

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кубанский государственный университет»**

На правах рукописи



БУТЫЛЬСКИЙ ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ
ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И ЕЕ ВЛИЯНИЯ
НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

02.00.05 – электрохимия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Никоненко В.В.**

Краснодар 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Литературный обзор	13
1.1 Ионообменные мембраны: структура и свойства.....	13
1.2 Исследование структуры объема и поверхности ИОМ	18
1.2.1 Классические методы визуализации морфологии поверхности и структуры объема ИОМ	19
1.2.2 Электрохимические методы визуализации морфологии поверхности ИОМ.....	24
1.3 Концентрационная поляризация и сопряженные эффекты в электромембранной системе	27
1.4 Влияние морфологии поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики.....	30
1.4.1 Электрическая неоднородность.....	31
1.4.2 Геометрическая неоднородность	36
1.4.3 Осадкообразование на поверхности ИОМ	37
2 Объекты и методы исследования	39
2.1 Мембраны с электрической неоднородностью поверхности	39
2.2 Мембраны с геометрической неоднородностью поверхности.....	42
2.3 Методики визуализации морфологии поверхности	44
2.4 Методики исследования электрохимических характеристик	48
3 Влияние электрической неоднородности поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики	51
3.1 Явление двух переходных времен на хронопотенциограммах	51
3.2 Уширение спектра импеданса Варбурга.....	68
4 Изучение электрической неоднородности и ее оптимизация	74
4.1 Визуализация электрической неоднородности.....	74
4.2 Влияние электрической неоднородности на скорость сверхпредельного массопереноса.....	79

5	Изучение геометрической неоднородности	87
5.1	Визуализация геометрической неоднородности	87
5.2	Влияние геометрической неоднородности на электрохимические характеристики	97
	Заключение	102
	Список использованных источников	104

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АСМ	– атомно-силовая микроскопия;
ДПС	– диффузионный пограничный слой;
ИОМ	– ионообменная мембрана;
КК	– камера концентрирования;
КО	– камера обессоливания;
ОМ	– оптическая микроскопия;
СМИП	– сканирующая микроскопия ионной проводимости;
СТМ	– сканирующая тепловая микроскопия;
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия;
СЭХМ	– сканирующая электрохимическая микроскопия;
ЭД	– электродиализ;
ЭО	– электроосмос.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Проблема влияния морфологии (структуры и формы) поверхности и структуры объема ионообменных мембран (ИОМ) на их электрохимические характеристики притягивает внимание исследователей с 60-х годов прошлого века. В работах E. Glueckauf, D. Reichenberg, Y. Mizutani, G.E. Molau, T. Sata и др. по изучению ИОМ было установлено, что в процессе их изготовления неизбежно формирование неоднородности разного уровня, в том числе из-за неравномерного распределения сшивающего агента или функциональных групп.

Исторически ИОМ в зависимости от степени их однородности и способа производства делятся на две условные группы: гомогенные и гетерогенные. Гетерогенные мембраны имеют неоднородности в микрометровом масштабе, а размер неоднородностей в структуре гомогенных мембран не превышает 1 мкм. Конкуренция между гомогенными и гетерогенными мембранами длится уже 60 лет: первые обладают лучшими электрохимическими характеристиками, вторые – дешевле и во многих случаях более стабильны.

В настоящее время значительно возрос интерес к исследованию влияния неоднородности поверхности ИОМ на их характеристики в электромембранных процессах в связи с тем, что в работах I. Rubinstein, Н.А. Мищук, S.M. Davidson, M. Wessling, V.S. Pham, В.И. Заболоцкого и др. было показано, что электрическая и геометрическая неоднородности поверхности позволяют существенно улучшить характеристики ИОМ, а именно, увеличить массоперенос и снизить генерацию ионов H^+ и OH^- у ее поверхности.

Таким образом, исследование влияния морфологии поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики является актуальной задачей, в частности, в связи с тем, что оптимизация морфологии поверхности ИОМ может существенно повысить эффективность электромембранных процессов.

Степень разработанности темы исследования. Комплексный сравнительный анализ электрохимических характеристик гомогенных и гетерогенных мембран впервые был проведен в работах Э.М. Балавадзе и соавторов. Влияние электрической неоднородности поверхности на развитие сверхпредельного переноса по различным механизмам теоретически изучалось в работах I. Rubinstein и Н.А. Мищук, в которых установлено, что такая неоднородность вызывает появление тангенциальной составляющей электрической силы, которая стимулирует развитие электроконвекции и, следовательно, повышает скорость массопереноса. В работах J.-H. Choi и S.-H. Moon, S.M. Davidson, M. Wessling, В.И. Заболоцкого, В.И. Васильевой, М.Х. Уртенова, Н.Д. Письменской и др. теоретически и экспериментально показано, что наличие непроводящих областей на поверхности ИОМ может значительно интенсифицировать массоперенос, при этом предельная плотность тока может быть больше, чем в случае гомогенной мембраны. Однако однозначный ответ на вопрос об оптимальном размере, форме и доле проводящих/непроводящих областей все еще не найден. В работе S.M. Davidson и соавторов оптимальное значение доли непроводящей поверхности ИОМ теоретически определено как близкое к 60 %, тогда как в работе В.И. Заболоцкого и соавторов – к 10 %. Различие между двумя моделями состоит в том, что в модели S.M. Davidson не учитывается вынужденное течение жидкости.

Геометрическая неоднородность поверхности ИОМ (шероховатость, волнистость или наличие другого профиля) также способствует увеличению сверхпредельного массопереноса вследствие нескольких причин, основными из которых являются увеличение активной площади мембраны и вклада вынужденной конвекции за счет улучшения гидродинамических условий и интенсификация электроконвекции. В теоретической работе V.S. Pham и соавторов установлено, что волнистость поверхности ИОМ с очень малой высотой (в тысячу раз меньше шага волнистости) может вызвать значительный прирост массопереноса за счет более раннего развития

интенсивной электроконвекции. Влияние геометрической неоднородности поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики подробно изучено в работах В.И. Заболоцкого, В.И. Васильевой, Н.А. Мищук, Н.Д. Письменской, J. Balster, H. Strathmann, K. Nijmeijer и др.

Известны способы определения параметров электрической и геометрической неоднородностей ИОМ с помощью таких методов визуализации, как оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, оптическая интерферометрия, атомно-силовая микроскопия, микрокомпьютерная томография. Однако все перечисленные методы имеют недостатки и ограничения, связанные со сложной структурой ИОМ и различием их свойств в сухом и набухшем состоянии. Решением проблемы может стать разработка способов визуализации неоднородностей ИОМ *in situ* в процессе электродиализа.

Таким образом, ставшие классическими методы визуализации поверхности ИОМ имеют недостатки, которые препятствуют объективной оценке ее морфологии, а вопрос об оптимальных параметрах неоднородностей поверхности ИОМ, способствующих увеличению массопереноса, остается невыясненным.

Целью работы является установление связи между параметрами морфологии поверхности (ее структурой и формой) и электрохимическими характеристиками ионообменных мембран, а также оптимизация параметров поверхности, определяющих массообменные характеристики мембраны.

Задачи работы:

1. Разработать информативный способ визуализации морфологии поверхности ИОМ в процессе электродиализа с использованием метода сканирующей электрохимической микроскопии.

2. Изучить параметры электрической и геометрической неоднородности ИОМ с использованием разработанного способа и верифицировать полученные результаты классическими методами визуализации поверхности ИОМ.

3. Разработать и экспериментально исследовать ИОМ с разной долей непроводящей поверхности и разными параметрами волнистости поверхности и выявить закономерности влияния этих параметров на электрохимические характеристики.

4. Изучить связь между параметрами электрической и геометрической неоднородностей и скоростью массопереноса, а также скоростью генерации H^+/OH^- ионов.

5. Установить оптимальное значение доли непроводящей поверхности электрически неоднородных мембран, при котором достигается максимальная скорость массопереноса.

Научная новизна основных результатов:

1. Разработан новый способ визуализации морфологии поверхности ИОМ на основе метода сканирующей электрохимической микроскопии, отличающийся тем, что сканирование поверхности мембраны происходит *in situ*, когда мембрана используется в процессе электролиза. Показана возможность визуализации электрической (форма, размер и положение проводящих и непроводящих областей на поверхности) и геометрической (шаг и высота волнистости) неоднородностей ИОМ, а также визуализации процесса формирования осадка на их поверхности.

2. Выявлены закономерности влияния электрической неоднородности на поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики. Впервые показано, что наличие этой неоднородности является причиной появления двух переходных времен на хронопотенциограммах мембран и уширения спектров импеданса Варбурга в относительно высокочастотной области спектра в растворе бинарного электролита.

3. Изучена серия образцов с разной долей непроводящей поверхности, выполненной в виде полос, и впервые экспериментально установлено, что оптимальное значение этой доли близко к 10 %.

4. Впервые показано, что высота волнистости поверхности коммерческих гомогенных мембран определяется наличием армирующей сетки, может

достигать до 45-55 мкм и вносит существенный вклад в интенсификацию массопереноса.

Теоретическая значимость результатов работы. Установлено, что искривление линий тока в обедненном растворе у поверхности ИОМ, обусловленное ее электрической неоднородностью, влияет на форму хронопотенциограмм и спектров импеданса ИОМ. В частности, именно искривление линий тока является причиной появления двух переходных времен на хронопотенциограммах, а также уширения спектра Варбурга гетерогенных ИОМ в растворе бинарного электролита. Выявлена корреляция между параметрами электрической и геометрической неоднородностей ИОМ и распределением скачка потенциала у их поверхности, что является теоретической основой для применения метода сканирующей электрохимической микроскопии к изучению поверхности ИОМ.

Практическая значимость результатов работы. Разработан способ визуализации морфологии поверхности ИОМ в микрометровом масштабе в процессе электродиализа методом сканирующей электрохимической микроскопии. Способ позволяет определить параметры электрической и геометрической неоднородностей ИОМ, а также визуализировать процесс осадкообразования на ее поверхности. Применение этого способа в промышленных условиях позволит своевременно предпринимать меры по регенерации или замене мембран в электродиализном аппарате, а также оценивать эффективную проводящую площадь поверхности мембран.

Установлено, что формирование волнистости на поверхности ИОМ приводит к интенсификации массопереноса, а также к снижению энергозатрат в электродиализе по сравнению с коммерческими ИОМ. Этот эффект может также достигаться при использовании ИОМ, часть поверхности которой (около 10 %) экранирована и не пропускает электрический ток.

Методы исследования. В соответствии с целью и задачами исследования использовались электрохимические методы (вольтамперометрия, хронопотенциометрия и электрохимическая

импедансная спектроскопия), методы визуализации морфологии поверхности (оптическая и сканирующая электронная микроскопия) ИОМ, а также разработанный способ визуализации морфологии поверхности мембран методом сканирующей электрохимической микроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Сканирование распределения скачка потенциала в диффузионном слое у поверхности ИОМ дает информацию об электрической и геометрической неоднородностях поверхности мембраны. Определение параметров электрической неоднородности оказывается возможным благодаря эффекту «воронки» (концентрированию линий тока у проводящих областей). Информация о геометрической неоднородности становится доступной вследствие различия между удельными электропроводностями раствора и мембраны.

2. Электрическая неоднородность поверхности ИОМ является причиной появления двух переходных времен на их хронопотенциограммах в бинарных электролитах и уширения спектров импеданса Варбурга в относительно высокочастотной области.

3. Первое переходное время отвечает состоянию, при котором концентрация электролита достигает некоторого малого критического значения у поверхности проводящих областей ИОМ. Второе переходное время достигается, когда концентрация электролита становится критически мала у всей поверхности мембраны, включая непроводящие области.

4. Оптимальное значение доли непроводящей поверхности ИОМ, способствующей увеличению массопереноса, в случае, когда на поверхности формируются непроводящие полосы, близко к 10 %.

Личный вклад соискателя. Разработка способа визуализации неоднородностей на поверхности ИОМ на основе метода сканирующей электрохимической микроскопии. Визуализация морфологии поверхности ионообменных мембран в процессе электродиализа, визуализация срезов и поверхности ИОМ методом оптической микроскопии, разработка и

подготовка ИОМ с заданными параметрами гетерогенности в форме проводящих каналов и непроводящих полос, экспериментальное исследование электрохимических характеристик ИОМ методами вольтамперометрии, хронопотенциометрии, электрохимической импедансной спектроскопии. Анализ полученных результатов и их обсуждение проведены совместно с научным руководителем. Результаты опубликованы в нераздельном соавторстве.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность представленных результатов обеспечивается использованием современного высокоточного оборудования для проведения экспериментальных исследований, подтверждается взаимно согласующимися результатами, полученными различными методами визуализации морфологии поверхности ИОМ и электрохимическими методами исследования влияния электрической и геометрической неоднородностей их поверхности, а также непротиворечивостью полученных данных литературным.

По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science, и 9 тезисов докладов на российских и зарубежных научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2016-2019), «PERMEA 2019» (Будапешт, Венгрия, 2019), «Membrane and Electromembrane Processes (MELPRO 2018)» (Прага, Чехия, 2018), «9th Workshop on Scanning Electrochemical Microscopy and Related Techniques» (Варшава, Польша, 2017), «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017» (Воронеж, Россия, 2017) и на всероссийской конференции с международным участием «Мембраны 2016» (Нижний Новгород, Россия, 2016).

Структура работы. Диссертация состоит из введения, списка использованных сокращений, 5 глав, выводов и списка литературы. Она изложена на 129 страницах машинописного текста, включая 4 таблицы, 38 рисунков и библиографический список, содержащий 224 наименования литературных источников.

Плановый характер работы. Исследования по теме диссертации поддержаны грантами РФФИ (проект № 18-38-00600-мол_a – руководитель, проект № 17-08-01538 – исполнитель), РФФИ (проект № 14-19-00401 – исполнитель) и Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58617X0030 – исполнитель).

1 Литературный обзор

1.1 Ионообменные мембраны: структура и свойства

Ионообменные мембраны (ИОМ) представляют собой пластины, изготовленные из полимерного ионообменного материала, содержащего алифатические, ароматические или перфторированные боковые цепи, функционализированные в процессе производства ионогенными группами, такими как $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, $-COOH$, $-N(CH_3)_3OH$ и другими [1]. Ионогенные группы состоят из фиксированного иона и подвижного противоиона (протон или гидроксид-ион). Ионообменные мембраны обычно делят на катионообменные (КОМ) и анионообменные (АОМ) в связи с тем, что противоионы, входящие в состав ионогенных групп, принимают участие в реакциях ионного обмена с катионами и анионами, соответственно, присутствующими в растворе, контактирующем с мембраной.

При контакте мембраны с водным раствором электролита ионогенные группы диссоциируют и гидратируются, в результате чего ионообменная мембрана набухает [1]. Набухание ИОМ в значительной степени зависит от концентрации и pH раствора электролита. В недавней работе А. Э. Козмая и соавторов [2] было установлено экспериментально и теоретически, что с увеличением pH внешнего раствора содержание воды в мембране МА-40 и ее толщина увеличиваются и достигают максимума, когда значение pH приближается к 6. В работе [2] предполагается, что число гидратации депротонированных третичных аминогрупп выше, чем сумма чисел гидратации протонированных третичных аминогрупп и противоионов. Максимальное содержание воды достигается, когда все третичные аминогруппы становятся депротонированными, но вторичные остаются протонированными. С дальнейшим увеличением значения pH происходит депротонирование последних, и при значении pH, близком к 11, все слабоосновные аминогруппы депротонируются. При данных условиях

обменная емкость ионообменной мембраны обеспечивается только наличием четвертичных аминогрупп. Таким образом, содержание воды внутри мембраны уменьшается в диапазоне значений pH от 6 до 11, но начинает увеличиваться снова при $\text{pH} \approx 11$. Причиной последнего эффекта является снижение обменной емкости мембраны, вследствие чего увеличивается концентрация гидратированных противоионов внутри мембраны, увеличивающих ее толщину.

Несмотря на небольшое количество ионогенных групп, наиболее часто применяемых при синтезе ионообменных материалов, количество изобретаемых мембранных материалов в настоящее время неуклонно растет [3–9]. В большинстве случаев идея создания новых ионообменных материалов состоит в изменении физической структуры их объема или поверхности, или в применении химической модификации коммерчески доступных ионообменных материалов, что определяет их электрохимические свойства [5].

Во многом поиск и создание новых ионообменных материалов обусловлены требованиями конкретных областей их применения. Ионообменные мембраны используются в электродиализе для концентрирования или обессоливания водных или неводных электролитических систем, чаще всего содержащих не только неорганические вещества, но и органические [10, 11], в диффузионном диализе для извлечения кислот или щелочей из отработанных кислотных или щелочных растворов [12, 13]. Кроме того, ИОМ в значительной степени используются в мембранных топливных элементах [14, 15], проточных батареях [16, 17], обратном электродиализе [7, 18, 19], электролизерах [20], микрофлюидных устройствах [21], химическом синтезе [22] и др.

По степени однородности объема и поверхности, а также способу производства ионообменные мембраны делят на две основные группы: гомогенные и гетерогенные [1]. Гомогенные ионообменные мембраны производят из ионообменного материала, однородного на микрометровом

уровне [3, 23, 24], который получают путем сополимеризации мономеров, содержащих ионогенные группы, функционализации готовой полимерной матрицы или добавлением функционализирующего агента в процессе полимеризации мономеров, составляющих полимерную матрицу и не содержащих ионогенные группы [23, 25]. Неоднородность гомогенных ионообменных мембран обусловлена неравномерным распределением функциональных групп и введением инертного связующего агента, например, частиц поливинилхлорида (ПВХ) [1, 5, 23, 26]. Введение армирующей сетки в структуру гомогенных ИОМ обуславливает не только электрическую неоднородность (разные проводящие свойства материалов), но и геометрическую, которая проявляется в наличии волнистости на поверхности мембраны [27, 28]. На рисунке 1.1 представлен результат визуализации поверхности сухой мембраны Neosepta AMX (Astom Corp., Япония) с помощью метода оптической интерферометрии, полученная E. Güler и соавторами [27]. Позже в работе К. Небавской и соавторов [28] было показано, что геометрическая неоднородность гомогенных ИОМ увеличивается при набухании.

Однако армирующая сетка, придающая механическую прочность ИОМ, не всегда используется при их производстве. Например, перфторированные мембраны типа Nafion производят путем сополимеризации сульфосодержащего перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом с последующим щелочным омылением сульфонилфторидных групп. Механическая прочность таких мембран обеспечивается супрамолекулярными взаимодействиями, в результате которых ионогенные группы образуют кластеры, исключая гидрофобные цепи наружу [29, 30]. Химическая структура мембран типа Nafion обеспечивает не только их механическую прочность, но и химическую и термическую стабильность, а также высокую ионную и, в частности, протонную проводимость [31]. Несмотря на то, что коммерческие мембраны типа Nafion зарекомендовали

себя во многих областях применения как одни из лучших, опубликовано немало работ с описанием способов улучшения их свойств [31–34].

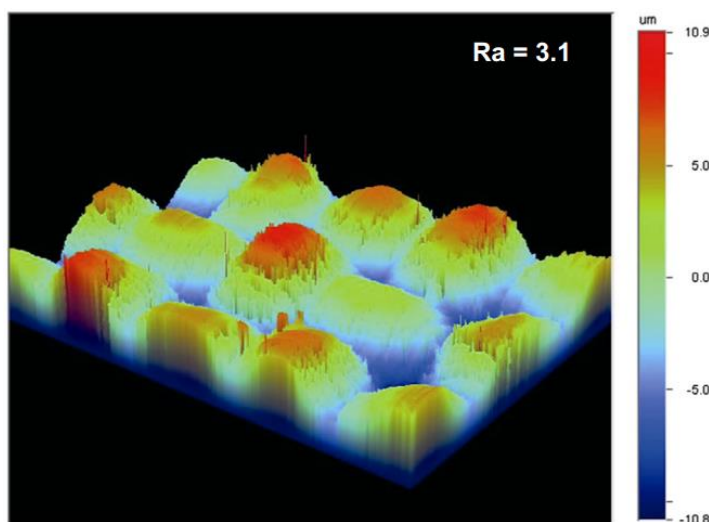
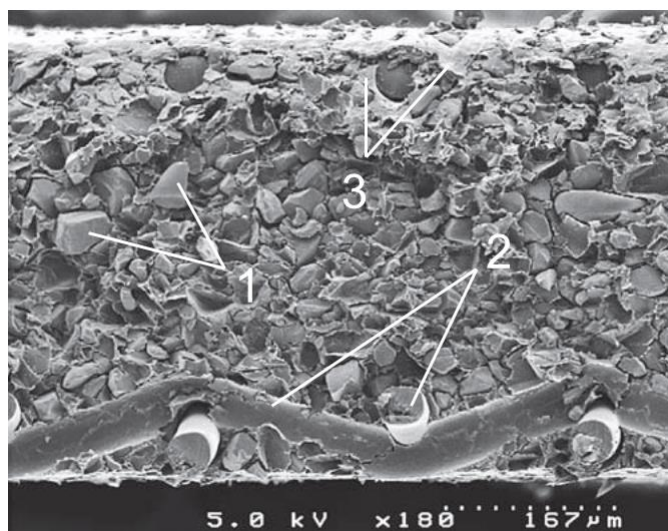


Рисунок 1.1 – Изображение морфологии поверхности мембраны Neosepta AMX, полученное с помощью оптической интерферометрии.

Адаптировано из [27]

В отличие от гомогенных, гетерогенные ионообменные мембраны производят путем смешения довольно крупных частиц измельченного ионита (5–50 мкм) и инертного связующего агента, например, частиц полиэтилена, которые наносят на инертную капроновую или нейлоновую армирующую сетку с последующим горячим прессованием [6, 24, 35, 36] (рисунок 1.2). Частицы ионита не плавятся и не смешиваются с полиэтиленом, который после нагревания плавится и заполняет собой пространство между частицами и вытекает на поверхность, вследствие чего большая часть поверхности гетерогенной ионообменной мембраны является непроводящей [24]. В связи с этим поверхность гетерогенных ионообменных мембран отличается резким градиентом физических и химических свойств в нормальном и тангенциальном направлениях [37–40].



1 – частицы анионообменной смолы, 2 – армирующая сетка, 3 – полиэтилен.
Рисунок 1.2 – Изображение среза мембраны МА-40, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии. Адаптировано из [41]

Как и в случае гомогенных ИОМ, использование армирующей сетки вносит вклад в геометрическую неоднородность гетерогенных ИОМ, однако, этот вклад заметно меньше, чем в случае гомогенных мембран, из-за большей толщины гетерогенных ИОМ.

Сложная структура гетерогенных ионообменных мембран определяет их особенные проводящие характеристики. Кроме селективного переноса ионов через частицы ионита, в таких мембранах может происходить диффузионный перенос электролита через поры, образующиеся в мембранах при производстве. В работах группы Н. П. Березиной [42] было установлено, что для гетерогенной ионообменной мембраны МК-40 размеры большей части пор соответствуют 10 нм и 1000 нм. Поры меньшего размера локализируются внутри ионита, а большего размера – на границе раздела разнородных фаз (частицы ионообменной смолы, полиэтилен, армирующая сетка) в объеме и на поверхности мембраны.

1.2 Исследование структуры объема и поверхности ИОМ

Понимание того, как морфология (структура и форма) поверхности материалов, используемых в электрохимических системах, влияет на массоперенос, является важной задачей во многих практических приложениях: микроэлектроды [43, 44], частично экранированные электроды [45, 46], топливные элементы и батареи [47, 48]; проточные электрохимические устройства, такие как электролизеры, электродиализаторы и мембранные биореакторы [49, 50]. Эффекты, обусловленные наличием специальной структуры поверхности, могут быть очень разными. Например, микроэлектродные матрицы специальной геометрии, используемые в качестве биосенсоров, благодаря наличию поверхностной неоднородности обладают улучшенными характеристиками: высокая локальная плотность тока, быстрый перенос массы и низкие пределы обнаружения, которые обеспечивают усиление сигнала [43, 44, 51, 52]. В других работах, наоборот, стараются минимизировать экранированную часть поверхности электродов, используемых в батареях и мембранных биореакторах: загрязнение электрода (пассивация электрода) уменьшает электроактивную площадь [45, 46] и приводит к низким скоростям реакции при очистке сточных вод [50]. В последнее десятилетие влияние структуры объема и морфологии поверхности пористых электродов на их электрохимические характеристики активно изучается в ряде работ [48, 53].

Влияние морфологии поверхности и структуры объема ИОМ на их электрохимические характеристики также представляет интерес для исследователей уже на протяжении нескольких десятилетий [42, 54–59]. Это обусловлено тем, что, исходя из химического состава, гомогенные мембраны должны обладать лучшими электрохимическими характеристиками по сравнению с гетерогенными, но высокая стоимость гомогенных ИОМ является основным фактором, лимитирующим их повсеместное применение. Однако стоит отметить, что представление о заведомо худших электрохимических

характеристиках гетерогенных ИОМ является устаревшим: установлено, что в зависимости от морфологии поверхности гетерогенных мембран массоперенос может как уменьшаться [60], так и увеличиваться [61], а химическая модификация их поверхности позволяет получить характеристики, сопоставимые с характеристиками гомогенных ИОМ [62, 63].

Еще в 1960-х годах стало ясно, что образование объемных и поверхностных неоднородностей неизбежно в процессе изготовления ИОМ из-за неравномерного распределения сшивающего агента или функциональных групп [64, 65]. Неоднородности образуются даже в случае мембран, полученных «пастовым» методом в процессе сополимеризации мономеров [23], хотя мембраны этого типа условно называются «гомогенными». Мембраны, классифицированные как «гетерогенные», имеют еще больше разнородных фаз в составе, так как по структуре они представляют собой композит из полимерных материалов [4].

В связи с высоким интересом исследователей к изучению взаимосвязи структура-свойства ионообменных мембран, поиск, адаптация и разработка объективных методов исследования структуры ИОМ является одной из первостепенных задач мембранной науки.

1.2.1 Классические методы визуализации морфологии поверхности и структуры объема ИОМ

Оптическая микроскопия наиболее часто используется в исследованиях морфологии поверхности и структуры объема ИОМ, т.к. является наиболее простым и относительно недорогим методом.

В недавних исследованиях оптическая микроскопия применялась для определения степени электрической гетерогенности [28, 37]. Стоит отметить, что реализация данной методики сопряжена с рядом трудностей. Основная трудность состоит в том, что для объективной оценки мембрана должна быть в набухшем состоянии, так как при набухании размер слабо сшитого ионита

может увеличиться в разы [1]. Еще одна трудность – близкая светопроводимость ионита и полиэтилена, что также сильно сказывается на точном определении размера проводящих и непроводящих участков. В то же время выступающий на поверхности ионообменный материал может быть экранирован тонкой пленкой инертного связующего агента и не участвовать в процессе переноса ионов, а практически незаметная трещина может обеспечивать доступ ионов к иониту внутри мембраны, что также затрудняет объективную оценку проводящих свойств ИОМ.

Вторая проблема напрямую касается метода оптической микроскопии и может быть решена путем подкрашивания частиц ионообменника. В работе В. И. Заболоцкого и соавторов [66] предложен способ подкрашивания фазы ионообменника путем выдерживания образцов мембран в 1 М растворе сульфата меди с $\text{pH} = 4$. В процессе ионного обмена фиксированные слабоосновные аминогруппы образуют химически стабильные комплексы с ионами меди, которые окрашивают ионообменную смолу в синий цвет. Эти комплексы сходны с комплексами с аммониевыми основаниями, в которых ион меди координируется с четырьмя донорными атомами азота, содержащими неподелённые пары электронов.

Подобный способ визуализации морфологии поверхности и структуры объема ИОМ представлен в работе В.В. Сарапуловой и соавторов [67]. Показано, что после выдерживания ИОМ в водном растворе антоцианов с разными значениями pH частицы ионообменной смолы окрашиваются в цвета от малинового до темно-коричневого в зависимости от значения pH внешнего и внутреннего раствора. После проведения данной процедуры частицы ионита и армирующая сетка легко визуализируются даже невооруженным глазом.

Кроме того, методом оптической микроскопии можно оценить геометрическую неоднородность поверхности ИОМ. В работе [28] показано изображение среза волнистой поверхности набухшей мембраны Neosepta AMX-sb с размахом волнистости порядка 20 мкм. В работе В.В. Гиль и соавторов [68] представлен другой способ определения параметров

геометрической неоднородности ИОМ методом оптической микроскопии. Высоту выступа частиц ионообменной смолы над поверхностью мембраны МК-40, образованной полиэтиленом, определяли путем последовательной фокусировки оптического микроскопа на вершине ионообменника и на поверхности полиэтилена. Полученная величина достигала 6 мкм.

Оптическая микроскопия также является наиболее простым способом визуализации органического и неорганического осадка или других видов загрязнений на поверхности ИОМ, возникающих в процессе переработки растворов пищевой промышленности [69–73]. Кроме оптической микроскопии в данной области исследования широкое распространение получили сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и конфокальная лазерная сканирующая микроскопия. Эти методы могут применяться не только для визуализации присутствия на поверхности ИОМ различных загрязнений, но также для изучения их структуры и распределение внутри мембраны. Применение того или иного метода определяется типом осадка и целью исследования.

Основным недостатком подобных методик является необходимость извлечения ИОМ, в процессе которого часть осадка может отпадать от ее поверхности. В работе группы Y. Oren [74] предложен способ визуализации кинетики осадкообразования методом оптической микроскопии и лабораторная ячейка для его реализации. Установлено, что такой способ визуализации процесса осаждения в большей степени подходит для гомогенных мембран, в случае которых осадок образуется на поверхности. В случае гетерогенных мембран осадок преимущественно образуется внутри ИОМ и для его визуализации требуются другие методы. Подобные методики были реализованы разными исследовательскими группами и с другими типами осаждения на поверхности мембран [75, 76].

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) применяется не менее часто в исследованиях морфологии поверхности и структуры объема ИОМ. Так же как и оптическая микроскопия, СЭМ позволяет визуализировать

и определить степень электрической гетерогенности [40, 77], параметры геометрической неоднородности профилированных мембран [78].

В работе В.И. Заболоцкого и соавторов [77] определяли размер проводящих участков на изображениях, полученных методом СЭМ, путем их обработки с использованием программного обеспечения Corel Photo-Paint. Проводящие области окрашивали в белый цвет, области, соответствующие полиэтилену, – в черный. Двухцветное изображение позволило определить соотношение проводящих и непроводящих участков на поверхности мембраны. Однако в связи с тем, что определение размеров было выполнено на сухом образце, при использовании полученных данных в модели авторам [77] пришлось учесть, что при набухании проводящие участки увеличивают свои размеры. В работе В.И. Васильевой и др. [40] сканирующую электронную микроскопию применили в режиме низкого вакуума, что позволило сделать изображения образцов в набухом состоянии. Полученные результаты были в хорошем согласии с данными, представленными в работе Е. Володиной и соавторов [37].

Исследование структуры осадков, образующихся на поверхности ионообменных мембран в процессе электродиализной переработки многокомпонентных растворов, также не обходится без применения метода СЭМ. В работе группы Y. Oren [79] методом СЭМ в совокупности с методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было установлено, что образование осадка зависит от структуры и состава ИОМ. В работах [80, 81] показано, что структура осадка также зависит от компонентов обрабатываемого раствора, напрямую не принимающих участия в процессе осадкообразования. В работе М. Андреевой и др. [82] с использованием метода СЭМ была показана возможность визуализации неорганического осадка, образовавшегося на поверхности ИОМ, обращенной в камеру обессоливания ЭД ячейки.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) также успешно применяется для визуализации геометрической неоднородности поверхности ионообменных

мембран. В работе В.И. Васильевой и др. [83] АСМ применялась для характеристики образцов ИОМ, прошедших разную подготовку. Установлено, что значение наибольшей высоты профиля, R_y , применяемое для характеристики шероховатости различных поверхностей и представляющее собой сумму высоты наибольшего выступа профиля относительно средней линии и глубины наибольшей впадины профиля относительно средней линии в пределах длины оценки, в случае коммерческих мембран МК-40, МК-41, МА-40 и МФ-4-СК находилось в масштабе 100 до 2000 нм. Таким образом атомно-силовая микроскопия имеет высокое разрешение, но применима только в исследованиях относительно небольших участков (десятки микрометров). При использовании АСМ сложно тщательно исследовать большие поверхности ионообменных мембран, у которых неоднородности могут достигать доли миллиметра. Однако АСМ может использоваться в случае исследования набухших образцов мембран [84], что позволяет получить информацию о влиянии состава и pH раствора на структуру их поверхности.

