

## ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАНЫ СМХ ПРИ ИНТЕНСИВНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ

© 2010 Н. А. Мельник, К. А. Шевцова, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко

*Институт мембран, Кубанский государственный университет,  
ул. Ставропольская 149, 350040 Краснодар, Россия*

Поступила в редакцию: 27.07.2010 г.

**Аннотация.** Измерены суммарные и парциальные вольтамперные характеристики гомогенной мембраны СМХ в 0.02 М растворе NaCl, определены контактные углы смачивания и визуализирована топология поверхности этой мембраны до и после ее эксплуатации при интенсивных токовых режимах. Выявлена связь между изменением микротопологических характеристик поверхности, увеличением ее гидрофобности и интенсификацией массопереноса в мембранной системе при сверхпредельных токах. Показано, что причиной приращения массопереноса мембраны является создание более благоприятных условий для развития электроконвекции у поверхности СМХ.

**Ключевые слова:** мембрана, топология поверхности, контактный угол смачивания, интенсивный токовый режим, гидрофобность, массоперенос, электроконвекция.

### ВВЕДЕНИЕ

Обессоливание, концентрирование и разделение растворов методом электродиализа относится к одному из направлений «зеленой» химии. В сочетании с другими мембранными процессами этот метод может обеспечить создание безотходных (или малоотходных) промышленных технологий с нулевыми стоками [1]. Известно, что интенсификация массопереноса ионов соли при электродиализе разбавленных растворов может быть осуществлена путем подавления генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов поверхностью мембран [2] и стимулирования электроконвекции [2—4], уменьшающей толщину обедненного диффузионного слоя [5]. Основную роль в управлении этими сопряженными эффектами концентрационной поляризации играют химические свойства, а также топология поверхности мембран. Более глубокое понимание явлений, лежащих в основе этих эффектов, требует значительных усилий теоретиков и экспериментаторов.

Вопросы контроля скорости генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , а также эффектов сопряженной конвекции широко обсуждаются в литературе. В настоящее время достоверно установлен ряд каталитической активности фиксированных групп по отношению к реакции диссоциации воды и показано, что генерация  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов идет в тонком (несколько

нанометров) слое на границе мембрана/мембрана [6, 7] (или мембрана/раствор). Чтобы подавить эту химическую реакцию, достаточно преобразовать вторичные и третичные амины в четвертичные аммониевые основания в тонком (несколько микрометров) приповерхностном слое мембраны [2].

Важную роль в электрохимическом поведении мембраны играет наличие на ее поверхности мембраны участков с высокой и низкой электрической проводимостью. В случае гетерогенных мембран доля участков поверхности с высокой проводимостью всегда ниже, чем на поверхности гомогенной [8]. Как следствие, при одной и той же силе тока в мембранном пакете, содержащем гомогенную и гетерогенную мембрану, плотность тока на участках с высокой проводимостью в случае гетерогенной мембраны всегда выше, чем на гомогенной поверхности, то есть на гетерогенной поверхности создаются более благоприятные условия для генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов. С другой стороны, в растворе вблизи такой поверхности всегда возникают тангенциальные вихревые конвективные потоки ионов соли, зарождающиеся на участках с высокой электрической проводимостью [8, 9, 3].

Исходя из механизмов электроконвекции, описываемых в теоретических работах [3, 4], логично предположить, что она развивается тем сильнее,

чем большее количество воды, находящейся в гидратных оболочках ионов электролита, вовлекается в движение [2, 10, 11]. Именно этот эффект является причиной более интенсивной электроконвекции у катионообменной мембраны по сравнению с анионообменной при обессоливании раствора NaCl [10] и ослабления электроконвекции при появлении в области пространственного заряда  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов, перенос которых осуществляется не по гидродинамическому, а по гротгусовскому механизму [11, 2].

Большое значение для развития электроконвекции играет степень гидрофобности поверхности мембраны [12]. Это связано с явлением «проскальзывания» жидкости вдоль гидрофобной поверхности [13]: чем гидрофобнее поверхность, тем легче проскальзывает вдоль нее жидкость. Аналогичное электрогидродинамическое явление, лежит в основе функционирования микронасосов и других устройств в микрофлюидике [14].

Анализ обширной научной литературы, посвященной разработке супергидрофобных поверхностей (например, обзорные статьи [13, 15]), позволяет говорить о двух основных составляющих гидрофобно-гидрофильного баланса. Первая из них — это химическая природа поверхности: полярные группы полимеров являются гидрофильными, а неполярные — гидрофобными. Вторая, не менее значимая составляющая, — это микро- и нано- рельеф межфазной границы. В соответствии с теорией Вензеля (Wenzel) [16, 15], контактный угол смачивания жидкостью шероховатой поверхности  $\theta^*$  определяется соотношением:

$$\cos \theta^* = r \cos \theta, \quad (1)$$

где  $\theta$  — контактный угол смачивания гладкой поверхности данного материала, а  $r$  — фактор извилистости, равный отношению величины реальной поверхности к видимой поверхности ( $r$  всегда больше единицы).

Из выражения (1) следует: если материал гидрофобен (в нем преобладают неполярные компоненты) и  $\theta > 90^\circ$ , то шероховатость способствует увеличению гидрофобности поверхности:  $\theta^* > \theta > 90^\circ$ . Напротив, в случае гидрофильного материала (преобладает полярная составляющая) шероховатость способствует росту гидрофильности поверхности:  $\theta^* < \theta < 90^\circ$ . Управление гидрофобностью поверхности путем целенаправленного изменения ее химической природы и шероховатости на микро- и нано- уровне широко используется при разработке супергидрофобных материалов для

изготовления сенсоров [17], самоочищающихся поверхностей и мембран [18, 19]. Вместе с тем, вопрос о том, каким образом можно влиять на электроконвекцию через гидрофобизацию поверхности, до сих пор остается открытым.

