

Полученные за период, на который был предоставлен грант, результаты с описанием методов и подходов, использованных при реализации проекта (описать, уделив особое внимание степени оригинальности и новизны)

Целью Проекта в 2020 году было **экспериментальное определение** электрохимических характеристик мембран, используемых немецкими партнерами (удельная электропроводность, диффузионная проницаемость, селективность, вольтамперные и хронопотенциометрические характеристики, числа переноса ионов H^+ и OH^- в мембранах при разных плотностях тока и скорости вынужденного течения раствора) и **теоретическое исследование** фундаментальных закономерностей процесса переноса ионов 1:1 соли в гладком канале обессоливания (без спейсеров) с использованием математических 2D и 3D модели с учетом диффузии, электромиграции, вынужденной конвекции и электроконвекции на основе уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса **при далеких сверхпредельных режимах.**

1. Результаты экспериментальных исследований в 2020 году

В ходе выполнения Проекта в 2020 году разработана высокотехнологическая экспериментальная ячейка оригинальной конструкции, с использованием которой, проведена комплексное определение электрохимические характеристики мембран (электропроводность, диффузионная проницаемость, селективность, а вольтамперные и хронопотенциометрические характеристики, числа переноса ионов H^+ и OH^- в мембранах при разных плотностях тока и скорости вынужденного течения раствора и т.д.), применяемых немецкими партнерами (Нафион 117 и др.). В ходе экспериментальных исследований в 2020 году были получены следующие основные результаты. Исследованы перфторированные сульфокатионитовые ионообменные мембраны, матрица которых аналогична коммерческой мембране Nafion 117 (DuPont, США), модифицированные функционализированными наночастицами диоксида кремния. Первый образец был получен путем отливки спиртового раствора Nafion, содержащего тетраэтоксисилан (TEOS) в качестве прекурсора. Три других образца были приготовлены с использованием того же раствора (Nafion + TEOS), содержащего дополнительно различные силановые связующие агенты, что позволило сформировать функциональные группы различной природы на поверхности наночастиц диоксида серы. Раствор Nafion с прекурсором и функционализирующим агентом (при его наличии) заливали в чашку Петри. После испарения растворителя образцы прессовали

и помещали в водный раствор аммония, необходимый для образования наночастиц диоксида кремния. Композитные мембраны имеют одинаковую массовую долю наночастиц (3 мас.%). Состав и свойства ядра наночастиц всех образцов одинаковы. Однако их поверхностные свойства варьируются от образца к образцу из-за различных функциональных групп. Образец I – исходная мембрана Nafion без наночастиц. Образец II - мембрана Nafion с нефункционализированными наночастицами диоксида кремния. Из-за взаимодействия с водой силанольные функциональные группы (-Si-O-H) присутствуют на поверхности наночастиц. Образец III содержит наночастицы, функционализированные 3-аминопропильными фрагментами $(-CH_2)_3-NH_2$. Образец IV - наночастицы, функционализированные пропильными группами, которые неполярны и достаточно гидрофобны. Образец V содержит наночастицы с привитыми слабополярными гидрофобными 3,3,3-трифторпропильными группами. Размер наночастиц определяли по изображениям, полученным с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). У всех мембран их размер находился в диапазоне 3-7 нм. Согласно данным, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX), наночастицы присутствуют как на поверхности, так и в объеме модифицированных мембран.

Измерена электропроводность, диффузионная проницаемость, обменная емкость, водопоглощение, углы смачивания всех исследуемых мембран.

Экспериментальные данные показывают, что в диапазоне низких концентраций (0,001 - 0,2 М) электропроводность большинства модифицированных образцов (кроме образца III) больше, а диффузионная проницаемость меньше, чем у немодифицированной мембраны Nafion (образец I). Это объясняется тем, что наночастицы с их двойными электрическими слоями заменяют электронейтральный раствор, а также уменьшают пространство, доступное для диффузии электролита в порах. Результаты измерений показывают, что значение обменной емкости одинаково для всех образцов в пределах погрешности экспериментальных измерений (5%) и равно $0,9 \text{ ммоль см}^{-3}$ набухшей мембраны. Так же и водопоглощение всех образцов почти одинаково ($23 \pm 2 \text{ г H}_2\text{O} / \text{г сухой мембраны}$). Как и ожидалось, исходная мембрана (образец I) имеет наименьшую селективность (наименьшие значения числа переноса противоионов). Интересно, что образец III имеет самую высокую селективность, несмотря на самую низкую электропроводность. По-видимому, определяющим фактором в этом случае является очень низкое

значение диффузионной проницаемости. Это обусловлено положительно заряженными наночастицами, которые действуют как сшивающий агент и блокируют пути прохождения анионов. Влияние этих наночастиц на снижение переноса ионов сильнее в случае коионов, чем противоионов. В 0,1 М растворе NaCl значение диффузионной проницаемости для образца III примерно в 2,5 раза ниже, чем для образца I; однако значение электропроводности образца III всего в 1,1 раза ниже, чем у образца I.

