

ВЛИЯНИЕ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА РАЗВИТИЕ РАВНОВЕСНОЙ И НЕРАВНОВЕСНОЙ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ

© 2016 К. А. Небавская¹, В. В. Сарапулова¹, К. Г. Саббатовский²,
В. Д. Соболев², Н. Д. Письменская¹, В. В. Никоненко¹, Ф. Систа³

¹ Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, Россия
e-mail: littlegreenchemist@yandex.ru

² Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31,
Москва, Россия

e-mail: sabbat07@mail.ru

³ European Membrane Institute, University of Montpellier, Place Eugène Bataillon,
Montpellier Cédex 5, France

e-mail: philippe.sistat@iemm.univ-montp2.fr

Поступила в редакцию 17.05.2016 г.

Аннотация. Получены хронопотенциограммы и вольтамперограммы коммерческой гомогенной анионообменной мембраны АМХ-Sb и двух ее модификаций, отличающихся величиной дзета-потенциала и угла смачивания поверхности. Показано, что механизм электроконвекции (ЭК) зависит от плотности тока/скачка потенциала, а также от времени протекания тока в гальваностатическом режиме. Интенсивность ЭК зависит от свойств поверхности. Равновесная ЭК, развивающаяся при малых токах и малых временах, в большей степени определяется зарядом поверхности, нежели ее гидрофобностью. При сверхпредельных токах в квазистационарном режиме, когда реализуется неравновесная ЭК по механизму электрокинетической неустойчивости Рубинштейна—Зальцмана, большее значение имеет гидрофобность поверхности.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, заряд поверхности, гидрофобность поверхности, электроконвекция.

ВВЕДЕНИЕ

Протекание постоянного электрического тока через границу ионоселективной мембраны / раствор ведет к уменьшению концентрации электролита на межфазной границе. При условии, что единственным механизмом массопереноса в системе является электродиффузия, такое снижение концентрации приводит к невозможности увеличения тока свыше значения, называемого предельным током. Предельный диффузионный ток может быть превышен, если в системе начинают действовать дополнительные механизмы массопереноса — гравитационная и (или) электроконвекция (ЭК) [1, 2], или протекает диссоциация воды, приводящая к возникновению дополнительных переносчиков тока [3]. В разбавленных растворах наибольшее значение имеет ЭК, вызванная действием электрической силы на объемный заряд в обедненном растворе у поверхности ион-селективной поверхности.

ЭК способствует перемешиванию раствора у ион-селективной поверхности, что важно для увеличения полезного массопереноса в электродиализе. Это явление лежит в основе функционирования электрокинетических микронасосов, наномикросерв [4] и других устройств микрофлюидики [5]. Оно существенно влияет на протекание процессов электроосаждения [6], электрофореза и др.

Известно, что ЭК может развиваться по механизмам равновесного или неравновесного электроосмоса (ЭО) [7—9]. Духин и Мищук [7, 8] предложили называть эти механизмы ЭО первого рода и ЭО второго рода, соответственно. Для развития и того, и другого вида необходимо наличие тангенциальной компоненты объемной электрической силы [10]. Тангенциальная составляющая электрической силы возникает, если поверхность мембраны имеет электрическую и (или) геометрическую неоднородность [11]. При наличии вынужденной

конвекции раствора тангенциальная составляющая силы возникает даже в случае гладких гомогенных мембран [12]; причиной ее появления является градиент концентрации соли в направлении течения раствора.

Равновесная ЭК [13] возникает, если тангенциальная составляющая электрической силы действует на квазиравновесный двойной электрический слой (ДЭС) [14]. Развитие неравновесной ЭК вызвано действием тангенциальной составляющей на расширенную область пространственного заряда (ОПЗ) неравновесного ДЭС [1, 8], формирующуюся в сверхпредельных токовых режимах, когда концентрация электролита на границе ДЭС с электронеутральным раствором C становится порядка 10^{-6} М [15]. Поскольку двойной электрический слой всегда присутствует на заряженной поверхности ионообменных мембран, равновесная ЭК возникает в беспороговом режиме. В то же время неравновесная неустойчивая ЭК требует некоторого порогового значения скачка потенциала. При небольших превышениях предельной плотности тока (при скачке потенциала около 0.3 В на одной мембране) появляется расширенная ОПЗ, однако ЭК может быть стабильной и устойчивой. При дальнейшем росте скачка потенциала происходит переход (около 1 В) к режиму, характеризующемуся электрокинетической неустойчивостью и теоретически описанному в работах Рубинштейна и Зальцмана [9, 16].