Данная работа является попыткой внести больше ясности в понимание связи между топологическими характеристиками поверхности, степенью ее гидрофобности и сопряженной конвекцией раствора, определяющей прирост массопереноса при интенсивных токовых режимах.

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования является гомогенная мембрана CMX (Tokuyama Soda, Япония). Мембрана изготовлена пастовым методом. Паста содержит мономер с функциональными группами (на которые в дальнейшем прививают ионообменные группы), дивинилбензол в качестве сшивающего агента, инициатор радикальной полимеризации и измельченный в порошок поливинилхлорид [20]. Пасту наносят на армирующую сетчатую поливинилхлоридную ткань, осуществляют сополимеризацию, а затем — сульфирование [20]. Матрица ионообменной мембраны представляет собой сополимер глицидил метакрилата с дивинилбензолом [21]. Она содержит сульфокислотные фиксированные группы, характеризующиеся низкой каталитической активностью в отношении генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов [6, 7].

Визуализация поверхности и сечения мембраны осуществлена методом сканирующей электронной микроскопии с предварительным напылением на образец микроколичеств платины. Использовался микроскоп LEO (ex LEICA, ex CAMBRIDGE) Type S260.

Контактные углы смачивания поверхности мембраны CMX, предварительно переведенной в натриевую форму, измерены методом покоящейся капли. Методика измерений [22] отличается тем, что каплю 0.02 М раствора NaCl объемом 0.7 мкл наносят на набухшую, предварительно уравновешенную с этим раствором мембрану. Перед нанесением капли мембрану вынимают из раствора; помещают в закрытый оптически прозрачный бокс на фильтровальную бумагу, пропитанную тем же 0.02 М раствором NaCl; фильтровальной бумагой удаляют пленку раствора с обращенной к дозирующему устройству поверхности и уравновешивают в течение 30—40 мин. Форму капли фиксируют цифровой фотокамерой. Размеры капли определя-

ются из фотографий, используя не менее трех изображений, полученных через 20 с после ее нанесения на поверхность мембраны. Эксперимент повторяют не менее 10 раз, нанося каплю на различные участки поверхности. Полученное изображение обрабатывают с использованием компьютерной программы ImageJ для повышения контрастности основания и контуров капли; определяют среднее значение контактных углов, найденных методом касательных.

Используемая нами методика позволяет регистрировать форму капель в условиях, близких к термодинамическому равновесию. К тому же, эти условия приближены к тем, при которых мембрана функционирует в процессе электродиализного обессоливания разбавленного солевого раствора.

Суммарные и парциальные вольтамперные характеристики мембраны в 0.02 М растворе NaCl измерялись на установке и по методике, подробно описанной в [10, 2]. Особенностью применяемой шестикамерной проточной электрохимической ячейки являются специальные гребнеобразные устройства ввода и вывода раствора. Они обеспечивают ламинарный гидродинамический режим в межмембранном пространстве. Массоперенос в канале обессоливания такой ячейки хорошо описывается конвективно-диффузионной моделью [23]. Эта модель позволяет рассчитывать значения предельного тока, который может быть достигнут в исследуемой мембранной системе в отсутствие сопряженных эффектов концентрационной поляризации:

$$i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1.47 \frac{FDC}{h(T_i - t_i)} \left( \frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3}. \quad (2)$$

Здесь  $F$  — постоянная Фарадея,  $D$  и  $C$  — коэффициент диффузии и концентрация электролита (NaCl) на входе в ячейку;  $h$  — межмембранное расстояние;  $L$  — длина пути обессоливания;  $T_i$  и  $t_i$  — числа переноса противоиона в мембране и растворе;  $V$  — средняя линейная скорость протока раствора.

Проточные камеры ячейки не содержат наполнителя; поляризуемая электрическим током площадь исследуемой мембраны  $S = 2 \times 2 \text{ см}^2$ ;  $h = 6.3 \text{ мм}$ ,  $V = 0.36 \text{ см/с}$ . Мембранный пакет в проведенных экспериментах расположен горизонтально. Обедненный диффузионный слой находится под исследуемой мембраной, что исключает возникновение у ее поверхности гравитационной конвекции. Вспомогательной является мембрана МА-40М с подавленной функцией генерации  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов.

Предварительные эксперименты показали, что в канале обессоливания, образованном мембранами СМХ и МА-40М раствор подщелачивается. Это означает, что скорость генерации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  выше на мембране СМХ. В этом случае ионы  $\text{OH}^-$ , образованные на МА-40М, не доходят до поверхности СМХ: они полностью израсходуются в объеме раствора между мембранами при взаимодействии с ионами  $\text{H}^+$ , генерированными на МА-40М. Поэтому величина регистрируемого в эксперименте парциального тока протонов через СМХ обусловлена только интенсивностью генерации  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов на поверхности этой мембраны.

Соединенные с закрытыми хлорсеребряными электродами капилляры Луггина подведены с двух сторон к центру исследуемой мембраны. Расстояние между поверхностью мембраны и кончиком капилляра в 4 раза превышает толщину диффузионного слоя ( $\delta$ ). Величина  $\delta$ , рассчитанная по конвективно-диффузионной модели, уравнение (2), составляет 260 мкм. Тот факт, что кончик измерительного капилляра находится за пределами диффузионного слоя, а также предварительное уравновешивание мембранного пакета с равновесным раствором и измерение электрохимических характеристик мембраны в квазиравновесных условиях обеспечивают получение воспроизводимых данных.

