достигает асимптотического предела. В соответствии с нашей моделью, этот предел относится к состоянию, когда все поровое пространство занято наночастицами $f_{p2} = 1$. Коэффициенты проводимости катионов и анионов в межгелевом пространстве становятся равными нулю, $L_i^{int} = 0$. Тогда, в соответствии с уравнениями 7 и 19 значение P^* определяется следующим уравнением:

$$P^* = 2t_+^* L_-^g f_1^{1/\alpha} \frac{RT}{c}. \quad (20)$$

Этот асимптотический предел показан на Рис. 5а.

Математическая модель для случая органических коллоидных наночастиц.

В результате фаулинга в поровом пространстве мембраны происходят структурные изменения, вызванные образованием органических коллоидных агломератов. Для учета этих изменений в построении математической модели возможны два подхода: (1) агломераты можно представить в виде участков глобально незаряженного геля (в отличие от фазы заряженного геля, содержащего фиксированные ионы,

Это приводит к снижению электропроводности после достижения определенного предела f_p (Рис. 5б). Дальнейшее увеличение f_p приводит к состоянию, когда все мезо- и макропоры заняты целиком только наночастицами. ДЭС наночастиц пересекаются между собой и с ДЭС стенок пор, таким образом их влияние нивелируется, и проводимость осуществляется только через гелевую фазу. Такое состояние идентично состоянию, при котором незаряженные частицы полностью занимают поровое пространство.

Тренды зависимостей $\kappa^*(f_p)$ и $P^*(f_p)$ идентичны для модельных расчетов и эксперимента. $\kappa^*(f_p)$ проходит через максимум при значении f_p близком к 0.03, $P^*(f_p)$ уменьшается с ростом f_p . Особенностью зависимости $P^*(f_p)$ является то, что при малых значения f_p значение P^* падает довольно быстро, но после достижения предельного

которые обеспечивают селективные свойства мембраны); (2) агломераты представляются в качестве плотных непроницаемых частиц в межгелевом пространстве мембраны. В обоих случаях предполагается, что агломераты локализуются исключительно в мезо- и макропористых регионах мембраны и не проникают в микропористую структуру из-за их относительно больших размеров (Рис. 6).

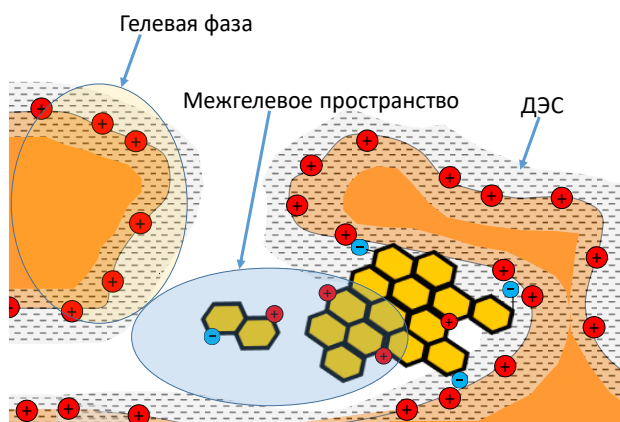


Рисунок 6 – Фрагмент мембранной структуры с органической коллоидной частицей

Следую первому подходу, можно предположить, что подвижность катионов и анионов в межгелевых промежутках, заполненных незаряженным гелем, меньше, чем в свободном растворе. В этом случае коэффициенты проводимости ионов i в межгелевых промежутках могут быть представлены в виде:

$$L_i^{int} = (\gamma D_i^s) c_i^s / RT, \quad (21)$$

где γ – коэффициент, показывающий отношение подвижности ионов в межгелевых промежутках к их подвижности в свободном растворе.

В соответствии со вторым подходом межгелевое пространство содержит не только электронейтральный раствор идентичный внешнему раствору, но и коллоидные частицы, которые притягиваются к матрице за счет гидрофобных и электростатических взаимодействий.

Чтобы учесть тот факт, что часть межгелевого пространства мембраны замещается коллоидной частицей, для выражения электропроводности этого пространства используем подход аналогичный выводу уравнения 9 и получим:

$$\kappa^{int} = (f_{p2}(\kappa^p)^\beta + f_{s2}(\kappa^s)^\beta)^{1/\beta} = (f_{s2})^{1/\beta} \kappa^s. \quad (22)$$

В уравнении 22 учитывается, что коллоидные агломераты являются в целом инертными, их проводимость полагается равной нулю ($\kappa^p = 0$). Подставляя уравнение 22 в уравнение 6 можно рассчитать проводимость мембраны:

$$\kappa^* = \left[f_1(\kappa^g)^\alpha + f_2(f_{s2})^{\alpha/\beta}(\kappa^s)^\alpha \right]^{1/\alpha}. \quad (23)$$