До недавнего времени считалось [9], что только неравновесная ЭК способна вызывать снижение скачка потенциала при заданном токе. Вместе с тем, в недавней работе Рубинштейна и Зальцмана показано [13], что осцилляции тока, вызванные равновесной ЭК, могут происходить при неидеальной селективности ионообменной мембраны. В работе [17] установлено, что в определенных случаях (волнистая поверхность мембраны, чередование хорошо и плохо проводящих участков на поверхности мембраны, ее высокая гидрофобность) эти осцилляции наблюдаются в эксперименте при малых скачках потенциала и при временах, намного меньших переходного времени.

Скорость скольжения жидкости u , вызванного равновесной ЭК, растет с увеличением дзета-потенциала ζ [9]:

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

где C — концентрация электролита, T — абсолютная температура, η — динамическая вязкость раствора, ε — относительная диэлектрическая проницаемость раствора, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая проницаемость вакуума. ζ определяется как скачок электрического потенциала между поверхностью скольжения и внешней границей ДЭС, ее величина растет с ростом заряда поверхности.

Уравнение (1) получено Рубинштейном и Зальцманом [13], оно является обобщением уравнения Смолуховского. Это уравнение используется в теории равновесной ЭК, развитой этими авторами. Связь величины заряда поверхности и интенсивности ЭК теоретически обсуждается также в работе [18]. Однако экспериментально такая связь не изучалась.

В данной работе мы изучаем серию мембран, отличающихся величиной заряда поверхности и степенью ее гидрофобности. Целью работы является выявление эффекта влияния этих свойств мембраны на степень развития и механизм электроконвекции.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Мембраны

Для проведения экспериментов была использована гомогенная анионообменная мембрана АМХ-Sb производства Astom, Япония. Данная мембрана достаточно гидрофобна: ее угол смачивания θ , измеренный с помощью метода покоящейся капли [19], составил 63° . Поверхность мембраны имеет повторяющийся волнообразный рельеф с расстоянием между элементами, равным 300 мкм, и высотой рельефа, равной 20 мкм [20].

Образец АМХ-Sb_{or} представлял собой исходную мембрану, прошедшую стандартную солевую подготовку. Для получения мембраны той же геометрии, но со сниженной концентрацией ионогенных групп в приповерхностном слое был изготовлен образец АМХ-Sb_{used} путем проработки исходного образца под током плотностью $i = 2i_{lim}$ в течение 30 часов. В работах [21—23] показано, что проработка анионообменных мембран в интенсивных токовых режимах приводит к частичному превращению их четвертичных аммониевых оснований во вторичные и третичные амины, которые при нейтральных рН являются незаряженными [24] и, соответственно, не вносящими вклад в дзета-потенциал и обменную емкость.

Для еще более существенного изменения заряда в поверхностном слое мембраны был подготов-

лен образец AMX-Sb_{mod}: на поверхность исходной мембраны, несущей положительно заряженные фиксированные группы, был нанесен тонкий слой перфторуглеродного материала МФ-4СК, имеющего отрицательно заряженные фиксированные группы. Модифицирование поверхности было проведено методом шпредиингования из 1 % дисперсии МФ-4СК в изопропиловом спирте (производство Пластполимер, Россия). Ожидалось, что в результате электростатического взаимодействия ионообменные группы модификатора окажутся на границе мембраны и модификатора, а поверхность композиционной мембраны останется практически незаряженной. Толщина нанесенного слоя составляла десятки нанометров при толщине исходной мембраны 130 мкм.

Электрокинетические характеристики

Для измерения дзета-потенциала поверхности ионообменных мембран использовали щелевую установку, подобную описанной в работе [25]. Исследуемые мембраны формировали щелевой канал длиной 25 мм, шириной 2 мм и высотой 20—45 мкм. Эксперименты проводились при температуре 20 °С, в качестве рабочего раствора был использован 0.02 М NaCl, который подавался со скоростью 40—70 см/с. Измеряемой величиной являлся потенциал протекания, регистрировавшийся для диапазона избыточного давления 0.125—0.625 атм (12.7—63.3 кПа) с помощью усилителя У5-12 и мультиметра GW Instek.

Расчет дзета-потенциала поверхности исследуемых образцов проводили, используя классическое уравнение Гельмгольца—Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta P} \frac{\eta \kappa_0}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (2)$$

где $(\Delta E/\Delta P)$ — отношение величины потенциала протекания к приложенному давлению, κ_0 — удельная электропроводность объемного раствора.