С помощью лабораторной электродиализной ячейки получены вольт-амперные характеристики и хронопотенциограммы исследуемой системы. Значения pH и электропроводности измерялись непосредственно перед входом и после выхода из камеры обессоливания ЭД ячейки. В то время как электропроводность и диффузионная проницаемость мембраны определяются свойствами ее объема, вольт-амперные характеристики (ВАХ) и хронопотенциограммы (ХП) зависят в основном от свойств поверхности мембраны. Последнее связано с тем, что, как правило, форма ВАХ и ХП определяется развитием концентрационной поляризации в мембранной системе с ростом разности потенциалов / плотности тока. Концентрационная поляризация вызывает два связанных с током эффекта: электроконвекцию и расщепление воды, которые зависят только от свойств поверхности. Поскольку геометрия / морфология поверхности (определяющая электрическую и геометрическую неоднородность) не меняется от одного образца к другому, этот фактор можно не учитывать в нашем анализе. Что касается краевого угла, то в пределах погрешности эксперимента он одинаков для всех образцов, кроме образца III. Более низкое значение краевого угла для этого образца может быть связано с тем, что поверхность наночастиц заряжена положительно, что снижает общую плотность заряда мембраны.

Показано, что в диапазоне приведенной разности потенциалов от 0,03 В до 0,2 В имеется корреляция между электропроводностью, переходным временем хронопотенциограмм и плотностью тока, измеренной при фиксированном скачке потенциала, исследуемых мембран. Все три характеристики увеличиваются от образца к образцу в одном и том же порядке: III < I ≈ II < IV < V. Эту корреляцию можно объяснить тем фактом, что общий объемный заряд вокруг всех наночастиц, увеличивается от образца к образцу в указанном выше порядке. Величина этого заряда зависит как от плотности объемного заряда наночастицы, так и от количества наночастиц в единице объема (поверхности) мембраны. Чем больше общий объемный заряд, тем больше значения электропроводности, переходного времени и

плотности тока (при фиксированном скачке потенциала), поскольку внутри пор мембраны увеличивается концентрация подвижных ионов, а на внешней поверхности мембраны усиливается равновесная электроконвекция (по типу электроосмоса первого рода), проявляющаяся в диапазоне скачка потенциала от 0,03 В до 0,2 В. Более интенсивная электроконвекция приводит к увеличению плотности тока и переходного времени.

Однако при скачке потенциала $> 1,2$ В порядок образцов, для которых плотность тока (измеренная при фиксированном скачке потенциала) увеличивается, различен. Это объясняется тем, что при высоких напряжениях происходит смена доминирующего механизма электроконвекции с равновесного на неравновесный. Похоже, что при скачке потенциала $> 1,2$ В значение плотности поверхностного заряда больше не является основным параметром, определяющим высокую скорость массопереноса. Возможно, более важным становится скорость диссоциации воды. Генерация ионов H^+ и OH^- на границе раствор / мембрана уменьшает толщину расширенного пространственного заряда в обедненном диффузионном слое, что приводит к частичному подавлению электроконвекции. Скорость диссоциации воды для всех модифицированных образцов выше, чем для немодифицированной мембраны Nafion. По-видимому, это связано со слабокислыми силанольными $-SiOH$ -группами. Как правило, электроконвекция и диссоциация воды являются антагонистами: сильная диссоциация существенно снижает электроконвекцию; и, наоборот, интенсивная электроконвекция доставляет раствор из объема к поверхности и, таким образом, снижает диссоциацию воды.