Легко показать, что микрогетерогенная модель применима для определения объемных долей гелевой фазы и межгелевых промежутков из экспериментальных данных (концентрационной зависимости электропроводности). Известно, что в области достаточно разбавленных растворов (примерно до 1 М) зависимость электропроводности от концентрации внешнего раствора в логарифмических координатах описывается уравнением линейной регрессии. В случае, когда расположение фаз близко к хаотичному (значение параметра α близко нулю), и для симметричного 1-1 электролита, чья концентрация не сильно отличается от концентрации в «точке изоэлектропроводности» $0,1 C_{iso} < C < 10 C_{iso}$, уравнение 6 можно аппроксимировать следующим образом:

$$\lg(\kappa^*) \approx f_2 \lg(c) + const, \quad (24)$$

где $const = f_g \lg(\kappa^g)_{C=C_{iso}}$, C_{iso} обозначает концентрацию электролита в «точке изоэлектропроводности», где электропроводность мембраны равна электропроводности гелевой фазы и внешнего раствора одновременно ($\kappa^* = \kappa^g = \kappa^{int}$).

Согласно уравнению 24 $\lg(\kappa^*)$ линейно зависит от $\lg(c)$. Таким образом, тангенс угла наклона линейной зависимости электропроводности мембраны от концентрации внешнего раствора, построенной в билогарифмических координатах, позволяет определить обменную долю межгелевых промежутков мембраны f_2 . Если предположить, что в структуре мембраны появляются частицы той или иной природы, то легко увидеть, что тангенс угла наклона концентрационной зависимости удельной электропроводности для такой мембраны не отражает объемную долю межгелевых промежутков. В этом случае зависимость κ^* от f_2 является более сложной функцией, так как часть электронейтрального раствора замещается намеренно внедренными или образовавшимися во время фаулинга частицами. Действительно, если аппроксимировать, например, уравнение (23) тем же способом, то получим следующее выражение:

$$\lg(\kappa^*) \approx f_2 (f_{s2})^{\alpha/\beta} \lg(c) + const. \quad (25)$$

Очевидно, что множитель перед $\lg(c)$ не соответствует истинному значению объемной доли межгелевых промежутков. Таким образом, исходя из соображений удобства, для обозначения тангенса угла наклона концентрационной зависимости введем понятие кажущейся объемной доли межгелевых промежутков f_{2app} .

В четвертой главе приведены результаты экспериментального исследования мембран, допированных наночастицами SiO_2 , а также результаты теоретических расчетов с использованием разработанной модели.

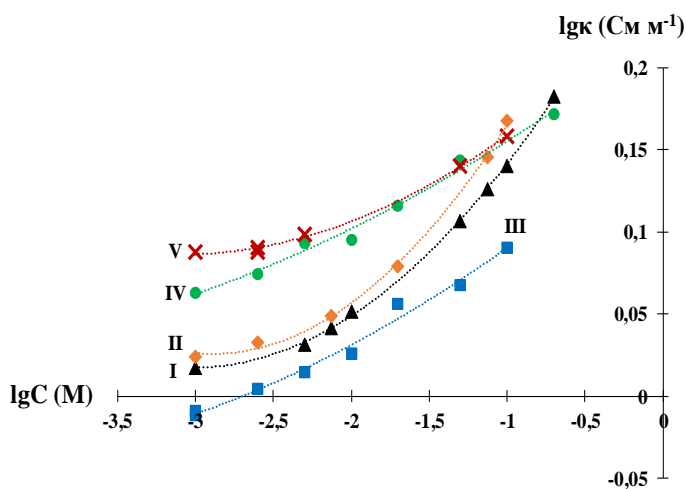


Рисунок 7 – Концентрационные зависимости электропроводности в логарифмических координатах

значения для исходной немодифицированной мембраны Nafion (Образец I). Это объясняется присутствием ДЭС у поверхности наночастиц, где появляется дополнительное количество противоионов. Влияние ДЭС на характеристики мембран определяется размером наночастиц. Действительно, если фиксируется доля наночастиц и при этом уменьшается их размер, то объемная доля ДЭС в поровом пространстве мембраны растет. Это объясняет взаимное расположение кривых концентрационных зависимостей удельной электропроводности для образцов II, IV и V (Рис. 7), размер наночастиц в которых растет в ряду Образец IV-V < Образец II < Образец III.

С разбавлением раствора и уменьшением концентрации, зависимости $\lg \kappa - \lg c$ теряют линейный характер, так как электропроводность отклоняется в сторону

Результаты экспериментального определения концентрационных зависимостей удельной электропроводности исследуемых образцов (Таблица 1), представлены в логарифмических координатах на рисунке 7. Экспериментальные данные показывают, что в области низких концентраций внешнего раствора (0,001-0,2 М), в равновесие с которым приведена мембрана, значения электропроводности для большинства образцов (за исключением Образца III) превышают соответствующие

больших значений по причине того, что толщина ДЭС растет с уменьшением концентрации раствора.