Электрохимические характеристики

Вольтамперные и хронопотенциометрические характеристики коммерческой и модифицированных мембран были получены в описанной ранее четырехкамерной ячейке [17]. Для формирования камер обессоливания, концентрирования и двух электродных камер вместе с изучаемой мембраной использовались также вспомогательные мембраны AMX-Sb и CMX (Astom, Япония). Особенностью конструкции ячейки являются устройства ввода и вывода раствора в камеры, обеспечиваю-

щие ламинарный режим течения. Поляризуемая площадь мембраны составляла $S = 2 \times 2 \text{ см}^2$, межмембранное расстояние $h = 6.5 \text{ мм}$, средняя линейная скорость потока $V = 0.46 \text{ см/с}$, измерения производились при температуре 25 °С. Предельный ток, рассчитанный по уравнению Левека [25] (уравнение 3), для данных условий составил $i_{lim}^{theor} = 3.1 \text{ mA/см}^2$:

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

где C_1 и z_1 — молярная концентрация противоионов в объеме раствора и их заряд, соответственно, F — число Фарадея, D — коэффициент диффузии электролита в растворе, h — межмембранное расстояние, T_1 и t_1 — числа переноса противоионов в мембране и в растворе, соответственно, V — линейная скорость раствора, L — длина пути обессоливания.

Хронопотенциометрические кривые были получены при плотностях тока 3; 3.5; 4; 4.5; 5; 5.5; 6; 6.5; 7 mA/см² для образцов AMX-Sb_{or} и AMX-Sb_{mod}, 3; 4.5 mA/см² для образца AMX-Sb_{used}.

Переходные времена хронопотенциометрических характеристик соответствуют наступлению предельного состояния на мембране. Для каждой используемой плотности тока теоретические переходные времена были рассчитаны по уравнению Санда [27], предполагающему, что единственным механизмом массопереноса в системе является электродиффузия:

$$\tau_{Sand} = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{F z_1 C_1}{T_1 - t_1} \right)^2 \frac{1}{i^2}. \quad (4)$$

Экспериментальные переходные времена были определены по точке перегиба хронопотенциометрических кривых.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения электрохимических и поверхностных характеристик мембран приведены в табл. 1.

На рис. 1 приведены начальные участки хронопотенциограмм исследованных мембран, полученные при $i = 4.5 \text{ mA/см}^2$. При малых временах происходит монотонное увеличение потенциала, и хронопотенциометрические кривые всех образцов совпадают. Однако при достижении некоторого времени в форме кривых появляются различия. Скорость роста скачка потенциала на мембране AMX-Sb_{mod}, имеющей наименьший по абсолютной

величине заряд поверхности, опережает скорость роста потенциала на двух других мембранах. При времени t_m , меньшем, чем переходное время, появляется задержка нарастания потенциала. В случае образцов AMX-Sb_{or} и AMX-Sb_{used} такое отклонение приводит к снижению потенциала и возникнове-

нию его локального максимума, причем глубина этого снижения при всех токах наибольшая для мембраны AMX-Sb_{or}. В случае образца AMX-Sb_{mod} задержка роста потенциала также заметна, однако она слишком мала для образования локального экстремума.

Таблица 1. Некоторые электрохимические и поверхностные характеристики исследованных мембран

Мембрана	AMX-Sb _{or}	AMX-Sb _{used}	AMX-Sb _{mod}
Дзета-потенциал, мВ	-27.5	-7.4	1.5
Угол смачивания, градусы	63	74	117
Экспериментальное переходное время, с*	18.1	18.5	15.4
Скачок потенциала в стационарном состоянии, мВ*	637	1389	956
Время начала осцилляции, с*	6.4	7.2	6.0
Скачок потенциала начала осцилляции, мВ*	57	55	66
Глубина снижения потенциала, мВ*	14	3	-
Глубина снижения потенциала, мВ**	2	1	-

