

На правах рукописи

Nexen

Небавская Ксения Андреевна

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

02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар
2016

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 **Золотухина Екатерина Викторовна**, ведущий научный сотрудник группы электрохимии межфазных процессов ФГБУН Институт проблем химической физики РАН

кандидат физико-математических наук
Шелистов Владимир Сергеевич, ведущий научный сотрудник лаборатории электро- и гидродинамики микро- и наномасштабов Краснодарского филиала ФГБОУ ВО «Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации»

Ведущая организация: ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Защита состоится «14» марта 2017 г. в 11:00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 созданного 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 «___» января 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Шкирская С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Уртенковым, 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.

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

Цель работы: установление влияния заряда и степени гидрофильности поверхности мембраны на развитие и механизм ЭК 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.

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.

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

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 № 124786, 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 допределных токах доминирующим фактором для развития ЭК является заряд поверхности, а при сверхпределных 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 и формулирование выводов осуществлены совместно с научным руководителем; публикаций подготовлены совместно с соавторами.

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 MelPro 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 рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 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 15 таблиц, 33 рисунков и библиографический список, содержащий 181 наименование литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, представлены цель работы и задачи, выполнение которых необходимо для ее достижения, показаны новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены данные об апробации работы, структуре и объеме диссертации, а также о публикациях, в которых изложено ее основное содержание.

В первой главе показана важность ЭК для практики электродиализа и для устройств микрофлюидики. Описаны современные представления об основных механизмах развития ЭК. Рассмотрены классические теории электроосмоса и двойного электрического слоя (ДЭС), согласно которым скорость электроосмоса и, следовательно, ЭК должна возрастать с увеличением заряда поверхности. Указано, что обычно возрастание заряда поверхности ведет к увеличению ее гидрофильности. Приведены работы, доказывающие, что с ростом гидрофильности поверхности ионообменных мембран снижается интенсивность ЭК в системе при сверхпредельных плотностях тока.

Во второй главе приводится обоснование объектов и методов исследования, описаны конкретные экспериментальные методики.

Определение угла смачивания было осуществлено с использованием разработанной оригинальной ячейки (рис. 1) [1], позволяющей измерять углы смачивания набухших мембран. Доверительный интервал всех значений углов смачивания, приведенных далее, составил ± 3 .

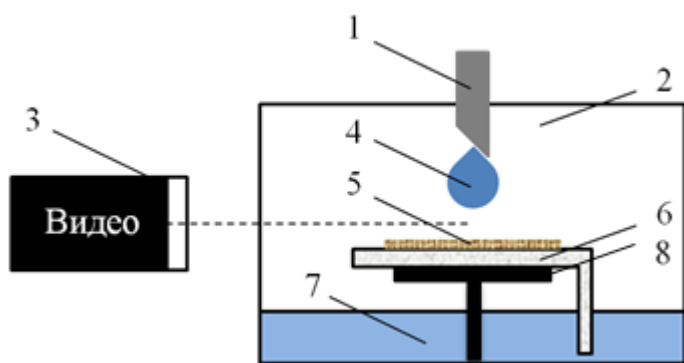


Рисунок 1 – Установка для измерения углов смачивания: 1 - дозатор тестовой жидкости, 2 - герметично закрывающаяся оптически прозрачная камера, 3 - видеокамера с достаточным увеличением, 4 - капля тестовой жидкости, 5 - исследуемый образец, 6 - пористая подложка, снабженная фитилями, 7 - слой тестовой жидкости, 8 – подставка для образца

Измерения потенциала течения мембран были выполнены с использованием щелевой экспериментальной установки (рис. 2) [2].

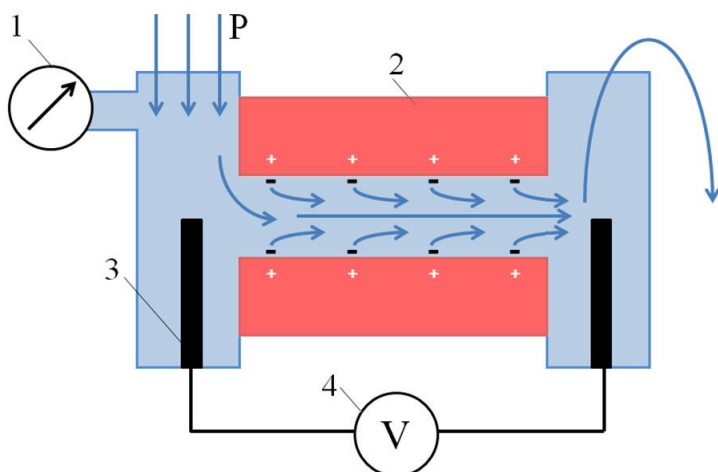


Рисунок 2 – Схема щелевой установки для измерения потенциала течения: 1 – манометр, 2 – исследуемые образцы, 3 – открытые хлорсеребряные электроды, 4 – мультиметр

В качестве рабочего был использован 0.02 М раствор NaCl. Аналитическим сигналом являлся потенциал течения ΔE , регистрируемый в диапазоне давлений 0.125-0.625 атм. Размеры канала (Д×Ш×В) 25×2.5×0.07 мм³.