В случае образца III меньшее значение удельной электропроводности объясняется взаимодействиями между сульфогруппами мембраны и аминогруппами функционализированной поверхности наночастиц. Это приводит к двум эффектам: снижению обменной емкости мембраны и ослаблению влияния ДЭС.

Когда концентрация увеличивается, значения удельной электропроводности всех образцов (за исключением образца III) сближаются. Это объясняется тем фактом, что при больших значениях концентрации толщина ДЭС становится пренебрежимо мала и его вкладом в электропроводность можно пренебречь. Основной эффект от внедрения наночастиц обуславливается тем, что непроводящее тело наночастиц (объемная доля которого одинакова во всех случаях), вытесняет электронейтральный раствор из межгелевых промежутков.

В области концентраций от 0,01 до 0,1М линейность зависимостей $\lg \kappa - \lg c$ восстанавливается, что делает возможным определение уравнения линейной регрессии и нахождение параметра f_{2app} . Результаты определения этого параметра представлены в таблице 3.

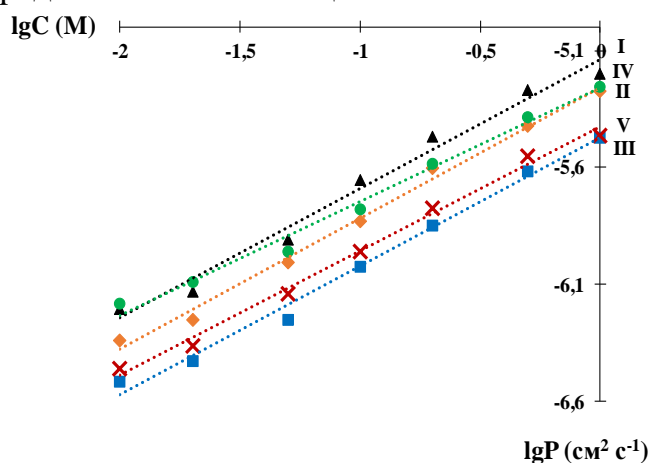


Рисунок 8 – Концентрационные зависимости дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости в логарифмических координатах.

пространство, доступное для диффузии электролита.

Числа переноса определены из экспериментальных данных по удельной электропроводности и диффузионной проницаемости по формуле:

$$P^* = \frac{2RT\kappa^*t_+^*t_-^* - appg}{F^2c} \quad (26)$$

Сравнение чисел переноса противоиона Na^+ для образцов мембран, допированных неорганическими наночастицами SiO_2 , а также образца исходной мембраны Nafion при концентрации раствора $NaCl$ 0,01 М приведено на рисунке 9.

Таблица 3

Образец	f_{2app}
I	$0,13 \pm 0,02$
II	$0,11 \pm 0,02$
III	$0,06 \pm 0,02$
IV	$0,05 \pm 0,02$
V	$0,05 \pm 0,02$

Результаты экспериментального определения концентрационных зависимостей дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости исследуемых образцов, допированных наночастицами (Таблица 1), представлены на рисунке 8. Снижение диффузионной проницаемости в сравнении с исходной мембраной Nafion наблюдается для всех модифицированных образцов. Это легко объяснить тем, что наночастицы и ДЭС у их поверхности вытесняют электролит в поровом пространстве мембраны и в то же самое время уменьшают пространство, доступное для диффузии электролита.

Наименьшей селективностью (определяется наименьшим значением t_+^*) обладает образец исходной мембраны (Рис. 9). Это объясняется тем фактом, что все пространство межгелевых промежутков полностью заполнено электронейтральным раствором, где числа переноса противоположно заряженных ионов отличаются незначительно.

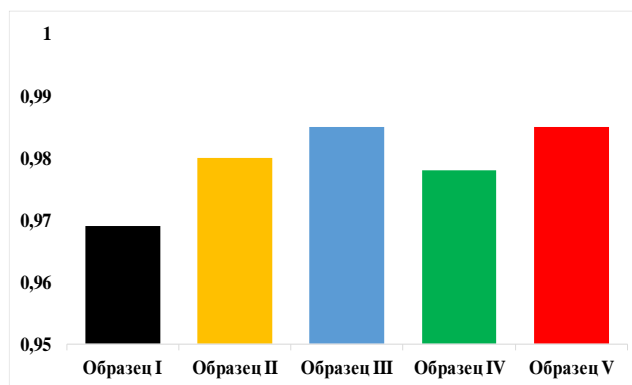


Рисунок 9 – Числа переноса (t_+^*) противоположно заряженного иона для исследуемых образцов в растворе NaCl с концентрацией 0,01 М

Интересное поведение демонстрирует образец III. Несмотря на самое низкое значение электропроводности, он обладает высокой селективностью. Очевидно, что определяющим фактором здесь является коэффициент диффузионной проницаемости. Для данного образца в 0,01М растворе NaCl абсолютное значение этого коэффициента снижается значительно сильнее по отношению к другим образцам в сравнении со значением удельной электропроводности для той же концентрации. Такое резкое снижение диффузионной проницаемости можно объяснить самым крупным размером частиц оксида кремния у этого образца. Вероятно, что они, локализуясь в мезо- и макропорах, перекрывают целые каналы, ранее доступные для диффузии электролита, и образуют «тупиковые» поры.