По результатам экспериментальных исследований опубликована 1 статья в журнале (Scopus, Q1)

2. Результаты теоретических исследований в 2020 году

В ходе выполнения Проекта в 2020 году, были исследованы фундаментальные закономерности нестационарного переноса ионов 1:1 соли в электромембранных системах при далеких сверхпредельных плотностях тока в потенциостатическом и потенциодинамическом режимах. Рассматривались три электромембранные системы: обедненный диффузионный слой у ионообменной (например, катионообменной) мембраны, сечение канала обессоливания, образованного анионообменной (АОМ) и катионообменной (КОМ) мембранами, моделирующего перенос ионов соли в длинном канале с неподвижным раствором и сам канал обессоливания с учетом вынужденной конвекции. Теоретическое изучение

проводилось методом математического моделирования. Для это с использованием параметров мембран, полученных при экспериментальных исследованиях, были разработаны 2D и 3D математическое модели процессов переноса в гладком канале обессоливания (без спейсеров) с учетом диффузии, электромиграции, вынужденной конвекции и электроконвекции на основе уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса (Модель 1).

Путем численного анализа этой модели, **впервые получены теоретически** и исследованы следующие основные результаты для далеких сверхпредельных плотность тока:

- 1) **новое явление**, - пробой пространственного заряда в электромембранных системах,
- 2) **новое явление**, - возникновение контрастных структур пространственного заряда,
- 3) расчет и анализ теоретических вольтамперных характеристик,
- 4) **новое явление**, - возникновение двойного электрического слоя в области рекомбинации в глубине раствора (вдали от межфазных границ),

1). Явление пробоя пространственного заряда в электромембранных системах. Пробой – потеря электрической прочности под действием напряженности электрического поля может происходить во всех электрических системах и приборах, от микросхем до любого бытового прибора. Пробой, например в жидких диэлектриках, приводит к образованию канала повышенной проводимости и связан с наличием примесей, частичным перегревом жидкости и вскипанием ее в местах наибольшего количества примесей, разрушением молекул самой жидкости и т.д.

Электромембранные системы, например, канал обессоливания электродиализного обессоливания имеют интересные особенности связанные с образованием и развитием областей пространственного заряда внутри диффузионных слоев у каждой из ионообменных мембран. Эти особенности приводят к тому, что возникает **возможность пробоя пространственного заряда еще до возникновения классического пробоя**, как например, в диэлектриках.

С целью изучения этого явления, в ходе выполнения Проекта в 2020 году проведено теоретическое изучение, с использованием метода математического моделирования, причины образования и свойства локального максимума (минимума) пространственного заряда в мембранных

системах при сверхпределных токовых режимах в потенциостатическом и потенциодинамическом режимах.

Показано, что в **диффузионном слое** у ионообменной мембраны, локальный максимум пространственного заряда появляется из-за ограниченности пропускной способности (обменной емкости) мембраны при заданном скачке потенциала, т.е. локальный максимум пространственного заряда **в глубине раствора** появляется из-за наличия локального минимума пространственного заряд **у поверхности ионообменной мембраны**. Локальный максимум пространственного заряда, двигается как одиночная солитоноподобная волна в глубь раствора. В отличии от настоящих солитонов эта заряженная волна меняет свои размеры и форму, хотя и достаточно медленно.

В сечении канала обессоливания ситуация обстоит совершенно по-другому. Во-первых, у АОМ пространственный заряд имеет отрицательную величину, поэтому речь должно идти уже о локальном минимуме (или о локальном максимуме абсолютной величины заряда). Во-вторых, волны пространственного заряда разных знаков начинают взаимодействовать, что приводит к **новому эффекту, а именно эффекту пробоя пространственного заряда**. Для диффузионного слоя проведен анализ концентрации и потенциала, изучена зависимость локального максимума от входных параметров: коэффициента диффузии катиона, от темпа роста скачка потенциала, от начального и граничных концентраций. Для сечения канала установлены основные закономерности пробоя пространственного заряда.

Рассмотрим сначала закономерности пробоя пространственного заряда у раствора KCl . В этом случае образуются две симметричные солитоноподобные одинокие волны, которые движутся друг другу навстречу. В отличии от реальных (настоящих) солитонов эти волны имеют, как отмечалось выше, заряды, левая волна - отрицательный, а правая - положительный заряды. Вначале они практически не взаимодействуют, но по мере приближения друг к другу начинают притягиваться и их скорости сближения увеличивается и **в момент соприкосновения происходит практический мгновенный пробой, и они разряжаются**. Дальнейшее увеличение скачка потенциала не приводит к формированию новой волны пространственных зарядов, поскольку концентрация раствора практически становится равным нулю, за исключением узких погранслоев у АОМ и КОМ. С увеличением скачка потенциала ширина погранслоев очень медленно уменьшается. Аналогичный сценарий реализуется и для раствора $NaCl$ за

исключением того, что волна отрицательного пространственного заряда зарождается значительно позже чем у раствора KCl. Это связано с тем, что плотность тока в первом случае больше, чем во втором. При малых скоростях развертки потенциала в потенциодинамическом режиме волна отрицательного пространственного заряда может не успеть зародиться, и волна положительного пространственного заряда доходит практически до квазиравновесной области пространственного заряда у АОМ, где и разряжается.