* $i = 4.5 \text{ mA/cm}^2$

** $i = 3 \text{ mA/cm}^2$

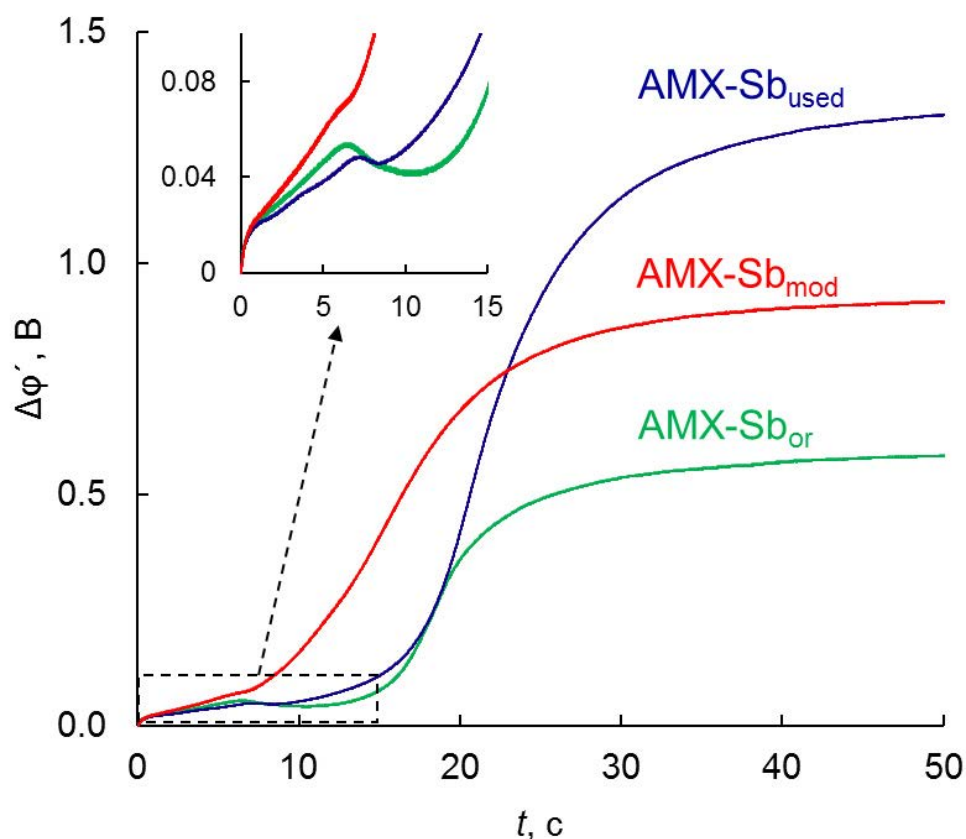


Рис. 1. Начальные участки хронопотенциометрических кривых исследованных мембран при $i = 4.5 \text{ mA/cm}^2$

Совпадение начальных участков хронопотенциограмм и близость времени начала осцилляции указывают на то, что сразу после включения тока концентрационный профиль формируется одинаково для всех исследованных мембран. Возникновение осцилляций вызвано наложением на постоянный рост потенциала, связанный с развитием концентрационной поляризации, тенденции к его снижению, обусловленной возникновением дополнительного механизма массопереноса.

Ранее было показано [28], что при значениях концентрации электролита и межмембранном расстоянии, используемым в данной работе, вклад гравитационной конвекции незначителен. Другой альтернативный механизм сверхпредельного прироста тока — генерация ионов H^+ и OH^- в ходе диссоциации воды на обедненной границе мембраны — тоже отсутствовал в условиях эксперимента, что следовало из результатов контроля разности рН раствора на входе и выходе из камеры обессоливания. Следовательно, единственным возмож-

ным механизмом увеличения массопереноса в данных условиях является ЭК.

Время появления осцилляций на хронопотенциограммах гораздо меньше переходного времени, а соответствующие скачки потенциала (около 0.05—0.1 В) относятся к допредельным значениям $\Delta\phi$. Эти значения потенциала слишком малы для возникновения неравновесной ЭК согласно оценкам, сделанным на основании данных, приведенных в работе [29]. Таким образом, единственным возможным механизмом появления осцилляций потенциала, обуславливающих появление локального максимума на рис. 1, является равновесная ЭК. По-видимому, этот же механизм является ответственным за появления отклонения от линейности ВАХ при скачке потенциала около 0.05—0.1 В (рис. 2). Вольтамперограмма мембраны $AMX-Sb_{or}$ идет почти вертикально вверх в этой области скачков потенциала, что свидетельствует о снижении сопротивления системы с ростом потенциала.