Диффузионную проницаемость мембраны СМХ до и после ее эксплуатации при интенсивных токовых режимах измеряли в той же ячейке и при такой же скорости протока раствора, что и в случае определения электрохимических характеристик. Со стороны мембраны, ранее обращенной в камеру обессоливания, циркулировала дистиллированная вода, а с другой стороны, обращенной ранее в камеру концентрирования — 0.5 М раствора NaCl.

Визуализацию поверхности и сечения мембраны, а также определение контактного угла смачивания провели перед электрохимическими измерениями на образце мембраны СМХ, предварительно прошедшем стандартную солевую подготовку. Затем образец поместили в электрохимическую ячейку и прорабатывали под током  $6.25 \text{ мА/см}^2$ , в 3 раза превышающем значение предельного тока, рассчитанного по уравнению (2) ( $i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 2 \text{ мА/см}^2$ ). Ток периодически отключали, уравновешивали мембрану с равновесным раствором (0.02 М NaCl) и регистрировали суммарную вольтамперную характеристику. Через 25 часов такой проработки мембрану вынули из электрохимической ячейки, измерили угол смачивания на поверхности, обра-

щенной в камеру обессоливания, и снова поместили мембрану в ячейку. Последние измерения суммарных и парциальных ВАХ провели после того, как мембрана проработала под током в течение 100 часов. Затем были измерены контактные углы смачивания на поляризованной поверхности мембраны, а после ее осушения в эксикаторе получены микрофотографии поверхности и среза.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

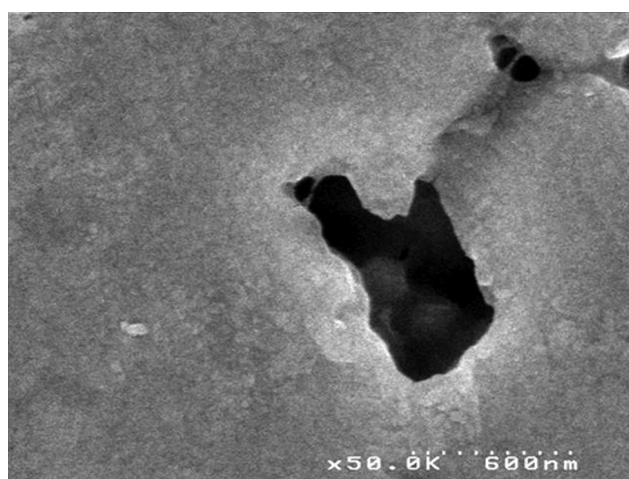
### ТОПОЛОГИЯ И ГИДРОФИЛЬНО/ ГИДРОФОБНЫЙ БАЛАНС ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАНЫ СМХ

Проведенные исследования показывают, что величина контактного угла смачивания поверхности мембраны СМХ растет с  $32 \pm 3$  град (исходная мембрана) до  $49 \pm 2$  град (мембрана после 25 часов эксплуатации) и при дальнейшей проработке при интенсивных токовых режимах не изменяется в пределах погрешности измерений:  $49 \pm 6$  град (мем-

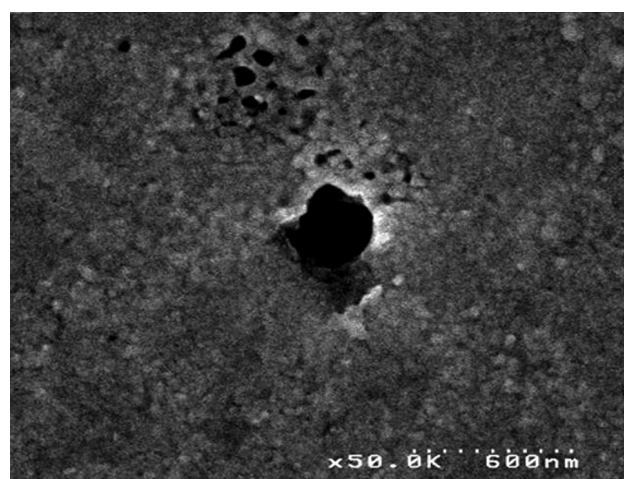
брана после 100 часов эксплуатации). Найденные значения контактных углов смачивания позволяют заключить, что поверхность мембраны СМХ, подвергнутой воздействию сверхпредельного тока, становится более гидрофобной.

Для того, чтобы определить, что является причиной наблюдаемых изменений, проанализируем результаты визуализации поверхности и сечения приповерхностного слоя мембраны до и после ее непрерывной эксплуатации при плотности тока  $6.25 \text{ mA/cm}^2$  в течение 100 часов, представленные на рис. 1 и 2.