В настоящее время для визуализации структуры поверхности ИОМ применяются и другие, менее известные, но не менее информативные методы. Использование метода оптической интерферометрии [27] позволяет визуализировать геометрическую гетерогенность разной формы на поверхности мембран, обусловленную способом их производства. Было установлено, что поверхность сухих гомогенных мембран, таких как Fuji A и Fuji A-mono (Fujifilm, Нидерланды), Neosepta AMX и ACS (Tokuyama, Япония), не является идеально гладкой: существуют участки с «холмами» и «долинами», высота которых находится в пределах 10 мкм [27]. Метод рентгеновской компьютерной микротомографии [38, 39] дает информацию о структуре и составе объема и поверхности ИОМ как в сухом, так и в набухшем состоянии. Интерес представляют и другие методы визуализации поверхности функциональных материалов, которые пока не получили особого

распространения в мембранной электрохимии и которые можно выделить в отдельную группу электрохимических методов визуализации.

1.2.2 Электрохимические методы визуализации морфологии поверхности ИОМ

Все трудности визуализации морфологии поверхности ИОМ, перечисленные в предыдущем подразделе, могут быть решены при использовании более подходящих методов исследования, например, методов сканирующей зондовой микроскопии.

Одним из таких методов является атомно-силовая микроскопия, о которой говорилось в предыдущем подразделе. Однако этот метод позволяет получать информацию о геометрической неоднородности поверхности ИОМ в нанометровом масштабе, в то время как на эффективность производственных процессов с применением ИОМ большее влияние оказывают неоднородности микрометрового масштаба. К тому же метод атомно-силовой микроскопии не дает информацию о наличии электрической неоднородности на поверхности ИОМ.

Информацию и о геометрической, и о электрической неоднородностях поверхности ИОМ можно получить при использовании методов сканирующей электрохимической микроскопии, сканирующей микроскопии ионной проводимости, сканирующей тепловой микроскопии и др.

Сканирующая электрохимическая микроскопия, СЭХМ, (Scanning Electrochemical Microscopy, SECM) является одним из развивающихся методов исследования электропроводности гетерогенных структур. Впервые результаты, полученные методом СЭХМ, представлены в работе A.J. Bard и др. [85], которые являются его изобретателями. Суть метода заключается в сканировании и составлении карты значений локального электрического тока или потенциала, образующегося в ходе протекания локальной электрохимической реакции в растворах, содержащих редокс-систему с высокой константой скорости переноса электрона и известными

коэффициентами диффузии компонентов. Чаще всего один из компонентов редокс-системы нанесен на кончик микроэлектрода, которым проводят сканирование, или подается в процессе сканирования к его кончику в виде раствора.

Микроэлектрод представляет собой платиновую, серебряную или углеродную проволоку, запаянную в стеклянный капилляр или покрытую непроводящим полимерным материалом [51, 86].

СЭХМ используется в различных областях науки [87–89] для изучения кинетики переноса заряда через границы жидкость/жидкость и жидкость/твердое тело в различных электрохимических системах.

Основными областями применения являются электродная электрохимия [90] и электрохимическая активность живых клеток [91, 92]. Академик С. Amatore и его сотрудники [93, 94] разработали метод отображения потенциала и распределения концентрации вблизи металлических электродов. Методом СЭХМ также могут быть получены данные о топографии различных проводящих поверхностей [95], распределении потенциала на пленке катализатора [96] или фермента [97], порах в батареях [90]. Кроме того, метод СЭХМ позволяет изучать кинетику протекания реакций с участием флуоресцентных веществ [98] и окислительно-восстановительных реакций [99].

В мембранной электрохимии СЭХМ используется достаточно часто. Метод оказался эффективен при изучении переноса ионов через поры трековых мембран [100] и через пору в образце слюды [101], при исследовании профилей концентрации [102] и электрокаталитической активности [96]. Хотя разрешение СЭХМ несопоставимо со сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопией, данный метод позволяет изучать процессы жизнедеятельности живых клеток и перенос веществ через биологические мембраны в микро- и нанометровых масштабах [91, 103–105].

Стоит отметить, что нередко при исследованиях различных объектов возникает необходимость получения более информативных данных о

свойствах поверхности, нежели при использовании метода сканирующей электрохимической микроскопии, тогда используется тандем, например, с атомно-силовой микроскопией, применение которого описано в работах [104, 106], а также применение переменноточковой СЭХМ [100, 107].

Метод сканирующей тепловой микроскопии, СТМ, (Scanning thermal microscopy, STM), разработанный С.С. Williams и др. [108], основан на более простом принципе детектирования путем теплообмена между нагретым микрозондом и сканируемой поверхностью. Сканированный термозонд обеспечивает прямое измерение профиля поверхности с разрешением 100 нм вне зависимости от свойств материала. Метод активно применяется в исследованиях морфологии поверхности металлических структур [109], в том числе неорганических мембран [110]. В исследовании полимерных материалов СТМ так же, как и СЭХМ, имеет большие перспективы [111, 112].

В случае ионообменных мембран более информативным может быть метод сканирующей микроскопии ионной проводимости, СМВП, (Scanning ion conductance microscopy, SICM), разработанный Р. Hansma и др. [113] в том же году, что и СЭХМ. Метод позволяет визуализировать ионные токи, протекающие по каналам пористых материалов и гетерогенных материалов, содержащих ионопроводящие участки, и дублирующие в пределах некоторого расстояния морфологию поверхности исследуемого материала. Сканирующий зонд выполнен в виде микрокапилляра, заполненного раствором электролита, кончик которого обычно располагается на расстоянии его радиуса от исследуемой поверхности. Контролируя изменение ионного тока в зависимости от положения зонда, создается сигнал обратной связи, т.е. определяется минимальное значение сигнала, которое задается постоянным в процессе сканирования и позволяет «удерживать» микрокапилляр на постоянном расстоянии от поверхности мембраны в режиме бесконтактной визуализации, предотвращая повреждения поверхности и зонда при сканировании [113, 114].

Применение метода СМПП может обеспечить высокоточные исследования топографии мягких материалов в нанометровом масштабе [115]. Благодаря неинвазивности и высокому разрешению СМПП стала многообещающим инструментом в различных областях: в биологии [116], для визуализации морфологии клеток [117], наноинъекций [118], одноклеточной нанобиопсии [119] и др. В электрохимии СМПП используется для одновременного топографического и электрохимического обнаружения [120, 121] и картирования поверхностной активности отдельных наночастиц [122]. Метод СМПП также нередко применяется совместно с другими методами визуализации, например, с АСМ [123].

Таким образом, как и в случае СЭХМ, одна из основных областей использования СМПП – цитология, а именно исследование функционирования биологических мембран. Достижения метода СЭХМ в данной области позволяют успешно применять его и при исследовании синтетических полимерных мембран [124–126].

Стоит отметить, что методы СЭХМ и СМПП относятся к электрохимическим методам визуализации морфологии поверхности по способу получения информации об исследуемом объекте, поэтому в некоторых литературных источниках метод сканирующей микроскопии ионной проводимости называется режимом исследования ионного переноса методом сканирующей электрохимической микроскопии или просто сканирующей электрохимической микроскопией, СЭХМ [127–129].

1.3 Концентрационная поляризация и сопряженные эффекты в электромембранной системе

Согласно рекомендациям ИЮПАК (IUPAC), «концентрационной поляризацией» называется возникновение градиентов концентрации на границе мембрана/раствор под действием внешних сил [130]. Термин используется в электро- и баромембранных процессах, хотя внешние силы в

этих процессах разные. Причиной концентрационной поляризации является селективность мембраны к определенному сорту частиц – ионов в случае электродиализа.

Возникновение градиентов концентрации в электромембранной системе должно приводить к стремлению к нулю приповерхностной концентрации ионов с отдающей стороны ионообменной мембраны, что выражается в ограничении плотности тока и стремлении ее к некоторому предельному значению – предельной плотности тока [131]. При этом сопротивление электромембранной системы растет, а скачок потенциала стремится к бесконечности.

Однако в ряде исследований [132–134] было показано, что при достижении предельной плотности тока в электромембранной системе создаются условия, благоприятные для развития механизмов так называемого сверхпредельного массопереноса. В связи с тем, что в основе этих механизмов лежат эффекты, возникающие вблизи поверхности мембраны в процессе развития концентрационной поляризации, они объединены термином «сопряженные эффекты концентрационной поляризации» [135].

В настоящее время известно четыре основных механизма сверхпредельного переноса тока в мембранных системах: появление новых переносчиков тока [136], эффект экзальтации [137] и два вида инициированной протеканием электрического тока конвекции: гравитационная конвекция [132] и электроконвекция [138–141] (рисунок 1.3).

Два из четырех эффектов обусловлены протеканием реакции генерации H^+/OH^- ионов на границе мембрана/раствор. Ионы H^+ и OH^- образуются на этой границе при достижении некоторого значения скачка потенциала, а затем участвуют в переносе заряда в электромембранной системе [142]. Долгое время этот эффект считался основной причиной сверхпредельного тока в электромембранной системе [143].

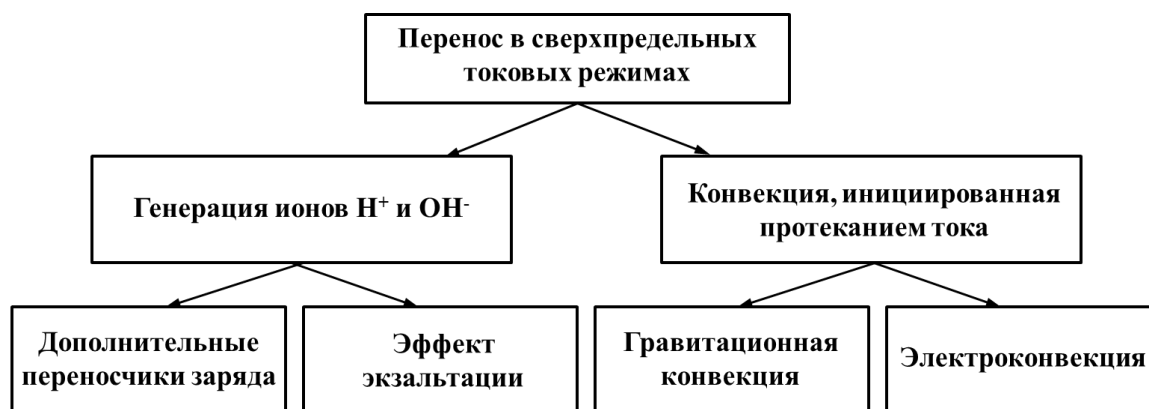


Рисунок 1.3 – Механизмы переноса в сверхпредельных токовых режимах.

Адаптировано из [133]

Предположение о влиянии фиксированных групп мембран, выступающих в качестве каталитических центров реакций протонирования / депротонирования, в ходе которых генерируются H^+/OH^- , ионы впервые было высказано в работе R. Simons [144] и легло в основу ряда работ по модифицированию биполярных ионообменных мембран [18, 145–147].

Генерация H^+/OH^- ионов также является причиной еще одного механизма сверхпредельного переноса – эффекта экзальтации, впервые изученного Ю.И. Харкацем [137]. Механизм этого явления заключается в притягивании заряженных противоположно ионов соли из объема раствора к поверхности мембраны ионом H^+ или OH^- , образовавшимся у поверхности мембраны. Однако, стоит отметить, что вклад эффекта экзальтации в сверхпредельный массоперенос невелик [135].

Неравномерное распределение плотности раствора, обусловленное неоднородностью концентрационных профилей [148] или разностью температур [149], в условиях наложения внешнего электрического поля приводит к появлению гравитационной конвекции. Раствор у поверхности мембраны приходит в движение под действием архимедовой силы [150], т.к. концентрация электролита у поверхности мембраны ниже, чем в объеме раствора, а температура раствора на межфазной границе повышается за счет

джоулева разогрева слоя с высоким электрическим сопротивлением. Градиент концентрации и температуры способствует появлению вихрей у поверхности мембраны, которые способствуют частичному разрушению диффузионных пограничных слоев.

Одним из основных механизмов сверхпредельного массопереноса является электроконвекция, которая не только увеличивает полезный перенос ионов соли [151], но и препятствует процессу осадкообразования в камерах электродиализатора [62, 80], а также частично подавляет генерацию ионов H^+ / OH^- на межфазной границе [62].

Электроконвекция возникает в электромембранной системе под действием электрического поля на пространственный заряд в обедненном растворе у поверхности ИОМ [134, 140, 152, 153] и вовлекает в перенос раствор из объема, что приводит к повышению концентрации ионов в обедненном слое у поверхности мембраны.

В настоящее время известно достаточно большое число работ, посвященных как теоретическому изучению явления электроконвекции [61, 77, 134, 138, 140, 154] в электромембранных системах, так и ее экспериментальным исследованиям, в том числе классическими электрохимическими методами [24, 28, 155, 156] и современными методами визуализации [157–161].

1.4 Влияние морфологии поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики

Известно, что свойства поверхности ионообменных мембран значительно влияют на их электрохимические характеристики и, как следствие, на скорость массопереноса и генерации H^+ / OH^- ионов при сверхпредельных плотностях тока. К таким свойствам относят электрическую

и геометрическую неоднородности поверхности, степень её гидрофобности/гидрофильности, заряд поверхности и др.

Стоит отметить, что на поведение ИОМ влияют не только те свойства, которые формируются в процессе производства мембран, но также те, которые приобретаются во время их эксплуатации, например, образование осадка на поверхности ИОМ, который увеличивает электрическую и геометрическую неоднородность мембран [82], или образование каверн вследствие электрохимической деструкции ионообменного полимера в процессе эксплуатации, которые изменяют гидрофобность поверхности, заряд и увеличивают геометрическую неоднородность [156].

В последние годы внимание исследователей в большей степени приковано к исследованию влияния параметров электрической и геометрической неоднородности поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики, т.к. эти свойства могут быть легко изменены для достижения максимальной эффективности процесса. Кроме того, подобные исследования могут стать основой для создания новых коммерческих образцов мембран, используемых в мембранных процессах обессоливания, концентрирования и разделения.

1.4.1 Электрическая неоднородность

Известно, что электрическая неоднородность поверхности ИОМ влияет на их электропроводность [58], формы вольтамперных характеристик и хронопотенциограмм [24, 37, 60, 162, 163] и спектров электрохимического импеданса [164]. Э.М. Балавадзе и соавт. [165] были одними из первых, кто провел комплексный анализ вольтамперных характеристик гомогенных и гетерогенных мембран и указал на их различия. Дальнейшие экспериментальные исследования показали, что наличие неоднородностей на поверхности ИОМ в некоторых случаях уменьшает [60], а в других увеличивает [61] скорость массопереноса в электромембранных системах.

I. Rubinstein и др. [60] теоретически показали, что из-за высокой локальной плотности тока у проводящих областей на поверхности гетерогенной ИОМ, которая может быть существенно выше средней плотности тока (которая также является локальной плотностью тока для гомогенной мембраны), концентрация электролита у поверхности проводящих областей гетерогенной мембраны значительно ниже, чем в случае гомогенной мембраны. Следовательно, если массоперенос в электромембранной системе происходит только по электродиффузионному механизму, а индуцированная током конвекция отсутствует, предельная плотность тока для гетерогенной мембраны будет всегда ниже, чем для гомогенной мембраны.

Впервые влияние электрической неоднородности поверхности ИОМ на развитие режимов сверхпредельного переноса теоретически изучалось в работах I. Rubinstein [166] и Н.А. Мищук [153]. Было обнаружено, что такая неоднородность вызывает появление тангенциальной составляющей электрической силы, которая стимулирует развитие электроконвекции. S.M. Davidson и др. [61] теоретически показали, что наличие непроводящих областей на поверхности ИОМ может значительно интенсифицировать массоперенос, приводя к росту предельной плотности тока. Похожие результаты были получены В.И. Заболоцким и соавторами [167]. Эти теоретические результаты были экспериментально подтверждены в работе Е. Коржовой и соавт. [155] при изучении серии гомогенных мембран, поверхность которых была частично экранирована пятнами непроводящего полимера.

В работе I. Rubinstein и соавт. [140] впервые было установлено, что распределение концентрации у поверхности электрически неоднородных мембран неравномерное. Линии тока, проходя через проводящие участки, искривляются. В литературе это явление получило название «эффект воронки» [140]. Данное явление приводит к искажению концентрационных профилей, напряженности поля и, соответственно, увеличивает скачок потенциала в мембранной системе [37].

Различные экспериментальные способы [39, 40, 168, 169] и теоретические подходы [42, 58, 162, 170] могут быть использованы для определения степени электрической неоднородности поверхности ИОМ. Хронопотенциометрия является одним из электрохимических методов, на результат которого электрическая неоднородность оказывает существенное влияние [171–173]. Суть метода заключается в регистрации скачка потенциала через исследуемую мембрану как функции времени при заданном значении тока.

Одним из информативных параметров ИОМ, определяемых методом хронопотенциометрии, является переходное время, τ . Согласно классической теории Санда (H.J.S. Sand [174]), переходное время – это время, прошедшее с момента включения тока до момента, когда концентрация электролита у поверхности мембраны снижается до нуля. Задаваемая плотность тока, j , должна быть выше предельной плотности тока, j_{lim} . Уравнение Санда выведено в предположении, что конвекция отсутствует и диффузионный слой может быть бесконечно большим. Позже оно было применено для ИОМ [175] в следующем виде:

$$\tau = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{c_{10} z_1 F}{T_1 - t_1} \right)^2 \frac{1}{j^2}, \quad (1.1)$$

где D – коэффициент диффузии электролита;

z_1 и c_{10} – зарядовое число и молярная концентрация противоионов в объеме раствора, соответственно;

T_1 и t_1 – эффективное число переноса противоионов в мембране и их число переноса в растворе, соответственно;

j – плотность тока;

F – постоянная Фарадея.

Согласно теории Санда [174], при $t = \tau$, концентрация электролита у поверхности электрода или мембраны падает до нуля, а скачок потенциала

стремится к бесконечности. В реальных системах, когда концентрация электролита у поверхности приближается к нулю и скачок потенциала ($\Delta\varphi$) становится достаточно большим, происходит появление нового или смена механизма доставки ионов к поверхности. В результате рост скачка потенциала замедляется, что вызывает появление точки перегиба на хронопотенциограмме, изображаемой в координатах $\Delta\varphi$ от времени, и появляется максимум на производной хронопотенциограммы, построенной в координатах $\frac{d\Delta\varphi}{dt}$ от времени. Следовательно, на практике переходное время соответствует не моменту, когда падение потенциала становится бесконечно большим (что следует из теории Санда [174]), а моменту, когда $\frac{d\Delta\varphi}{dt}$ достигает максимума [24, 176]. В мембранных системах снижение скорости роста скачка потенциала при задаваемых токах выше предельного происходит за счет увеличения вклада таких эффектов, как диссоциация воды [147, 177] и индуцированная током конвекция (гравитационная конвекция [178] или электроконвекция [139, 140]), когда массоперенос по диффузионному механизму достигает предела. При диссоциации воды генерируются новые носители заряда, ионы H^+ и OH^- , а индуцированная током конвекция увеличивает скорость переноса ионов вблизи поверхности ИОМ.

Параметры электрической неоднородности поверхности ИОМ влияют на форму хронопотенциограмм: наличие электрической неоднородности может привести либо к уменьшению [37, 147, 179], либо к увеличению [153] переходного времени; скачок потенциала растет для гетерогенных мембран быстрее, чем для гомогенных мембран (по крайней мере, в диапазоне малых скачков потенциала, когда вклад электроконвекции незначителен) [179].

Однако в настоящее время известно не так много работ по решению обратной задачи, связанной с определением параметров электрической неоднородности по значению переходного времени. До недавнего времени единственное математическое описание переходного времени для

электрически неоднородной мембраны было приведено в работе J.-H Choi и S.-H. Moon [162]. Авторы модифицировали уравнение Санда, заменив задаваемую плотность тока на локальную плотность тока, $j_{local} = j / \varepsilon$, протекающую через проводящие области. Взаимосвязь между переходными временами, определенными по уравнению Санда и по уравнению Choi-Moon выглядит, как $\tau_{Choi-Moon} = \tau_{Sand} \varepsilon^2$, где ε – доля проводящей поверхности. К сожалению, стоит отметить, что уравнение Choi-Moon применимо только тогда, когда вклад тангенциального потока ионов незначителен, а линии тока направлены перпендикулярно к поверхности проводящих областей. Такая ситуация может возникнуть, если размер неоднородности на поверхности мембраны существенно больше толщины диффузионного слоя, что в обычной практике не встречается.

Позднее в работе С.А. Мареева и соавт. [180] была представлена 3D математическая модель, которая учитывает тангенциальную составляющую потока ионов в диффузионном пограничном слое вблизи поверхности мембраны («эффект воронки») и дает количественное объяснение уменьшению переходного времени в случае, когда происходит только электродиффузионный транспорт.

Известно, что в некоторых случаях на хронопотенциограммах может наблюдаться не одно, а несколько значений переходного времени [181–183]. Чаще всего это явление наблюдается в электродных системах с многокомпонентными растворами или в случае многостадийных электродных реакций [182, 183], однако в мембранной электрохимии оно остается плохо изученным. Установлено, что превращение одних компонентов многокомпонентного раствора в другие в ходе электрохимической реакции в электромембранной системе также может влиять на форму хронопотенциограмм ИОМ [184–186]. М.С. Martí-Calatayud и др. [184] установили, что появление нескольких переходных времен в случае ИОМ в растворах солей трехвалентных металлов обусловлено истощением концентрации разных ионов у поверхности мембраны на разных стадиях

концентрационной поляризации. Возникновение двух переходных времен из-за уменьшения концентрации различных ионов вблизи поверхности мембраны в системах, содержащих ионофоры, было изучено в работе [185]. Появление двух времен перехода в мембранной системе также может быть вызвано асимметрией биполярных мембран из-за разной толщины ионообменных слоев, образующих мембрану [186].

1.4.2 Геометрическая неоднородность

Известно, что наличие геометрической неоднородности в виде волнистости или другого профиля на поверхности мембран, так же, как и электрическая неоднородность, приводит к существенному увеличению скорости массопереноса [78, 187–189] благодаря нескольким эффектам: увеличение активной площади мембраны, доступной для массопереноса; увеличение вклада вынужденной конвекции за счет улучшения гидродинамических условий [187, 190]. В случае электродиализа основной вклад в прирост массопереноса вносит усиление электроконвективного перемешивания, вызванное увеличением тангенциальной составляющей электрического тока [140, 153, 191]. Кроме того, скорость генерации ионов H^+ и OH^- уменьшается, так как дополнительная доставка электролита за счет усиленной вынужденной конвекции и электроконвекции замедляет скорость уменьшения концентрации ионов соли у поверхности ионообменной мембраны. Все эти эффекты являются синергетическими в отношении увеличения массопереноса. Однако, как было показано в ряде исследований [61, 139, 157, 192], электроконвекция является наиболее важным среди них, особенно в разбавленных растворах, так как этот эффект увеличивается с уменьшением концентрации [193, 194], когда диффузионные ограничения играют большую роль в скорости массопереноса [195].

Впервые формирование геометрической неоднородности в виде периодически повторяющихся профилей на поверхности ИОМ упоминалось в

патенте Н.П. Гнусина и соавторов [196] и было продолжено в работах сотрудников кафедры физической химии КубГУ [197–199]. Такое модифицирование поверхности приводило к приросту скорости массопереноса в сверхпределном токовом режиме.

В теоретической работе V.S. Pham и соавторов [200] установлено, что волнистость поверхности ИОМ с очень малой высотой (в тысячу раз меньше шага волнистости) может вызвать значительный прирост массопереноса за счет более раннего развития интенсивной электроконвекции.

В работе J. Valster и соавт. [187] был проведен глубокий анализ влияния геометрической неоднородности на скорость массопереноса, который показал, что выступы, формируемые на поверхности ИОМ, должны находиться на расстоянии, сопоставимом с толщиной диффузионного слоя. Формирование профилей на расстоянии от половины до удвоенного значения толщины диффузионного слоя привело к более раннему появлению сверхпределного участка на вольтамперных характеристиках. Эффект увеличивался с увеличением расстояния. Длина плато профилированных мембран сокращалась до 60 % по сравнению с плоской мембраной. Такое же поведение профилированных мембран было описано в работах I. Rubinstein [140, 166].

1.4.3 Осадкообразование на поверхности ИОМ

Электродиализ широко используется при очистке природных и сточных вод, растворов пищевой промышленности, таких как молочные продукты и виноматериалы [201]. Однако присутствие в подобных растворах многовалентных ионов и больших органических молекул приводит к формированию органического и неорганического осадка на поверхности ИОМ [70, 202].

Электрическая и геометрическая неоднородность поверхности мембраны также влияет на формирование осадка на поверхности ИОМ.

Мембраны с шероховатой поверхностью подвержены более интенсивному обрастанию осадком по сравнению с мембранами с гладкой поверхностью [203]. Кроме того, ряд исследований [202, 204] показал, что осадкообразование происходит более интенсивно в случае гетерогенных мембран по сравнению с гомогенными. В случае гомогенных мембран осадок в основном локализуется на поверхности мембран, тогда как в случае гетерогенных мембран он образуется не только на поверхности, но также внутри макропор [202].

Осадок на поверхности мембран приводит к частичной блокировке ионопроводящих путей на поверхности мембраны, что вызывает увеличение локальной плотности тока на проводящих участках, подобно тому, как это происходит на поверхности гетерогенных мембран. Это также приводит к появлению «эффекта воронки» [140], выражающегося в искривлении линий тока у поверхности электрически неоднородной мембраны. Кроме того, частичное экранирование поверхности мембран осадком вызывает усиление генерации H^+/OH^- ионов, а, следовательно, способствует увеличению скорости осадкообразования на стороне мембраны, контактирующей с областью, где образуются ионы гидроксила.

Установлено [62, 80], что развитие электроконвекции значительно уменьшает скорость осадкообразования на поверхности ИОМ. Развитие электроконвекции приводит к снижению скорости генерации ионов H^+ и OH^- , изменение содержания которых в растворе в большинстве случаев выступает инициатором процесса осадкообразования [62]. Скорость осадкообразования также снижается в случае, когда при электродиализе применяется режим пульсирующего электрического поля вместо обычных электрических режимов [70, 80].

2 Объекты и методы исследования

2.1 Мембраны с электрической неоднородностью поверхности

В качестве исследуемых мембран с электрической неоднородностью поверхности использованы разработанные и изготовленные гетерогенные мембраны М1 и М2 (рисунок 2.1а-в), а также образцы коммерческих мембран МА-41(рисунок 2.2а, б) и МК-40 (Щекиноазот, Россия).

Мембраны М1 и М2 изготовлены на основе трековых мембран¹, отличающихся диаметром цилиндрических пор и их плотностью распределения: средний диаметр пор равен 25.9 мкм и 21.5 мкм, а плотность распределения пор равна 1.47×10^4 и 8.78×10^4 пор/см², соответственно. Диаметр и плотность распределения пор определены по изображениям, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM300.

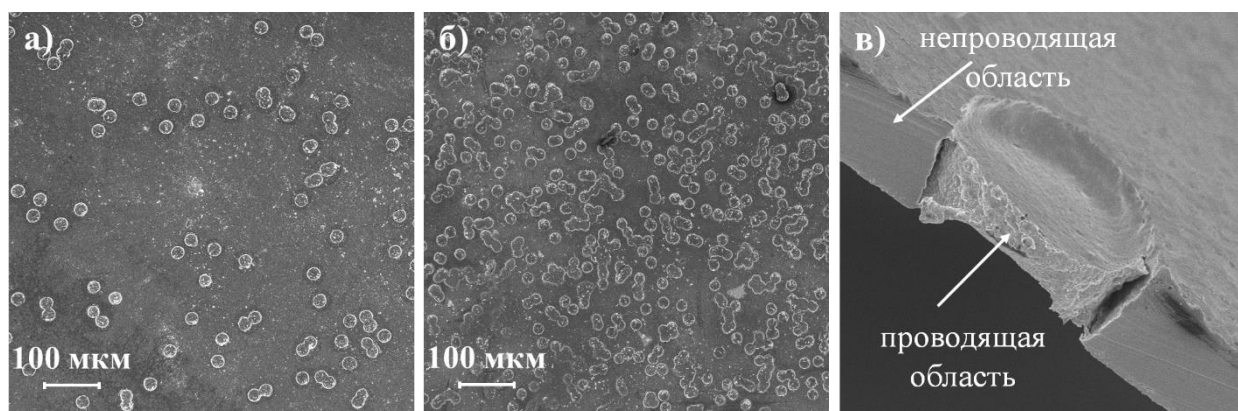


Рисунок 2.1 – Изображения поверхности исследованных гетерогенных мембран М1 (а), М2 (б) и среза мембраны М1 (в), полученные методом сканирующей электронной микроскопии

Трековые мембраны покрывали с одной стороны спиртовым раствором сульфированного тетрафторуглеродного полимера Nafion®. Полимер

¹ Автор выражает благодарность д-ру хим. наук, профессору П.Ю. Апелю и его коллегам (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна) за предоставленные образцы трековых мембран

заполнял поры трековых мембран и после высыхания образовывал пленку толщиной около 3 мкм на покрываемой стороне (рисунок 2.1в). Разработанные ИОМ имеют гладкую однородную ион-селективную поверхность с одной стороны и гетерогенную поверхность – с другой. Среднее значение доли проводящей поверхности с гетерогенной стороны ИОМ составляет 7.7 и 31.8 % для М1 и М2, соответственно.

Гетерогенные мембраны МА-41 (рисунок 2.2а, б) и МК-40 (ОАО «ЩекиноАзот», Россия) на 60 % состоят из сильнощелочной анионообменной смолы АВ-17 и сильнокислотной катионообменной смолы КУ-2, соответственно, а также полиэтилена низкого давления (40 %) и армирующей ткани (нейлон, капрон). Полимерная матрица анионита АВ-17 и катионита КУ-2 состоит из сополимера стирола и дивинилбензола с пришитыми функциональными четвертичными аминогруппами и сульфогруппами, соответственно.

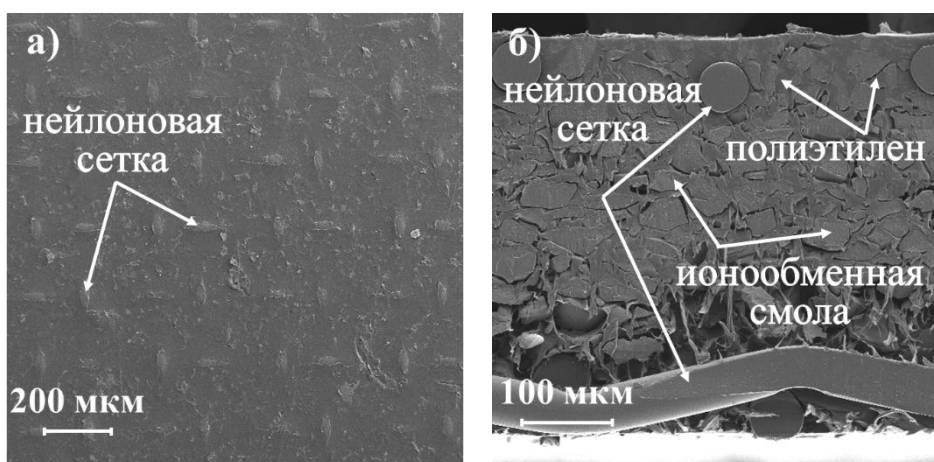


Рисунок 2.2 – Изображения поверхности (а) и среза (б) мембраны МА-41, полученные методом сканирующей электронной микроскопии

Кроме того, исследование параметров электрической неоднородности проведено с использованием серии мембран, изготовленных путем нанесения непроводящих полос из полиакрилата стирола методом 2D лазерной печати на поверхность гомогенных мембран Neosepta AMX-sb (Astom corp., Япония) (рисунок 2.3а, б).

Мембрана AMX-sb производится пастовым методом [205]. Готовая мембрана представляет собой композитный материал, сформированный двумя взаимопроникающими фазами: поливинилхлоридом (ПВХ) в виде гранул диаметром до 100 нм [156] и случайным образом сшитым сополимером стирола и дивинилбензола с привитыми четвертичными аммониевыми группами и некоторым количеством вторичных и третичных аминов в качестве функциональных групп; мембрана армирована тканью ПВХ [206].

Все образцы мембран прошли солевую подготовку путем их погружения в насыщенный раствор хлорида натрия на 24 ч и далее последовательным разбавлением раствора хлорида натрия каждые 2 ч в 2 раза до достижения значения удельной электропроводности раствора хлорида натрия менее 5 мкСм/см. Затем мембраны погружали в свежеприготовленный 0.02 М раствор хлорида натрия на 24 ч. После этого мембраны были готовы для исследования их характеристик.