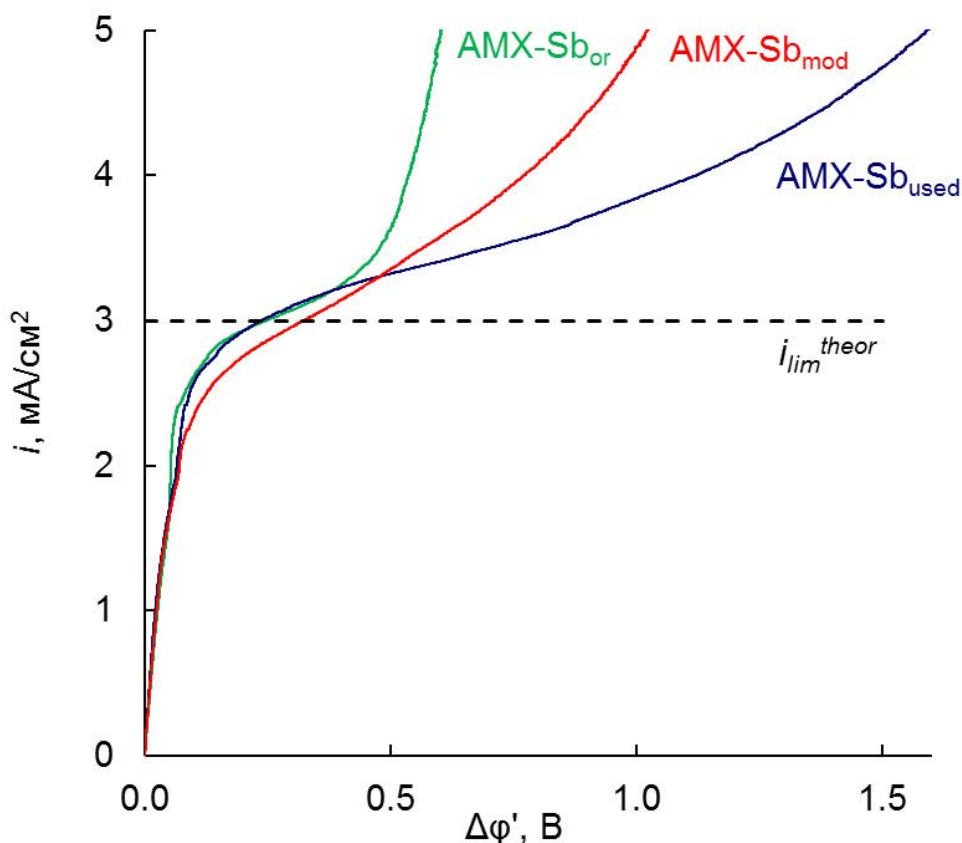


Рис. 2. Вольтамперные характеристики (ВАХ) исследованных мембран

Величина отклонений хронопотенциограмм и вольтамперограмм от монотонного роста при малых скачках потенциала, а, следовательно, и сте-

пень развития равновесной ЭК убывают в ряду $AMX-Sb_{or} > AMX-Sb_{used} > AMX-Sb_{mod}$. В этой же последовательности убывает (по модулю) дзета-

потенциал поверхности мембран (табл. 1). Гидрофобность поверхности образцов в этом ряду растет.

В то же время, из анализа участков хронопотенциограмм при больших временах (>40 с) следует, что стационарные значения скачков потенциала увеличиваются в ряду $AMX-Sb_{or} < AMX-Sb_{mod} < AMX-Sb_{used}$. В такой же последовательности изменяются скачки потенциала на (квази)стационарной ВАХ при достаточно большой плотности сверхпредельного тока (>3.5 мА/см²). По-видимому, наблюдаемое поведение определяется интенсивностью неравновесной ЭК по механизму Рубинштейна—Зальцмана: она увеличивается в ряду $AMX-Sb_{or} > AMX-Sb_{mod} > AMX-Sb_{used}$. Как упоминалось ранее, неравновесная ЭК определяется главным образом величиной расширенной ОПЗ, размер которой на порядки больше толщины равновесного ДЭС. Поэтому величина заряда поверхности играет в этом случае второстепенную роль, и большее значение приобретает гидрофобность поверхности мембраны [11, 17]. Это является причиной того, что в последовательности, характеризующей степень развития ЭК, мембраны $AMX-Sb_{mod}$ и $AMX-Sb_{used}$ меняются местами: мембрана $AMX-Sb_{mod}$, имеющая наиболее гидрофобную поверхность из всех изученных мембран, генерирует более интенсивную ЭК по сравнению с $AMX-Sb_{used}$. При сравнении свойств $AMX-Sb_{or}$ и $AMX-Sb_{mod}$ решающим, видимо, является существенно больший заряд поверхности $AMX-Sb_{or}$, который обеспечивает более интенсивную ЭК при высоких токах несмотря на меньшую гидрофобность этой мембраны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено наличие осцилляций потенциала на хронопотенциограммах при временах, примерно вдвое меньших переходного времени. Показано, что причиной этих осцилляций является электроконвекция. Величина скачка потенциала в момент возникновения осцилляции составляет 0.05—0.1 В, что указывает на то, что механизмом ЭК является электроосмос первого рода (равновесная ЭК).

Исследована значимость двух факторов, влияющих на интенсивность ЭК: заряд поверхности мембраны, выражаемый величиной дзета-потенциала, и степень гидрофобности поверхности, оцениваемая по величине угла смачивания. Показано, что заряд поверхности имеет решающее значение для равновесной ЭК, которая является причиной появления осцилляций скачка потенциала при малых временах и потенциалах. Гидрофоб-

ность поверхности мембран оказывает более сильное влияние на ЭК при реализации неравновесной ЭК по механизму Рубинштейна—Зальцмана, когда формируется расширенная ОПЗ.

