

ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКТИВНОЙ НЕСТАБИЛЬНОСТИ В СТРАТИФИЦИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

А. В. Жильцова¹, В. И. Васильева¹, М. Д. Малыхин¹, Н. Д. Письменская², Н. А. Мельник²

¹ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

²ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Поступила в редакцию 13.06.2013 г.

Аннотация. Методом лазерной интерферометрии измерены размеры области электроконвективной неустойчивости на границе мембрана-раствор при токах, превышающих предельную диффузионную величину, и исследовано влияние гидрофобности поверхности сульфокатионообменных мембран на образование и развитие электроконвекции.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, гидрофобность поверхности, электроконвективная неустойчивость, вольтамперная характеристика, лазерная интерферометрия.

Abstract. Using laser interferometry the size of electroconvective instability zone is determined at the membrane-solution interface in overlimiting current modes. The influence is investigated of the chemical nature of the surface of ion-exchange membranes on the formation and development of electroconvection.

Keywords: ion-exchange membrane surface hydrophobicity, electroconvective instability, the current-voltage characteristics, laser interferometry.

ВВЕДЕНИЕ

В научной литературе практически не встречаются работы по изучению влияния степени гидрофобности поверхности на предельный и сверхпредельный перенос ионов соли в системах с ионообменными мембранами, за исключением [1, 2]. В этих работах установлено, что предельный и сверхпредельный ток растёт с увеличением угла смачивания поверхности сульфированных катионообменных мембран, и этот рост может быть обусловлен электроконвекцией. Кроме того, в [3, 4] показано, что нанесение на поверхность ионообменных мембран МК-40, МА-41 некоторых органических соединений, например, камфоры влечёт за собой рост определяемого из ВАХ предельного тока и активизацию регистрируемых с помощью лазерной интерферометрии микроконвективных течений у её поверхности.

Задача настоящей работы состояла в исследовании методом лазерной интерферометрии динамики развития конвективной неустойчивости и определении размеров области вихревых течений в зависимости от гидрофобности поверхности сульфокатионообменных мембран при высокоинтенсивных токовых режимах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Особенности формирования конвективной неустойчивости при высокоинтенсивных токовых режимах были изучены в стратифицированных электромембранных системах с катионообменными мембранами. Высота мембранного канала L составляла $4,2 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $2,4 \cdot 10^{-2}$ м, межмембранное расстояние h равнялось $5,0 \cdot 10^{-3}$ м. Раствор хлорида натрия концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ М подавался в канал электродиализатора в диапазоне скоростей $2 \cdot 10^{-4} - 1,34 \cdot 10^{-3}$ м/с. Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме. Объектом исследования с варьируемой степенью гидрофобности поверхности выбраны образцы гетерогенной мембраны МК-40. Изменение степени гидрофобности заключалось в нанесении на поверхность тонкой пленки сульфированного политетрафторэтилена (СПТФЭ) типа Nafion с теми же фиксированными группами, что и у мембраны-подложки, а также путём введения в объём или на поверхность более гидрофобных составляющих – углеродных нанотрубок (УНТ). Исследование проводили с использованием интерферометрической установки типа Маха-Цендера. Визуализация гидродинамической картины в растворе на межфазной границе позволяет находить характерный размер области конвективной неустойчиво-

© Жильцова А. В., Васильева В. И., Малыхин М. Д., Письменская Н. Д., Мельник Н. А., 2013

сти d . Он определялся как расстояние от поверхности мембраны, на котором концентрационный профиль имел нестабильный, колебательный характер.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Контактные углы смачивания, найденные для мембран на базе МК-40, приведены в [1]. Покрытие мембраны МК-40 пленкой Nafion (Nf) увеличило гидрофобность поверхности с $54^\circ \pm 3^\circ$ до $64^\circ \pm 4^\circ$. Однако, внедрение гидрофобного углеродного материала (УНТ) в эту пленку уменьшило гидрофобность поверхности. Относительно низкое значение контактного угла смачивания поверхности МК-40/Nf+УНТ ($51^\circ \pm 3^\circ$) объясняется тем, что в местах контакта гидрофобного углеродного материала с сульфированным политетрафторэтиленом, по-видимому, имеет место переориентация полимерных цепей СПТФЭ [1, 5]. Основные цепи политетрафторэтилена за счет гидрофобно/гидрофобного взаимодействия притягиваются к углеродному материалу, в то время как гидрофильные части отталкиваются от него, образуя крупные гидрофильные кластеры, в которых полярные сульфогруппы ориентированы к раствору.

