

*На правах рукописи*



**Бутыльский Дмитрий Юрьевич**

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

**02.00.05 – электрохимия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Краснодар - 2019**

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Никоненко Виктор Васильевич**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Кардаш Марина Михайловна**, профессор  
Энгельсского технологического института (филиала) «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

кандидат химических наук, доцент  
**Елисеева Татьяна Викторовна**, доцент  
кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики» Российской академии наук, Московская область, г. Черноголовка

Защита диссертации состоится «12» декабря 2019 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149 и на сайте <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Шкирская С.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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. Уртеннова, 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 электродиализа. 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), РНФ (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).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

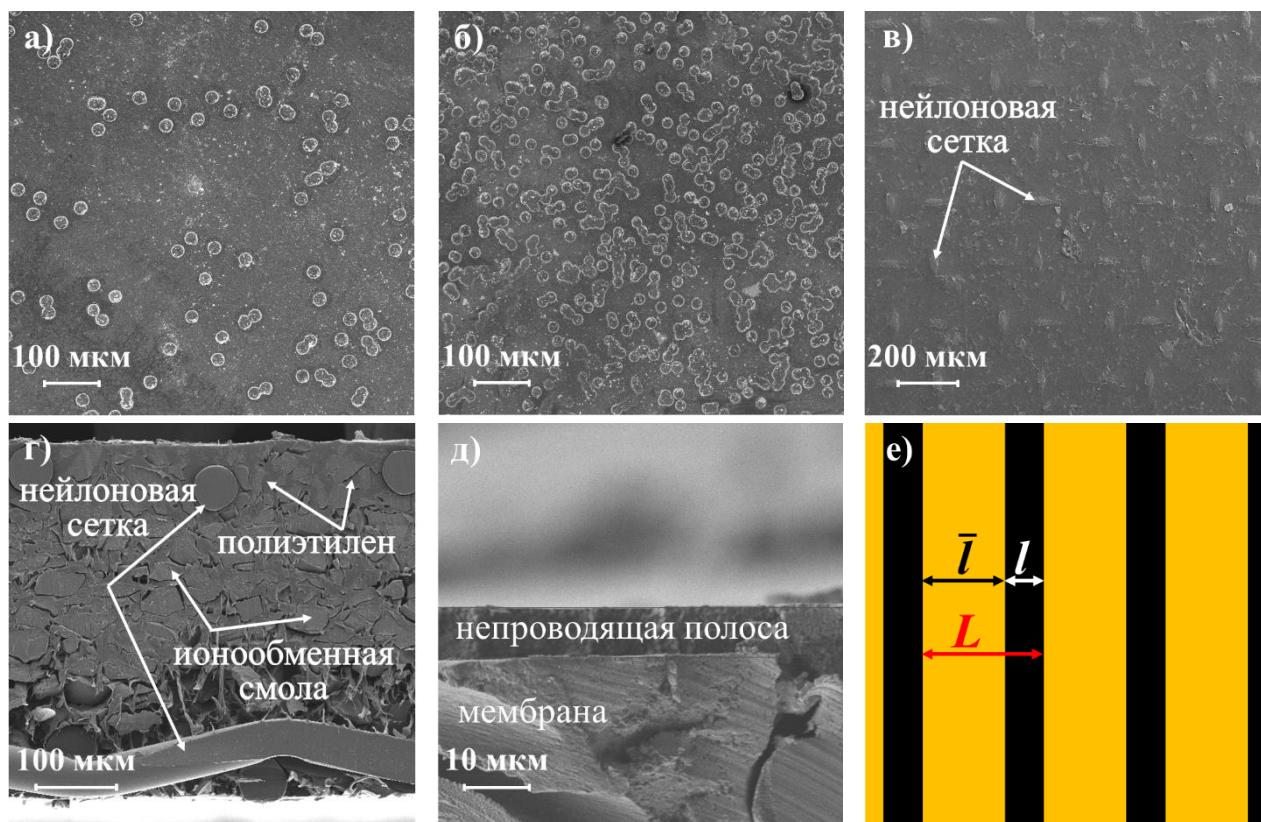
В **первой главе** представлен обзор литературы по структуре и свойствам ИОМ, а также способам их производства. Проведен анализ публикаций, посвященных визуализации поверхности ИОМ классическими методами оптической микроскопии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии и др. и с применением развивающихся методов сканирующей электрохимической микроскопии в целом и сканирующей микроскопии ионной проводимости в частности. Показано, что классические методы применялись в исследованиях для определения параметров шероховатости, высоты и шага волнистости, размеров проводящих и непроводящих областей на поверхности ИОМ, а развивающиеся методы применялись для визуализации поверхности в электродной электрохимии, материаловедении, цитологии, изучении кинетики химических реакций, микроэлектронике. Проанализирован научный задел в экспериментальном и теоретическом изучении влияния свойств поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики, получаемые методами вольтамперометрии, хронопотенциометрии, электрохимической импедансной спектроскопии и др. и служащие индикатором развития сопряженных эффектов концентрационной поляризации и увеличения полезного массопереноса.

Во **второй главе** представлены объекты исследования и экспериментальные методики. В качестве исследуемых мембран с электрической неоднородностью использованы разработанные и изготовленные гетерогенные мембраны М1 и М2, и образцы коммерческих мембран МА-41 и МК-40 (Щекиноазот, Россия) (рис. 1а-г). Мембраны М1 и М2 изготовлены на основе трековых мембран<sup>1</sup>, отличающихся диаметром цилиндрических пор и плотностью их распределения: средний диаметр пор равен 25.9 мкм и 21.5 мкм, а плотность распределения пор равна  $1.47 \times 10^4$  и  $8.78 \times 10^4$  пор/см<sup>2</sup>, соответственно.

Трековые мембраны с одной стороны покрыты пленкой сульфированного тетрафторуглеродного полимера Nafion® толщиной около 3 мкм, который также заполняет поры. Разработанные ИОМ имеют гладкую однородную поверхность с одной стороны и гетерогенную – с другой. Среднее значение доли проводящей поверхности с гетерогенной стороны ИОМ составляет 7.7 и 31.8 % для М1 и М2, соответственно.

---

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



**Рис. 1.** Изображения поверхности мембран M1 (а), M2 (б), MA-41 (в), среза мембраны MA-41 (г), среза вдоль непроводящей полосы на поверхности мембраны AMX-sb (д), полученные методом сканирующей электронной микроскопии; схема расположения непроводящих полос на поверхности мембраны AMX-sb (е)