Вольтамперограммы (ВАХ) и хронопотенциограммы были получены с использованием известной четырехкамерной ячейки (рис. 3). Рабочим являлся 0.02 М раствор NaCl, размер камер обессоливания и концентрирования (Д×Ш×В) 20×20×6.5 мм³. Теоретическая предельная плотность тока i_{lim}^{theor} такой системы при температуре 20°C составляет 2.92 мА/см². Вольтамперограммы были зарегистрированы в диапазоне плотностей токов 0-5 мА/см², скорость развертки тока составляла 2.5 мкА/(см²с). Хронопотенциограммы были получены в диапазоне плотностей токов от 1.5 до 7.0 мА/см².

[1] Пат. РФ 124786. Устройство для измерения углов смачивания поверхностей. Небавская К.А., и др.

[2] Саббатовский К.Г., и др. Коллоидный журнал. 2016. Т. 78. С. 534-536.

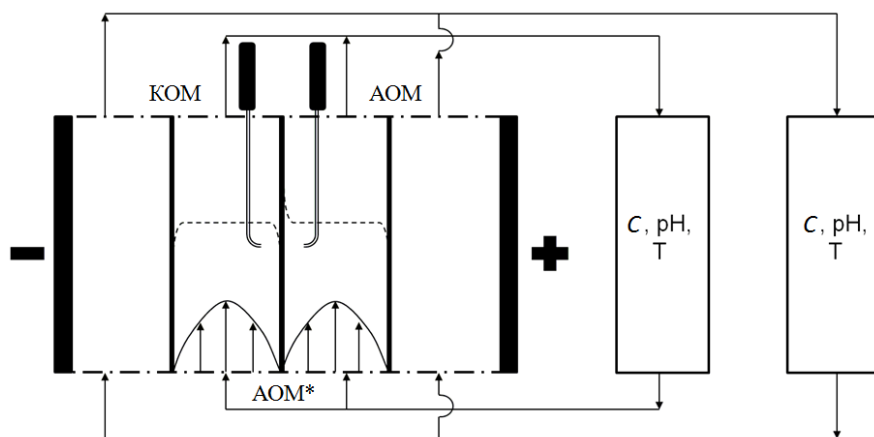


Рисунок 3 – Установка для исследования электрохимических характеристик ионообменных мембран [3]. Схема соответствует случаю, когда исследуемой мембраной является анионообменная мембрана, обозначенная АОМ*. Пунктирными линиями показаны профили концентрации соли. Сплошными кривыми обозначены профили скоростей течения раствора

Типичная хронопотенциограмма исследованных образцов анионообменных мембран АМХ-Sb и ее модификаций при плотностях тока $i > i_{lim}$ показана на рис. 4.

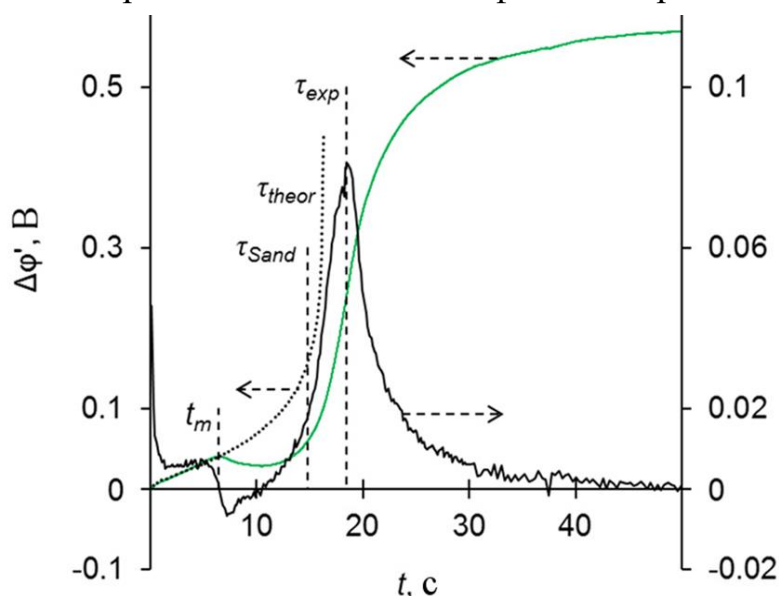


Рисунок 4 – Типичная хронопотенциограмма (получена для мембраны АМХ-Sb в 0.02 М растворе NaCl при $i = 4.5 \text{ mA/cm}^2$ ($i/i_{lim}^{theor} = 1.54$)) и ее производная; показаны сплошными линиями. Хронопотенциограмма, численно рассчитанная с использованием трехслойной модели [4], представлена пунктирной 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 [4]), 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 $\Delta\phi_{ohm}$, возникающего в неполяризованной системе сразу после включения тока, $\Delta\phi' = \Delta\phi - \Delta\phi_{ohm}$

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

- на основе АМХ-Sb: сильноосновная коммерческая мембрана Neosepta АМХ-Sb производства Astom, Япония (далее обозначена как АМХ-Sb) и три серии модифицированных мембран на ее основе:

[3] Пат. РФ 100276. Устройство для комплексного исследования массообменных и электрохимических характеристик ионообменной мембраны. Письменная Н.Д., и др.

[4] Larchet C., et al. Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 495-61.

- 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}*). Ширина одной полосы составляла 100 мкм.
- 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 перфторированная сульфокислотная мембрана Nafion 117, прошедшая стандартную солевую подготовку (*Nafion 117*), а также серии модифицированных мембран на ее основе:
 - мембрана Nafion 117, прошедшая окислительно-термическую подготовку (*Nafion_{OTI}*);
 - 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_{CNT}*).
 - образцы Nafion 117 и Nafion Nf, проработавшие 100 часов в сверхпредельном токовом режиме (*Nafion_{used100}* и *Nafion Nf_{used100}*, соответственно).

