

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кубанский государственный университет»**

На правах рукописи



МОРОЗ ИЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ
ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ
СИСТЕМАХ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ
ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ МИКРОСКОПИИ И
ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ**

1.4.6. Электрохимия

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

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Мареев Семён Александрович

Краснодар – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	7
1. Литературный обзор	15
1.1 Ионообменные мембраны	15
1.2 Концентрационная поляризация.....	18
1.3 Сопряжённые эффекты концентрационной поляризации	21
1.3.1. Диссоциация воды.....	22
1.3.2. Гравитационная конвекция	23
1.3.3. Электроконвекция	24
1.3.4. Соотношение вкладов механизмов сверхпредельного массопереноса.....	27
1.4 Влияние свойств ИОМ на сверхпредельный массоперенос	30
1.5 Вольтамперная характеристика электромембранной системы	32
1.6 Хронопотенциометрия.....	34
1.7 Способы визуализации электроконвекции.....	35
1.7.1 Лазерная интерферометрия	35
1.7.3 Оптическая визуализация с флуоресцентными красителями и трассирующими частицами.....	37
1.7.4 Сочетание электрохимических измерений с прямой визуализацией.	40
1.7.5 Сопоставление методов и перспективы развития	41
2. Экспериментальная часть.....	43
2.1 Коммерческие мембраны	43

2.2 Модифицированные мембраны	46
2.3 Солевая подготовка мембран.....	49
2.4 Комбинированный метод оптической визуализации и хронопотенциометрии	49
2.5 Растворы.....	51
2.6 Обработка и интерпретация экспериментальных данных: ВАХ и хронопотенциограммы	56
2.7 Обработка видеоданных.	58
2.8 Определение влияния каталитической диссоциации воды на визуализацию ЭК	62
3. Результаты исследования соответствия между оптическим и электрохимическим откликами мембранной системы.....	65
3.1 Стадии развития неравновесной ЭК	65
4. Влияние геометрической и электрической неоднородности поверхности мембран на характеристики электроконвективных вихрей	81
4.1 Геометрическая неоднородность.....	81
4.2 Электрическая неоднородность.....	88
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	95
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	97

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Сокращения

АОМ	анионообменная мембрана;
ВАХ	вольтамперная характеристика;
ДВБ	дивинилбензол;
ДПС	диффузионный пограничный слой;
ДЭС	двойной электрический слой;
ИОМ	ионообменная мембрана;
КК	камера концентрирования;
КО	камера обессоливания;
КОМ	катионообменная мембрана;
ОПЗ	область пространственного заряда;
ПС	полистирол;
СА	стирол-акрилат;
ХП	хронопотенциометрия / хронопотенциограмма;
ЭД	электродиализ;
ЭК	электроконвекция;

Обозначения

Константы:

D	коэффициент диффузии электролита;
F	число Фарадея, 96485 Кл/моль;
R	универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К)

Переменные:

c_0	молярная концентрация электролита в питающем растворе;
d_{ec}	толщина области электроконвективного перемешивания;

h	межмембранное расстояние;
i	плотность тока;
i_{lim}	предельная плотность тока;
i_{lim}^{Lev}	предельная плотность тока, рассчитанная по уравнению Левека;
E	напряженность электрического поля;
L	длина канала электродиализатора;
P^*	диффузионная проницаемость мембраны;
T	абсолютная температура;
t	время;
t_1	число переноса противоиона в растворе;
T_1	эффективное число переноса противоиона в мембране;
V_0	средняя линейная скорость раствора в канале;
z_i	зарядовое число i -го иона;
δ	толщина диффузионного пограничного слоя по Нернсту;
δ_{tot}	полная толщина диффузионного пограничного слоя
$\Delta\varphi$	падение диффузионного потенциала, В;
$\Delta\varphi'$	скорректированное падение потенциала, В;
$\Delta\varphi_{ohm}$	омический скачок потенциала;
ε_c	доля проводящей поверхности мембраны;
τ	переходное время (в хронопотенциометрии);

Индексы

Верхние:

$*$ обозначает эффективные или кажущиеся параметры мембраны;

Нижние:

<i>1</i>	относится к противоиону;
<i>2</i>	относится к коиону;
<i>S</i>	теоретическое значение, рассчитанное по уравнению Санда
<i>exp</i>	экспериментальное значение

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Электродиализ (ЭД) широко применяется в процессах водоподготовки, пищевой и химической промышленности. Использование интенсивных сверхпредельных токовых режимов позволяет существенно повысить скорость массопереноса и уменьшить площадь дорогостоящих ионообменных мембран (ИОМ), что даёт заметный экономический эффект. При электродиализной обработке разбавленных растворов основным механизмом увеличения полезного массопереноса в сверхпредельных токовых режимах является электроконвекция (ЭК) — увлечение молекул жидкости ионами, формирующими пространственный заряд у поверхности ИОМ, под действием электрической объемной силы. Помимо интенсификации массопереноса, ЭК препятствует осадкообразованию на поверхности мембран.

Несмотря на значительный прогресс в теоретическом описании ЭК, экспериментальные методы её исследования в проточных электродиализных системах, сочетающие оптическую визуализацию вихрей с одновременной электрохимической регистрацией скачка потенциала, в настоящее время раскрыли далеко не все свои возможности. Хронопотенциометрия является общепризнанным электрохимическим методом характеристики ИОМ, но в литературе отсутствует сопоставление пространственного распределения концентрации электролита у поверхности мембраны с одновременно регистрируемой хронопотенциограммой, что позволило бы связать конкретные особенности кривой — амплитуду и период осцилляций скачка потенциала, кратковременные провалы и пики — с определёнными, оптически наблюдаемыми стадиями развития электроконвективных вихрей. Применение метода синхронной оптической визуализации ЭК методом флуоресцентной микроскопии в сочетании с хронопотенциометрией является, таким образом, актуальной задачей, решение которой открывает возможности как для

фундаментального изучения сверхпредельного массопереноса, так и для разработки методов неинвазивного контроля свойств поверхности и объёма ИОМ при их исследовании в процессе ЭД.

Степень разработанности темы исследования. Теоретические основы явления электроконвекции заложены в работах Rubinstein I. и Shtilman L., получивших решение уравнений Нернста–Планка–Пуассона без условия локальной электронейтральности и показавших, что при достаточно высоком скачке потенциала у ион-селективной поверхности образуется расширенная макроскопическая область пространственного заряда (ОПЗ), толщина которой может достигать нескольких микрометров — на два-три порядка больше толщины равновесного двойного электрического слоя. Rubinstein I. и Zaltzman B. доказали, что электроосмотическое скольжение в ОПЗ является ключевым механизмом неравновесной ЭК при сверхпредельных плотностях тока. Духин С.С. и Мищук Н.А. описали равновесную ЭК, или электроосмос первого рода, возникающий при допредельных токах за счёт скольжения в квазиравновесном двойном электрическом слое, и неравновесную ЭК, электроосмос второго рода, возникающий в сверхпредельных токовых режимах, когда к квазиравновесному двойному электрическому слою добавляется расширенная ОПЗ. Таким образом, неравновесной называется ЭК, развивающаяся при сверхпредельных плотностях тока за счёт электроосмотического скольжения жидкости именно в расширенной ОПЗ.

Влияние свойств поверхности ИОМ на массоперенос при сверхпредельных плотностях тока изучалось теоретически в работах Rubinstein I., Мищук Н.А., Уртенкова М.Х., Никоненко В.В., Pham V., Mani A., Узденовой А.М. и экспериментально Шапошником В.А., Васильевой В.И., Заболоцким В.И., Письменской Н.Д., Yossifon G., Kwak R. и их соавторами. Установлено, что геометрическая, электрическая и химическая (заряд поверхности, гидрофобность и др.) неоднородность и неравномерное распределение концентрации в проточном канале электродиализатора

обеспечивают тангенциальную составляющую электрического тока, что приводит к более раннему развитию ЭК.

Для экспериментального исследования неравновесной ЭК используют как косвенные электрохимические методы — вольтамперометрию и хронопотенциометрию, — так и прямые оптические методы. Впервые в работах Шапошника В.А. и Васильевой В.И. метод лазерной интерферометрии был применен совместно с вольтамперометрией для исследования концентрационных профилей при различных плотностях тока (в первую очередь сверхпредельных) в проточной многокамерной электродиализной ячейке. Данный метод позволяет оценить толщину диффузионного слоя и размер области с электроконвективным перемешиванием раствора, но не даёт возможности определять движение отдельных вихрей. Группой Васильевой В.И. и соавторов проведён Фурье-анализ временных рядов сдвига интерференционной полосы и определён показатель степени в спектре мощности флуктуаций, характеризующий степень развития электроконвективного перемешивания раствора у поверхности мембраны, однако без точного сопоставления полученных характеристик с одновременно регистрируемыми флуктуациями скачка потенциала.

Первые опыты по визуализации ЭК-вихрей, измерению их размера и скорости вращения выполнены Rubinstein S. и соавторами в непроточных ячейках с трассирующими частицами. Этот метод позволяет наиболее точно регистрировать движение жидкости, но не даёт информации о концентрации раствора. Методика с флуоресцентным красителем в микрофлюидной ячейке, позволяющая визуализировать концентрационное поле и форму вихрей, разработана Kwak R. и соавторами. Показано, что метод флуоресцентной микроскопии хорошо подходит для исследования именно неравновесной ЭК при сверхвысоких плотностях тока (в 1.5 и более раз выше предельного значения). Однако в этих работах, использовался потенциостатический режим

и применялась двухэлектродная схема, в которой напряжение задавалось и измерялось на одних и тех же (поляризующих) электродах.

Цель работы – Установить закономерности пространственно-временного развития неравновесной электроконвекции в электродиализных системах при сверхпределных токовых режимах на основе метода флуоресцентной микроскопии с одновременной регистрацией хронопотенциограмм.

Задачи исследования:

1. Разработать экспериментальную установку для реализации комбинированного метода визуализации электроконвекции с применением флуоресцирующего красителя в проточной мембранной ЭД системе с одновременной регистрацией хронопотенциограмм, позволяющую синхронизировать данные флуоресцентной микроскопии и скачок потенциала на ИОМ.

2. Установить соответствие между данными флуоресцентной микроскопии о развитии электроконвективных вихревых структур (их размером и изменением положения) и электрохимическим откликом мембранной системы (значением скачка потенциала) в зависимости от плотности тока;

3. Расширить представление о стадиях развития неравновесной электроконвекции в сверхпределном гальваностатическом токовом режиме.

4. Исследовать влияние электрической неоднородности и рельефа поверхности мембраны на средний размер и пространственное распределение вихревых структур в проточной камере электродиализатора.

Научная новизна

Показано, что осцилляции скачка потенциала на хронопотенциограмме в квазистационарном режиме обусловлены перемещением электроконвективных вихрей непосредственно между измерительным

электродом и мембраной. Установлено, что неподвижные вихри не изменяют скачок потенциала во времени.

Впервые в последовательность стадий развития электроконвекции в сверхпредельном режиме при единичном импульсе постоянного тока (зарождение отдельных вихрей, нарастание их размера и объединение в кластеры) добавлена и доказана новая стадия – «выброс» порции обеднённого раствора в направлении от поверхности мембраны, с захватом этого раствора вынужденным течением жидкости.

Доказано, что геометрическая и электрическая неоднородность поверхности мембран задают структуру пространственного распределения электроконвективных вихрей в проточной камере электродиализатора: зоны обеднённого раствора и вихри локализуются между «холмами» и/или непроводящими областями поверхности мембраны. Экспериментально показано, что вынужденная конвекция периодически «отрывает» области обеднённого раствора от локализованных вихрей и переносит в направлении выхода из камеры обессоливания, что приводит к флуктуациям размера вихрей и скачка потенциала.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в расширении представлений о механизмах нестационарного массопереноса при сверхпредельных токах. Установлена количественная степенная связь между размером электроконвективных вихрей и макроскопическим электрохимическим откликом. Дополнена концепция эволюции электроконвекции: доказано существование финальной стадии развития неравновесной ЭК в виде «выброса» порции обеднённого раствора.

Разработана экспериментальная установка для реализации метода оптической визуализации электроконвекции с одновременной регистрацией хронопотенциограмм в проточной ЭД ячейке с ИОМ. Показано, что синхронная регистрация оптического и электрохимического откликов

позволяет установить прямое соответствие между амплитудой осцилляций скачка потенциала и размером вихревых структур.

Доказано, что волнистый рельеф поверхности мембран определяет структуру электроконвективных вихрей в проточных каналах электродиализаторов. Создание геометрической неоднородности на поверхности мембран позволяет интенсифицировать развитие неравновесной ЭК и может использоваться при оптимизации профиля поверхности промышленных мембран.

Разработанный метод модификации анионообменных мембран путем нанесения непроводящих полос позволяет интенсифицировать неравновесную ЭК за счет искривления линий тока и увеличения его тангенциальной составляющей («эффект воронки»). Полученные результаты подтверждают, что покрытие 25% поверхности мембраны непроводящим материалом снижает результирующий скачок потенциала в системе при фиксированном значении тока, что приводит к уменьшению энергозатрат на процесс ЭД.

Методология и методы исследования

Методологической основой диссертационного исследования послужили современные теоретические представления о явлении ЭК в электромембранных системах и механизмах сверхпредельного массопереноса, а также экспериментальные результаты российских и зарубежных исследователей в области изучения транспортных и электрохимических характеристик ИОМ. В основе экспериментальной части работы лежат классические электрохимические методы исследования мембранных систем — вольтамперометрия и хронопотенциометрия — в сочетании с методом оптической визуализации электроконвективных течений с использованием флуоресцентного красителя Родамин 6G. Достоверность полученных результатов обеспечивается взаимным согласованием оптических и электрохимических данных, а также их непротиворечивостью известным литературным данным.

Положения, выносимые на защиту

1. Неидеальность поверхности коммерческих ионообменных мембран является причиной плавного роста скачка потенциала на хронопотенциограммах после достижения переходного состояния.

2. Амплитуда осцилляций скачка потенциала на хронопотенциограммах подчиняется степенной зависимости от размера электроконвективных вихрей.

3. Новая стадия развития неравновесной электроконвекции в сверхпредельном гальваностатическом режиме характеризуется «выбросом» порции обеднённого раствора на расстояние, в 2–3 раза превышающее диаметр вихря, и его последующим захватом вынужденным течением.

4. Наличие непроводящих полос или геометрически неоднородной поверхности у ионообменных мембран приводит к локализации электроконвективных вихрей на проводящих областях и во впадинах рельефа, а также к ограничению их перемещения в направлении вынужденного течения жидкости.

Личный вклад автора

Все эксперименты по оптической визуализации электроконвективных вихрей у поверхности ИОМ, получение вольтамперных характеристик и хронопотенциограмм, обработка видеоматериалов и определение параметров вихрей выполнены лично соискателем. Совместно с научным руководителем к.х.н. Мареевым С.А. разработана и создана экспериментальная установка для оптической визуализации электроконвекции и регистрации вольтамперных характеристик и хронопотенциограмм. Постановка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных, формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем. Основные публикации по теме диссертации написаны в нераздельном соавторстве.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных экспериментальных методов и теоретических подходов,

аттестованного аналитического оборудования и поверенных средств измерений. Научные выводы и закономерности находятся в строгом соответствии с независимыми литературными данными, опубликованными в высокорейтинговых рецензируемых изданиях.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационного исследования представлены в форме докладов на международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2019-2026); «Моделирование мембранных процессов» (Москва, Россия, 2020); «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, Россия, 2022); «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2021» (Воронеж, Россия, 2021). Получен патент на полезную модель № 222916 на конструкцию электродиализной ячейки.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 5 статей, рекомендуемых ВАК РФ, 7 тезисов в сборниках докладов международных и всероссийских конференций, получен патент РФ.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 112 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка и 1 таблицу. Список использованных источников включает 134 наименования.

Плановый характер работы. Исследования по теме диссертации были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 20-58-12018 ННИО_a), Российским научным фондом (проекты № 21-49-00009 и 24-19-00648), Кубанским научным фондом (проект № МПИ24.1/9).

1. Литературный обзор

1.1 Ионообменные мембраны

В основе современных баромембранных и электромембранных технологий лежит применение полимерных материалов с уникальными функциональными свойствами. В частности, ионообменные мембраны (ИОМ) представляют собой матричные полимерные структуры с иммобилизованными (фиксированными) ионогенными группами [1, 2]. Согласно теории мембранного транспорта, подвижные ионы, знак заряда которых противоположен заряду фиксированных групп, называются противоионами, тогда как ионы с одноименным зарядом — коионами. За счет возникновения эффекта Доннановского исключения ИОМ обеспечивают высокоселективный перенос противоионов под действием градиента электрохимического потенциала. Это свойство делает их ключевым функциональным элементом систем электродиализа (ЭД). На сегодняшний день метод электродиализа широко востребован не только для классической деминерализации и умягчения водных сред, но и для высокотехнологичного разделения и концентрирования растворов электролитов, а также генерации сверхчистых кислот и щелочей. Высокая энергоэффективность и экологичность ЭД-процессов обуславливают их интеграцию в замкнутые технологические циклы современных химических, пищевых и фармацевтических производств в рамках концепции «зеленой» химии [3].

По заряду фиксированных групп различают катионообменные мембраны (КОМ), несущие отрицательно заряженные группы ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{COO}^-$ и др.) и селективно пропускающие катионы, и анионообменные мембраны (АОМ) с положительно заряженными группами ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ и др.), обеспечивающие селективный перенос анионов [4]. Помимо монополярных мембран выделяют биполярные мембраны, состоящие из последовательно соединённых катионо- и анионообменного слоёв и применяемые для

генерации ионов H^+ и OH^- за счёт диссоциации воды, а также мозаичные (электрически неоднородные) мембраны, поверхность которых образована чередующимися катионо- и анионообменными микроучастками [4].

По структуре ИОМ традиционно разделяют на гомогенные и гетерогенные [4] (Рисунок 1.1). В гомогенных мембранах (перфторированные мембраны типа Nafion, отечественная МФ-4СК, а также ряд мембран серий Neosepta и Fumasep) ионогенные группы равномерно распределены по всему объёму сплошной полимерной фазы. Гетерогенные мембраны (отечественные МК-40 и МА-41 производства АО «Щёкиноазот»; Ralex производства MEGA, Чехия) изготавливают путём горячего прессования мелкодисперсного порошка ионообменной смолы со связующим инертным полимером (чаще всего полиэтиленом) с последующим армированием тканой сеткой [4]. Такая технология обуславливает выраженную геометрическую (микрорельеф, шероховатость) и электрическую (чередование проводящих и непроводящих участков) неоднородность поверхности гетерогенных мембран, оказывающую существенное влияние на характер массопереноса при сверхпредельных плотностях тока, что показано в частях 1.3–1.5 литературного обзора.

Самостоятельную группу составляют профилированные (рельефные) мембраны с регулярным макрорельефом поверхности (выступы, канавки, сетчатый рисунок), формируемым на стадии прессования. В работе Заболоцкого В.И., Лозы С.А. и Шарафана М.В. [5] показано, что изменение геометрии рельефа поверхности гетерогенных мембран позволяет целенаправленно управлять гидродинамикой приповерхностного слоя раствора, снижать эффективную толщину диффузионного пограничного слоя (ДПС) и тем самым влиять на предельную плотность тока и интенсивность сверхпредельного массопереноса.

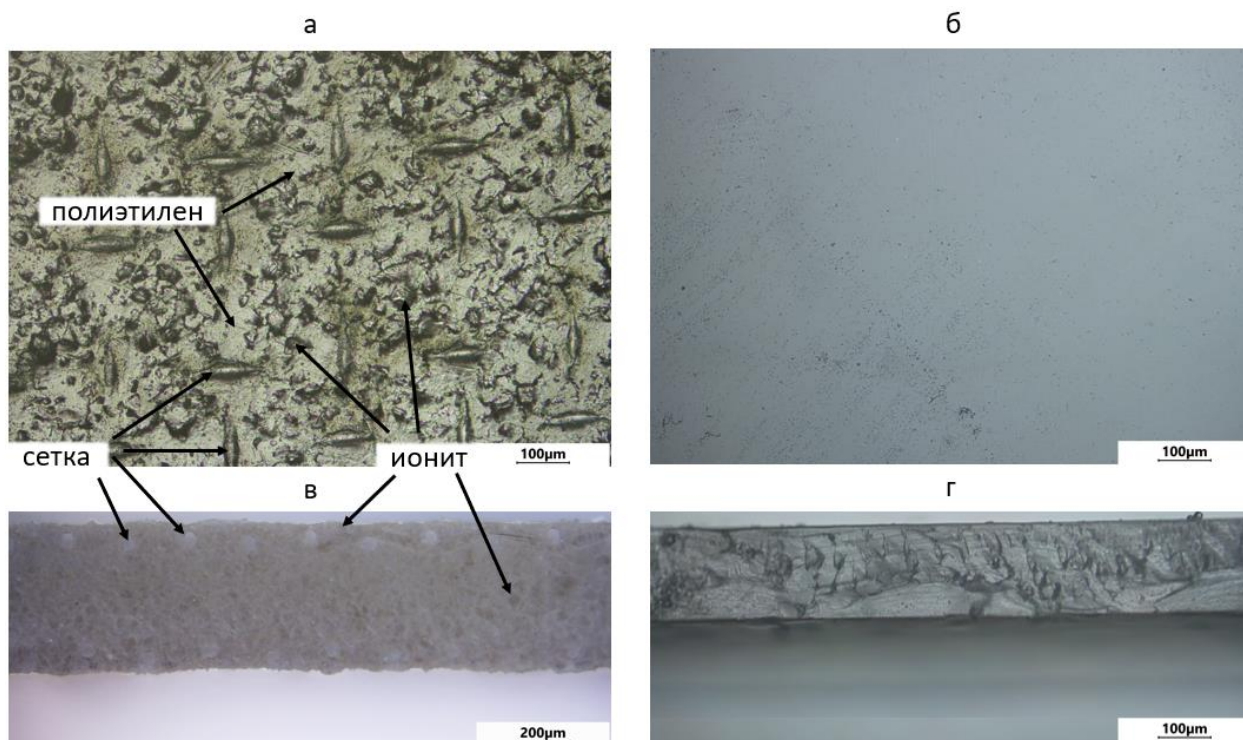


Рисунок 1.1 – Изображения поверхностей набухших мембран МА-41 (а) и Nafion 117 (б) и соответственно их сечений (в и г), полученные методом оптической микроскопии

На наноуровне структуру гомогенных перфторированных мембран (типа Nafion) традиционно описывают кластерно-канальной моделью, разработанной Gierke, T. [6]: гидратированные ионогенные группы образуют сферические кластеры диаметром около 4 нм, соединённые узкими цилиндрическими каналами диаметром порядка 1 нм, что обеспечивает минимизацию контакта гидрофобных полимерных цепей с водной фазой. Несмотря на то, что гомогенные мембраны не имеют выраженного микрорельефа, свойственного гетерогенным материалам, их поверхность также не является идеально гладкой: в работе [7] методом оптической профилометрии показано, что армирующая ткань, обеспечивающая механическую прочность гомогенных мембран Neosepta, вызывает регулярную геометрическую неоднородность (волнистость) их поверхности, которая, как и микрорельеф гетерогенных мембран, может выступать фактором инициирования ЭК в сверхпредельных токовых режимах. Это

указывает на то, что деление ИОМ на гомогенные и гетерогенные не тождественно делению на гладкие и рельефные.

При описании транспортных характеристик ИОМ применяют два основных типа моделей: модели гомогенной (гелевой) среды, например, Теорелла-Мейера-Сиверса [8, 9], (мембрана считается абсолютно гомогенной, «чёрный ящик» в рамках термодинамики необратимых процессов), и структурно-кинетические, явно учитывающие неоднородность набухшей мембраны как многофазной системы, такие как микрогетерогенная [10, 11] (Рисунок 1.2) и ячеечные модели [12].

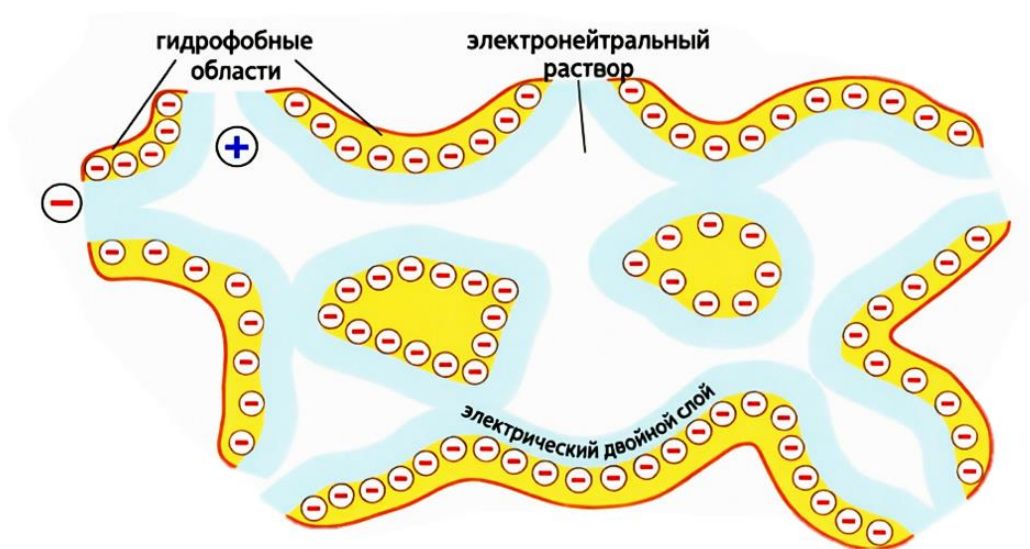


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение структуры мембраны как двухфазной системы: гелевая фаза (полимер + фиксированные группы и двойной электрический слой) и фаза незаряженного (межгелевого) раствора

1.2 Концентрационная поляризация

Согласно рекомендациям ИЮПАК [13], концентрационной поляризацией называют возникновение градиентов концентрации на границе раздела фаз мембрана/раствор под действием внешних сил. Термин универсален и используется как в электро-, так и в баромембранных процессах [14].

В электромембранных системах, содержащих ИОМ, при пропускании через ячейку постоянного электрического тока эффективное число переноса противоионов в фазе мембраны (доля тока, переносимая противоионами в реальных условиях ЭД, близкая к единице для идеально селективной мембраны) существенно превышает их число переноса в фазе раствора. Вследствие этого сразу после включения тока миграционный поток противоионов через мембрану оказывается больше их потока из объёма раствора к её поверхности со стороны камеры обессоливания (КО). Результатом является постепенное обеднение приповерхностного слоя раствора противоионами (а вместе с ними, в силу условия локальной электронейтральности, и коионами) с отдающей стороны мембраны и его обогащение – с противоположной, в камере концентрирования (КК) (Рисунок 1.3). Изменение концентрации ионов приводит к росту диффузионной составляющей потока, а именно – формированию ДПС.