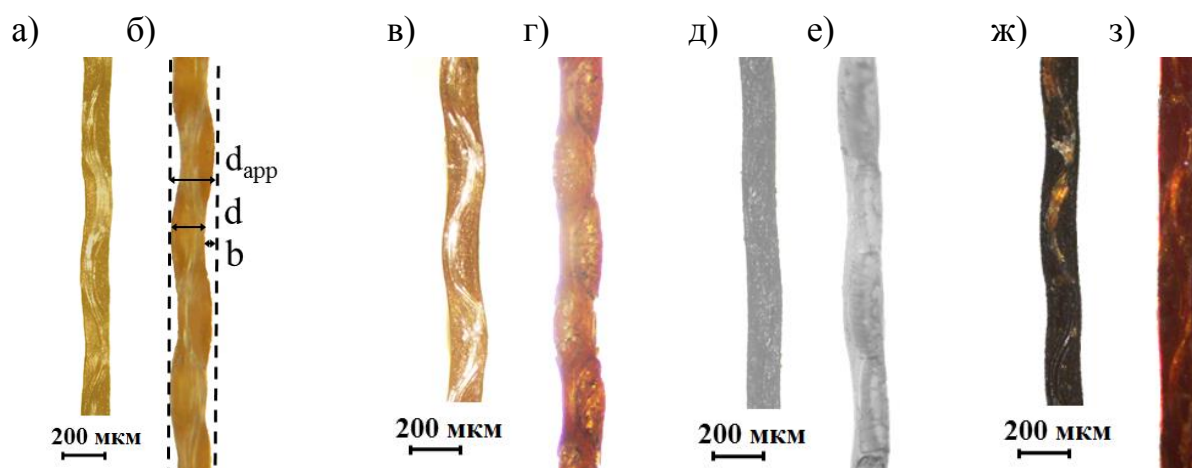
Кроме того, исследование параметров электрической неоднородности проведено на серии мембран, изготовленных путем нанесения непроводящих полос из полиакрилата стирола методом 2D лазерной печати на поверхность гомогенных мембран Neosepta AMX-sb (Astom, Япония) (рис. 1д и 1е). Параметры повторяющегося фрагмента наносимого рисунка представлены в табл. 1.

**Табл. 1.** Параметры формируемой электрической неоднородности

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

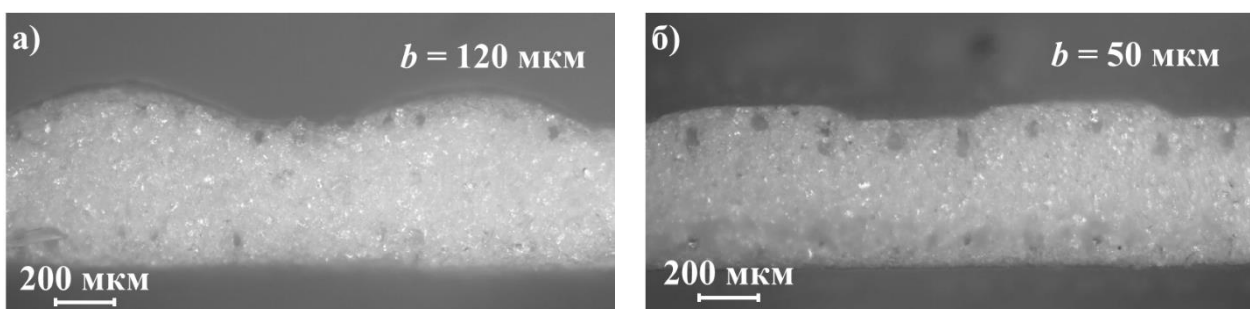
В качестве геометрически неоднородных мембран изучены образцы коммерческих гомогенных ИОМ производства Astom, Япония: Neosepta CMX, CMX-sb, AMX и AMX-sb (рис. 2). Исследуемые параметры геометрической неоднородности представлены на рис. 2б:  $d$  – истинная толщина мембраны,  $d_{app}$  – кажущаяся толщина мембраны,  $b$  – высота волнистости.





**Рис. 2.** 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).

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,  $b$ , и полученных на основе гетерогенной мембраны МК-40 (Щекиноазот, Россия) (рис. 3).



**Рис. 3.** Оптические изображения срезов поверхности геометрически неоднородных мембран МК-40-1 (а) и МК-40-2 (б)

Исследования электрохимических характеристик ИОМ проведено методами вольтамперометрии, хронопотенциометрии и электрохимической импедансной спектроскопии в лабораторной четырехкамерной ячейке с рабочей поверхностью  $2 \times 2 \text{ см}^2$  в растворе  $0.02 \text{ M NaCl}$ . Параллельно с электрохимическими измерениями на выходе из камеры обессоливания регистрировалось значение рН раствора, по разнице которого на входе и выходе камеры обессоливания можно судить о скорости генерации  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов на исследуемой ИОМ.

Визуализация электрической и геометрической неоднородностей исследуемых ИОМ проведена методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также разработанным способом, основанным на методе сканирующей электрохимической микроскопии (СЭХМ), а именно сканирующей потенциометрической микроскопии ионной проводимости. В мембранной электрохимии СЭХМ использовался при изучении транспорта ионов через поры трековых и ультрафильтрационных мембран, а также в исследовании профилей концентрации электролита у поверхности мембраны. Для изучения поверхности ИОМ метод СЭХМ применен впервые.

Разработанный способ реализуется с использованием экспериментальной установки, представленной на рис. 4, 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 и далее в емкость 5. Скорость потока контролируется кранами 3.

Измерительная система включает в себя источник питания 6, вольтметр 7, микроманипулятор 8 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 через отверстие 14 с помощью микроманипулятора 8. Стационарный капилляр 15 фиксируется в камере концентрирования у поверхности исследуемой мембраны. Конструкция ЭД ячейки позволяет проводить измерения распределения скачка потенциала у поверхности ИОМ методом СЭХМ *in situ* во время электродиализа.

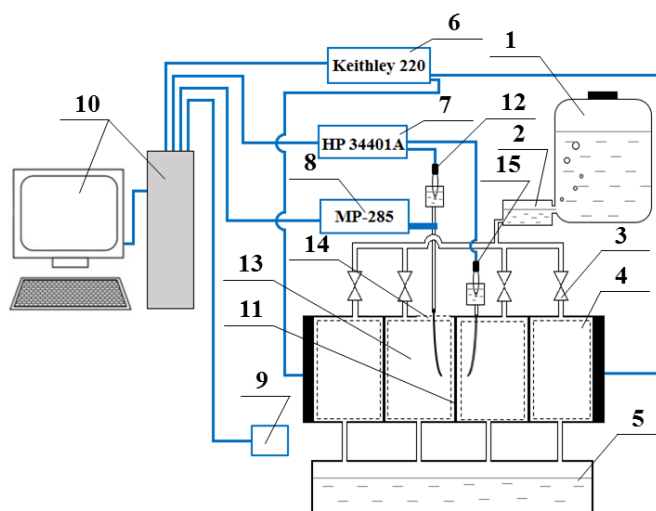


Рис. 4. Схематическое представление разработанной установки

Изучение электрической и геометрической неоднородностей поверхности ИОМ методом СЭХМ проведено при плотности тока  $j=0.5 j_{lim}$  ( $j_{lim}$  – предельная плотность тока) в растворе 0.02 М NaCl. Визуализация осадка проведена в условиях осаждения гипса ( $CaSO_4$ ) на поверхности мембраны при протекании 0.025М раствора  $Ca(NO_3)_2$  через камеру концентрирования в процессе электродиализного обессоливания 0.05М раствора  $Na_2SO_4$ , протекающего через камеру обессоливания.

В третьей главе приводятся результаты изучения влияния электрической неоднородности на электрохимические характеристики гетерогенных ИОМ М1, М2 и МА-41, полученные методом хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии, и их обсуждение.