Сравнение экспериментальных данных (электропроводность и диффузионная проницаемость) и результатов расчетов с использованием разработанной модели демонстрирует хорошее согласие (Рис. 10). В качестве подгоночных параметров использовались следующие величины: радиус внедренных наночастиц (r), плотность заряда поверхности частиц (σ) и объемная доля межгелевых промежутков (f_2). Тот факт, что для моделирования концентрационных зависимостей как электропроводности, так и диффузионной проницаемости удается подобрать один набор параметров с разумными значениями (Таблица 4), дает основание полагать, что разработанная модель достаточно адекватна.

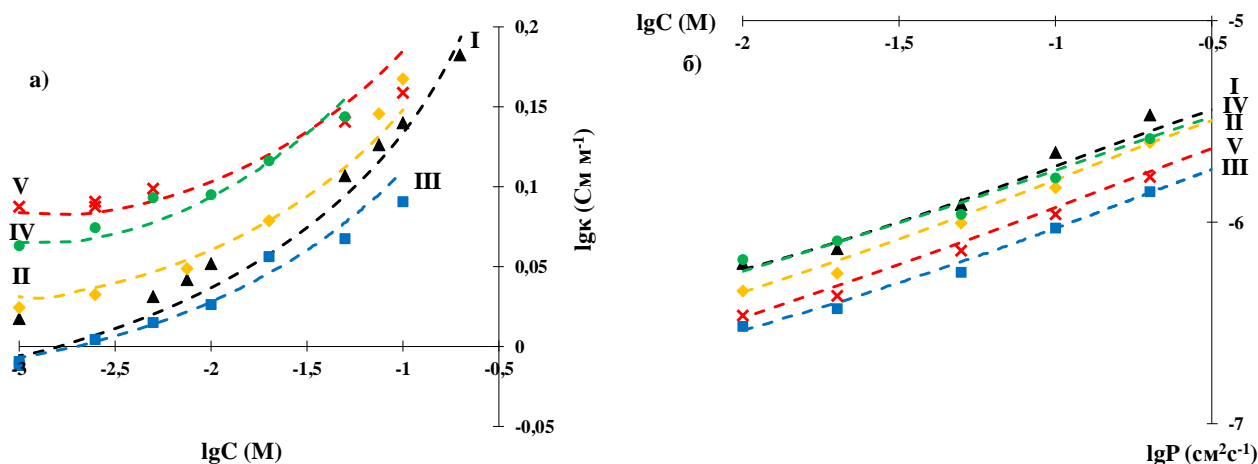


Рисунок 10 – Сравнение расчетов с использованием модели (штриховая линия) и экспериментальных данных (маркер)

Таблица 4 – Параметры модели

Образец	f_2	Q_g , мг-ЭКВ см ⁻³	r , нм	σ , мкКл см ⁻²	α	β
I	0.13	0.9	-	-	0.35	-
II	0.15	0.9	35	0.8	0.35	0.35
III	0.14	0.8	50	0.08	0.35	0.35
IV	0.18	0.9	20	0.8	0.35	0.35
V	0.15	0.9	20	0.8	0.35	0.35

Значение обменной емкости гелевой фазы определяли для образца исходной мембраны. Предполагается, что это значение соответствует и другим образцам за исключением Образца III, где взаимодействие между аминогруппами, привитыми к поверхности частиц, и фиксированными группами мембраны приводит к снижению обменной емкости. Варьирование параметра r позволило учесть различие в размерах частиц, описанное выше. Значение σ (0.8 мкКл см⁻²) соответствует заряду поверхности частицы, когда одна фиксированная группа приходится на 20 нм² поверхности. Снижение этого параметра для Образца III объясняется взаимодействием аминогрупп с силанольными группами, которые обуславливают заряд поверхности частицы. Увеличение параметра f_2 свидетельствует об увеличении объемной доли межгелевых промежутков с внедрением наночастиц, что соответствует модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны, предложенной А.Б. Ярославцевым и соавторами. Структурные параметры $\alpha=\beta=0.35$ несколько превышают значения для гомогенных мембран, что объясняется способом их изготовления.

Анализ вольтамперных характеристик (ВАХ) позволяет сделать некоторые выводы о свойствах поверхности исследуемых образцов, а именно заряде поверхности мембран. Рассмотрим участок вольтамперной кривой, где плотность тока приближается к предельному значению ($0.6 \leq i/i_{lim} \leq 1$) (Рис.11). Поведение кривой в этой области определяется равновесной электроконвекцией (ЭК), которая развивается по электроосмотическому механизму. Электроосмос (ЭО) обусловлен квазиравновесным ДЭС, присутствующим у поверхности мембраны и вызванным наличием заряда этой поверхности. Более интенсивный ЭО определяет более высокие значения плотности тока при тех же значения скачка потенциала на этом участке вольтамперной кривой.