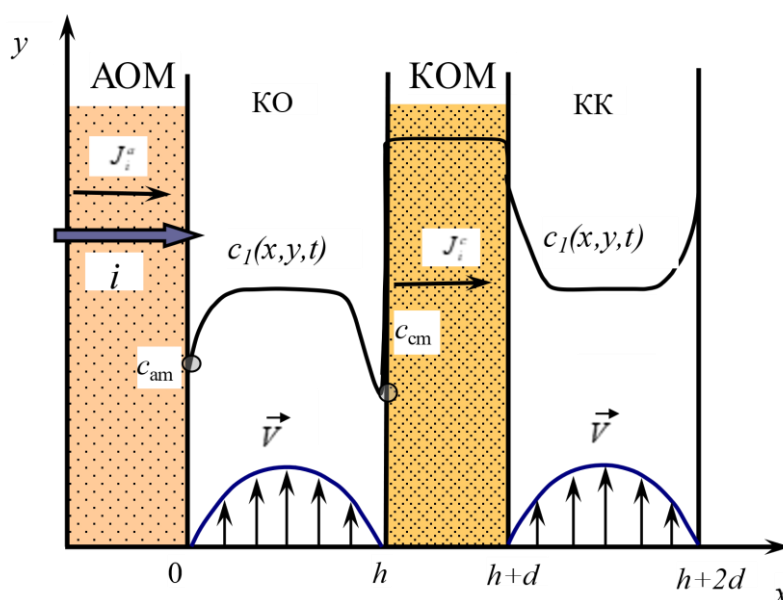


Рисунок 1.3 – Изображение профилей концентраций $c_1(x,y,t)$ в КО и КК

Классическое описание концентрационной поляризации основано на модели Нернста: у поверхности мембраны выделяют неподвижный (точнее,

квазинеподвижный) ДПС толщиной δ , вне которого раствор считается идеально перемешиваемым. В стационарном состоянии, при выполнении условия локальной электронейтральности и в отсутствие сопутствующих эффектов, приповерхностная концентрация электролита линейно снижается с ростом плотности тока. После достижения предельной плотности тока, i_{lim} , приповерхностная концентрация электролита стремится к нулю, а сопротивление системы и скачок потенциала, согласно классической модели, – к бесконечности [15, 16]. Предельная плотность тока может быть рассчитана по уравнению Пирса:

$$i_{lim} = \frac{FDc_0}{\delta(T_1 - t_1)} \quad (1)$$

где

F – постоянная Фарадея

D – коэффициент диффузии электролита;

c_0 – молярная концентрация в питающем растворе на входе в канал;

δ – толщина ДПС;

T_1 – эффективное число переноса противоиона в мембране;

t_1 – число переноса противоиона в растворе.

Для канала со свободным (беспейсерным) течением раствора и ламинарным гидродинамическим режимом теоретическое значение предельной плотности тока может быть получено из решения уравнения конвективной диффузии. Наиболее широко используемым приближённым решением для сравнительно коротких каналов обессоливания является уравнение Левека, выведенное в рамках классической теории пограничного слоя при ламинарном течении раствора [17]:

$$i_{lim}^{Lev} = \frac{z_1 F D c_0}{h(T_1 - t_1)} \left[1.47 \left(\frac{h^2 V_0}{LD} \right)^{1/3} - 0.2 \right] \quad (2)$$

где

h – межмембранное расстояние;

V_0 – средняя линейная скорость раствора в канале;

L – длина канала вдоль направления потока.

Комбинация уравнения Левека с уравнением Пирса (1) [18], также позволяет оценить среднюю по длине канала толщину ДПС:

$$\delta_{Nav} = 0.68h \left(\frac{LD}{h^2 V_0} \right)^{1/3} \quad (3)$$

Современное всестороннее рассмотрение явления концентрационной поляризации в системах с ИОМ, включая исторический обзор моделей и методов её описания, представлено в работах [19] и [20].

1.3 Сопряжённые эффекты концентрационной поляризации

Строго говоря, классическая модель Нернста предсказывает неограниченный рост скачка потенциала при плотности тока, стремящейся к предельному значению. Однако в реальных электромембранных системах предельная плотность тока может быть превышена в несколько раз за счёт возникновения вблизи поверхности мембраны ряда взаимосвязанных явлений, объединяемых термином «сопряжённые эффекты концентрационной поляризации» [21, 22]. К настоящему времени различают четыре основных механизма сверхпредельного переноса [23, 24]: появление дополнительных переносчиков заряда, ионов H^+ и OH^- , образующихся при диссоциации воды на границе мембрана/раствор; сопутствующий этому эффект экзальтации

предельного тока, впервые изученный Ю.И. Харкацем [25]; гравитационную конвекцию, обусловленную неоднородным распределением плотности раствора вблизи поверхности мембраны; и ЭК – перенос жидкости под действием электрического поля на пространственный заряд обеднённого раствора [26], являющуюся наиболее значимым из перечисленных механизмов при ЭД разбавленных растворов [19, 27].

1.3.1. Диссоциация воды

Один из механизмов появления сверхпредельного тока связан с реакцией диссоциации воды на границе мембрана/раствор и появлением дополнительных переносчиков заряда – ионов H^+ и OH^- [28]. Долгое время это явление считалось основным, а по данным ряда более ранних источников – единственной причиной сверхпредельного массопереноса.

Механизм генерации ионов H^+ и OH^- был предложен Simons R. [29]: фиксированные группы мембраны в пределах ДЭС выступают в качестве каталитических центров реакций протонирования/депротонирования молекул воды. Для КОМ кислотная фиксированная группа реагирует с молекулой воды с образованием сопряжённого основания и иона гидроксония, а образовавшееся основание – со второй молекулой воды с высвобождением иона гидроксила; протоны при этом переносятся под действием поля вглубь мембраны, а ионы гидроксила мигрируют в обеднённый раствор (для АОМ схема зеркальна). Каталитическая активность фиксированных групп по отношению к этой реакции существенно зависит от их химической природы [30].

Обратные реакции рекомбинации характеризуются высокими константами скоростей. Напротив, прямая диссоциация протекает существенно медленнее и лимитирует скорость процесса. При этом напряжённость электрического поля в области пространственного заряда

(ОПЗ) способна на несколько порядков увеличивать константы скорости прямых реакций [31, 32].

Помимо непосредственного вклада ионов H^+ и OH^- в электропроводность системы, их генерация сопровождается эффектом экзальтации предельного тока, теоретически изученным Харкацем Ю.И. [33]: образующиеся у поверхности мембраны ионы H^+ (или OH^-) создают дополнительный локальный градиент электрохимического потенциала, который «притягивает» противоионы соли из объёма раствора к поверхности мембраны, несколько увеличивая их поток. Вклад эффекта экзальтации в общий сверхпредельный массоперенос, однако, сравнительно невелик.

Наряду с влиянием на скорость массопереноса, генерация ионов H^+ и OH^- определяет возможность безреагентного получения кислот и щелочей в биполярном ЭД, но одновременно создаёт риск образования осадков труднорастворимых гидроксидов и карбонатов на щелочной стороне мембраны при переработке растворов, содержащих ионы жёсткости (Ca^{2+} , Mg^{2+}).

1.3.2. Гравитационная конвекция

Гравитационная (или естественная) конвекция возникает вследствие неоднородного распределения плотности раствора вблизи поверхности мембраны, порождающего разность давлений [34]. Градиент плотности может быть обусловлен как неоднородностью концентрационного поля (концентрационная конвекция), так и джоулевым разогревом обеднённого слоя (тепловая конвекция), который происходит вследствие протекания электрического тока при высоком скачке потенциала [34, 35]; оба фактора действуют однонаправленно, поскольку концентрация электролита у поверхности мембраны в КО ниже, а температура – выше, чем в объёме раствора.

Возникновение и интенсивность гравитационной конвекции существенно зависят от ориентации мембраны в поле силы тяжести. При горизонтальном расположении мембран и локализации обеднённого (менее плотного) слоя раствора под ней конвекция не развивается – реализуется механическое равновесие; при обратной ориентации существует пороговое значение, определяемое числом Рэлея. При вертикальном расположении мембран, характерном для большинства промышленных электродиализаторов, градиент плотности направлен вдоль поверхности мембраны, и гравитационная конвекция развивается беспороговым образом.

Теоретическому описанию гравитационной конвекции в электромембранных системах посвящён ряд работ [35, 36], а её экспериментальные проявления изучены методами вольтамперометрии, хронопотенциометрии и лазерной интерферометрии, включая прямую визуализацию температурных полей у поверхности мембраны [37]. Согласно накопленным данным, вклад гравитационной конвекции наиболее выражен в сравнительно концентрированных растворах (около 0.1 М и выше) и при значительных межмембранных расстояниях; при разбавлении раствора и уменьшении толщины КО её вклад становится пренебрежимо мал по сравнению с ЭК, что делает последнюю основным объектом исследования применительно к разбавленным растворам, характерным для большинства задач деионизации.

1.3.3. Электроконвекция

ЭК – это перенос жидкости под действием электрического поля, приложенного к пространственному заряду в обеднённом растворе у поверхности ИОМ [26]. В отличие от гравитационной конвекции, движущей силой которой выступает архимедова сила, движущей силой ЭК является кулоновская сила, действующая на нескомпенсированный электрический заряд.

В допредельных токовых режимах пространственный заряд локализован исключительно в квазиравновесном ДЭС толщиной порядка нескольких нанометров, а вызываемое им течение жидкости представляет собой равновесный электроосмос, или, по терминологии Духина С.С. и Мищук Н.А., электроосмос первого рода [38]. На идеально селективной гладкой гомогенной поверхности такое течение при приближении плотности тока к предельному значению усиливается, однако остаётся устойчивым и не вносит существенного вклада в массоперенос [39, 40]

При превышении предельной плотности тока к квазиравновесному ДЭС добавляется неравновесная расширенная ОПЗ толщиной до нескольких микрон – на несколько порядков больше толщины ДЭС [19]. Действие электрического поля на эту существенно более протяжённую область заряда вызывает электроосмос второго рода [40], который при наличии тангенциальной составляющей электрического поля вдоль поверхности мембраны переходит в неустойчивый, вихревой режим (рисунок 1.4), называемый электроконвективной неустойчивостью Рубинштейна-Зальцмана [26, 38] или нестационарной ЭК. Тангенциальная составляющая электрического поля возникает не только за счёт электрической или геометрической неоднородности поверхности мембраны, но как теоретически показано Уртенковым М.Х. с соавт., и на гладкой гомогенной поверхности – вследствие естественной неоднородности концентрационного поля вдоль КО при вынужденном течении раствора, обедняемого по мере его движения между мембранами [41].

Наряду с ЭК, инициированной электроосмотическим скольжением в пределах расширенной ОПЗ, выделяют объёмную ЭК – результат действия электрической силы на остаточный пространственный заряд в номинально электронейтральной части обеднённого ДПС. Rubinstein I., Zaltzman B. и др. показали, что в случае идеально селективной мембраны объёмная ЭК устойчива и не развивается [42], однако для реальных неидеально селективных

ИОМ действие электрического поля на остаточный заряд способно приводить к электроконвективной неустойчивости; величина остаточного заряда определяется, в частности, отношением коэффициентов диффузии противоиона и коиона в растворе [24, 43].

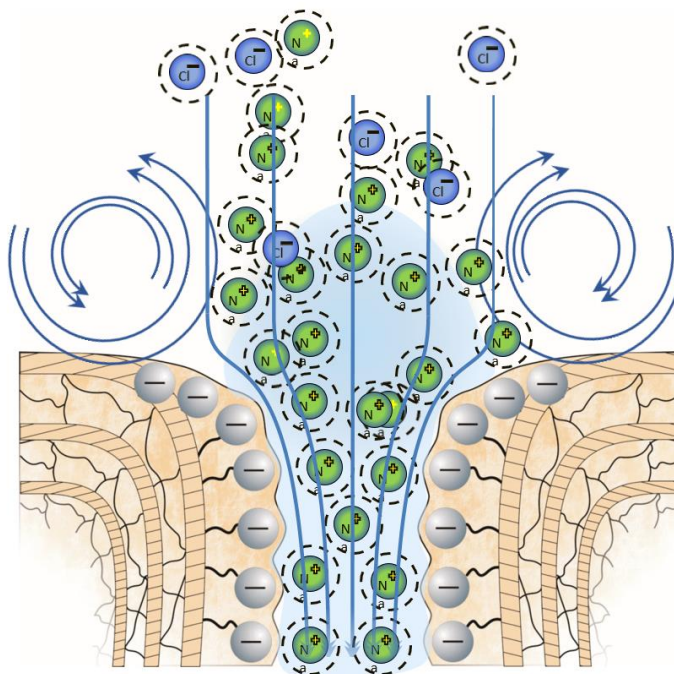


Рисунок 1.4 – Схема, показывающая возникновение ЭК на входе в мембранную нанопору с заряженными стенками

Практическое значение имеет разграничение областей устойчивой и неустойчивой ЭК: относительно слабый, но устойчивый электроосмотический вихревой поток формируется уже в допредельных и начально-сверхпредельных режимах и отвечает пологому наклонному участку (плато) ВАХ (см. главу 2); при более высоких скачках потенциала вихри становятся неустойчивыми, их слияние и дрейф вдоль поверхности мембраны в направлении вынужденного течения раствора порождают низкочастотные осцилляции скачка потенциала на квазистационарных участках хронопотенциограмм и резкий рост тока на сверхпредельном участке ВАХ [19]. Данный результат остается качественным и не подтвержден количественно. Наиболее полный обзор механизмов ЭК и способов её

использования для интенсификации массопереноса в ЭД дан в работе В.В. Никоненко с соавт. [44].

1.3.4. Соотношение вкладов механизмов сверхпредельного массопереноса

Три рассмотренных механизма (диссоциация воды, гравитационная конвекция и ЭК), как правило действуют совместно, а их относительный вклад в суммарный сверхпредельный массоперенос существенно зависит от плотности тока, состава раствора, гидродинамических условий и, что особенно важно в контексте настоящей работы, от свойств поверхности мембраны. В частности, при разбавлении раствора, уменьшении межмембранного расстояния и горизонтальной ориентации мембраны роль гравитационной конвекции быстро убывает [34], а основной вклад в увеличение массопереноса при сверхпредельных плотностях тока обеспечивает ЭК [19], которая одновременно частично подавляет генерацию ионов H^+/OH^- за счёт более интенсивного обновления приповерхностного слоя раствора «свежим» электролитом [19, 28].

Количественное разделение вкладов отдельных механизмов остаётся нетривиальной задачей, для решения которой привлекают сопоставление экспериментальных вольтамперных и хронопотенциометрических данных с результатами математического моделирования и данными прямой визуализации ЭК-вихрей. Так, в недавней работе Заболоцкого В.И. с соавт. [27] на основе такого сопоставления количественно показано, как соотношение вкладов электродиффузии, ЭК и генерации ионов H^+/OH^- в общий сверхпредельный массоперенос изменяется с дисперсностью частиц ионита в гетерогенных мембранах, что ещё раз подчёркивает тесную связь между структурными и поверхностными свойствами ИОМ, и механизмами массопереноса.

Модельное описание электроконвективного массопереноса требует совместного решения уравнений Нернста–Планка, Пуассона (без допущения локальной электронейтральности) и Навье–Стокса с объёмной электрической силой – такое решение напрямую воспроизводит неравновесную ЭК, предсказанную Rubinstein I. и Zaltzman B. [26].

Первые аналитические решения для расчета вольтамперной характеристики (ВАХ) без учета ЭК получены Rubinstein I. и Shtilman L. [45]. Последующее развитие теории и аналитическое решение задачи осуществлено Уртенковым М.Х. с соавт [46]. В дальнейшем с помощью двумерной модели [41], одновременно с группой Mani A. [47] показано качественное сходство поведения моделируемой мембранной системы в проточном канале обессоливания при сверхпредельных плотностях тока с экспериментальными данными. Уртенков М.Х. с соавт. [41] впервые описали влияние градиента концентрации на тангенциальную составляющую плотности тока и развитие ЭК (рисунок 1.5). Значимость таких моделей, в том числе при импульсных полях, подчеркнута Михайлиным С. с соавт [48].

Позднее модель модифицирована Узденовой А.М. и учтен гальванодинамический режим [49, 50], что важно для сопоставления теоретических с экспериментальными хронопотенциометрическими данными. Сравнение потенциодинамического/гальванодинамического отклика выполнено в последующей работе [50].

Поскольку интенсивность ЭК зависит от неоднородности поверхности мембраны [51], развиты модели, учитывающие её морфологию: размер и расположение неоднородностей меняют структуру вихрей [52]. Показано, что ЭК-вихри зарождаются на границе проводящих и непроводящих участков поверхности ИОМ [53].

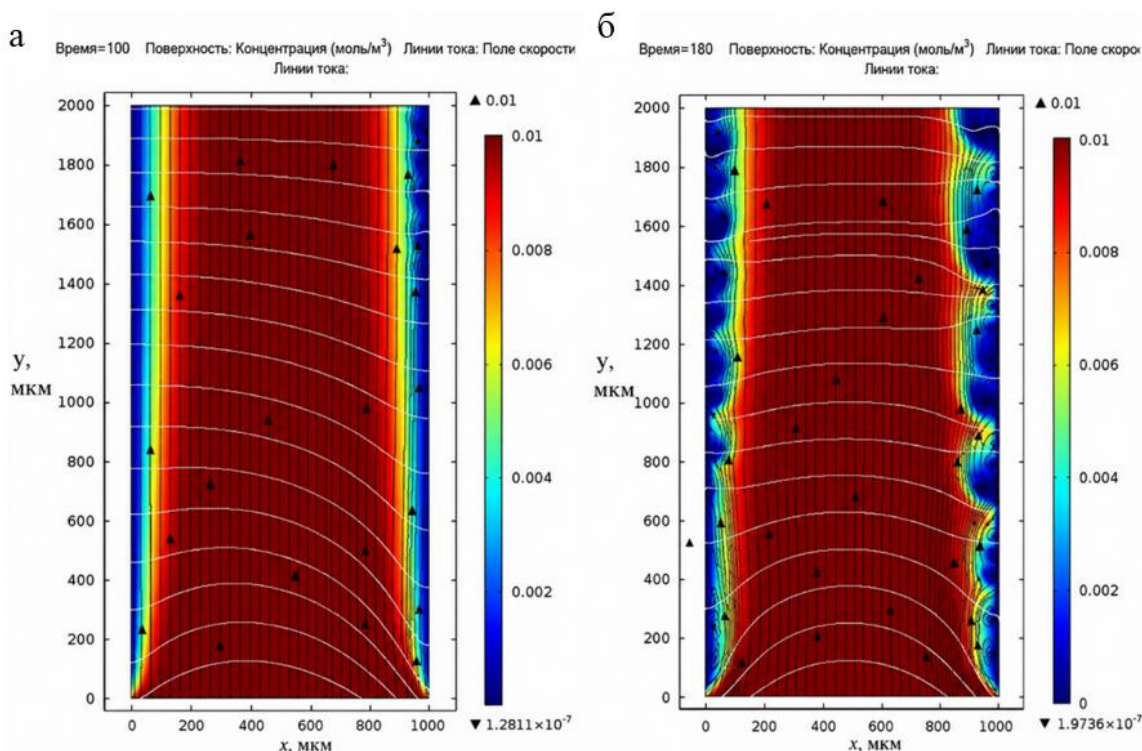


Рисунок 1.5 – Распределение электрического тока (белые линии) и линий тока скорости жидкости (черные линии) при двух различных напряжениях на КО, $\Delta\varphi = 1,0$ В (а) и $\Delta\varphi = 1,8$ В (б). Первое изображение соответствует появлению нестационарных вихрей около КОМ. На втором рисунке показаны нестационарные вихри на обеих мембранах. Адаптировано из [54]

Позднее теоретически показано, что реакция диссоциации воды, введённая в систему НПП-НС, сдвигает момент возникновения и развитие вихрей [54], что согласуется с наблюдаемым подавлением генерации H^+ / OH^- интенсивной ЭК.

Спейсеры существенно меняют условия зарождения и развития вихрей по сравнению со свободным каналом [55]. Совместный учёт спейсеров, диссоциации воды и ЭК в единой модели остаётся тяжелой, но перспективной задачей.

Во всех рассмотренных моделях принципиальное значение имеет сопоставление результатов расчёта с экспериментальными данными – ВАХ, ХП и, в особенности, с результатами прямой визуализации ЭК-вихрей [19]. Совместное использование математического моделирования и

экспериментальной визуализации остаётся необходимым условием для однозначной идентификации механизма, ответственного за наблюдаемое увеличение массопереноса в каждом конкретном случае.

1.4 Влияние свойств ИОМ на сверхпределный массоперенос

Особое место в современных исследованиях занимает изучение влияния свойств поверхности ИОМ (геометрической неоднородности (рельефа, шероховатости), электрической неоднородности, поверхностного заряда и гидрофобности/гидрофильности) на характер массопереноса в сверхпределных токовых режимах.

Геометрическая неоднородность поверхности гетерогенных мембран определяется дисперсностью частиц ионообменной смолы и технологией прессования. Иллюстрацией такой неоднородности служат оптические микрофотографии гетерогенной мембраны МА-41 (рисунок 1.1, а, в): на поверхности отчётливо различимы зёрна ионита, инертное полиэтиленовое связующее и армирующая сетка, тогда как гомогенная мембрана Nafion 117 (рисунок 1.1, б, г) демонстрирует визуально однородную, лишённую подобных структурных неоднородностей поверхность. В работах Акберовой Э.М., Васильевой В.И., Заболоцкого В.И. с соавт. [56, 57] методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии совместно с вольтамперометрией систематически показано, что уменьшение размера частиц сульфокатионита (увеличение его дисперсности) при изготовлении гетерогенных мембран Ralex приводит к сглаживанию микрорельефа поверхности, и сопровождается ростом предельной диффузионной плотности тока с увеличением области электроконвективной неустойчивости раствора у поверхности мембраны [56]. Аналогичным образом термическая модификация гетерогенных мембран, изменяющая долю проводящей поверхности и микрорельеф, оказывает разнонаправленное влияние на вольт-амперные характеристики и условия возникновения ЭК [19]. Количественная

связь дисперсности ионита с вкладом отдельных механизмов сверхпределного массопереноса подтверждена и в недавней работе [27] для отечественных гетерогенных КОМ на основе смолы КУ-2-8 с варьируемым размером частиц (20–71 мкм).

Теоретическое обоснование влияния электрической неоднородности на ЭК дано Rubinstein I., Zaltzman B. и Pundik T. [58]: вблизи проводящих микроучастков линии электрического тока искривляются и сгущаются (эффект «воронки», ion-exchange funneling), формируя тангенциальную составляющую электрической силы. Экспериментальные различия в электрохимическом поведении гомогенных и гетерогенных мембран, подтверждающие данный механизм, получены Володиной Е. с соавт. [59] и Lee H.-J. с соавт. [60]. Современным количественным инструментом исследования электрической неоднородности ИОМ выступает низкочастотная электрохимическая импедансная спектроскопия [61]: чередование проводящих и непроводящих участков поверхности формирует специфический низкочастотный отклик импеданса, отличающийся от отклика электрически однородной мембраны. Сопоставление вклада электрической и геометрической неоднородности показывает, что связь между шероховатостью поверхности и интенсивностью электроконвективного массопереноса носит неоднозначный характер, что делает необходимым дальнейшее изучение данного вопроса.

Гидрофобно-гидрофильный баланс поверхности мембраны, определяемый по величине краевого угла смачивания, также существенно влияет на закрепление и отрыв ЭК-вихрей у межфазной границы. Согласно классическим представлениям Wenzel R. [62] и Cassie A с Baxter S. [63], измеряемый (кажущийся) угол смачивания шероховатой или химически неоднородной поверхности систематически отличается от угла смачивания идеально гладкой поверхности того же состава. Прямая связь эволюции гидрофобности и микрорельефа поверхности КОМ со сверхпределным

массопереносом установлена в работе Письменской Н.Д., Никоненко В.В. с соавт. [64]. Аналогичные закономерности продемонстрированы при целенаправленной гидрофобизации поверхности: модификация КОМ плёнками Nafion с углеродными нанотрубками усиливала сверхпредельный массоперенос при снижении гидрофильности поверхности [65], а нанесение на мембрану АМХ точечного фторполимерного модификатора (8–12 % площади поверхности) повышало интегральный угол смачивания на 4–9° и экспериментальный предельный ток в 1.2–1.5 раза [66]. Показанное Васильевой В.И. с соавт. [67] влияние термохимической обработки гетерогенных сульфокатионитовых мембран на морфологию и гидрофобность поверхности, коррелирующее со сдвигом предельной плотности тока, согласуется с этими результатами. Отметим, что усиление ЭК при одновременном возрастании заряда поверхности и при уменьшении её гидрофильности отражает кажущееся противоречие (поскольку рост заряда обычно сопровождается ростом гидрофильности), разрешение которого остаётся предметом дискуссии.

Поверхностный заряд мембраны, формируемый диссоциацией фиксированных групп и специфической адсорбцией ионов из раствора, определяется, в частности, методом измерения тангенциального потенциала течения; применительно к ИОМ методика была разработана Reynard J. с соавт. [68], а её современное состояние и ограничения применительно к ИОМ как проводникам второго рода подробно описаны в обзоре Dammak L. с соавт. [69], где также систематизированы методы характеристики локализации и природы осадка на поверхности и в объёме мембран.

1.5 Вольтамперная характеристика электромембранной системы

Классическая ВАХ электромембранной системы включает три характерных участка: начальный омический участок, на котором плотность тока растёт пропорционально скачку потенциала в соответствии с законом

Ома; пологий участок (плато предельного тока), соответствующий приближению приповерхностной концентрации противоионов к нулю; и сверхпредельный участок, на котором ток вновь интенсивно растёт за счёт появления дополнительных механизмов переноса. Одними из первых, кто провёл комплексный сопоставительный анализ ВАХ гомогенных и гетерогенных мембран и указал на принципиальные различия их формы, были Балавадзе Э.М., Бобрешова О.В. и Кулинцов П.И. [70].

На ранних этапах развития процесса ЭД, когда природа сверхпредельного переноса ещё не была полностью раскрыта, в промышленной практике рекомендовалось использовать только допредельные токовые режимы [71], поскольку резкий рост сопротивления системы на плато считался существенным технологическим ограничением. Однако последующие исследования показали, что сверхпредельные плотности тока могут эффективно использоваться в ЭД, а особенно в электродеионизации разбавленных растворов электролитов [72, 73], что существенно расширило область практического применения ВАХ электромембранных систем далеко за пределы плато предельного тока.

Форма ВАХ (длина плато, его наклон, положение точки перехода к сверхпредельному участку) чувствительна к свойствам поверхности мембраны (геометрической и электрической неоднородности, заряду и гидрофобности). Типичный вид такой характеристики с выделением трёх характерных участков: начального омического (I), плато предельного тока (II) и сверхпредельного (III), представлен на рисунке 1.6.

Экспериментальное определение i_{lim} по ВАХ чаще всего выполняется графическим методом Cowan D. и Brown J. [74]: величину предельной плотности тока находят по точке пересечения касательных к начальному (омическому) и пологому (плато) участкам ВАХ, построенной в координатах «сопротивление системы - обратная плотность тока».

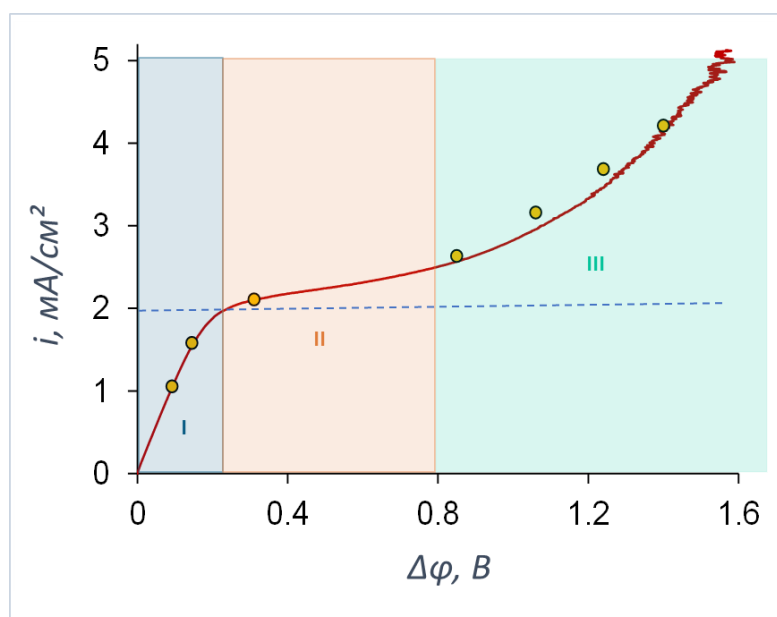


Рисунок 1.6 – Классическая форма ВАХ ионообменной мембраны, I – Омический участок; II – предельное состояние; и III – сверхпредельный участок

1.6 Хронопотенциометрия

Хронопотенциометрия (ХП) — гальваностатический нестационарный метод, при котором через систему мембрана/раствор пропускают постоянный ток и регистрируют изменение скачка потенциала во времени. ХП остаётся одним из наиболее информативных методов исследования ИОМ, применяемых в ЭД, реверсивном ЭД, ёмкостной деионизации и смежных мембранных процессах [75, 76, 77].