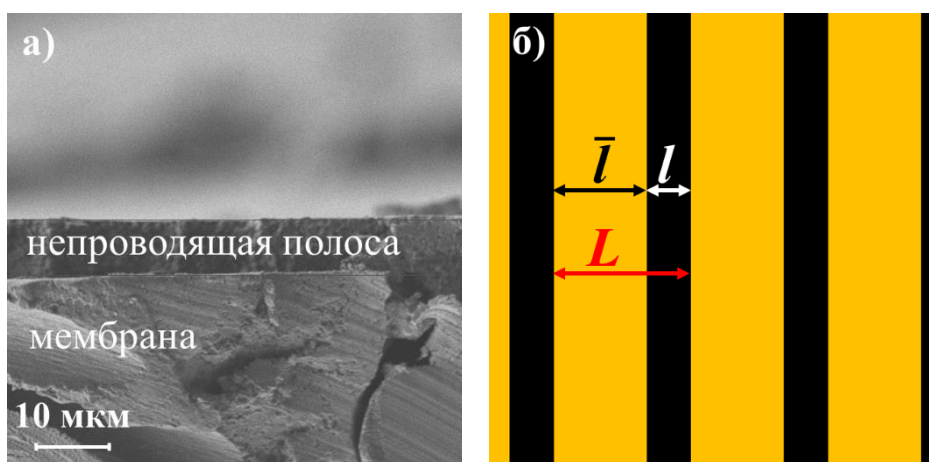


Рисунок 2.3 – Изображение среза вдоль непроводящей полосы на поверхности AMX-sb (а), полученное методом сканирующей электронной микроскопии, и схема расположения непроводящих полос на ее поверхности, вид сверху (б)

Непроводящие полосы наносили на поверхность набухших образцов, предварительно протертых фильтровальной бумагой, методом 2D лазерной печати. Для печати использован оригинальный тонер производства Hewlett

Packard, основным компонентом которого является полиакрилат стирола [207].

Срез готовой мембраны с электрической неоднородностью поверхности исследован методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 2.3а). Высота выступа непроводящих полос над поверхностью мембраны составляет 7 ± 2 мкм. Параметры повторяющегося фрагмента рисунка на поверхности мембраны показаны на рисунке 2.3б и приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Параметры формируемой электрической неоднородности

Обозначение образца	Доля непроводящих областей (θ_{nc} , %)	Ширина непроводящих областей (l , мкм)	Ширина проводящих областей (\bar{l} , мкм)	Ширина повторяющегося фрагмента (L , мкм)	
AMX-sb	исходная	0	вся поверхность является проводящей		
	10 % – 1	10	100	900	1000
	40 %	40	400	600	1000
	60 %	60	600	400	1000
	5 %	5	100	1900	2000
	10 % – 2	10	200	1800	2000
	25 %	25	500	1500	2000

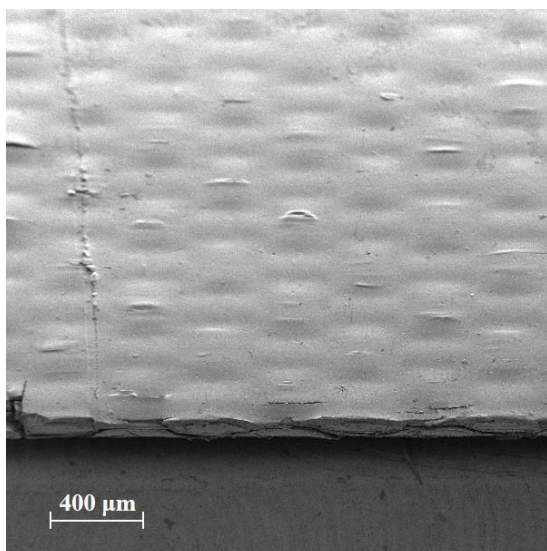
Образец исходной мембраны (AMX-sb исходная), использованный для сравнения, также прошел обработку в принтере без нанесения рисунка с целью достижения одинаковых условий подготовки мембран к испытаниям. Таким образом, исходный и модифицированные образцы мембраны испытали одинаковую температурную обработку и отличались только наличием полос.

2.2 Мембраны с геометрической неоднородностью поверхности

В качестве исследуемых мембран с геометрической неоднородностью поверхности изучены образцы коммерческих гомогенных ИОМ производства Astom corp. (Япония): Neosepta CMX (рисунок 2.4а, б), CMX-sb, AMX и AMX-sb.

Мембраны Neosepta производят пастовым методом, как описано в предыдущем разделе, и они считаются электрически однородными. Мембраны состоят из случайно сшитого сульфированного (в случае СМХ и СМХ-sb) или аминированного (в случае АМХ и АМХ-sb) сополимера стирол-дивинилбензола (45–65 %) и поливинилхлорида (45–55 %). Частицы поливинилхлорида диаметром до 100 нм используются в качестве эластичного наполнителя. За исключением армирующей ткани, мембраны не содержат структурных неоднородностей размером более 1 мкм [37]. Поверхность этих мембран волнистая: амплитуда волнистости составляет несколько десятков микрометров [21, 22].

а)



б)

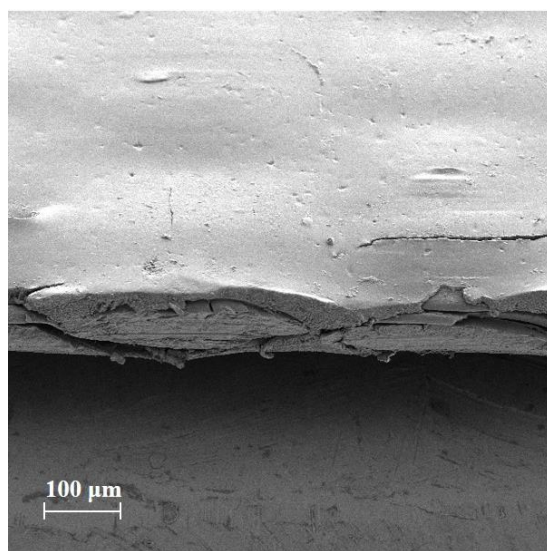


Рисунок 2.4 – Изображения поверхности сухой мембраны Neosepta CMX, полученные методом сканирующей электронной микроскопии

Влияние параметров геометрической неоднородности на электрохимические характеристики ИОМ изучено на образцах катионообменных мембран с волнистой поверхностью МК-40-1 и МК-40-2, отличающихся высотой волнистости, b , которые были получены на основе гетерогенной мембраны МК-40 (Щекиноазот, Россия) путем горячего прессования по шаблону сухих образцов (рисунок 2.5).

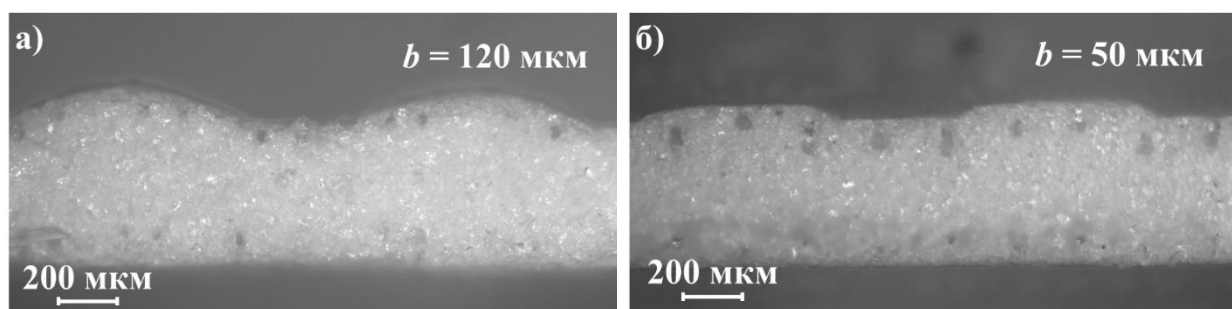


Рисунок 2.5 – Оптические изображения срезов поверхности геометрически неоднородных мембран МК-40-1 (а) и МК-40-2 (б)

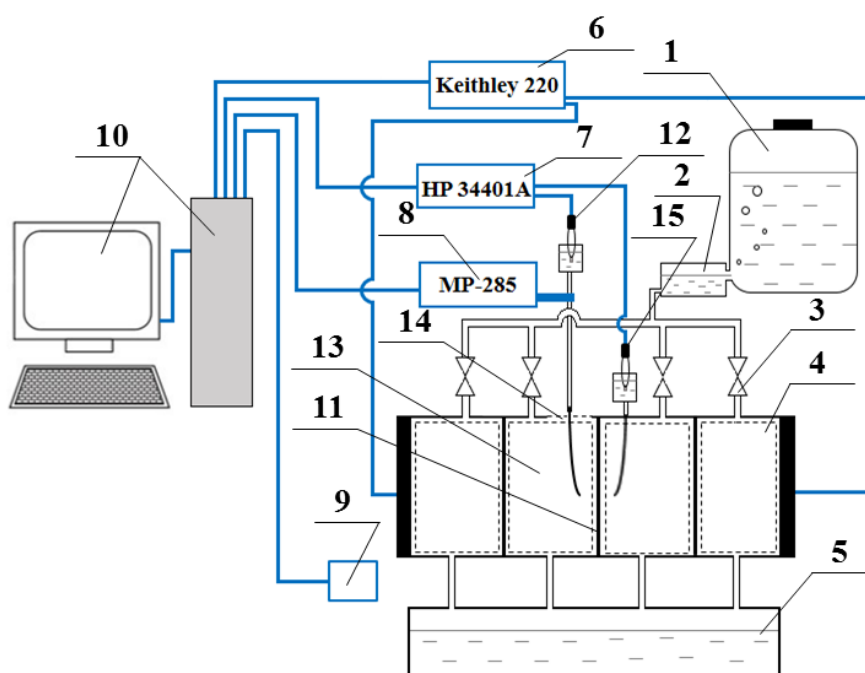
Все образцы мембран прошли солевую подготовку путем их погружения в насыщенный раствор хлорида натрия на 24 ч и далее последовательным разбавлением раствора хлорида натрия каждые 2 ч в 2 раза до достижения значения удельной электропроводности раствора хлорида натрия менее 5 мкСм/см. Затем мембраны погружали в свежеприготовленный 0.02 М раствор хлорида натрия на 24 ч и после этого использовали для исследования их характеристик.

2.3 Методики визуализации морфологии поверхности

Визуализация электрической и геометрической неоднородностей исследуемых ИОМ проведена методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, а также разработанным способом, основанным на методе сканирующей электрохимической микроскопии (СЭХМ), а именно сканирующей потенциометрической микроскопии ионной проводимости.

Разработанный способ реализуется с использованием экспериментальной установки, представленной на рисунке 2.6, которая состоит из электродиализной (ЭД) ячейки, гидравлической и измерительной систем. Рабочий раствор самотеком попадает из емкости 1 через емкость 2, которая необходима для поддержания постоянного уровня столба жидкости, в четырехкамерную ЭД ячейку 4. Скорость потока контролируется кранами 3. Рабочий раствор из всех камер попадает в емкость 5.

Конструкция ЭД ячейки 4 позволяет проводить измерения распределения скачка потенциала у поверхности ИОМ методом СЭХМ *in situ* во время электролиза. Камеры проточной ЭД ячейки образуют исследуемая и вспомогательные мембраны и рамки из оргстекла с квадратным отверстием площадью 2×2 см². Конструкция рамки обеспечивает плоскопараллельное течение раствора между мембранами и позволяет рассчитать толщину диффузионного слоя, что облегчает интерпретацию полученных результатов и позволяет их сравнивать с другими электрохимическими характеристиками.

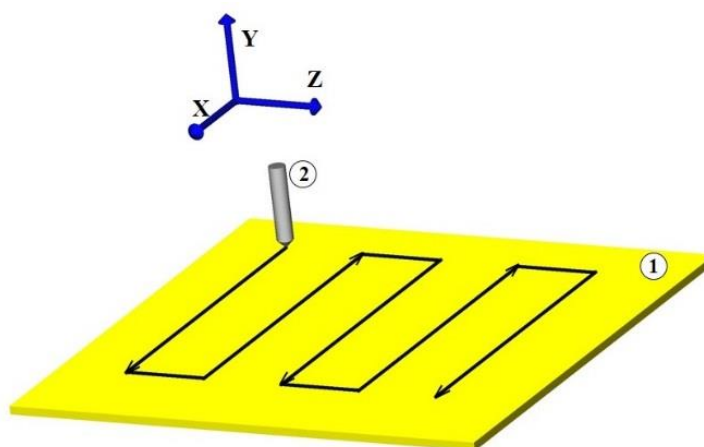


- 1 – емкость с раствором электролита, 2 – емкость, 3 – краны,
 4 – электролизная ячейка, 5 – емкость, 6 – источник питания,
 7 – вольтметр, 8 – микроманипулятор, 9 – оптический микроскоп,
 10 – компьютер, 11 – исследуемая ИОМ, 12 – мобильный микрокапилляр и
 электрод сравнения, 13 – камера обессоливания, 14 – отверстие,
 15 – стационарный капилляр и электрод сравнения.

Рисунок 2.6 – Схематическое представление разработанной экспериментальной установки

Измерительная система включает в себя источник питания 6 (Keithley 220), вольтметр 7 (НР 34401А), микроманипулятор 8 (MP-285) и оптический микроскоп 9, управляемые компьютером 10. Отклик изучаемой ИОМ 11 (значение локального скачка потенциала) на постоянный ток, задаваемый источником питания 6, регистрируется с помощью вольтметра 7 с использованием мобильного микрокапилляра 12 диаметром 10 мкм, перемещаемого в камере обессоливания 13 с помощью микроманипулятора 8.

Кончики стеклянных капилляров Луггина подведены к обеим сторонам исследуемой мембраны. Мобильный микрокапилляр 12 помещен в камеру обессоливания 13 ЭД ячейки 4 через отверстие 14 в верхней части камеры, позволяющее перемещать капилляр микроманипулятором в трех направлениях. Траектория движения мобильного микрокапилляра у поверхности мембраны в двумерном виде схематично показана на рисунке 2.7. Стационарный капилляр 15 фиксируется в камере концентрирования у поверхности исследуемой мембраны. Его конец расположен у центра рабочей области мембраны на расстоянии около 1 мм от ее поверхности.



1 – исследуемая мембрана, 2 – мобильный микрокапилляр

Рисунок 2.7 – Траектория движения мобильного микрокапилляра у поверхности мембраны

Способ позволяет получить как двумерные, так и трехмерные карты распределения скачка потенциала, которые дают информацию о состоянии поверхности.

Изучение электрической и геометрической неоднородностей поверхности ИОМ методом СЭХМ проводится при плотности тока $j=0.5 j_{lim}$ (j_{lim} – предельная плотность тока) в 0.02 М растворе хлорида натрия. Визуализация осадка реализуется в условиях осаждения гипса (CaSO_4) на поверхности мембраны при протекании 0.025 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ через камеру концентрирования в процессе электродиализного обессоливания 0.05 М раствора Na_2SO_4 , протекающего через камеру обессоливания.

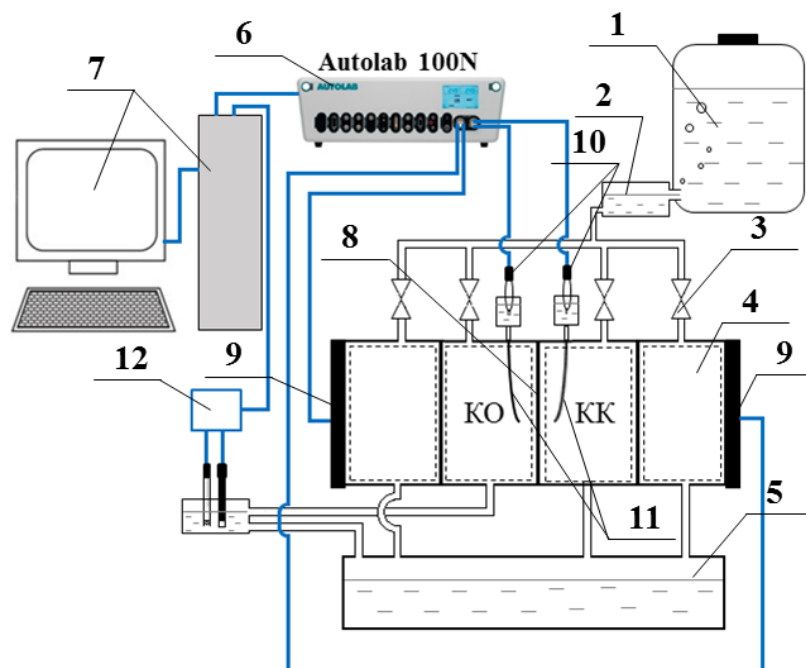
Визуализация структуры объема и поверхности исследуемых ИОМ проводилась также с использованием оптического микроскопа Soptop CX40M. Все образцы погружали на 24 часа в 0.02 М раствор NaCl . После этого образцы вместе с раствором помещали на предметное стекло микроскопа. Бордюры из фиксирующей массы, сформированные на предметном стекле, позволяли удерживать мембраны в набухом состоянии до начала измерений. Затем раствор быстро откачивали с помощью шприцевого насоса и регулировали фокусное расстояние для получения изображений структуры поверхности набухших образцов ИОМ. Изображения структуры поверхности сухих образцов ИОМ получали после высыхания на воздухе набухших образцов ИОМ в течение 30 мин.

Для измерения толщины набухших и сухих образцов ионообменных мембран использовали цифровой микрометр с двойным измерительным усилием Filetta IP54.

Визуализации структуры объема и поверхности исследуемых ИОМ методом сканирующей электронной микроскопии проводилась с использованием микроскопов с рентгеноспектральным микроанализом MERLIN Carl Zeiss и Hitachi TM300. Воздушно сухие образцы мембран, прошедшие предварительную солевую подготовку, как описано в предыдущем разделе, покрывали тонким слоем платины для получения изображений с высоким разрешением.

2.4 Методики исследования электрохимических характеристик

Исследования электрохимических характеристик ИОМ проведено методами вольтамперометрии, хронопотенциометрии и электрохимической импедансной спектроскопии в лабораторной четырехкамерной электродиализной ячейке с рабочей площадью $2 \times 2 \text{ см}^2$ в растворе 0.02 M NaCl . Экспериментальная установка состоит из электродиализной ячейки, гидравлической и измерительной систем (рисунок 2.8). Рабочий раствор самотеком попадает из емкости 1 через емкость 2, которая необходима для поддержания постоянного уровня столба жидкости, в четырехкамерную ЭД ячейку 4.



- 1 – емкость с раствором электролита, 2 – емкость, 3 – краны,
4 – электродиализная ячейка, 5 – емкость, 6 – Autolab PGSTAT-100N,
7 – компьютер, 8 – исследуемая ИОМ, 9 – платиновые электроды,
10 – хлорсеребряные электроды сравнения, 11 – капилляры Лuggина,
12 – рН-метр и кондуктометр.

Рисунок 2.8 – Схематическое представление экспериментальной установки для исследования электрохимических характеристик

Скорость потока контролируется кранами 3. Рабочий раствор из всех камер попадает в емкость 5. Камеры проточной ЭД ячейки образуют исследуемая и вспомогательные мембраны и рамки из оргстекла с квадратным отверстием площадью 2×2 см². Конструкция рамки обеспечивает плоскопараллельное течение раствора между мембранами и позволяет рассчитать толщину диффузионного слоя, что облегчает интерпретацию полученных результатов и позволяет их сравнивать с другими электрохимическими характеристиками.

Измерительная система представлена электрохимическим комплексом 6 Autolab PGSTAT-100N с модулем для измерения импеданса FRA32M в широком диапазоне частот, управляемым компьютером 7. Отклик изучаемой ИОМ 8 на сигнал, задаваемый электрохимическим комплексом 6 через платиновые электроды 9, регистрируется им же с использованием двух хлорсеребряных электродов сравнения 10, подключенных к взаимно симметричным капиллярам Луггина 11, подведенным к центру рабочей области исследуемой мембраны 8 в камере обессоливания (КО) и камере концентрирования (КК) на расстоянии 1 мм. Параллельно с электрохимическими измерениями на выходе из камеры обессоливания регистрировались значения рН и удельной электропроводности раствора с использованием рН-метра и кондуктометра 12. По разнице рН на входе и выходе камеры обессоливания можно судить о скорости генерации H^+ , OH^- ионов на исследуемой ИОМ.

При измерении вольтамперных характеристик начальный ток всегда задавался равным 0 А, а конечный ток выбирался в диапазоне $2.5 - 3 j_{lim}$, чтобы при скорости развертки порядка 10^{-6} А/с предельная плотность тока на мембране достигалась за 30 – 40 мин после начала эксперимента. Низкая скорость развертки тока позволяет получать стационарные вольтамперные характеристики и может быть рассчитана, как показано в работе А.А. Моуа и соавторов [172].

При исследовании мембран методом хронопотенциометрии интерес представляет точное определение значения переходного времени, τ , и стационарного скачка потенциала. Период регистрации отклика (скачка потенциала) изучаемой мембраны на заданную сверхпредельную плотность тока, j , во всех экспериментах задавался равным 0.01 с, длительность одного измерения во всех случаях составляла 600 с, т.к. экспериментально установлено, что этого времени достаточно для достижения стационарного скачка потенциала. Для определения зависимости переходного времени от заданной сверхпредельной плотности тока ее значение задавалось в диапазоне от 1.0 до $2.5 j_{lim}$ с шагом $0.125 - 0.25 j_{lim}$, в зависимости от цели эксперимента.

При исследовании мембран с электрической неоднородностью поверхности методом электрохимической импедансной спектроскопии интерес представляет форма спектров импеданса Варбурга, соответствующего диффузионному переносу. На поляризующих электродах ЭД ячейки задается выбранное значение постоянного тока с переменноточковым тест-сигналом заданной амплитуды. Спектр импеданса исследуемой мембраны во всем диапазоне частот получали по разнице спектров, полученных с мембраной и без нее, при одинаковых условиях измерения. Задаваемые частоты ($n = 78$) выбирали по логарифмической шкале в диапазоне от 3 мГц до 130 кГц и задавали в эксперименте в направлении от низких к высоким. Значение амплитуды переменноточкового тест-сигнала равнялось 250 мкА (62.5 мкА/см^2). Суммарное время, затрачиваемое на получение спектра импеданса при заданном значении постоянного тока, составляло около 3 – 4 часов.

Все измерения проведены в 0.02 М растворе хлорида натрия.

3 Влияние электрической неоднородности поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики

3.1 Явление двух переходных времен на хронопотенциограммах

Из теории Санда и уравнения 1.1 следует, что в бинарных электролитах переходное время может принимать только одно значение. Однако, как показывает анализ литературы (подраздел 1.4.1), возможно возникновение нескольких переходных времен. Такое явление известно для случаев многокомпонентных или многослойных электродных и мембранных систем. В рамках диссертационной работы впервые показано, что существует еще одна причина возникновения двух переходных времен в мембранных системах: электрическая неоднородность поверхности ИОМ.

Большая часть поверхности (около 80 %) мембраны МА-41 покрыта полиэтиленом. Ионная проводимость обеспечивается частицами ионообменной смолы, которые занимают только около 20 % поверхности. Они случайным образом распределены, имеют различную форму и их характерный диаметр варьируется в диапазоне от 4 до 50 мкм [37] (рисунок 2.2). Эта сложная структура затрудняет интерпретацию взаимосвязей между параметрами электрической неоднородности поверхности и электрохимическими характеристиками мембраны. Для упрощения анализа указанных взаимосвязей были разработаны и изготовлены гетерогенные мембраны М1 и М2 с четко определенными проводящими областями (рисунок 2.1).

Хронопотенциограммы исследуемых образцов были получены при плотностях тока, превышающих предельную плотность тока, j_{lim} , рассчитанную по уравнению Левека. Несколько хронопотенциограмм, полученных для разных мембран при разных плотностях тока, приведены на рисунке 3.1.

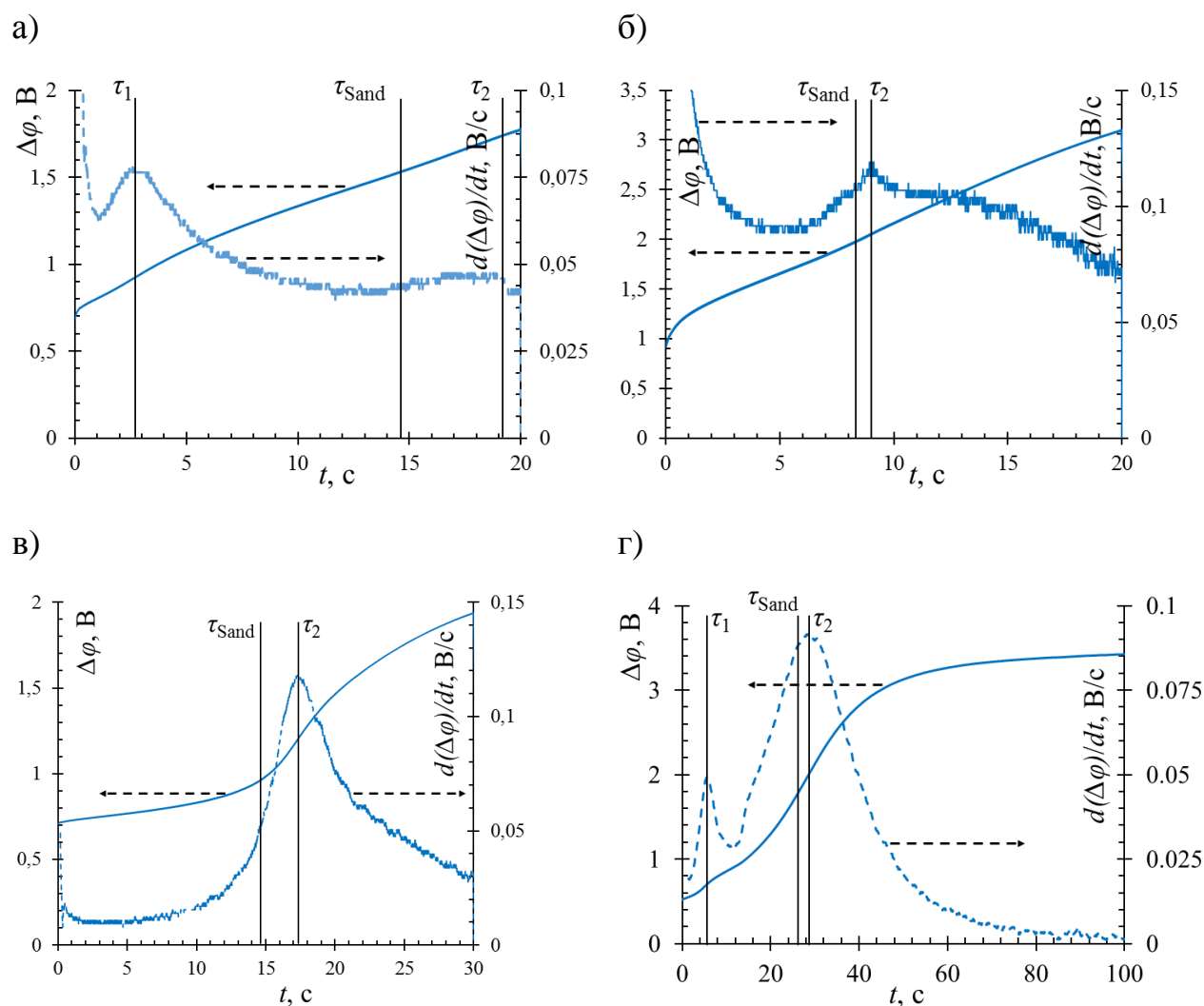


Рисунок 3.1 – Хронопотенциограммы исследуемых мембран в координатах $\Delta\varphi$ от t (сплошная линия) и их производные по времени в координатах $d(\Delta\varphi)/dt$ от t (пунктирная линия) при $j=1.5 j_{lim}$ (а) и $2.0 j_{lim}$ (б) для мембраны М1; при $j=1.5 j_{lim}$ для мембраны М2 (в); при $j=1.125 j_{lim}$ для мембраны МА-41 (г). Сплошные вертикальные линии соответствуют первому, τ_1 , (если имеется) и второму, τ_2 , экспериментальным переходным временам, а также теоретическому переходному времени, τ_{Sand} , рассчитанному по уравнению Санда (уравнение 1.1)

Как показано на рисунках 3.1 и 3.2, величина и количество переходных времен зависят от природы мембраны и заданной плотности тока. На производных хронопотенциограммах по времени в координатах $d(\Delta\varphi)/dt$ от t в случаях мембран М1 при $j = 1.5j_{lim}$ и МА-41 при $j = 1.125j_{lim}$ (рисунки 3.1а, г

и 3.2) найдено два максимума. Как обсуждалось в первой главе, каждый максимум соответствует появлению нового или изменению механизма переноса ионов, что и обуславливает наличие переходного времени.

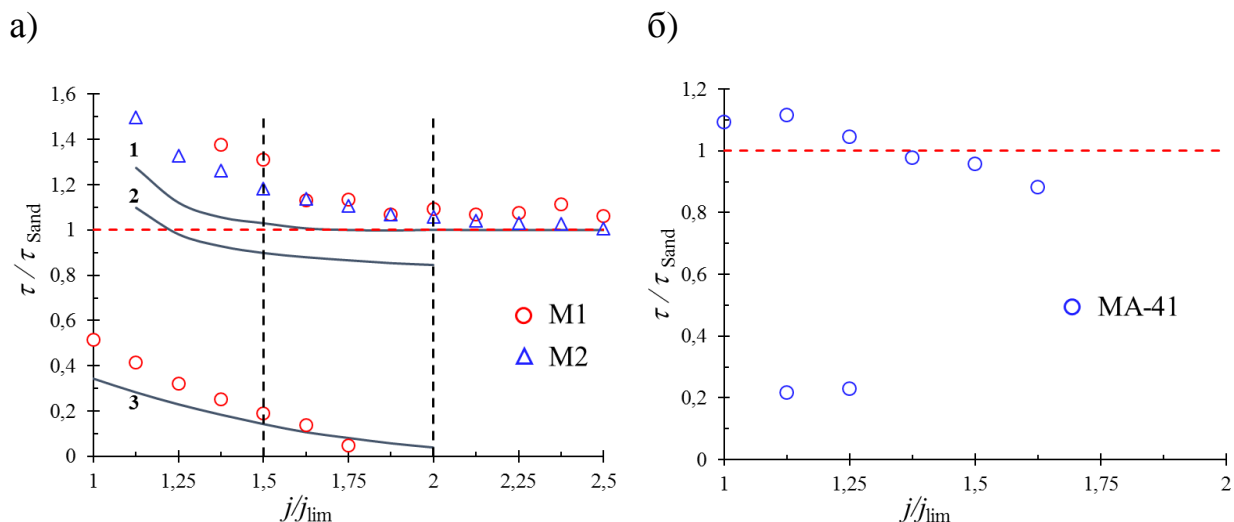


Рисунок 3.2 – Зависимость отношения τ / τ_{Sand} от отношения j / j_{lim} для мембран M1 (красные круги) и M2 (синие треугольники) (а), а также для мембраны MA-41 (б). Вертикальные пунктирные линии соответствуют случаям, представленным на рисунке 3.1 для мембран M1 и M2.

Горизонтальная пунктирная линия соответствует значению τ_{Sand} . Сплошными линиями показан результат расчета τ с использованием 3D модели [180]: линия 1 соответствует гипотетически гомогенной мембране, линии 2 и 3 – расчету с использованием параметров гетерогенных мембран M1 и M2, соответственно

При плотностях тока от 1.125 до 1.75 j / j_{lim} , первое переходное время, τ_1 , для мембраны M1 хорошо согласуется с теоретическим значением τ , рассчитанным с использованием 3D модели, основанной на уравнениях Нернста – Планка и электронейтральности [180] (рисунок 3.2а).

В модели [180] предполагается равномерное распределение круглых проводящих областей, окруженных непроводящими областями в виде шестиугольников (рисунок 3.3а). Границы шестиугольника заменяются

кругом так, чтобы площадь элементарного участка (с радиусом R_2) была равна площади шестиугольника. Тогда элементарный участок на поверхности мембраны можно рассматривать в виде проводящего диска радиусом R_1 внутри непроводящего кольца с внешним радиусом R_2 (рисунок 3.3б).