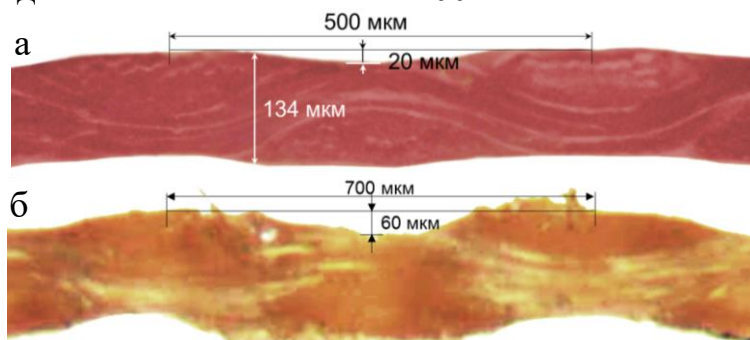


Рисунок 5 – Срезы мембран *AMX-Sb* (а) и *CMX* (б):
Увеличение 160 раз

В главе 3 приводятся результаты измерения углов смачивания ионообменных мембран и их обсуждение.

Была исследована возможность использования результатов измерения углов смачивания мембран для оценки структуры поверхности мембран. Угол смачивания плоской гетерогенной поверхности с не слишком малым размером неоднородностей θ_c связан с углами смачивания входящих в ее состав индивидуальных компонент θ_1 и θ_2 уравнением Кассье:

$$\cos \theta_c = s_1 \cos \theta_1 + s_2 \cos \theta_2 \quad (1)$$

где s_1 и s_2 – поверхностные доли компонент, входящих в состав гетерогенного материала. Сравнение экспериментальных и рассчитанных с использованием подхода Кассье углов смачивания приведено в табл. 1.

Таблица 1 – 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 ур. 1.	85±3
AMX-Sb _{2:1} , эксперимент	80±3
AMX-Sb _{2:1} , расчет по ур. 1.	77±3

С использованием уравнения Кассье был рассчитан угол смачивания набухшей мембраны Nafion_{ОТП}. Угол смачивания гидрофобных участков матрицы мембраны был принят равным углу смачивания Teflon, составляющему 108°. Угол смачивания гидрофильных пор был принят равным 0. Диаметр поры составлял единицы нанометров (рис. 6).

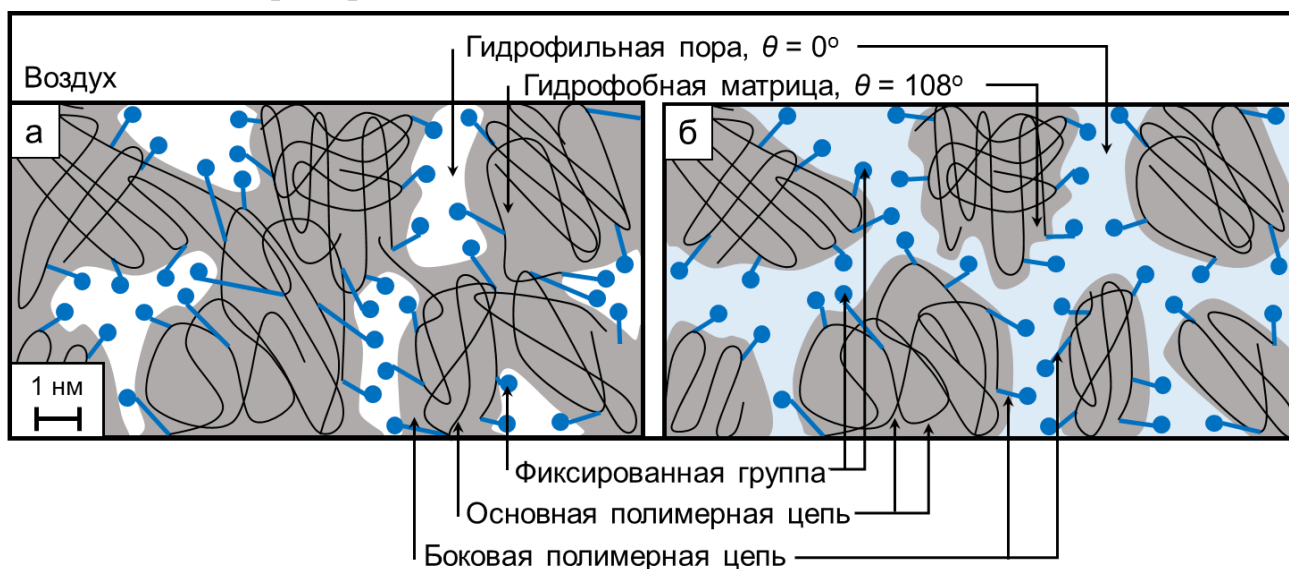


Рисунок 6 – Схема срезов воздушно-сухой (а) и набухшей (б) мембран Nafion

Поверхностные доли матрицы и гидрофильных пор были приняты равными объемным долям, рассчитанным из литературных данных о влагосодержании мембраны Nafion_{ОТП} W_{Nf} (29.2% [5]) и плотности гидрофобных участков ρ_{Nf} (2.05 г/см³): $s_1 = 0.54$; $s_2 = 1 - s_1 = 0.46$. Рассчитанный угол смачивания равен 73°; экспериментальное значение равно (65±3)°. Видно, что рассчитанное значение угла смачивания не лежит в доверительном интервале экспериментальных значений, но довольно близко к нему. Данная разница может быть объяснена отклонением угла смачивания перфторированной матрицы от угла смачивания материала Teflon, а также ограниченной применимостью модели Кассье-Бакстера для поверхностей с микромасштабной неоднородностью.