Основным определяемым параметром ХП является переходное время, характеризующее скорость обессоливания раствора у поверхности мембраны при постоянном сверхпредельном токе. По переходному времени обычно определяют число переноса противоиона в мембране [76, 78, 79, 80] и долю проводящей поверхности [81]. Титорова и соавт. показали, что по форме ХП при сверхпредельных токах можно определять число переноса коиона [79]. Barros K. и соавт. систематизировали применение координат Санда для оценки доли проводящей поверхности и её изменения при фаулинге и скейлинге

мембран [75, 82]. На ХП электрически неоднородных мембран часто наблюдают два переходных времени [83], обусловленных обессоливанием раствора и влиянием ЭК [84, 85], переносом коионов [86] или вследствие диссоциации слабых электролитов [87].

ХП служит индикатором механизмов сверхпредельного переноса — ЭК, гравитационной конвекции, диссоциации воды [24, 88]. ХП все чаще применяется для определения чисел переноса, доли проводящей поверхности и фаулинга [89]. Гиль и соавт. показали влияние модификации поверхности на ХП и ВАХ [90]; адсорбция кальция повышает моновалентную селективность без усиления диссоциации воды. Влияние переноса многовалентных ионов на увеличение переходного времени и развитие равновесной ЭК рассмотрено в [91]. Barros K. и соавт. методом ХП разрешены аномалии переноса при сорбции микрозагрязнителя [82] и переносе фосфата [92].

1.7 Способы визуализации электроконвекции

1.7.1 Лазерная интерферометрия

Одним из первых прямых оптических методов, применённых для изучения приповерхностных концентрационных полей в электромембранных системах, стала лазерная интерферометрия, развитая в работах Шапошника В.А. и Васильевой В.И. [93, 94]. Метод основан на том, что показатель преломления раствора электролита линейно зависит от его концентрации; при пропускании когерентного лазерного пучка через ЭД ячейку интерференционная картина (рисунок 1.7), отражает пространственное распределение концентрации вдоль оптического пути. Это позволяет визуализировать форму и толщину ДПС непосредственно в ходе эксперимента, включая искажения профиля концентрации, вызванные развитием гравитационной или электроконвективной неустойчивости [93]. Переход к трёхчастотной схеме лазерной интерферометрии позволил

одновременно измерять локальные концентрации кислоты и основания, образующихся при необратимой диссоциации воды на границе мембрана/раствор в сверхпредельных токовых режимах, наряду с температурным полем раствора, и сопоставить их с формой вольт-амперной характеристики мембраны [95]. Позднее установлено, что толщина области электроконвективной неустойчивости, определяемая по характеру осцилляций интерференционных полос, закономерно зависит от структурных характеристик поверхности мембран: содержания ионообменной смолы [96], степени дисперсности частиц ионита и связанного с ней шага электрической неоднородности поверхности [56], а также от термической модификации фиксированных групп [57]. В сочетании с методом вращающегося мембранного диска лазерная интерферометрия использована для изучения электрохимической деструкции сильноосновных АОМ и сопровождающего её подавления ЭК [97]. Метод флуктуационной (шумовой) спектроскопии интерференционных полос дополнительно позволил охарактеризовать переход от ламинарного течения раствора к развитой турбулентной ЭК по изменению показателя степени n в спектре мощности флуктуаций [56, 96].

Отдельное направление применения лазерной интерферометрии связано с исследованием переноса органических амфолитов — аминокислот — через ИОМ. Визуализация концентрационных профилей позволила установить природу «барьерного эффекта» — резкого ограничения потока аминокислоты вблизи предельного тока вследствие перезарядки её ионов при изменении pH на межфазной границе, а также показать интенсификацию электроконвективного перемешивания в присутствии аминокислоты по сравнению с растворами минеральных солей [98].



Рисунок 1.7 – Визуализация концентрационных профилей методом лазерной интерферометрии. Адаптировано из [24]

1.7.3 Оптическая визуализация с флуоресцентными красителями и трассирующими частицами

Прорывом в прямой визуализации ЭК-вихрей стала работа Rubinstein S. с соавт., в которой с помощью взвешенных в растворе полистирольных трассирующих частиц диаметром около 1 мкм и оптического микроскопа впервые было получено прямое экспериментальное подтверждение теоретически предсказанной ЭК неустойчивости [99]. Как отмечается в литературе, именно после публикации этих результатов явление ЭК стало общепризнанным в научном сообществе.

Альтернативный и широко используемый в настоящее время подход основан на введении в раствор флуоресцентных красителей (Alexa Fluor, родамин и др.), интенсивность свечения которых пропорциональна локальной концентрации раствора; регистрация с помощью флуоресцентного

микроскопа позволяет визуализировать как концентрационное поле в целом, так и контур и динамику отдельных ЭК-вихрей непосредственно у поверхности мембраны (рисунок 1.8). Для реализации этого подхода Kwak R. с соавт. была разработана специальная микрофлюидная ЭД ячейка [100].

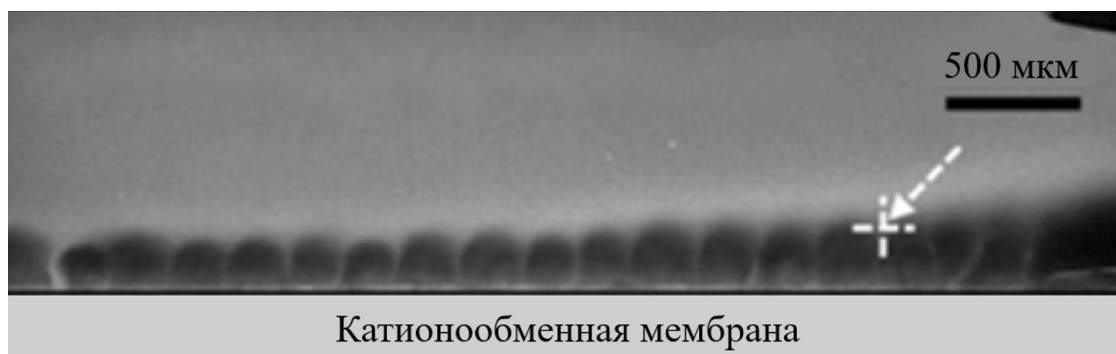


Рисунок 1.8 – Визуализация ЭК-вихрей используя флуоресцирующий краситель Родамин 6G, тёмные участки области с низкой концентрацией. Адаптировано из [100]

Метод визуализации флуоресцентным красителем оказался особенно информативным применительно к мембранам с естественной геометрической неоднородностью поверхности. Гиль В.В. и соавт. исследовали интенсивность развития ЭК у поверхности гетерогенной мембраны, модифицированной плёнкой перфторсульфированного полимера с наночастицами оксида титана, и у исходной немодифицированной мембраны [82, 101], что напрямую иллюстрирует связь модификации поверхности с интенсивностью, визуализируемой ЭК.

Аналогичный подход применен по отношению к гетерогенной структурированной поверхности в недавней работе Choi J. с соавт. [102], которые методом прямой визуализации показали, что непроводящие полосы на поверхности ИОМ приводят к локализации ЭК-вихрей и сдвигу порога их возникновения по сравнению с гладкой поверхностью, но не показано влияние на осцилляции потенциала в гальваностатическом режиме

Развитие метода трассирующих частиц привело к формированию количественных методов измерения поля скоростей раствора — велосиметрии по изображениям частиц (particle image velocimetry, PIV) и трекинга отдельных частиц (particle tracking velocimetry, PTV), позволяющих не только визуализировать контур вихрей, но и восстанавливать полное векторное поле скорости раствора в окрестности мембраны. С помощью данного метода Валенса с соавторами количественно оценили поле скоростей раствора у мембран с квадратно-волновым рельефом поверхности различной амплитуды [103]. Belloň T. и Slouka Z. применили метод PIV для изучения ЭК на поверхности гетерогенной КОМ [104], а Stockmeier F. с соавт. впервые реализовали трёхмерную реконструкцию нестационарного поля скорости ЭК-вихрей методом трёхмерного трекинга частиц, показав, в частности, переход от вихревых валов к вихревым кольцам с ростом плотности тока [105]. Dunkel, R., Guettler J. и Wessling M. с помощью высокоточной установки для микро-PTV показали, что регулярное профилирование (гофрирование) поверхности мембраны Nafion способно не только инициировать, но и стабилизировать ЭК-вихри в непроточной системе за счёт электроосмотических сил, связанных с геометрией рельефа, обнаружив сосуществование крупных и мелких вихрей на одной и той же поверхности. PIV-визуализация трассирующих частиц вблизи поверхности мембраны (рисунок 1.9, а) наглядно демонстрирует зарождение парных вихревых структур непосредственно у межфазной границы, тогда как количественная микро-PTV карта распределения вертикальной компоненты скорости на гофрированной поверхности (рисунок 1.9, б) показывает не только сохранение, но и существенную интенсификацию вихревых течений во времени (с $t = 10$ с до $t = 60$ с), что согласуется с выводами [106] о стабилизирующей роли рельефа поверхности.

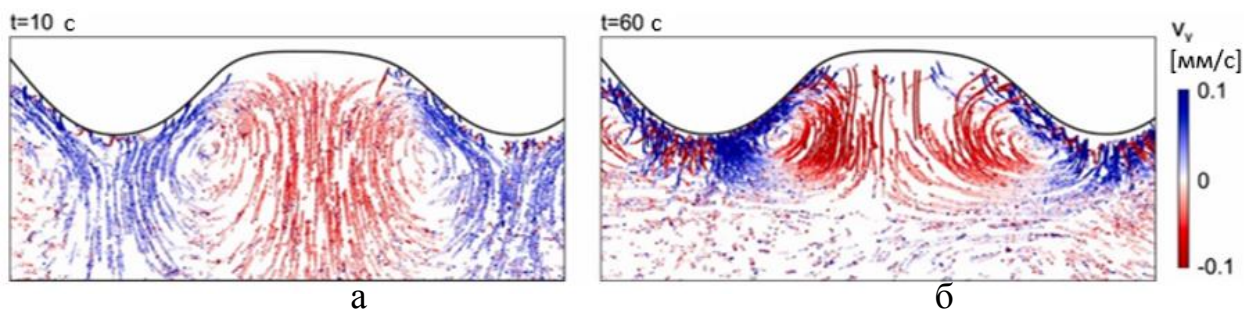


Рисунок 1.9 – Визуализация ЭК-вихрей используя PTV метод, синий и красный цвет стрелок отвечает за направление движения флуоресцирующих частиц, а длина хвоста за скорость частицы. Адаптировано из [106]

1.7.4 Сочетание электрохимических измерений с прямой визуализацией.

Прямое оптическое наблюдение электроконвективных (ЭК) вихрей, ставшее возможным благодаря введению в электролит нейтрально заряженных трассирующих частиц и красителей, сыграло решающую роль в подтверждении механизмов переноса, о характере которых ранее судили лишь косвенно — по форме кривых хронопотенциометрии (ХП) и вольтамперных характеристик (ВАХ) [88]. Stockmeier F. и соавт. в гальваностатическом режиме при фиксированных значениях сверхпредельного тока впервые получили временное трёхмерное поле скоростей ЭК-вихрей [105]. Влияние структурирования электрически неоднородной поверхности на интенсификацию ЭК теоретически (методом численного моделирования) описали Davidson S., Wessling M. и Mani A. [107]. В свою очередь, экспериментальную визуализацию эволюции вихрей на мембране с непроводящими полосами с одновременной регистрацией электрохимического отклика на поляризующих электродах при постоянном токе выполнили Choi и соавт., связав рост вихревых структур со скоростью роста скачка потенциала [102]. Seo и соавт. методами хроноамперометрии, ВАХ и визуализации зоны обеднения изучили эффект стабилизации вихрей армирующим непроводящим материалом мембраны [108]. Kwak R. и соавт. в

потенциостатическом режиме количественно описали подавление (экранирование) вихревого ЭК слоя вынужденной конвекцией [109]. Более поздние исследования с использованием микрофлюидных ячеек — выполненные методами вольтамперометрии и хроноамперометрии при заданном градиенте концентрации [110], при сравнении гомогенных и гетерогенных мембран [111], в том числе и с гомогенизированной нафием поверхностью [112] — показали, что интенсивность ЭК и эффективность обессоливания напрямую зависят от электрической и геометрической неоднородности, а также от гидрофильности поверхности.

1.7.5 Сопоставление методов и перспективы развития

За последнее десятилетие вектор исследований сместился от эмпирического применения уравнения Санда к механистическим, пространственно разрешённым моделям, верифицированным прямой визуализацией. Это превратило хронопотенциометрию из чисто диагностического инструмента в количественный метод изучения ЭК, переноса ионов и локальной электрической неоднородности поверхности мембраны. Сочетание 1D/2D/3D-моделирования на основе уравнений Нернста — Планка — Пуассона — Навье — Стокса (НПП-НС) [84, 85, 102, 113] с оптической визуализацией [56, 93, 95, 99] определяет современный уровень развития данной области и формирует естественную методологическую базу для дальнейшей хронопотенциометрической характеристики ИОМ.

К настоящему времени сформировался широкий спектр методов визуализации ЭК, от косвенных электрохимических (ХП, ВАХ) до прямой оптической визуализации методом лазерной интерферометрии, флуоресцентных красителей и PIV/PTV, включая трёхмерную реконструкцию. Каждый из методов обладает своим характерным пространственным и временным разрешением, и их выбор определяется конкретной задачей исследования, от качественной регистрации факта развития ЭК до

количественного измерения полей скорости и концентрации с целью верификации математических моделей. Всестороннее и актуальное обобщение современных представлений о концентрационной поляризации и связанных с ней методах диагностики, объединяющее усилия ведущих российских научных групп в этой области, представлено в недавнем обзоре [114].

Таким образом, к настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал, демонстрирующий влияние рельефа, электрической неоднородности, заряда и гидрофобности поверхности ИОМ на интенсивность ЭК. Вместе с тем комплексного описания до настоящего времени не получила пространственно-временная динамика ЭК-вихрей у мембран с систематически варьируемыми поверхностными свойствами, включая гладкие гомогенные, рельефные и электрически неоднородные мембраны. Указанные закономерности не изучены применительно к проточным ЭД системам, функционирующим в гальваностатическом режиме.

2. Экспериментальная часть

2.1 Коммерческие мембраны

В качестве объектов исследования выбраны коммерческие ИОМ: гомогенные АОМ АМХ и АМХ-Sb (Astom Corporation, Япония), КОМ СМХ (Astom Corporation, Япония) и Nafion 117 (DuPont, США) и гетерогенная АОМ МА-41 (Щекиноазот, Россия). Также исследованы специально изготовленные профилированная мембрана МА-41_{проф}, мембрана с подавленными центрами каталитической диссоциации воды МА-41_{мод} и мембрана АМХ-Sb_{мод} с непроводящими полосами на поверхности (таблица 1).

Как было упомянуто в литературном обзоре, свойства поверхности мембран критически влияют на развитие ЭК. Поэтому, для исследования динамики вихрей при регистрации хронопотенциограмм (ХП), необходимо точно учесть известные свойства всех мембран.

Nafion 117 (DuPont/Chemours, США): гомогенная КОМ на основе перфторированного сополимера тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира с фиксированными сульфогруппами ($-\text{SO}_3^-$); непроводящий связующий полимер и армирующая ткань отсутствуют, поверхность мембраны полностью проводящая. Толщина набухшей мембраны составляет около 210 мкм, обменная ёмкость ≈ 1.1 моль/л наб., диффузионная проницаемость $\approx 12 \cdot 10^{-8}$ см²/с – заметно выше, чем у большинства гомогенных и гетерогенных мембран, что типично для тонких перфторированных материалов. В оптическом масштабе (десятки–сотни мкм), характерном для визуализации ЭК, поверхность Nafion 117 считается гладкой и электрически гомогенной, что делает её удобным «эталоном гладкой мембраны» в сравнительных экспериментах.

Таблица 1 – Исследуемые коммерческие и модифицированные ИОМ

Название	Производитель	Матрица, фиксированные группы	Непроводящий полимер	Модифицирование поверхности
Гомогенные мембраны				
Nafion 117	DuPont, США	фторполимер, $-\text{SO}_3^-$	отсутствует	нет
AMX	Astom, Япония	ДВБ+ПС, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	Армирующая тканая сетка из ПВХ	нет
AMX-Sb				нет
AMX-Sb _{мод}				непроводящие полосы из СА
CMX		ДВБ+ПС, $-\text{SO}_3^-$		нет
Гетерогенные мембраны				
МА-41	Щекино-азот, Россия	ДВБ+ПС, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, $-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$	Полиэтилен+ армирующая тканая сетка из капрона	нет
МА-41 _{проф}				профилирование
МА-41 _{мод}				поликватерниум-22

ДВБ – дивинилбензол, ПС – полистирол, СА – стирол-акрилатный сополимер

Neosepta AMX, AMX-Sb и CMX (Astom Corporation, Япония) — гомогенные ИОМ на основе сополимера ДВБ+ПС, изготовленного пастовым методом и армированного тканой сеткой из ПВХ, частицы которого также инкорпорированы в объём материала при поликонденсации. Благодаря армированию поверхность всех трёх мембран обладает регулярной волнистостью (высота волны у AMX ≈ 10 мкм в сухом и ≈ 25 мкм в набухшем состоянии; у CMX — до 60 мкм из-за большего набухания). AMX — сильноосновная АОМ с функциональными группами $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, одна из

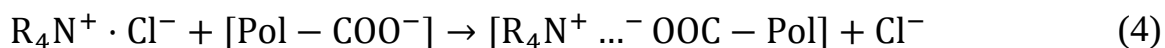
самых селективных на рынке: толщина ≈ 135 мкм, обменная ёмкость ≈ 1.5 моль/л наб., электропроводность в 0.5 М NaCl ≈ 4.1 мСм/см, поверхность практически на 100% проводящая [115]. AMX-Sb — та же матрица и производитель, но разработана для пищевой промышленности: толще (≈ 160 мкм), с повышенной диффузионной проницаемостью ($\approx 4.1 \cdot 10^{-8}$ см²/с) при близкой обменной ёмкости (≈ 1.4 моль/л наб.); её мягкая, легко поддающаяся шерохованию поверхность выбрана для нанесения непроводящих полос. CMX — структурный катионообменный аналог AMX с группами $-\text{SO}_3^-$: обменная ёмкость ≈ 1.9 моль/л наб., электропроводность ≈ 6.8 мСм/см, толщина ≈ 175 мкм, поверхность полностью проводящая. Из-за большей ёмкости и более сильного набухания перепад высот на её поверхности выше, что делает CMX удобным объектом для изучения влияния волнистой поверхности на ЭК.

МК-40 (используется в качестве вспомогательной мембраны) и МА-41 (АО «Щёкиноазот», Россия) — гетерогенные ИОМ, изготавливаемые методом горячего вальцевания/прессования микрогранул ионита (5–20 мкм) с порошком полиэтилена низкого давления в качестве инертного связующего с армированием тканой капроновой сеткой. Из-за наличия инертной полиэтиленовой фазы доля проводящей поверхности у обеих мембран заметно ниже, чем у гомогенных ($\epsilon_c \approx 0.15–0.35$). МК-40 — катионообменная, на основе сильнокислотного сульфостирольного ионита, сшитого ДВБ: толщина набухшей мембраны $\approx 480–540$ мкм, обменная ёмкость $\approx 1.5–1.7$ моль/л наб., размер проводящих областей 5–20 мкм [52]. МА-41 — анионообменная, на основе анионита со средним размером гранул $\approx 18–19$ мкм; помимо сильноосновных четвертичных аммониевых групп ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) содержит заметную долю вторичных и третичных аминогрупп с повышенной каталитической активностью в реакции диссоциации воды, что делает её удобным объектом для изучения влияния блокировки каталитических центров на интенсификацию ЭК. Толщина набухшей мембраны $\approx 510–550$ мкм, обменная ёмкость $\approx 0.9–1.2$ моль/л наб., электропроводность в 0.5 М NaCl $\approx 3–$

10 мСм/см (варьируется по партиям), доля проводящей поверхности $\varepsilon_c \approx 0.18$ –0.35. На кафедре физической химии разработан способ создания профилированных мембран методом прессования данных отечественных гетерогенных мембран [116].

2.2 Модифицированные мембраны

Мембраны МА-41 были модифицированы водным раствором поликватерниума-22 (ПКВ-22, PQ-22, CAS 53694-17-0), коммерческого водорастворимого бифункционального полиэлектролита, представляющего собой сополимер акриловой кислоты и диаллилдиметиламмонийхлорида (ДАДМАХ). Способ модификации разработан Бутыльским Д.Ю. и защищен патентом [117]. Карбоксильные группы модификатора обеспечивают его закрепление на поверхности АОМ за счёт электростатического взаимодействия с положительно заряженными фиксированными группами ее матрицы. К ним относятся прежде всего вторичные и третичные аминогруппы, обладающие слабоосновным характером и высокой каталитической активностью в реакции диссоциации воды. Реакция протекает без образования новых ковалентных связей и носит характер межмолекулярного физико-химического взаимодействия. На первой стадии происходит ионообменное электростатическое замещение, при котором карбоксилатные группы модификатора связываются с фиксированными $-N^+(CH_3)_3$, вытесняя противоионы хлора в раствор:



Параллельно слабоосновные аминогруппы матрицы образуют прочную сетку водородных связей с карбоксильными фрагментами полимера, а протяженные алифатические цепи модификатора удерживаются на матрице мембраны за счет гидрофобных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. В

результате на поверхности пор формируется устойчивый полиэлектролитный монослой с $-N^+(CH_3)_3$, который надежно экранирует каталитические центры мембраны. После нанесения слоя ПКВ-22 «эффективными» фиксированными группами в приповерхностной области становятся преимущественно сильноосновные четвертичные аммониевые группы модификатора.

Автором диссертации разработана методика нанесения непроводящих полос на гомогенные АОМ. Исходная мембрана AMX-Sb проходит стандартную солевую подготовку. Одна сторона набухшего образца обрабатывается абразивной шлифовальной бумагой (тип Sia 2500, размер зерна 3–5 мкм по стандарту ISO 6344) для придания поверхности шероховатости, улучшающей адгезию тонера при последующей печати. Непроводящий рисунок в виде параллельных полос наносится на подготовленную поверхность методом двухмерной (2D) лазерной печати. В процессе используется оригинальный тонер Hewlett Packard, основным компонентом которого является сополимер стирола и акрилата. Частицы тонера электростатически осаждаются на поверхности мембраны по заданному растровому шаблону, после чего оплавляются в узле термозакрепления. Это позволяет сформировать устойчивый непроводящий слой точной геометрии. Для корректного разделения эффекта самого рисунка от эффекта побочной обработки (шерохование, термическое воздействие принтера) готовится контрольный образец AMX-Sb_p: он проходит все стадии подготовки — солевую обработку, уравнивание с дистиллированной водой, шерохование поверхности и прокатку через принтер, — но без нанесения тонера. Это гарантирует, что немодифицированный и модифицированные образцы отличаются только наличием полос, а не побочными технологическими эффектами.

Профилированные мембраны изготавливались путем прессования гетерогенных мембран МА-41. Для модификации поверхности использовался гидравлический пресс с подогреваемыми пресс-формами. Рисунок профиля

представляет собой массив полуцилиндров радиусом 0.5 мм, расположенных с шагом 1.5 мм (Рисунок 2.1). Параметры прессования: давление 13 МПа, температура 115–120 °С, время 30 с. При соблюдении этих режимов достигается наибольшая и равномерно распределённая по поверхности высота профиля 0.3–0.5 мм без существенной потери исходных характеристик (обменная ёмкость, влагоёмкость, электропроводность, диффузионная проницаемость). Мембраны МА-41_{проф} были модифицированы водным раствором поликватерниума-22 для подавления каталитической диссоциации воды на их поверхности.

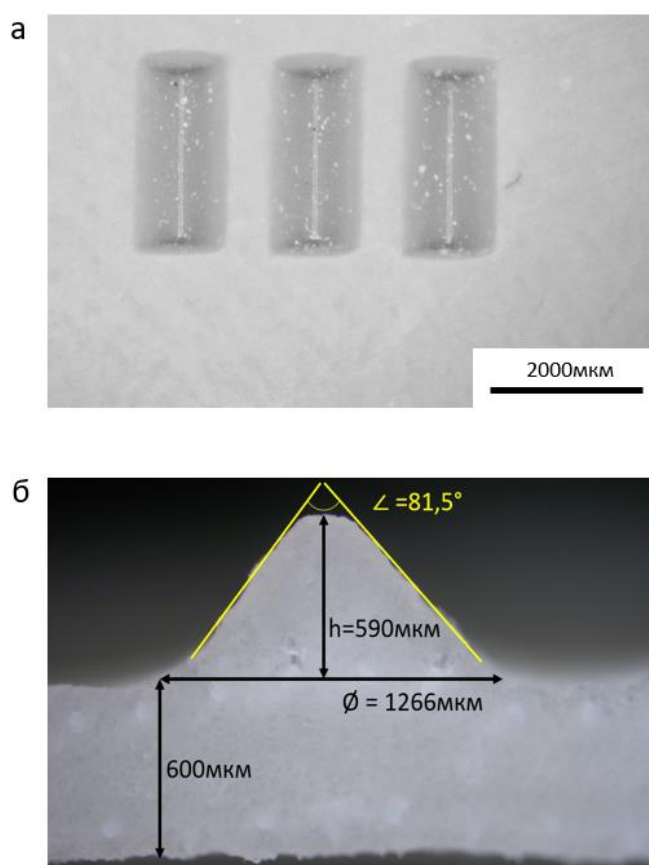


Рисунок 2.1 – Оптические изображения поверхности (а) и среза (б) профилированной мембраны МА-41

2.3 Солевая подготовка мембран

Перед любыми электрохимическими измерениями и оптической визуализацией все коммерческие и модифицированные мембраны проходят обязательную солевую подготовку [118]. Изначально мембрану приводят в равновесие с насыщенным раствором NaCl. Затем последовательно разбавляют раствор в два раза до тех пор, пока его электропроводность не приблизится к электропроводности дистиллированной воды. Промежуток времени между разбавлениями должен составлять не менее двух часов. Такая подготовка обеспечивает плавное набухание мембраны, предотвращая ее деградацию, которая происходит при контакте сухой мембраны с дистиллированной водой.

2.4 Комбинированный метод оптической визуализации и хронопотенциометрии

Разработана экспериментальная установка (Рисунок 2.2), которая обеспечивает синхронную регистрацию двух типов данных с одной и той же мембранной системы: оптического (динамика концентрационного поля у поверхности мембраны по флуоресценции красителя) и электрохимического (ВАХ или ХП). Это позволяет напрямую сопоставлять электрохимические особенности сигнала (осцилляции скачка потенциала, характерные участки ХП) с конкретными оптически наблюдаемыми явлениями: изменением концентрации, зарождением, ростом, слиянием и перемещением ЭК-вихрей.