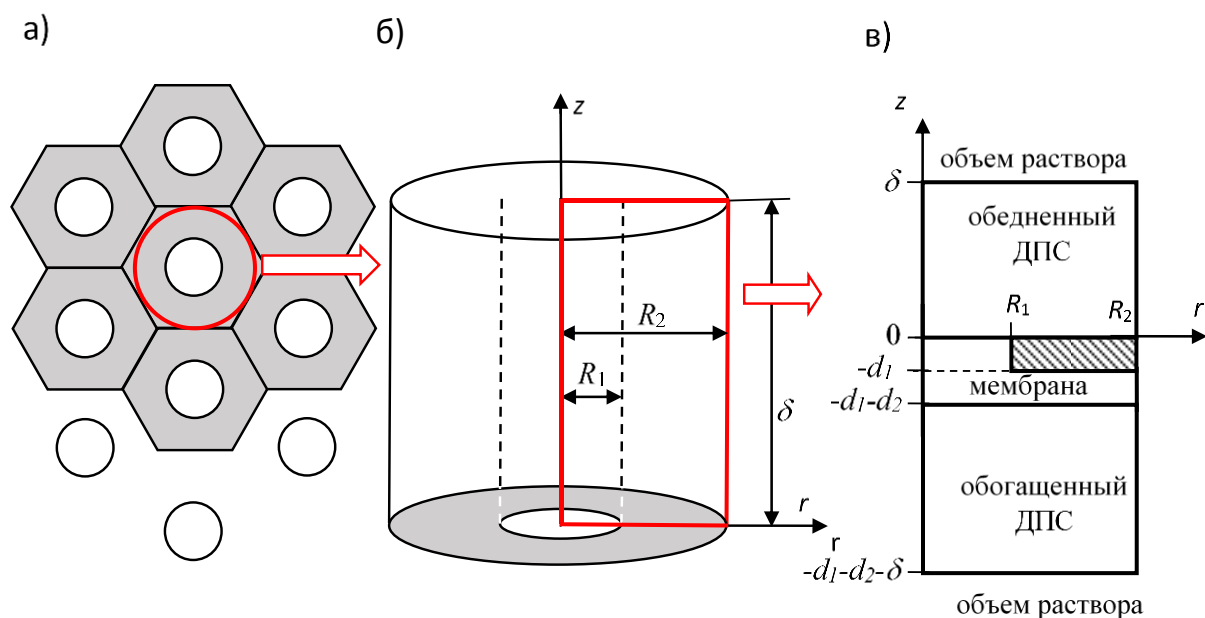


Рисунок 3.3 – Распределение круглых проводящих областей на поверхности мембраны (а); переход от трехмерной системы (б) к двумерной модели (в).

Адаптировано из [180]

Долю проводящих областей, ε , можно выразить как $\varepsilon = (R_1 / R_2)^2$. В случае мембраны М1 параметры электрической неоднородности определяются по изображениям, полученным методом СЭМ, и известны заранее: R_1 , найденный для разных проводящих кругов, варьируется от 12.7 до 13.2 мкм, R_2 рассчитывали, принимая во внимание плотность распределения проводящих областей (1.47×10^4 штук/см²), и получили значение 46.5 мкм.

Таким образом, трехмерная элементарная ячейка моделируется в виде цилиндра радиуса R_2 , включающего мембрану толщиной d_1 , часть которой является проводящей, а другая (показана затемненным прямоугольником) – непроводящей, и два диффузионных пограничных слоя (рисунок 3.3в). Гладкая сторона мембраны со слоем ион-селективного материала Nafion толщиной d_2

обращена к обогащенному ДПС. Используя цилиндрическую симметрию, исследуемая система может быть представлена в двух координатах r и z .

В модели используются те же уравнения и те же предположения, что и в теории Санда [174]. Отличие заключается в том, что модель является трехмерной и учитывает то, что часть поверхности мембраны является непроводящей. Различие с моделью J.-H Choi и S.-H. Moon [162] состоит в том, что в модели [180] учитывается искривление линий тока вблизи поверхности мембраны, а в модели J.-H Choi и S.-H. Moon неявно предполагается, что линии тока строго перпендикулярны поверхности.

3D модель [180] позволяет точно рассчитывать переходные времена на хронопотенциограммах ИОМ, когда параметры электрической неоднородности поверхности хорошо определены (как в случае мембран M1 и M2): размеры проводящих областей и их поверхностная доля должны быть точно известны. В расчетах переходное время соответствует моменту, когда концентрация электролита у проводящих областей на поверхности становится критически малой ($<1 \times 10^{-6}$ M), и приведенный скачок потенциала (за вычетом омического скачка потенциала), $\Delta\varphi'$, через мембрану становится достаточно высоким (> 2.0 В) (рисунок 3.4).

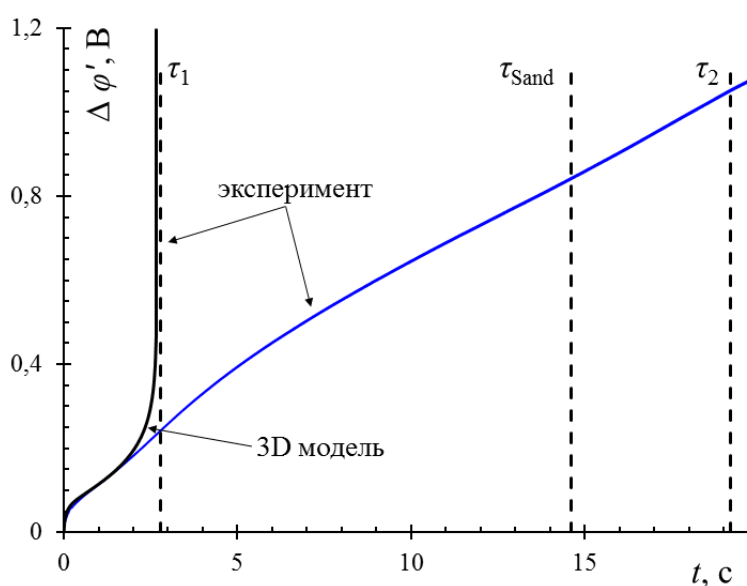


Рисунок 3.4 – Теоретическая и экспериментальная хронопотенциограммы мембраны M1 при $j=1.5 j_{lim}$

Проведем краткий анализ влияния параметров поверхности мембраны, характеризующих электрическую неоднородность, на (первое) переходное время. Для простоты рассмотрим случай с 1:1 электролитом. Как было описано в первой главе, локальная плотность тока через проводящие области на поверхности гетерогенной мембраны, j_{loc} , выше, чем средняя плотность тока по поверхности, j : $j_{loc} = \frac{j}{\varepsilon}$, где $\varepsilon \in [0, 1]$ – доля проводящих областей на поверхности. Плотность потока противоионов через гомогенную мембрану ($\varepsilon = 1$) определяется выражением: $J_1^{M\text{ homo}} = \frac{jT_1}{F}$, тогда через проводящие области на поверхности гетерогенной мембраны: $J_1^{M\text{ heter}} = \frac{iT_1}{\varepsilon F}$. Скорость изменения концентрации электролита у поверхности мембраны, $\frac{\partial c_s}{\partial t}$, пропорциональна разнице между потоком противоионов из раствора к поверхности мембраны и потоком противоионов от поверхности к объему мембраны. В конечных разностях величина $\frac{\partial c_s}{\partial t}$ может быть представлена следующим образом:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} \sim D \left(\frac{\Delta c_x}{\delta} + \frac{\Delta c_y}{L} \right) - \frac{j(T_1 - t_1)}{\varepsilon z_1 F}, \quad (3.1)$$

где δ – толщина обедненного диффузионного пограничного слоя,

L – размер непроводящей области на поверхности ИОМ,

$D \frac{\Delta c_x}{\delta}$ и $D \frac{\Delta c_y}{L}$ – нормальная и тангенциальная составляющие

плотности диффузионного потока противоионов, идущих к проводящим областям поверхности,

$\frac{j(T_1 - t_1)}{\varepsilon F}$ – разница между компонентами миграционного потока

противоионов в мембране и растворе. Здесь пренебрегается диффузионным переносом внутри мембраны.

Разность концентраций по нормали к поверхности, $\Delta c_x = c_{10} - c_s^{\text{cond}}$, имеет тот же порядок значений, что и объемная концентрация, c_{10} : концентрация электролита у поверхности проводящих областей (c_s^{cond}) быстро уменьшается, в то время как значение c_{10} не меняется во времени. Разность концентраций вдоль поверхности (тангенциальная), $\Delta c_y = c_s^{\text{non-cond}} - c_s^{\text{cond}}$, также имеет порядок c_{10} , но градиент концентрации, $\Delta c_y/L$, может значительно отличаться от этого значения для нормальной диффузии, $\Delta c_x/\delta$ (рисунок 3.5).

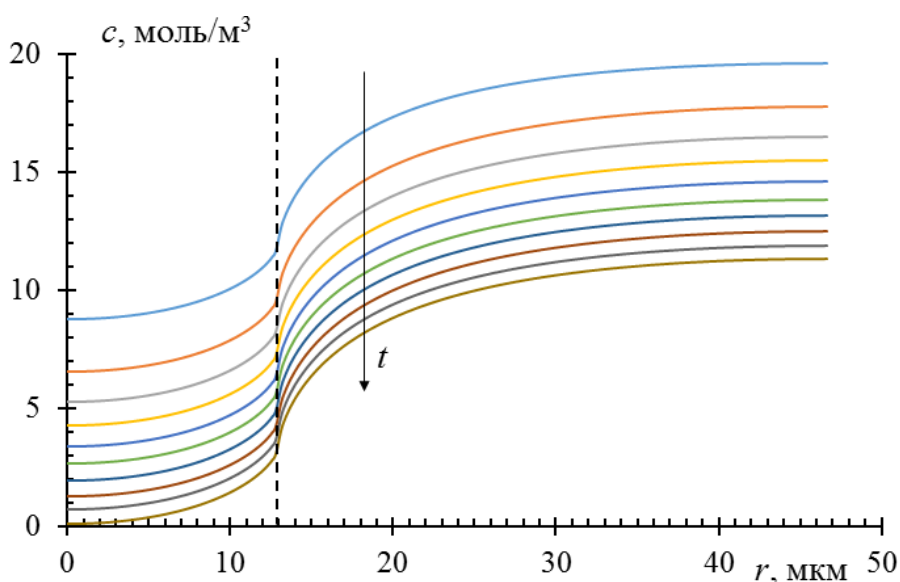


Рисунок 3.5 – Распределение концентрации электролита в диффузионном слое у поверхности гетерогенной мембраны, рассчитанное по 3D модели [180] при $j = 1.25j_{\text{lim}}$ в моменты времени 0.2, 0.8, 1.4 ... 5.6 с. Параметры, используемые при моделировании, относятся к мембране M1: радиус проводящей области составляет 12.9 мкм (значение показано пунктирной линией), внешний радиус непроводящей области 46,5 мкм, доля проводящей поверхности $\varepsilon = 0.077$, толщина диффузионного слоя $\delta = 260$ мкм

Хотя тангенциальная диффузия электролита вносит свой вклад в дополнение к нормальной диффузии, его концентрация уменьшается быстрее вблизи проводящих областей поверхности гетерогенной мембраны, чем вблизи полностью проводящей поверхности гомогенной мембраны при той же средней плотности тока. Это более быстрое уменьшение обусловлено существенно более высокой локальной плотностью тока через проводящие области гетерогенной поверхности, которая в ε^{-1} раз превышает плотность тока через гомогенную поверхность мембраны при одной и той же средней плотности тока. Таким образом, переходное время диффузионных процессов, происходящих вследствие протекания электрического тока, значительно меньше в случае неоднородной поверхности по сравнению с однородной поверхностью.

Расчеты с использованием 3D модели [180] показали, что если $L < \delta$, что характерно как для коммерческих, так и для разработанных гетерогенных мембран, разность концентраций вдоль поверхности, Δc_y , остается почти постоянной со временем (рисунок 3.5). Концентрация электролита у проводящих областей меньше, чем у непроводящих.

В таблице 3.1 приведены параметры поверхности мембран, используемые в расчетах (радиус проводящей области, R ; длина непроводящей области, L , определенная по разности внешнего радиуса непроводящей области и радиуса проводящей области; доля проводящих областей на поверхности, ε , и толщина диффузионного слоя, δ). Следует обратить внимание, что существует связь между перечисленными параметрами: $\varepsilon = R^2/(R+L)^2$.

Уравнение 3.1 позволяет провести достаточно простой анализ влияния параметров R (L), ε и δ на первое переходное время, τ_1 . В обедненном диффузионном слое, $\frac{\partial c}{\partial t}$ всегда меньше или равно нулю. Абсолютное

значение $\frac{\partial c}{\partial t}$ становится выше, когда $\frac{j(T_1 - t_1)}{\varepsilon F}$ увеличивается (т.е. с уменьшением ε при фиксированной плотности тока) и когда вклад тангенциальной диффузии уменьшается по сравнению с нормальной (т.е. когда $\Delta c_y/L$ растет по сравнению с $\Delta c_x/\delta$). Следовательно, τ_1 уменьшается с уменьшением ε и/или ростом L/δ . Полученный результат хорошо согласуется качественно как с экспериментом, так и с расчетами (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Геометрические параметры гетерогенной поверхности исследуемых ионообменных мембран: радиус проводящей области, R ; длина непроводящей области, L ; доля проводящей области, ε , а также толщина диффузионного слоя, δ , и отношения экспериментального и рассчитанного первого, τ_1 , и второго, τ_2 , переходных времен к переходному времени, рассчитанному по уравнению Санда, τ_{Sand}

Параметры	M1 [208] /0.02 М NaCl	M2 [208] /0.02 М NaCl	MA-41 [208] /0.02 М NaCl	MA-41 /0.1 М NaCl
R , мкм	12.95	10.75	4 – 50	4 – 50
L , мкм	33.7	8.32	5-120 [37,77]	5-120 [37,77]
$\varepsilon = R^2/(R+L)^2$	0.077	0.318	0.15-0.3 [37,77]	0.15-0.3 [37,77]
δ , мкм	260	260	260	290
$\tau_1/\tau_{\text{Sand}}$ (эксперимент)	*0.25	отсутствует	**0.25	***0.26 [37]
$\tau_1/\tau_{\text{Sand}}$ (расчет)	*0.20	*0.90		
$\tau_2/\tau_{\text{Sand}}$ (эксперимент)	*1.4	*1.25	**1.05	отсутствует [37]
$\tau_2/\tau_{\text{Sand}}$ (расчет)	*1.05	*1.05		
* при $j=1.38 j_{\text{lim}}$; ** при $j=1.25 j_{\text{lim}}$; *** при $j=1.5 j_{\text{lim}}$				

Согласно 3D модели [180], только одно переходное время $\tau < \tau_{\text{Sand}}$ может появляться в системе с гетерогенной мембраной, если ионы в обедненном диффузионном слое переносятся только посредством электродиффузии (описывается уравнениями Нернста-Планка). Значение τ близко к τ_{Sand} ($\tau \approx \tau_{\text{Sand}}$), когда поверхность почти однородна и размер неоднородностей поверхности намного меньше толщины диффузионного слоя: $(1-\varepsilon) \ll 1$ и $L \ll \delta$. Для появления второго переходного времени ($\tau_2 \approx \tau_{\text{Sand}}$) наряду с появлением первого ($\tau_1 < \tau_{\text{Sand}}$) при значениях $(1-\varepsilon)$, сравнимых с 1, необходимо, чтобы скорость роста скачка потенциала, $\Delta\varphi$, замедлялась при достижении критически малого значения концентрации у проводящей области. Это замедление роста скачка потенциала приводит к появлению точки перегиба на хронопотенциограмме.

Кроме того, чтобы появилось значение $\tau_2 \approx \tau_{\text{Sand}}$, необходимо, чтобы концентрация у всей поверхности мембраны, включая непроводящие участки, была намного меньше ее значения в объеме раствора: $c_s \ll c_0$; только в этом случае распределение концентрации в диффузионном слое будет соответствовать теории Санда. Условие $c_s \ll c_0$ выполняется, если обедненный раствор в непосредственной близости к поверхности мембраны перемешивается. Перемешивание возможно, когда возникает индуцированная током конвекция и далее c_s^{cond} достигает достаточно малого значения. Наиболее вероятным механизмом такой конвекции является электроконвекция, а именно электроосмос (ЭО) первого рода. Этот вид электроконвекции возникает в беспороговом режиме [192] и может снизить скорость роста скачка потенциала (и даже сделать ее отрицательной) при достаточно низких скачках потенциала. Как было обнаружено в работах [37, 178], на кривой $\Delta\varphi - t$ возможно появление максимума в диапазоне низких значений потенциалов (за вычетом омической составляющей), $\Delta\varphi'$, от 30 до 50 мВ, в случае некоторых ионообменных мембран. Эти значения $\Delta\varphi'$

примерно равны или даже ниже, чем те, которые соответствуют τ_1 в экспериментах (рисунки 3.1а и г).

Предполагается следующий сценарий, интерпретирующий возникновение первого и второго переходных времен (рисунок 3.6). Точки 1 и 2 на рисунке 3.6а соответствуют состояниям системы непосредственно перед и после достижения первого переходного времени, точки 3 и 4 имеют аналогичное значение и относятся ко второму переходному времени.

На рисунке 3.6б показаны изоконцентрационные линии, рассчитанные при $j = 1.25 j_{lim}$ с использованием 3D модели [180]; на рисунке 3.6в показаны концентрационные профили $c(x)$, рассчитанные у центра проводящей и непроводящей областей, где x – это расстояние от поверхности мембраны. Эти рисунки дополняют профили концентрации, показанные на рисунке 3.5, и относятся к моменту времени $t = 5.6$ с, когда минимальная концентрация у проводящей области достигает значения, намного меньшего, чем в объеме раствора. В рассматриваемом случае эта минимальная концентрация (достигнутая в центре проводящей области) равна $0.01 c_0$. Важно отметить, что в момент времени $t = 5.6$ с концентрация в центре непроводящей области остается достаточно большой, равной $0.5 c_0$.

Согласно гипотезе, состояние, показанное на рисунке 3.6б, является критическим: через мгновение (точка 2 на рисунке 3.6а) электроконвективные вихри становятся достаточно большими, чтобы началось перемешивание раствора на границе между проводящей и непроводящей областями на поверхности (рисунки 3.6г и д). Это приводит к уменьшению скорости снижения концентрации у проводящих областей и замедляет рост скачка потенциала. Кроме того, концентрация у непроводящих областей начинает уменьшаться. Когда система развивается между точками 2 и 3, концентрация на поверхности продолжает уменьшаться.

В точке 3 система достигает другого критического состояния: теперь концентрация у непроводящих областей становится почти такой же маленькой, как у проводящих областей.

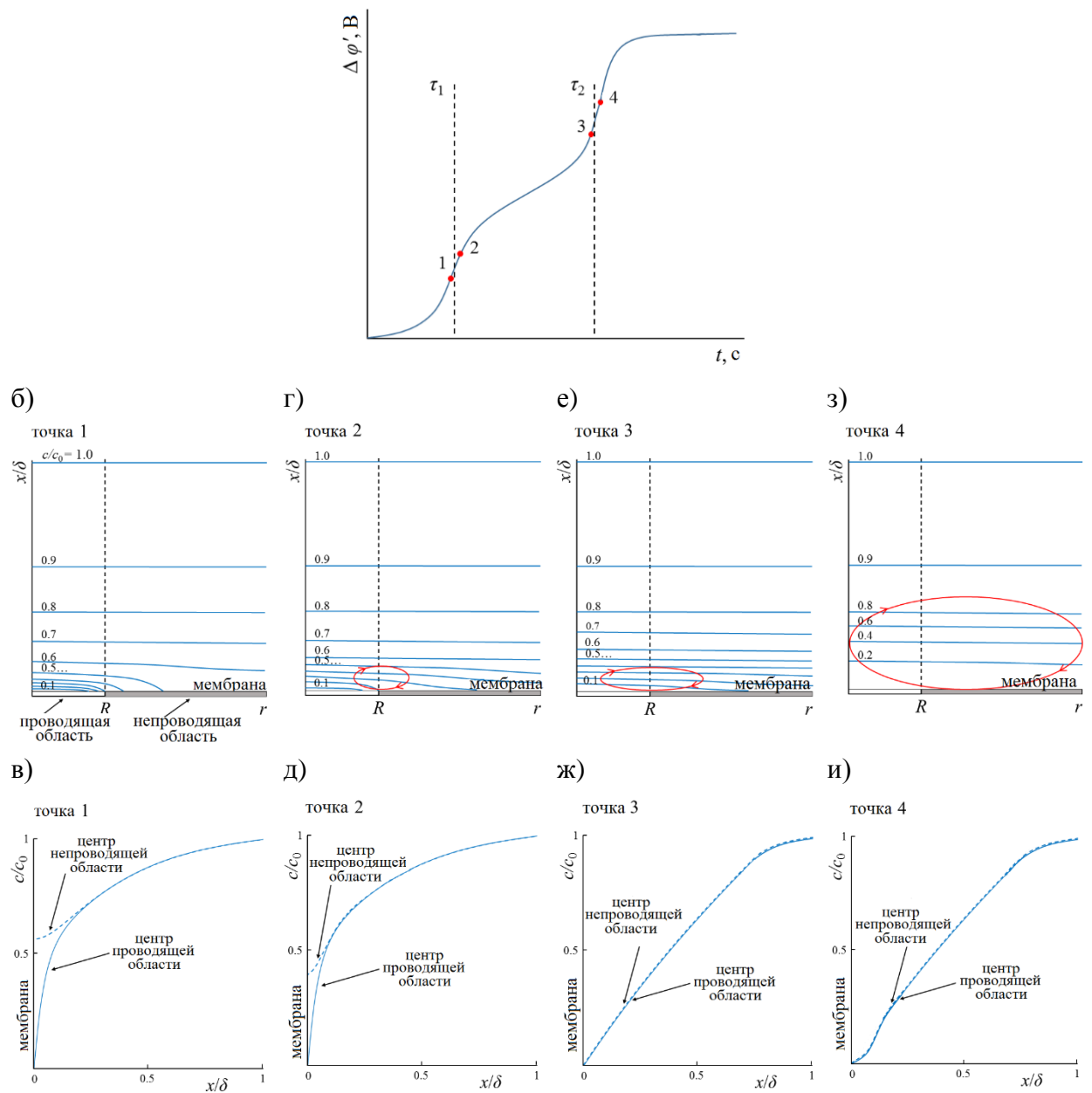


Рисунок 3.6 – Схематическое представление хронопотенциограммы (а) с отмеченными точками, которые относятся к конкретным состояниям системы до (1 и 3) и после (2 и 4) достижения первого (1 и 2) и второго (3 и 4) переходных времен. Изоконцентрационные линии (б, г, е, з) и концентрационные профили (в, д, ж, и) соответствуют состояниям, указанным выше; интенсивность электроконвекции схематично показана эллипсом; кривые, приведенные в случаях (б) и (в), рассчитаны с использованием 3D модели [180] при $j = 1.25 j_{lim}$. Параметры, используемые при моделировании, относятся к мембране M1

Это приводит ко второму всплеску интенсивности электроконвекции: если в точке 3 электроконвективное движение было достаточным только для перемешивания межфазного раствора, в точке 4 электроконвекция вовлекает в движение слой примембранного раствора, сравнимый с толщиной диффузионного слоя. Это явление существенно уменьшает скорость снижения межфазной концентрации, так что система приходит в устойчивое состояние.

Состояние системы в точке 3 относится к состоянию переходного времени по теории Санда: концентрация мала на всей поверхности мембраны, включая проводящие и непроводящие области; однако электроконвекция еще недостаточно сильна, чтобы доставить свежий раствор из объема. Это позволяет применять уравнение Санда для расчета второго переходного времени. В точке 4 электроконвекция эффективно перемешивает обедненный раствор вблизи поверхности, так что профиль концентрации в этой области выравнивается. Сглаживание профиля концентрации прогнозируется с помощью сложных математических моделей, основанных на уравнениях Нернста-Планка-Пуассона-Навье-Стокса [139, 209, 210], и наблюдается экспериментально [139, 210, 211].

ЭО первого рода направлен вдоль поверхности мембраны и развивается на расстояниях порядка толщины двойного электрического слоя (ДЭС), который значительно тоньше, чем δ . Для концентраций электролита порядка 10^{-4} М, типичных для раствора у проводящих областей, согласно 3D-модели [180], толщина ДЭС составляет несколько десятков нанометров. Направление потока ЭО соответствует направлению электрического тока. В рассматриваемом случае катионообменной мембраны заряд переносится катионами, движущимися внутри положительно заряженного ДЭС у проводящей поверхности (рисунок 3.7). Этот тип индуцированной током конвекции способен доставлять относительно свежий раствор из объема вблизи непроводящих областей в области обедненного раствора у проводящей поверхности. Кроме того, электроконвективные вихри эвакуируют

обедненный раствор, локализованный вблизи проводящих областей на поверхности, в объем.

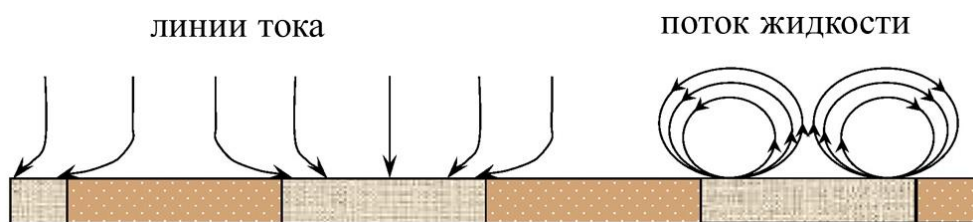


Рисунок 3.7 – Схематическое изображение образования электроконвективных вихрей вблизи электрически неоднородной поверхности ионообменной мембраны. Адаптировано из [212]

Нестационарный режим переноса ионов является еще одним важным аспектом, влияющим на электроконвекцию. В этом режиме, как теоретически было показано А. Узденовой и соавт. [213], вынужденный поток раствора влияет на появление неоднородного распределения областей пространственного заряда вдоль поверхности ионообменной мембраны. Продольный градиент плотности объемного заряда и тангенциальная электрическая сила проявляются даже в случае, когда поверхность мембраны электрически и геометрически однородна. Комбинация электрической и/или геометрической неоднородности поверхности вместе с вынужденным течением жидкости и нестационарным механизмом переноса может способствовать появлению довольно сложных эффектов.

Гипотеза об ЭО первого рода как механизме, вызывающем уменьшение роста $\Delta\varphi(t)$, подтверждается еще и тем, что максимум на кривой $d(\Delta\varphi)/dt$ от t в случае мембраны МА-41 наблюдается только в разбавленных растворах и при временах, значительно меньших τ_{Sand} . Если концентрация выше, например, 0.1 М NaCl, наблюдается только одно переходное время при $t = 0.26 \tau_{\text{Sand}}$ [37] (таблица 3.1). Это значение (найденное Е. Володиной и соавт. [37] при использовании подобной ЭД ячейки) очень близко к определенному в нашем эксперименте (таблица 3.1). Это означает, что в случае 0.1 М раствора NaCl

отсутствует механизм, способный замедлить рост $\Delta\varphi(t)$ после достижения пороговой концентрации у поверхности проводящих областей. Известно, что толщина ДЭС растет с разбавлением раствора электролита вблизи границы раздела. При фиксированном значении j/j_{lim} отношение концентраций электролита на границе раздела и в объеме, c_s/c_0 , мало зависит от c_0 [1, 214]. Следовательно, в случае 0.1 М NaCl концентрация электролита на границе раздела больше, а толщина ДЭС у поверхности мембраны меньше, чем в случае 0.02 М NaCl; толщина ДЭС может быть слишком мала, чтобы способствовать развитию электроконвективного потока, достаточного для снижения роста скачка потенциала при $t < \tau_{\text{Sand}}$. Это может качественно объяснить разную форму хронопотенциограмм мембраны МА-41 в растворах разной концентрации (таблица 3.1).

Есть и другие явления, которые в принципе могли бы снизить рост скачка потенциала. Это гравитационная конвекция и диссоциация воды. Однако генерация ионов H^+ и OH^- в результате диссоциации воды может происходить только на поверхности проводящих областей. Это может привести к снижению электрического сопротивления системы, но не приведет к уменьшению концентрации электролита вблизи непроводящих областей.

В случае гравитационной конвекции весь диффузионный пограничный слой (где присутствует градиент плотности) вступает в движение. Это может уменьшить толщину этого слоя, но вряд ли повлияет на структуру профиля концентрации. Следовательно, сложно представить, что концентрация будет снижаться в большей степени только у непроводящих областей на поверхности. Можно сказать, что гравитационная конвекция разрушает диффузионный слой снаружи, в то время как электроконвекция делает это изнутри: она разрушает внутреннюю часть ДПС, граничащую с двойным электрическим слоем [140, 210].

Могут быть и другие причины, которые определяют возникновение в эксперименте только одного переходного времени. При плотностях тока, равных $1.875j_{\text{lim}}$ или выше, надежное определение первого переходного

времени для мембраны М1 становится практически невозможным, поскольку, согласно 3D модели, значение τ_1 должно быть меньше одной секунды. Первое переходное время сложно обнаружить экспериментально, если его значение слишком близко к τ_{Sand} : максимумы на кривой $d\Delta\phi/dt$ от t , связанные с τ_1 и τ_2 , могут перекрываться. Это случай мембраны М2 (таблица 3.1).

Также возможно, что неоднородности, присутствующие на поверхности мембраны, имеют разные масштабы, каждый из которых имеет свое значение первого переходного времени. Наконец, может иметь место наложение событий, когда критическое значение концентрации достигается вблизи одной проводящей области, что вызывает резкое увеличение скачка потенциала, в то время как вблизи другой области такое значение уже достигнуто и ЭО замедляет рост скачка потенциала. В результате хронопотенциограмма может быть гладкой, то есть не иметь перегибов, при $t < \tau_{\text{Sand}}$.

На второе переходное время, τ_2 , сравнимое с τ_{Sand} , также влияет несколько факторов. Во-первых, наличие вынужденной конвекции определяет формирование диффузионного пограничного слоя конечной толщины, δ , тогда как в теории Санда значение δ бесконечно велико. При конечной толщине диффузионного слоя градиент концентрации и, следовательно, скорость диффузии выше, чем при $\delta = \infty$, как в теории Санда. Следовательно, теоретическое значение переходного времени, рассчитанное с использованием 1D-уравнений Нернста-Планка для однородной мембраны (в этом случае существует только одно переходное время) при конечной толщине диффузионного слоя, превышает τ_{Sand} [215] (рисунок 3.2а). Это отличие является следствием того факта, что вынужденное течение раствора увеличивает скорость массопереноса через мембрану. Концепция диффузионного слоя по Нернсту неявно учитывает это усиление путем уменьшения расстояния между поверхностью мембраны и точкой в растворе, где концентрация электролита равна его значению в объеме. С увеличением плотности тока концентрация у поверхности снижается быстрее, а толщина слоя, где происходят изменения концентрации в момент достижения

переходного времени, уменьшается. Профиль концентрации в диффузионном пограничном слое становится более похожим на профиль по теории Санда при бесконечной толщине диффузионного слоя, что объясняет приближение переходного времени к τ_{Sand} (рисунок 3.2а).

Другим фактором, влияющим на значение τ_2 , является индуцированная током конвекция. Как электроконвекция, так и гравитационная конвекция усиливают массообмен вблизи поверхности мембраны, тем самым способствуя росту τ_2 . Увеличение τ_2 по сравнению с τ_{Sand} особенно заметно в случае мембраны М1. По-видимому, свойства поверхности этой мембраны особенно благоприятны для развития электроконвекции.

Таким образом, обнаружено, что на хронопотенциограммах ИОМ с электрической неоднородностью поверхности могут возникать два переходных времени (τ_1 и τ_2). Первое переходное время, τ_1 , достигается, когда концентрация электролита у проводящих областей на поверхности достигает критически малого значения. Это время определяется балансом между скоростью уменьшения концентрации электролита вследствие электрической миграции через границу раздела мембрана/раствор, а также скоростью доставки электролита путем нормальной диффузии из объема и тангенциальной диффузии от центров непроводящих областей к границам проводящих. Значение τ_1 уменьшается с уменьшением доли проводящих областей, ε , и с увеличением отношения L/δ . Уменьшение ε приводит к увеличению локальной плотности тока; рост L/δ уменьшает вклад тангенциальной диффузии.

Второе переходное время, τ_2 , значение которого значительно выше, чем τ_1 , и сравнимо с τ_{Sand} , появляется, когда достигается критически малая концентрация на всей поверхности мембраны, включая проводящие и непроводящие области. Уменьшение концентрации вблизи непроводящих областей может быть вызвано как тангенциальной диффузией, так и индуцированной током конвекцией, по-видимому, электроконвекцией, возникающей как электроосмос первого рода, т.к. согласно теоретическим

представлениям при данных условиях эксперимента (разбавленные растворы, малое межмембранное расстояние и высокая скорость потока) гравитационная конвекция незначительна.

Электроконвекция усиливает обмен между областями раствора, расположенными вблизи проводящих и непроводящих областей поверхности. Этот обмен снижает скорость роста скачка потенциала ($\Delta\varphi$) и вызывает увеличение (и первого, и второго) переходного времени.