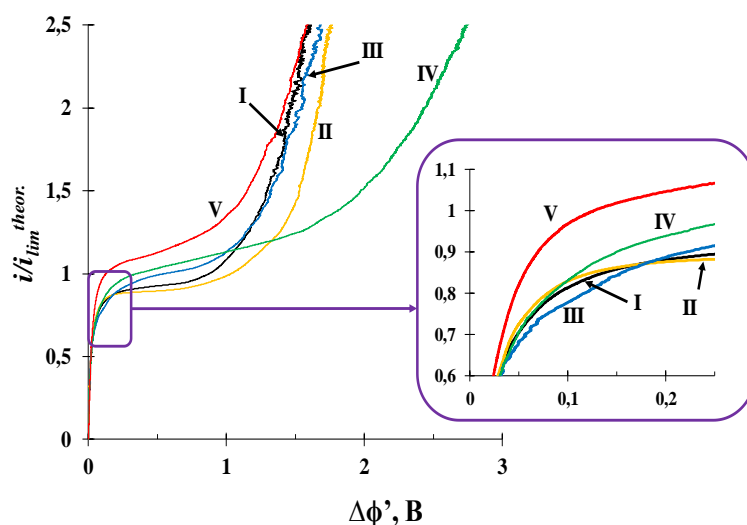


Рисунок 11 – Вольтамперные кривые исследуемых образцов

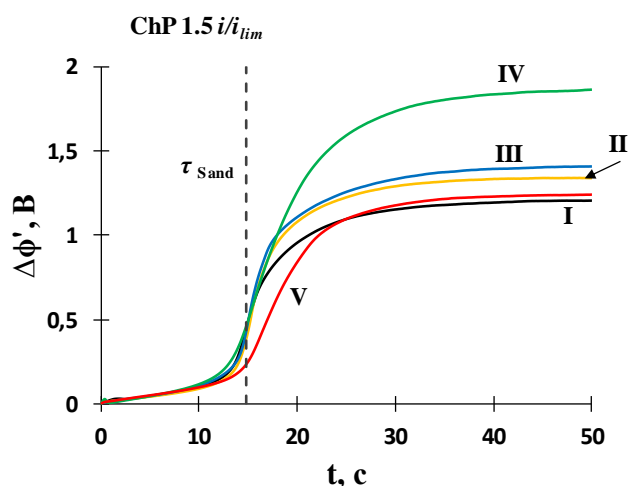


Рисунок 12 – Хронопотенциограммы исследуемых образцов

дяд значения для образца I и достигают максимума для образца с частицами наименьшего размера. В случае образца III привитые аминогруппы заряжены противоположно поверхности мембраны, что приводит к снижению общего заряда поверхности. Таким образом, значения плотности тока для данного образца являются наименьшими в указанной области.

На хронопотенциограммах (Рис. 12) точка перегиба соответствует переходному времени, когда в системе наступает предельное состояние и концентрация у поверхности мембраны становится близкой нулю. Более позднее наступление предельного состояния свидетельствует о более интенсивной равновесной ЭК. Следовательно, образцам с большим зарядом поверхности, на который влияет ДЭС частиц, соответствует большее значение переходного времени. В таблице 4 приведены значения переходного времени для исследуемых образцов в отношении к τ_{sand} , рассчитанному по уравнению Санда.

В пятой главе приведено сравнение экспериментальных данных для мембран с органическими коллоидными частицами и результатов расчетов с использованием разработанной модели.

На рисунке 13 представлены концентрационные зависимости электропроводности и диффузионной проницаемости мембран в растворе NaCl до и после их выдерживания в красном вине в течении 72 часов. Данные для исходных образцов обозначены индексом «исх.», пребывавшие в контакте с вином мембраны обозначены индексом «в72». Индекс «мод» обозначает результаты расчетов в соответствии с подходом, в котором коллоидные частицы рассматриваются в качестве участков незаряженного геля. В процессе одновременного моделирования электропроводности и диффузионной проницаемости теоретические кривые приведены в соответствие с экспериментальными данными. Определенные в ходе такой процедуры параметры представлены в таблице 6.

Некоторые из иммобилизованных в объеме наночастиц располагаются у поверхности мембраны и вносят вклад в ее общий заряд благодаря наличию на них функциональных групп. Величина этого вклада зависит от ДЭС частиц. Объемная доля ДЭС в свою очередь, как упоминалось выше, зависит от размера частиц. Таким образом, влияние внедрения частиц на ВАХ находится в согласии с влиянием на электрическую проводимость. Значения плотности тока для образцов II, IV, V превосходят значения для образца I и достигают максимума для образца с частицами наименьшего размера.