Одним из информативных параметров ИОМ, определяемых методом хронопотенциометрии, является переходное время,  $\tau$ . Согласно классической теории Санда (H.J.S. Sand, 1901 г.), переходное время – это время, прошедшее с момента включения тока до момента, когда концентрация электролита у поверхности мембраны снижается до нуля. Применяемая плотность тока,  $j$ , должна быть выше  $j_{lim}$ . Уравнение Санда выведено в предположении, что конвекция отсутствует и диффузионный слой может быть бесконечно большим, а позже было адаптировано для мембранных систем:

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

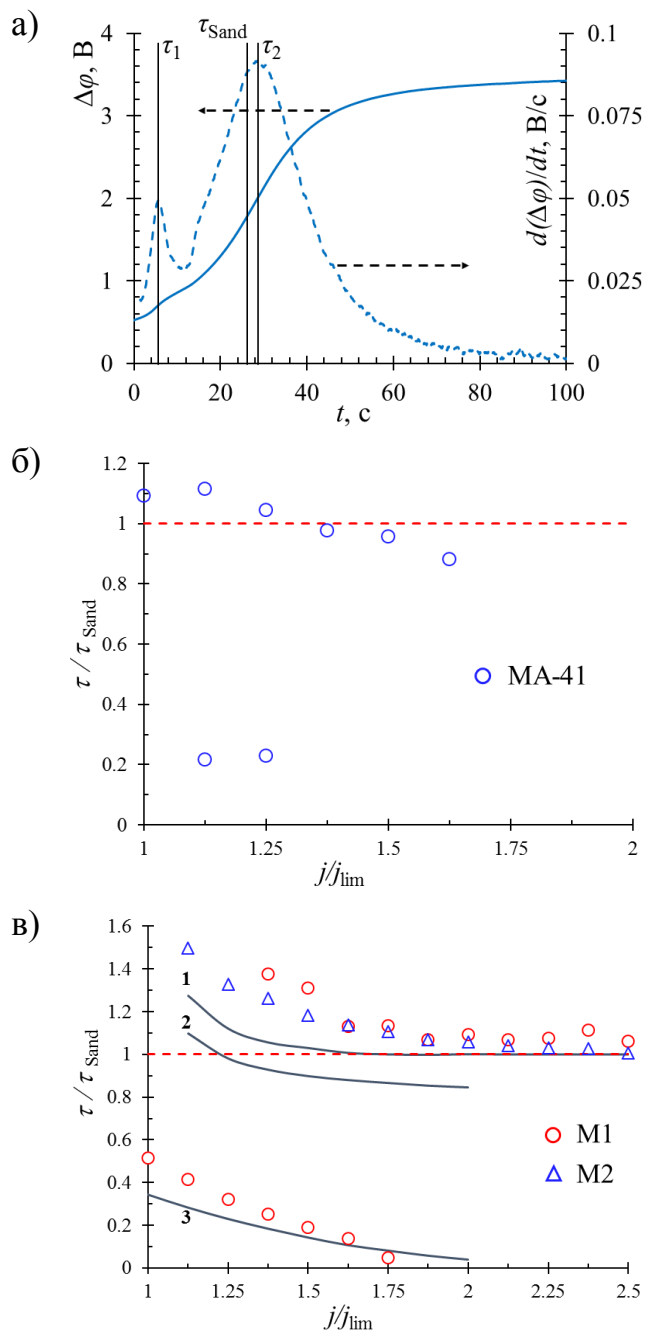
где  $D$  – коэффициент диффузии электролита;  $z_1$  и  $c_{10}$  – зарядовое число и молярная концентрация противоионов в объеме раствора, соответственно;  $T_1$  и  $t_1$  – эффективное число переноса противоионов в мембране и их число переноса в растворе, соответственно;  $j$  – плотность тока;  $F$  – постоянная Фарадея.

Из теории Санда и уравнения 1 следует, что в бинарных электролитах переходное время может принимать только одно значение. Из литературы известно, что возникновение нескольких переходных времен характерно для многокомпонентных или многослойных электродных и мембранных систем. В данной работе впервые показано, что существует еще одна причина возникновения двух переходных времен в электромембранных системах: это явление также может быть вызвано электрической неоднородностью 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 (Рис. 1г). 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 (рис. 1а и 1б).

Установлено, что на хронопотенциограммах ИОМ с электрически неоднородной поверхностью в бинарных электролитах могут появляться два переходных времени ( $\tau_1$  и  $\tau_2$ ). Хронопотенциограмма и зависимости  $\tau/\tau_{\text{Sand}}$  от  $j/j_{\text{lim}}$ , полученные для разных мембран, приведены на рис. 5.

Как видно из рис. 5б и 5в, величина и количество переходных времен зависят от доли проводящих областей и плотности задаваемого тока. Явление двух



**Рис. 5.** Хронопотенциограмма при токе  $j=1.125 j_{\text{lim}}$  ( $\Delta\phi - t$ , сплошная линия) и ее производная по времени ( $d(\Delta\phi)/dt - t$ , пунктирная линия) (а) и зависимость отношения  $\tau/\tau_{\text{Sand}}$  от  $j/j_{\text{lim}}$  для мембраны МА-41 (б) и мембран М1 (круги), М2 (треугольники) (в). Сплошные вертикальные линии показывают первое,  $\tau_1$ , и второе,  $\tau_2$ , экспериментальные переходные времена, а также теоретическое переходное время  $\tau_{\text{Sand}}$ , рассчитанное по уравнению Санда

переходных времен обнаружено на хронопотенциограммах мембран М1 и МА-41, о чем свидетельствуют два пика на их производных по времени.

Для мембраны М1 при плотностях тока в диапазоне от 1.125 до 1.75  $j/j_{lim}$  первое переходное время хорошо согласуется с теоретическим значением, рассчитанным с использованием трехмерной модели<sup>2</sup>, учитывающей долю и размер электрической неоднородности и основанной на уравнениях Нернста-Планка и условии электронной нейтральности (рис. 5в, линия 3). Для мембраны М2 первое переходное время экспериментально не идентифицируется. Теоретически это время описывается кривой 2. Линия 1 показывает расчет второго переходного времени для гетерогенной мембраны, которое в теории совпадает с переходным временем для гипотетической гомогенной мембраны. Кривая 1 отличается от пунктирной линии (рис. 5б, 5в), показывающей переходное время, рассчитанное по уравнению Санда (уравнение 1), поскольку в трехмерной модели учитывается вынужденная конвекция, а в теории Санда – нет (бесконечно большая толщина диффузионного слоя).

Первое переходное время,  $\tau_1$ , имеет место, когда концентрация электролита достигает критически малого значения у проводящих областей на поверхности ИОМ. Это время определяется балансом между скоростью уменьшения концентрации электролита из-за электрической миграции через поверхность раздела мембрана / раствор и скоростью доставки электролита путем нормальной диффузии из объема и тангенциальной диффузии от центров непроводящих областей к границам проводящих. Значение  $\tau_1$  уменьшается с уменьшением доли проводящих областей,  $\varepsilon$ , и увеличением соотношения размера непроводящих областей к толщине диффузионного слоя,  $L/\delta$ . Уменьшение  $\varepsilon$  приводит к увеличению локальной плотности тока; рост  $L/\delta$  уменьшает вклад тангенциальной диффузии.