[5] Berezina N.P., et. al. *J. Membrane Sci.* 2002. V. 209. P. 509-518.

Сравнение кинетических зависимостей углов смачивания воздушно-сухой и набухшей мембран Nafion_{OTП} представлено на рис. 7. Угол смачивания набухшего образца θ_w не зависит от времени. Угол смачивания сухого образца θ^0 превышает угол смачивания набухшего в момент нанесения тестовой капли, но затем резко снижается и становится меньше θ_w .

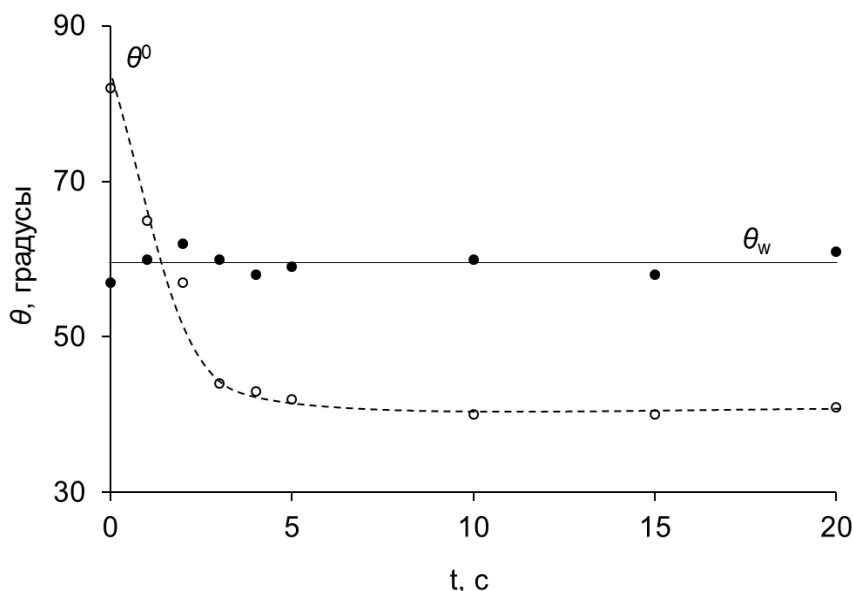


Рисунок 7 – Кинетические зависимости θ сухой (пустые маркеры) и влажной (закрашенные маркеры) мембран Nafion_{OTП}

Различия между начальными углами смачивания сухой и набухшей мембран объясняются хорошо известными изменениями структуры Nafion при возрастании влагосодержания [6]. В воздушно-сухом состоянии Nafion представляет собой непрерывную фазу матрицы с включенными в нее не сообщающимися между собой высокогидрофильными кластерами (рис. 6 а). При набухании происходит увеличение размеров кластеров (рис. 6 б).

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. 8) 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.

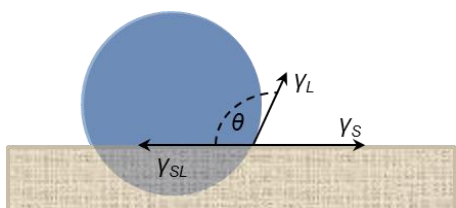


Рисунок 8 – Силы, определяющие угол смачивания θ . γ_L , γ_S и γ_{SL} – поверхностные натяжения жидкости, твердого тела и границы «твердое тело – жидкость», соответственно

В табл. 2 приведено сравнение углов смачивания мембран Nafion 117, прошедших различную подготовку.

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

[6] Gebel, G. *Polymer*. 2000. V. 41. P. 5829-5838.

Таблица 2 – Углы смачивания мембран Nafion 117, прошедших различную подготовку

Вид подготовки	Угол смачивания, градусы			
	Воздушно-сухая мембрана		Набухшая мембрана	
	В момент нанесения	Через 20 с	В момент нанесения	Через 20 с
Стандартная солевая подготовка	86±3	68±3	68±3	70±3
Окислительно-термическая подготовка	82±3	41±3	57±3	58±3

В табл. 3 приведены значения углов смачивания мембран до и после их проработки в интенсивном токовом режиме.

Таблица 3 – Углы смачивания исследованных мембран

Образец	Угол смачивания, градусы	σ/σ_{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	

*Для серии мембран на основе AMX-Sb представлены также значения заряда поверхности σ , нормированные на заряд поверхности коммерческой мембраны AMX-Sb

При проработке мембран AMX-Sb и CMX в интенсивных токовых режимах возрастает их угол смачивания. В случае мембраны AMX-Sb данное изменение возникает практически сразу после начала эксплуатации, что связано с превращением ионообменных групп из четвертичных аммониевых оснований в третичные и вторичные аминогруппы. Образованные аминогруппы не заряжены при нейтральных значениях pH [7]. Снижение заряда поверхности мембраны после проработки под током обнаруживается в ходе измерений ее электрокинетических характеристик (табл. 3). При эксплуатации мембраны CMX ее угол смачивания возрастает по причине электрохимической деструкции ионообменного полимера, обнаруженная методом элементного анализа РФЭС [8]. Углы смачивания химически стойких мембран Nafion 117 и Nafion Nf не изменяются в ходе эксплуатации.