Размер электроконвективных вихрей, возникающих через небольшой промежуток времени после включения тока, существенно меньше, чем δ . Они позволяют перемешивать раствор непосредственно у поверхности, однако не могут заметно улучшить его доставку из объема. Нормальная диффузия остается основным механизмом доставки электролита из объема, как к проводящим, так и к непроводящим областям поверхности мембраны. В этих условиях допущения теории Санда приблизительно выполняются (если только ε не слишком мала и L/δ не слишком велико), а второе переходное время сопоставимо с τ_{Sand} . Появление второго максимума на кривой может быть вызвано настолько сильным увеличением электроконвекции, что вклад этого вида переноса ионов становится сравнимым с нормальной диффузией.

Экспериментально определяется только одно переходное время в двух случаях: когда ε очень мала и L/δ велико (значение τ_1 слишком мало, и его можно правильно определить) и когда ε довольно велика, а L/δ мало (значение τ_1 слишком близко к τ_{Sand} , чтобы его можно было различить).

Экспериментальное переходное время может быть больше, чем τ_{Sand} , когда массопереносу способствует вынужденная конвекция (при относительно малых значениях j/j_{lim}) и индуцированная током конвекция (при относительно больших значениях j/j_{lim}).

3.2 Уширение спектра импеданса Варбурга

Наличие электрической неоднородности на поверхности также

существенно влияет на форму спектра импеданса гетерогенных ИОМ. Низкочастотные спектры импеданса гетерогенных мембран не соответствуют теории Варбурга для конечной толщины диффузионного слоя. Кроме хорошо известного импеданса Варбурга, в левой части спектра можно обнаружить увеличение ширины дуги. Уширение объясняется дополнительным сопротивлением поверхности гетерогенной мембраны по сравнению с гомогенной, которое проявляется в области относительно высоких частот. На рисунке 3.8 схематично показаны низкочастотные спектры импеданса гомогенной ($\varepsilon = 1$) и гетерогенной ($\varepsilon = 0.5$) мембран, заключенные по оси действительного сопротивления между точками А и В, без учета омической части.

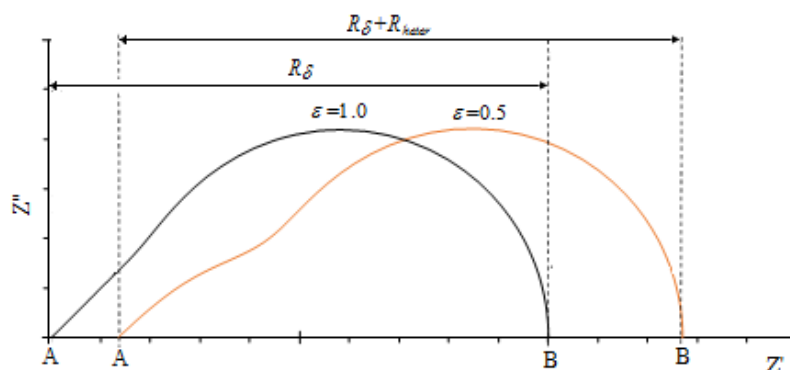


Рисунок 3.8 – Схематическое представление низкочастотных спектров импеданса гомогенной ($\varepsilon = 1$) и гетерогенной ($\varepsilon = 0.5$) мембран. Точками А и В показаны пересечения спектра с осью Z' в области сравнительно высоких и низких частот, соответственно

Уширение спектра импеданса Варбурга, как и явление двух переходных времен на хронопотенциограммах, объясняется искривлением линий тока у поверхности гетерогенных ИОМ («эффект воронки», I. Rubinstein [60]) и появлением тангенциальной диффузии в дополнение к диффузионному потоку, направленному перпендикулярно к поверхности ИОМ. Вклад тангенциальной составляющей в общий поток ионов увеличивается с уменьшением расстояния до поверхности. Вклад нормальной составляющей

возрастает при удалении от поверхности и приближении к объему раствора. Другими словами, электрическая неоднородность поверхности мембраны нарушает распределение концентрации и линий тока только вблизи поверхности, а ближе к объему раствора это распределение остается тем же, что и в случае однородной мембраны. Поэтому, как и появление двух переходных времен на хронопотенциограммах гетерогенных ИОМ, форма низкочастотных спектров импеданса гетерогенных мембран зависит от доли проводящей поверхности, ϵ , и толщины диффузионного слоя, δ .

С увеличением толщины диффузионного слоя вклад электрической неоднородности становится пренебрежимо малым, левая дуга поглощается правой, и форма спектра стремится к форме классического импеданса Варбурга для конечной толщины диффузионного слоя. С другой стороны, чем меньше толщина диффузионного слоя, тем больше вклад электрической неоднородности и, соответственно, тем больше размер левой дуги спектра низкочастотного импеданса по сравнению с правым. Таким образом, для точного экспериментального определения доли проводящей поверхности исследуемой мембраны необходимо задавать толщину диффузионного слоя так, чтобы сопротивление, обусловленное гетерогенностью, было сопоставимо по значению с сопротивлением диффузионного слоя.

Ранее авторами работы [164] также было обнаружено, что форма низкочастотных спектров импеданса гетерогенных мембран не соответствует теории Варбурга для конечной толщины диффузионного слоя. С помощью моделирования, авторы [164] показали, что причиной такого отклонения является вклад диффузии вдоль поверхности мембраны от раствора вблизи непроводящих участков к обедненному раствору у поверхности проводящих участков на поверхности мембраны. Этот вклад регистрируется на спектрах импеданса при относительно высоких частотах.

В рамках диссертационного исследования было проведено экспериментальное изучение данного явления и влияющих на него параметров электрической неоднородности. На рисунке 3.9а показан спектр импеданса

гетерогенной мембраны М1 при плотности постоянного тока 0 мА. Установлено, что низкочастотная часть спектра импеданса этой мембраны имеет уширение, которое хорошо видно на укрупненном изображении, показанном на рисунке 3.9б.

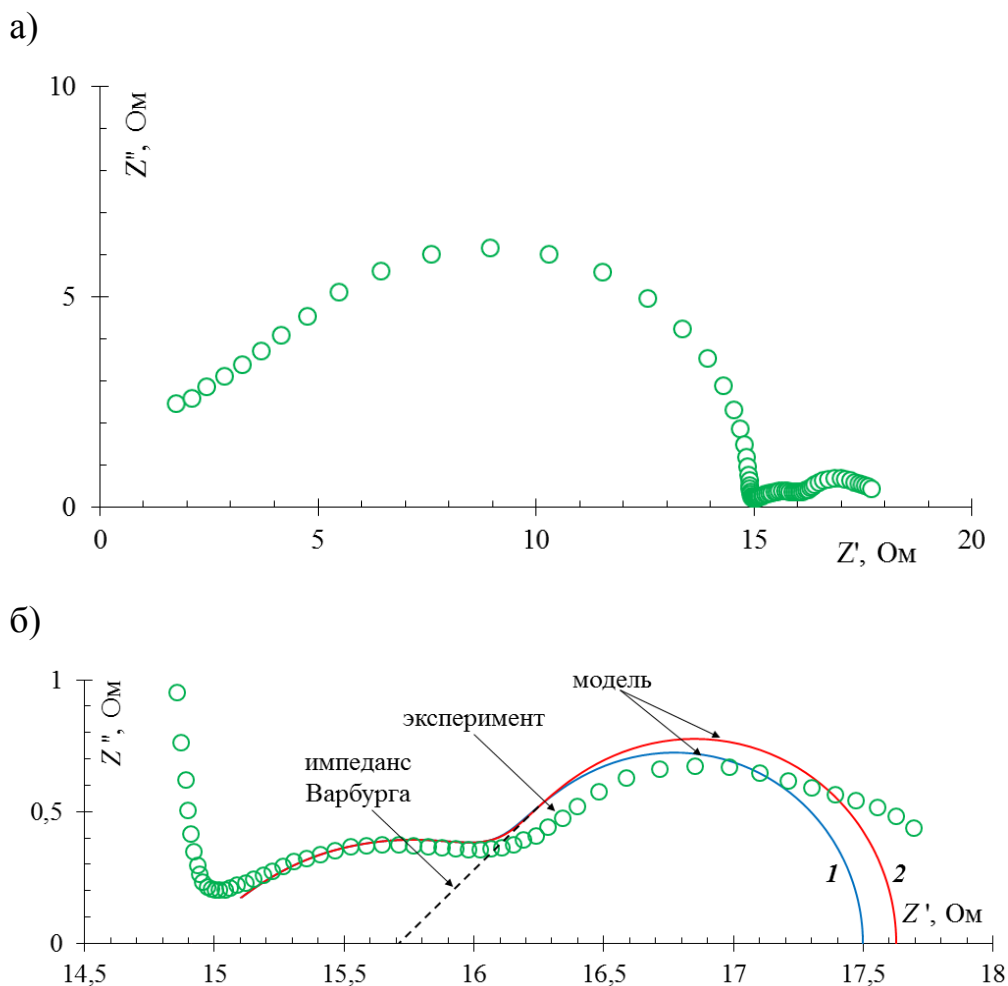


Рисунок 3.9 – Экспериментальный спектр импеданса гетерогенной мембраны М1 (а) и укрупненное изображение низкочастотной части спектра, описанной теоретическими кривыми (б), полученными при значениях толщины диффузионного слоя 169 мкм (1) и 182 мкм (2)

Полученный экспериментальный низкочастотный спектр импеданса может быть описан с помощью модели, разработанной авторами работы [164]. Модель основана на уравнениях Нернста – Планка, законах сохранения массы и заряда и уравнениях локальной электронейтральности. В качестве

граничного условия в системе задается средняя плотность тока, которая является интегралом локальной плотности тока через проводящие области гетерогенной мембраны.

На рисунке 3.9б представлены экспериментальный и теоретические, рассчитанные с использованием модели [164], низкочастотные спектры импеданса гетерогенной мембраны М1. Две теоретические кривые рассчитаны при разной толщине диффузионного слоя (169 мкм и 182 мкм).

Первая теоретическая кривая (рисунок 3.9б), полученная при 169 мкм, хорошо описывает высоту дуги экспериментального спектра импеданса, а вторая, полученная при 182 мкм, – его ширину. Отклонения экспериментального низкочастотного спектра импеданса гетерогенной мембраны М1 от рассчитанных с помощью модели, возможно, обусловлены тем, что мембрана достаточно тонкая (толщина около 20 мкм) и поэтому может колебаться в электродиализной ячейке в процессе измерения импеданса под действием течения раствора электролита через камеры электродиализной ячейки. К тому же, модель [164] основана на допущении о симметричном расположении проводящих/непроводящих областей, которое не соответствует действительности в случае мембраны М1.

Установлено, что влияние гетерогенности мембран на общее сопротивление мембранной системы снижается с ростом толщины диффузионного слоя, δ , и с уменьшением доли проводящей поверхности, ε . Стоит отметить, что размер левой дуги (более высокие частоты) зависит в большей степени от доли проводящей поверхности, чем от толщины диффузионного слоя, в то время как размер правой дуги (более низкие частоты) зависит только от толщины диффузионного слоя.

Для проверки полученных выводов о влиянии электрической неоднородности на поверхности гетерогенной мембраны на форму низкочастотного спектра импеданса проведено измерение импеданса гомогенной мембраны Nafion 117 (рисунок 3.10).

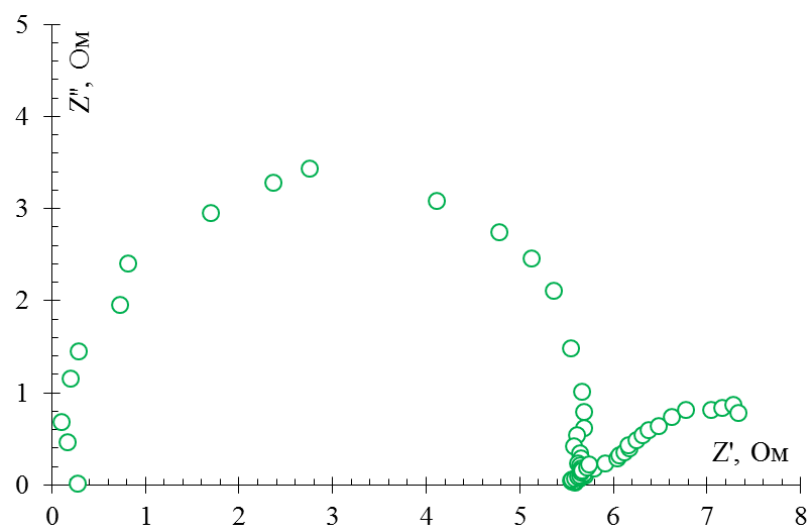


Рисунок 3.10 – Экспериментальный спектр импеданса гомогенной мембраны Nafion 117

Мембрана Nafion 117 считается электрически однородной, т.к. не содержит неоднородностей, размер которых превышает 1 мкм. По химическому составу мембрана Nafion 117 близка к мембране M1, проводящие области которой образованы сульфированным тетрафторуглеродным полимером Nafion.

Установлено, что низкочастотная часть спектра импеданса гомогенной мембраны Nafion 117 соответствуют спектру импеданса Варбурга для конечной толщины диффузионного слоя: более высокочастотная часть импеданса Варбурга образует угол, равный 45 градусам, с осью действительного сопротивления, а низкочастотная – закругляется после точки максимума по оси мнимого сопротивления и должна образовывать угол, равный 90 градусам, с осью действительного сопротивления.

Экспериментальные данные, полученные на мембранах с контролируемой долей и размером проводящих участков типа мембраны M1 (рисунок 3.9), позволяют определить влияние различных параметров электрической гетерогенности на форму спектров импеданса Варбурга, верифицировать ранее разработанную модель и решить обратную задачу по определению доли проводящей поверхности коммерческих образцов гетерогенных мембран.

4 Изучение электрической неоднородности и ее оптимизация

4.1 Визуализация электрической неоднородности

Распределение скачка потенциала у поверхности гетерогенной мембраны М1 (рисунок 4.1) обусловлено тем фактом, что линии тока огибают непроводящие области и проходят через проводящие. В связи с этим, непроводящим областям соответствуют максимумы на карте распределения потенциалов, а проводящим – минимумы. Распределение желтых и голубых кругов по поверхности мембраны, показывающих проводящие области на карте СЭХМ, в точности соответствует распределению устьев пор мембраны М1 на изображении, полученном на оптическом микроскопе (рисунок 4.1а и б). В случае, когда две поры находятся рядом, значение потенциала над их центрами меньше, чем в случае одиночных пор, что видно по градации цвета на карте СЭХМ (рисунок 4.1а).

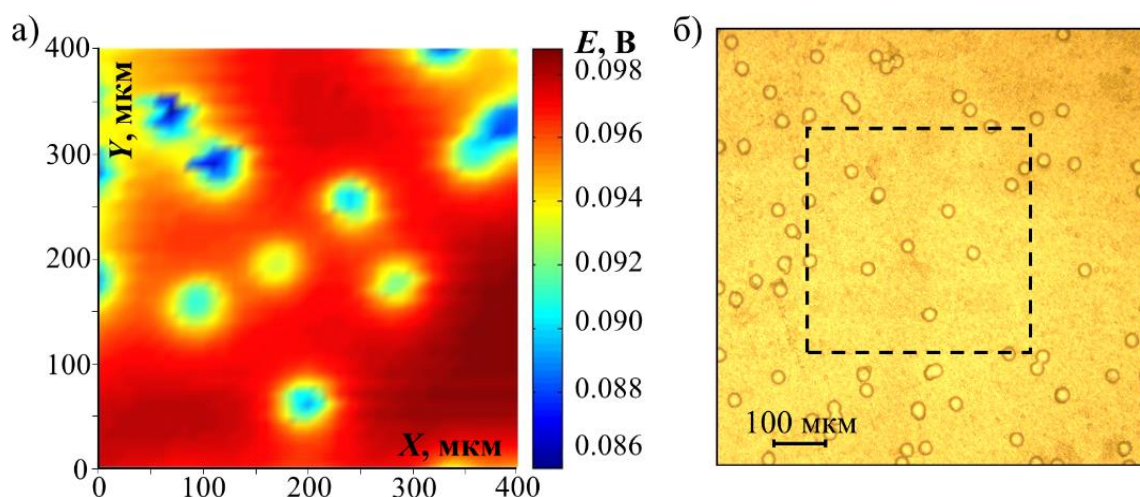


Рисунок 4.1 – Распределение скачка потенциала у поверхности мембраны М1, полученное методом СЭХМ (разрешение 10 мкм, высота сканирования 10 мкм) (а) и оптическое изображение ее поверхности (б). Пунктирным квадратом на оптическом изображении выделена область сканирования

С увеличением высоты сканирования над поверхностью мембраны распределение скачка потенциала сглаживается (рисунок 4.2). Это можно проследить по картам распределения скачка потенциала, полученным путем последовательного измерения в слоях раствора, параллельных поверхности мембраны [168]. На рисунке 4.2 представлены распределения скачка потенциала у проводящей области мембраны диаметром 200 мкм.

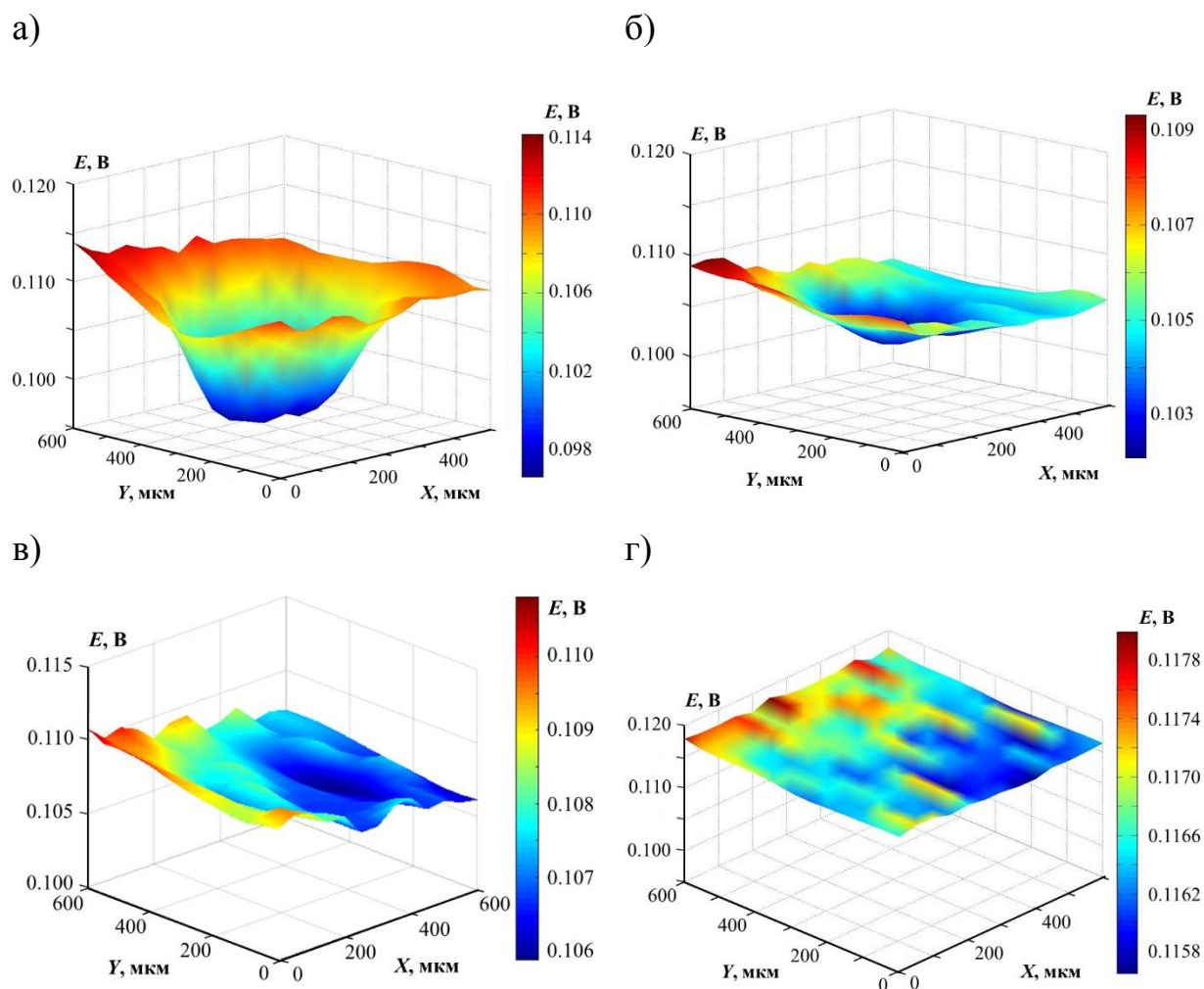


Рисунок 4.2 – Распределения скачка потенциала у поверхности мембраны, содержащей проводящую область диаметром 200 мкм, полученные на расстояниях 30 (а) 130 (б), 230 (в) и 380 мкм (г)

На расстоянии 380 мкм, которое больше, чем толщина диффузионного слоя, $\delta = 360$ мкм, электрическое поле практически не меняется по продольной координате. Плоскость, параллельную мембране, на таком расстоянии от ее поверхности можно считать эквипотенциальной. Этот экспериментальный факт является, между прочим, обоснованием условия эквипотенциальности плоскостей, ограничивающих парную камеру, обычно используемого в теории электродиализа. На расстоянии 230 мкм и более от поверхности мембраны в данных условиях эксперимента оценить положение, форму и размер проводящих областей методом СЭХМ невозможно (рисунок 4.3б).

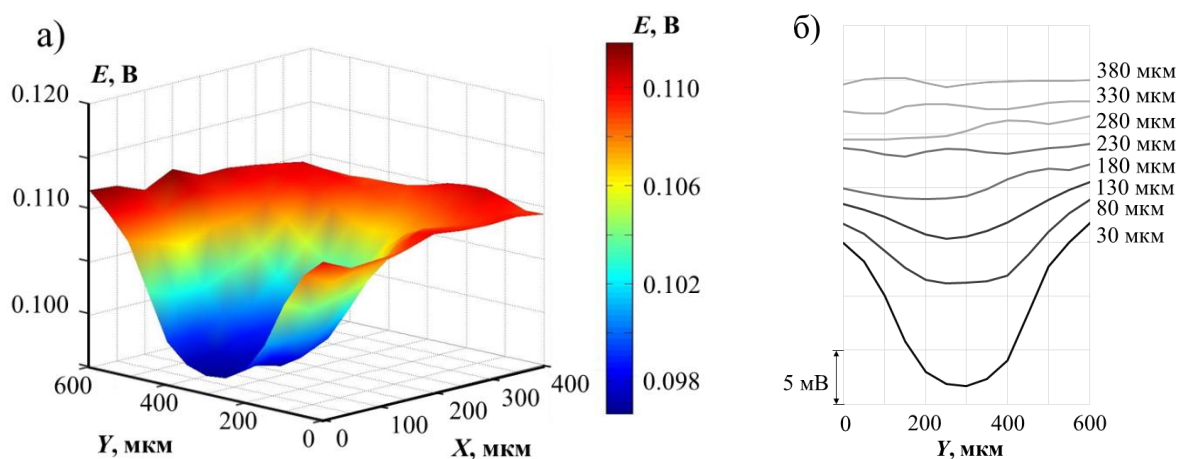


Рисунок 4.3 – Срез, проходящий через минимальную точку на карте распределения скачка потенциала, зарегистрированной на расстоянии 30 мкм от поверхности мембраны, содержащей проводящую область диаметром 200 мкм, (а) и сечения распределения скачка потенциала на расстояниях от 30 до 380 мкм (б)

На рисунке 4.4 показано, что имеется значительная корреляция локализаций проводящих областей, полученных методами СЭХМ и оптической микроскопии. Значения координат, определенные методом СЭХМ (рисунок 4.4а) и по оптическому изображению (рисунок 4.4б), сходятся в пределах погрешности измерений. Для наглядности наименьшее значение

скачка электрического потенциала на карте его распределения (рисунок 4.4а) изображено сверху, а наибольшее – снизу.

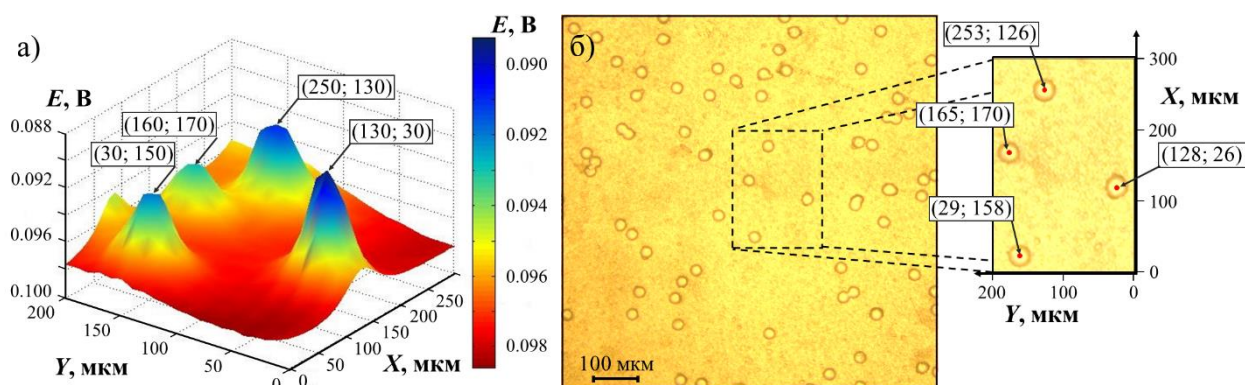


Рисунок 4.4 – Определение центров проводящих областей на карте распределения скачка потенциала (а) и по оптическому изображению (б) поверхности мембраны М1

Как и ожидалось, распределение скачка потенциала у поверхности коммерческой гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 неравномерное (рисунок 4.5).

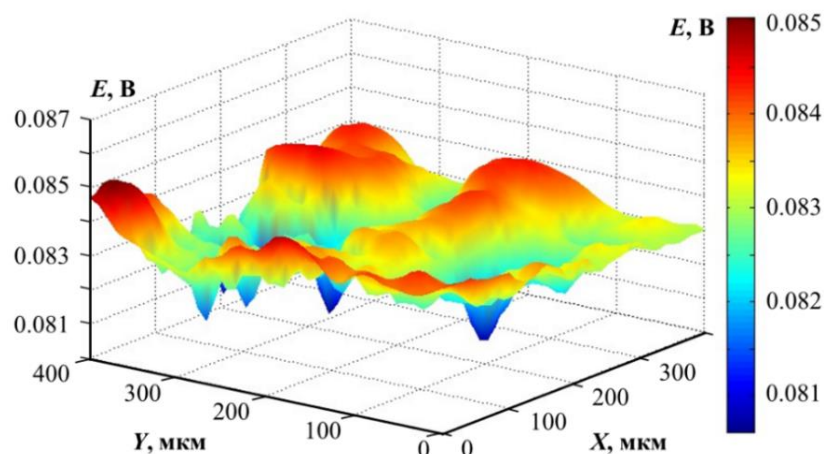


Рисунок 4.5 – Распределение скачка потенциала у поверхности гетерогенной мембраны МК-40

На поверхности мембраны МК-40 проводящие области имеют различную форму и размер, в отличие от мембран М1 и М2, что и приводит к

крайне неравномерному распределению скачка потенциала. Тем не менее, по его пикам центры проводящих областей или их агломератов определяются однозначно. Хорошо видно, что большую часть отсканированного участка поверхности мембраны занимают области с наибольшим значением скачка потенциала, которые отвечают непроводящим областям на поверхности мембраны.

Следует отметить, что абсолютное изменение скачка потенциала у поверхности мембраны М1 больше (10-20 мВ), чем в случае МК-40 (5 мВ). По-видимому, это связано с большей долей проводящей поверхности у МК-40 (20 %) по сравнению с М1 (7.7 %) и с меньшим расстоянием между проводящими областями на поверхности мембраны МК-40: линии тока изгибаются не так сильно, как в случае М1, вследствие чего неоднородность электрического поля выражена слабее.

Кроме того, установлено, что метод СЭХМ позволяет визуализировать и другого рода электрические неоднородности на поверхности ИОМ, например, приобретаемые в процессе электродиализа и связанные либо с деструкцией полимера, либо с образованием слоя загрязняющих веществ на поверхности ИОМ.

В частности, в рамках диссертационного исследования методика была применена для визуализации процесса осадкообразования во время электродиализной обработки растворов (рисунок 4.6 а и б).

Регистрация распределения скачка потенциала у поверхности мембраны *in situ* через определенные промежутки времени дает возможность следить за скоростью роста осадка, образующего непроводящие области на поверхности. На изображении, полученном методом СЭМ (рисунок 4.6а), видно, что осадок CaSO_4 на поверхности мембраны Neosepta AMX-sb образует сеть кластерных структур разной плотности, формы и размеров.

Из результатов сканирования поверхности мембраны Neosepta AMX-sb методом СЭХМ (рисунок 4.6б) следует, что, в области сканирования наблюдаются небольшие скопления осадка CaSO_4 в левом и правом углу

полученной карты распределения потенциалов. Два пика в центре карты отвечают двум кластерам осадка CaSO_4 на поверхности мембраны Neosepta AMX-sb размером 100 – 150 мкм каждый.

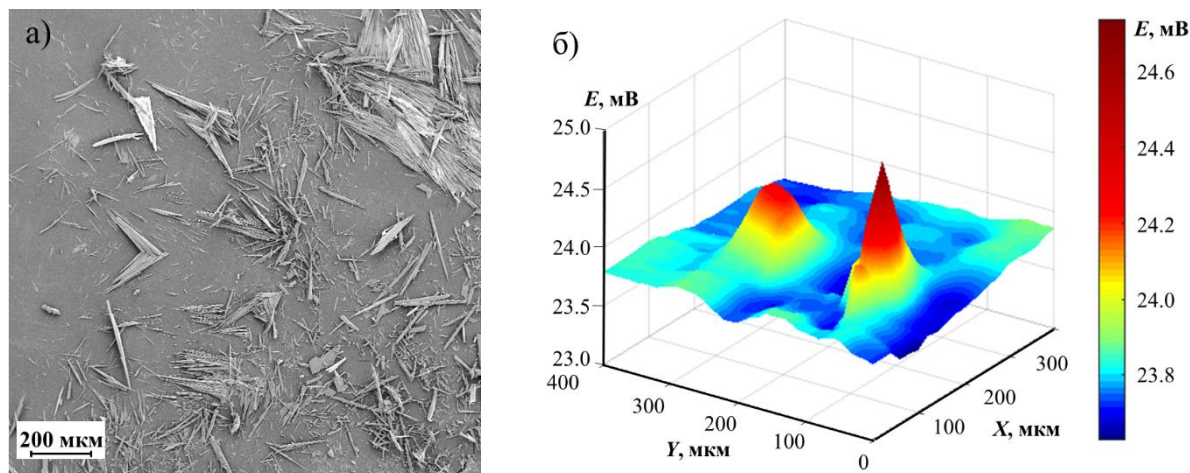


Рисунок 4.6 – Изображение осадка CaSO_4 на поверхности мембраны AMX-sb, обращенной в камеру концентрирования, полученное методом СЭМ, (а) и результат сканирования распределения скачка потенциала над мембраной через 30 мин после задания плотности тока $j=0.5 j_{\text{lim}}$ в системе с 0.05 М раствором Na_2SO_4 в камере обессоливания и 0.025 М раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в камере концентрирования (б)

Из формы пиков можно заключить, что кластер, расположенный слева, обладает менее плотной структурой, чем кластер, расположенный справа. Таким образом, в данном случае метод СЭХМ дает аналогичную информацию, что и СЭМ, но позволяет получать эту информацию непрерывно во времени без извлечения мембраны из ЭД ячейки.

4.2 Влияние электрической неоднородности на скорость сверхпредельного массопереноса

Для анализа влияния параметров электрической неоднородности на сверхпредельный массоперенос были изготовлены и исследованы 6 образцов

мембран с электрически неоднородной поверхностью на основе гомогенной мембраны АМХ-sb. На исходную мембрану наносились непроводящие полосы полиакрилата стирола (глава 2). Выбор параметров проводящих и непроводящих областей (рисунок 2.3б, таблица 2.1) обусловлен следующими теоретическими и практическими предпосылками:

1. Интервал значений доли поверхности, занятой непроводящими областями, должен включать те значения, которые были найдены, как оптимальные в теоретических работах: около 10 % в работе В.И. Заболоцкого и соавт. [167] и 60 % в работе S.M. Davidson и соавт. [61]. Различие между двумя моделями состоит в том, что в модели S.M. Davidson не учитывается вынужденное течение жидкости.
2. Шаг рисунка неоднородной поверхности должен быть сопоставим с толщиной диффузионного слоя δ , которая, согласно оценке, проведенной с помощью уравнения Левека для условий эксперимента, равна 260 мкм.