Второе переходное время,  $\tau_2$ , значение которого выше, чем  $\tau_1$ , и сравнимо с  $\tau_{Sand}$ , регистрируется, когда достигается критически малая концентрация электролита на всей поверхности мембраны, включая проводящие и непроводящие области. Уменьшение концентрации вблизи непроводящих областей может быть вызвано индуцированной током конвекцией, по-видимому, электроконвекцией, возникающей как электроосмос первого рода, т.к. согласно литературным данным при данных условиях измерения (разбавленные растворы, малое межмембранное расстояние и высокая скорость протока) 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. Экспериментально определяется только одно переходное время в двух случаях: когда  $\varepsilon$  очень мала и  $L/\delta$  велико (значение  $\tau_1$  слишком мало, и его можно правильно определить) и когда  $\varepsilon$  довольно велика, а  $L/\delta$  мало (значение  $\tau_1$  слишком близко к  $\tau_{Sand}$ , чтобы его можно было различить).

Экспериментальное переходное время может быть больше, чем  $\tau_{Sand}$ , когда массопереносу способствует вынужденная конвекция (при относительно малых значениях  $j/j_{lim}$ ) и индуцированная током конвекция (при относительно больших значениях  $j/j_{lim}$ ), рис. 5в.

---

<sup>2</sup> Модель разработана канд. хим. наук С.А. Мареевым

Наличие электрической неоднородности поверхности также существенно влияет на форму спектра импеданса гетерогенных ИОМ, что было впервые показано сотрудниками кафедры физической химии С.А. Мареевым и

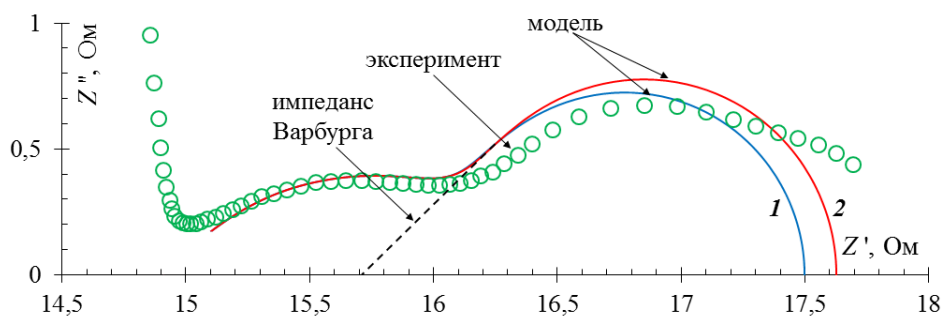
А.Э. Козмаем. Низкочастотные спектры импеданса гетерогенных мембран не соответствуют теории Варбурга для конечной толщины диффузионного слоя. Кроме хорошо известного импеданса Варбурга, в левой части спектра можно обнаружить увеличение ширины дуги (рис. 6). Это увеличение объясняется дополнительным сопротивлением поверхности гетерогенной мембраны по сравнению с гомогенной, которое проявляется в области относительно высоких частот.

В ходе исследования проведено экспериментальное изучение данного явления. На рис. 6 представлены экспериментальный и теоретические, рассчитанные по модели, представленной в работах С.А. Мареева и А.Э. Козмая, низкочастотные спектры импеданса гетерогенной мембраны М1. Две теоретические кривые рассчитаны при разной толщине диффузионного слоя,  $\delta$ , (169 мкм и 182 мкм). Первая теоретическая кривая, полученная при 169 мкм, хорошо описывает высоту дуги экспериментального спектра импеданса, а вторая, полученная при 182 мкм, – его ширину. На левую часть дуги, обусловленную гетерогенностью поверхности мембраны, изменение толщины диффузионного слоя не влияет.

Это явление, как и явление двух переходных времен на хронопотенциограммах, объясняется искривлением линий тока у поверхности гетерогенных ИОМ («эффект воронки», I. Rubinstein) 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.

С увеличением  $\delta$  вклад электрической неоднородности становится пренебрежимо мал, правая часть дуги растет, а форма спектра стремится к форме классического импеданса Варбурга с конечной длиной диффузионного слоя.

В четвертой главе представлены результаты изучения электрической неоднородности поверхности гетерогенных ИОМ классическими методами визуализации (оптическая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия) и разработанным способом на основе метода сканирующей электрохимической микроскопии, а

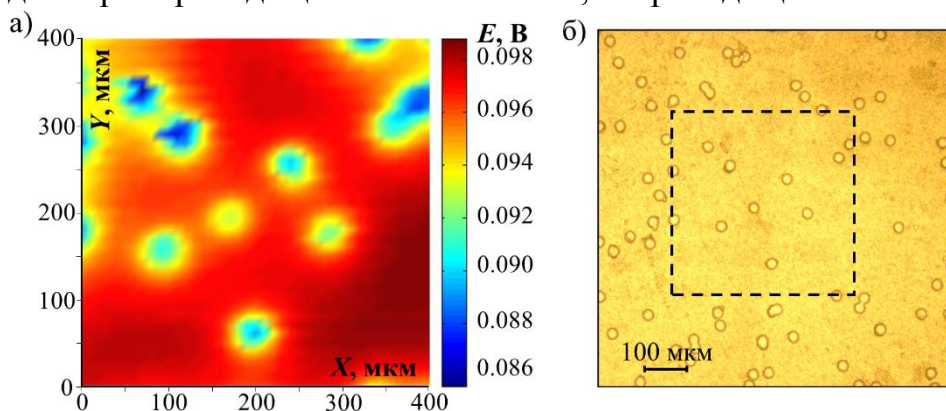


**Рис. 6.** Экспериментальный и теоретические низкочастотные спектры импеданса гетерогенной мембраны М1. Теоретические спектры были рассчитаны при значениях толщины диффузионного слоя 169 мкм (1) и 182 мкм (2)

также влияния этой неоднородности на скорость массопереноса и скорость генерации ионов  $H^+/OH^-$ .

Распределение скачка потенциала у поверхности гетерогенной мембраны М1 (рис. 7) отвечает теоретическим представлениям: линии тока огибают непроводящие области и проходят через проводящие. В связи с этим, непроводящим областям соответствуют

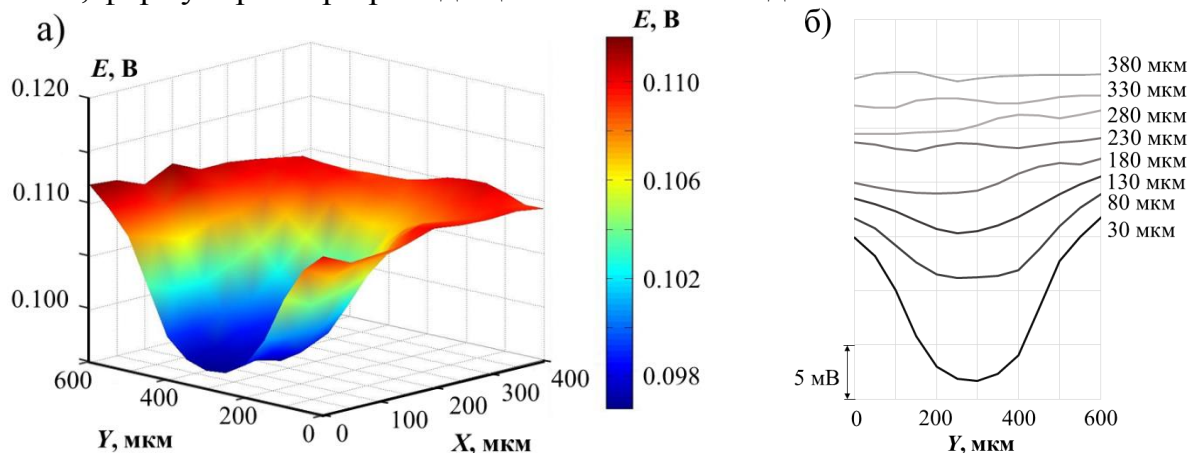
максимумы на карте распределения потенциалов, а проводящим – минимумы. Распределение желтых и голубых кругов по поверхности мембраны, показывающих проводящие области на карте СЭХМ, в точности соответствует



**Рис. 7.** 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

распределению устьев пор, полученному на оптическом микроскопе (рис. 7). 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.