В табл. 4 приведены значения углов смачивания мембран до и после модификации их поверхности пленкой типа Nafion.

[7] Franck-Lacaze, L., et al. *J. Membrane Sci.* 2009. V. 326. P. 650-658.

[8] Pismenskaya N.D., et al. *J. Phys. Chem B.* V. 116. №7. P. 2145-2161.

Таблица 4 – Изменение углов смачивания мембран при модифицировании их поверхности пленками типа Nafion

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 (табл. 4), а ее угол смачивания возрастает (рис. 9).

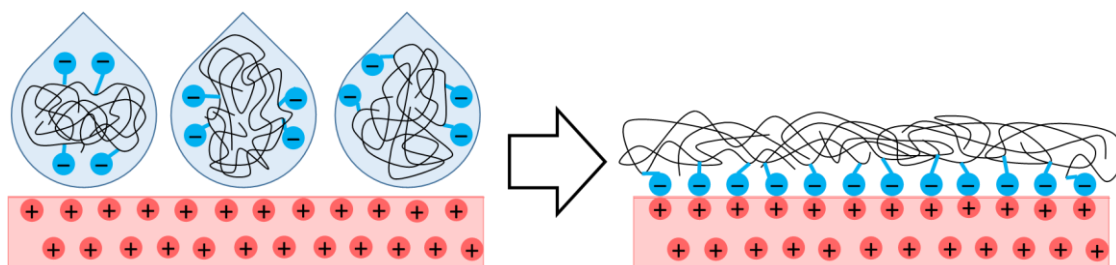


Рисунок 9 – Нанесение на поверхность сильноосновной мембраны AMX-Sb дисперсии МФ-4СК, содержащие сульфокислотные группы, фиксированные на перфторированной матрице

Угол смачивания пленки Nafion, нанесенной на мембрану Nafion 117, в пределах погрешности равен углу смачивания исходной мембраны. При введении высокогидрофобных нанотрубок в объем пленки Nafion возникает гидрофобное притяжение (ван-дер-ваальсовы силы) между нанотрубками и перфторированной матрицей. Гидрофильные боковые цепи Nafion, несущие ионогенные группы, оказываются ориентированными в раствор, в результате чего угол смачивания мембраны Nafion Nf_{CNT} оказывается меньше угла смачивания исходной мембраны (рис. 10).

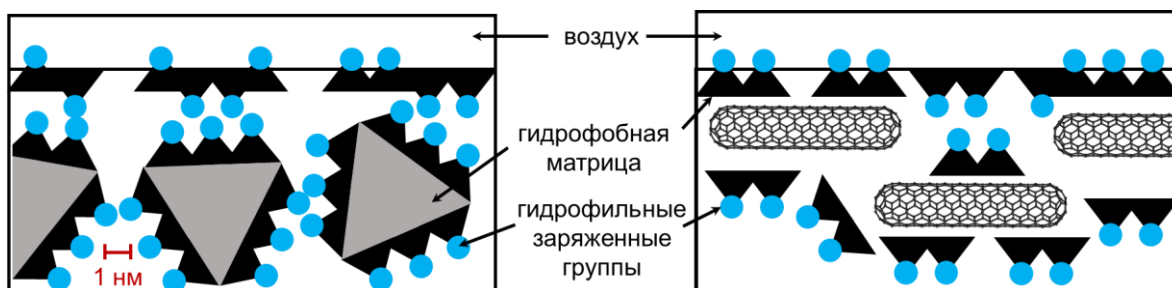


Рисунок 10 – Схемы срезов воздушно-сухих пленок: слева пленка, полученная из коммерческой дисперсии Nafion, справа пленка, полученная из дисперсии Nafion, допированной нанотрубками

Этот эффект усиливается при введении нанотрубок с фиксированными группами, имеющими тот же знак заряда, что и функциональные группы Nafion.

В главе 4 приводятся экспериментальные результаты измерения электрокинетических и электрохимических характеристик мембран, а также их обсуждение.

Для расчета дзета-потенциалов ζ мембран были использованы два уравнения. Первым из них было классическое уравнение Гельмгольца-Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\Delta E \eta \kappa_0}{\Delta P \varepsilon \varepsilon_0} \quad (2)$$

где η и κ_0 – вязкость и удельная электропроводность раствора, соответственно.

Вторым – впервые полученное в данной работе уравнение, основанное на подходе А. Ярощука и В. Рибича [9] и учитывающее фактор шероховатости мембран:

$$\zeta = \frac{\Delta E \eta \kappa_0}{\Delta P \varepsilon \varepsilon_0 \gamma} \left(1 + 2 \frac{\kappa_m d_m}{\kappa_0 h} \right) \quad (3)$$

где γ – отношение длины нормального сечения поверхности мембраны к длине ее нормальной проекции, κ_0 – удельная электропроводность мембраны, d_m – ее толщина, h – высота канала. Величина γ , использованная для расчета, была определена из рис. 5 аппроксимацией рельефа полуэллипсами и равнялась 1.15.

Заряды поверхности σ были рассчитаны из полученных значений дзета-потенциала с использованием классического уравнения Грэма:

$$\sigma = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 CRT} \times \sinh\left(\frac{\zeta F}{2RT}\right) \quad (4)$$

В Таблице 5 приведены найденные из эксперимента потенциалы течения, а также рассчитанные по уравнениям (2) – (4) ζ и σ .