При **наличии вынужденной конвекции** исследование переноса в диффузионном слое и сечения канала становится недостаточным и возникает необходимость изучения переноса во всем канале обессоливания. В ходе выполнения Проекта разработаны и исследованы **2D и 3D математические модели** процессов переноса в гладком канале обессоливания (**без спейсеров**) с учетом диффузии, электромиграции, вынужденной конвекции, электроконвекции на основе уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса. **Проведен теоретический анализ** процессов переноса в гладком канале обессоливания с учетом диффузии, электромиграции, вынужденной конвекции, электроконвекции на основе уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса (**Модель 1**) и **установлены основные закономерности** течения раствора, образования и развития электроконвективных вихрей, а также **основные закономерности пробоя**. Как указано выше, для пробоя пространственного пробоя необходим достаточно высокий скачок потенциала. Очевидно, и для двумерного канала, необходим достаточно высокий **локальный** скачок потенциала. Однако, для пробоя в двумерном канале необходимы и другие условия.

В двумерном канале пробой происходит по извилистым путям, поэтому наблюдать за прохождением волны пространственного заряда становится сложно. Однако, пробой легко заметить по «мостикам» пространственного заряда, соединяющим ОПЗ у АОМ и КОМ, который является непосредственной причиной пробоя.

Путь пробоя в 2D канале обессоливания осуществляется по узким областям наибольшей проводимости (или наименьшего сопротивления), по которым и движется волна пространственного заряда, как и в сечении канала, от ОПЗ у КОМ к ОПЗ у АОМ. Связано это с тем, что запредельное состояние у КОМ достигается раньше (для раствора хлористого натрия). В момент пробоя и некоторое время после пробоя, размер и количество электроконвективных вихрей значительно уменьшается. **Таким образом,**

пробой пространственного заряда оказывает стабилизирующее воздействие.

По результатам теоретического исследования влияние пробоя на перенос ионов соли опубликованы 2 статьи (Scopus, Q2) и подготовлена еще 1 статья совместно с немецкими коллегами.

2). Контрастные структуры. В настоящее время, принято считать, что пространственный заряд распределен возле ионообменных мембран, - отрицательный у АОМ и положительный у КОМ. В ходе выполнения Проекта в 2020 году впервые показано, значительно более сложное строение ОПЗ в канале обессоливания, возникновение и развитие разнообразных локальных структур пространственного заряда, с небольшим сроком жизни. В некоторых случаях от ОПЗ у мембраны отрываются небольшие «кусочки» и начинают самостоятельно дрейфовать вниз по течению раствора, незначительно меняя свою форму, а затем исчезают соединяясь с той же ОПЗ у мембраны. Этими свойствами они похожи на шаровые молнии в атмосфере.

При естественной нормировке в безразмерной системе уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, используемых в модели 1, возникает малый параметр при старшей производной в уравнении Пуассона. В теории дифференциальных уравнений с малыми параметрами при старших производных (сингулярно возмущенные уравнения) доказано, что при некоторых условиях возникают внутренние погранслои, которые принято называть контрастными структурами. Нами, впервые показано возникновение внутренних погранслоев пространственного заряда при сверхпредельных режимах, возникающие вне от ОПЗ, примыкающих к ионообменным мембранам.

3). Расчет и анализ теоретических вольтамперных характеристик

Проведен расчет теоретических вольтамперных характеристик (ВАХ) и установлены ее основные закономерности. Показано, что график ВАХ можно разбить на шесть участков, исходя из физического смысла и поведения электроконвективных **вихревых комплексов пробоя пространственного заряда и явления пробоя.** На первом участке происходит изменение плотности тока от нуля до I_{lim} - предельного тока. Поскольку на этом участке плотность тока растет практически линейно с ростом скачка потенциала, то этот участок принято называть «омическим». На втором участке происходит изменение плотности тока от предельной плотности диффузионного тока до значения плотности тока I_{kn} , когда впервые появляются электроконвективные вихри у катионообменной мембраны. На этом участке

плотность тока меняется медленно, поэтому этот участок часто называют «плато». Третий участок соответствует диапазону плотности тока $I \in [I_{km}, I_{am})$, когда имеются электроконвективные вихри у катионообменной мембраны, но их нет у анионообменной мембраны.

