

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Российский фонд фундаментальных исследований
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет»
Научный совет РАН по материалам и наноматериалам
Научный совет РАН по физической химии

*Посвящается 100-летию
Воронежского государственного университета*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

ФАГРАН—2018

Материалы VIII Всероссийской конференции
с международным участием, посвященной 100-летию
Воронежского государственного университета
(г. Воронеж, 8—11 октября 2018 г.)



Воронеж
Издательско-полиграфический центр
«Научная книга»
2018

УДК 544.3.03:538.9(063)
ББК 24.53
Ф50

*Печатается по решению
органов конференции «ФАГРАН—2018»*

Ответственные редакторы:

д-р хим. наук *В. Н. Семенов*
д-р хим. наук *А. В. Введенский*
д-р хим. наук *А. Ю. Завражнов*
д-р хим. наук *О. А. Козадеров*
канд. хим. наук *А. В. Наумов*

*Мероприятие проводится при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований,
Проект № 18-03-20037*

Ф50 **Физико-химические** процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН—2018) [Текст] : материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета (г. Воронеж, 8—11 октября 2018 г.). — Воронеж : Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2018. — 628 с.

ISBN 978-5-4446-1166-1

В сборнике материалов конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах — ФАГРАН—2018», посвященной 100-летию Воронежского государственного университета, представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований в области современной химии и физики конденсированного состояния, физико-химического анализа, электродных и физико-химических процессов на границе раздела фаз и в их объеме.

УДК 544.3.03:538.9(063)
ББК 24.53

© Коллектив авторов, 2018
© ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет», 2018
© Изд. оформление.
Издательско-полиграфический центр
«Научная книга», 2018

ISBN 978-5-4446-1166-1

ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

© 2018 А. Н. Филиппов¹, С. А. Шкирская²

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина

e-mail: filippov.a@gubkin.ru, тел.: +7 (499) 507-86-75, факс: +7 (499) 507-88-77

²Кубанский государственный университет, e-mail: shkirskaya@mail.ru

Электроосмотическая проницаемость (ЭОП) ионообменных мембран (ИОМ) является важным фактором, который существенно влияет на их использование, например, в топливных элементах (ТЭ). Чрезмерная потеря воды такой мембраной приводит к ее разрушению и возможному перегреву самого топливного элемента. Поэтому для эффективной работы ионообменных мембран в ТЭ необходимо, желательно априори, знать каким образом их электроосмотическая проницаемость будет меняться при варьировании влагосодержания и концентрации фонового электролита, а также геометрических и физико-химических характеристик зерен ионита. Однако существующие теории для расчета ЭОП не полностью отвечают на поставленные вопросы. Это мотивировало нас построить замкнутую ячеечную модель ионообменной мембраны, учитывающую перенос воды или другого растворителя в гидратных/сольватных оболочках ионов. Ячеечная модель показала свою высокую эффективность при расчете гидродинамической проницаемости сложнопористых мембран [1], что убедило нас приспособить ее и к расчету электроосмотической проницаемости L_{12} ионообменных мембран [2], рассматриваемых как совокупности заряженных пористых частиц сферической формы. Имеющиеся в настоящее время формулы для расчета электрической проводимости ИОМ не полностью описывают все имеющиеся экспериментальные результаты. В связи с этим, ячеечный метод был также применен нами для расчета удельной электропроводности L_{22} мембраны. Полученные при этом результаты играют важную роль в процессе изучения ионообменных мембран, модифицированных неорганическими наночастицами

и нанотрубками, поскольку в ряде случаев на практике обнаруживается экстремальная зависимость транспортных, механических и структурных свойств гибридных нанокмппозитов от содержания допанта.

Итак, ионообменные мембраны можно моделировать, как упорядоченный массив заряженных пористых шаров, погруженных в жидкие сферические оболочки — ячейки. На основе термодинамики необратимых процессов (подход Онзагера) была поставлена и решена краевая задача для системы уравнений Стокса, Бринкмана, Нернста-Планка-Пуассона, описывающих поток бинарного несимметричного электролита через единичную ячейку радиуса b , в центре которой находится пористая сферическая частица радиуса a , имеющая постоянную плотность фиксированного пространственного заряда (обменную емкость). Значение b выбирается таким образом, чтобы отношение объема частиц к объему ячейки равнялось объемной доле твердой фазы. На границе жидкой оболочки мы использовали условие Кувабары (отсутствие завихренности), как наиболее адекватное для описания электрокинетических явлений, а на границе раздела между пористой частицей и раствором электролита — условия непрерывности скорости, радиальной компоненты потоков ионов и полного тензора напряжений. Используя метод, разработанный Хаппелем и Бреннером, результаты решения краевой задачи для ячейки применены для расчета электропроводности и электроосмотической проницаемости заряженной мембраны в зависимости от доли твердой проводящей фазы (или влагосодержания), геометрических и физико-химических характеристик зерна ионита и концентрации бинарного электролита.