Последнее условие обусловлено теоретическими представлениями о структуре электроконвективных вихрей. Из литературы известно [132,216], что вклад электроконвекции в перенос ионов соли является максимальным, когда электроконвективные вихри вовлекают в движение весь диффузионный слой. Поскольку форма вихря близка к кругу, а между двумя непроводящими полосами формируется два вихря или больше, можно ожидать, что оптимальным будет шаг, близкий к удвоенной толщине диффузионного слоя.

Экспериментальные вольтамперные характеристики исследованных образцов мембран с разной долей непроводящей поверхности представлены на рисунке 4.7.

Экспериментальная предельная плотность тока для образцов АМХ-sb 10 %-1 и АМХ-sb 10 %-2 (обозначения в таблице 2.1), у которых 10 % поверхности экранировано непроводящим материалом, превышает

предельную плотность тока для гомогенной мембраны, прошедшей подготовку в тех же условиях (рисунок 4.7а).

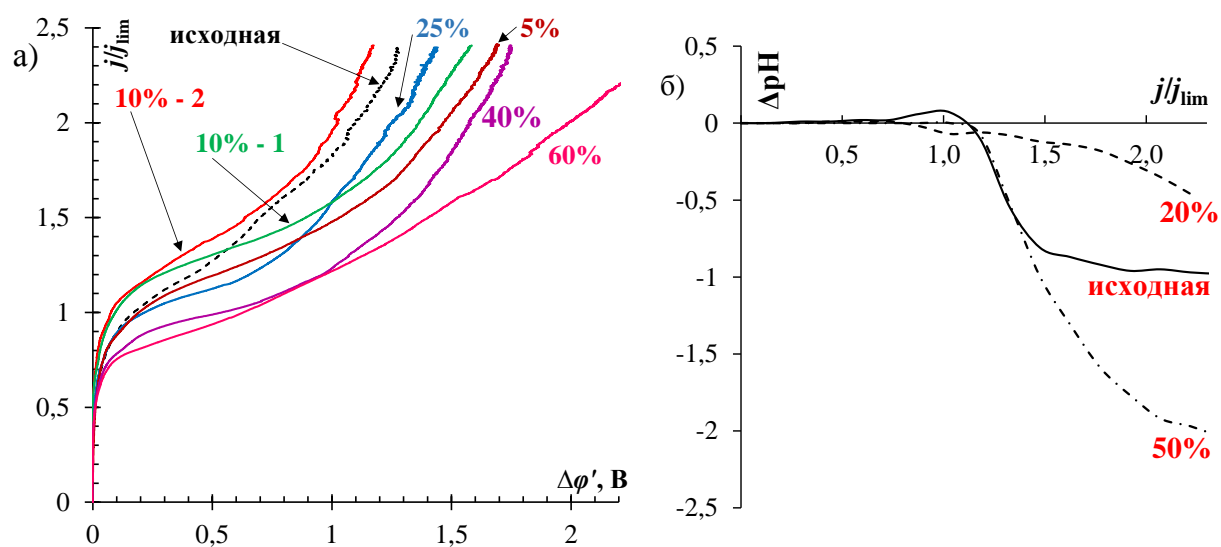


Рисунок 4.7 – Экспериментальные вольтамперные характеристики образцов мембран (а) и разность рН на входе и выходе камеры обессоливания в зависимости от j/j_{lim} (б)

Экранирование 5 % поверхности ИОМ (АМХ-sb 5 %-2) не приводит к существенному изменению электрохимических характеристик. С увеличением доли непроводящей поверхности, θ_{nc} , более 10 % происходит снижение экспериментальной предельной плотности тока. Найденное оптимальное значение доли непроводящей поверхности ближе к теоретическому диапазону этой величины, определенному в работе В.И. Заболоцкого [167] и соавт., чем к оценкам S.M. Davidson и соавт. [61]. Такая же оптимальная доля непроводящей поверхности была экспериментально определена в работе Е. Коржовой и соавторов [155] в случае гомогенных мембран, частично экранированных пятнами непроводящего полимера на их поверхности.

На рисунке 4.8 можно заметить, что имеется максимум, близкий к 10 %, на зависимости предельной плотности тока от доли непроводящей поверхности.

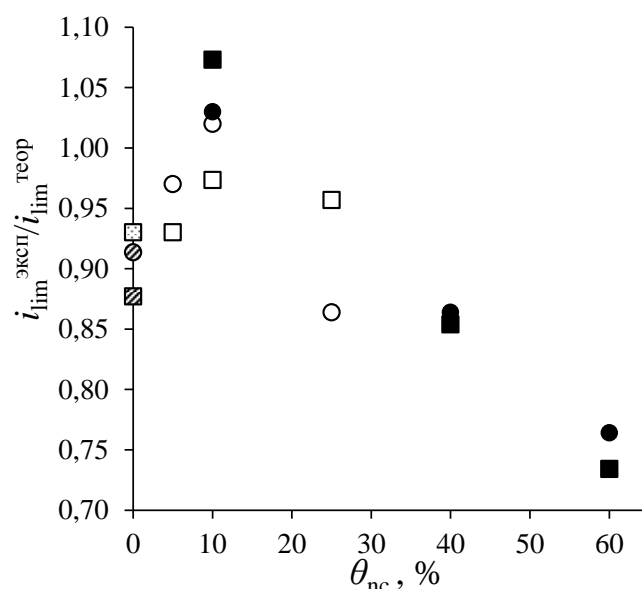


Рисунок 4.8 – Зависимость отношения предельной плотности тока, определенной экспериментально, к теоретической предельной плотности тока от доли непроводящей поверхности. Маркер-квадрат и круг обозначают характеристики непроработанных и проработанных под током мембран, соответственно; пустые и закрашенные маркеры относятся к мембранам, у которых ширина повторяющегося участка поверхности составляет 2000 и 1000 мкм, соответственно; заштрихованные маркеры - к мембране АМХ - sb_{исх}, маркеры, заполненные точками – к коммерческой мембране АМХ-sb, не прошедшей обработку

Стоит отметить, что как в работе S.M. Davidson [61], так и в работе В.И. Заболоцкого [167] прирост сверхпредельной плотности тока при переходе от гомогенной мембраны к оптимизированной гетерогенной может быть больше, чем в 1.8 раз, что существенно превышает полученные экспериментальные результаты. Во-первых, это связано с тем, что в работе [61] изучается система без вынужденного течения раствора, что также может влиять на электрохимические характеристики. Во-вторых, поверхность АМХ-sb является не плоской, как в моделях [61, 167], а волнистой (высота волнистости составляет 20 мкм) с расстоянием между ближайшими вершинами около 500 мкм, что в совокупности с выступающими непроводящими областями (высота около 7 мкм, рисунок 2.3а), образующими

прямой угол на границе с проводящими, может быть причиной появления застойных зон, где скорость конвективного перемешивания мала, а степень концентрационной поляризации достаточно высока.

Известно также, что имеется взаимосвязь между скоростью генерации ионов H^+/OH^- и интенсивностью электроконвекции: чем интенсивнее электроконвекция, тем эффективнее происходит доставка «свежего» раствора к поверхности мембраны и эвакуация обедненного раствора от поверхности в ядро потока [217]. О скорости генерации ионов H^+/OH^- можно судить по разнице рН на входе и выходе камеры обессоливания. Величина ΔpH в этом случае характеризует разницу скоростей генерации ионов H^+/OH^- на анионо- и катионообменной мембранах, образующих камеру обессоливания. При диссоциации воды у поверхности анионообменной мембраны ионы H^+ удаляются в объем камеры обессоливания, а ионы OH^- движутся через эту мембрану в соседнюю камеру концентрирования. При диссоциации воды у поверхности катионообменной мембраны в объем камеры обессоливания поступают ионы OH^- , а ионы H^+ движутся через эту мембрану в соседнюю камеру концентрирования, примыкающую к мембране. Раствор в камере обессоливания подкисляется, когда скорость генерации ионов H^+/OH^- на анионообменной мембране больше, чем на катионообменной. Поскольку в качестве катионообменной мембраны, формирующей вместе с исследуемой анионообменной мембраной камеру обессоливания, используется одна и та же мембрана (гетерогенная мембрана МК-40), можно утверждать, что чем меньше измеряемое значение ΔpH , тем интенсивнее идет генерация ионов H^+/OH^- на анионообменной мембране.

Более эффективный массообмен приводит к более высокой концентрации ионов соли у поверхности мембраны. В таких условиях, во-первых, H^+/OH^- ионам, генерированным у поверхности, труднее конкурировать с ионами соли, что обуславливает более низкое число переноса ионов – продуктов диссоциации воды при одной и той же скорости генерации. Во-вторых, сама скорость генерации ионов H^+/OH^- снижается, поскольку она

определяется скачком потенциала на межфазной границе, а этот скачок потенциала в условиях более интенсивного массообмена снижается.

Эта закономерность выполняется и в полученных данных (рисунок 4.7б): при равном отношении j/j_{lim} величина Δp_H в случае доли непроводящей поверхности, равной 20 % ($\theta_{nc} = 20$ %), существенно меньше, чем в случае исходной гомогенной мембраны и модифицированной при $\theta_{nc} = 50$ %. Это означает, что скорость генерации ионов H^+/OH^- на модифицированной анионообменной мембране с $\theta_{nc} = 20$ % меньше, чем на исходной, во всем диапазоне значений j/j_{lim} . Максимальная скорость генерации ионов H^+/OH^- наблюдается в случае модифицированной мембраны при $\theta_{nc} = 50$ %. Таким образом, можно утверждать, что во всех рассмотренных случаях (в диапазоне значений θ_{nc} от 5 до 50 %), при заданном скачке потенциала бóльшая плотность тока через модифицированную мембрану по сравнению с исходной означает также и бóльшую величину скорости массопереноса.

Предельная плотность тока для мембраны AMX-sb 10 %-2 при любом скачке потенциала является наибольшей при сравнении с любой из изученных мембран, в том числе AMX-sb и AMX-sb 10 %-1 [218]. Ширина как проводящей, так и непроводящей полос на поверхности AMX-sb 10 %-2 в два раза больше, чем на поверхности AMX-sb 10 %-1. Видимо, это и является причиной различия в их поведении в отношении развития электроконвекции. Возможно, что для формирования крупных вихрей требуется достаточно протяженная непроводящая область – иначе два соседних вихря мешают росту друг друга. С другой стороны, крупные вихри, как показывают расчеты V.S. Pham и соавторов [200], могут образовываться и на гомогенной поверхности. Поэтому возможно, что в случае, когда шаг рисунка на поверхности равен 2000 мкм, происходит образование вихрей не только на границах проводящих и непроводящих областей, но и внутри протяженной (1800 мкм) проводящей области.

Следует отметить, что поверхность ИОМ с большой долей электрической неоднородности способствует снижению скорости сверхпредельного массопереноса (например, при $\Delta\phi' > 0.7$ В) и увеличению энергозатрат (рисунок 4.7а). На рисунке 4.8 видно, что экспериментальная предельная плотность тока выше теоретической только для образцов АМХ-sb, АМХ-sb 10 %-1 и АМХ-sb 10 %-2, что обусловлено приростом в скорости массопереноса. Видимо, высокая предельная плотность тока в случае гомогенной мембраны объясняется способностью вихрей саморегулироваться по размеру у такой поверхности. В случае гетерогенной поверхности, вихри зарождаются на границах проводящих и непроводящих областей. Лишь когда они становятся достаточно большими и имеют высокое гидродинамическое сопротивление, вынужденное течение раствора сносит их вдоль поверхности ИОМ.

Это подтверждается данными, представленными на рисунке 4.9: длина плато предельного тока растет с увеличением доли непроводящей поверхности. На участке плато рост массопереноса происходит благодаря росту размеров стационарных вихрей по механизму электроосмоса 2-го рода [192]. За плато следует более крутой наклон ВАХ и появление осцилляций, что свидетельствует о переходе электроконвекции в неустойчивый режим [138, 219, 220]: вихри отрываются от границ проводящих и непроводящих областей и движутся вместе с вынужденным потоком жидкости, если он имеется.

Из представленных данных (рисунок 4.9) можно заключить, что длина плато (то есть области устойчивой электроконвекции) возрастает с увеличением размеров непроводящих областей и числа границ «проводящий/непроводящий участок». Уменьшение длины плато происходит только при значениях доли непроводящей поверхности больше 50 %, когда число границ проводящий/непроводящий участок увеличивается настолько, что размер проводящего участка на поверхности становится слишком мал.

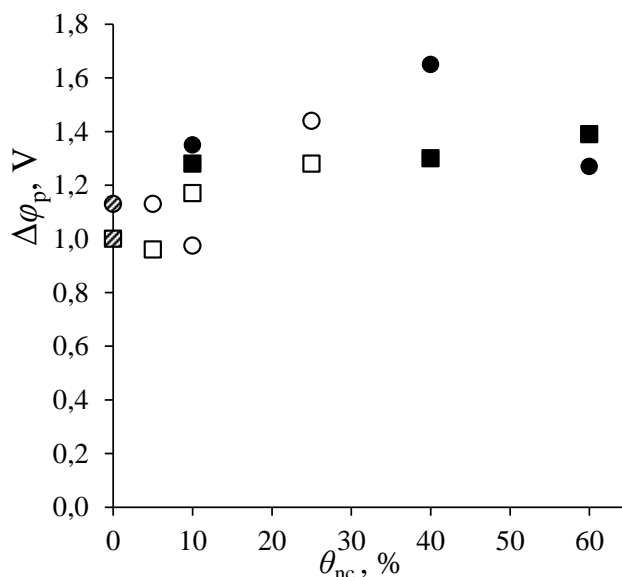


Рисунок 4.9 – Длина плато вольтамперных характеристик при разных долях непроводящей поверхности. Обозначения маркеров такие же, как на рисунке 4.8

Таким образом, показано, что формирование на поверхности гомогенной мембраны электрической неоднородности путем нанесения непроводящих параллельных друг другу полос приводит к росту предельной плотности тока и скорости массопереноса. Оптимальное значение доли непроводящей поверхности близко к 10 %, что гораздо ближе к теоретическому предсказанию В.И. Заболоцкого и соавт. [167], нежели к теоретическому результату S.M. Davidson и соавт. [61].

5 Изучение геометрической неоднородности

5.1 Визуализация геометрической неоднородности

Материал коммерческих гомогенных ионообменных мембран Neosepta обычно считается электрически однородным. Однако поверхность этих мембран волнистая, что было установлено в ходе выполнения диссертационного исследования. Результаты визуализации геометрической неоднородности мембран Neosepta показаны на рисунках 2.4 и 5.1.

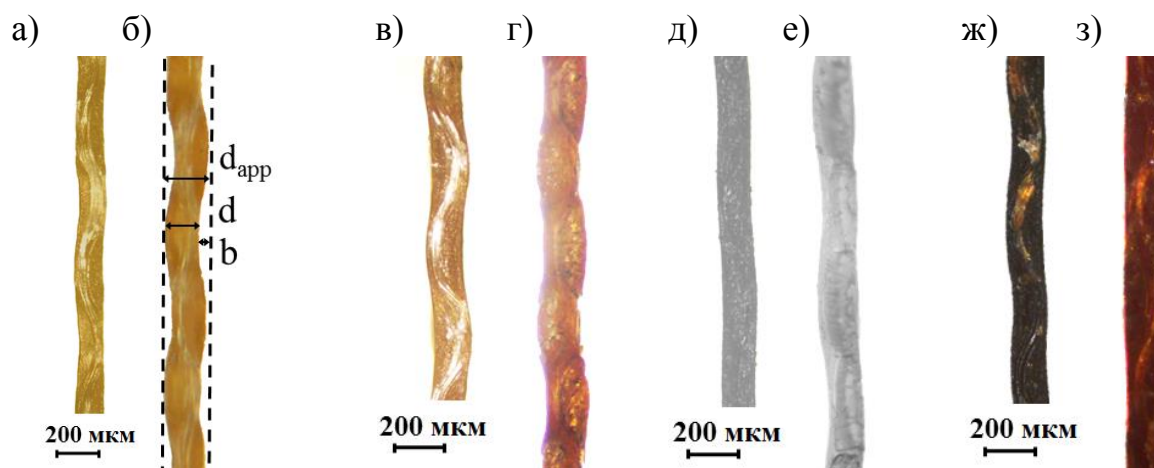


Рисунок 5.1 – Оптические изображения срезов исследованных гомогенных ионообменных мембран в сухом (а, в, д, ж) и набухшем состоянии (б, г, е, з):

Neosepta CMX (а, б), CMX-sb (в, г), AMX (д, е) и AMX-sb (ж, з)

Для характеристики геометрической неоднородности поверхности ионообменных мембран необходимо использовать как минимум четыре параметра: высота волнистости, b , мкм, которая равна расстоянию от вершины «холма» до основания «долины» на поверхности мембраны; толщина мембраны, d , мкм; кажущаяся толщина мембраны, d_{app} , мкм, которая является суммой толщины мембраны и высоты волнистости; и шаг волнистости, мкм.

Высоту волнистости определяли двумя способами: путем нахождения разницы в фокусном расстоянии последовательной фокусировкой на

вершинах холмов и основаниях долин методом оптической микроскопии (ОМ) и путем обработки оптических и СЭМ-изображений (рисунок 2.4) срезов сухой (рисунок 5.1а, в, д, ж) и набухшей (рисунок 5.1б, г, е, з) мембран. Результаты определения параметров геометрической неоднородности приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Параметры геометрической неоднородности мембран Neosepta, определенные методами оптической и сканирующей электронной микроскопии и с использованием микрометра

Параметры	СМХ	СМХ-sb	АМХ	АМХ-sb
d , мкм (сухая) (ОМ + СЭМ)	120 ± 10	130 ± 10	120 ± 10	120 ± 10
d , мкм (набухшая) (ОМ)	150 ± 10	160 ± 10	130 ± 10	140 ± 10
b , мкм (сухая) (ОМ + СЭМ)	25 ± 5	30 ± 5	10 ± 5	15 ± 5
b , мкм (набухшая) (ОМ)	55 ± 10	35 ± 5	30 ± 5	20 ± 5
$d+b$, мкм (сухая) (ОМ + СЭМ)	140 ± 10	160 ± 10	130 ± 10	140 ± 10
$d+b$, мкм (набухшая) (ОМ)	210 ± 10	200 ± 10	160 ± 10	160 ± 10
d_{app} , мкм (сухая) (микрометр)	155 ± 3	155 ± 3	135 ± 3	145 ± 3
d_{app} , мкм (набухшая) (микрометр)	175 ± 3	175 ± 3	140 ± 3	150 ± 3

Статистический анализ проводили с использованием t -критерия Стьюдента для оценки статистической значимости результатов, полученных в трех параллельных экспериментах. Значения $P < 0.05$ считались статистически значимыми. Все экспериментальные данные и доверительные интервалы, представленные в таблице 5.1, имеют целочисленные значения, т.к. более точное определение параметров геометрической неоднородности с использованием сканирующей электронной и оптической микроскопии

осложняется структурой ИОМ. При подготовке среза мембраны сила натяжения армирующей ткани, которая компенсирует давление набухшего ионообменника, исчезает, что может привести к некоторой ошибке при определении параметров ИОМ. Однако эта ошибка, рассчитанная с помощью t -критерия, во всех случаях не превышает значение принятого доверительного интервала. Исследование мембран в набухом состоянии осложняется быстрым (в течение 1 мин) изменением параметров геометрической неоднородности при их высыхании.

В случае обработки результатов СЭМ величина погрешности определяется не только параметрами мембраны, но и разрешающей способностью, с которой проводилось измерение. Погрешность, рассчитанная с помощью t -критерия, в этом случае не превышает значения принятого доверительного интервала.

В сухом состоянии высота волнистости наибольшая в случае мембраны CMX-sb, $b = 30 \pm 5$ мкм. При набухании в 0.02 М растворе NaCl толщина мембраны, d , увеличивается, а значение b изменяется незначительно и остается постоянным в пределах доверительного интервала. Мембрана AMX-sb демонстрирует аналогичное поведение, значение $b = 20 \pm 5$ мкм, полученное в данном исследовании, хорошо согласуется с результатами E. Güler et al. [27] и К.А. Небавской и соавт. [28]. Однако в случае CMX и AMX параметр b увеличивается более чем в два раза при набухании. В набухом состоянии высота волнистости мембраны CMX наибольшая, $b = 55 \pm 10$ мкм (таблица 5.1).

Исследование влияния геометрической неоднородности поверхности мембран на распределение электрического потенциала в канале электродиализатора вблизи поверхности мембраны представляет особый интерес, т.к. предполагается, что геометрическая неоднородность мембран также, как и электрическая, способствует появлению неоднородностей в распределении электрического потенциала. Поскольку все измерения проводятся непосредственно в электродиализной ячейке, высота волнистости,

которая непосредственно влияет на распределение потенциала, должна определяться наиболее точно из результатов сканирования распределения электрического потенциала.

Для изучения влияния геометрической неоднородности поверхности мембран на распределение электрического потенциала вблизи их поверхности выбрана мембрана СМХ, т.к. она имеет наибольшее значение высоты волнистости в набухшем состоянии.

Распределение электрического потенциала вблизи набухшей поверхности мембраны СМХ, полученное непосредственно в процессе электродиализа методом СЭХМ, показано на рисунке 5.2.

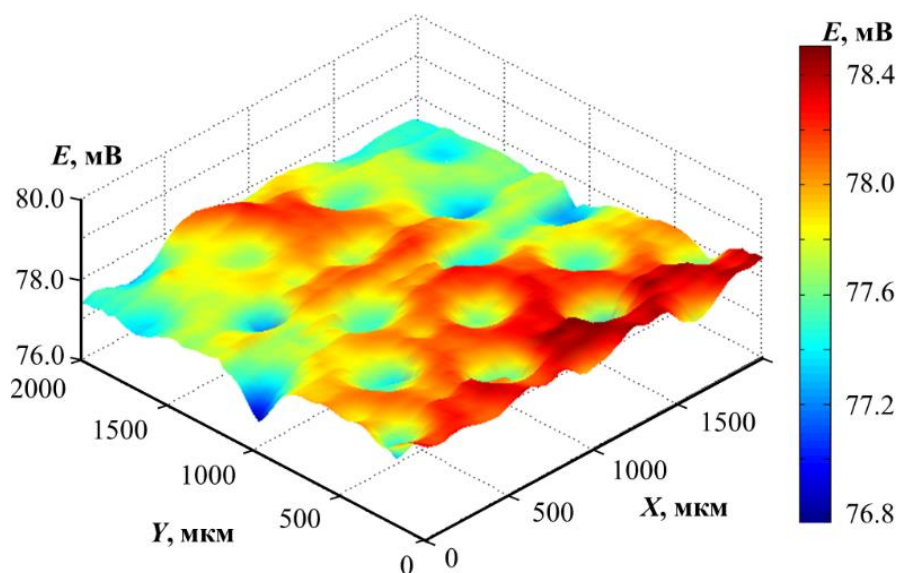


Рисунок 5.2 – Распределение скачка потенциала у поверхности гомогенной мембраны СМХ

При сканировании нормальное расстояние от подвижного микрокапилляра до волнистой проводящей поверхности изменяется. В результате также изменяется значение скачка потенциала между фиксированным и подвижным измерительными капиллярами. Поскольку электропроводность 0.02 М раствора NaCl ниже, чем электропроводность мембраны СМХ [221, 222], скачок потенциала меньше над холмами и выше

над долинами. Кроме того, распределения скачка потенциала вдоль поверхности мембраны измеряется при постоянной плотности тока (равной 5.0 А/м^2 , а предельная плотность тока равна 12.8 А/м^2) в условиях концентрационной поляризации, которая сильнее вблизи долины. Таким образом, на картах распределения потенциала холмы и долины соответствуют минимумам и максимумам соответственно.

В случае сухой мембраны СМХ шаг волнистости поверхности, определяемый с помощью оптической микроскопии, составляет около 575 мкм в одном направлении (X) и 650 мкм в другом (Y); расстояние между вершинами двух ближайших холмов составляет 430 мкм (рисунок 5.3а). В случае набухшей мембраны эти параметры, определяемые оптическим микроскопом, составляют 620 , 700 и 460 мкм , соответственно (рисунок 5.3б). Метод СЭХМ в пределах погрешности измерений дает тот же результат для мембраны, закрепленной в проточной ЭД ячейке (рисунок 5.3в).

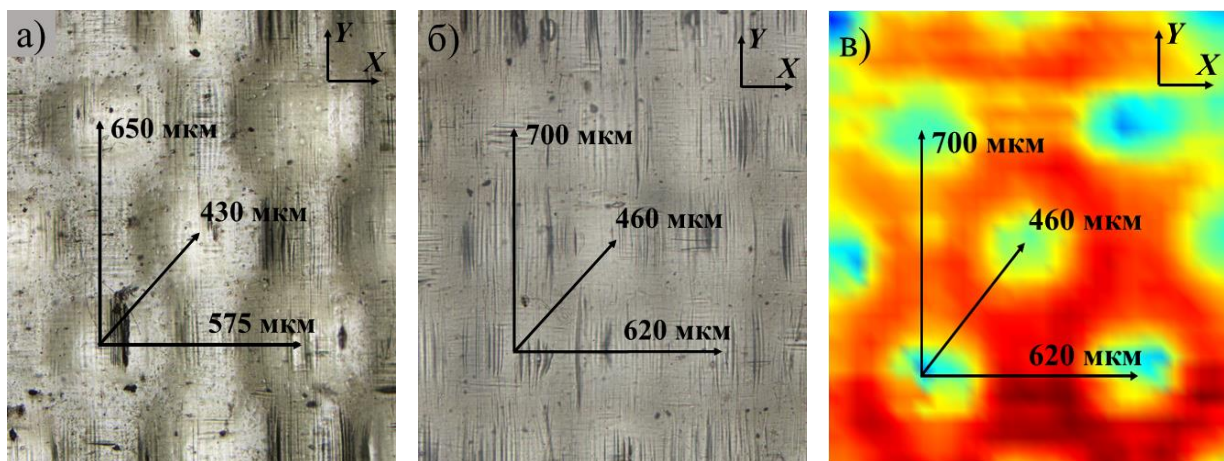


Рисунок 5.3 – Расстояние между вершинами соседних холмов на поверхности мембраны СМХ, определенное из оптических изображений ее поверхности в сухом (а) и набухшем (б) состоянии и распределения скачка потенциала методом СЭХМ (в)

Существует значительная корреляция между расположением холмов и долин в сухом и влажном состоянии, обнаруженная с помощью методов СЭХМ и оптической микроскопии: отношение расстояния между соседними

холмами вдоль оси X к аналогичному расстоянию вдоль оси Y остается постоянным при переходе из сухого в набухшее состояние (таблица 5.2). При этом расстояние между холмами увеличивается от 575 до 620 мкм и от 650 до 700 мкм по осям X и Y , соответственно.

Таблица 5.2 – Расстояние между соседними холмами на поверхности мембраны СМХ согласно рисунку 5.3

Шаг волнистости	Сухая мембрана, ОМ	Набухшая мембрана, ОМ	Набухшая мембрана, СЭХМ
по оси X , мкм	575 ± 10	620 ± 10	620 ± 10
по оси Y , мкм	650 ± 10	700 ± 10	700 ± 10
X/Y	0.89	0.89	0.89

Для обработки экспериментальных данных, полученных методом СЭХМ, и нахождения параметров геометрической неоднородности, в частности значения высоты волнистости, была использована математическая модель, описанная в работе [223]. Модель основана на уравнениях Нернста – Планка, законах сохранения массы и заряда и уравнении локальной электронейтральности.

В модели [223] учитывается равномерное распределение холмов на поверхности мембраны, окруженных областями долин (рисунок 5.4а). Тогда элементарный участок на поверхности мембраны можно рассматривать в виде проводящего изогнутого диска толщиной d и радиусом R (рис. 5.4б). Радиус R соответствует половине расстояния между вершинами двух ближайших холмов. Высота холма соответствует высоте волнистости, b .

Таким образом, трехмерная элементарная ячейка моделируется в виде цилиндра радиуса R , включающего часть мембраны с холмом в центре, окруженном долиной, и два диффузионных пограничных слоя (рисунок 5.4б).

Некоторые параметры для моделирования электромембранной системы с геометрически неоднородной мембраной взяты из эксперимента, в том числе

радиус повторяющегося элемента, определенный как расстояние между вершинами двух ближайших холмов, R , мкм (рисунок 5.5а), и высота волнистости, найденные по результатам СЭМ и оптической микроскопии.

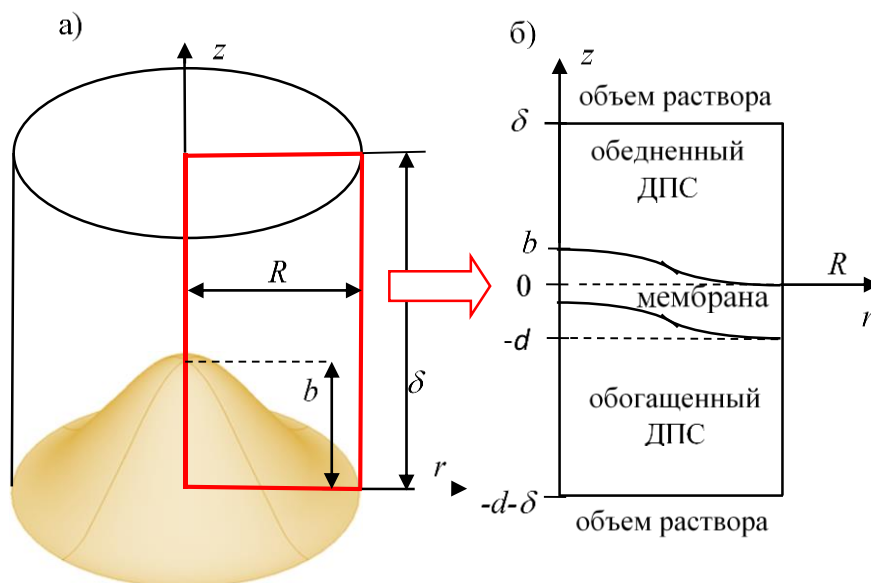


Рисунок 5.4 – Переход от трехмерной геометрии системы (а) к двумерной модели (б). Адаптировано из [223]

Обработка экспериментальных данных СЭХМ с использованием математического моделирования (рисунок 5.5а) позволила найти значение высоты волнистости, b , поверхности мембраны (расстояние между высотами, отвечающими самой высокой и самой низкой точкам) (рисунок 5.5б). Показано хорошее согласие между экспериментальным и теоретическим распределениями потенциала в случае набухшей мембраны СМХ, когда b в расчетах составляет 45 мкм (рисунок 5.5б). Значение b , определенное с помощью оптической микроскопии, составляет 55 ± 10 мкм (таблица 5.1). Таким образом, СЭХМ и оптическая микроскопия дают довольно близкие по значениям результаты, и оба метода могут быть использованы для характеристики волнистости поверхности мембраны, однако, СЭХМ позволяет получать информацию о параметрах геометрической неоднородности непосредственно во время электродиализа.

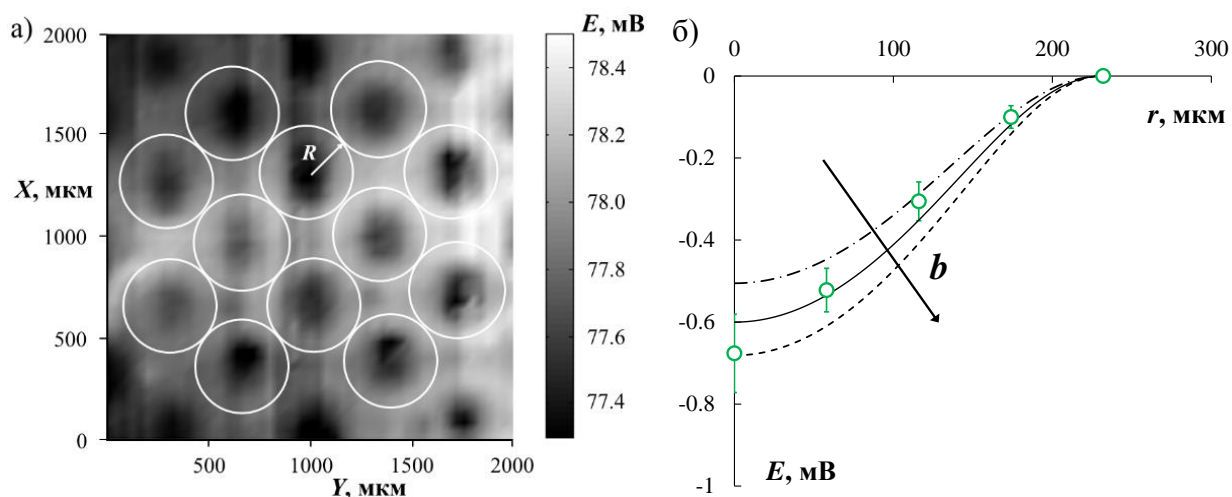


Рисунок 5.5 – Представление элементарного участка геометрически неоднородной поверхности в виде кругов радиусом $R = 230$ мкм (а) и сравнение экспериментального (точки с доверительным интервалом) и расчетного (кривые) распределения скачка потенциала вблизи поверхности мембраны (б). Теоретические кривые рассчитаны при высоте волнистости 35, 45 и 55 мкм

Как упоминалось выше, геометрическая неоднородность поверхности мембраны в принципе может обеспечивать существенное увеличение скорости массопереноса из-за увеличения активной площади мембраны. Однако в случае мембран Neosepta этот эффект не превышает 5 %. Тем не менее, электроконвективное перемешивание на поверхности становится более эффективным, когда увеличивается тангенциальная составляющая электрической силы, приложенной к области пространственного заряда в обедненном растворе [28, 158, 187]. В промышленных электродиализаторах толщина диффузионного слоя составляет 50-100 мкм, что сопоставимо со значением высоты волнистости набухшей мембраны CMX. Таким образом, кривизна поверхности может оказать существенное влияние на вынужденный и индуцированный током конвективный перенос в каналах электродиализатора.