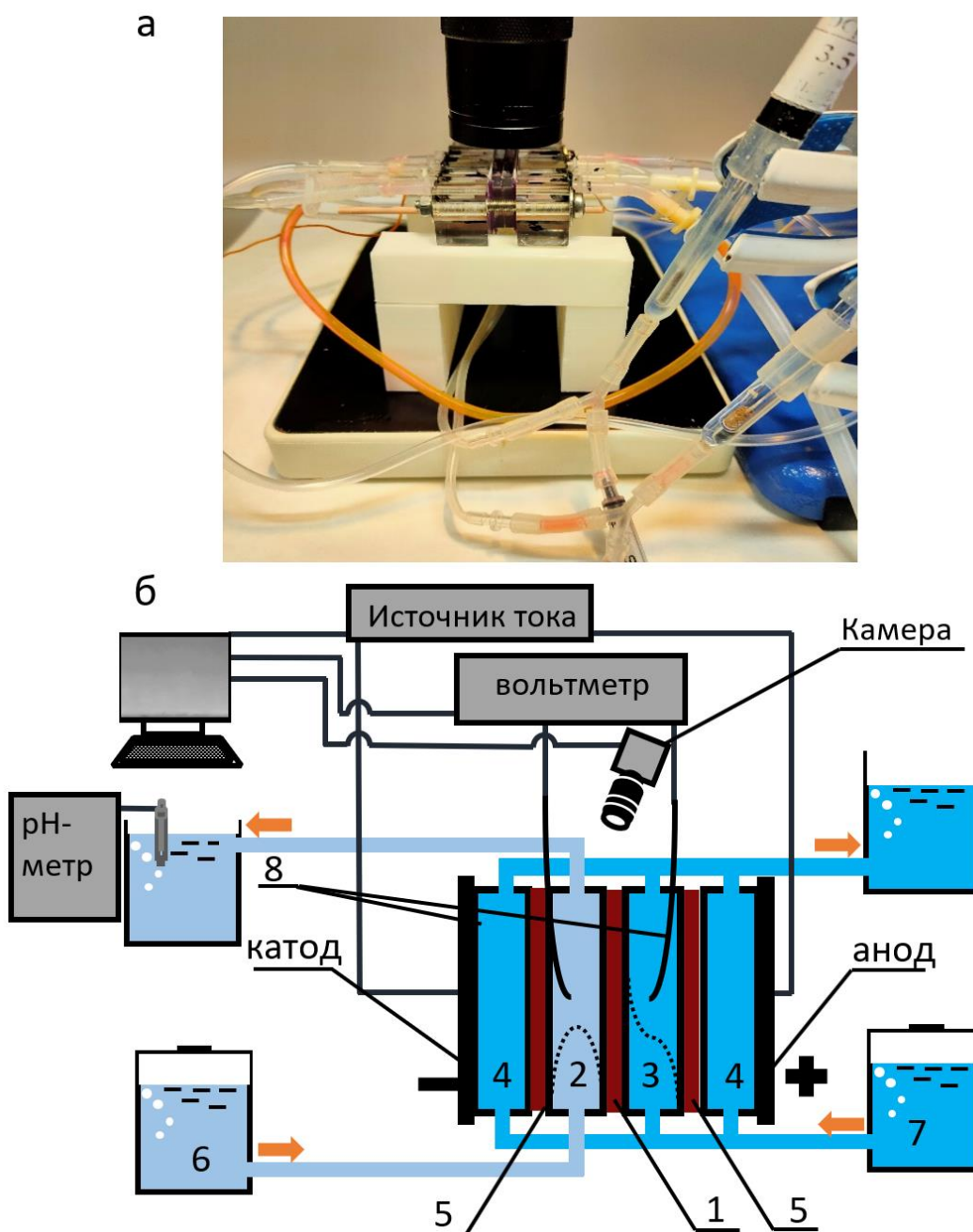


Рисунок 2.2 – Фотография(а) и схематичное изображение экспериментальной установки и электрохимической ячейки(б): исследуемая мембрана (1); исследуемая камера (2); вспомогательная камера (3); электродные камеры(4); вспомогательные мембраны(5); исследуемый раствор ($\text{NaCl } 0,02\text{M} + \text{Родамин } 6\text{G } 10^{-5}\text{M}$) (6); раствор $\text{NaCl } 0,02\text{M}$ (7); измерительный электрод Ag/AgCl подключенный к капилляру Луггина (8); флуоресцентный микроскоп с камерой, оснащенный синими светодиодами и светофильтрами

Для оптической визуализации электроконвекции использована четырёхкамерная проточная ЭД ячейка. Исследуемая ИОМ разделяет КО и

КК, длина которых равна 5.3 мм, ширина 3 мм, межмембранное расстояние 3 мм. Электродные камеры отделены от КО и КК вспомогательными гетерогенными мембранами МА-41 и МК-40. Раствор прокачивается шприцевым насосом Dixon Instilar 1428 со скоростью $0.07 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ в КО и КК и $19 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ в электродных камерах. В раствор, подаваемый в КО и КК, добавляли катионный флуоресцентный краситель Родамин 6G (R6G), в концентрации 10 мкМ.

Видеосъемка флуоресценции R6G^+ в растворе вблизи поверхности исследуемой мембраны проводилась CMOS-камерой с увеличительным объективом 180 $\times$, оснащённой синими светодиодами и световым фильтром, отсекающим длины волн $< 550 \text{ нм}$, одновременно с регистрацией ВАХ или ХП. Пространственное разрешение системы регистрации данных составляет $\approx 5 \text{ мкм}$, временное – $\approx 0.02 \text{ с}$.

Для регистрации разности потенциалов на исследуемой системе (мембрана + прилегающие к ее поверхности слои раствора) в КО и КК с обеих сторон к ИОМ подведены капилляры Луггина, подключённые к Ag/AgCl электродам. рН-электрод используется для контроля подщелачивания/подкисления раствора (индикатор каталитической диссоциации воды) на выходе из КО. Сила тока задавалась источником тока Keithley 2400, скачок потенциала регистрировался мультиметром Keithley 2010, сопряженными с компьютером.

2.5 Растворы

В качестве основного электролита во всех камерах ячейки используется водный раствор NaCl . Хлорид натрия выбран как простой бинарный сильный электролит, свойства которого в мембранных системах хорошо изучены и удобны для сопоставления с литературными данными и теоретическими моделями. В КО и КК использовался 0.02 М NaCl и при температуре 25°C . Выбор именно этой концентрации обоснован тем, что в таких условиях

перенос коионов через большинство исследуемых мембран пренебрежимо мал (доннановское исключение эффективно работает), но при этом явления, обусловленные протеканием сверхпредельного тока, развиваются достаточно интенсивно, а ЭК хорошо визуализируется. В электродных камерах использовался 0.1 М раствор NaCl, то есть в 5 раз более концентрированный, чем в КО/КК. Более высокая концентрация в электродных камерах снижает их электрическое сопротивление и стабилизирует протекание электродных реакций, не внося существенного вклада в распределение линий тока и измеряемый скачок потенциала на исследуемой мембранной системе.

В раствор, подаваемый в КО, добавляется катионный флуоресцентный краситель Родамин 6G (R6G), $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, (Рисунок 2.3) в концентрации 10 мкМ.

При $pH < 10$ R6G практически полностью диссоциирует на хлорид-анион Cl^- и органический катион $R6G^+$ [81, 119]. pH-зависимое ионное равновесие красителя и его склонность существовать в форме однозарядного катиона в широком диапазоне анионного окружения подробно охарактеризованы в работе Magut и соавт. [119]. Диаметр катиона $R6G^+$ составляет около 16 Å, что делает его относительно крупным по сравнению с ионами основного электролита NaCl.

Принцип визуализации. Катион $R6G^+$ флуоресцирует в диапазоне 540–630 нм при возбуждении синим светом. В первом приближении интенсивность флуоресценции пропорциональна локальной концентрации красителя в растворе, которая коррелирует с концентрацией фонового электролита (NaCl) [100]. Таким образом, области обеднения раствора (у поверхности мембраны при сверхпредельном токе) визуализируются как тёмные области на кадрах, а ядро потока с исходной концентрацией – как светлая, ярко флуоресцирующая область. Стоит отметить, что точная количественная оценка концентрации хлорида натрия по концентрации R6G в нестационарном режиме невозможна, поэтому проводится только качественная оценка концентрации.

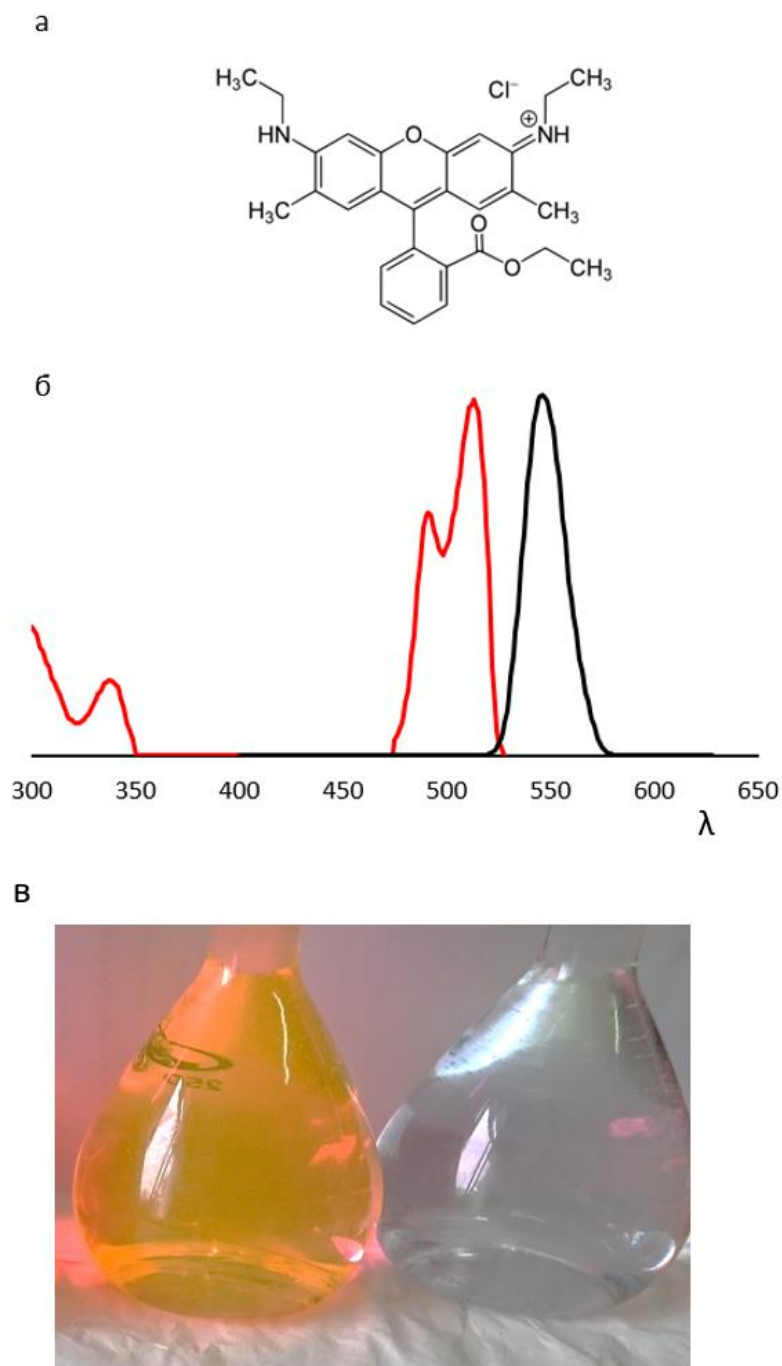


Рисунок 2.3 – Химическая формула красителя Родамин 6G (а) и график зависимости интенсивности испускания и поглощения фотонов как функция длины волны, полученный на Флюорате 02 (б) для раствора 0.02M NaCl (в) с добавлением 10 мкМ Родамина 6G (слева) и без (справа).

Концентрация R6G 10 мкМ является компромиссной. С одной стороны, она достаточно мала, чтобы исключить заметный вклад катионов $R6G^+$ в

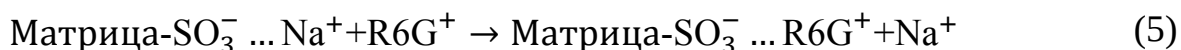
электропроводность системы и перенос заряда, а также минимизировать их нежелательное взаимодействие с мембраной (см. ниже). С другой стороны, она обеспечивает получение высококонтрастного и легко детектируемого сигнала флуоресценции при заданной чувствительности CMOS-камеры [81].

Эксперименты проводились при комнатной температуре (25 °C).

Побочное взаимодействие индикатора с мембраной и ограничения по времени эксперимента.

Поскольку R6G⁺ является органическим катионом, способным к специфической сорбции на матрице ИОМ, для каждого класса мембран проверен механизм и обратимость этого взаимодействия:

На КОМ (Nafion 117, CMX, МК-40) – взаимодействие идёт по механизму ионного обмена: крупный катион красителя вытесняет подвижный Na⁺ из сульфогруппы:



Такая сорбция является необратимой за счёт дополнительных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий ароматического ядра красителя с матрицей; закрепившиеся молекулы действуют как гидрофобные «пробки», постепенно блокирующие устья пор.

Несмотря на то, что сорбция красителя протекает медленно, время проведения экспериментов должно быть ограничено несколькими десятками секунд (Рисунок 2.4). При долговременных измерениях на экспериментальных кривых мы наблюдаем выраженный эффект воздействия R6G: скачок потенциала на мембранной системе начинает сильно расти.

Взаимодействие R6G с АОМ (AMX, AMX-Sb и МА-41) протекает исключительно по механизму специфической гидрофобной адсорбции, поскольку электростатическое отталкивание препятствует ионному обмену. Однако плоское ароматическое ядро молекулы красителя обладает сродством

к стирол-дивинилбензольной матрице мембраны АМХ. Преодолевая электростатический барьер, крупные катионы R6G самопроизвольно сорбируются на межфазной границе за счет Ван-дер-Ваальсовых сил и π - π взаимодействия бензольных колец. Закрепляясь на углеводородном каркасе, молекулы красителя формируют положительно заряженный гидрофобный экран.

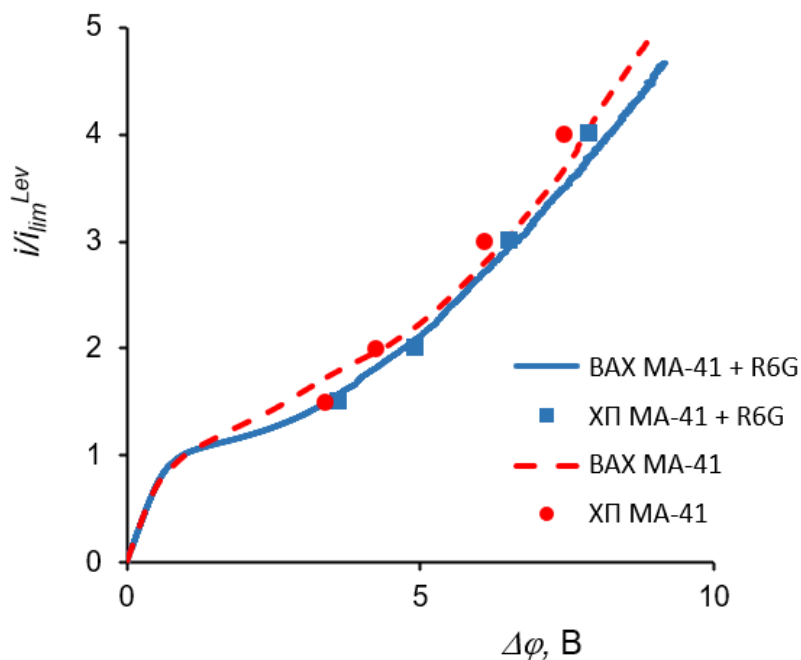


Рисунок 2.4 – ВАХ мембраны МА-41 в 0.02 М растворе NaCl без и с добавлением 10 мкМ R6G. Точками обозначены стационарные значения скачка потенциала, определенные из квазистационарной области ХП

При протекании электрического тока R6G^+ быстро (за 5-15 секунд) десорбируется под действием электрического поля и результирующего обессоливания раствора, приводящего к увеличению доннановского исключения коионов из объема АОМ. В результате мы наблюдаем временное увеличение концентрации R6G в приповерхностном слое раствора и анализ ДПС на начальном участке ХП затрудняется. Тем не менее, появление ЭК вихрей хорошо различимо по областям значительного обессоливания и интенсивного перемешивания раствора.

2.6 Обработка и интерпретация экспериментальных данных: ВАХ и хронопотенциогаммы

ВАХ и ХП измерялись соответственно в гальванодинамическом и гальваностатическом режимах. Регистрация скачка потенциала на ИОМ велась синхронно с видеосъёмкой процесса: для каждой точки ХП и ВАХ можно сопоставить конкретный видеокادر, из которого методом касательных к профилю флуоресценции рассчитывается толщина области электроконвективного перемешивания. Параллельно с ХП велась регистрация рН раствора на входе и выходе КО с помощью проточной ячейки с комбинированным рН-электродом, также сопряжённым с компьютером.

Экспериментальная предельная плотность тока i_{lim} определяется путем проведения касательных к омическому участку ВАХ и участку плато с последующим нахождением точки их пересечения.

Теоретическая предельная плотность тока рассчитывается по уравнению Левека (Ур. (2)) [17].

Классическая ХП монополярной ИОМ при $i > i_{lim}$ содержит шесть характерных участков (Рисунок 2.5) [75]:

Участок I. При включении тока скачок потенциала почти мгновенно возрастает до $\Delta\varphi_{ohm}$ — это заряджение ДЭС на межфазных границах мембрана/раствор; изменения концентрации в объёме раствора ещё не происходит, наклон участка определяется электрической ёмкостью ДЭС [90].

Для корректного сопоставления электрохимического поведения разных мембранных систем вместо суммарного скачка потенциала $\Delta\varphi_{tot}$ используется приведённый скачок потенциала $\Delta\varphi'$:

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi_{tot} - \Delta\varphi_{ohm} \quad (6)$$

где $\Delta\varphi_{ohm}$ — омический скачок потенциала в неполяризованной системе сразу после включения тока, определяемый экстраполяцией начального

линейного участка ХП в координатах $\Delta\varphi - \sqrt{t}$ к моменту включения тока при $t = 0$ [120, 121].

Участок II. Медленный рост $\Delta\varphi$ по мере развития концентрационной поляризации; при допредельных токах этот участок расширяется во времени, а участок III отсутствует [14].

Участок III. Точка перегиба – концентрация электролита у поверхности мембраны приближается к нулю, сопротивление системы резко растёт; момент достижения данного состояния называется переходным временем, τ . Значение переходного времени определяется по максимуму производной $d(\Delta\varphi)/dt(t)$. Аналитическая оценка теоретического значения τ осуществляется по уравнению Санда [122], для мембранных систем [78, 123]:

$$\tau_{sand} = \left(\frac{\pi D}{4}\right) \left(\frac{c_0 F}{T_1 - t_1}\right)^2 \frac{1}{i^2} \quad (7)$$

Данное уравнение впервые получено Sand H. в 1901 г. для электродных систем [91] и адаптировано Block M. и Kitchener J. для мембранных систем [124].

Участок IV. Замедление роста $\Delta\varphi$ за счёт сопряжённых эффектов концентрационной поляризации – генерации ионов H^+ / OH^- , гравитационной и ЭК – переход к квазистационарному состоянию: значение $\Delta\varphi$ является постоянным или колеблется около среднего значения $\Delta\varphi_{st}$, отвечающего скачку потенциала на стационарной ВАХ при данной плотности тока [125].

Участок V. Выключение тока. Характеризует падение потенциала на поляризованной системе.

Участок VI. Релаксация концентрационной поляризации системы, уменьшение градиентов концентрации в мембране.

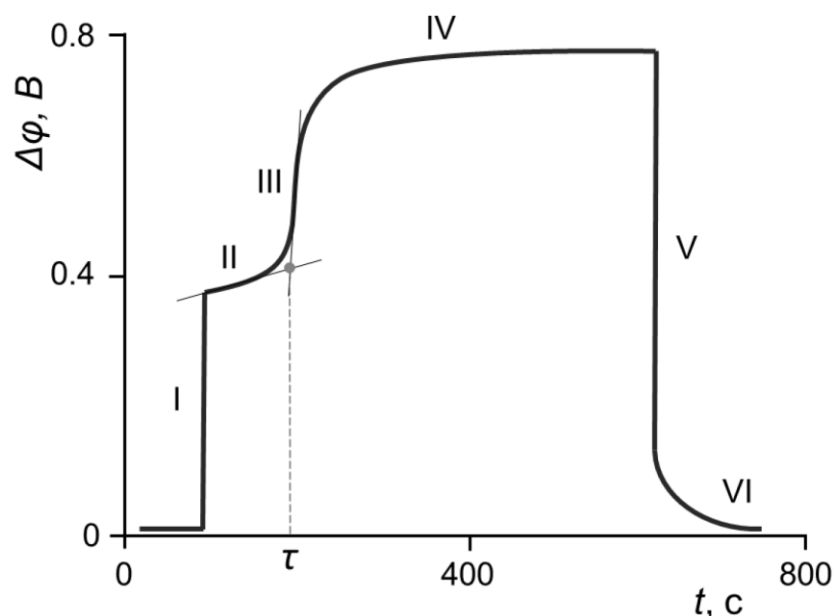


Рисунок 2.5 – Типичная ХП системы с монополярной гомогенной мембраной в растворе сильного электролита при сверхпредельных плотностях тока $i > i_{lim}^{Lev}$. Римскими цифрами обозначены характерные кинетические участки ХП; τ – переходное время

2.7 Обработка видеоданных

В пионерских работах В.И. Васильевой и В.А. Шапошника, заложивших основы визуализации распределения концентрации электролита в канале обессоливания ЭД ещё в 1990-е годы, толщина слоя электроконвективной неустойчивости определялась методом лазерной интерферометрии [93]. Суть метода заключается в записи интерференционной картины, возникающей между волной света, отражённой от исследуемого объекта, и опорной волной: поскольку даже незначительное изменение концентрации электролита вызывает заметное изменение показателя преломления раствора, любой градиент концентрации у поверхности мембраны проявляется как смещение и искривление интерференционных полос, форма которых при этом в точности повторяет форму концентрационного профиля в приповерхностном слое раствора. Ключевая идея состоит в том, что при сверхпредельных токовых режимах приповерхностная часть этого профиля перестаёт быть стационарной и начинает колебаться во времени — это и есть прямое интерференционное

проявление электроконвективного перемешивания раствора, названное авторами «колебательной неустойчивостью» концентрационного поля [126]. Соответственно, толщина электроконвективного слоя в этом подходе определяется по яркости или контрасту изображения и по временному признаку: это то расстояние от поверхности мембраны, в пределах которого интерференционные полосы демонстрируют нестационарное, колеблющееся поведение от кадра к кадру, тогда как за пределами этой области форма полос остаётся неизменной во времени и отвечает диффузионному, невозмущённому участку профиля.

В данной работе используется принципиально иной по физической природе, хотя и близкий по смыслу подход: концентрация определяется по интенсивности флуоресценции катиона $R6G^+$, которая пропорциональна локальной концентрации электролита в растворе; в результате обеднённые области раствора проявляются на кадрах видеосъёмки как тёмные зоны на фоне ярко флуоресцирующего ядра потока (Рисунок 2.6 а). Толщина области электроконвективного перемешивания d_{ec} определяется не по временной изменчивости сигнала, а по пространственной структуре одного конкретного кадра: строится сечение, проходящее через середину вихря, вдоль этого сечения восстанавливается профиль интенсивности флуоресценции (который соответствует профилю концентрации), и далее методом касательных к этому профилю находится точка, соответствующая внешней границе возмущённого, обеднённого слоя – расстояние от поверхности мембраны до этой точки соответствует d_{ec} для данного кадра (Рисунок 2.6 б, в).

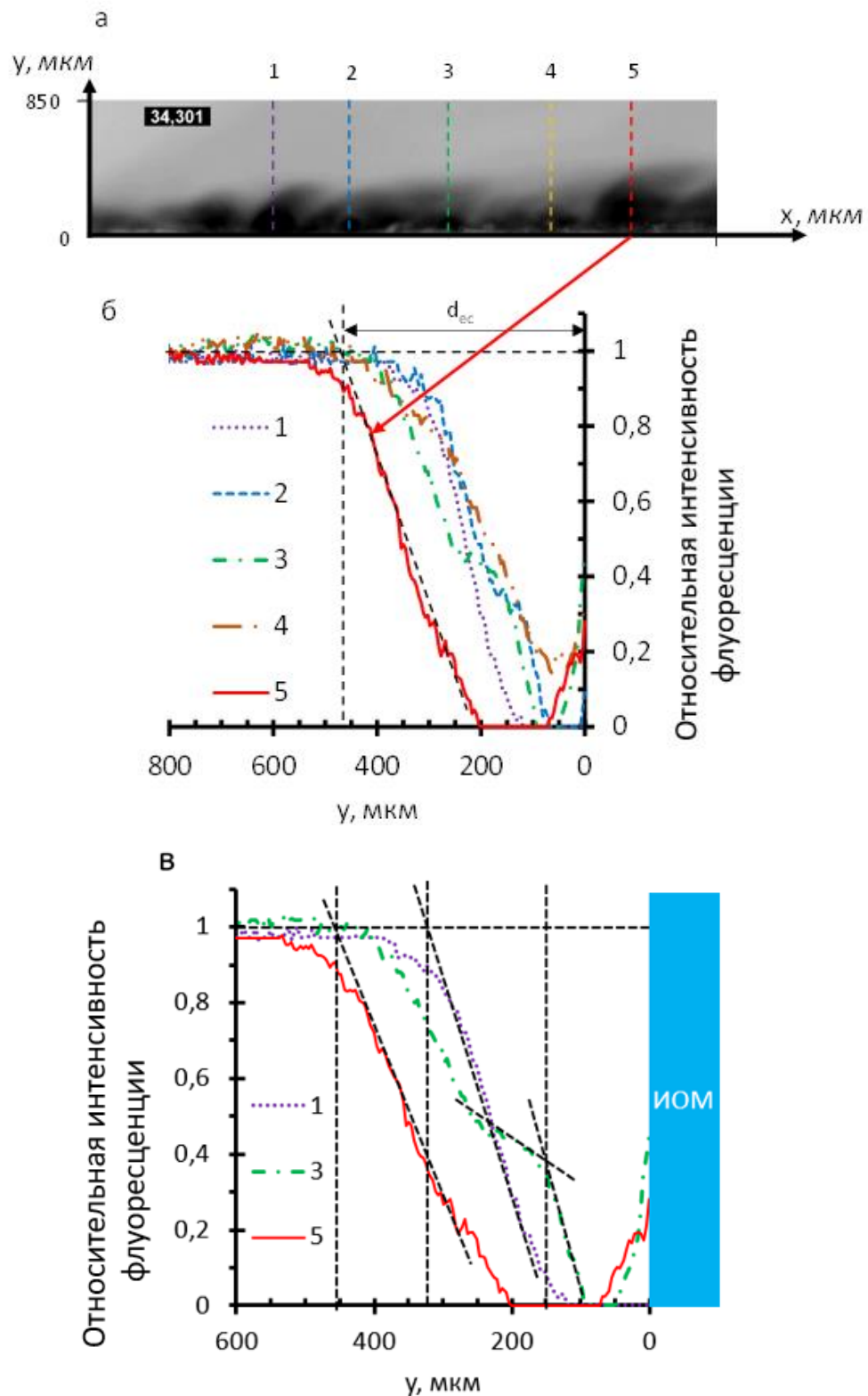


Рисунок 2.6 – Кадр визуализации канала обессоливания с отмеченными примерами сечений (а), проходящих через середины вихрей, в которых определялось относительное значение интенсивности флуоресценции (б) и (в). Размер вихря (d_{ec}) определялся методом касательных

Поскольку отдельный кадр даёт лишь мгновенный снимок нестационарной и неоднородной по длине канала картины, необходимо усреднение результата: для каждого заданного момента времени и плотности тока обрабатывается от пяти до десяти таких профилей, взятых из десятка последовательных кадров, что позволяет получить не только среднее значение d_{ec} , но и доверительный интервал этой величины. Величина d_{ec} является пространственной характеристикой мгновенного профиля, статистически усреднённой по множеству независимых измерений. Смена критерия (временного на пространственный) стала возможной благодаря тому, что применяемая оптическая система позволяет видеть не только толщину, но и саму форму, число и динамику отдельных вихрей, а не только факт колебания профиля в целом.

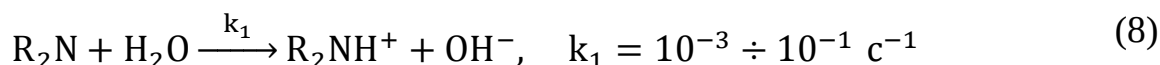
Отметим, что по своей геометрической конструкции определяемая таким образом величина d_{ec} соответствует не только толщине собственно электроконвективно-возмущённой зоны как таковой, но и полной толщине ДПС, δ_{tot} — расстоянию от поверхности мембраны до точки, где концентрация практически достигает объёмного значения. Использование данного метода для определения области электроконвективного перемешивания оправдано тем, что, как показано Никоненко и соавт. [44], рост δ_{tot} с увеличением плотности тока обусловлен преимущественно расширением именно электроконвективно-перемешиваемой части приповерхностного слоя, тогда как толщина классического (чисто диффузионного) слоя Нернста при этом уменьшается. Диапазон плотностей тока, исследованный в настоящей работе (1.5–16 i_{lim}), существенно превышает диапазон, доступный ранее прямому численному моделированию ($i/i_{lim} \lesssim 2$), что позволяет проследить экспериментальную динамику этого параметра в области, охватывающей переход от начальных стадий развития ЭК до режима дискретных «выбросов» обеднённого раствора, впервые обнаруженного в этой работе.