Мы применили разработанную теорию к характеристике катионообменной мембраны МФ-4СК, модифицированной нанотрубками галлуазита, функционализированными наночастицами Pt [3] и помещенную в раствор HCl. Электроосмотическую проницаемость мембраны при постоянном токе $D_1=L_{12}/L_{22}$ (мкл/(А с)) определяли объемным методом [4] в двухкамерной ячейке с поляризуемыми хлорсеребряными электродами. Удельная электропроводность мембраны L_{22} (См/м) была рассчитана на основе измерения ее активного сопротивления. Используя процедуру минимизации ошибки, мы определили из ячеечной модели коэффициент диффузии протона внутри пор мембраны — $D_{m^+}=150$ мкм²/с, коэффициент равновесного распределения молекул HCl — $\gamma_m=0.335$, удельную гидродинамическую проницаемость зерен катионита — $k_D=0.25$ нм² и макроскопическую пористость — 10.2 %, которая согласуется с пористостью 12 %, независимо найденной методом эталонной контактной порометрии. Обменная емкость мембраны была равна $\rho_v=1.22$ моль/дм³. Результаты расчетов, которые показаны на рис. 1 и 2, подтверждают хорошее согласие между теоретическими кривыми и экспериментальными данными (символы). Таким образом, ячеечная модель ионообменной мембраны была успешно верифицирована на наших собственных экспериментальных данных.

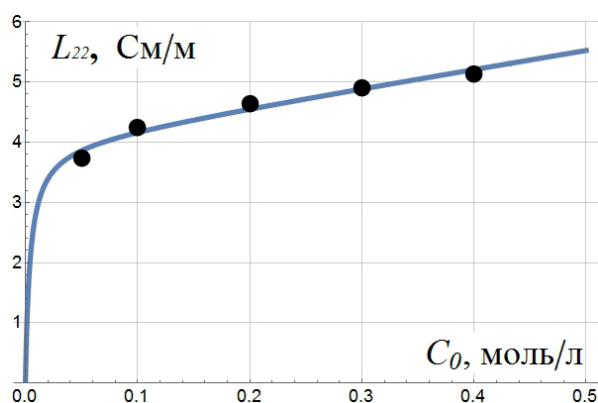


Рис. 1. Электропроводность L_{22} мембраны МФ-4СК, модифицированной нанотрубками галлуазита (НТГ), функционализированными платиной (Pt), в зависимости от концентрации C_0 электролита (HCl)

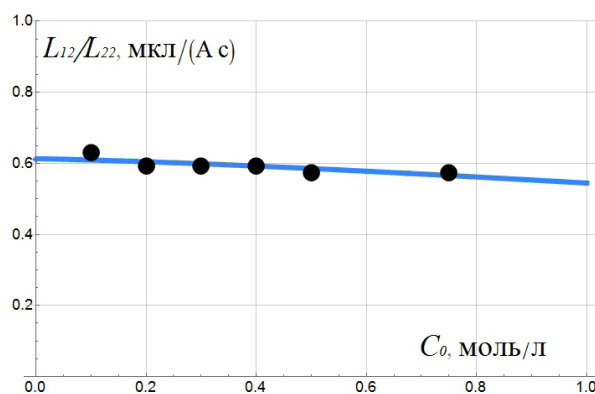


Рис. 2. Электроосмотическая проницаемость $D_1=L_{12}/L_{22}$ при постоянной плотности тока мембраны МФ-4СК, модифицированной НТГ, функционализированными Pt, в зависимости от концентрации C_0 электролита (HCl)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ - теоретическая часть (грант № 17-08-01287) и Министерства образования и науки Российской Федерации - экспериментальная часть (грант № 14.Z50.31.0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deo S., Filippov A., Tiwari A., Vasin S., Starov V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. V. 164. P. 21—37.
2. Филиппов А. Н. Ячеечная модель ионообменной мембраны. Электропроводность и электроосмотическая проницаемость. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80 (в печати).
3. Filippov A., Afonin D., Kononenko N., Lvov Y., Vinokurov V. // Colloids and Surfaces A — Physicochemical and Engineering Aspects. 2017. V. 521. P. 251—259.
4. Гнусин Н. П., Березина Н. П., Демина О. А. // Журн. прикладн. химии. 1986. Т. 59. № 3. С. 679—681.

Научное издание

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ
И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

ФАГРАН—2018

Материалы VIII Всероссийской конференции
с международным участием, посвященной 100-летию
Воронежского государственного университета
(г. Воронеж, 8—11 октября 2018 г.)

Подписано в печать 18.09.2018. Формат 60 × 84/8.
Усл. печ. л. 77,57. Тираж 150 экз. Заказ 204

ООО Издательско-полиграфический центр «Научная книга»
394030, г. Воронеж, ул. Средне-Московская, 32е, оф. 3
Тел. +7 (473) 200-81-02, 200-81-04
<http://www.n-kniga.ru> E-mail: zakaz@n-kniga.ru

Отпечатано в типографии ООО ИПЦ «Научная книга»
394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 116
Тел. +7 (473) 220-57-15, 296-90-83
<http://www.n-kniga.ru> E-mail: typ@n-kniga.ru