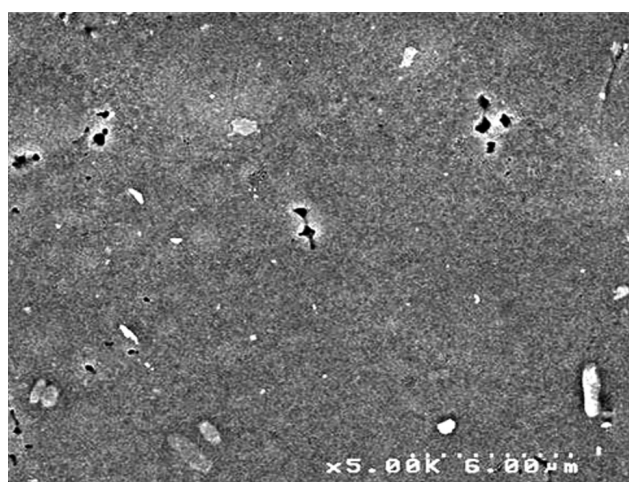
Мембрана СМХ (рис. 1, 2), как уже было отмечено в [24], является микрогетерогенной и содержит две взаимно переплетающиеся фазы: фазу инертного связующего (ПВХ) и фазу ионообменного материала. В «свежей» мембране, не подвергавшейся воздействию электрического тока, материал, образующий поверхность мембраны выглядит практически однородным (рис. 1а). Масштаб



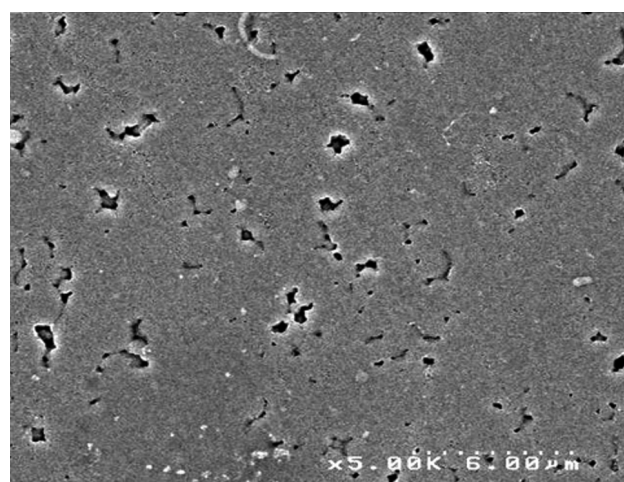
а



б

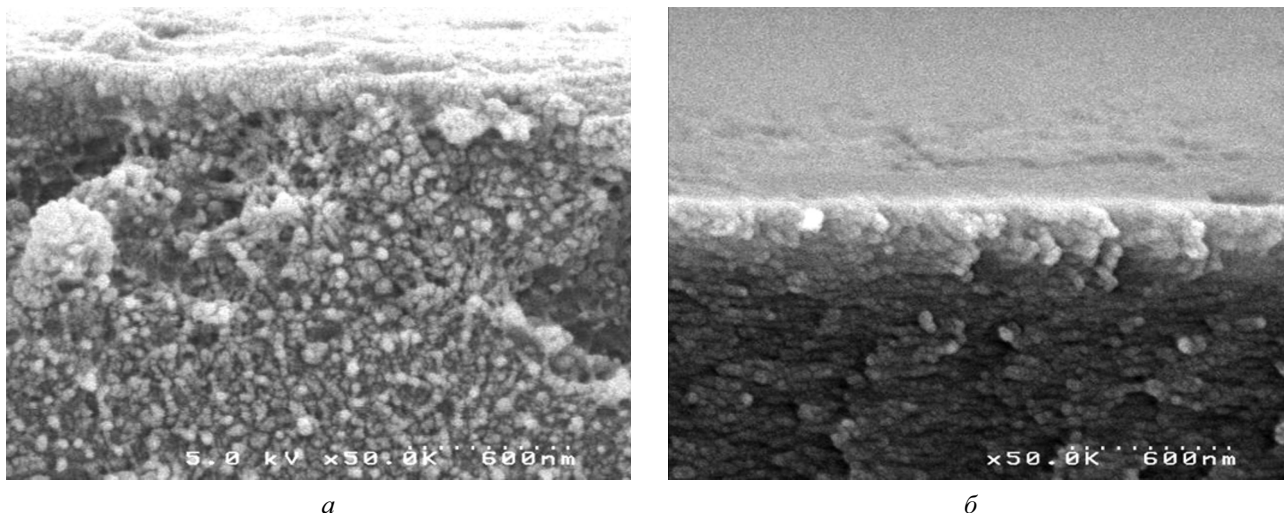


в



з

**Рис. 1.** Поверхность мембраны СМХ до (а, в) и после (б, з) ее эксплуатации при интенсивных токовых режимах



**Рис. 2.** Сечение объема (*а*) и приповерхностного слоя (*б*) мембраны СМХ после ее эксплуатации при интенсивных токовых режимах

неоднородности поверхности мембраны до ее использования в электродиализе — порядка 100 нм (рис. 2*а*). Поверхность «свежей» мембраны содержит небольшое количество отдельных каверн, линейные размеры которых составляют 0.5—1 мкм (рис. 1*а, в*). Наличие этих каверн, возможно, связано с дефектами подложки, на которой осуществлялся процесс изготовления мембран.

Эксплуатация мембраны в сверхпредельном токовом режиме, по-видимому, приводит к химической эрозии поверхности, и, в первую очередь, ионообменного полимера (рис. 1*б*). Причиной такой эрозии могут стать, например, реакции дегидратации эфирных групп ионообменной матрицы, провоцируемые наличием высокой напряженности электрического поля и появлением в сверхпредельных токовых режимах протонов и ионов гидроксидов на границе мембрана/раствор. Продукты деструкции ионпроводящего полимера с полярными гидрофильными ионогенными группами удаляются омывающим мембрану раствором, и доля слабополярного поливинилхлорида (ПВХ) на поверхности мембраны растет. Из литературных данных [25—28] известно, что контактный угол смачивания этого материала составляет  $83 \pm 6$  град, то есть поверхность поливинилхлорида является достаточно гидрофобной. Визуализация приповерхностного слоя мембраны показывает, что толщина такого (обогащенного ПВХ) слоя на поверхности проработанной под током мембраны составляет около 120—150 нм (более светлый зернистый слой на рис. 2*б*). В то же время на «свежей мембране» структура границы раздела является более одно-