Таблица 5

Образец	$\tau/\tau_{Sand} (i/i_{lim}=1.5)$
I	1.04
II	1.07
III	1.06
IV	1.08
V	1.14

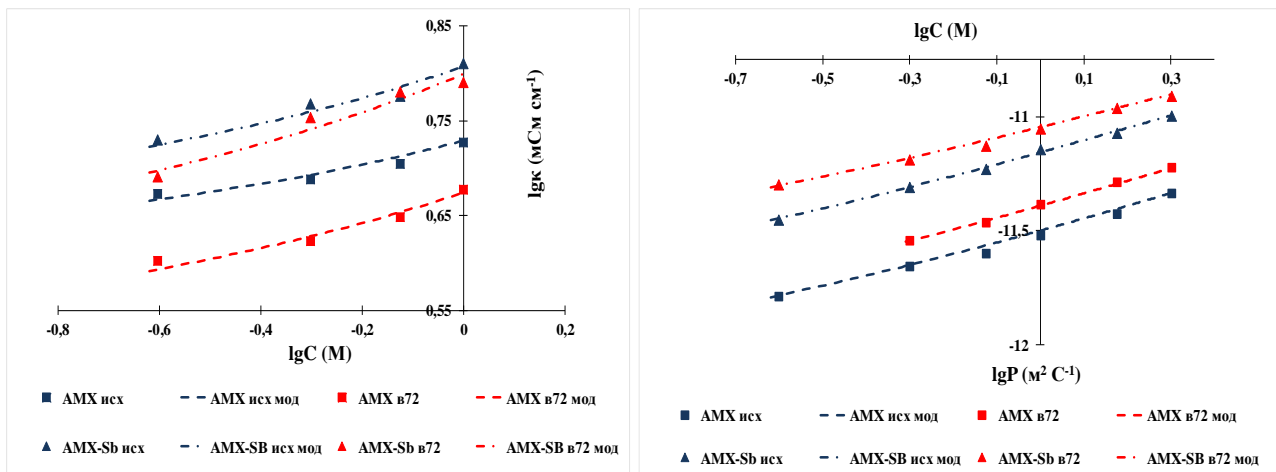


Рисунок 13 – Концентрационные зависимости электропроводности и диффузионной проницаемости исходных образцов мембран AMX и AMX-SB и образцов тех же мембран после выдерживания в красном вине в течение 72ч.

Таблица 6 – Параметры модели

Мембрана	Q , мг-экв/см ³	f_2	γ
AMX исх	1.61	0.10	1
AMX w72	1.25	0.12	0.75
AMX-SB исх	1.71	0.11	1
AMX-SB w72	1.54	0.19	0.57

Остальные параметры (коэффициенты диффузии в гелевой фазе, константа Доннана и т.д.), используемые в модели, остаются неизменными. Параметр α , характеризующий взаимное расположение фаз в мембране, меняется незначительно. В результате фаулинга компоненты вина проникают в мезо- и макропористое пространство мембраны, образуя органические коллоидные наночастицы, фрагменты которых взаимодействуют с фиксированными аминокеттогруппами мембраны. Это приводит к снижению обменной емкости мем-

браны Q . Снижение коэффициента диффузии в межгелевых промежутках по отношению к исходным образцам, определяемое параметром γ , в рамках предложенной модели является одинаковым для катионов и противоионов.

На рисунке 14 представлено сравнение экспериментально определенных концентрационных зависимостей электропроводности и результатов расчета в соответствии с подходом, когда органические коллоидные частицы рассматриваются как инертные непроницаемые частицы, для АОМ с разным временем выдерживания в синтетическом органическом растворе. Исследование мембран осуществлялось в растворе NaCl разной концентрации.

Для расчета были использованы значения параметров модели $\beta=\alpha=0,2$, что характерно для гомогенных мембран). Параметры, значения которых варьировались для расчета кривых (рис. 14), представлены в таблице 7. Здесь f_{2s} и f_p – объемные доли электронейтрального раствора в мембране соответственно. Для исходной мембраны, которая не содержит коллоидных частиц, $f_{2s}=f_2=0,09$. Это значение немного ниже, чем кажущаяся объемная доля межгелевых промежутков f_{2app} , найденная как тангенс угла концентрационной зависимости электропроводности в логарифмических координатах (рис. 14). С увеличением времени выдерживания в рас-

творе коллоидные частицы появляются в межгелевых промежутках, тем самым частично замещая электронейтральный раствор. Это приводит к снижению f_{2s} и, как следствие, f_{2app} (Табл. 6).