В работах [1,2] обнаружена корреляция между предельной плотностью тока и контактным углом смачивания поверхности сульфокатионообменных мембран. Нами подтвержден рост предельной плотности тока с повышением гидрофобности поверхности мембраны в 1,5 раза для мембраны МК-40/Nf по сравнению с мембраной МК-40 (рис. 1). Гидрофобизация поверхности мембраны МК-40 облегчает возникновение электроконвекции, о чем свидетельствует уменьшение длины плато предельного тока на вольтамперной кривой (рис. 1) с 5,1 В (мембрана МК-40) до 1,8 В (мембрана МК-40/Nf).

Установлено, что для мембраны с более гидрофобной поверхностью конвективная нестабильность возникает при меньших токах и зона этой нестабильности имеет большие размеры, что связано с ростом скорости скольжения жидкости на межфазной границе. Однако увеличение скорости подачи раствора нивелирует разницу до пределов ошибки измерения (рис. 2б). Возникновение конвективной нестабильности у мембраны МК-40/Nf+УНТ зарегистрировано при меньших токах, чем у исходного образца и образца покрытого пленкой. Однако размер зоны конвективной нестабильности оказывается меньше, чем в случае

мембраны МК-40/Nf. Этот экспериментальный факт можно объяснить двумя разнонаправленными эффектами. С одной стороны, увеличение размеров гидрофильных кластеров на поверхности мембраны МК-40/Nf+УНТ приводит к более неравномерному, чем в случае МК-40/Nf распределению линий тока, что способствует возникновению электроконвекции. С другой стороны гидрофилизация этой поверхности по сравнению с МК-40/Nf ухудшает условия для развития крупных электроконвективных вихрей.

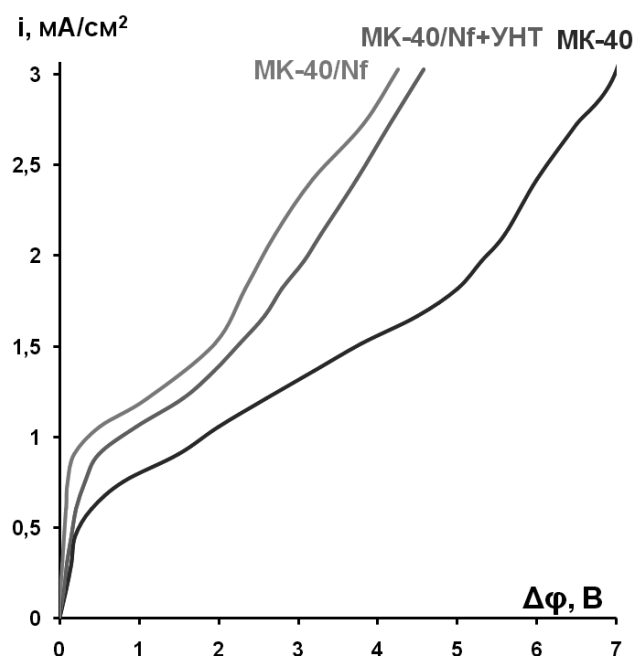


Рис. 1. Вольтамперные характеристики катионообменных мембран при устойчивой стратификации системы в гравитационном поле; $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$, $V=2,0 \cdot 10^{-4}\text{м/с}$, $h=5 \cdot 10^{-3}\text{м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2}\text{м}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение предельного тока и сверхпредельный перенос действительно обусловлены развитием электроконвекции. У мембран с более гидрофобной поверхностью конвективная нестабильность возникает при меньших токах, и зона электроконвективной нестабильности является более протяжённой. Увеличение скорости прокачки раствора уменьшает зону гидродинамической нестабильности, вызванной развитием электроконвекции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pismenskaya N.D. Evolution with Time of Hydrophobicity and Microrelief of a Cation-Exchange