2.8 Определение влияния каталитической диссоциации воды на визуализацию ЭК

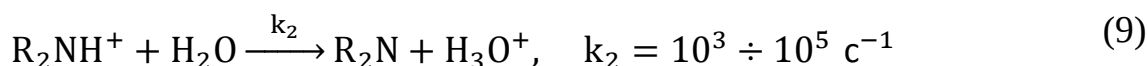
При достижении сверхпредельного тока на поверхности ИОМ каталитические центры мембраны способствуют интенсивной диссоциации воды. Этот процесс уменьшает размер и заряд ОПЗ за счет появления новых носителей заряда, в результате электродвижущая сила уменьшается и ЭК снижается.

Мембраны АМХ и АМХ-Sb, не подвергавшиеся длительной эксплуатации в процессе ЭД, содержат только сильноосновные четвертичные аминогруппы ($-N^+(CH_3)_3$), которые лишены неподеленной электронной пары и не могут образовывать координационные связи с протонами воды, поэтому на них диссоциация воды идет очень медленно. Во всех экспериментах с АМХ и немодифицированной АМХ-Sb мы не наблюдали значительный рост pH в КО, свидетельствующий о диссоциации воды на АОМ.

В структуре мембраны МА-41 наряду с $-N^+(CH_3)_3$ присутствуют вторичные ($-NH_2^+(CH_3)$) и третичные ($-NH^+(CH_3)_2$) слабоосновные аминогруппы, обладающие высокой каталитической активностью. Диссоциация воды на таких аминогруппах протекает по кислотно-основному механизму, предложенному Саймонсом. На первой, лимитирующей стадии свободная электронная пара атома азота связывает протон из молекулы воды:



На второй, быстрой стадии, аминогруппа, отдаёт протон в раствор:



Под действием сильного электрического поля в рамках второго эффекта Вина эффективное значение константы диссоциации экспоненциально

возрастает с ростом напряженности электрического поля, увеличивая скорость генерации ионов на несколько порядков.

В работах Васильевой В.И., Чермита Р.Х. и Заболоцкого В.И. [127] показано, что d_{ec} увеличивается при подавлении каталитической диссоциации воды путем модифицирования объема АОМ полиэлектролитом с $-N^+(CH_3)_3$.

С целью верификации разработанного комбинированного метода исследованы АОМ МА-41 с подавленной каталитической диссоциацией воды путем модификации раствором поликватерниума-22 (мембраны изготовлены Бутыльским Д.Ю.), что снижает скорость диссоциации воды (Рисунок 2.7 а).

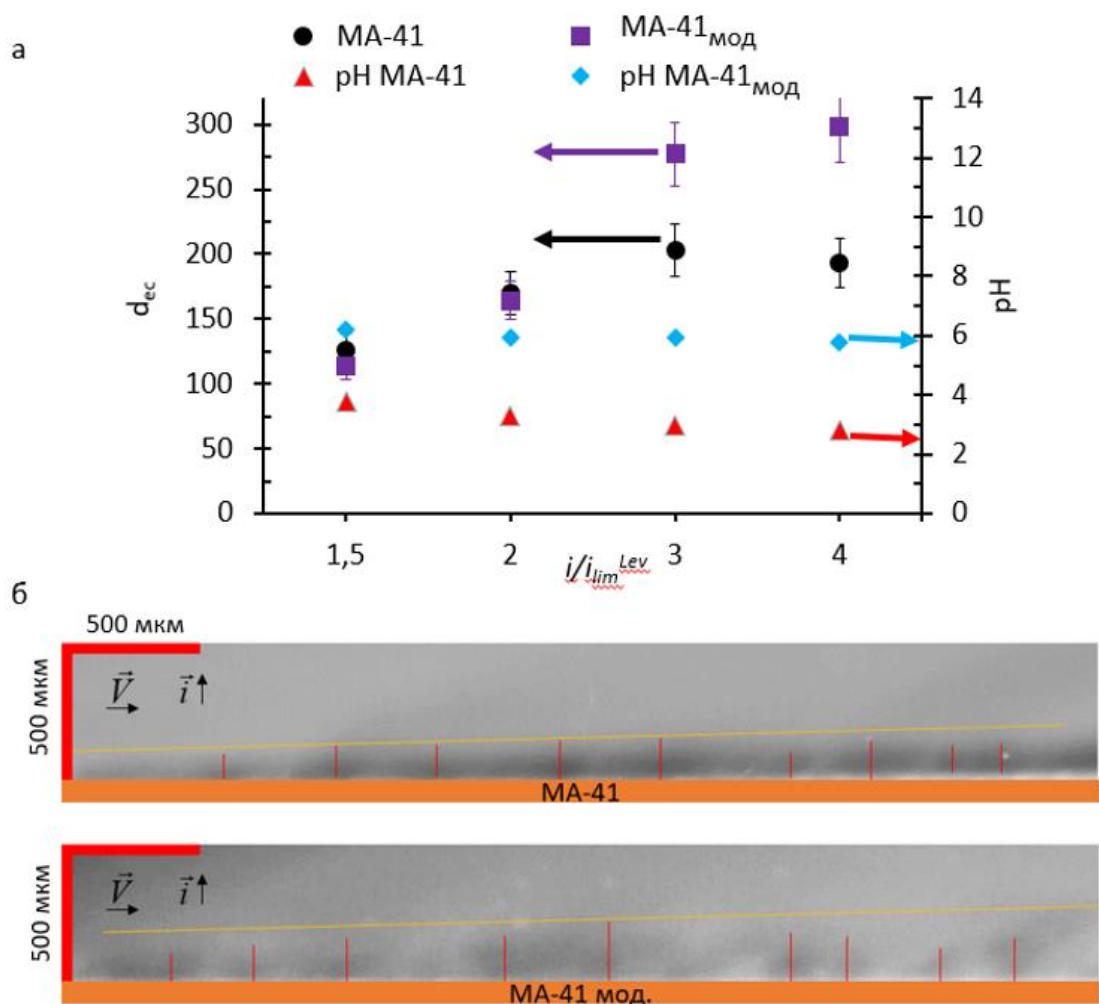


Рисунок 2.7 – Значения pH и d_{ec} мембран МА-41 и МА-41_{мод} в 0.02 М растворе NaCl при различных i/i_{lim}^{Lev} (а). Кадры распределения концентрации (б) получены при $i/i_{lim}^{Lev} = 4$

Это приводит к интенсификации ЭК на модифицированной мембране по сравнению с немодифицированной (Рисунок 2.7 б). Таким образом с помощью новой комплексной методики подтверждено, что размер вихрей и скорость ЭК перемешивания сильно зависят от каталитической диссоциации воды.

3. Результаты исследования соответствия между оптическим и электрохимическим откликами мембранной системы

3.1 Стадии развития неравновесной ЭК

Комбинированным методом исследованы гомогенные мембраны Nafion 117 и АМХ. На рисунках 3.1 и 3.2 представлены временные зависимости приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$ (первые 30 секунд ХП) и производной скачка потенциала по времени ($\Delta\phi/\Delta t$) мембран Nafion 117 (Рисунок 3.1) и АМХ (Рисунок 3.2) в широком диапазоне сверхпредельных плотностей тока. Представленные ХП имеют стандартную форму с характерными участками: начальным плавным ростом потенциала, соответствующим развитию концентрационной поляризации, участком быстрого увеличения потенциала при достижении предельного режима и выходом на квазистационарное плато с последующими небольшими осцилляциями. С увеличением значения i/i_{lim}^{Lev} наклон кривой в области быстрого роста скачка потенциала становится круче, а значение потенциала на плато возрастает, достигая почти 2 В для тока, в четыре раза превышающего i_{lim}^{Lev} .

На рисунках 3.1б и 3.2б видно, что амплитуда максимума $\Delta\phi/\Delta t$, соответствующего переходному времени τ , нелинейно растет с увеличением i/i_{lim}^{Lev} . При этом положение максимума смещается к более ранним временам. Как было упомянуто в экспериментальной главе диссертации, переходное время соответствует началу развития сопряжённых с протеканием сверхпредельного тока эффектов (ЭК-вихрей и диссоциации воды). После прохождения пика скорость роста потенциала резко падает, что свидетельствует о переходе системы в сверхпредельное квазистационарное состояние.

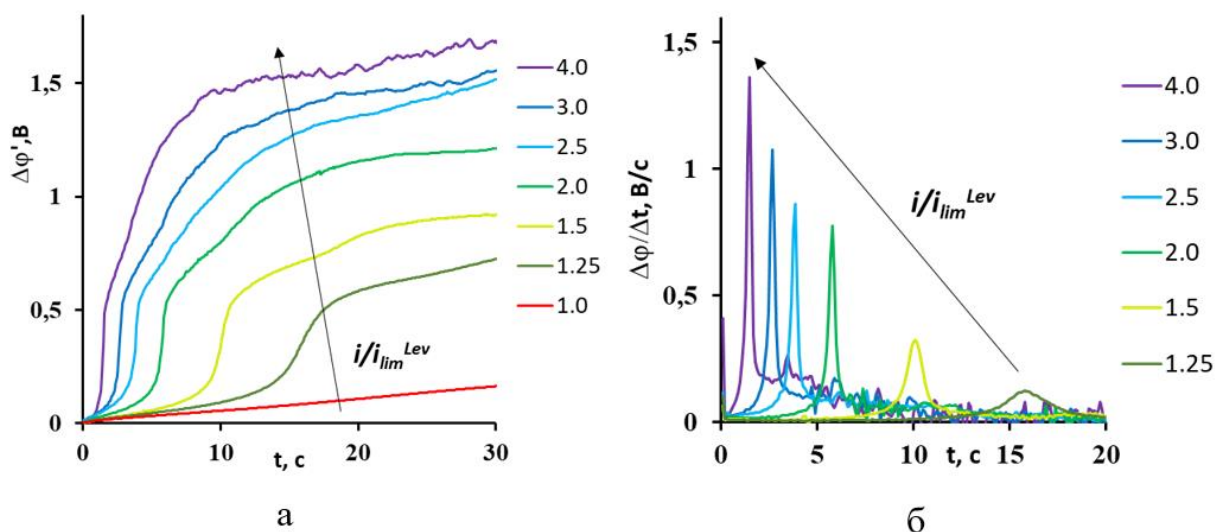


Рисунок 3.1– Начальные участки ХП с приведенным скачком потенциала (а) и зависимости $\Delta\varphi/\Delta t$ от времени (б) КОМ Nafion 117 в 0.02 М растворе NaCl при $i/i_{lim}^{Lev} = 1.25, 1.5, 2, 2.5, 3, 4$, $i_{lim}^{Lev} = 2.22 \text{ mA/cm}^2$

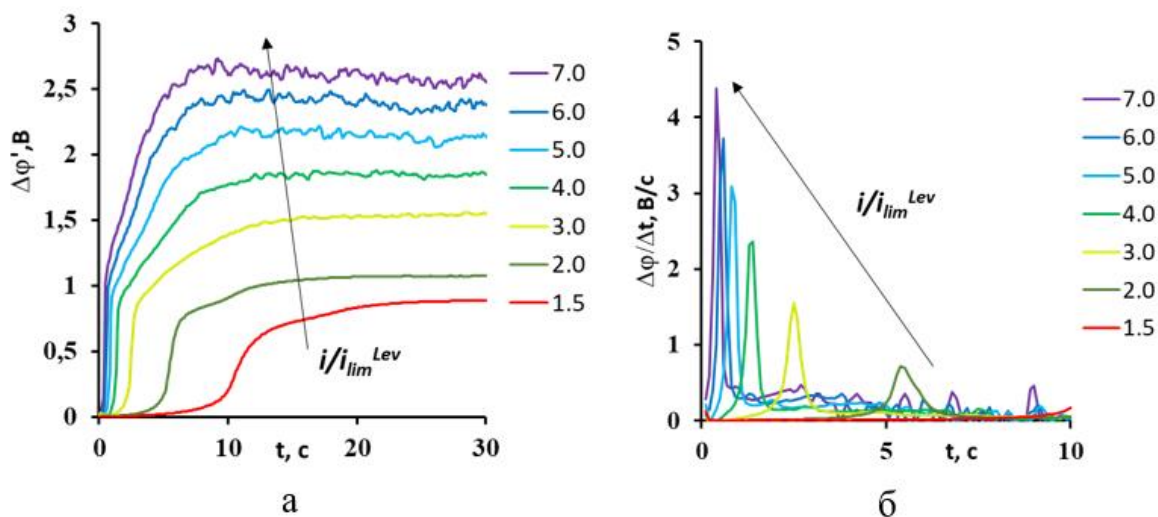


Рисунок 3.2– Начальные участки ХП с приведенным скачком потенциала (а) и зависимости $\Delta\varphi/\Delta t$ от времени (б) АОМ AMX в 0.02 М растворе NaCl при $i/i_{lim}^{Lev} = 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7$, $i_{lim}^{Lev} = 3.39 \text{ mA/cm}^2$

Обе мембраны, КОМ Nafion 117 и АОМ AMX, являются гомогенными, но их поверхности не являются идеальными и на них имеются неоднородности (Рисунок 3.3). В случае Nafion 117 — это небольшие каверны и выступы (Рисунок 3.3а), образованные в процессе производства, транспортировки и

эксплуатации ИОМ. Сама мембрана неармированная, состоит только из сульфированного фторполимера.

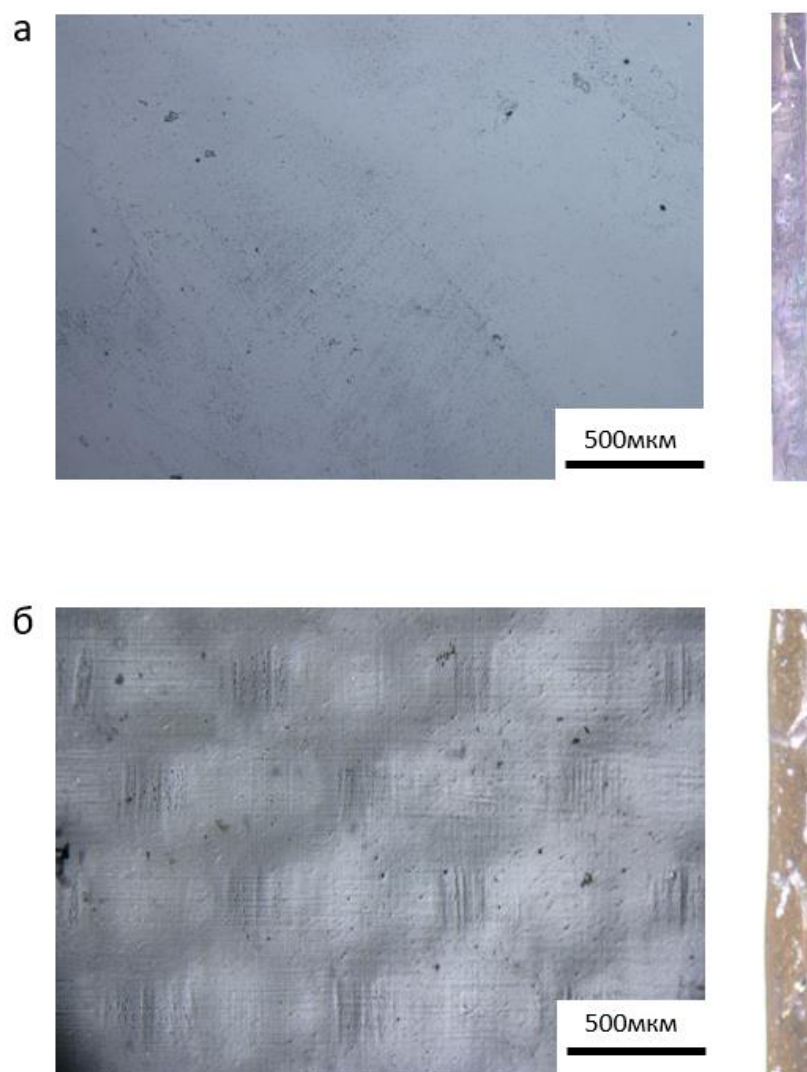


Рисунок 3.3 – Оптические изображения поверхности и среза (вид сбоку) гомогенных мембран Nafion 117 (а) и AMX (б)

AMX содержит армирующую сетку, придающую волнообразную форму поверхности ИОМ с перепадом высот до 10 мкм [7] (Рисунок 3.3б). Как показано в работах отечественных исследователей [88, 128], этот геометрический микрорельеф, обусловленный переплетением нитей капроновой или ПВХ-подложки, оказывает определяющее влияние на локальную гидродинамику и электрохимическое поведение мембраны в растворах электролитов. В процессе набухания полимерной матрицы перепад

высот и шероховатость поверхности могут дополнительно увеличиваться, что приводит к возникновению пространственной неоднородности электропроводности и результирующему неравномерному распределению линий электрического тока («эффект воронки»). Локальные искривления электрического поля у вершин и впадин волнообразного рельефа способствуют снижению эффективной толщины ДПС и служат естественными центрами зарождения ЭК-вихрей. В допредельных токовых режимах при относительно низких напряжениях ЭК развивается по механизму электроосмоса первого рода в беспороговом режиме, порождая гидродинамические микровихри непосредственно у вершин и на склонах выступов. Переход к сверхпредельным токам и более высоким потенциалам сопровождается расширением ОПЗ, толщина которой начинает существенно превосходить равновесный ДЭС, вследствие чего механизм ЭК трансформируется в неравновесный электроосмос второго рода. В этих условиях волнообразный рельеф поверхности мембраны АМХ выступает в качестве естественного катализатора электрокинетической неустойчивости, снижая критическое напряжение начала ЭК по сравнению со структурами, имеющими идеально гладкую поверхность. Развитие интенсивной ЭК в сверхпредельных токовых режимах существенно ускоряет перенос целевых ионов к поверхности мембраны, частично нивелируя эффекты концентрационной поляризации и снижая общее омическое сопротивление ЭД системы по сравнению с аналогами.

Одновременно с каждой ХП снималось видео с регистрацией ЭК. На основании полученных экспериментальных данных было составлено строгое по кадровое соответствие между локальными флуктуациями приведенного скачка потенциала мембранной системы и оптическим распределением концентрации флуоресцентного красителя Родамина 6G в КО. Визуализирована топология зарождающихся микровихрей.

На рисунке 3.4 показаны основные этапы развития ЭК после переходного времени. Начало развития ЭК определялось по появлению сферических темных областей с низкой концентрацией Родамина 6G. Около данных областей наблюдалось движение раствора, направленное от или к поверхности мембраны, отличное от вынужденной конвекции.

На основании проведенного анализа можно выделить следующие этапы развития ЭК, зарегистрированные разработанным методом:

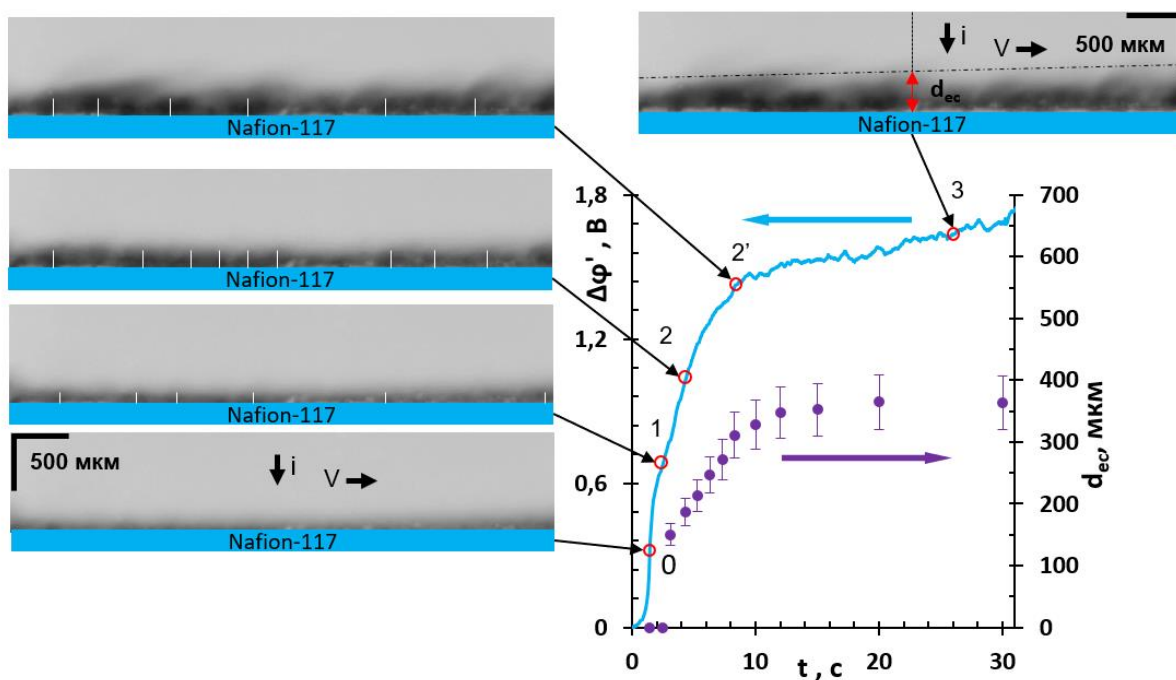
Допредельный режим и переходное время. При плотностях тока $i \leq i_{lim}^{Lev}$ вблизи поверхности мембраны формируется классический ДПС. Концентрация электролита плавно убывает от объёмного значения, а измеряемый скачок потенциала монотонно возрастает. Такой характер роста скачка потенциала согласуется с известным описанием ХП для сверхпредельных плотностей тока (глава 2).

Этот участок ХП количественно описывается одномерной электродиффузионной моделью, основанной на уравнениях Нернста–Планка и материального баланса в приближении локальной электронейтральности раствора и при отсутствии конвективного переноса. В основе уравнения лежит решение нестационарной задачи для приповерхностной концентрации противоионов $C_{1s}(t)$, полученное Сандом [122] и впоследствии адаптированное для мембранных систем [124]:

$$C_{1s} = C_0 - \frac{2i(T_1 - t_1)}{z_1 F D} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (10)$$

Выразив время, при котором концентрация достигнет нулевого значения, мы получим уравнение Санда для переходного времени (7).

a



б

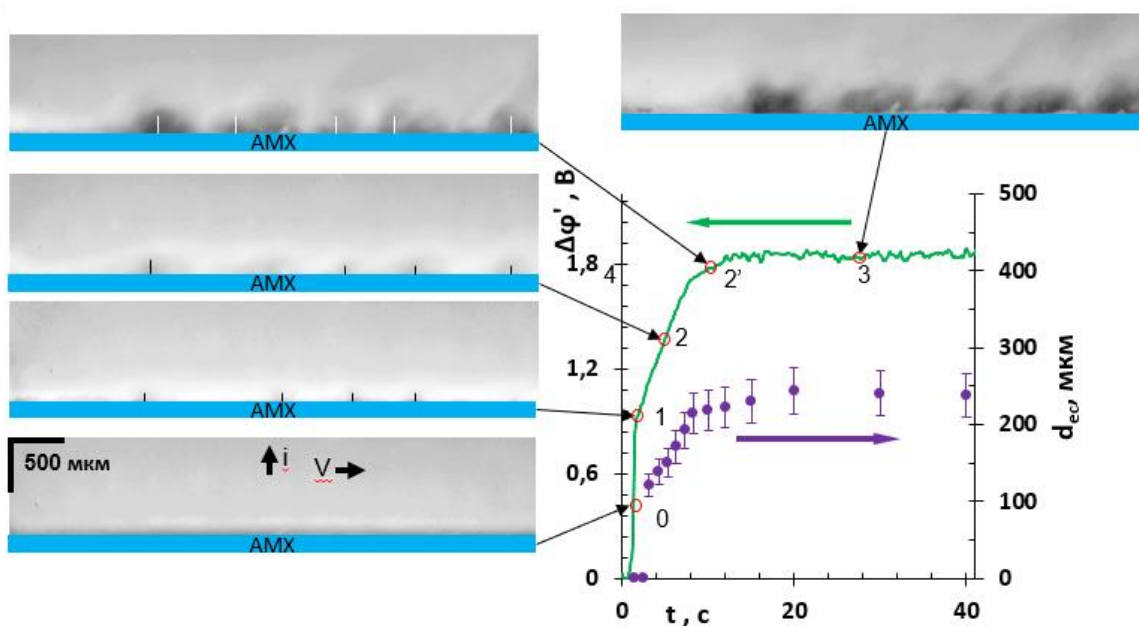


Рисунок 3.4 – ХП мембран Nafion 117(а) и AMX (б) в 0.02 М NaCl при $i/i_{lim}^{Lev} = 4.0$ и кадры оптической визуализации концентрационного поля, соответствующие точкам 0–3: 0 – однородное концентрационное поле до переходного времени; 1 – зарождение тёмных зон у поверхности мембраны; 2 – нарастание d_{ec} , переходный участок ХП до точки 2'; 3 – квазистационарный участок с осциллирующими d_{ec} и $\Delta\phi'$

Поскольку такая модель не содержит механизмов, ответственных за развитие сопряжённых с протеканием тока эффектов (ЭК, генерации ионов H^+/OH^- , экзальтации), рассчитанная по ней концентрация стремится к нулю, а ХП возрастает вплоть до бесконечности. Это подтверждается и численными расчётами и для двумерных систем в канале ЭД с вынужденной конвекцией: при условии локальной электронейтральности с ростом тока концентрация у поверхности мембраны стремится к нулю, а скачок потенциала к бесконечности [49].

Качественное соответствие экспериментальной и расчётной кривых показывает, что комбинированная методика оптической визуализации и ХП корректно воспроизводит чисто электродиффузионную стадию массопереноса, предшествующую зарождению ЭК-вихрей, и тем самым служит опорной точкой для последующего выявления (после переходного времени τ) отклонений от одномерной электродиффузионной модели, обусловленных развитием неравновесной ЭК.

Стадия I – зарождение вихрей. После переходного времени τ у поверхности обеих исследованных мембран — Nafion 117 и AMX — появляются тёмные области диаметром более 20 мкм, соответствующие локально обеднённому раствору (Рисунок 3.4, точка 2). Значение переходного времени хорошо согласуется с теоретическим, рассчитанным по уравнению Санда (7) с учетом краевых эффектов. Такое совпадение подтверждает, что вплоть до момента зарождения первых видимых вихрей перенос ионов у поверхности мембраны по-прежнему контролируется электродиффузионным механизмом, а разрешающая способность установки (пространственное разрешение ≈ 5 мкм, временное ≈ 0.02 с) позволяет надёжно фиксировать зарождающиеся вихревые структуры на масштабе, много меньшем толщины ДПС.

Для мембраны Nafion 117 регистрируемая интенсивность флуоресценции $R6G^+$ напрямую отражает изменение локальной концентрации

электролита: катион красителя вступает в реакцию ионного обмена с сульфогруппами КОМ ($\text{Матрица-SO}_3^- \dots \text{Na}^+ + \text{R6G}^+ \rightarrow \text{Матрица-SO}_3^- \dots \text{R6G}^+ + \text{Na}^+$) и, являясь противоионом, переносится к поверхности мембраны вместе с остальными катионами электролита. Поэтому потемнение приповерхностного слоя раствора на кадрах визуализации однозначно соответствует обеднению раствора противоионами и не осложняется дополнительными эффектами перераспределения красителя — в отличие от мембраны АМХ.