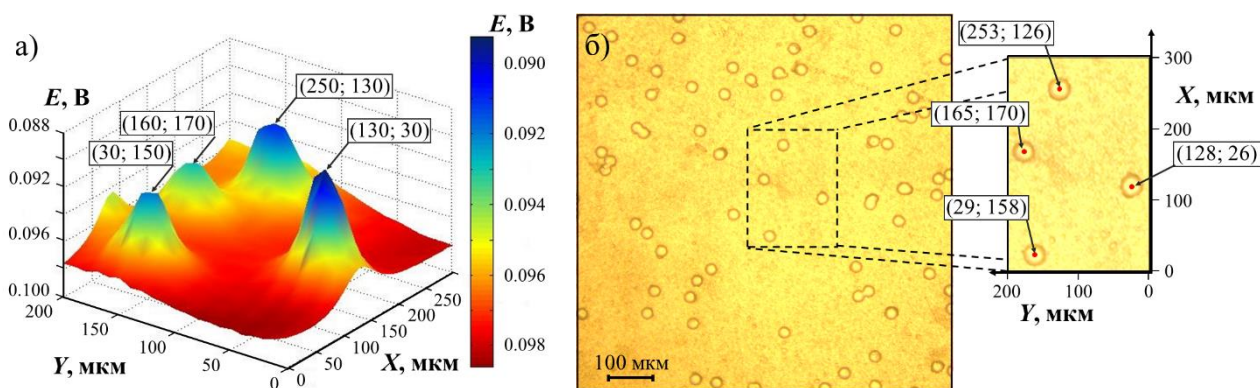
С увеличением расстояния от поверхности мембраны распределение скачка потенциала выравнивается (рис. 8). На расстоянии 380 мкм, которое больше, чем толщина диффузионного слоя,  $\delta = 360$  мкм, электрическое поле практически постоянное. На расстоянии 230 мкм и более от поверхности мембраны оценить положение, форму и размер проводящих областей методом СЭХМ невозможно.



**Рис. 8.** 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)

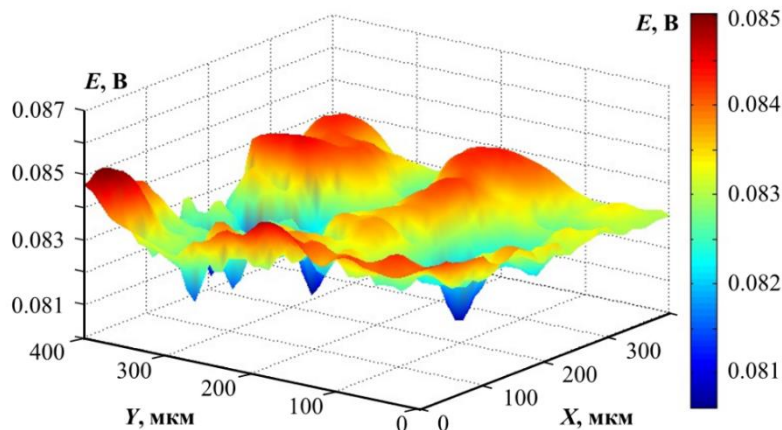
На рис. 9 показано, что имеется значительная корреляция локализации проводящих областей, полученной методами СЭХМ и оптической микроскопии. Для наглядности наименьшее значение скачка электрического потенциала изображено

сверху, а наибольшее – снизу. Значения координат, определенные методом СЭХМ (рис. 9а) и по оптическому изображению (рис. 9б), сходятся в пределах погрешности измерений.



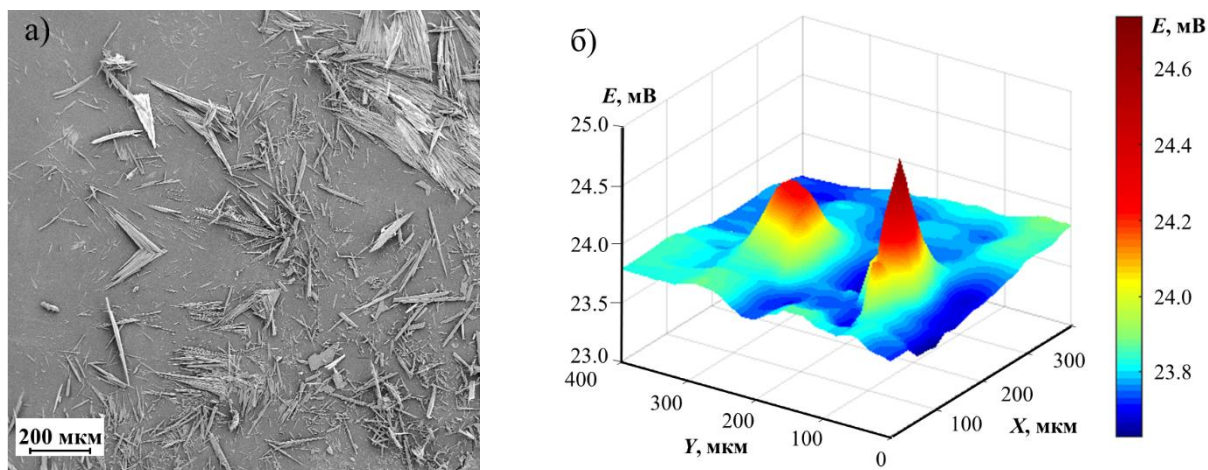
**Рис. 9.** Определение центров проводящих областей на карте распределения скачка потенциала (а) и по оптическому изображению (б) поверхности мембраны М1

Распределение скачка потенциала около поверхности коммерческой гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 неравномерное (рис. 10). В отличие от мембран М1 и М2, форма и размер каждой из проводящих областей различны, что приводит к крайне неравномерному распределению скачка потенциала. Тем не менее, по его пикам центры проводящих областей или их агломератов определяются однозначно. Хорошо видно, что у поверхности мембраны имеются обширные области с наибольшим значением скачка потенциала, которые отвечают непроводящим областям. Отмечено, что абсолютное изменение скачка потенциала около поверхности мембраны М1 больше (10-20 мВ), чем в случае МК - 40 (5 мВ). 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.