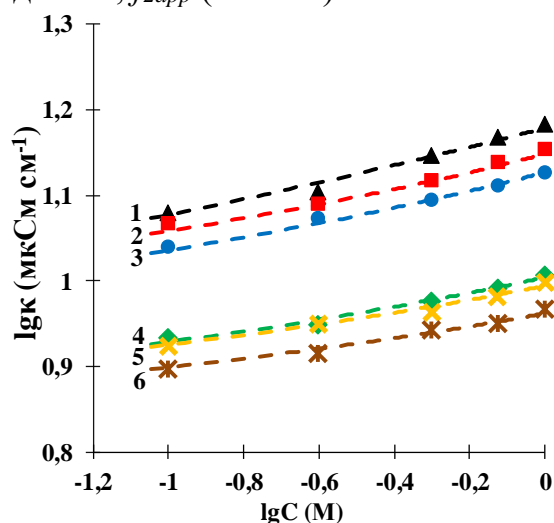


Рисунок 14 – концентрационные зависимости электропроводности для АОМ, выдерживаемых в синтетическом растворе. Маркером отмечены экспериментальные данные для разного времени выдерживания. Штриховая линия соответствует результатам расчета. 1 – 0 ч. контакта с раствором, 2 – 24 ч., 3 – 100 ч., 4 – 500 ч., 5 – 750 ч., 6 – 1000 ч.

Таблица 6 – Параметры модели для образцов АОМ, полученных путем выдерживания в синтетическом растворе в течение разного времени, а также для образцов АОМ_{u1} и АОМ_{u2}, взятых из промышленной электродиализной установки.

Образец	f_{2app}	f_2	f_{2s}	f_p	$D_g^g/D_g^g(n)$	$T_m/T_m(n)$	Q , мг-экв/см ³
АОМ(n), 0 ч.	0.11	0.09	0.09	0	1.00	1.00	2.44
24 ч.	0.087	0.09	0.07	0.02	1.26	1.02	2.05
100 ч.	0.084	0.12	0.07	0.05	1.44	1.05	1.93
500 ч.	0.073	0.155	0.055	0.1	1.47	1.08	1.85
750 ч.	0.071	0.18	0.05	0.13	1.74	1.08	1.80
1000 ч.	0.069	0.20	0.045	0.155	1.88	1.08	1.78
АОМ(u1)	0.04	0.21	0.025	0.185	1.22	1.10	1.16
АОМ(u2)	0.035	0.22	0.02	0.20	1.40	1.11	1.14

Коллоидные частицы могут притягиваться к матрице мембраны за счет гидрофобных (посредством ароматических колец) и электростатических (негативно заряженные фрагменты частиц притягиваются к положительно заряженным фиксированным ионам) взаимодействий. Таким образом, часть функциональных групп мембраны блокируется, в результате чего эффективная обменная емкость мембраны снижается с течением времени. Для расчета электропроводности использовались экспериментально определенные значения Q (Табл. 7), характеризующие концентрацию функциональных групп, доступных для подвижных противоионов из электролита (Cl^-). Что касается коэффициента диффузии противоиона Cl^- в гелевой фазе D_g^g , увеличение его значения с ростом времени выдерживания в синтетическом растворе происходит благодаря увеличению степени набухания мембраны, которая может быть оценена как отношение толщины загрязненной мембраны к толщине исходной мембраны $T_m/T_m(n)$. Более сильное набухание означает увеличение размера мембранных микропор, образующих гелевую фазу, что способствует ионной подвижности.

Для использованных в промышленной установке АОМ количество коллоидных наночастиц больше, а объемная доля электронейтрального раствора ниже, чем

для АОМ загрязненных компонентами синтетического раствора, очевидно из-за большего времени использования и более сильного загрязнения.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Допирование КОМ наночастицами SiO_2 с зарядом поверхности, совпадающим по знаку с зарядом фиксированных ионов, приводит к росту электропроводности, снижению диффузионной проницаемости и увеличению селективности, что обусловлено наличием ДЭС у поверхности частиц. С разбавлением раствора влияние ДЭС на характеристики мембраны растёт.
2. Вклад ДЭС зависит от размера иммобилизованных заряженных нано-частиц. При их одинаковой объемной доле в мембране, меньший размер частиц обеспечивает больший суммарный объем ДЭС.
3. Иммобилизованные наночастицы и ДЭС у их поверхности замещают часть электронейтрального раствора в межгелевых промежутках мембраны. Это приводит к росту объемной доли межгелевых промежутков и одновременному снижению доли электронейтрального раствора в мембране.
4. Часть иммобилизованных заряженных наночастиц локализуется в приповерхностном слое мембраны, влияя тем самым на ее общий заряд поверхности.
5. Более высокие значения плотности тока при одинаковых значениях скачка потенциала на ВАХ (при приближении к предельному состоянию) характерны для образцов с большей долей ДЭС в мембране, что позволяет установить корреляцию между влиянием неорганических наночастиц SiO_2 на свойства поверхности и объема мембраны.
6. Органические коллоидные частицы, образующиеся в результате фаулинга, занимают поровое пространство мембраны и взаимодействуют с фиксированными функциональными группами, что приводит к снижению обменной емкости и уменьшению подвижности ионов.
7. Разработанная математическая модель позволяет учитывать влияние образовавшихся в мембране (в результате допирования или фаулинга) наночастиц на характеристики мембраны и демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными при подборе адекватных параметров, что подтверждает физико-химические представления, лежащие в ее основе.