В случае мембраны АМХ (Рисунок 3.4 б точки 1 и 2) наблюдается десорбция коионов R6G^+ , обусловленная доннановским исключением из объема АОМ: раствор у поверхности мембраны становится светлее, темные области наблюдаются только в областях ЭК перемешивания. Увеличение скачка потенциала после τ_{Sand} замедляется, что обусловлено резкой интенсификацией ЭК: вихри появляются в нескольких точках, распределены неравномерно, и видно, что они доставляют к поверхности раствор из ядра потока, тем самым снижая сопротивление системы. Численный расчёт А.М. Узденовой и М.Х. Уртенкова, выполненный на основе двумерной модели переноса ионов с учётом ЭК (система уравнений Нернста–Планка–Пуассона–Навье–Стокса), даёт немного иной результат [49, 50] (Рисунок 3.5): сразу после достижения переходного состояния на расчётной ХП фиксируется кратковременное уменьшение скачка потенциала за счёт резкого развития ЭК — что вероятнее всего обусловлено идеально гладкой гидрофильной поверхностью мембраны в моделируемой системе, при которой вихри беспрепятственно и практически одновременно зарождаются по длине канала. Поверхность реальной мембраны всегда имеет геометрические и/или электрические неоднородности микрометрового масштаба, которые задают дискретные, неравномерно расположенные центры зарождения вихрей («эффект воронки» тока на границах хорошо и плохо проводящих участков, искривление линий тока около каверн и выступов) и тем самым сглаживают

резкий скачкообразный эффект, видимый в идеализированной модели, в наблюдаемый экспериментально плавный рост скачка потенциала.

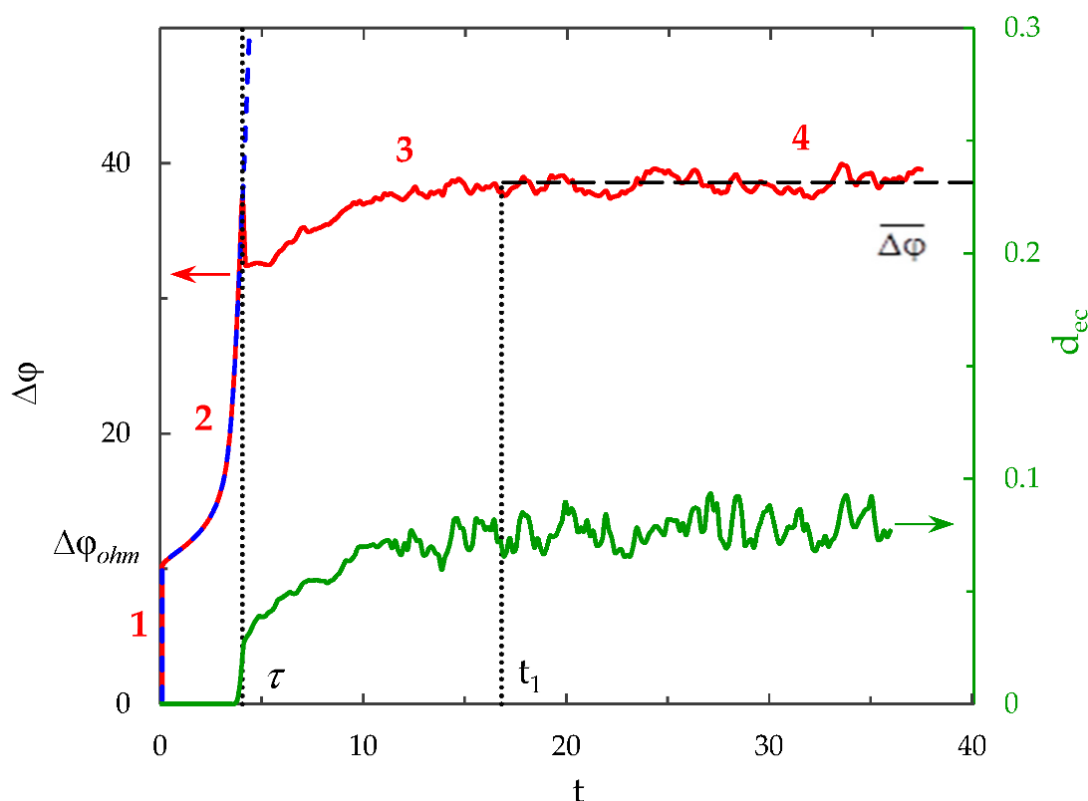


Рисунок 3.5— Начальные участки теоретических безразмерных ХП и размера области электроконвективного перемешивания (d_{ec}) идеальной гомогенной КОМ в растворе NaCl при $i/i_{lim}^{Lev} = 2$. Адаптировано из [49]

Стадия II – увеличение размера вихрей и переходный участок ХП. Отдельные вихри, зародившиеся на стадии I в дискретных точках поверхности, при дальнейшем протекании тока укрупняются и, сближаясь, объединяются в вихревые кластеры — периодические структуры, создающие локальное препятствие для вынужденного течения раствора: линии тока огибают такой кластер, что усиливает подвод "свежего" раствора к одним участкам поверхности мембраны и отвод обессоленного раствора — от других, способствуя дальнейшему слиянию соседних вихрей. Аналогичная последовательность — от роста отдельных изолированных вихрей к их

поперечному, а затем продольному слиянию в сплошной перемешиваемый слой — детально показана методом такой же оптической визуализации на профилированных ИОМ: скорость роста скачка потенциала, резко возрастающая на стадии индивидуального роста вихрей, замедляется по мере их поперечного слияния [102].

По мере укрупнения и объединения вихрей d_{ec} растёт, а скачок потенциала на этом участке продолжает увеличиваться: в отличие от квазистационарной стадии, интенсивность электроконвективного перемешивания здесь ещё недостаточна, чтобы скомпенсировать продолжающееся электродиффузионное обеднение приповерхностного слоя раствора — это и есть переходный участок ХП. Экспериментально установлено, что зависимость d_{ec} от времени на этом участке близка к линейной (Рисунок 3.4), что качественно согласуется с характером изменения d_{ec} на аналогичном переходном этапе развития ЭК ($\tau < t < t_1$) в численном расчёте (Рисунок 3.5): рост скачка потенциала за счёт электродиффузии стимулирует рост d_{ec} , а рост d_{ec} , в свою очередь, замедляет дальнейший рост скачка потенциала, пока система не выходит на квазистационарное состояние [49].

Стадия III – квазистационарный режим. Скачок потенциала при разных плотностях тока линейно зависит от d_{ec} , что согласуется с расчётными (Уртенев М.Х. [41], Mani A. [47], Liu W. [129], Демёхин Е. А. [130] и др.) и экспериментальными данными (Васильева В. И. [57], Kwak R. [100], Wessling M. [106] и др.) и осциллирует около фиксированного среднего значения. Экспериментально установлена степенная зависимость между амплитудой осцилляций скачка потенциала и размером наблюдаемых электроконвективных кластеров: при $i/i_{lim}^{Lev} = 1.5$ амплитуда составляет ~5–10 мВ, $d_{ec} \sim 70\text{--}90$ мкм, при $i/i_{lim}^{Lev} = 4$ — ~45–55 мВ, $d_{ec} \sim 350$ мкм (рисунок 3.6а). Эта корреляция получена и количественно подтверждена впервые благодаря синхронной регистрации оптического и электрохимического откликов.

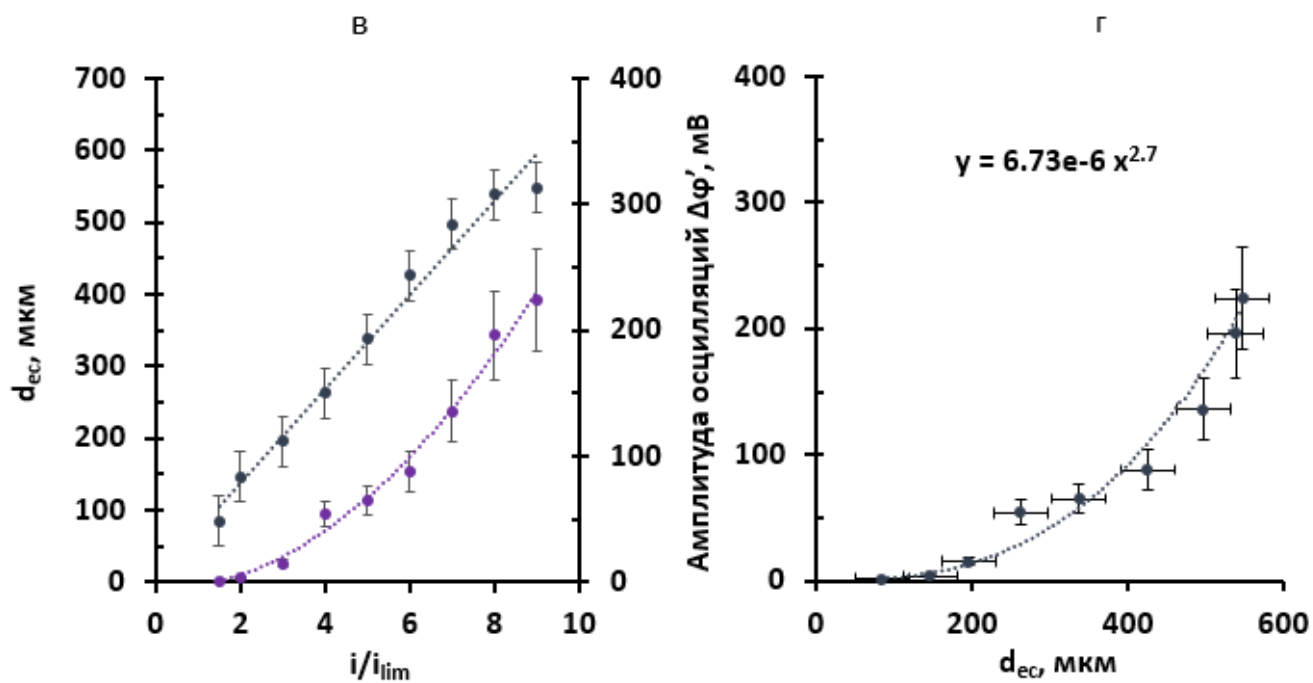
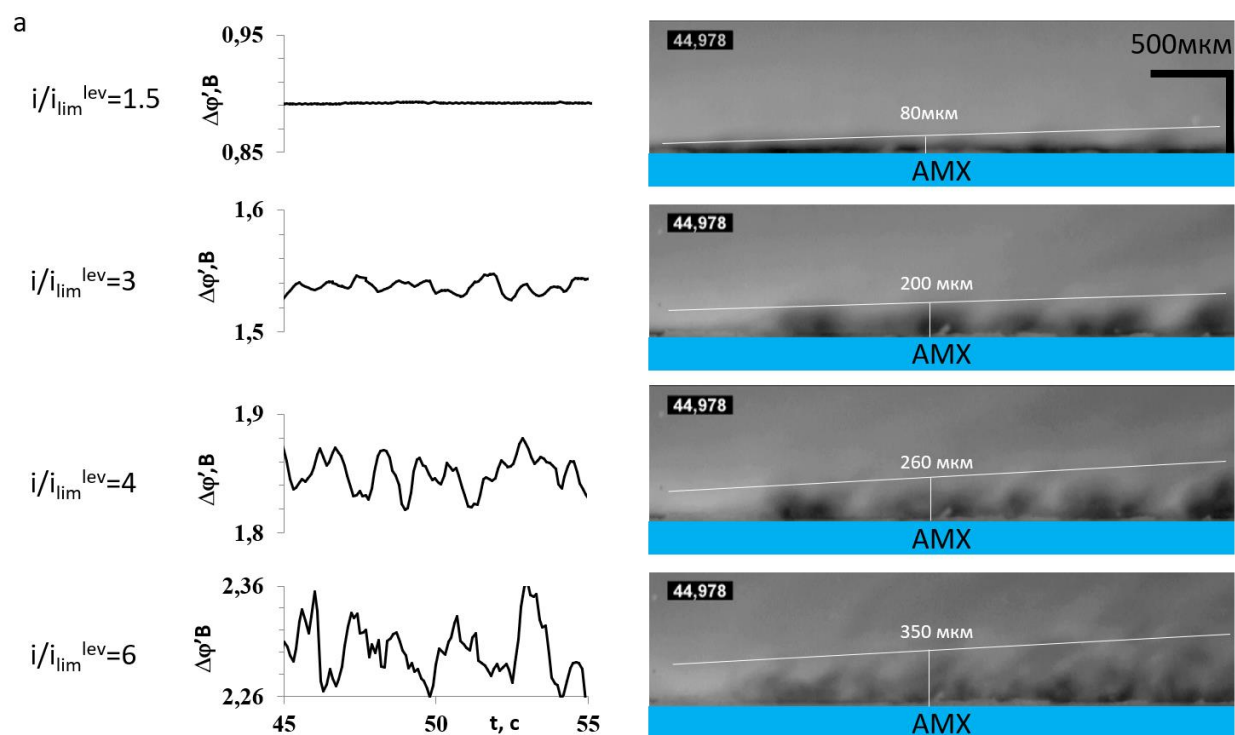


Рисунок 3.6 – Зависимость амплитуды осцилляций скачка потенциала от d_{ec} при различных i/i_{lim}^{lev} в 0.02 М NaCl

Полученная зависимость амплитуды осцилляций скачка потенциала от размера ЭК-вихрей описывается степенной функцией с показателем 2.7, то есть существенно нелинейной. Одной из вероятных причин, может быть, сложная форма вихревых структур, не сводимая к их видимому на изображении плоскому сечению. Известны независимые наблюдения существенного усложнения пространственной формы ЭК-вихрей: переход от квазидвумерных вихревых валов к полностью трёхмерным вихревым кольцам с ростом плотности тока [105], а также обнаруженная Pham и др. [131] спиралевидная (геликоидальная) форма вихрей в достаточно широких проточных каналах — в отличие от плоских, планарных вихрей в узких каналах [100]. Если вихрь в исследуемой системе также обладает подобной трёхмерной структурой, то регистрируемый на видеоизображении диаметр отражает лишь его проекцию, тогда как реальный объём раствора, вовлекаемого вихрем в перемешивание с приповерхностным слоем, может расти быстрее, чем предполагает простая двумерная (площадная) оценка — что, возможно, способно объяснить значение показателя степени близкого к кубическому.

Нецелочисленный, существенно больший единицы показатель степени в целом характерен для электроконвективных систем: Kwak и др. [109] показали, что интенсификация ионного потока в потенциостатическом режиме описывается степенной зависимостью числа Нуссельта от числа Рэлея с показателем 1.5, по аналогии со степенными законами турбулентной конвекции Рэлея–Бенара; показатель степени спектра мощности флуктуаций интерференционной полосы (без сопоставления со скачком потенциала) в независимых работах группы Васильевой В.И. [96, 132] принимает значения 2.3–3.0. Речь идёт о величинах иной физической природы (в первом случае — отношение потоков при постоянном скачке потенциала на поляризующих электродах, во втором — спектральная характеристика шума оптического сигнала в частотной области), поэтому эти совпадения следует рассматривать

не как прямое подтверждение конкретного механизма, а как более общее указание на то, что степенное, нелинейное описание интенсификации переноса типично для электроконвективных систем.

Точный физический механизм, определяющий конкретное значение показателя степени — в частности, относительный вклад геометрических (гидродинамических) факторов — остаётся открытым вопросом и требует отдельного сопоставления с результатами численного моделирования на основе уравнений Нернста–Планка–Пуассона–Навье–Стокса.

Видно, что скачок потенциала ХП изменяется при перемещении вихрей, переносящих раствор с низкой концентрацией (темная область на рисунке 3.7), в области между капиллярами Луггина, подключенными к измерительным электродам. При отсутствии движения вихрей в этой области осцилляции скачка потенциала практически отсутствуют ($i/i_{lim}^{Lev} = 1.5$ на Рисунке 3.6а). Таким образом, впервые показано, что осцилляции на ХП-кривых в проточном канале обессоливания обусловлены перемещением областей раствора с различной концентрацией за счет вынужденной конвекции и ЭК именно в пространстве между измерительными электродами сравнения (в нашей системе между капиллярами Луггина). Движение раствора вне этой зоны не приводит к выраженным периодическим изменениям скачка потенциала во времени.

Стадия IV – «выброс» обеднённого раствора. При плотностях тока $i/i_{lim}^{Lev} \geq 6$ в квазистационарном режиме наблюдается ранее не описанная стадия: периодический «выброс» порции обеднённого раствора на расстояние, в 2–3 раза превышающее диаметр вихря, с последующим захватом вынужденным течением жидкости. Оптически выброс регистрируется как быстрое смещение тёмной области (обедненный раствор) от поверхности мембраны в ядро потока — за время $\sim 0.04\text{--}0.08$ с тёмная область перемещается на расстояние $\sim 900\text{--}1100$ мкм при диаметре исходного вихря $\sim 400\text{--}500$ мкм (Рисунок 3.8).

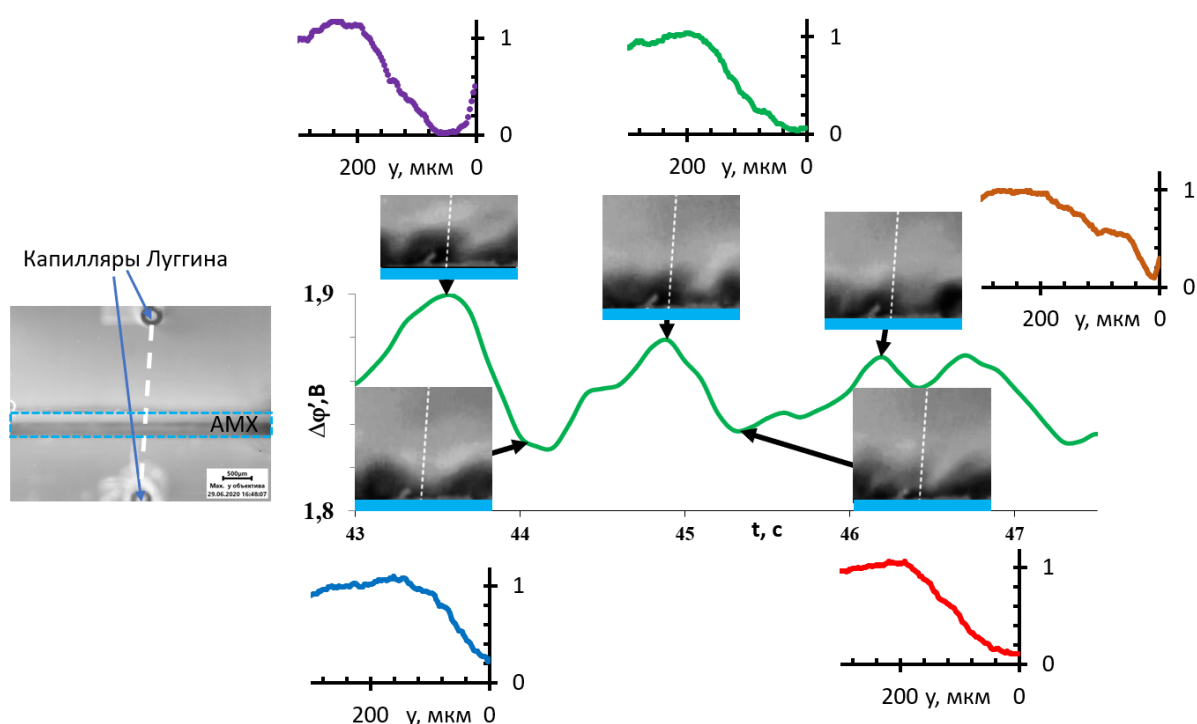


Рисунок 3.7 – Сопоставление кадров визуализации и регистрируемого скачка потенциала ХП в квазистационарном режиме при $i/i_{lim}^{Lev} = 4$. Пунктирная линия проведена между измерительными капиллярами

На ХП каждому выбросу соответствует кратковременный спад скачка потенциала на $\sim 15\text{--}20$ мВ с немедленным восстановлением по мере захвата обеднённой порции раствора вынужденным течением (рисунок 3.6 а). После выброса у поверхности мембраны быстро, за $\sim 0.1\text{--}0.2$ с, формируется новая темная область с обедненным раствором и цикл повторяется. Частота выбросов нарастает с ростом плотности тока: при $i/i_{пред} = 6$ наблюдается $\sim 1\text{--}2$ выброса в секунду, при $i/i_{lim}^{Lev} = 8$ – $\sim 4\text{--}5$ выбросов в секунду. Описанное явление согласуется с теоретическим прогнозом, сделанным Коваленко А.В. и соавторами, о грибоподобных выбросах обеднённого раствора в ядро потока. Прямая оптическая регистрация «выброса» как отдельной идентифицируемой стадии в реальной проточной ячейке выполнена впервые.

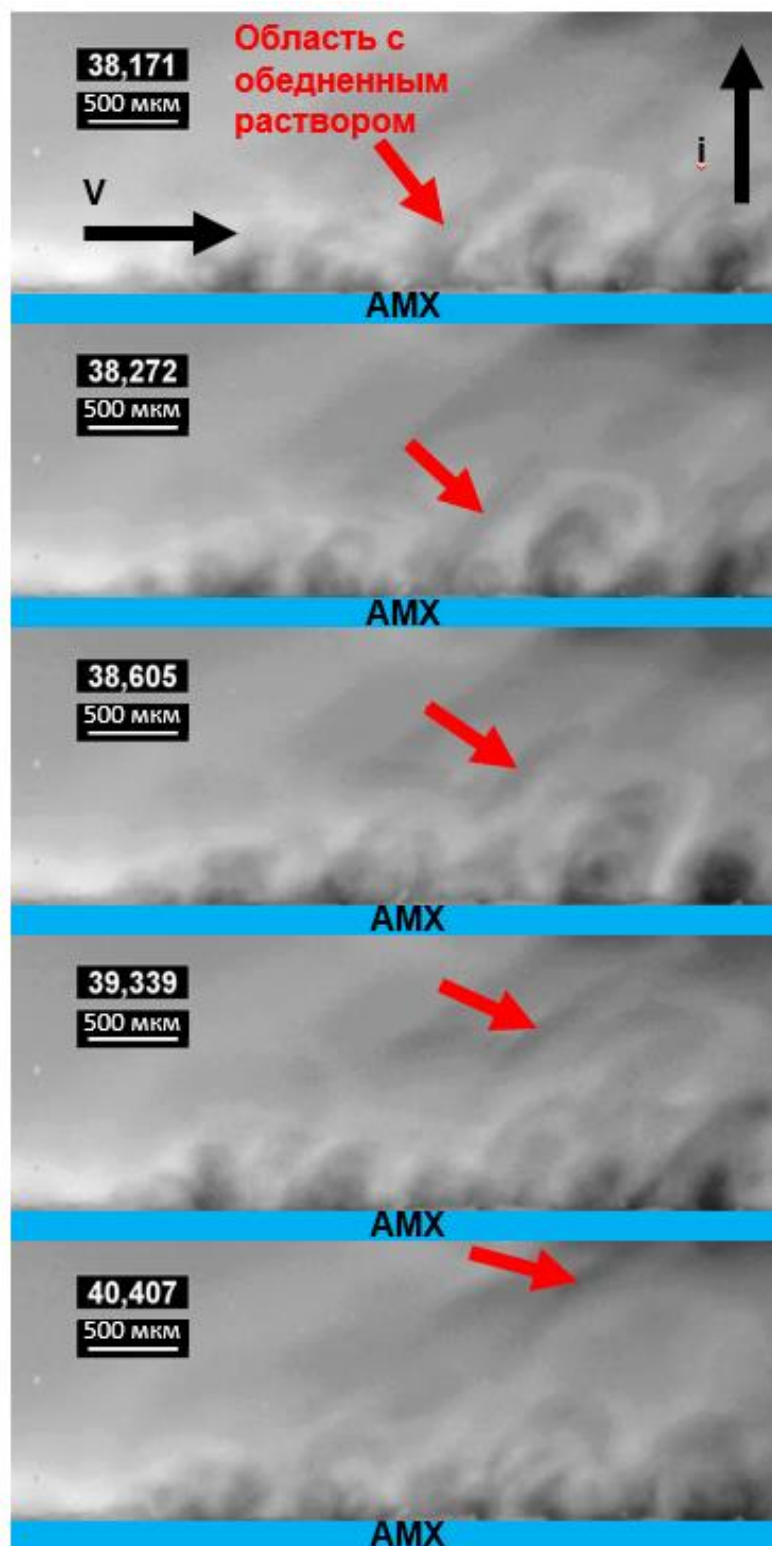


Рисунок 3.8 – Последовательность оптических кадров при $i/i_{lim}^{Lev} = 8$ в 0.02 М NaCl: момент «выброса» обеднённого раствора. Стрелкой показано смещение тёмной области от поверхности мембраны в ядро потока

Таким образом, в гальваностатическом режиме экспериментально показана следующая последовательность стадий развития неравновесной ЭК: (I) зарождение отдельных вихрей с резким кратковременным уменьшением скачка потенциала; (II) нарастание d_{ec} и объединение вихрей в кластеры; (III) квазистационарный режим с осциллирующим скачком потенциала, амплитуда которого пропорциональна размеру кластеров; (IV) периодический «выброс» порции обеднённого раствора в ядро потока (представлен впервые). Установлено, что после переходного времени вихри появляются на поверхности мембраны неравномерно, что приводит к плавному росту скачка потенциала. Также показано, что имеется степенная зависимость осцилляций скачка потенциала от размера вихрей.

4. Влияние геометрической и электрической неоднородности поверхности мембран на ЭК

4.1 Геометрическая неоднородность

Теоретическая основа для этих экспериментов была заложена в работах Духина, показавшего, что тангенциальная составляющая электрического поля возникает вследствие искривления линий тока вблизи геометрических или электрических неоднородностей поверхности [39], и позже развита Rubinstein I., связавшим эту составляющую с электроосмотическим скольжением раствора и неустойчивостью ОПЗ [133]. Само явление сгущения линий тока вблизи проводящих участков поверхности мембраны — «эффект воронки» — было впервые описано Rubinstein I. и Pundik T. для электрически неоднородной поверхности [58]; геометрическая неоднородность (выступы и впадины рельефа) выступает структурным аналогом этого эффекта, поскольку так же приводит к локализации линий тока и, соответственно, ЭК- вихрей на вершинах выступов. В работах Уртенкова М.Х. и Коваленко А.В. с соавторами на основе базовой математической модели переноса, сопряжённого с ЭК (система уравнений Нернста–Планка–Пуассона–Навье–Стокса), теоретически показано, что в условиях вынужденного течения раствора формируются парные вихревые кластеры, вращающиеся с разной скоростью: крупные вихри локализуются между «холмами» — во впадинах рельефа, где скорость вынужденного потока минимальна, тогда как более мелкие вихри отрываются от них под действием тангенциального сдвигового течения и переносятся по поверхности «холмов» [41]. Для экспериментальной проверки этого прогноза в проточной системе нами была исследована профилированная мембрана МА-41_{проф} с тремя полуцилиндрическими «холмами» на поверхности (Рисинки 4.1 а и б).

Перед экспериментами измеряли диффузионную проницаемость (P^*) и электропроводность (κ^*) профилированных и исходных мембран. Полученные миграционные числа переноса, t_1^* , (Ур. 11) ИОМ МА-41_{проф} отличались от МА-41 в пределах погрешности эксперимента и составляли 0.99 в 0.02М NaCl.

$$t_1^* = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{(z_1|z_A|)P^*F^2z_1c_1}{(z_1 + |z_A|)RTk^*}} \quad (11)$$

где z_1 и z_A — зарядовое число соответственно противоиона и коиона.

Получены ХП и найдены переходные времена (рисунки 4.1 и 4.2), из которых видно, что у профилированной мембраны переходное время наступает позже при одинаковой силе тока, это связано с увеличением площади поверхности мембраны.