**Рис. 10.** Распределение скачка потенциала у поверхности гетерогенной мембраны МК-40

Метод СЭХМ позволяет проводить визуализацию процесса осадкообразования во время электродиализной обработки растворов. 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 (рис. 11а), видно, что осадок  $\text{CaSO}_4$  на поверхности мембраны Neosepta AMX образует сеть кластерных структур разной плотности, формы и размеров. Метод СЭХМ дает аналогичную информацию (рис. 11б), но позволяет получать эту информацию непрерывно во времени, не вынимая мембрану из ЭД ячейки.



**Рис. 11.** Изображение осадка  $\text{CaSO}_4$  на поверхности мембраны AMX-sb, обращенной в камеру концентрирования, полученное методом СЭМ, (а) и результат сканирования распределения скачка потенциала над осадком через 30 мин после задания плотности тока  $j=0.5 j_{\text{lim}}$  в системе с 0.05 М раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в камере обессоливания и 0.025 М раствором  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в камере концентрирования (б)

Для анализа влияния электрической неоднородности на электрохимические характеристики ИОМ были изготовлены и исследованы 6 образцов мембран с электрически неоднородной поверхностью на основе гомогенной мембраны AMX-sb. На исходную мембрану наносились непроводящие полосы полиакрилата стирола (глава 2). Выбор параметров проводящих и непроводящих областей (рис. 1д, 1е, табл. 1) обусловлен следующими теоретическими и практическими предпосылками:

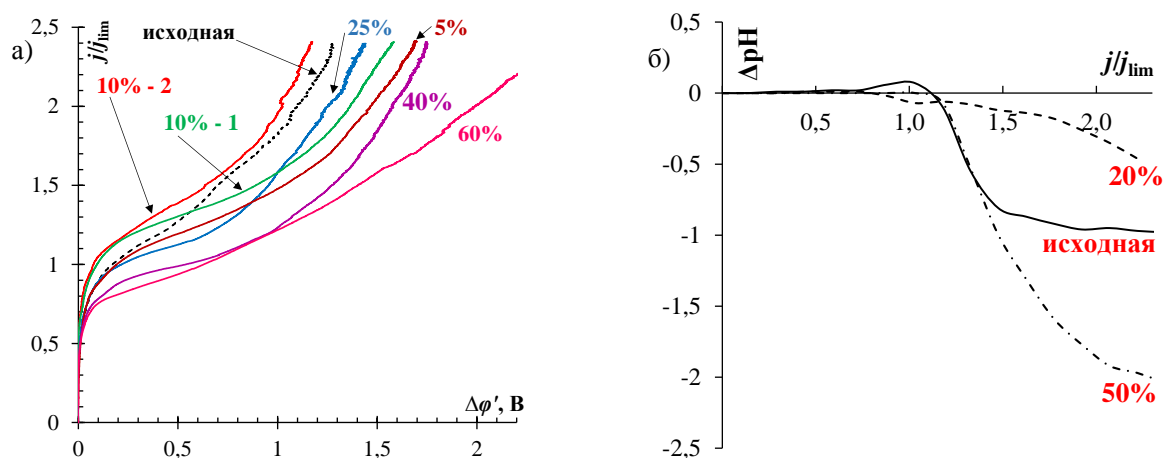
1. Интервал значений доли поверхности, занятой непроводящими областями, должен включать те значения, которые были найдены, как оптимальные в теоретических работах: близкое к 10 % в работе В.И. Заболоцкого и соавторов и 60 % в работе S.M. Davidson и соавторов;
2. Шаг рисунка неоднородной поверхности должен быть сопоставим с толщиной диффузионного слоя  $\delta$ , 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, что вклад электроконвекции в перенос ионов соли является максимальным, когда электроконвективные вихри вовлекают в движение весь диффузионный слой (М.Х. Уртенев, 1998 г., А. Mani, 2016 г.). 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.

Экспериментальная предельная плотность тока для образцов AMX-sb 10%-1 и AMX-sb 10%-2 (обозначения см. табл. 1), у которых 10 % поверхности экранировано непроводящим материалом, превышает предельную плотность тока для гомогенной мембраны, прошедшей предподготовку в тех же условиях (рис. 12а). Экранирование 5 % поверхности ИОМ не приводит к существенному изменению электрохимических характеристик. С увеличением доли непроводящей поверхности,  $\theta_{\text{nc}}$ , 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 и соавторов, чем к оценкам S.M. Davidson и соавторов. Такая же оптимальная доля непроводящей поверхности была экспериментально определена в работе Е. Коржовой и соавторов в случае гомогенных мембран, частично экранированных пятнами непроводящего полимера на их поверхности.



**Рис. 12.** Экспериментальные вольтамперные характеристики образцов мембран (а) и разность рН на входе и выходе камеры обессоливания в зависимости от  $j/j_{lim}$  (б)

Стоит отметить, что как в работе S.M. Davidson, так и в работе В.И. Заболоцкого 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 S.M. Davidson изучается система без вынужденного течения раствора, что также может влиять на электрохимические характеристики. Во-вторых, поверхность АМХ-sb является не плоской, как в моделях S.M. Davidson и В.И. Заболоцкого, 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, рис. 1д, е), 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 существует 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. 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 (рис. 12б): при равном отношении  $j/j_{lim}$  величина  $\Delta pH$  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 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  $\theta_{nc}$  от 5 до 50 %), при заданном скачке потенциала большая плотность тока через модифицированную мембрану по сравнению с исходной означает также и большую величину скорости массопереноса.

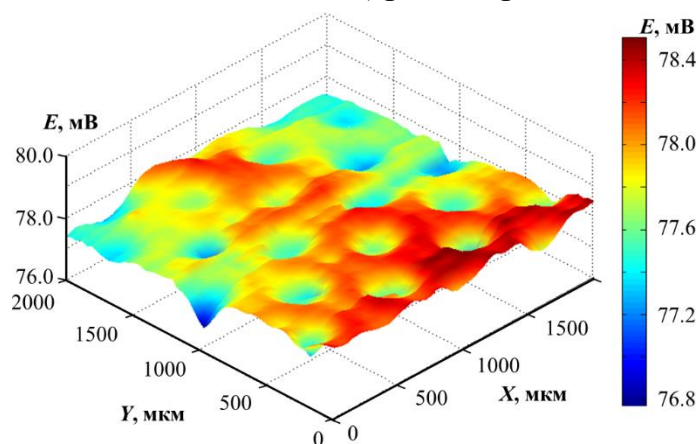
Предельная плотность тока для мембраны AMX-sb 10%-2 при любом скачке потенциала является наибольшей при сравнении с любой из изученных мембран, в том числе AMX-sb и AMX-sb 10%-1. Ширина как проводящей, так и непроводящей полос на поверхности AMX-sb 10%-2 в два раза больше, чем на поверхности AMX-sb 10%-1. 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, могут образовываться и на гомогенной поверхности. 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.

Таким образом показано, что модификация поверхности гомогенной анионообменной мембраны путем нанесения на ее поверхность непроводящих параллельных друг другу полос приводит к росту предельной плотности тока и скорости массопереноса в области предельной и сверхпредельной плотностей тока. Оптимальное значение доли непроводящей поверхности близко к 10 %.