родной (рис. 2*а*). Вероятно, омывающий мембрану поток раствора удаляет не только продукты деструкции ионообменного материала, но и вкрапленные в него гранулы ПВХ, и на границе мембрана/раствор появляется еще не вступивший в электрохимическую деструкцию слой ионообменного материала. Такое динамическое равновесие сохраняется даже в том случае, когда на поверхности мембраны, проработавшей длительное время при интенсивных токовых режимах, появляется большое количество каверн с линейными размерами от 0.2 до 2 мкм; расстояние между кавернами сокращается до 1—2 мкм (рис. 1*з*). В целом, относительно гладкая межфазная граница мембраны СМХ, в процессе длительной эксплуатации при сверхпредельных токовых режимах превращается в изрезанную, обогащенную поливинилхлоридом поверхность с характерными линейными размерами шероховатостей 0.2—2 мкм.

Заметим, что в соответствии с выражением (1), формирование в процессе эксплуатации мембраны СМХ микрорельефа может лишь уменьшить гидрофобность ее поверхности. Действительно, в условиях проведения эксперимента угол смачивания даже самой гидрофобной составляющей ее поверхности — ПВХ — не превышает  $90^\circ$ .

Важно подчеркнуть, что значения углов, измеренных на поверхности набухшей мембраны, на 20—30 градусов меньше тех, которые регистрируются в случае воздушно сухой поверхности. Например, в случае мембраны Nafion-117 (прошедшей окислительно-термическую подготовку), значение контактного угла смачивания,

полученное нами на поверхности набухшей в 0.02 М растворе NaCl мембраны равно  $63 \pm 1^\circ$ , в то время как измерения, осуществленные в момент касания капель сухой поверхности мембраны Nafion-117, дают значение  $82 \pm 5^\circ$ . По литературным данным, значения контактных углов, измеренных на поверхности сухой мембраны Nafion, составляют от  $85^\circ$  (мембрана после термической подготовки) [29] до  $98 \pm 1.2^\circ$  [30] и даже  $116^\circ$  [31]. Контактный угол, измеренный в момент касания капель поверхности воздушно-сухой мембраны СМХ равен  $90 \pm 2^\circ$ , а после 20 секунд ее нахождения на поверхности мембраны он уменьшается до  $81 \pm 2^\circ$ . Такая разница в значениях контактных углов определяется химической природой и строением мембран. Напомним, что любая ионообменная мембрана содержит гидрофобную (полимерная матрица, инертное связующее) и гидрофильную (ионогенные группы) составляющие. Наблюдаемые изменения значений контактного угла связаны с непрерывным увеличением гидрофильной составляющей свободной поверхностной энергии в процессе поглощения мембраной воды, содержащейся в капле. Аналогичные процессы описаны для мембран Nafion [32], где показано, что чем выше обменная емкость мембраны (то есть содержание в ней гидрофильных фиксированных групп), тем сильнее деформируется под каплей ее поверхность и изменяется форма капли. В результате значения измеренных контактных углов смачивания сильно зависят от количества содержащейся в исследуемой мембране воды, а также от времени, которое прошло с момента нанесения капли до регистрации ее формы.

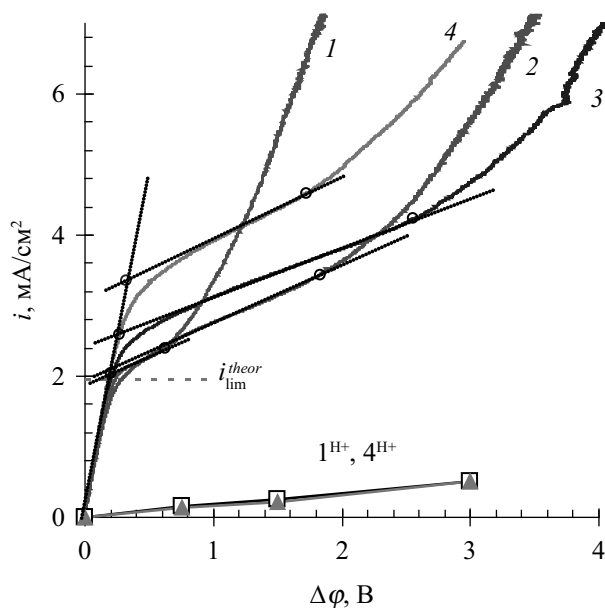
### СУММАРНЫЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Рис. 3 демонстрирует эволюцию суммарных и парциальных (по ионам  $H^+$ ) ВАХ мембраны СМХ, полученных на разных стадиях ее эксплуатации при электродиализном обессоливании 0.02 М раствора NaCl. Кривые 1 и  $1^{H^+}$  получены на «свежей», еще не использованной в процессе обессоливания мембране; кривая 2 — после 10 часов, кривая 3 — после 25 часов; кривые 4 и  $4^{H^+}$  — после 95 часов ее непрерывной проработки при плотности тока, равной  $6.25 \text{ mA/cm}^2$  (предельная плотность тока, рассчитанная по конвективно-диффузионной модели, уравнение (2), равна  $2.0 \text{ mA/cm}^2$ ).