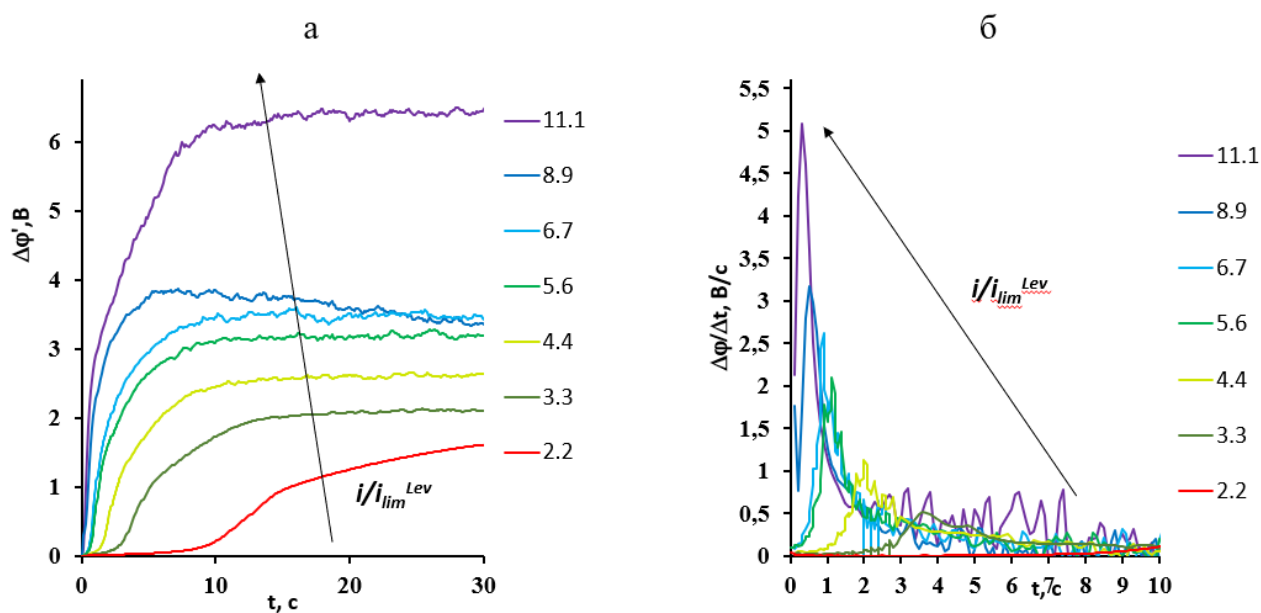


Рисунок 4.1 – Начальные участки ХП с приведенным скачком потенциала и зависимости $\Delta\phi/\Delta t$ от времени исходной мембраны МА-41 в 0.02 М растворе NaCl при $i/i_{lim}^{Lev} = 2.2, 3.3, 4.4, 5.6, 6.7, 8.9, 11.1$

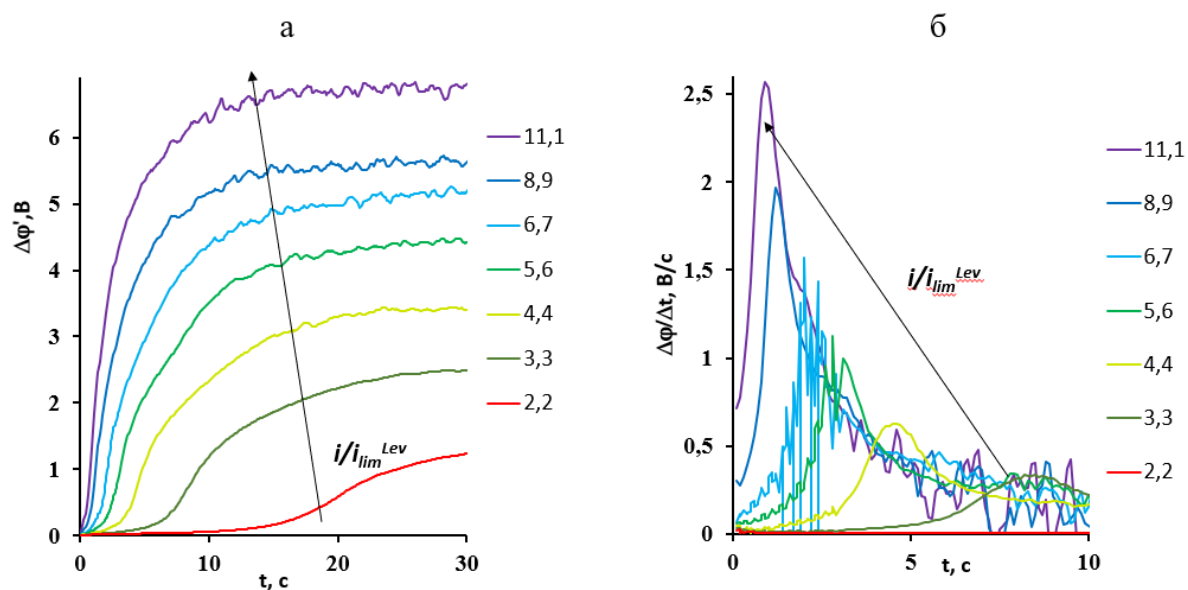


Рисунок 4.2 — Начальные участки ХП с приведенным скачком потенциала и зависимости $\Delta\phi/\Delta t$ от времени профилированной мембраны МА-41_{проф} в 0.02 М растворе NaCl при $i/i_{lim}^{Lev} = 2.2, 3.3, 4.4, 5.6, 6.7, 8.9, 11.1$

Кадры визуализации (Рис. 4.3а) наглядно подтверждают теоретический прогноз [41]: наиболее обеднённый раствор формируется у дна впадин между «холмами», а у поверхности возникает система вихрей, образующих каплевидные кластеры, локализованные во впадинах. Вынужденное течение жидкости огибает эти кластеры сверху, не увлекая их вдоль поверхности, что качественно согласуется с картиной «запертых» ЭК-вихрей, описанной для структурированных ИОМ [103]: тангенциальная составляющая электрического поля, направленная вдоль наклонных стенок профиля, формирует устойчивую пару вихрей, «привязанную» к впадине рельефа, тогда как более мелкие быстрые вихри существуют независимо непосредственно у поверхности мембраны. Аналогичное сосуществование двух масштабов вихревых структур — крупных, вращающихся синхронно с профилем, и мелких, хаотично зарождающихся у стенки, — было недавно количественно зафиксировано методом микро-PTV на гофрированных мембранах в непроточной ЭД системе: показано, что при достаточной высоте рельефа тангенциальный электроосмотический вклад стабилизирует крупные вихри во

впадинах вплоть до порогового значения тока, выше которого структура разрушается и течение переходит в хаотический режим [106].

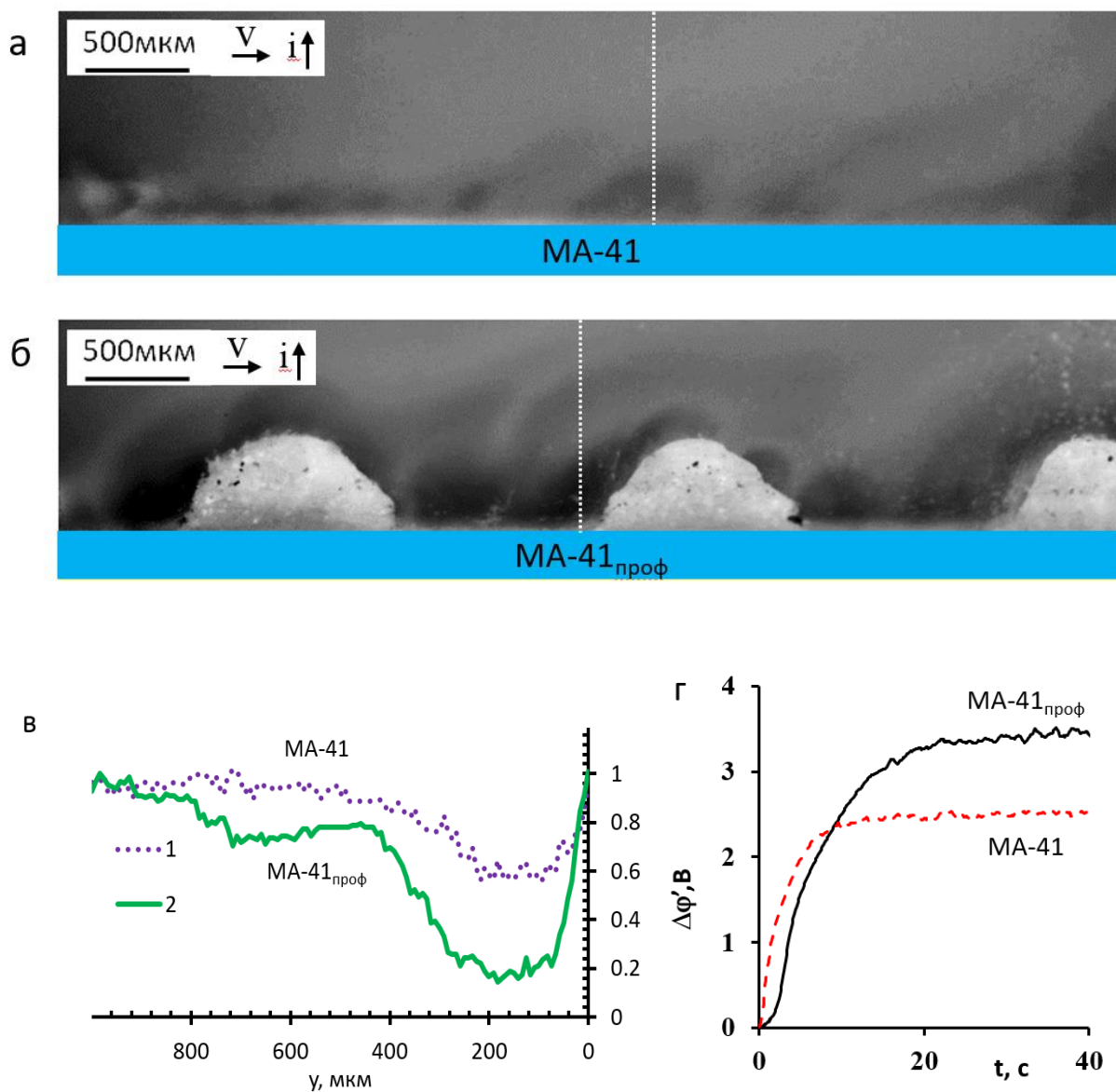


Рисунок 4.3 — Кадры флуоресцентной микроскопии концентрационного поля у поверхности исходной (а) и профилированной (б) мембраны МА-41, относительное значение интенсивности флуоресценции у поверхности мембраны(в) и их ХП (г) в 0.02 М NaCl при $i/i_{lim}^{Lev} = 4$

В нашем случае кластеры периодически разрастаются, после чего частично «смываются» и вновь формируются на том же месте — период обновления составляет в среднем ~ 0.9 с. Установлено, что именно эта периодичность является причиной осцилляций скачка потенциала на ХП

мембран с рельефной поверхностью. Данный механизм принципиально отличается от случая гладкой геометрически однородной мембраны, где вихревые кластеры скользят вдоль поверхности вместе с вынужденным течением, а осцилляции обусловлены чередованием обеднённых и обогащённых участков раствора, «проплывающих» под измерительными капиллярами Луггина. Также зона электроконвективного перемешивания (Рис. 4.3в) составила 380 мкм у исходной мембраны и 760 мкм у профилированной, то есть увеличилась практически вдвое — это согласуется с более ранними данными о том, что регулярный микрорельеф поверхности ИОМ, полученный методом горячего прессования, заметно увеличивает эффективную толщину и интенсивность массопереноса по сравнению с исходной мембраной того же типа [5].

Как отмечалось выше, экспериментальные переходные времена τ_{exp} на ХП профилированной мембраны МА-41_{проф} оказываются заметно больше, чем у исходной МА-41 (рисунки 4.1 и 4.2), что на первый взгляд объясняется увеличением площади поверхности, контактирующей с раствором. По оптическим изображениям бокового среза (Рис. 4.3б) определена реальная площадь поверхности МА-41_{проф}, которая составила $129 \pm 3\%$ от геометрической (номинальной) площади исходной мембраны. Поскольку истинная плотность тока, отнесённая к реальной, а не к номинальной поверхности, при той же силе тока оказывается ниже, соответствующий пересчёт по уравнению Санда (Ур. 7) — согласно которому переходное время обратно пропорционально квадрату плотности тока, $\tau_s \sim i^{-2}$ — даёт увеличение расчётного значения τ_s лишь в $1.29^2 \approx 1.66$ раза (МА-41_{проф}, на Рисунке 4.4). Однако наблюдаемое в эксперименте увеличение τ_{exp} для МА-41_{проф} превышает эту величину. Иными словами, учёт одной лишь геометрии реальной поверхности в рамках классической теории Санда, изначально сформулированной для идеально однородной поверхности и полубесконечного неперемешиваемого ДПС, объясняет наблюдаемый эффект

лишь частично; данное расхождение между «геометрически скорректированной» оценкой τ_S и τ_{exp} отмечалось и при уточнении уравнений расчёта переходного времени для мембранных систем с неидеальной (электрически или геометрически неоднородной) поверхностью [88].

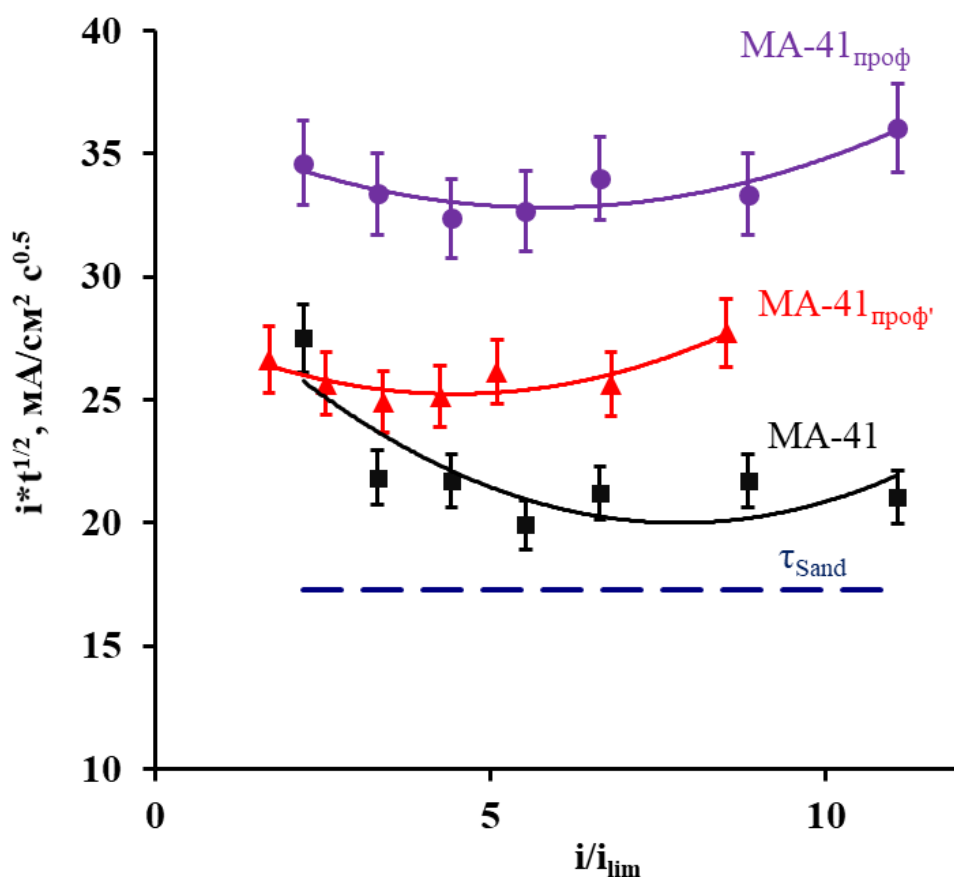


Рисунок 4.4 — Переходные времена ХП исходной и профилированной мембраны МА-41_{проф} в 0.02 М растворе NaCl при $i/i_{lim}^{Lev} = 2.2, 3.3, 4.4, 5.6, 6.7, 8.9$. Переходные времена МА-41_{проф'} соответствуют скорректированным на истинную площадь поверхности

Дополнительное увеличение переходного времени, по-видимому, обусловлено развитием равновесной ЭК. Как и в случае электрически неоднородных поверхностей, усиление тангенциальной составляющей электрического поля на выступах и во впадинах рельефа способствует более раннему возникновению квазиравновесных вихрей — равновесной ЭК (электроосмоса первого рода в терминологии Духина–Мищук), — которые

ещё до достижения предельного состояния подводят к поверхности мембраны «свежий», менее обеднённый раствор [88]. Это дополнительно замедляет обеднение приповерхностного слоя и увеличивает экспериментальное значение τ_{exp} относительно как классической, так и скорректированной по реальной площади поверхности оценки τ_s .

Дополнительно исследована мембрана СМХ, поверхность которой характеризуется выраженной волнистостью с амплитудой ~ 60 мкм и шагом 150–200 мкм. В отличие от регулярного цилиндрического профиля МА-41_{проф} геометрическая неоднородность на поверхности СМХ расположена в шахматном порядке. Для её визуализации ЭД ячейка была ориентирована под углом 75° к горизонтали, что позволило наблюдать вихри у волнистой поверхности в боковой проекции.

Наблюдается закономерность, аналогичная случаю профилированных мембран: наиболее обеднённый раствор формируется у дна впадин рельефа, а у поверхности возникает система вихрей, образующих каплевидные кластеры, локализованные во впадинах (Рисунок 4.5). Вынужденное течение огибает эти кластеры сверху, и они практически неподвижны: периодически «размываются» и вновь формируются на том же месте примерно через 0.7–1 с. Форма образующейся зоны обеднённого раствора полностью воспроизводится от цикла к циклу.

Таким образом, результаты для обоих типов рельефной поверхности – регулярно профилированной МА-41_{проф} и волнистой СМХ – указывают на единый механизм: геометрическая неоднородность поверхности ИОМ задаёт структуру пространственного распределения ЭК-вихрей, локализуя их во впадинах рельефа и подавляя их скольжение в направлении вынужденного течения.

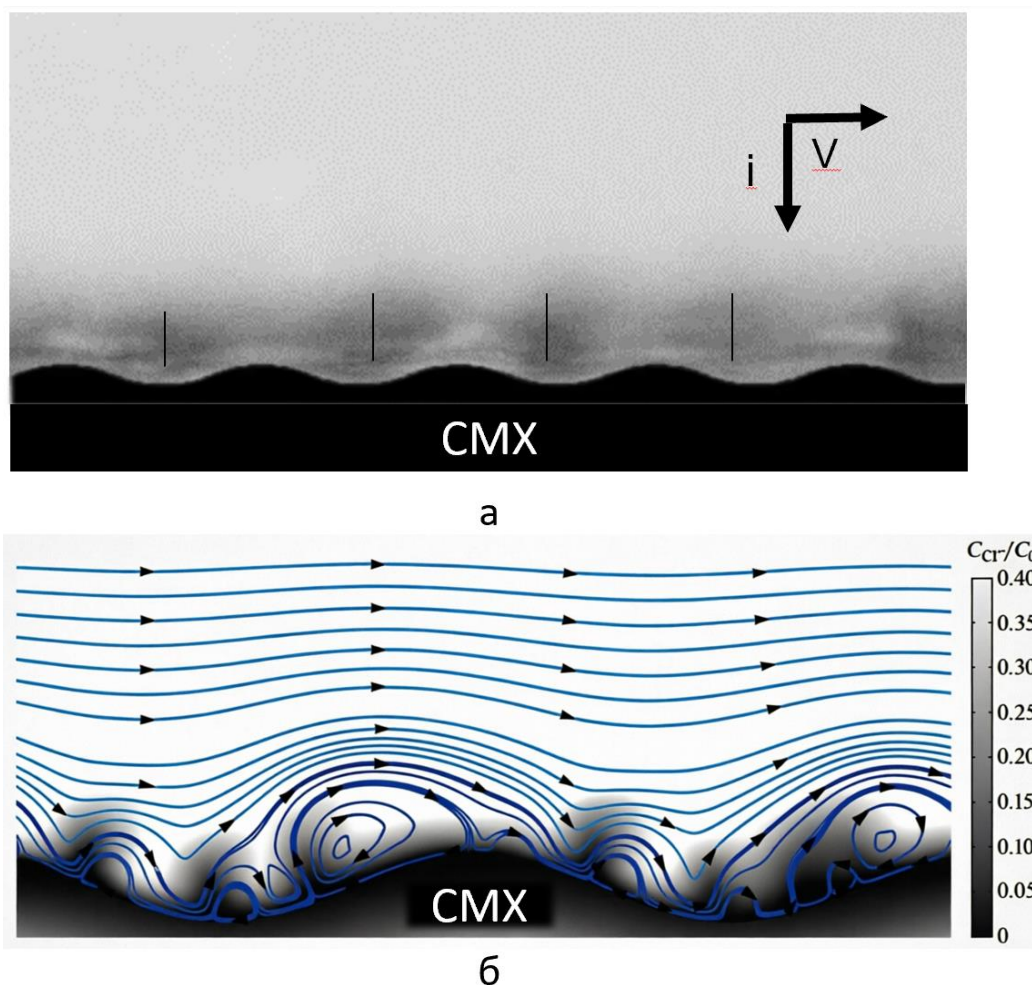


Рисунок 4.5 – Данные флуоресцентной микроскопии распределения концентрации у поверхности КОМ CMX в 0.02 М NaCl при $i/i_{lim}^{Lev} = 4$ (а). Тёмными вертикальными линиями указано расположение вихрей. Результаты расчета (б) выполнены Горобченко А.Д. с помощью двумерной модели

4.2 Электрическая неоднородность

Нанесение на поверхность ИОМ непроводящего полимерного рисунка методом печати ранее применялось для гомогенных мембран Nafion: круглые полистирольные элементы, нанесённые струйной печатью, незначительно увеличивали сопротивление мембраны, но сокращали плато предельного тока, т.е. ускоряли развитие ЭК [134]. В данной работе изготовлены образцы с долей непроводящей поверхности 25 и 35% с шириной полос 145 ± 25 мкм (Рисунок 4.6); выбор именно этих значений обосновывался тремя соображениями: (1) применяемое оборудование не позволяет наносить полосы уже 100 мкм,

лучший рисунок получается при ширине полос около 150 мкм; (2) диапазон значений должен быть близок к теоретически оптимальным оценкам доли непроводящей поверхности (менее 40% по Заболоцкому и соавт. [52]; 40–60% по Davidson S. и соавт. [107]); (3) шаг рисунка неоднородности должен быть сопоставим с толщиной ДПС, оценённой по уравнению Левека (≈ 240 мкм для условий эксперимента).

Исследованы три образца: исходная мембрана AMX-Sb (контрольный образец, см. Главу 2), AMX-Sb_{мод25} с долей непроводящей поверхности 25% и AMX-Sb_{мод35} с долей 35%.

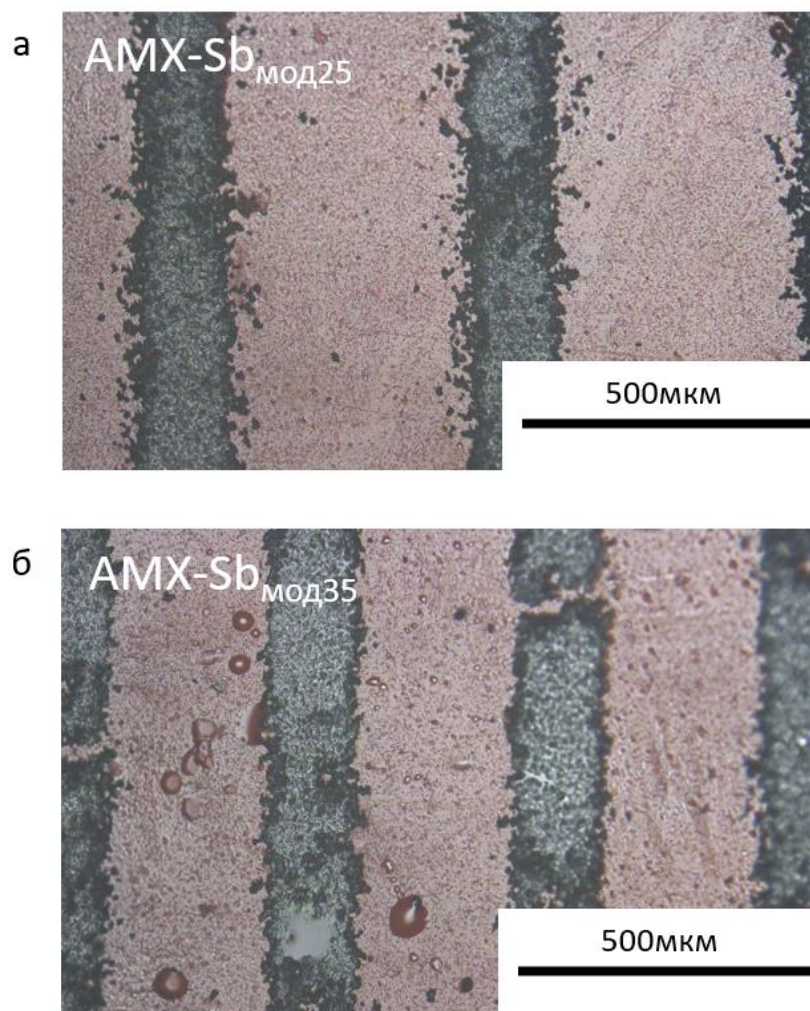


Рисунок 4.6 – Оптические изображения поверхности АОМ с непроводящими полосами: доля экранированной поверхности 25 % (а) и 35 % (б)

Экспериментально получены ХП модифицированных мембран, демонстрирующие различный характер электрохимического отклика в зависимости от степени экранирования поверхности. Для АМХ-Sb_{мод25} (Рисунок 4.7) зафиксировано снижение скачка потенциала при значениях $i/i_{lim}^{Lev} = 4$ и 5 относительно $i/i_{lim}^{Lev} = 3$.

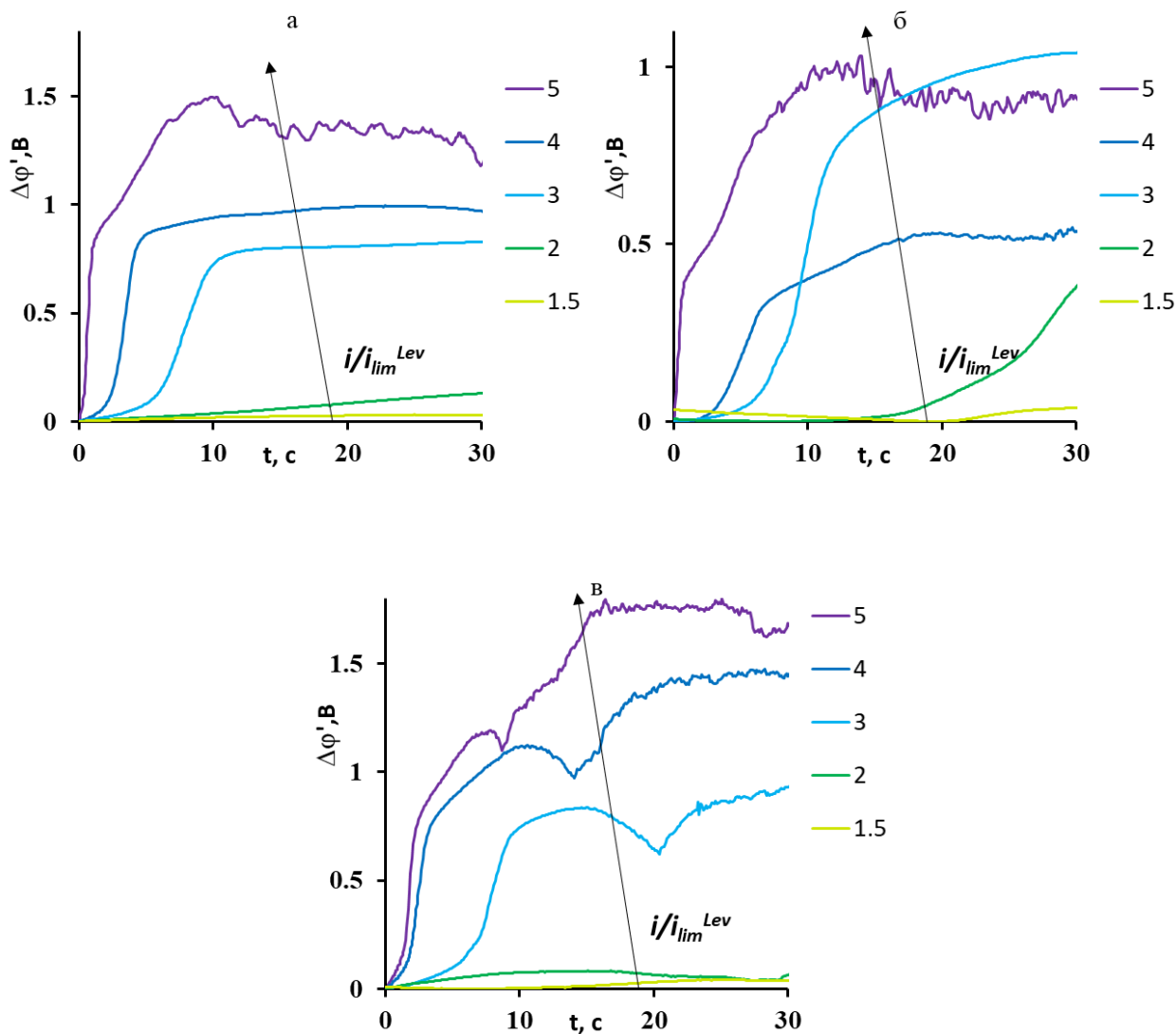


Рисунок 4.7 – Начальные участки ХП АОМ АМХ-Sb исходная (а) АМХ-Sb с долей непроводящей поверхности 25% (б), АМХ-Sb с долей непроводящей поверхности 35% (в), в 0.02 М растворе NaCl при $i/i_{lim}^{Lev} = 1.5, 2, 3, 4, 5$.