В **пятой главе** приводятся результаты изучения геометрической неоднородности на поверхности коммерческих гомогенных ИОМ классическими методами визуализации (оптическая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия) и разработанным способом на основе метода СЭХМ, а также влияния этой неоднородности на электрохимические характеристики ИОМ, скорость массопереноса и скорость генерации ионов  $H^+/OH^-$ .

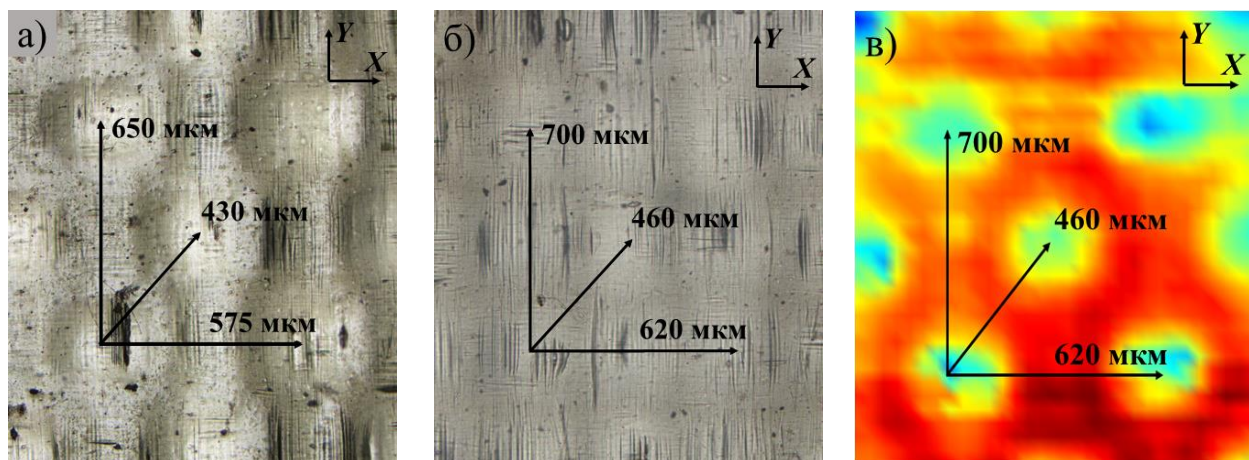
Материал коммерческих гомогенных ионообменных мембран Neosepta считается электрически однородным. Однако поверхность этих мембран волнистая (рис. 2), что обусловлено наличием армирующей сетки, и, согласно литературным данным, должно существенным образом сказываться на интенсификации массопереноса. Определение параметров геометрической неоднородности ИОМ классическими методами провести сложно из-за быстрого изменения свойств набухшего образца при контакте с воздухом в процессе визуализации. В связи с этим особый интерес представляет изучение влияния геометрической неоднородности поверхности мембраны на распределение электрического скачка потенциала, регистрируемое методом СЭХМ, непосредственно в процессе электродиализа.

Распределение скачка потенциала вблизи поверхности мембраны СМХ показано на Рис. 13. При сканировании на постоянной высоте (среднее расстояние от подвижного микрокапилляра до поверхности не меняется) локальное расстояние от микрокапилляра до волнистой проводящей поверхности изменяется при изменении его позиции. В результате изменяется скачок потенциала между фиксированным и подвижным измерительными капиллярами: он меньше у холмов и выше у долин (в случае, когда мембрана имеет большую удельную электропроводность, чем раствор).



**Рис. 13.** Распределение скачка потенциала у поверхности гомогенной мембраны СМХ

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 (рис. 14а). В случае влажной мембраны эти параметры, определяемые оптическим микроскопом, составляют 620 и 700 мкм, соответственно (рис. 14б). Метод СЭХМ в пределах погрешности измерений дает тот же результат для мембраны, закрепленной в проточной ЭД ячейке (рис. 14в).

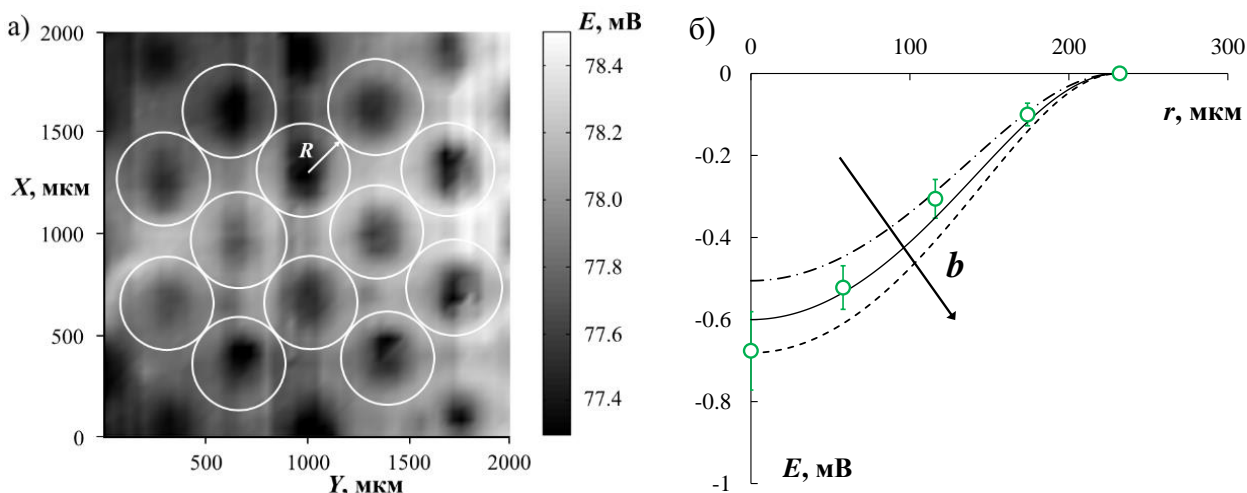


**Рис. 14.** Расстояние между вершинами соседних холмов на поверхности мембраны СМХ, определенное из оптических изображений ее поверхности в сухом (а) и набухшем (б) состоянии и распределения скачка потенциала методом СЭХМ (в)

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. При этом расстояние между холмами увеличивается от 575 до 620 мкм и от 650 до 700 мкм по осям  $X$  и  $Y$ , соответственно.