Данная работа выполнена в Российско-французской Международной Ассоциированной Лаборатории «Ионообменные мембраны и процессы» при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-58-16005НЦНИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rubinstein I., Shtilman L. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1979, vol. 75, № 2, pp. 231—246.
2. Васильева В. И., Григорчук О. В., Ботова Т. С., Заболоцкий В. И., Лебедев К. А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2008, т. 8, № 3, с. 359—379.
3. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // *Успехи Химии*, 1988, т. 57, с. 1403—1414.
4. Kim S. J., Wang Y.-C., Lee J. H., Jang H., Han J. // *Phys. Rev. Lett.*, 2007, vol. 99, pp. 044501.
5. De Jong J., Lammertink R. G.H., Wessling M. // *Lab Chip*, 2006, vol. 6, pp. 1125—1139.
6. Rosso M. // *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 53, pp. 250—256.
7. Dukhin S. S. // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1991, vol. 35, pp. 173—196.
8. Духин С. С., Мищук Н. А., Тахистов П. В. // *Коллоидный журнал*, 1989, т. 51, № 3, с. 616—618.
9. Zaltzman B., Rubinstein I. // *J. Fluid Mech.*, 2007, vol. 579, pp. 173—226.
10. Mishchuk N. A. // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2010, vol. 160, pp. 16—39.
11. Belashova E. D., Melnik N. A., Pismenskaya N. D., Shevtsova K. A., Nebavsky A. V., Lebedev K. A., Nikonenko V. V. // *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 59, pp. 412—423.
12. Urtenov M. K., Uzdanova A. M., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Vasil'eva V. I., Sistat P., Pourcelly G. // *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 447, pp. 190—202.
13. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Phys. Rev. Lett.*, 2015, vol. 114, pp. 1—5.
14. Zholkovskij E. K., Vorotyntsev M. A., Staude E. // *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, vol. 181, pp. 28—33.
15. Urtenov M. A. Kh., Kirillova E. V., Seidova N. M., Nikonenko V. V. // *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, pp. 14208—14222.
16. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Phys. Rev. E. Stat. Phys. Plasmas. Fluids. Relat. Interdiscip. Topics*, 2000, vol. 62, pp. 2238—2251.
17. Korzhova E., Pismenskaya N., Lopatin D., Baranov O., Dammak L., Nikonenko V. // *J. Membr. Sci.*, 2016, vol. 500, pp. 161—170.
18. Andersen M. B., van Soestbergen M., Mani A., Bruus H., Biesheuvel P. M., Bazant M. Z. // *Phys. Rev. Lett.*, 2012, vol. 109, pp. 108301.

19. Baek Y., Kang J., Theato P., Yoon J. // *Desalination*, 2012, vol. 303, pp. 23—28.
20. Güler E., van Baak W., Saakes M., Nijmeijer K. // *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 455, pp. 254—270.
21. Choi J. H., Moon S.-H. // *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, vol. 265, pp. 93—100.
22. Заболоцкий В. И., Шарафан М. В., Шельдешов Н. В. // *Электрохимия*, 2008, т. 44, № 10, с. 1213—1220.
23. Васильева В. И., Жильцова А. В., Мальхин М. Д., Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Чермит Р. Х., Шарафан М. В. // *Электрохимия*, 2014, т. 50, № 2, с. 134—143.
24. Franck-Lacaze L., Sizat P., Huguot P. // *J. Membr. Sci.*, 2009, vol. 326, pp. 650—658.
25. Соболев В. Д., Liebrecht A., Setzer M. J., Воробьева Т. А., Саббатовский К. Г., Турдакина Н. В., Чураев Н. В. // *Коллоидный журнал*, 2005, т. 67, с. 844—849.
26. Newman J. S. *Electrochemical systems*. Prentice Hall: Englewood Cliffs, N.J., 1973. p. 309.
27. Rösler H. W., Maletzki F., Staudе E. // *J. Membr. Sci.*, 1992, vol. 72, pp. 171—179.
28. Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Laktionov E. V., Urtenov M. K., Strathmann H., Wessling M., Koops G. H. // *Sep. Purif. Technol.*, 1998, vol. 14, pp. 255—267.
29. Коваленко А. В., Узденова А. М., Уртенев М. Х., Никоненко В. В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2014, т. 14, № 2, с. 260—269.