Таблица 5 – Электрокинетические характеристики мембраны AMX-Sb и ее модификаций

	I* AMX-Sb	AMX-Sb _{used3}	II AMX-Sb _{used30}	III AMX-Sb _{mod1}	IV AMX-Sb _{mod2}
Потенциал течения, мВ/бар	15.1	9.4	4.1	-0.4	-0.8
Дзета-потенциал, мВ, Уравнение (2)	27.5	17.1	7.4	-0.7	-1.5
Заряд поверхности, мкКл/см ² , Уравнения (2) и (4)	0.95	0.57	0.24	-0.02	-0.05
Дзета-потенциал, мВ, Уравнение (3)	247.5	154.5	66.7	-6.1	-13.9
Заряд поверхности, мкКл/см ² , Уравнения (3) и (4)	111.6	17.7	2.9	-0.2	-0.5

*Числами I, II, III, IV обозначены мембраны, для которых были получены хронопотенциограммы и вольтамперограммы

Эффективный заряд поверхности и дзета-потенциал можно приблизительно оценить на основании обменной емкости Q . Предполагая, что фиксированные заряды мембраны находятся в узлах кубической решетки, расстояние между ними

[9] Yaroshchuk, A., Ribitsch, V. *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 2036-2038.

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), Q приблизительно равна 1.45 ммоль/см³. Тогда заряд поверхности $\sigma = \frac{e}{L^2} \approx 14$ мкКл/см². Значение дзета-потенциала может быть оценено как скачок потенциала Доннана у поверхности мембраны $\Delta\varphi_D = \left(\frac{RT}{F}\right) \ln\left(\frac{Q}{c_0}\right) \approx 110$ мВ.

Найденные таким образом значения ζ и σ существенно выше соответствующих значений, рассчитанных с использованием уравнений (2) и (4), но ниже, чем результат расчета с использованием уравнений (3) и (4). (Таблица 5). Полученные результаты объясняются тем, что уравнение (2) не учитывает того факта, что часть тока проводимости проходит через ионообменные мембраны, ограничивающие канал. В результате уравнения (2) и (4) дают существенно заниженные значения ζ и σ . Учет проводимости стенок канала приводит к получению более адекватных значений ζ и σ , однако они, по-видимому, являются все же завышенными вследствие того, что использованные значения γ учитывают рельеф только в микрометровом масштабе. По-видимому, значение γ существенно выше, поскольку помимо рельефа, заметного на рис. 5 («холмы» и «долины» высотой несколько десятков микрон) и учтенного в приведенной оценке γ , шероховатость присутствует также на меньших масштабах, как это показано в работе К. Неймейер и соавторов [10]. Тем не менее, величину мелкомасштабных шероховатостей, а следовательно, и истинные значения ζ и σ трудно оценить. В данном исследовании важным является изменение значения этих характеристик при переходе от одного образца к другому, что позволяет ранжировать их по величине и знаку заряда поверхности. В связи с этим незнание точных значений ζ и σ не отражается на качественных выводах данной работы.

На рис. 11 показаны хронопотенциограммы мембран AMX-Sb, AMX-Sb_{used30}, AMX-Sb_{mod1} и AMX-Sb_{mod2}. При небольших временах t происходит монотонное возрастание (приведенного) скачка потенциала $\Delta\varphi'$ со временем. На этом участке экспериментальные хронопотенциограммы и расчетная хронопотенциограмма совпадают. Тем не менее, после достижения некоторого порогового времени t_m ($< \tau$) в форме кривых появляются различия. При $t=t_m$ возникает задержка роста потенциала экспериментальных хронопотенциограмм. Для мембран AMX-Sb, AMX-Sb_{used30} и AMX-Sb_{mod2} данная задержка достаточно высока, что приводит к формированию локального максимума $\Delta\varphi'(t)$. Глубина снижения скачка потенциала в ходе этой первой осцилляции обозначена как $\Delta\varphi_{osc}$. В случае мембраны AMX-Sb_{mod1} также обнаруживается задержка, но она слишком мала для формирования локального экстремума. Через несколько секунд возобновляется рост скачка потенциала.

Для мембраны AMX-Sb задержка роста потенциала на хронопотенциограмме наблюдалась при плотностях тока $i \geq 2.3$ мА/см² ($i/i_{lim}^{theor} \geq 0.79$). В случае остальных образцов эта задержка обнаруживается, начиная с плотности тока 3.0 мА/см² ($i/i_{lim}^{theor} = 1.03$). Среди всех образцов $\Delta\varphi_{osc}$ наибольшая для AMX-Sb.

[10] Güler E., et al. *J. Membrane Sci.* 2014. V. 455. P. 254-270.