Отметим, что описанные выше трансформации гидрофильно-гидрофобного баланса и топологии поверхности не приводят к изменению скорости

генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов на поверхности СМХ. Действительно, парциальные токи протонов до и после эксплуатации мембраны (рис. 3, кривые  $1^{H^+}$  и  $4^{H^+}$ ) одинаковы в пределах погрешности измерений и составляют не более 7% от суммарного тока (рис. 3, кривые 1—4). Это значит, что основная доля тока в исследованных мембранных системах переносится ионами натрия, то есть наблюдаемая на рис. 3 эволюция формы суммарных ВАХ в основном связана с изменением механизмов переноса этих ионов в обедненном диффузионном слое.

Как видно из рис. 3, ВАХ «свежей» мембраны СМХ (кривая 1) и мембран, проработавших под током (кривые 2—4), значительно различаются между собой. Значения  $i_{lim}^{exp}$  и  $i_{lim}^{theor}$  в системе 1 очень близки. Даже небольшая проработка мембраны при интенсивных токовых режимах, ведет к росту  $i_{lim}^{exp}$ , определяемого из ВАХ. После 10 часов предельный ток увеличивается примерно на 5% (рис. 3, кривая 2), а после 25 и 95 часов, соответственно, на 30% (рис. 3, кривая 3) и 70% (рис. 3, кривая 4) по сравнению с  $i_{lim}^{theor}$ . Обращает на себя внимание тот факт, что после первых 10 часов проработки мембраны участок наклонного плато ВАХ удлиняется (рис. 3, кривая 2) по сравнению с вольтамперной характе-



**Рис. 3.** Эволюция суммарных (1—4) и парциальных для ионов  $H^+$  ( $1^{H^+}$ ,  $4^{H^+}$ ) вольтамперных характеристик мембраны СМХ в процессе ее эксплуатации при интенсивных токовых режимах. Пунктиром обозначен предельный ток, рассчитанный по конвективно-диффузионной модели. Кривые 1 получены на «свежей» мембране; кривые 2—4 соответственно после 10, 25 и 100 часов проработки этой мембраны при плотности тока  $6.25 \text{ mA/cm}^2$ . Остальные пояснения в тексте статьи

**Таблица 1.** Значения контактных углов смачивания и длины плато ВАХ мембраны СМХ

Время проработки мембрана при интенсивных токовых режимах, час	Значение контактного угла смачивания, град	Длина «плато» ВАХ, В
0	32±2	0.43
10	—	1.63
25	49±2	2.30
95	49±6	1.40

ристикой, полученной для «свежей» мембраны (рис. 3, кривая 1). Последующая проработка мембраны (рис. 3, кривая 3) ведет к еще большему удлинению «плато», и лишь ее длительная эксплуатация (рис. 3, кривая 4) сопровождается сокращением участка «плато» ВАХ и ростом его наклона по сравнению с кривыми (1—3). Отметим, что существенные изменения ВАХ наблюдаются уже в первые часы проработки мембраны под током. Это позволяет предположить (наряду с данными по зависимости контактного угла смачивания от времени (табл. 1), что кардинальное изменение гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности мембраны происходит в первые несколько часов, и последующая проработка мембраны слабо влияет на этот параметр.

Важно подчеркнуть, что увеличение сверхпредельного переноса ионов соли никак не связано с характеристиками объема мембраны СМХ, который практически не изменился в ходе экспериментов. Действительно, наклон начального участка ВАХ остается постоянным при каждом измерении (рис. 3). Измеренные нами значения интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости СМХ до и после измерения ВАХ составляют  $(3.8 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  и  $(3.7 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .

Прежде чем перейти к обсуждению причин, вызывающих наблюдаемые изменения ВАХ, напомним, что применяемая методика получения электрохимических характеристик мембраны СМХ исключает появление у поверхности исследуемой мембраны гравитационной конвекции. Низкая скорость генерации  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов на границе мембрана/раствор обуславливает пренебрежимый вклад эффекта экзальтации тока противоионов [33] (в рассматриваемых мембранных системах он не превышает 2%). Поэтому единственным механиз-

мом, который может приводить к существенному сверхпредельному росту суммарного тока, остается электроконвекция, протекающая, по всей видимости, как электроосмотическое скольжение второго рода [3, 4]. В том случае, если формирование диффузионного слоя и его развитие обусловлено электродиффузией и вынужденной конвекцией электролита в межмембранном пространстве, определяемое из эксперимента значение предельного тока  $i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$  должно совпадать с  $i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ , рассчитанным из конвективно-диффузионной модели, уравнение (2). Достижение предельного тока сопровождается формированием области пространственного заряда, наличие которого является неременным условием развития электроосмоса 2 [3, 4]: по определению, электроосмос 1 обусловлен воздействием внешнего электрического поля на равновесный двойной слой у поверхности мембраны, тогда как электроосмос 2 — это результат действия внешнего поля на «расширенный» пространственный заряд, возникающий под действием того же внешнего поля. В соответствии с теоретическими оценками И. Рубинштейна и Б. Зальцмана [3], для гомогенных мембран возможны три последовательно реализуемых режима «нелинейной» электроконвекции (другой термин [3], эквивалентный электроосмосу 2-го рода [4]), протекающей по механизму электроосмотического проскальзывания второго рода. В случае режима 1, который имеет место при очень небольшом превышении предельного тока (порядка нескольких процентов), в прилегающем к поверхности мембраны обедненном растворе образуются небольшие стационарные парные вихри одинакового диаметра. Такие вихри не вызывают осцилляций потенциала, но способны доставлять к межфазной границе порции более концентрированного раствора. Хотя прирост тока по отношению к предельному значению (принимаемому фиксированным в модели [3]) и очень мал, важно понимать, что появление вихрей приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя и к росту предельного тока. Поэтому абсолютный прирост тока (начальный участок плато на ВАХ) может быть вполне заметным уже в этом режиме.