Волнистая поверхность исследуемых мембран в основном определяется волнообразной формой нитей армирующей ткани (рисунок 5.1). После контакта с раствором сульфированный (или аминированный) полимер набухает, но ткань сдерживает боковое расширение мембраны. В результате при набухании продольное удлинение немного меньше поперечного (таблица 5.2). В случае мембраны СМХ результаты, полученные с использованием микрометра и оптической микроскопии, показывают, что мембрана утолщается на 20-30 % во время набухания, но удлиняется только на 7-8 % (таблицы 5.1 и 5.2).

Как видно на рисунке 5.1, волокна ткани периодически приближаются к поверхности мембраны. Полимерный материал между волокном и поверхностью набухает, когда мембрана помещается в водный раствор. Чем больше толщина этого материала, тем больше его объем при набухании. Мы предполагаем, что это явление приводит к искривлению поверхности: холмы соответствуют участкам, где волокно расположено на большем расстоянии от поверхности, долины – участкам, где это расстояние меньше (рисунок 5.1). Таким образом, период волнистости поверхности мембраны равен периоду волнистости армирующей ткани.

Изменения толщины мембраны, d , и высоты волнистости, b , во времени были зарегистрированы с помощью микрометра и по оптическим фотографиям во время сушки мембраны СМХ на воздухе (рисунок 5.6). Было обнаружено, что значения d , определенные обоими методами, изменяются значительно в течение первых 30-35 минут.

В набухом состоянии мембрана СМХ довольно эластична. Даже минимальное давление, такое как давление, приложенное во время измерения микрометром, может временно выровнять мембрану и сделать ее поверхность гладкой. Тем не менее кажущаяся толщина мембраны, полученная при использовании микрометра, d_{app} , слегка завышена по сравнению с данными оптической микроскопии (таблица 5.1). Это означает, что истинная толщина волнистой мембраны не может быть измерена микрометром достаточно точно.

Значение, полученное при использовании микрометра, включает истинную толщину мембраны и высоту волнистости: $d_{\text{app}} = d + b$. Даже когда холмы на поверхности мембраны деформированы под давлением измерительных поверхностей микрометра, между самой высокой и самой низкой точками существует остаточная разница, b' .

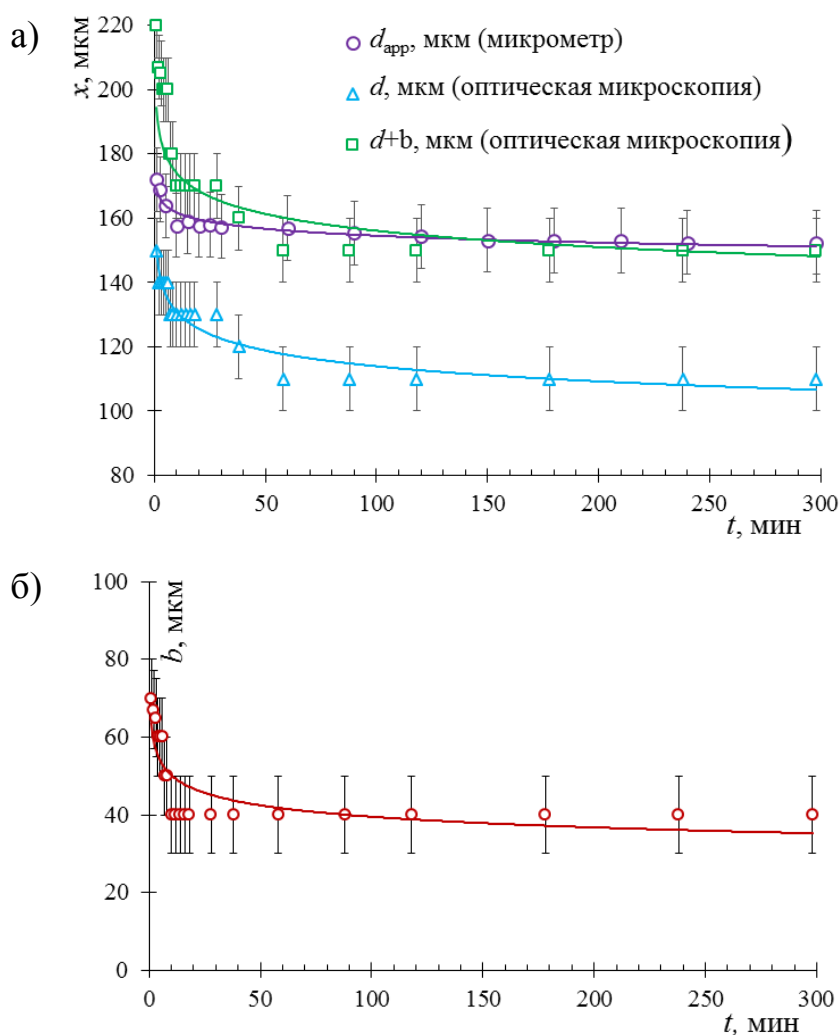


Рисунок 5.6 – Изменение толщины (а) и высоты волнистости (б) мембраны СМХ в зависимости от времени сушки на воздухе, определенные микрометром и методом оптической микроскопии

Длина мембраны СМХ уменьшается во время сушки. Поскольку длина нитей армирующей ткани не изменяется, амплитуда волн армирующей ткани увеличивается с уменьшением длины мембраны. Через 35 минут эластичность мембраны уменьшается, и внешняя сила, оказываемая микрометром,

становится недостаточной для выравнивания холмов. Истинная толщина мембраны уменьшается во время сушки, но параметр b' увеличивается, следовательно, $d_{\text{app}} = d + b'$ незначительно уменьшается (рисунок 5.6а). Общая высота волнистости, b , измеренная с помощью оптического микроскопа, значительно уменьшается (рисунок 5.6б).

Толщина сухих мембран, измеренная с помощью оптической микроскопии или сканирующей электронной микроскопии, заметно ниже (примерно на 20 %), чем толщина d_{app} , измеренная микрометром (таблица 5.1). Этот факт может существенно повлиять на значения параметров, напрямую зависящих от d , например расширение мембраны при набухании. Такая ошибка также повлияет на экспериментальные значения ионообменной емкости, плотности, проводимости и других специфических свойств (относящихся к объему или единице массы) ионообменных мембран.

Понимание причин волнистости поверхности полезно для дальнейшего улучшения мембран путем оптимизации параметров геометрической неоднородности их поверхности. Специальная армирующая ткань с контролируемой амплитудой и периодом может быть использована для получения целевых параметров волнистости поверхности. Ионообменный материал также должен иметь определенную степень набухания, поскольку морфология мембраны изменяется при набухании.

5.2 Влияние геометрической неоднородности на электрохимические характеристики

Из литературных данных известно, что даже небольшая волнистость поверхности может приводить к усилению электроконвекции, возникающей как электроосмотическое скольжение [140, 200]. Влияние геометрической неоднородности ионообменных мембран на развитие электрокинетических эффектов на микроуровне было теоретически и экспериментально показано в ряде работ [61, 155, 167, 224]. В данном исследовании на основе накопленных

знаний о влиянии геометрической неоднородности на электрохимические характеристики ИОМ были изготовлены образцы с заданными параметрами этой неоднородности с целью их оптимизации и анализа их влияния.

Образцы изготовлены на основе мембраны МК-40 и отличаются высотой волнистости: 120 и 50 мкм у мембран МК-40-1 и МК-40-2, соответственно (рисунок 2.5). Расстояние между вершинами соседних холмов в обоих случаях составляет 600 мкм.

Результаты изучения полученных образцов мембран методом вольтамперометрии (рисунок 5.7а) позволяют заключить, что длина плато предельного тока в случае мембран с волнистой поверхностью сокращается по сравнению с исходной мембраной. Предельный ток в случае образца мембраны МК-40-1, имеющего большую высоту волнистости, растет на 20 %. Полученный результат говорит о том, что параметры геометрической неоднородности этой мембраны ближе к оптимальным по сравнению с параметрами мембраны МК-40-2. Это позволяет эффективно интенсифицировать электроконвективное перемешивание раствора у поверхности МК-40-1. Сокращение длины плато указывает на снижение порогового скачка потенциала, при котором развивается неравновесная интенсивная электроконвекция (по механизму электроосмоса второго рода). Разность рН на входе и выходе камеры обессоливания (рисунок 5.7б) показывает, что, если канал обессоливания образован анионообменной мембраной МА-41 и катионообменными мембранами с волнистой поверхностью, раствор подкисляется сильнее, чем в случае, когда канал образован МА-41 и исходной мембраной МК-40. Это значит, что диссоциация воды у поверхности катионообменных мембран с волнистой поверхностью идет менее интенсивно по сравнению с исходной. Причиной является более интенсивное электроконвективное перемешивание раствора, которое отодвигает начало диссоциации воды в область более высоких скачков потенциала.

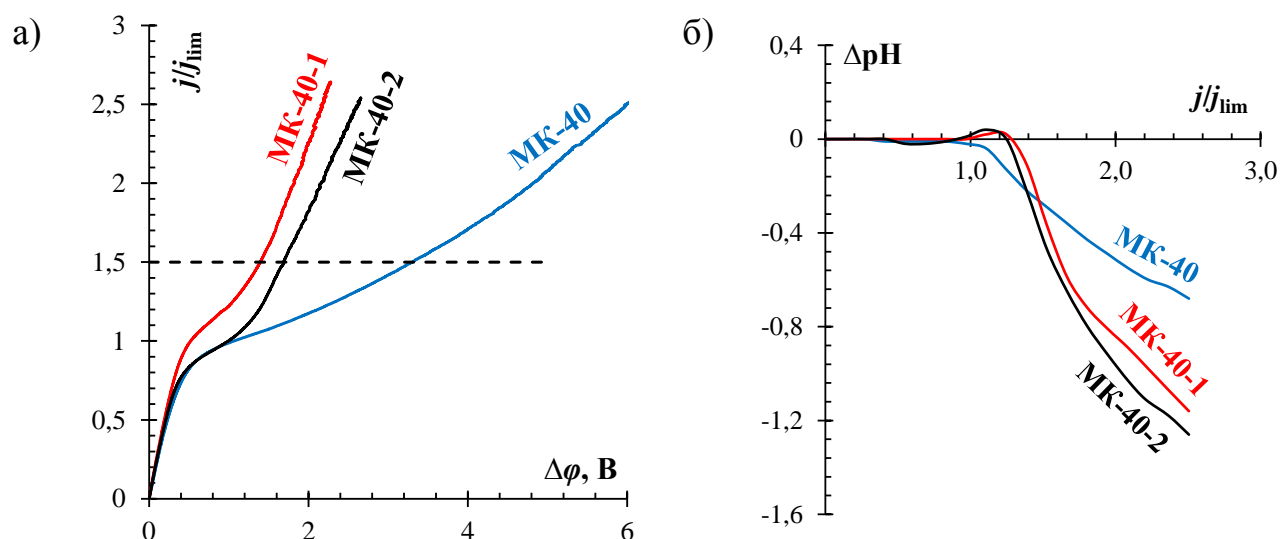


Рисунок 5.7 – Вольтамперные характеристики исходной мембраны МК-40 и образцов мембран с волнистой поверхностью (а) и разность рН на входе и выходе камеры обессоливания (б)

Стоит отметить, что энергозатраты на ЭД обессоливание, которые при заданном токе определяются скачком потенциала, возникающим на мембране, снижаются при формировании волнистости на поверхности ИОМ. На рисунке 5.7а видно (горизонтальная пунктирная линия), что при $j = 1.5j_{lim}$ скачок потенциала на мембранах с волнистой поверхностью меньше примерно в 2 раза.

О более интенсивном развитии электроконвекции также можно судить по результатам, полученным методом хронопотенциометрии (рисунок 5.8). Из хронопотенциограмм, полученных при $j = 1.4 j_{lim}$ (рисунок 5.8а), следует, что формирование геометрической неоднородности приводит к снижению скачка потенциала в случае геометрически неоднородных мембран при заданной плотности тока. К тому же можно заметить, что скорость роста скачка потенциала в случае мембраны МК-40-1 заметно ниже, чем на других образцах, что также свидетельствует об интенсификации перемешивания раствора электролита у поверхности образца.

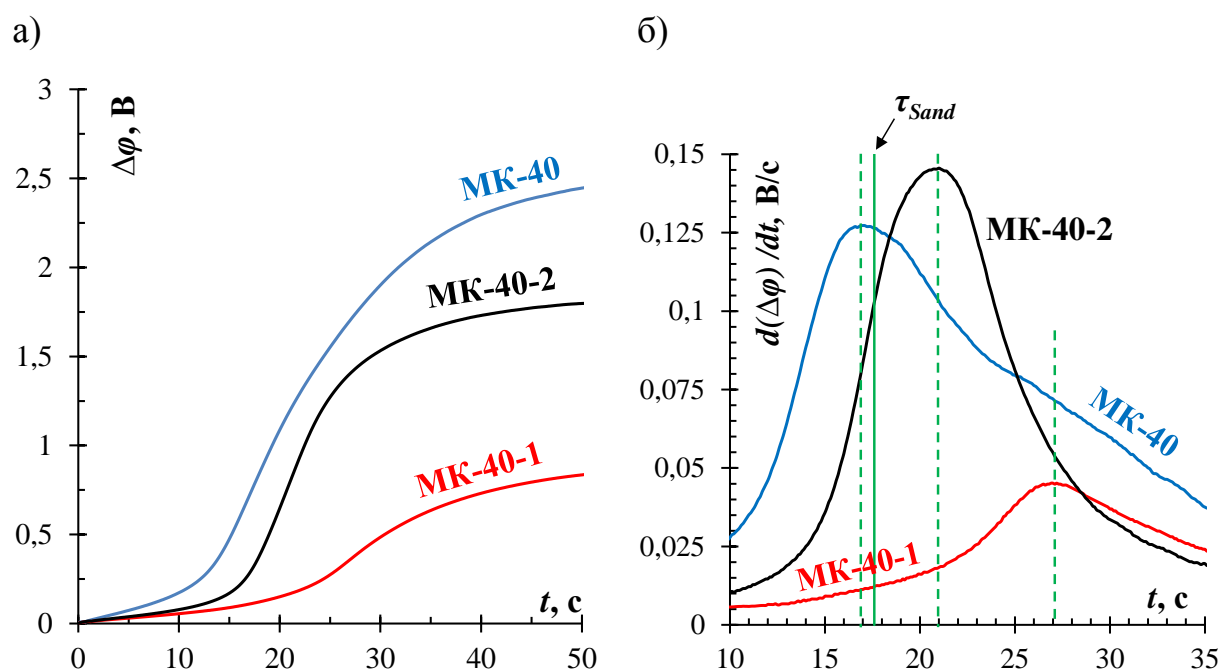


Рисунок 5.8 – Хронопотенциограммы исходной и разработанных геометрически неоднородных мембран при $j=1.4 j_{lim}$ (а) и их производные (б) для определения переходного времени. Пунктирные вертикальные линии соответствуют переходным временам образцов, сплошная вертикальная линия соответствует теоретическому переходному времени, τ_{Sand} , рассчитанному по уравнению Санда (уравнение 1.1)

По полученным значениям переходных времен (рисунок 5.8б) также можно заключить, что формирование геометрической неоднородности приводит к интенсификации перемешивания раствора электролита. Можно заметить, что в случае исходной мембраны МК-40 экспериментально определенное переходное время меньше, чем рассчитанное по уравнению Санда, что может быть обусловлено электрической неоднородностью поверхности этой мембраны. Однако формирование геометрической неоднородности приводит к росту скорости перемешивания, о чем свидетельствует увеличение переходного времени почти в 2 раза в случае мембраны МК-40-1.

Полученные результаты хорошо согласуются с теоретическими представлениями о сценарии развития электроконвективного перемешивания у

поверхности ИОМ. Из литературы известно [132, 216], что вклад электроконвекции в перенос ионов соли является максимальным, когда электроконвективные вихри вовлекают в движение весь диффузионный слой. Поскольку форма вихря близка к кругу, а между двумя вершинами холмов на поверхности мембраны формируется два вихря или больше, можно ожидать, что оптимальным будет шаг волнистости, близкий к удвоенной толщине диффузионного слоя ($\delta = 260$ мкм). В нашем случае расстояние между вершинами соседних холмов составляет 600 мкм на обоих образцах разработанных ИОМ. Более эффективной оказалась мембрана с высотой волнистости 120 мкм, которая способствует появлению большей тангенциальной составляющей электрической силы по сравнению с образцом с высотой волнистости 50 мкм. В результате, в случае мембраны МК-40-1 появляется возможность развития вихрей, сопоставимых по размеру с толщиной диффузионного слоя, вовлекающих раствор из объема ЭД канала в процесс переноса и эвакуирующих обессоленный раствор от поверхности мембраны в глубь канала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования сделаны следующие выводы:

1. Разработан способ визуализации поверхности ИОМ *in situ* в процессе электролиза на основе метода СЭХМ, позволяющий определить электрическую (форма, размер и положение проводящих и непроводящих областей на поверхности) и геометрическую (шаг и высота волнистости) неоднородности ИОМ. Кроме того, способ позволяет следить *in situ* за скоростью роста осадка, образующего непроводящие области на поверхности ИОМ.

2. Установлено, что на хронопотенциограммах ИОМ с электрически неоднородной поверхностью в бинарных электролитах могут появляться два переходных времени (τ_1 и τ_2). Первое переходное время, τ_1 , отвечает состоянию, когда концентрация электролита достигает критически малого значения у проводящих областей на поверхности ИОМ. Второе переходное время, τ_2 , значение которого выше, чем τ_1 и сравнимо с τ_{Sand} , регистрируется, когда достигается критически малая концентрация электролита на всей поверхности мембраны, включая проводящие и непроводящие области.

3. Обнаружено, что электрическая неоднородность поверхности влияет на форму низкочастотного спектра импеданса гетерогенных ИОМ, приводя к уширению дуги импеданса Варбурга, обусловленному дополнительным сопротивлением поверхности гетерогенной мембраны по сравнению с гомогенной. Уширение дуги импеданса Варбурга обусловлено тангенциальной диффузией и происходит в области относительно высоких частот.

4. Установлено, что формирование непроводящих параллельных друг другу полос на поверхности гомогенной анионообменной мембраны может привести к росту предельной плотности тока и скорости сверхпредельного массопереноса. Оптимальное значение доли непроводящей поверхности близко к 10 %.

5. Показано, что формирование волнистости на поверхности мембраны МК-40 приводит к интенсификации массопереноса, а также к снижению энергозатрат в электродиализе примерно в 2 раза по сравнению с исходной ИОМ.

Автор выражает искреннюю благодарность д-ру хим. наук, профессору Н.Д. Письменской и канд. хим. наук С.А. Марееву за оказанную помощь и постоянное внимание к настоящей работе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Helfferich, F.G. Ion Exchange / F.G. Helfferich; перевод с немецкого Ф.А. Белинской [и др.]. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1962.
2. Kozmai, A.E. A simple model for the response of an anion-exchange membrane to variation in concentration and pH of bathing solution / A.E. Kozmai, V.V. Nikonenko, S. Zyryanova, N.D. Pismenskaya, L. Dammak // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 567. – P. 127–138.
3. Strathmann, H. Preparation and Characterization of Ion-Exchange Membranes / H. Strathmann // *Ion-Exchange Membrane Separation Processes: 1st edition*. – 2004. – P. 89–146.
4. Xu, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective / T. Xu // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – V. 263. – P. 1–29.
5. Ion exchange membranes: New developments and applications / J. Ran, L. Wu, Y. He [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 522. – P. 267–291.
6. Nagarale, R.K. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes / R.K. Nagarale, G.S. Gohil, V.K. Shahi // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2006. – V. 119. – P. 97–130.
7. Dlugolecki, P. Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients / P. Dlugolecki, K. Nymeijer, S. Metz [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – V. 319. – P. 214–222.
8. Стрилец, И.Д. Структура и свойства нанополимерных композитов «Поликон А» многофункционального назначения / И.Д. Стрилец, С.В. Цыпляев, М.М. Кардаш // *Дизайн. Материалы. Технология*. – 2015. – Т. 5. – С. 82–85.
9. Terin, D.V. Conformational Analysis of Chemically Reactive Groups in Polikon K. Part 1 / D.V. Terin, M.M. Kardash, I.A. Tyurin [и др.] // *Fibre Chemistry*. – 2015. – V. 46. – P. 304–308.

10. Елисеева, Т.В. Характеристики катионообменной мембраны МК-40 при электродиализе растворов минеральной соли и аминокислоты / Т.В. Елисеева, А.Ю. Харина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018. – Т. 17. – С. 148–155.
11. Елисеева, Т.В. Особенности вольт-амперных и транспортных характеристик анионообменных мембран при электродиализе растворов, содержащих алкилароматическую аминокислоту и минеральную соль / Т.В. Елисеева, А.Ю. Харина // Электрохимия. – 2015. – Т. 51. – С. 74–80.
12. Xu, F. Electrodialysis with ion exchange membranes in organic media / F. Xu, C. Innocent, G. Pourcelly // Separation and Purification Technology. – 2005. – V. 43. – P. 17–24.
13. Jiang, C. Production of lithium hydroxide from lake brines through electro – electrodialysis with bipolar membranes (EEDBM) / C. Jiang, Y. Wang, Q. Wang [и др.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – V. 53. – P. 6103–6112.
14. Steele, B.C.H. Materials for fuel-cell technologies / B.C.H. Steele, A. Heinzl // Nature. – 2001. – V. 414. – P. 345–352.
15. Kreuer, K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells / K.D. Kreuer // Journal of Membrane Science. – 2001. – V. 185. – P. 29–39.
16. Wang, W. Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development / W. Wang, Q. Luo, B. Li [и др.] // Advanced Functional Materials. – 2013. – V. 23. – P. 970–986.
17. Weber, A.Z. Redox flow batteries: a review / A.Z. Weber, M.M. Mench, J.P. Meyers [и др.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 2011. – V. 41. – P. 1137–1164.
18. Tanaka, Y. Ion exchange membranes: fundamentals and applications / Y. Tanaka // 2nd edition, Elsevier Science: Neatherlands. – 2015. – P. 522

19. Logan, B.E. Membrane-based processes for sustainable power generation using water / B.E. Logan, M. Elimelech // *Nature*. – 2012. V. 488. – P. 313–319.
20. Leng, Y. Solid-State Water Electrolysis with an Alkaline Membrane / Y. Leng, G. Chen, A.J. Mendoza [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134. – P. 9054–9057.
21. Schoch, R.B. Transport phenomena in nanofluidics / R.B. Schoch, J. Han, P. Renaud // *Reviews of Modern Physics*. – 2008. – V. 80. – P. 839–883.
22. Jaroszek, H. Ion-exchange membranes in chemical synthesis – a review / H. Jaroszek, P. Dydo // *Open Chemistry*. – 2016. – V. 14. – P. 1–19.
23. Mizutani, Y. Structure of ion exchange membranes / Y. Mizutani // *Journal of Membrane Science*. – 1990. – V. 49. – P. 121–144.
24. Pismenskaia, N. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes / N. Pismenskaia, P. Sistat, P. Huguet [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 228. – P. 65–76.
25. Кардаш, М.М. Поиск технологического инварианта и эволюция «структура–свойства» материалов «Поликон» / М.М. Кардаш, Д.В. Терин // *Мембраны и Мембранные Технологии*. – 2016. – Т. 6. – С. 152–160.
26. Кардаш, М.М. Влияние природы волокнистой основы композиционных мембран на их структуру, проводящие свойства и селективность / М.М. Кардаш, Н.А. Кононенко, М.А. Фоменко [и др.] // *Мембраны и Мембранные Технологии*. – 2016. – Т. 6. – С. 41–47.
27. Güler, E. Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis / E. Güler, W. van Baak, M. Saakes [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – V. 455. – P. 254–270.
28. Nebavskaya, K.A. Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting currents / K.A. Nebavskaya, V.V. Sarapulova, K.G. Sabbatovskiy [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 523. – P. 36–44.

29. Eisenberg, A. Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach / A. Eisenberg // *Macromolecules*. – 1970. – V. 3. – P. 147–154.
30. Rollet, A.-L. A New Insight into Nafion Structure / A.-L. Rollet, O. Diat, G. Gebel // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – V. 106. – P. 3033–3036.
31. Berezina, N. Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophylic and electrotransport properties / N. Berezina, S. Timofeev, N. Kononenko // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – V. 209. – P. 509–518.
32. Singh, K. Electrochemical studies on Nafion membrane / K. Singh, V.K. Shahi // *Journal of Membrane Science*. – 1998. – V. 140. – P. 51–56.
33. Porozhnyy, M. Mathematical modeling of transport properties of proton-exchange membranes containing immobilized nanoparticles / M. Porozhnyy, P. Huguet, M. Cretin [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 15605–15614.
34. Zakil, F.A. Modified Nafion membranes for direct alcohol fuel cells: An overview / F.A. Zakil, S.K. Kamarudin, S. Basri // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – V. 65. – P. 841–852.
35. Нефедова, Г. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки / Г. Нефедова, З. Климова, Г. Сапожникова // каталог под ред. АБ Пашкова. – Москва, 1977.
36. Vyas, P. Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes / P. Vyas, P. Ray, S. Adhikary [и др.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 257. – P. 127–134.
37. Volodina, E. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces / E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko [и др.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – V. 285. – P. 247–258.

38. Vobecká, L. Heterogeneity of heterogeneous ion-exchange membranes investigated by chronopotentiometry and X-ray computed microtomography / L. Vobecká, M. Svoboda, J. Beneš [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 559. – P. 127–137.
39. Svoboda, M. Swelling induced structural changes of a heterogeneous cation-exchange membrane analyzed by micro-computed tomography / M. Svoboda, J. Beneš, L. Vobecká [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 525. – P. 195–201.
40. Васильева, В.И. Влияние термохимического воздействия на морфологию и степень гидрофобности поверхности гетерогенных ионообменных мембран / В.И. Васильева, Н.Д. Письменская, Э.М. Акберова [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2014. – Т. 88, №. 7-8. – С. 1114–1120.
41. Nikonenko, V.V. Ion Transfer in and Through Charged Membranes: Structure, Properties, and Theory / V.V. Nikonenko, A.B. Yaroslavtsev, G. Pourcelly // *Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules*, 2012. – P. 267–335.
42. Berezina, N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure / N.P. Berezina, N.A. Kononenko, O.A. Dyomina [и др.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 139. – P. 3–28.
43. Zoski, C.G. *Handbook of Electrochemistry* / C.G. Zoski // Elsevier, 2007.
44. Amatore, C. Mass transport at microband electrodes: Transient, quasi-steady-state and convective regimes / C. Amatore, C. Pebay, C. Sella [и др.] // *ChemPhysChem*. – 2012. – V. 13. – P. 1562–1568.
45. Amatore, C. Charge transfer at partially blocked surfaces / C. Amatore, J.M. Savéant, D. Tessier // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1983. – V. 147. – P. 39–51.
46. Baltrūnas, G. Identification of electrode surface blocking by means of thin-layer cell / G. Baltrūnas, R. Valiūnas, G. Popkirov // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 52. – P. 7091–7096.

47. Robin, C. Development and experimental validation of a PEM fuel cell 2D-model to study heterogeneities effects along large-area cell surface / C. Robin, M. Gerard, J. D'Arbigny [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – P. 10211–10230.
48. Cooper, S.J. Image based modelling of microstructural heterogeneity in LiFePO₄ electrodes for Li-ion batteries / S.J. Cooper, D.S. Eastwood, J. Gelb [и др.] // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 247. – P. 1033–1039.
49. Scarazzato, T. Evaluation of the transport properties of copper ions through a heterogeneous ion-exchange membrane in etidronic acid solutions by chronopotentiometry / T. Scarazzato, Z. Panossian, M. García-Gabaldón [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 535. – P. 268–278.
50. Larbi, B. Impact of the pulsed voltage input and the electrode spacing on the enhancement of the permeate flux in a dielectrophoresis based anti-fouling system for a submerged membrane bioreactor / B. Larbi, A.H. Hawari, F. Du [и др.] // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – V. 187. – P. 102–109.
51. Huang, X.J. Microelectrode arrays for electrochemistry: Approaches to fabrication / X.J. Huang, A.M. O'Mahony, R.G. Compton // *Small*. – 2009. – V. 5. – P. 776–788.
52. Campos, R. Wafer scale fabrication of graphene microelectrode arrays for the detection of DNA hybridization / R. Campos, G. Machado, M.F. Cerqueira [и др.] // *Microelectronic Engineering*. – 2018. – V. 189. – P. 85–90.
53. Wolf, M. Visualization of Electrochemical Reactions in Battery Materials with X-ray Microscopy and Mapping / M. Wolf, B.M. May, J. Cabana // *Chemistry of Materials*. – 2017. – V. 29 – P. 3347–3362.
54. Mizutani, Y. Studies on ion-exchange membranes. XXXII. Heterogeneity in ion-exchange membranes / Y. Mizutani, M. Nishimura // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1970. – V. 14. – P. 1847–1856.
55. Molau, G.E. Heterogeneous ion-exchange membranes / G.E. Molau // *Journal of Membrane Science*. – 1981. – V. 8. – P. 309–330.

56. Strathmann, H. Ion-Exchange Membranes / H. Strathmann // Membrane Handbook, Springer US, Boston, 1992. – P. 230–245.
57. Sata, T. Ion Exchange Membranes / T. Sata // Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2007.
58. Zabolotsky, V.I. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko // Journal of Membrane Science. – 1993. – V. 79. – P. 181–198.
59. Choi, J.-H. Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes: The Effects of Membrane Heterogeneity on Transport Properties / J.-H. Choi, S.-H. Kim, S.-H. Moon // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – V. 241. – P. 120–126.
60. Rubinstein, I. Ion-exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electro dialysis membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman, T. Pundik // Physical Review E. – 2002. – V. 65. – P. 041507.
61. Davidson, S.M. On the Dynamical Regimes of Pattern-Accelerated Electroconvection / S.M. Davidson, M. Wessling, A. Mani // Scientific Reports. – 2016. – V. 6. – P. 22505.
62. Andreeva, M.A. Effect of homogenization and hydrophobization of a cation-exchange membrane surface on its scaling in the presence of calcium and magnesium chlorides during electro dialysis / M.A. Andreeva, V.V. Gil, N.D. Pismenskaya [и др.] // Journal of Membrane Science. – 2017. – V. 540. – P. 183–191.
63. Pismenskaya, N.D. Can the electrochemical performance of heterogeneous ion-exchange membranes be better than that of homogeneous membranes? / N.D. Pismenskaya, E.V. Pokhidnia, G. Pourcelly [и др.] // Journal of Membrane Science. – 2018. – V. 566. – P. 54–68.
64. Reichenberg, D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. Part VII. Cation-exchange equilibria on sulphonated polystyrene resins of varying degrees of cross-linking / D. Reichenberg, D.J. McCauley // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1955. – P. 2741–2749.