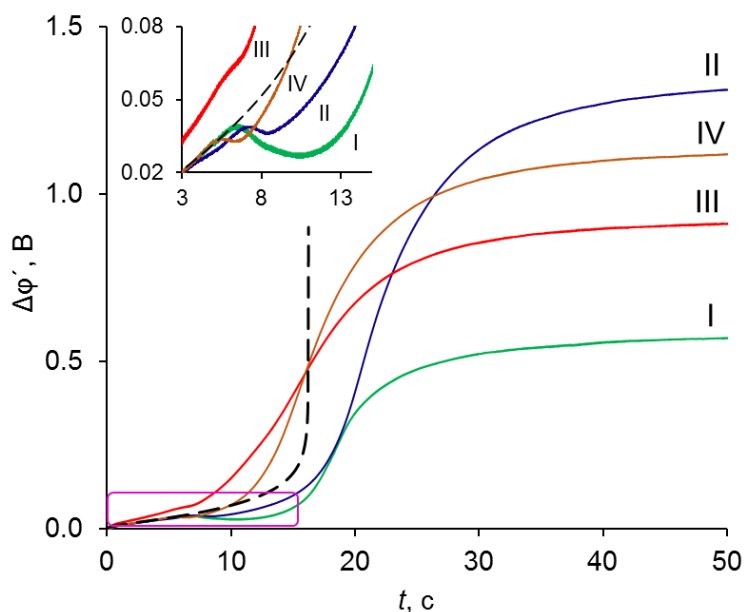


Рисунок 11 – Экспериментальные хронопотенциограммы (сплошные линии) мембран AMX-Sb, (I), AMX-Sb_{used30} (II), AMX-Sb_{mod1} (III) и AMX-Sb_{mod2} (IV) полученные при плотности тока 4.5 мА/см² ($i/i_{lim}^{theor} = 1.54$), и расчетная хронопотенциограмма, полученная с помощью трехслойной модели (штриховая линия)

AMX-Sb < AMX-Sb_{mod1} < AMX-Sb_{mod2} < AMX-Sb_{used30}. Во всех случаях наилучшей является мембрана AMX-Sb (табл. 7). Мембрана AMX-Sb_{used30}, вторая после AMX-Sb по глубине снижения потенциала на начальном участке хронопотенциограмм, характеризуется наибольшим стационарным скачком потенциала. Мембрана AMX-Sb_{mod1}, обладающая наибольшими углом смачивания поверхности и скачком потенциала на начальном участке хронопотенциограмм, 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 относительная гидрофобность поверхности.

Таблица 6 - Электрохимические характеристики мембраны AMX-Sb и ее модификаций, полученные при $i = 4.5$ мА/см² ($i/i_{lim}^{theor} = 1.54$)

Образец	I AMX-Sb	II AMX-Sb _{used30}	III AMX-Sb _{mod1}	IV AMX-Sb _{mod2}
Экспериментальное переходное время*, τ_{exp} , с	18.1	18.5	15.4	15.5
Стационарный скачок потенциала, мВ	640	1390	960	1180
Время первого локального максимума потенциала t_m , с	6.4	7.2	6.0	5.5
Значение $\Delta\phi_m'$ первого локального максимума, мВ	43	39	64	36
Глубина снижения потенциала в ходе первой осцилляции, $\Delta\phi_{osc}$, мВ	14	3	-	1

*Переходное время, полученное с использованием уравнения Санда, $\tau_{sand} = 14.8$ с.

Следует отметить, что глубина первой осцилляции скачка потенциала ($\Delta\phi_{osc}$) уменьшается со снижением абсолютного значения дзета-потенциала (табл. 5): AMX-Sb > AMX-Sb_{used30} > 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 достигнуто 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:

К таким же выводам можно прийти, анализируя ВАХ (рис. 12).

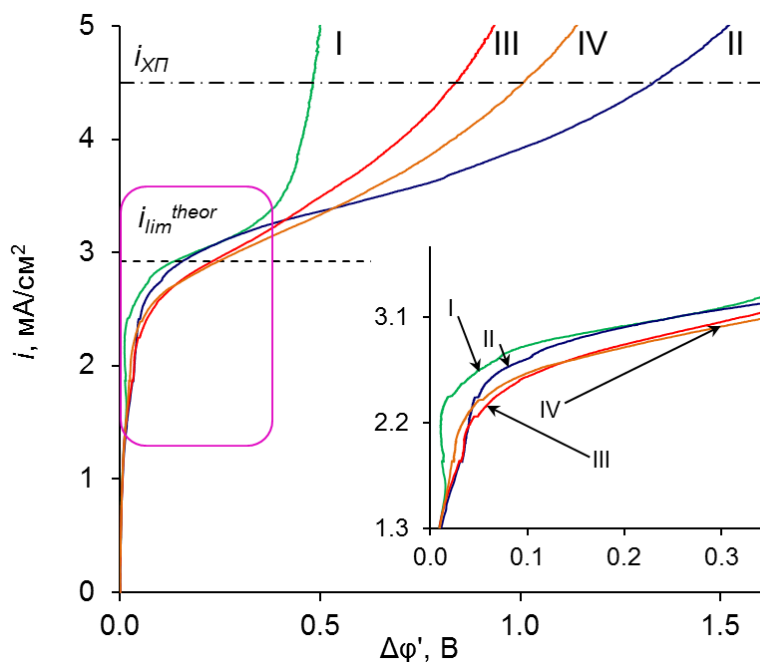


Рисунок 12 – Вольтамперные характеристики (сплошные линии) AMX-Sb (I), AMX-Sb_{used30} (II), AMX-Sb_{mod1} (III) и AMX-Sb_{mod2} (IV). Штриховой линией обозначена теоретическая предельная плотность тока, рассчитанная с помощью уравнения Левека. Штрихпунктирной линией обозначена плотность тока, при которой получены хронопотенциограммы, приведенные на рис. 11

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 (табл. 7) - AMX-Sb_{mod1} < AMX-Sb_{mod2} < AMX-Sb_{used30} < AMX-Sb.

При относительно высоких плотностях сверхпредельного тока ($i > 3.5 \text{ mA/cm}^2$, $i/i_{lim}^{theor} > 1.20$) квазистационарные значения скачка потенциала на ВАХ увеличиваются в том же ряду, что и стационарные скачки потенциала в хронопотенциометрических измерениях: AMX-Sb < AMX-Sb_{mod1} < AMX-Sb_{mod2} < AMX-Sb_{used30}.