С увеличением скачка потенциала отдельные пары вихрей объединяются в более крупные (режим 2): к межфазной границе начинает доставляться более концентрированный раствор, что приводит к более заметному росту сверхпредельного тока ионов соли. Этот режим характеризуется регулярными осцилляциями потенциала, по-видимому, ему отвечает переходный участок ВАХ вблизи точки

перегиба. Наконец, при достижении третьего порогового значения скачка потенциала, объединение вихрей принимает хаотический характер, причем размеры наиболее крупных вихрей становятся сопоставимыми с толщиной диффузионного слоя (режим 3). Это приводит к росту амплитуды и хаотическому характеру колебаний потенциала (участок ВАХ после точки перегиба). Интересно отметить, что, согласно расчетам [3], отношение плотности тока к предельному значению по-прежнему не превышает 110%, хотя абсолютное значение тока увеличивается, а толщина диффузионного слоя уменьшается в несколько раз. Например, обработка экспериментальных данных по парциальным ВАХ разбавленного раствора (0.002 М NaCl) в канале с малым межмембранным расстоянием (1 мм) показала [5], что толщина диффузионного слоя может сократиться от 65 мкм (допредельный режим) до 12 мкм (при напряжении 8 В на камере обессоливания). Предельная плотность тока возрастает при этом в  $65/12 \approx 5$  раз.

Тот факт, что для «свежей» мембраны СМХ (рисунок 3, кривая 1) предельный ток (в пределах погрешности измерений) совпадает с рассчитанным по конвективно-диффузионной модели (2), означает, что при достижении предельного состояния никаких других механизмов доставки ионов соли к межфазной границе, кроме электродиффузии и вынужденной конвекции раствора, нет. Участок «плато» ВАХ «свежей» мембраны СМХ является наклонным и составляет 0.4 В, затем он сменяется интенсивным ростом тока ионов  $\text{Na}^+$ , причем на «сверхпредельном» участке ВАХ наблюдаются усиливающиеся с ростом тока низкочастотные осцилляции потенциала (рис. 3, кривая 1). Это значит, что после достижения предельного состояния режим 1 электроконвекции достаточно быстро уступает место режиму 2, который сменяется режимом 3.

Можно предположить, что гидрофобизация поверхности мембраны в процессе ее эксплуатации при интенсивных токовых режимах играет очень важную роль в ее поведении. Вода, приводимая в движение противоионами, находящимися в расширенной области пространственного заряда (ОПЗ) вблизи мембраны, значительно легче проскальзывает вдоль более гидрофобной поверхности. Поэтому при одних и тех же скачках потенциала в случае гидрофобной поверхности электроконвекция протекает более интенсивно, по сравнению со случаем гидрофильной поверхности.

Как видно из микрофотографий (рис. 1, 2), проработка мембраны под током приводит к по-

явлению дополнительных каверн, и по всей вероятности, к росту электрической неоднородности ее поверхности. Заметим, что причиной появления электрической неоднородности может быть не только чередование проводника и диэлектрика, но и шероховатость электрически однородного материала: у вершин шероховатостей проводимость выше, во впадинах она ниже вследствие образования застойных зон. Электрическая неоднородность (наличие хорошо и плохо проводящих ток участков поверхности) вызывает два направленных в противоположные стороны эффекта. С одной стороны, наличие хорошо проводящих участков обуславливает появление «островков» ОПЗ с высокой плотностью заряда и обеспечивает появление тангенциального градиента электрической силы, вызывающей электроосмос второго рода. Это облегчает начало электроконвекции при меньших скачках потенциала [9, 3]. С другой стороны, эффект «воронки» (сгущение линий тока в зоне хорошей проводимости) вызывает локальное увеличение концентрационной поляризации и связанные с этим негативные явления (завышенное значение напряжения, необходимое для пропускания заданной средней плотности тока, увеличение скорости диссоциации воды [9, 8]). Можно также предположить, что наличие фиксированных центров приложения объемной силы (вблизи хорошо проводящих участков с высокой плотностью заряда) будет оказывать стабилизирующее влияние на электроконвективные вихри, затрудняя тем самым переход к нестабильному режиму 3. По всей вероятности, последнее и является причиной, объясняющей большую длину наклонного плато на ВАХ образцов, подвергнутых проработке под током (рис. 3, кривые 2, 3).

Заметим, что величина образующихся парных вихрей соизмерима с размером электрических неоднородностей [3, 23]. Постепенно размеры каверн и их количество растут. Возникает ситуация (рис. 1з), когда образовавшиеся в окрестностях каждой каверны достаточно крупные парные вихри заполняют всю поверхность мембраны. Можно предположить, что достижения такой топологической неоднородности оказывается достаточно, чтобы обеспечить переход к режиму 3 электроконвекции при меньших значениях скачка потенциала (рис. 3, кривая 4), чем в других исследованных системах (рис. 3, кривые 2,3). Появление более крупных взаимодействующих между собой вихрей при относительно низких скачках потенциала обеспечивает больший наклон