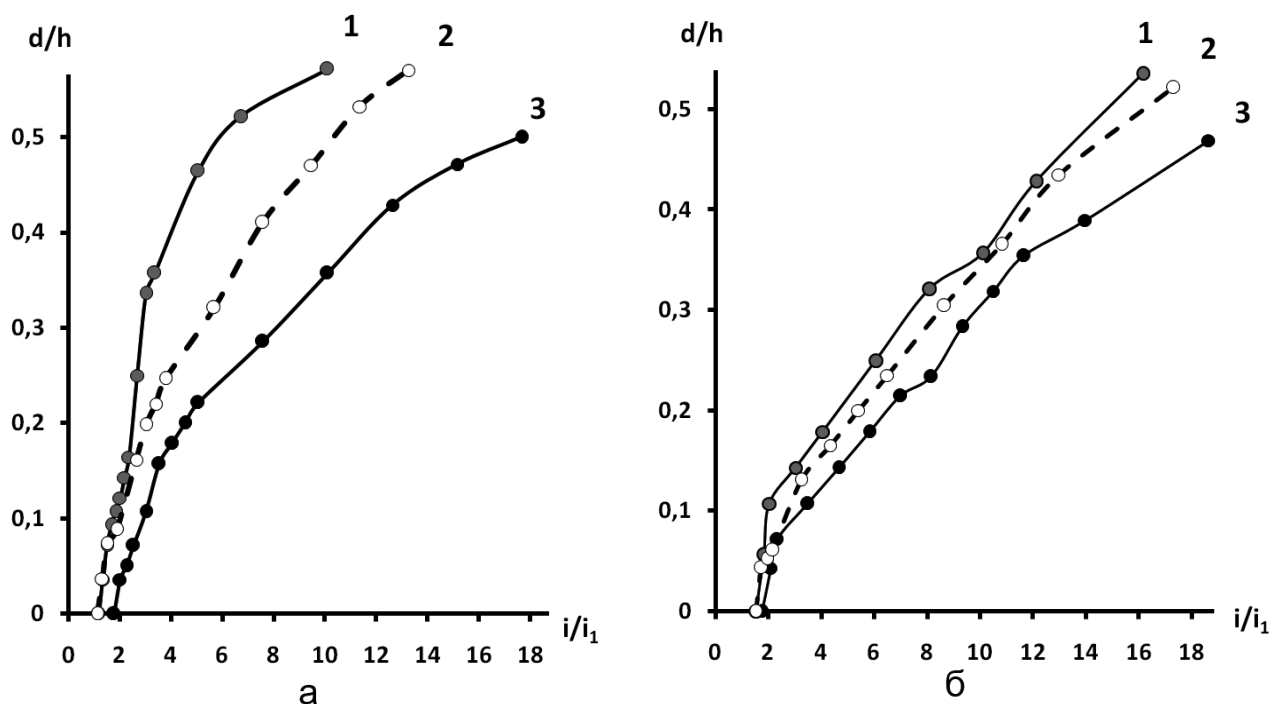


Рис. 2. Размеры области конвективной неустойчивости в растворе на границе с катионообменными мембранами МК-40/Nf (1), МК-40/Nf+УНТ (2), МК-40 (3) при устойчивой стратификации электро-мембранной системы; $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2}$ М, $h=5 \cdot 10^{-3}$ м, $y=2,7 \cdot 10^{-2}$ м. Скорости подачи раствора хлорида натрия: $2,0 \cdot 10^{-4}$ м/с (а), $1,34 \cdot 10^{-3}$ м/с (б).

Membrane Surface and Its Impact on Overlimiting Mass Transfer / N.D. Pismenskaya [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2012. — V. 116. — P. 2145–2161.

2. Belashova E.D. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes / E.D. Belashova [et al.] // Electrochim. Acta. — 2012. — V. 59. — P. 412–423.

3. Berezina N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure / N.P.

Berezina [et al.] // Adv. Colloid Interface Sci. — 2008. — V. 139, № 1-2, 22. — P. 3.-29.

4. Березина Н.П. Интерферометрическое исследование концентрационной поляризации в электро-мембранных системах, содержащих ПАОВ/ Н.П. Березина [и др.] // Ж. физ. химии. — 1990. — Т.64. — С.2790-2792.

5. Bass M. The surface structure of Nafion in vapor and liquid / M. Bass [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2010. — V. 114. — P. 3784-3790.

Васильева Вера Ивановна — д.х.н., профессор кафедры аналитической химии ВГУ; e-mail: viv155@mail.ru;

Жильцова Анна Владимировна — аспирант кафедры аналитической химии ВГУ; e-mail: zhiltsova-ann@mail.ru

Малыхин Михаил Дмитриевич — к.х.н., докторант кафедры аналитической химии ВГУ; e-mail: platon1965@mail.ru;

Vasil'eva Vera I. — Dr. Sc. Chem. The professor of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, e-mail: viv155@mail.ru

Zhiltsova Anna V. — the post-graduate student of analytic chemistry department, Voronezh state university; e-mail: zhiltsova-ann@mail.ru

Malykhyn Mikhail D. — C. Sc. Chem. Voronezh state university; e-mail: platon1965@mail.ru;

Письменская Наталья Дмитриевна — д.х.н., профессор кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: n_pismen@mail.ru

Мельник Надежда Андреевна — к.х.н., ст. преподаватель кафедры физической химии, e-mail: melnik_nadezha@inbox.ru.

Pismenskaya Nataliya D. — Dr. Sc. Chem. The professor of physical chemistry department of chemical faculty, Kuban state university; e-mail: n_pismen@mail.ru

Melnic Nadezhda A. — C. Sc. Chem., The teacher of physical chemistry department of chemical faculty, Kuban state university, e-mail: melnik_nadezha@inbox.ru.