65. Glueckauf, E. Non-Uniformity of Cross-linking in Ion-Exchange Polymers / E. Glueckauf, R.E. Watts // *Nature*. – 1961. – V. 191. – P. 904–905.
66. Zabolotskii, V.I. Mass transfer mechanism and chemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under overlimiting current conditions / V.I. Zabolotskii, R.K. Chermitt, M.V. Sharafan // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2014. – V. 50. – P. 38–45.
67. Sarapulova, V. Characterization of bulk and surface properties of anion-exchange membranes in initial stages of fouling by red wine / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, X. Nebavskaya [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 559. – P. 170–182.
68. Gil, V.V. Impact of heterogeneous cation-exchange membrane surface modification on chronopotentiometric and current–voltage characteristics in NaCl, CaCl₂ and MgCl₂ solutions / V.V. Gil, M.A. Andreeva, L. Jansezian [и др.] // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 281. – P. 472–485.
69. Mikhaylin, S. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control / S. Mikhaylin, L. Bazinet // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2016. – V. 229. – P. 34–56.
70. Ruiz, B. Application of relaxation periods during electro dialysis of a casein solution: Impact on anion-exchange membrane fouling / B. Ruiz, P. Sibat, P. Huguet // *Journal of Membrane Science*. – 2007. – V. 287. – P. 41–50.
71. Güell, C. Monitoring and Visualizing Membrane-Based Processes / C. Güell, M. Ferrando, F. López // Weinheim, Berlin, Germany: Wiley-VCH, 2009.
72. Chen, V. Non-invasive observation of synthetic membrane processes - a review of methods / V. Chen, H. Li, A.G. Fane // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 241. – P. 23–44.
73. Li, H. Observation of deposition and removal behaviour of submicron bacteria on the membrane surface during crossflow microfiltration / H. Li, A.G. Fane, H.G.L. Coster [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2003. – V. 217. – P. 29–41.

74. Asraf-Snir, M. Gypsum scaling on anion exchange membranes during Donnan exchange / M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – V. 455. – P. 384–391.
75. Mackley, M.R. Cross-flow cake filtration mechanisms and kinetics / M.R. Mackley, N.E. Sherman // *Chemical Engineering Science*. – 1992. – V. 47. – P. 3067–3084.
76. Mores, W. Direct visual observation of yeast deposition and removal during microfiltration / W. Mores // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – V. 189. – P. 217–230.
77. Zabolotskii, V.I. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes / V.I. Zabolotskii, V. V. Nikonenko, M.K. Urtenov [и др.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – V. 48. – P. 692–703.
78. Zabolotskii, V.I. Physicochemical properties of profiled heterogeneous ion-exchange membranes / V.I. Zabolotskii, S.A. Loza, M. V. Sharafan // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2005. – V. 41. – P. 1053–1060.
79. Asraf-Snir, M. Scaling of cation exchange membranes by gypsum during Donnan exchange and electro dialysis / M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 567. – P. 28–38.
80. Mikhaylin, S. How physico-chemical and surface properties of cation-exchange membrane affect membrane scaling and electroconvective vortices: Influence on performance of electro dialysis with pulsed electric field / S. Mikhaylin, V. Nikonenko, N. Pismenskaya [и др.] // *Desalination*. – 2016. – V. 393. – P. 102–114.
81. Mikhaylin, S. Intensification of demineralization process and decrease in scaling by application of pulsed electric field with short pulse/pause conditions / S. Mikhaylin, V. Nikonenko, G. Pourcelly [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – V. 468. – P. 389–399.
82. Andreeva, M.A. Mitigation of membrane scaling in electro dialysis by electroconvection enhancement, pH adjustment and pulsed electric field application

/ M.A. Andreeva, V.V. Gil, N.D. Pismenskaya [и др.] // Journal of Membrane Science.– 2018. – P. 549. – P. 129–140.

83. Vasil'eva, V.I. The surface inhomogeneity of ion-exchange membranes by SEM and AFM data / V.I. Vasil'eva, N.A. Kranina, M.D. Malykhin [и др.] // Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2013. – V. 7. – P. 144–153.

84. Freger, V. TFC polyamide membranes modified by grafting of hydrophilic polymers: an FT-IR/AFM/TEM study / V. Freger, J. Gilron, S. Belfer // Journal of Membrane Science. – 2002. – V. 209. – P. 283–292.

85. Bard, A.J. Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles / A.J. Bard, F.-R.F. Fan, J. Kwak [и др.] // Analytical Chemistry. – 1989. – V. 61. – P. 132–138.

86. Kim, J. Tunneling Ultramicroelectrode: Nanoelectrodes and Nanoparticle Collisions / J. Kim, B.-K. Kim, S.K. Cho [и др.] // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V. 136. – P. 8173–8176.

87. Amemiya, S. Scanning Electrochemical Microscopy / S. Amemiya, A.J. Bard, F.-R.F. Fan [и др.] // Annual Review of Analytical Chemistry. – 2008. – V. 1. – P. 95–131.

88. Mirkin, M.V. Scanning electrochemical microscopy in the 21st century. Update 1: five years after / M.V. Mirkin, W. Nogala, J. Velmurugan [и др.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – V. 13. – P. 21196.

89. Lu, X. Review: Recent applications of scanning electrochemical microscopy to the study of charge transfer kinetics / X. Lu, Q. Wang, X. Liu // Analytica Chimica Acta. – 2007. – V. 601. – P. 10–25.

90. Schwager, P. Scanning electrochemical microscopy of oxygen permeation through air-electrodes in lithium-air batteries / P. Schwager, D. Fenske, G. Wittstock // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – V. 740. – P. 82–87.

91. Bergner, S. Recent advances in high resolution scanning electrochemical microscopy of living cells – a review. / S. Bergner, P. Vatsyayan, F. Matysik // *Analytica Chimica Acta*. – 2013. – V. 775. – P. 1–13.
92. Rapino, S. Scanning electro-chemical microscopy reveals cancer cell redox state / S. Rapino, R. Marcu, A. Bigi [и др.] // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 179. – P. 65–73.
93. Amatore, C. Mapping concentration profiles within the diffusion layer of an electrode Part I. Confocal resonance Raman microscopy / C. Amatore, F. Bonhomme, J.-L. Bruneel, L. Servant [и др.] // *Electrochemistry Communications*. – 2000. – V. 2. – P. 235–239.
94. Amatore, C. The real meaning of Nernst's steady diffusion layer concept under non-forced hydrodynamic conditions. A simple model based on Levich's seminal view of convection / C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin [и др.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2001. – V. 500. – P. 62–70.
95. Kwak, J. Scanning electrochemical microscopy. Apparatus and two-dimensional scans of conductive and insulating substrates / J. Kwak, A.J. Bard // *Analytical Chemistry*. – 1989. – V. 61. – P. 1794–1799.
96. Nicholson, P.G. Electrocatalytic activity mapping of model fuel cell catalyst films using scanning electrochemical microscopy / P.G. Nicholson, S. Zhou, G. Hinds [и др.] // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54. – P. 4525–4533.
97. Zhou, J. Scanning Electrochemical Microscopy. 44. Imaging of Horseradish Peroxidase Immobilized on Insulating Substrates / J. Zhou, C. Campbell, A. Heller [и др.] // *Analytical Chemistry*. – 2002. – V. 74. – P. 4007–4010.
98. Guerrette, J.P. Fluorescence Coupling for Direct Imaging of Electrocatalytic Heterogeneity / J.P. Guerrette, S.J. Percival, B. Zhang // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – P. 855–861.
99. Xie, S. Kinetics of Heterogeneous Electron Transfer Reactions at the Externally Polarized Water/ o- Nitrophenyl Octyl Ether Interface / S. Xie, X. Meng,

Z. Liang [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 18117–18124.

100. Ervin, E.N. Alternating current impedance imaging of membrane pores using scanning electrochemical microscopy / E.N. Ervin, H.S. White, L.A. Baker // *Analytical Chemistry*. – 2005. – V. 77. – P. 5564–5569.

101. Uitto, O.D. Diffusive-convective transport into a porous membrane. A comparison of theory and experiment using scanning electrochemical microscopy operated in reverse imaging mode / O.D. Uitto, H.S. White, K. Aoki // *Analytical Chemistry*. – 2002. – V. 74. – P. 4577–4582.

102. Choi, J.-H. Direct Measurement of Concentration Distribution within the Boundary Layer of an Ion-Exchange Membrane / J.-H. Choi, J.-S. Park, S.-H. Moon // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – V. 251. – P. 311–317.

103. Sun, P. Scanning electrochemical microscopy in the 21st century / P. Sun, F.O. Laforge, M. V. Mirkin // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – V. 9. – P. 802–823.

104. Edwards, M.A. Scanning electrochemical microscopy: principles and applications to biophysical systems / M.A. Edwards, S. Martin, A.L. Whitworth [и др.] // *Physiological Measurement*. – 2006. – V. 27. – P. R63–R108.

105. Adams, K.L. In Vitro Electrochemistry of Biological Systems / K.L. Adams, M. Puchades, A.G. Ewing // *Annual Review of Analytical Chemistry*. – 2008. – V. 1. – P. 329–355.

106. Gardner, C.E. Correlation of membrane structure and transport activity using combined scanning electrochemical–atomic force microscopy / C.E. Gardner, P.R. Unwin, J. V. Macpherson // *Electrochemistry Communications*. – 2005. – V. 7. – P. 612–618.

107. Eckhard, K. Alternating current techniques in scanning electrochemical microscopy (AC-SECM) / K. Eckhard, W. Schuhmann // *The Analyst*. – 2008. – V. 133. – P. 1486.

108. Williams, C.C. Scanning thermal profiler / C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe // *Applied Physics Letters*. – 1986. – V. 49. – P. 1587–1589.
109. Gomès, S. Scanning thermal microscopy: A review / S. Gomès, A. Assy, P.-O. Chapuis // *Physica Status Solidi (A)*. – 2015. – V. 212. – P. 477–494.
110. Grimm, D. Thermal Conductivity of Mechanically Joined Semiconducting/Metal Nanomembrane Superlattices / D. Grimm, R.B. Wilson, B. Teshome [и др.] // *Nano Letters*. – 2014. – V. 14. – P. 2387–2393.
111. Hammiche, A. Scanning thermal microscopy: Subsurface imaging, thermal mapping of polymer blends, and localized calorimetry / A. Hammiche // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. – 1996. – V. 14. – P. 1486.
112. Vassiliev, S.Y. Inhomogeneous films of conducting polymers—STM and electrochemical characterization / S.Y. Vassiliev, K. Jackowska, A. Frydrychewicz [и др.] // *Electrochimica Acta*. – 2001. – V. 46. – P. 4043–4050.
113. Hansma, P. The scanning ion-conductance microscope / P. Hansma, B. Drake, O. Marti [и др.] // *Science*. – 1989. – V. 243. – P. 641–643.
114. Korchev, Y.E. Specialized scanning ion-conductance microscope for imaging of living cells / Y.E. Korchev, M. Milovanovic, C.L. Bashford [и др.] // *Journal of Microscopy*. – 1997. – V. 188. – P. 17–23.
115. Zhang, S. Scanning ion conductance microscopy studies of amyloid fibrils at nanoscale / S. Zhang, S.-J. Cho, K. Busutil [и др.] // *Nanoscale*. – 2012. – V. 4. – P. 3105.
116. Happel, P. Scanning Ion Conductance Microscopy for Studying Biological Samples / P. Happel, D. Thatenhorst, I. Dietzel // *Sensors*. – 2012. – V. 12. – P. 14983–15008.
117. Novak, P. Nanoscale live-cell imaging using hopping probe ion conductance microscopy / P. Novak, C. Li, A.I. Shevchuk [и др.] // *Nature Methods*. – 2009. – V. 6. – P. 279–281.

118. Seger, R. Adam Voltage controlled nano-injection system for single-cell surgery / R. Adam Seger, P. Actis, C. Penfold [и др.] // *Nanoscale*. – 2012. – V. 4. – P. 5843.
119. Actis, P. Compartmental Genomics in Living Cells Revealed by Single-Cell Nanobiopsy / P. Actis, M.M. Maalouf, H.J. Kim [и др.] // *ACS Nano*. – 2014. – V. 8. – P. 546–553.
120. Takahashi, Y. Simultaneous Noncontact Topography and Electrochemical Imaging by SECM/SICM Featuring Ion Current Feedback Regulation / Y. Takahashi, A.I. Shevchuk, P. Novak [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V. 132. – P. 10118–10126.
121. Takahashi, Y. Multifunctional Nanoprobes for Nanoscale Chemical Imaging and Localized Chemical Delivery at Surfaces and Interfaces / Y. Takahashi, A.I. Shevchuk, P. Novak [и др.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – V. 50. – P. 9638–9642.
122. Lai, S.C.S. Visualizing Zeptomole (Electro)Catalysis at Single Nanoparticles within an Ensemble / S.C.S. Lai, P. V. Dudin, J. V. Macpherson [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – P. 10744–10747.
123. Стовпяга, А.В. Сканирующий микроскоп ионной проводимости с одновременной визуализацией поверхности образца в полуконтактной силовой моде / А.В. Стовпяга, И.Д. Сапожников, А.О. Голубок // *Научное Приборостроение*. – 2012. – Т. 22. – С. 3645.
124. Chen, C.-C. Measurement of Ion Currents through Porous Membranes with Scanning Ion Conductance Microscopy / C.-C. Chen, M.A. Derylo, L.A. Baker // *Analytical Chemistry*. – 2009. – V. 81. – P. 4742–4751.
125. Proksch, R. Imaging the internal and external pore structure of membranes in fluid: TappingMode scanning ion conductance microscopy / R. Proksch, R. Lal, P.K. Hansma [и др.] // *Biophysical Journal*. – 1996. – V. 71. – P. 2155–2157.

126. Amemiya, S. Electrochemical sensing and imaging based on ion transfer at liquid/liquid interfaces / S. Amemiya, J. Kim, A. Izadyar [и др.] // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 110. – P. 836–845.
127. Shen, M. Quantitative Imaging of Ion Transport through Single Nanopores by High-Resolution Scanning Electrochemical Microscopy / M. Shen, R. Ishimatsu, J. Kim [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134. – P. 9856–9859.
128. Oja, S.M. Nanoscale Electrochemistry Revisited / S.M. Oja, Y. Fan, C.M. Armstrong [и др.] // *Analytical Chemistry*. – 2016. – V. 88. – P. 414–430.
129. Chen, C.-C. Scanning Ion Conductance Microscopy / C.-C. Chen, Y. Zhou, L.A. Baker // *Annual Review of Analytical Chemistry*. – 2012. – V. 5. – P. 207–228.
130. Koros, W.J. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996) / W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu // *Pure and Applied Chemistry*. – 1996. – V. 68. – P. 1479–1489.
131. Peers, A.M. Electrodialysis using ion-exchange membranes II. Demineralization of solutions containing amino-acids / A.M. Peers // *Journal of Applied Chemistry*. – 1958. – V. 8. – P. 59–67.
132. Zabolotsky, V.I. Coupled transport phenomena in overlimiting current electrodialysis / V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya [и др.] // *Separation and Purification Technology*. – 1998. – V. 14. – P. 255–267.
133. Nikonenko, V.V. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis / V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.I. Belova [и др.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – V. 160. – P. 101–123.
134. Zaltzman, B. Electro-osmotic slip and electroconvective instability / B. Zaltzman, I. Rubinstein // *Journal of Fluid Mechanics*. – 2007. – V. 579. – P. 173–226.
135. Письменская, Н.Д. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах /

Н.Д. Письменная, В.В. Никоненко, Е.И. Белова [и др.] // *Электрохимия*. – 2007. – V. 43. – P. 325–345.

136. Spiegler, K.S. Polarization at ion exchange membrane-solution interfaces / K.S. Spiegler // *Desalination*. – 1971. – V. 9. – P. 367–385.

137. Харкац, Ю.И. О механизме возникновения запредельных токов на границе ионообменная мембрана/электролит / Ю.И. Харкац // *Электрохимия*. – 1985. – Т. 21, №. 7. – С. 974–977.

138. Urtenov, M.K. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells / M.K. Urtenov, A.M. Uzdenova, A.V. Kovalenko [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – V. 447. – P. 190–202.

139. Kwak, R. Microscale electro dialysis: Concentration profiling and vortex visualization / R. Kwak, G. Guan, W.K. Peng [и др.] // *Desalination*. – 2013. – V. 308. – P. 138–146.

140. Rubinstein, I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Physical Review E*. – 2000. – V. 62. – P. 2238–2251.

141. Духин, С.С. Исчезновение феномена предельного тока в случае гранулы ионита / С.С. Духин, Н.А. Мищук // *Коллоидный журнал*. – 1989. – Т. 51, №. 4. – С. 659.

142. Simons, R. Water splitting in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochimica Acta*. – 1985. – V. 30. – P. 275–282.

143. Forgacs, C. Polarization at ion-exchange membranes in electro dialysis / C. Forgacs, N. Ishibashi, J. Leibovitz [и др.] // *Desalination*. – 1972. – V. 10. – P. 181–214.

144. Simons, R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water / R. Simons // *Nature*. – 1979. – V. 280. – P. 824–826.

145. Заболоцкий, В.И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами / В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, Н.П. Гнусин // Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – №. 8. – С. 1403–1414.
146. Умнов, В.В. Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны / В.В. Умнов, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий // Электрохимия. – 1999. – Т. 35. – С. 982.
147. Tanaka, Y. Acceleration of water dissociation generated in an ion exchange membrane / Y. Tanaka // Journal of Membrane Science. – 2007. – V. 303. – P. 234–243.
148. Григин, А.П. Естественная конвекция в электрохимических системах / А.П. Григин, А.Д. Давыдов // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, №. 11. – С. 1237–1263.
149. Энгельгарт, Г.П. Нестационарный ионный массоперенос при больших концентрационных градиентах / Г.П. Энгельгарт, А.Д. Давыдов, В.С. Крылов // Электрохимия. – 1981. – Т. 17. – С. 937–941.
150. Волгин, В.М. Естественно-конвективная неустойчивость электрохимических систем (обзор) / В.М. Волгин, А.Д. Давыдов // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, №. 6. – С. 635–678.
151. Pismenskaya, N. Enhancing Ion Transfer in Overlimiting Electrodialysis of Dilute Solutions by Modifying the Surface of Heterogeneous Ion-Exchange Membranes / N. Pismenskaya, N. Melnik, E. Nevakshenova [и др.] // International Journal of Chemical Engineering. – 2012. – V. 2012. – P. 1–11.
152. Dukhin, S.S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications / S.S. Dukhin // Advances in Colloid and Interface Science. – 1991. – V. 35. – P. 173–196.
153. Mishchuk, N.A. Electro-osmosis of the second kind near the heterogeneous ion-exchange membrane / N.A. Mishchuk // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1998. – V. 140. – P. 75–89.

154. Shelistov, V.S. Electrokinetic instability near charge-selective hydrophobic surfaces / V.S. Shelistov, E.A. Demekhin, G.S. Ganchenko // *Physical Review E*. – 2014. – V. 90. – P. 013001.
155. Korzhova, E. Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behavior of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents / E. Korzhova, N. Pismenskaya, D. Lopatin [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – V. 500. – P. 161–170.
156. Pismenskaya, N.D. Evolution with time of hydrophobicity and microrelief of a cation-exchange membrane surface and its impact on overlimiting mass transfer / N.D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko, N.A. Melnik [и др.] // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2012. – V. 116. – P. 2145–2161.
157. Rubinstein, S.M. Direct observation of a nonequilibrium electro-osmotic instability / S.M. Rubinstein, G. Manukyan, A. Staicu [и др.] // *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 101, №. 23. – P. 236101.
158. de Valença, J. Confined Electroconvective Vortices at Structured Ion Exchange Membranes / J. de Valença, M. Jögi, R.M. Wagterveld [и др.] // *Langmuir*. – 2018. – V. 34. – P. 2455–2463.
159. de Valença, J.C. Dynamics of microvortices induced by ion concentration polarization / J.C. de Valença, R.M. Wagterveld, R.G.H. Lammertink [и др.] // *Physical Review E*. – 2015. – V. 92. – P. 031003.
160. Kwak, R. Shear Flow of an Electrically Charged Fluid by Ion Concentration Polarization: Scaling Laws for Electroconvective Vortices / R. Kwak, V.S. Pham, K.M. Lim [и др.] // *Physical Review Letters*. – 2013. – V. 110. – P. 114501.
161. Vasil'eva, V.I. The membrane–solution interface under high-performance current regimes of electrodialysis by means of laser interferometry / V.I. Vasil'eva, V.A. Shaposhnik, O.V. Grigorchuk [и др.] // *Desalination*. – 2006. – V. 192. – P. 408–414.

162. Choi, J.-H. Pore size characterization of cation-exchange membranes by chronopotentiometry using homologous amine ions / J.-H. Choi, S.-H. Moon // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – V. 191. – P. 225–236.

163. Ward, K.R. The theory of cyclic voltammetry of electrochemically heterogeneous surfaces: comparison of different models for surface geometry and applications to highly ordered pyrolytic graphite / K.R. Ward, N.S. Lawrence, R.S. Hartshorne [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – V. 14. – P. 7264.

164. Mareev, S. Chronopotentiometry and impedancemetry of homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes / S. Mareev, A. Kozmai, V. Nikonenko [и др.] // *Desalination and Water Treatment*. – 2014. – V. 56. – P. 1–4.

165. Балавадзе, Э.М. Концентрационная поляризация в процессе электродиализа и поляризационные характеристики ионоселективных мембран / Э.М. Балавадзе, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов // *Успехи химии*. – 1988. – Т. 57, №. 6. – С. 1031–1041.

166. Rubinstein, I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface / I. Rubinstein, F. Maletzki // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1991. – V. 87. – P. 2079–2087.

167. Zabolotsky, V.I. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes / V.I. Zabolotsky, L. Novak, A. V. Kovalenko [и др.] // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – V. 57. – P. 779–789.

168. Butylskii, D.Y. *In situ* investigation of electrical inhomogeneity of ion exchange membrane surface using scanning electrochemical microscopy / D.Y. Butylskii, S.A. Mareev, V. V. Nikonenko [и др.] // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – V. 56. – P. 1006–1013.

169. Nemati, M. Developing thin film heterogeneous ion exchange membrane modified by 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid hydrogel-co-super activated carbon nanoparticles coating layer / M. Nemati, S.M. Hosseini, M. Shabanian // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2017. – V. 34. – P. 1813–1821.

170. Moya, A.A. Study of the electrochemical impedance and the linearity of the current-voltage relationship in inhomogeneous ion-exchange membranes / A.A. Moya // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 55. – P. 2087–2092.

171. Sizat, P. Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers / P. Sizat, G. Pourcelly // *Journal of Membrane Science*. – 1997. – V. 123. – P. 121–131.

172. Moya, A.A. Numerical simulation of linear sweep and large amplitude ac voltammeteries of ion-exchange membrane systems / A.A. Moya, E. Belashova, P. Sizat // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – V. 474. – P. 215–223.

173. Moya, A.A. Chronoamperometric response of ion-exchange membrane systems / A.A. Moya, P. Sizat // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – V. 444. – P. 412–419.

174. Sand, H.J.S. III. On the concentration at the electrodes in a solution, with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid / H.J.S. Sand // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1901. – V. 1. – P. 45–79.

175. Block, M. Polarization Phenomena in Commercial Ion-Exchange Membranes / M. Block, J.A. Kitchener // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1966. – V. 113. – P. 947.

176. Ray, P. Transport phenomenon as a function of counter and co-ions in solution: Chronopotentiometric behavior of anion exchange membrane in different aqueous electrolyte solutions / P. Ray, V.K. Shahi, T.V. Pathak [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 1999. – V. 160. – P. 243–254.

177. Krol, J.J. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes / J.J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann // *Journal of Membrane Science*. – 1999. – V. 162. – P. 155–164.

178. Письменский, А.В. Моделирование и экспериментальное исследование гравитационной конвекции в электромембранной ячейке /

А.В. Письменский, М.Х. Уртенев, В.В. Никоненко [и др.] // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – №. 7. – С. 830–830.

179. Belova, E.I. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer / E.I. Belova, G.Y. Lopatkova, N.D. Pismenskaya [и др.] // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110. – P. 13458–13469.

180. Mareev, S.A. Chronopotentiometric Response of an Electrically Heterogeneous Permselective Surface: 3D Modeling of Transition Time and Experiment / S.A. Mareev, V.S. Nichka, D.Y. Butylskii [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – V. 120. – P. 13113–13119.

181. Melroy, O.R. Chronopotentiometry of one- and two-ion transport at immiscible liquid interfaces / O.R. Melroy, R.P. Buck, F.S. Stover [и др.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1981. – V. 121. – P. 93–114.

182. Bard, A.J. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications / A.J. Bard, L.R. Faulkner // 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc, 2001.

183. Castrillejo, Y. Electrochemistry of thulium on inert electrodes and electrochemical formation of a Tm-Al alloy from molten chlorides / Y. Castrillejo, P. Fernández, M.R. Bermejo [и др.] // Electrochimica Acta. – 2009. – V. 54. – P. 6212–6222.

184. Martí-Calatayud, M.C. Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes / M.C. Martí-Calatayud, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz // Journal of Membrane Science. – 2013. – V. 443. – P. 181–192.

185. Zook, J.M. Interpretation of chronopotentiometric transients of ion-selective membranes with two transition times / J.M. Zook, S. Bodor, R.E. Gyurcsányi [и др.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2010. – V. 638. – P. 254–261.

186. Wilhelm, F.G. Current-voltage behaviour of bipolar membranes in concentrated salt solutions investigated with chronopotentiometry / F.G. Wilhelm,

N.F.A. Van Der Vegt, H. Strathmann [и др.] // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2002. – V. 32. – P. 455–465.

187. Balster, J. Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current / J. Balster, M.H. Yildirim, D.F. Stamatialis [и др.] // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111. – P. 2152–2165.

188. Larchet, C. Comparison of different ED stack conceptions when applied for drinking water production from brackish waters / C. Larchet, V.I. Zabolotsky, N. Pismenskaya [и др.] // *Desalination*. – 2008. – V. 222. – P. 489–496.

189. Патент № DE 10332789 Германия, МПК В01D 61/44 (2006.01). Membrane assembly, electrodialysis device and method for continuous electro-dialytic desalination: WO 2005/009596, заявл. 16.07.2004, опубл. 03.02.2005 / G. Eigenberger, H. Strathmann, A. Grabovski; заявитель University Stuttgart.

190. Vermaas, D.A. Enhanced mixing in the diffusive boundary layer for energy generation in reverse electrodialysis / D.A. Vermaas, M. Saakes, K. Nijmeijer // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – V. 453. – P. 312–319.

191. Mischuk, N.A. Electrokinetic Phenomena of the Second Kind / N.A. Mischuk // *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, New York: Taylor & Francis, 2006. – P. 2180.

192. Mishchuk, N.A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena / N.A. Mishchuk // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – V. 160. – P. 16–39.

193. Nikonenko, V.V. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives / V.V. Nikonenko, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov [и др.] // *Desalination*. – 2014. – V. 342. – P. 85–106.

194. Uzdenova, A.M. Theoretical Analysis of the Effect of Ion Concentration in Solution Bulk and at Membrane Surface on the Mass Transfer at Overlimiting Currents / A.M. Uzdenova, A. V Kovalenko, M.K. Urtenov [и др.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – V. 53. – P. 1254–1265.

195. Długołęcki, P. Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations / P. Długołęcki, B. Anet, S.J. Metz [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – V. 346. – P. 163–171.
196. Патент № 216622 Российская Федерация, МКИ В01D 13/02. Электродиализатор заявл. 28.12.66; опубл. 21.10.72 / Н.П. Гнусин, М.В. Певницкая, В.К. Варенцов, В.Д. Гребенюк.
197. Лоза, С.А. Структура, морфология и транспортные характеристики бислойных профилированных мембран / С.А. Лоза, В.И. Заболоцкий, Н.В. Лоза [и др.] // *Мембраны и Мембранные Технологии*. – 2016. – Т. 6. – С.374–381.
198. Заболоцкий, В.И. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран / В.И. Заболоцкий, С.А. Лоза, М.В. Шарафан // *Электрохимия*. – 2005. – Т. 41. – С. 1185–1192.
199. Патент № 2033850 Российская Федерация, МПК В01D 61/46. Электродиализатор заявл. 04.02.1993; опубл. 27.04.95 / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская, В.Ф. Письменский, Е.В. Лактионов; заявитель Инновационное предприятие «Мембранная технология».
200. Pham, V.S. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of a permselective membrane / V.S. Pham, Z. Li, K.M. Lim [и др.] // *Physical Review E*. – 2012. – V. 86. – P. 046310.
201. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // *Desalination*. – 2010. – V. 264. – P. 268–288.
202. Asraf-Snir, M. Gypsum scaling of anion exchange membranes in electrodialysis / M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – V. 520. – P. 176–186.
203. Hoek, E.M.V Effect of Membrane Surface Roughness on Colloid–Membrane DLVO Interactions / E.M. V Hoek, S. Bhattacharjee, M. Elimelech // *Langmuir*. – 2003. – V. 19. – P. 4836–4847.

204. Atamanenko, I. Study of the scaling process on membranes / I. Atamanenko, A. Kryvoruchko, L. Yurlova // *Desalination*. – 2004. – V. 167. – P. 327–334.
205. Mizutani, Y. Studies of Ion Exchange Membranes. XVI. The Preparation of Ion Exchange Membranes by the «Paste Method» / Y. Mizutani, R. Yamane, H. Ihara [и др.] // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1963. – V. 36. – P. 361–366.
206. Choi, J.-H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties / J.-H. Choi, S.-H. Moon // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 265. – P. 93–100.
207. Williamson, R.J. Qualitative Analysis for the Characterization and Discrimination of Printing Inks / R.J. Williamson // Florida International University. – 2016.
208. Butylskii, D.Y. Phenomenon of two transition times in chronopotentiometry of electrically inhomogeneous ion exchange membranes / D.Y. Butylskii, S.A. Mareev, N.D. Pismenskaya [и др.] // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 273. – P. 289–299.
209. Druzgalski, C.L. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hydrodynamic chaos near an ion-selective surface / C.L. Druzgalski, M.B. Andersen, A. Mani // *Physics of Fluids*. – 2013. – V. 25. – P. 110804.
210. Nikonenko, V.V. Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intensive current regimes / V.V. Nikonenko, V.I. Vasil'eva, E.M. Akberova [и др.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2016. – V. 235. – P. 233–246.
211. Green, Y. Bridging the gap between an isolated nanochannel and a communicating multipore heterogeneous membrane / Y. Green, S. Park, G. Yossifon // *Physical Review E*. – 2015. – V. 91. – P. 011002.
212. Mishchuk, N.A. Polarization of systems with complex geometry / N.A. Mishchuk // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2013. – V. 18. – P. 137–148.

213. Uzdenova, A.M. Effect of electroconvection during pulsed electric field electrodialysis. Numerical experiments / A.M. Uzdenova, A. V. Kovalenko, M.K. Urtenov [и др.] // *Electrochemistry Communications*. – 2015. – V. 51. – P. 1–5.
214. Rubinstein, I. Voltage against current curves of cation exchange membranes, *Journal of the Chemical Society* / I. Rubinstein, L. Shtilman // *Faraday Transactions 2*. – 1979. – V. 75. – P. 231.
215. Mareev, S.A. Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transition time for a finite-length diffusion layer: Modeling and experiment / S.A. Mareev, D.Y. Butylskii, N.D. Pismenskaya [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – V. 500. – P. 171–179.
216. Druzgalski, C. Statistical analysis of electroconvection near an ion-selective membrane in the highly chaotic regime / C. Druzgalski, A. Mani // *Physical Review Fluids*. – 2016. – V. 1. – P. 073601.
217. Никоненко, В.В. Эффект электроконвекции и его использование для интенсификации массопереноса в электродиализе (обзор) / В.В. Никоненко, С.А. Мареев, Н.Д. Письменская [и др.] // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53. – №. 10. – С. 1266–1289.
218. Nebavskaya, K.A. Enhancement of Mass Transfer Through a Homogeneous Anion-Exchange Membrane in Limiting and Overlimiting Current Regimes by Screening Part of Its Surface with Nonconductive Strips / K.A. Nebavskaya, D.Y. Butylskii, I.A. Moroz [и др.] // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – V. 58. – P. 780–789.
219. R. Kwak, V.S. Pham, J. Han, Sheltering the perturbed vortical layer of electroconvection under shear flow / R. Kwak, V.S. Pham, J. Han // *Journal of Fluid Mechanics*. – 2017. – V. 813. – P. 799–823.
220. Belloň, T. Experimental observation of phenomena developing on ion-exchange systems during current-voltage curve measurement / T. Belloň, P. Polezhaev, L. Vobecká [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – V. 572. – P. 607–618.

221. Sarapulova, V. Unusual concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: Effect of ampholyte nature / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – V. 479. – P. 28–38.

222. Sedkaoui, Y. A new lateral method for characterizing the electrical conductivity of ion-exchange membranes / Y. Sedkaoui, A. Szymczyk, H. Lounici [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – V. 507. – P. 34–42.

223. Mareev, S.A. Geometric heterogeneity of homogeneous ion-exchange Neosepta membranes / S.A. Mareev, D.Y. Butylskii, N.D. Pismenskaya [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 563. –P. 768–776.

224. Benneker, A.M. Observation and experimental investigation of confinement effects on ion transport and electrokinetic flows at the microscale / A.M. Benneker, J.A. Wood, P.A. Tsai [и др.] // *Scientific Reports*. – 2016 – V. 6. – P. 37236.