«плато» ВАХ и сокращает пороговое значение скачка потенциала (длину «плато») ( $\Delta\phi_{plateau} = 1.4$  В) по сравнению с системами 2 ( $\Delta\phi_{plateau} = 1.6$  В) и 3 ( $\Delta\phi_{plateau} = 2.3$  В).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эволюция вольтамперных характеристик мембраны СМХ на разных стадиях электрохимической деструкции ее поверхности качественно описывается развиваемой И. Рубинштейном и Б. Зальцманом моделью электроконвекции, протекающей по механизму электроосмотического скольжения второго рода. Для получения такого качественного согласия мы предположили, (1), что гидрофобизация поверхности облегчает реализацию режима 1, и (2), что рост числа каверн на единице поверхности приводит к более интенсивному взаимодействию соседних вихрей, что обуславливает «облеченный» переход к режиму 3. В условиях частичного разрушения диффузионного слоя электроосмотическим перемешиванием, даже очень небольшое превышение предельного тока (растущего вместе с ростом тока) в режиме 1 приводит к увеличению массопереноса до 70 %, по сравнению с той же мембраной, имеющей более гидрофильную поверхность. Стационарный характер вихрей в этом режиме не вызывает осцилляций потенциала, а вид ВАХ таков, что указанное выше увеличение массопереноса регистрируется как рост экспериментально определяемого предельного тока. Еще более заметный рост массопереноса происходит в режиме 3 после прохождения точки перегиба на наклонном плато ВАХ. Слияние и расщепление соседних вихрей в этом режиме приводят к появлению осцилляций скачка потенциала (электрохимическому шуму).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 09-08-96523 и ФЦП, шифр № 2010-1.1-234-069, контракт 02.740.11.0861*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Macedonio F., Drioli E.* // Membrane Water Treatment. 2010. V. 1. N. 1. P. 75.
2. *Belova E. I., Lopatkova G. Yu., Pismenskaya N. D., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 13458.
3. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 2. P. 2238.
4. *Dukhin S.S., Mishchuk N.A.* // J. Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 199.
5. *Urtenov M. A.-Kh., Kirillova E. V., Seidova N. M., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 14208.
6. *Simons R.* // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. P. 151.
7. *Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. Вып. 6. С.1403.
8. *Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 285. P. 247.
9. *Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O.* // J. Membr. Sci. 1997. V. 125. P. 17.
10. *Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И. и др.* // Электрохимия. 2007. Т. 43. Вып. 3. С. 325.
11. *Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H. J.* // Colloid Interface Sci. 2001. V. 238. P. 188.
12. *Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., et al.* // Proceedings of the international conference "PERMEA 2009". 2009. P. 42.
13. *Voronov R.S., Papavassiliou D.V., Lee L.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 2455.
14. *Yossifon G., Mushenheim P., Chang Yu-Ch., et al.* // Phys. Rev. E. 2010. V. 81. P. 1.
15. *Quere D.* // Physica A. 2002. V. 313. P. 32.
16. *Wenzel R.N.* // Ind. Eng. Chem. 1936. V. 28. P. 988.
17. *Luo Ch., Zuo X., Wang L., et al.* // Nano letters. 2008. V. 8. №. 12. P. 4454.
18. *Madaeni S.S., Ghaemi N.* // Applied Surface Sci. 2007. V. 254. P. 627.
19. *Ping-Sheng L., Chen Q., Shi-Shan W., et al.* // J. Membr. Sci. 2010. V. 350. P. 387.
20. *Krol J.J., Wessling M., Strathmann H.* // J. Membr. Sci. 1999. V. 162. P. 155.
21. *Kang M.-S., Choi Y.-J., Moon S.-H.* // AIChE J. 2004. V. 49. P. 3213.
22. *Nebavsky A.V., Shevtsova K.A., Pismenskaya N.D., et al.* // Proceedings of the International Conference "Ion transport in organic and inorganic membranes". 2010. P. 121.
23. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах М.: Наука, 1996. 390с.
24. *Balster J., Yildirim M. H., Stamatiadis D. F., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 2152.
25. *Balazs D.J., Hollenstein C., Mathieu H.J.* // European Cells and Materials. 2002. V. 3. P. 7.
26. *Boulangue-Petermann L., Debacq C., Poiret P., et al.* // Contact angle, wettability and adhesion. 2003. V. 3. P. 501.
27. *McCafferty E., Wightman J. P.* // J. Adhesion Science and Technology. 1999. V. 13. P. 1415.
28. *Etzler F.M., Simmons J., Ladyzhynsky N., et al.* // Relevance to Science and Technology. 2000. V. 2. P. 385.
29. *Curtin D., Lousenberg R., Henry T., et al.* // J. Power Sources. 2004. V. 131. P. 41.
30. *Bass M., Berman A., Singh A., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 3784.
31. *Zawodzinski T.A., Springer N.E., Davey J., et al.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. P. 1981.
32. *Goswami Sh., Klaus Sh., Benziger J.* // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 8627.
33. *Харкац Ю.И.* // Электрохимия. 1985. Т. 21. Вып. 7. С. 974.

*Мельник Надежда Андреевна* — аспирант, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: melnik\_nadezhda@inbox.ru

*Шевцова Ксения Андреевна* — студент, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: littlegreenchemist@yandex.ru

*Письменская Наталья Дмитриевна* — профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: n\_pismen@mail.ru

*Никоненко Виктор Васильевич* — профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: v\_nikonenko@mail.ru

*Melnik Nadezhda A.* — Ph.D. student, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: melnik\_nadezhda@inbox.ru

*Shevtsova Kseniya A.* — student, Kuban State University; tel.: (861)2199573, e-mail: littlegreenchemist@yandex.ru

*Pismenskaya Natalia D.* — professor, Kuban State University; tel.: (861)2199573, e-mail: n\_pismen@mail.ru

*Nikonenko Viktor V.* — professor, Kuban State University; tel.: (861)2199573, e-mail: v\_nikonenko@mail.ru