INFLUENCE OF ZETA POTENTIAL OF ION EXCHANGE MEMBRANE SURFACE ON DEVELOPMENT OF EQUILIBRIUM AND NON-EQUILIBRIUM ELECTROCONVECTION

©2016 K. A. Nebavskaya¹, V. V. Sarapulova¹, K. G. Sabbatovskiy², V. D. Sobolev², N. D. Pismenskaya¹, V. V. Nikonenko¹, P. Sizat³

¹Kuban State University, Str. Stavropolskaya, 149, 350040 Krasnodar, Russia
e-mail: littlegreenchemist@yandex.ru

²A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, 31 Leninsky pr., 119071 Moscow, Russia

³European Membrane Institute, University of Montpellier, Place Eugène Bataillon, Montpellier Cédex 5, France

Received 17.05.2016

Abstract. The purpose of the study was to determine how the properties of ion exchange membrane surface, its hydrophobicity and zeta potential, affect the mechanism and development of electroconvection (EC). The chosen experimental methods were solid surface charge analysis for determination of zeta potential of membrane surface, contact angle measurements for determination of surficial hydrophobicity, and also chronopotentiometry and voltammetry for capturing the development of EC. The subjects of study were commercial homogeneous AMX-Sb membrane and two its modifications differing in hydrophobicity and zeta potential of the surface. As a result of the work, it was shown that the mechanism and intensity of EC depend on the current density / potential drop, on the surface properties, as well as on the time duration of current flow in galvanostatic mode. Equilibrium EC, which occurs at low currents and short times, is more influenced by the surface charge than by the surface hydrophobicity. At overlimiting currents in quasi-stationary mode, when the nonequilibrium EC develops by Rubinstein—Zaltzman mechanism, the surface hydrophobicity gains more importance.

Keywords: ion exchange membrane, surface charge, surface hydrophobicity, electroconvection.

REFERENCES

1. Rubinstein I., Shtilman L. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1979, vol. 75, no. 2, pp. 231—246. DOI: 10.1039/f29797500231
2. Vasil'eva V.I., Grigorichuk O. V., Botova T. S., Zabolotskiy V. I., Lebedev K. A. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*, 2008, vol. 8, no.3, pp. 359—379. Available at: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20080301.pdf>
3. Zabolotskiy V. I., Shel'deshov N.V., Gnusin N. P. *Uspekhi Khimii*, 1988, vol. 57, pp. 1403—1414
4. Kim S. J., Wang Y.-C., Lee J. H., Jang H., Han J. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, vol. 99, p. 044501. DOI 10.1103/PhysRevLett.99.044501

5. De Jong J., Lammertink R. G.H., Wessling M. *Lab Chip*, 2006, vol. 6, p. 1125—1139. DOI 10.1039/b603275c
6. Rosso M. *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 53, pp. 250—256. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.02.026
7. Dukhin S. S. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1991, vol. 35, pp. 173—196. DOI: 10.1016/0001—8686(91)80022-C
8. Dukhin S. S., Mishchuk N. A., Takhistov P. V. *Kolloidnyj zhurnal*, 1989, vol. 51, no. 3. pp. 616—618
9. Zaltzman B., Rubinstein I. *J. Fluid Mech.*, 2007, vol. 579, pp. 173—226. DOI: 10.1017/S0022112007004880
10. Mishchuk N. A. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2010, vol. 160, pp. 16—39. DOI: 10.1016/j.cis.2010.07.001
11. Belashova E. D., Melnik N. A., Pismenskaya N. D., Shevtsova K. A., Nebavsky A. V., Lebedev K. A., Nikonenko V. V. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 59, pp. 412—423. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.10.077
12. Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Vasil'eva V. I., Sistat P., Pourcelly G. *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 447, pp. 190—202. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.07.033
13. Rubinstein I., Zaltzman B. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, vol. 114, pp. 1—5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.114502
14. Zholkovskij E. K., Vorotyntsev M. A., Staude E. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, vol. 181, pp. 28—33. DOI: 10.1006/jcis.1996.0353
15. Urtenov M. A. Kh., Kirillova E. V., Seidova N. M., Nikonenko V. V. *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, pp. 14208—14222. DOI: 10.1021/jp073103d.
16. Rubinstein I., Zaltzman B. *Phys. Rev. E. Stat. Phys. Plasmas. Fluids. Relat. Interdiscip. Topics*, 2000, vol. 62, pp. 2238—2251. DOI: 10.1103/PhysRevE.62.2238
17. Korzhova E., Pismenskaya N., Lopatin D., Baranov O., Dammak L., Nikonenko V. *J. Membr. Sci.*, 2016, vol. 500, pp. 161—170. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.11.018
18. Andersen M. B., van Soestbergen M., Mani A., Bruus H., Biesheuvel P. M., Bazant M. *Z. Phys. Rev. Lett.*, 2012, vol. 109, pp. 108301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.108301
19. Baek Y., Kang J., Theato P., Yoon J. *Desalination*, 2012, vol. 303, pp. 23—28. DOI: 10.1016/j.desal.2012.07.006
20. Güler E., van Baak W., Saakes M., Nijmeijer K. *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 455, pp. 254—270. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.12.054
21. Choi J. H., Moon S. — H. *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, vol. 265, pp. 93—100. DOI: 10.1016/S0021—9797(03)00136-X
22. Zabolotskiy V. I., Sharafan M. V., Shel'deshov N. V. *Elektrokhimija*, 2008, vol. 44, no. 10, p. 1213—1220.
23. Vasil'eva V. I., Zhil'tsova A. V., Malykhin M. D., Zabolotskiy V. I., Lebedev K. A., Chermit R. H., Sharafan M. V. *Elektrokhimija*, 2014, vol. 50, no. 2, pp. 134—143.
24. Franck-Lacaze L., Sistat P., Huguet P. *J. Membr. Sci.*, 2009, vol. 326, pp. 650—658. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.10.054
25. Sobolev V. D., Liebrecht A., Setzer M. J., Vobor'eva T. A., Sabbatovskiy K. G., Turdakina N. V., Churaev N. V. *Kolloidnyj zhurnal*, 2005, vol. 67, pp. 844—849.
26. Newman J. S. *Electrochemical systems*. New Jersey, Prentice Hall: Englewood Cliffs, 1973, 309 p.
27. Rösler H. W., Maletzki F., Staude E. *J. Membr. Sci.*, 1992, vol. 72, pp. 171—179. DOI: 10.1016/0376—7388(92)80197-R
28. Zabolotskiy V. I., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Laktionov E. V., Urtenov M. K., Strathmann H., Wessling M., Koops G. H. *Sep. Purif. Technol.*, 1998, vol. 14, pp. 255—267. DOI: 10.1016/S1383—5866(98)00080-X
29. Kovalenko A. V., Uzdenova A. M., Urtenov M. H., Nikonenko V. V. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*, 2014, vol. 14, no. 2, pp. 260—269. Available at: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20140210.pdf>