Таблица 7 - 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

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 30-60 мВ),

слишком малы по сравнению с оцененными скачками потенциала (~ 1 В) начала развития неравновесной ЭК (электроосмоса второго рода). Следовательно, можно заключить, что единственно возможным механизмом осцилляций потенциала на хронопотенциограммах и «аномального» хода ВАХ является равновесная ЭК. Этот вывод поддерживается последовательностью, в которой возрастает величина осцилляций исследованных мембран: это ряд возрастания абсолютного значения заряда поверхности/дзета-потенциала.

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 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 капли воды со стороны ионогенных групп сухих пор. Угол смачивания набухших мембран не изменяется во времени.
2. В ходе проработки мембраны Neosepta AMX-Sb в интенсивных токовых режимах снижается заряд ее поверхности и возрастает угол смачивания. Установлено, что это явление обусловлено трансформацией четвертичных аминогрупп во вторичные и третичные. Проработка под током также вызывает рост угла смачивания мембраны Neosepta CMX, но не влияет на свойства химически стойкой мембраны Nafion 117.
3. 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 $i > i_{lim}$.

4. 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.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. **Nebavskaya K.A.** Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting currents / **K.A. Nebavskaya**, V.V. Sarapulova, K.G. Sabbatovskiy, V.D. Sobolev, N.D. Pismenskaya, P. Sistat, M. Cretin, V.V. Nikonenko // J. Membrane Sci. – 2017. – V. 523. – С. 36-44. (DOI 10.1016/j.memsci.2016.09.038 доступна онлайн 23.09.2016).
2. **Небавская К.А.** Влияние дзета-потенциала поверхности ионообменных мембран на развитие равновесной и неравновесной электроконвекции / **К.А. Небавская**, В.В. Сарапулова, К.Г. Саббатовский, В.Д. Соколов, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко, Ф. Систа // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т. 18, №3. – С. 374-382.
3. 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 (Nebavskaya)**, E.I. Belova, G. Pourcelly. D. Cot, L. Dammak, C. Larchet // J. Phys. Chem. B. – 2012. – V. 116, №7. – P. 2145-2161.
4. 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 (Nebavskaya)**, A.V. Nebavsky, K.A. Lebedev, V.V. Nikonenko // Electrochim. Acta. – 2012. – V. 59. – P. 412-423.
5. Пат. РФ 124786. МПК 2006.01 G01B11/26, G01N13/00. Устройство для измерения углов смачивания поверхностей. **К.А. Небавская**, А.В. Небавский, В.В. Никоненко, Е.И. Белова. Патентообладатель ФГБОУ ВПО «КубГУ». Приоритет 20.09.2012.
6. Nebavsky, A.V. Determination of the impact of polar and non-polar components in the interaction of a liquid drop with ion exchange membrane surface by using contact angle values / A.V. Nebavsky, **K.A. Shevtsova (Nebavskaya)**, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Krasnodar, 7-12 June 2010. – P. 121-123.
7. **Shevtsova (Nebavskaya), K.A.** Contact angle of water on Nafion materials / **K.A. Shevtsova (Nebavskaya)**, A.V. Nebavsky, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Krasnodar, 6-11 June 2011 – P. 132-135.
8. **Nebavskaya, K.A.** Effect of thermal treatment on hydrophobicity of Nafion surface / **K.A. Nebavskaya**, A.V. Nebavsky, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Krasnodar, 28 May-2 June 2012 – P. 139-141.

9. **Небавская, К.А.** Влияние термической и окислительно-термической подготовки на поверхностные свойства материалов Nafion / К.А. Небавская, А.В. Небавский, В.В. Никоненко, Н.Д. Письменная // ФАГРАН-2012: тез. конф. Всероссийская конференция. Воронеж, 15-18 октября 2012 – С. 433-435.
10. **Nebavskaya, K.A.** Effect of thermal or chemical treatment on hydrophobicity of ion-exchange membranes / **K.A. Nebavskaya, N.D. Pis'menskaya, N.A. Mel'nik, V.I. Vasil'eva, A.V. Nebavskii, V.V. Sarapulova, E.M. Akberova** // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Krasnodar, 2-7 June 2013 – P. 313-315.
11. **Nebavskaya, K.A.** Determination of surface heterogeneity of Nafion 117 membrane using measurements of contact angle / **K.A. Nebavskaya, A.V. Nebavsky, N.D. Pismenskaya** // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Krasnodar, 2-7 June 2014 – P.156.
12. **Nebavskaya, K.A.** Effect of surface charge of AMX-Sb membrane on development of electroconvection / **K.A. Nebavskaya, V.V. Sarapulova, N.D. Pismenskaya, P. Sistas, K.G. Sabbatovskiy, V.D. Sobolev** // Permea & Melpro 2016: Intern. Conf.: book of abstracts. Prague, 15-19 May 2016 – P. 158.
13. **Nebavskaya, K.** Influence of hydrophobicity and zeta potential of membranes surface on development of electroconvection / **K.A. Nebavskaya, V.V. Sarapulova, K.G. Sabbatovskiy, V.V. Nikonenko** // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Sochi, 23-28 May 2016 – P. 202-203.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам КубГУ д.х.н. Письменной Н.Д. и аспиранту Сарapulовой В.В. за обучение работе с установкой для получения вольтамперограмм и хронопотенциограмм.