Четвертый участок соответствует диапазону плотности тока $I \in [I_{am}, I_{in})$, когда имеются электроконвективные вихри и у катионообменной мембраны, и у анионообменной мембраны, но они еще между собой не взаимодействуют.

Пятый участок соответствует диапазону плотности тока $I \in [I_{in}, I_{bd})$, когда электроконвективные вихри у катионообменной мембраны и у анионообменной мембраны взаимодействуют между собой, течение раствора приобретает «хаотический» характер и, именно, в этом диапазоне можно наблюдать **единичные случаи «глобального» пробоя пространственного заряда.**

На шестом участке $I > I_{bd}$ можно наблюдать **практически постоянные «глобальные» пробои пространственного заряда от одной ионообменной мембраны до другой через весь канал.** Они приводят к уменьшению ОПЗ у мембран и соответственно к уменьшению числа и размером электроконвективных вихрей, т.е. в каком-то смысле действуют стабилизирующее. Судя, по рассчитанному нами числу Херста, течение раствора на шестом участке менее хаотично, чем на пятом участке.

4). Возникновение двойного электрического слоя в области рекомбинации в глубине раствора. Нами была разработана и исследована математическая модель переноса ионов соли в сечении канала обессоливания с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в сечении канала [5]. Учет влияния эффекта реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды важен для понимания процессов переноса ионов в электромембранных системах, так как появление новых носителей заряда H^+ и OH^- может привести к уменьшению или даже исчезновению пространственного заряда, который лежит в основе других транспортных механизмов, например, электроконвекции. В настоящее время принято считать, что существуют два различных механизма диссоциации воды в электромембранных системах, а именно каталитический и некаталитический. Согласно каталитическому механизму диссоциации воды на ионообменных мембранах ионы H^+ (OH^-) могут возникать в реакциях переноса протона между заряженными группами в мембране и молекулами воды. Обнаружено, что диссоциация воды более выражена на АОМ и не так значительна на КОМ. В ряде работ нами теоретически, с использованием математической

модели переноса в обедненном диффузионном слое у ионообменной мембраны, было показано, что в расширенной области пространственного заряда напряженность электрического поля достигает таких больших значений, что она растаскивает ионы водорода и гидроксиды в этой области и происходит некаталитическая реакция диссоциации молекул воды с максимально возможной константной скоростью.

В ходе выполнения Проекта в 2020 году нами построена **новая модель** переноса в сечении канала обессоливания с учетом реакции диссоциации/рекомбинации в потенциостатическом и потенциодинамическом режимах.

С использованием этой модели показано, что при скачках потенциала меньше 0.1 В влияние диссоциации практически незаметно, так как концентрации ионов водорода и гидроксидов в сотни раз меньше концентрации ионов соли. Начиная со скачка потенциала 0.3 В концентрация ионов гидроксидов и ионов соли становятся одного порядка и, следовательно, необходимо учитывать реакцию диссоциации/рекомбинации, хотя этот скачок потенциала соответствует еще допредельному току. С использованием этой модели, теоретически установлено новое явление - образование двойного электрического слоя в глубине раствора в результате реакции рекомбинации. Показано, что образование двойного электрического слоя в глубине раствора приводит к более сложному протеканию пробоя пространственного заряда. Установлены основные закономерности пробоя с учетом реакции/рекомбинации.

По результатам теоретического исследования влияние реакции диссоциации/рекомбинации на перенос ионов соли опубликованы 1 статья (Scopus, Q3)

В качестве задела на второй год работы, исследованы влияние формы и расположение спейсеров на выход по току и влияние реакции диссоциации/рекомбинации молекул на перенос ионов 1:1 соли в сечении канала. Разработаны 2D и 3D математические модели процессов переноса в канале обессоливания со спейсерами с учетом диффузии, электромиграции, вынужденной конвекции и электроконвекции, а также свойств мембран, полученных в ходе выполнения Проекта в 2020 году, но без учета реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды.

Проведены предварительные расчеты для разных видов спейсеров. Показано, что расположение спейсеров в средней части канала приводит к

незначительному увеличению длины «плато» ВАХ, но одновременно повышают выход по току на 10%-20 %.

По результатам исследования влияния спейсеров на перенос ионов соли готовится статья совместно с немецкими коллегами.