Список публикаций по теме диссертационной работы:

Статьи

1. Porozhnyy, M.V. Mathematical modeling of transport properties of proton-exchange membranes containing immobilized nanoparticles / M.V. Porozhnyy, P. Huguet, M. Cretin, E. Safronova, V.V. Nikonenko // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – P. 15605–15614.
2. Porozhnyy, M.V. Mathematical modeling of concentration dependences of electric conductivity and diffusion permeability of anion-exchange membranes soaked in wine / M.V. Porozhnyy, V.V. Sarapulova, N.D. Pismenskaya, P. Huguet, S. Deabate V.V. Nikonenko // Petroleum Chemistry. – 2017. – V. 57. – P. 511–517.
3. Peng, Z. Operando μ -Raman study of the actual water content of perfluorosulfonic acid membranes in the fuel cell / Z. Peng, V. Badets, P. Huguet, A. Morin, P. Schott, T.B.H. Tran, M. Porozhnyy, V. Nikonenko, S. Deabate // Journal of Power Sources. – 2017. – V. 356. – P. 200–211.
4. Bdiri, M. Characterization and cleaning of anion-exchange membranes used in electrodialysis of polyphenol-containing food industry solutions; comparison with cation-exchange membranes / M. Bdiri, L. Dammak, C. Larchet, F. Hella, M. Porozhnyy, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya, V. Nikonenko // Separation and Purification Technology. – 2019. – V. 210. – P. 636–650.

Тезисы докладов

5. Порожный, М.В. Развитие микрогетерогенной модели для учета влияния модификации мембраны наночастицами. / М.В. Порожный, В.В. Никоненко // Материалы VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2015», 10-13 ноября. – Воронеж, Россия. – 2015. – С. 533.
6. Porozhnyy, M. Application of the microheterogeneous model to describe electrical conductivity and diffusion permeability of AEMs after soaking in wine / M. Porozhnyy, V. Sarapulova, V. Nikonenko // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 23-28. – Sochi, Russia – 2016. – P. 232.
7. Nikonenko, V. V. Effect of inorganic and organic nanoparticles on the transport properties of ion-exchange membranes / V.V. Nikonenko, M.V. Porozhnyy, N.D. Pismenskaya, V.V. Sarapulova, E.Yu. Safronova // Proceedings of the 13th International Meeting «Fundamental problems of solid state ionics», 27 June - 01 July. – Chernogolovka, Russia – 2016. – P. 40.
8. Никоненко, В.В. Влияние неорганических и органических наночастиц на проводящие свойства ионообменных мембран / В.В. Никоненко, М.В. Порожный, Н.Д. Письменская, В.В. Сарапулова, Е.Ю. Сафронова // Материалы 13-го Международного Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», 27 Июня - 01 Июля. – Черноголовка, Россия – 2016. – P. 39.
9. Nikonenko, V. Mathematical modelling of the effect of immobilized nanoparticles on transport properties of ion-exchange membranes / V. Nikonenko, M. Porozhnyy, M. Cretin, E. Safronova // Proceedings of the international conference «Membrane and Electromembrane Processes». – Prague, Czech Republic, 15-19 May, 2016. – P. 65.
10. Porozhnyy, M. Concentration dependence of conductivity and diffusion permeability of ion exchange membranes embedded with mineral or organic nanoparticles. Modelling and experiment / M. Porozhnyy, S. Deabate, P. Huguet, V. Nikonenko // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 23-27. – Sochi, Russia – 2017. – P. 300-302.
11. Nichka, V. Modelling structure and properties of ion-exchange membrane taking into account internal electrical double layer / V. Nichka, S. Mareev, M. Porozhnyy, S. Shkirskaya // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 21-26. – Sochi. – 2018. – P. 194.
12. Porozhnyy, M. Characterization of membranes with embedded inorganic (silicon oxide) nanoparticles / M. Porozhnyy, S. Shkirskaya, P. Huguet, S. Deabate, V. Nikonenko // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 21-26. – Sochi. – 2018. – P. 228-229.
13. Nichka, V. Modification of the microheterogeneous model of ion – exchange membrane taking into account internal electrical double layer / V. Nichka, S. Mareev, M. Porozhnyy, S. Shkirskaya, V. Nikonenko // Proceedings of the international conference «Membrane and Electromembrane Processes». – Prague, Czech Republic, 13-16 May, 2018. – P. 134.
14. Порожный, М.В. Исследование характеристик гибридных мембран на основе Nafion и неорганических наночастиц. / М.В. Порожный, С.А. Шкирская, Д.Ю. Бутыльский, В.В. Никоненко // Материалы VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2018», 8-11 октября. – Воронеж, Россия. – 2018. – С. 555.