Небавская Ксения Андреевна — аспирант, ассистент кафедры физической химии, Кубанский государственный университет; тел.: +7 (861) 2199573; e-mail: littlegreenchemist@yandex.ru

Сарапулова Вероника Владимировна — аспирант, лаборант кафедры физической химии, Кубанский государственный университет; тел.: +7 (861) 2199573; e-mail: vsarapulova@gmail.com

Саббатовский Константин Георгиевич — к. х. н., старший научный сотрудник лаборатории тонких слоев жидкости Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН; тел.: +7 (495) 9554606; e-mail: sabbat07@mail.ru

Nebavskaya Ksenia A. — postgraduate student, Assistant Lecturer of Physical Chemistry Department, Kuban State University; ph.: +7(861) 2199573, e-mail: littlegreenchemist@yandex.ru

Sarapulova Veronika V. — postgraduate student, Laboratory Assistant of Physical Chemistry Department, Kuban State University; ph.: +7(861) 2199573, e-mail: vsarapulova@gmail.com

Sabbatovskiy Konstantin G. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of Laboratory of Thin Liquid Layers of A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS; ph.: +7 (495) 9554606; e-mail: sabbat07@mail.ru

Соболев Владимир Дмитриевич — д. ф.-м. н., заведующий лабораторией тонких слоев жидкости Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН; тел.: +7 (495) 9554606; e-mail: vladimir.sobolev@mail.ru

Sobolev Vladimir D. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of Laboratory of Thin Liquid Layers of A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS; ph.: +7 (495) 9554606; e-mail: vladimir.sobolev@mail.ru

Письменская Наталия Дмитриевна — д. х. н., профессор кафедры физической химии, Кубанский государственный университет; тел.: +7 (861) 2199573; e-mail: n_pismen@mail.ru

Pismenskaya Natalia D. — Dr. Sci. (Chem.), Professor of Physical Chemistry Department, Kuban State University; ph.: +7 (861) 2199573, e-mail: n_pismen@mail.ru

Никоненко Виктор Васильевич — д. х. н., профессор кафедры физической химии, Кубанский государственный университет; тел.: +7 (861) 2199573; e-mail: v_nikonenko@mail.ru

Nikonenko Victor V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor of Physical Chemistry Department, Kuban State University; ph.: +7 (861) 2199573, e-mail: v_nikonenko@mail.ru

Систа Филипп — д. х. н., доцент Европейского Института Мембран, НЦНИ-Университет Монпелье, Франция; тел.: +33 (0) 467149110, e-mail: philippe.sistat@iemm.univ-montp2.fr

Sistat Philippe — PhD, Maître de Conférences of European Membrane Institute, CNRS-Montpellier university, France, Montpellier; ph.: +33 (0) 467149110, e-mail: philippe.sistat@iemm.univ-montp2.fr