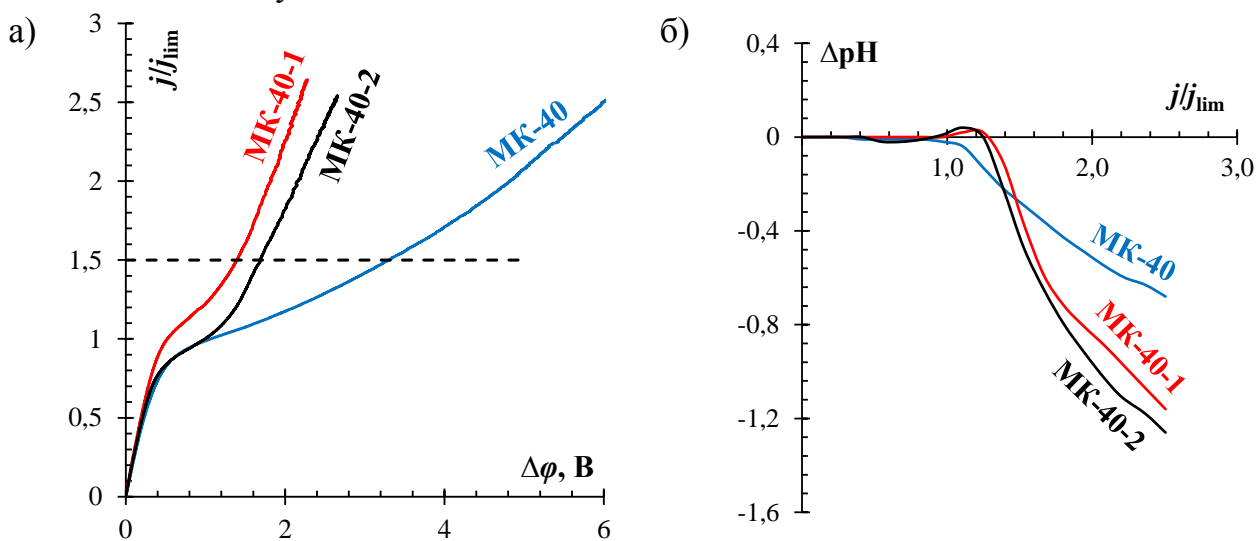
Обработка экспериментальных данных СЭХМ с использованием математического моделирования (рис. 15а) позволила найти значение высоты волнистости,  $b$ , поверхности мембраны (расстояние между высотами, отвечающими самой высокой и самой низкой точками). Показано хорошее согласие между экспериментальным и

теоретическим распределением потенциала в случае набухшей мембраны СМХ, когда  $b$  в расчетах составляет 45 мкм. Значение  $b$ , определенное с помощью оптической микроскопии, составляет  $55 \pm 10$  мкм (рис. 15б). 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 электролиза.



**Рис. 15.** Представление элементарного звена 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

Для анализа влияния геометрической неоднородности на электрохимические характеристики ИОМ на основе мембраны МК-40 изготовлены 2 образца мембран с волнистой поверхностью МК-40-1 и МК-40-2 (рис. 3), отличающиеся высотой волнистости (120 и 50 мкм, соответственно). Расстояние между вершинами соседних холмов в обоих случаях составляет 600 мкм.



**Рис. 16.** Вольтамперные характеристики исходной мембраны МК-40 и образцов мембран с волнистой поверхностью (а) и разность рН на входе и выходе камеры обессоливания (б)

Результаты изучения полученных образцов мембран методом вольтамперометрии (рис. 16а) позволяют заключить, что длина плато предельного тока в случае мембран с волнистой поверхностью сокращается по сравнению с плато исходной мембраны. 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 (рис. 16б) 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 также является более интенсивное электроконвективное перемешивание раствора, которое отодвигает начало диссоциации воды в область более высоких скачков потенциала.

Стоит отметить, что энергозатраты на ЭД обессоливание, которые определяются скачком потенциала, возникающим на мембране, снижаются при формировании волнистости на поверхности ИОМ. На рис. 16а можно заметить, что при  $j = 1.5j_{lim}$  (горизонтальная пунктирная линия) скачок потенциала на мембранах с волнистой поверхностью меньше примерно в 2 раза.

## ОСНОВНЫЕ 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 ( $\tau_1$  и  $\tau_2$ ). Первое переходное время,  $\tau_1$ , отвечает состоянию, когда концентрация электролита достигает критически малого значения у проводящих областей на поверхности ИОМ. Второе переходное время,  $\tau_2$ , значение которого выше, чем  $\tau_1$  и сравнимо с  $\tau_{Sand}$ , 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.

### **Список публикаций по теме диссертационной работы:**

#### **Статьи**

1. Butylskii D.Y., Mareev S.A., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Larchet C., Dammak L., Grande D., Apel P.Y. *In situ* investigation of electrical inhomogeneity of ion exchange membrane surface using scanning electrochemical microscopy // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – V. 56. – №. 11. – P. 1006-1013.

2. Butylskii D.Y., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Polezhaeva O.A., Nikonenko V.V. Phenomenon of two transition times in chronopotentiometry of electrically inhomogeneous ion exchange membranes // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 273. – P. 289-299.

3. Mareev S.A., Butylskii D.Y., Pismenskaya N.D., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V.V. Geometric heterogeneity of homogeneous ion-exchange Neosepta membranes // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 563. – P. 768-776.

4. Nebavskaya K.A., Butylskii D.Y., Moroz I.A., Nebavsky A.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. 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 // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – V. 58. – №. 9. – P. 780-789.

#### **Тезисы докладов**

1. Butylskii D.Y., Mareev S.A., Larchet C., Dammak L., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. Electrochemical methods to study heterogeneity of ion-exchange membrane surface // *Book of abstracts of the international conference PERMEA 2019, August 26-29. – Budapest, Hungary. – 2019. – O-35 – P. 63.*

2. Butylskii D.Y., Mareev S.A., Larchet C., Dammak L., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. Experimental study of surface morphology of ion-exchange membranes and its impact on the membrane electrochemical characteristics // *Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes», May 20-25. – Sochi, Russia. – 2019. – P. 72-73.*

3. Butylskii D.Y., Mareev S.A., Larchet C., Dammak L., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. Investigation of undulation of homogeneous ion-exchange membranes surface // *Book of abstracts of the international conference «Membrane and Electromembrane Processes (MELPRO 2018)». – Prague, Czech Republic. – 2018. – P. 59–60.*

4. Butylskii D.Y., Sistat P., Apel P. Yu. Effect of the degree of IEM heterogeneity on the mass transfer efficiency in pulsed electric field modes // *Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes», May 21-26. – Sochi, Russia. – 2018. – P. 69-70.*

5. Butylskii D.Y., Mareev S.A., Larchet C., Dammak L., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. *In situ* investigation of ion exchange membrane surface electrical inhomogeneity using scanning electrochemical microscopy during electro dialysis process // Conference Proceedings 9th Workshop on Scanning Electrochemical Microscopy and Related Techniques, August 13 -17. – Warsaw, Poland. – 2017. – P. 92.

6. Butylskii D.Y., Mareev S.A., Larchet C., Dammak L., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. Experimental and theoretical investigation of surface geometrical heterogeneity of homogeneous ion-exchange membranes using scanning electrochemical microscopy method // Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes», May 23-27. – Sochi, Russia. – 2017. – P. 103-104.

7. Бутыльский Д.Ю., Мареев С.А., Ларше К., Даммак Л., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Исследование геометрической неоднородности поверхности гомогенной ионообменной мембраны методом сканирующей электрохимической микроскопии *in situ* // Материалы XV Международной научно-практической конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017», 13-17 сентября. – Воронеж, Россия. – 2017. – С. 206-208.

8. Butylskii D.Y., Mareev S.A., Larchet C., Dammak L., Pismenskaya N.D. Investigation of electroconvection near heterogeneous membrane using scanning electrochemical microscopy «Ion transport in organic and inorganic membranes», May 23-28. – Sochi, Russia. – 2016. – P. 72-73.

9. Бутыльский Д.Ю., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Апель П.Ю., Ларше К., Даммак Л., Никоненко В.В. Исследование электрической неоднородности ионообменных мембран методом сканирующей электрохимической микроскопии // Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «Мембраны 2016», 13-17 сентября. – Нижний Новгород, Россия. – 2016. – С. 367-369.

*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.*