Данный эффект может быть интерпретирован как переход к новому электроконвективному режиму массопереноса, характеризующемуся

интенсификацией подвода раствора к поверхности мембраны: локализация вихрей над проводящими участками между непроводящими полосами («эффект воронки») обеспечивает более эффективное обновление примембранного слоя раствора, чем на гомогенной поверхности, снижая тем самым скачок потенциала при данных плотностях тока.

При увеличении доли экранирования до 35% на ХП появляется характерный минимум перед выходом на квазистационарный режим, что также указывает на изменение механизма доставки раствора к мембране. Однако при данной степени модификации доминирующим фактором становится геометрическое ограничение активной площади поверхности, что приводит к росту общего скачка потенциала вследствие повышения плотности тока на проводящих участках

На рисунке 4.8а представлены квазистационарные режимы ХП трёх образцов при $i/i_{lim}^{Lev} = 4$ и соответствующие кадрам флуоресцентной микроскопии.

Как и в случае геометрической неоднородности, электрическая неоднородность поверхности обуславливает локализацию ЭК-вихрей: они формируются преимущественно над проводящими областями, расположенными между непроводящими полосами. Расстояние между центрами стационарных вихрей равно шагу рисунка поверхности. Таким образом, непроводящие полосы играют роль «якорей», которые фиксируют положение вихрей вдоль поверхности мембраны и препятствуют их скольжению под действием вынужденного течения жидкости. Это отличает модифицированную мембрану от гладкой однородной поверхности, для которой такое скольжение характерно.

а

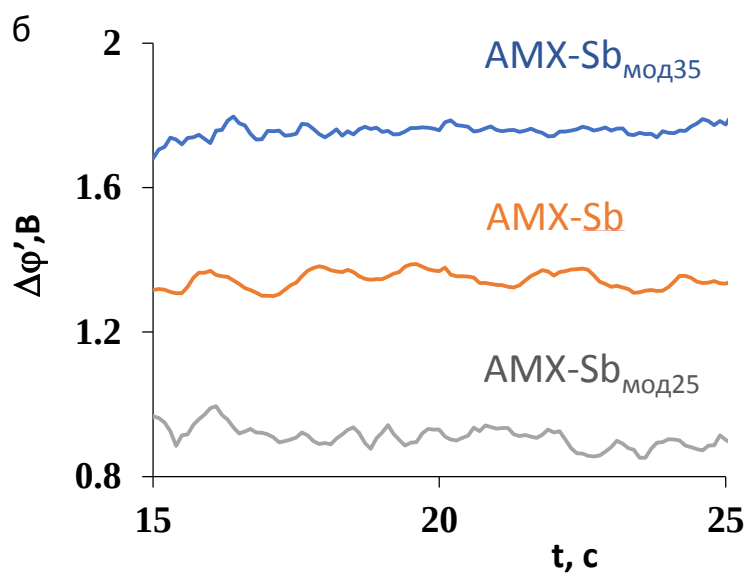
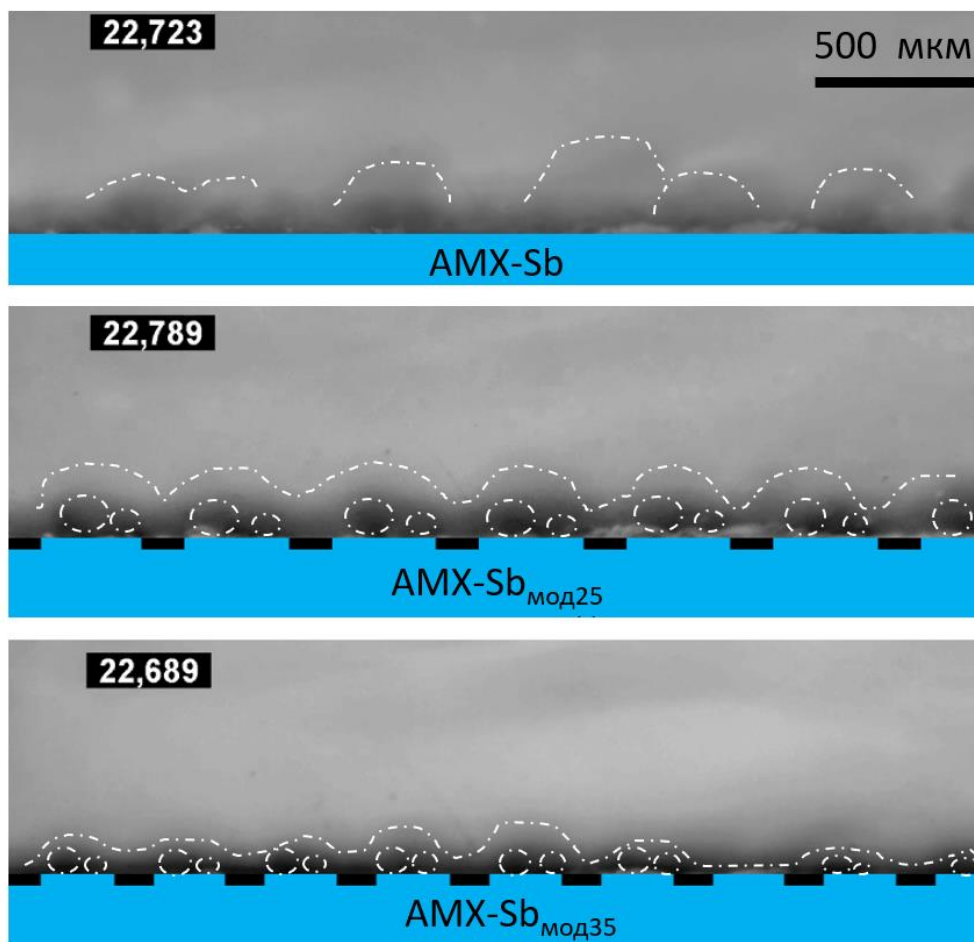


Рисунок 4.8 — Кадры флуоресцентной микроскопии концентрационного поля в квазистационарном режиме (а) и хронопотенциограммы (б) для мембран AMX-Sb (исходная), AMX-Sb_{мод25} и AMX-Sb_{мод35} в 0.02 М NaCl при $i/i_{lim}^{Lev} = 4$

Оптическая визуализация в квазистационарном режиме позволила выявить следующую динамику вихрей (Рис. 4.8 а). Вихревая структура у входа в КО (со стороны набегающего потока) наиболее стабильна: её форма и размер претерпевают минимальные изменения. При этом порция обеднённого раствора периодически отрывается от первого вихря и переносится вынужденным течением к следующему, второму по ходу потока вихрю. Присоединение этого объёма трансформирует геометрию второго вихря. Далее обеднённый раствор переносится к третьему вихрю. Поскольку концентрация электролита в области второго вихря ниже, отрывающаяся порция оказывается крупнее, что приводит к более интенсивным колебаниям третьего вихря и вызывает колебания скачка потенциала на ХП.

Таким образом, амплитуда периодических пульсаций вихрей нарастает по мере продвижения вдоль канала по ходу вынужденного течения, то есть по мере обессоливания раствора. Последний вихрь, расположенный у выхода из исследуемой камеры, поглощает наибольшие объёмы обеднённого раствора, переносимого вынужденной конвекцией, вследствие чего его динамика становится хаотичной и схожей с поведением вихрей в системе с гомогенной мембраной. Это отражается в нерегулярных высокоамплитудных осцилляциях скачка потенциала (Рисунок 4.8б).

Сравнение ХП трех образцов выявило принципиальные различия во влиянии доли непроводящей поверхности на суммарное сопротивление системы. Образец AMX-Sb_{мод25} (25% непроводящей поверхности) демонстрирует заметно меньший квазистационарный скачок потенциала, чем исходная мембрана (≈ 0.93 В против ≈ 1.35 В при $i/i_{lim}^{Lev} = 4$): локализация вихрей приводит к более эффективному массопереносу, снижая концентрационную поляризацию. Напротив, образец AMX-Sb_{мод35} (35% непроводящей поверхности) характеризуется существенно большим скачком потенциала (≈ 1.75 В): при более высокой доле экранированной поверхности

омическое сопротивление из-за уменьшения проводящей площади перевешивает выигрыш от локализации вихрей.

Таким образом, впервые экспериментально комбинированным методом флуоресцентной микроскопии и ХП подтверждено, что электрическая неоднородность оказывает на итоговое сопротивление системы конкурирующее двойное действие: с одной стороны, локализация вихрей интенсифицирует массоперенос и снижает концентрационное сопротивление; с другой — уменьшение проводящей площади повышает омическое сопротивление и уменьшает размер электроконвективных вихрей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволило комплексно описать пространственно-временное развитие неравновесной электроконвекции у поверхности ионообменных мембран с различным типом неоднородности при протекании постоянного тока. На основании полученных данных сформулированы следующие основные результаты и выводы:

1. Разработана экспериментальная установка для реализации комбинированного метода оптической визуализации неравновесной ЭК с применением флуоресцирующего красителя в мембранной электродиализной системе с одновременной регистрацией хронопотенциограмм. Установка позволяет синхронизировать кадры флуоресцентной микроскопии и электрохимические данные, идентифицировать локальное снижение концентрации, отдельные вихри и определять этапы развития неравновесной ЭК.
2. Установлено соответствие между оптическими данными о развитии электроконвективных вихревых структур (их размером и положением в пространстве и времени) и электрохимическим откликом мембранной системы в зависимости от плотности тока. Экспериментально показано, что амплитуда осцилляций скачка потенциала на хронопотенциограммах подчиняется степенной зависимости от размера электроконвективных вихрей.
3. Подтверждена причина осцилляций скачка потенциала на хронопотенциограмме в квазистационарном режиме. Они обусловлены перемещением электроконвективных вихрей непосредственно между измерительным электродом и мембраной, в то время как неподвижные вихри не изменяют скачок потенциала во времени.
4. Выявлена новая стадия развития электроконвекции в сверхпредельном гальваностатическом режиме, которая наблюдается при плотностях тока, более чем в шесть раз превышающих теоретическое предельное значение, и

характеризуется «выбросом» порции обеднённого раствора на расстояние, в 2–3 раза превышающее диаметр вихря, с последующим захватом этой порции вынужденным течением жидкости.

5. Исследовано влияние электрической неоднородности и рельефа поверхности мембраны на средний размер и пространственное распределение вихревых структур в проточной камере электродиализатора. Показано, что наличие непроводящих полос или геометрически неоднородной поверхности у ионообменных мембран приводит к локализации электроконвективных вихрей на проводящих областях и во впадинах рельефа, ограничивает их перемещение в направлении вынужденного течения жидкости и является причиной плавного роста скачка потенциала на хронопотенциограммах после достижения переходного состояния.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Pismenskaya, N. Ion-Exchange Membranes and Processes / N. Pismenskaya, V. Nikonenko // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11. – № 11. – P. 814.
2. Заболоцкий, В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. – Мир: Наука, 1996. – 392 p.
3. Гельферих, Ф. Иониты / Ф. Гельферих. – Москва : Иностран. лит-ра, 1962. – 490 p.
4. Ярославцев, А. Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение / А. Б. Ярославцев, В. В. Никоненко. – Text : electronic // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Vol. 4. – № 4. – P. 33-53. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11914253> (date accessed: 27.01.2022).
5. Заболоцкий, В. И. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран / В. И. Заболоцкий, С. А. Лоза, М. В. Шарафан // *Электрохимия*. – 2005. – Vol. 41. – № 10. – P. 1185-1192.
6. Gierke, T. D. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small- angle x- ray studies / T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. – 1981. – Vol. 19. – № 11. – P. 1687-1704.
7. Geometric heterogeneity of homogeneous ion-exchange Neosepta membranes / S. A. Mareev, D. Y. Butylskii, N. D. Pismenskaya [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 563. – P. 768-776.
8. Teorell, T. An Attempt to Formulate a Quantitative Theory of Membrane Permeability / T. Teorell // *Experimental Biology and Medicine*. – 1935. – Vol. 33. – № 2. – P. 282-285.
9. Meyer, K. H. La perméabilité des membranes I. Théorie de la perméabilité ionique / K. H. Meyer, J. - F. Sievers // *Helvetica Chimica Acta*. – 1936. – Vol. 19. – № 1. – P. 649-664.

10. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, N. P. Gnusin // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 139. – № 1-2. – P. 3-28.
11. Zabolotsky, V. I. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 1993. – Vol. 79. – P. 181-198.
12. Filippov, A. N. A Cell Model of an Ion-Exchange Membrane. Capillary-Osmosis and Reverse-Osmosis Coefficients / A. N. Filippov // *Colloid Journal*. – 2022. – Vol. 84. – № 3. – P. 332-343.
13. 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. – Vol. 68. – № 7. – P. 1479-1489.
14. Strathmann, H. Ion-Exchange Membrane Separation Processes, Volume 9 (Membrane Science and Technology) / H. Strathmann. – 2004. – 1-348 p.
15. Peers, A. M. Membrane phenomena / A. M. Peers // *Discussions of the Faraday Society*. – 1956. – Vol. 21. – № 0. – P. 124.
16. Peers, A. M. Electrodialysis using ion-exchange membranes II. Demineralization of solutions containing amino-acids / A. M. Peers // *Journal of Applied Chemistry*. – 1958. – Vol. 8. – № 1. – P. 59-67.
17. Newman, J. . Electrochemical systems / J. . Newman. – New York : Prentice Englewood Cliffs: New York, USA, 1973. – 432 p.
18. General discussion / T. L. Hill, G. Scatchard, B. A. Pethica [et al.] // *Discuss. Faraday Soc.* – 1956. – Vol. 21. – № 0.
19. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis / V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya, E. I. Belova [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 160. – № 1-2. – P. 101-123.
20. Martí-Calatayud, M. C. Concentration polarization in ion-exchange membranes / M. C. Martí-Calatayud, K. S. Barros // *Current Trends and Future*

Developments on (Bio-) Membranes: Recent Achievements for Ion-Exchange Membranes. – Elsevier, 2023. – P. 321-345.

21. Coupled transport phenomena in overlimiting current electrodialysis / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya [et al.] // Separation and Purification Technology. – 1998. – Vol. 14. – № 1-3. – P. 255-267.

22. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах / Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко, Е. И. Белова [et al.] // Электрохимия. – 2007. – Vol. 43. – № 3. – P. 325-345.

23. Effect of Anion-exchange Membrane Surface Properties on Mechanisms of Overlimiting Mass Transfer / † Elena I. Belova, † Galina Yu. Lopatkova, † Natalia D. Pismenskaya [et al.]. – Text : electronic // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – № 27. – P. 13458-13469. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp062433f> (date accessed: 07.07.2021).

24. Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intensive current regimes / V. V. Nikonenko, V. I. Vasil'eva, E. M. Akberova [et al.] // Advances in Colloid and Interface Science. – 2016. – Vol. 235. – P. 233-246.

25. Харкац, Ю. И. О механизме возникновения запредельных токов на границе ионообменная мембрана/электролит / Ю. И. Харкац // Электрохимия. – 1985. – Vol. 21. – № 7. – P. 974-977.

26. Rubinstein, I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman. – Text : electronic // Physical Review E. – 2000. – Vol. 62. – № 2. – P. 2238. – URL: <https://journals.aps.org/pre/abstract/10.1103/PhysRevE.62.2238> (date accessed: 07.07.2021).

27. Towards optimized cation-exchange membranes for overlimiting current electrodialysis: Correlation between size of resin particles in membranes and

- mechanism of ion transport through them / V. I. Zabolotsky, V. I. Vasil'eva, K. A. Lebedev [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2024. – Vol. 295. – P. 120137.
28. Simons, R. Water splitting in ion exchange membranes / R. Simons // Electrochimica Acta. – 1985. – Vol. 30. – № 3. – P. 275-282.
29. Simons, R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water / R. Simons // undefined. – 1979. – Vol. 280. – № 5725. – P. 824-826.
30. Заболоцкий, В. И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами / В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов, Н. П. Гнусин // Успехи химии. – 1988. – Vol. 57. – № 8. – P. 1403-1414.
31. Умнов, В. В. Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны / В. В. Умнов, Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий // Электрохимия. – 1999. – Vol. 35. – № 871. – P. 878.
32. Tanaka, Y. Acceleration of water dissociation generated in an ion exchange membrane / Y. Tanaka // Journal of Membrane Science. – 2007. – Vol. 303. – № 1-2. – P. 234-243.
33. Kharkats, Y. I. Theory of the exaltation effect and the effect of correlation exaltation of migration current / Y. I. Kharkats // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1979. – Vol. 105. – № 1. – P. 97-114.
34. Григин, А. П. Естественнo-конвективная неустойчивость электрохимических систем (обзор) / А. П. Григин, А. Д. Давыдов // Электрохимия. – 1998. – Vol. 34. – № 11. – P. 1237-1263.
35. Zabolotsky, V. I. On the role of gravitational convection in the transfer enhancement of salt ions in the course of dilute solution electrodialysis / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya // Journal of Membrane Science. – 1996. – Vol. 119. – № 2. – P. 171-181.

36. Mathematical modelling of gravitational convection in electrodialysis processes / A. Pismenskiy, V. Nikonenko, M. Urtenov, G. Pourcelly // *Desalination*. – 2006. – Vol. 192. – № 1-3. – P. 374-379.
37. Григорчук, О. В. Температурное поле в электромембранной системе при естественной конвекции / О. В. Григорчук, Е. Н. Коржов, В. А. Шапошник // *Электрохимия*. – 1991. – Vol. 27. – № 12. – P. 1991.
38. Zaltzman, B. Electro-osmotic slip and electroconvective instability / B. Zaltzman, I. Rubinstein // *Journal of Fluid Mechanics*. – 2007. – Vol. 579. – P. 173-226.
39. Dukhin, S. S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications / S. S. Dukhin // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1991. – Vol. 35. – № C. – P. 173-196.
40. Mishchuk, N. A. Electroosmosis of the second kind / N. A. Mishchuk, P. V. Takhistov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1995. – Vol. 95. – № 2-3. – P. 119-131.
41. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells / M. K. Urtenov, A. M. Uzdenova, A. V. Kovalenko [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 447. – P. 190-202.
42. Lerman, I. Absence of bulk electroconvective instability in concentration polarization / I. Lerman, I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Physical Review E*. – 2005. – Vol. 71. – № 1. – P. 011506.
43. Abu-Rjal, R. Driving factors of electro-convective instability in concentration polarization / R. Abu-Rjal, I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Physical Review Fluids*. – 2016. – Vol. 1. – № 2. – P. 023601.
44. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (Review) / V. V. Nikonenko, S. A. Mareev, N. D. Pis'menskaya [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 53. – № 10. – P. 1122-1144.

45. Rubinstein, I. Voltage against current curves of cation exchange membranes / I. Rubinstein, L. Shtilman // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. – 1979. – Vol. 75. – № 6. – P. 231-246.
46. Decoupling of the Nernst-Planck and Poisson equations. Application to a membrane system at overlimiting currents / M. a K. Urtenov, E. V. Kirillova, N. M. Seidova, V. V. Nikonenko // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – Vol. 111. – P. 14208-14222.
47. Karatay, E. Simulation of chaotic electrokinetic transport: Performance of commercial software versus custom-built direct numerical simulation codes / E. Karatay, C. L. Druzgalski, A. Mani // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol. 446. – P. 67-76.
48. How physico-chemical and surface properties of cation-exchange membrane affect membrane scaling and electroconvective vortices: Influence on performance of electrodialysis with pulsed electric field / S. Mikhaylin, V. Nikonenko, N. Pismenskaya [et al.] // *Desalination*. – 2016. – Vol. 393. – P. 102-114.
49. Uzdenova, A. 2D Mathematical Modelling of Overlimiting Transfer Enhanced by Electroconvection in Flow-Through Electrodialysis Membrane Cells in Galvanodynamic Mode / A. Uzdenova // *Membranes*. – 2019. – Vol. 9. – № 3. – P. 39.
50. Uzdenova, A. Potentiodynamic and Galvanodynamic Regimes of Mass Transfer in Flow-Through Electrodialysis Membrane Systems: Numerical Simulation of Electroconvection and Current-Voltage Curve / A. Uzdenova, M. Urtenov // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – № 3. – P. 49.
51. Rubinstein, I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface / I. Rubinstein, F. Maletzki // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1991. – Vol. 87. – № 13. – P. 2079.
52. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes / V. I. I. Zabolotsky, L. Novak, A. V. Kovalenko [et al.] // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Vol. 57. – № 9. – P. 779-789.

53. Mathematical Modeling of the Influence of Electrical Heterogeneity on the Processes of Salt Ion Transfer in Membrane Systems with Axial Symmetry Taking into Account Electroconvection / E. Kazakovtseva, E. Kirillova, A. Kovalenko, M. Urtenov // *Inventions*. – 2025. – Vol. 10. – № 4. – P. 50.
54. Mathematical modeling of electrodialysis of a dilute solution with accounting for water dissociation-recombination reactions / A. V. Kovalenko, V. V. Nikonenko, N. O. Chubyr, M. K. Urtenov // *Desalination*. – 2023. – Vol. 550. – P. 116398.
55. Theoretical Analysis of the Influence of Spacers on Salt Ion Transport in Electromembrane Systems Considering the Main Coupled Effects / A. Kovalenko, M. Urtenov, V. Chekanov, N. Kandaurova // *Membranes*. – 2024. – Vol. 14. – № 1. – P. 20.
56. Effect of the sulfocation-exchanger dispersity on the surface morphology, microrelief of heterogeneous membranes and development of electroconvection in intense current modes / E. M. Akberova, V. I. Vasil'eva, V. I. Zabolotsky, L. Novak // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 566. – P. 317-328.
57. Vasil'eva, V. I. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes after thermal modification / V. I. Vasil'eva, E. M. Akberova, V. I. Zabolotskii // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 53. – № 4. – P. 398-410.
58. Rubinstein, I. Ion-exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electrodialysis membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman, T. Pundik // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2002. – Vol. 65. – № 4. – P. 1-10.
59. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces / E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 285. – № 1. – P. 247-258.
60. Influence of the heterogeneous structure on the electrochemical properties of anion exchange membranes / H.-J. Lee, M.-K. Hong, S.-D. Han, S.-H. Moon // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – Vol. 320. – № 1-2. – P. 549-555.

61. Low-frequency impedance of ion-exchange membrane with electrically heterogeneous surface / A. E. Kozmai, S. A. Mareev, D. Y. Butylskii [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2023. – Vol. 451. – P. 142285.
62. Wenzel, R. N. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER / R. N. Wenzel // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1936. – Vol. 28. – № 8. – P. 988-994.
63. Cassie, A. B. D. Wettability of porous surfaces / A. B. D. Cassie, S. Baxter // *Transactions of the Faraday Society*. – 1944. – Vol. 40. – P. 546.
64. 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 [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2012. – Vol. 116. – № 7. – P. 2145-2161.
65. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes / E. D. Belashova, N. A. Melnik, N. D. Pismenskaya [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Vol. 59. – P. 412-423.
66. Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behavior of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents / E. Korzhova, N. Pismenskaya, D. Lopatin [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 500. – P. 161-170.
67. Влияние термохимического воздействия на морфологию и степень гидрофобности поверхности гетерогенных ионообменных мембран / В. И. Васильева, Н. Д. Письменская, Э. М. Акберова, К. А. Небавская // *Журнал физической химии*. – 2014. – Vol. 88. – № 7-8. – P. 114-1120.
68. Determination of the streaming potential in ion-exchange membranes / J. M. Reynard, C. Larchet, G. Bulvestre, B. Auclair // *Journal of Membrane Science*. – 1992. – Vol. 67. – № 1. – P. 57-66.
69. A Review on Ion-Exchange Membrane Fouling during the Electrodialysis Process in the Food Industry, Part 1: Types, Effects, Characterization Methods,

- Fouling Mechanisms and Interactions / L. Dammak, J. Fouilloux, M. Bdiri [et al.] // Membranes. – 2021. – Vol. 11. – № 10. – P. 789.
70. 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. – Vol. 57. – № 6. – P. 1031-1041.
71. Polarization at ion-exchange membranes in electrodialysis / C. Forgacs, N. Ishibashi, J. Leibovitz [et al.] // Desalination. – 1972. – Vol. 10. – № 2. – P. 181-214.
72. Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current / J. Balster, M. H. Yildirim, D. F. Stamatialis [et al.] // Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – Vol. 111. – № 9. – P. 2152-2165.
73. Lu, J. Numerical simulation of the electrodeionization (EDI) process accounting for water dissociation / J. Lu, Y.-X. Wang, J. Zhu // Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 55. – № 8. – P. 2673-2686.
74. Cowan, D. A. Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells / D. A. Cowan, J. H. Brown // Industrial and Engineering Chemistry. – 1959. – Vol. 51. – № 12. – P. 1445-1448.
75. Investigation of ion-exchange membranes by means of chronopotentiometry: A comprehensive review on this highly informative and multipurpose technique / K. S. Barros, M. C. Martí-Calatayud, T. Scarazzato [et al.] // Advances in Colloid and Interface Science. – 2021. – Vol. 293. – P. 102439.
76. Evaluation of Calcium Ion Transport Number through a Cation Exchange Membrane By Chronopotentiometry / A. W. P. Nuñez, E. R. C. Mel, F. C. T. Cordova [et al.] // International Journal of Membrane Science and Technology. – 2023. – Vol. 10. – № 3. – P. 129-135.
77. Uzdenova, A. Theoretical Analysis of Electroconvection in the Electrodialysis Desalination Channel under the Action of Direct Current / A. Uzdenova, A. Kovalenko, M. Urtenov // Membranes. – 2022. – Vol. 12. – № 11. – P. 1125.

78. 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. – Vol. 162. – № 1-2. – P. 155-164.
79. Effect of current-induced coion transfer on the shape of chronopotentiograms of cation-exchange membranes / V. D. Titorova, S. A. Mareev, A. D. Gorobchenko [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 624. – № December 2020. – P. 119036.
80. Electrochemical Characterization and Simulation of Ion Transport in Anion Exchange Membranes for Water Treatment Applications / Q. Lang, Y. Liu, G. Guo, Y. Zhang // *Membranes*. – 2025. – Vol. 15. – № 4. – P. 123.
81. 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. – Vol. 191. – № 1-2. – P. 225-236.
82. Evaluation of mass transfer behaviour of sulfamethoxazole species at ion-exchange membranes by chronopotentiometry for electrodialytic processes / K. S. Barros, A. Giacobbo, G. D. Agnol [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2023. – Vol. 931. – P. 117214.
83. Phenomenon of two transition times in chronopotentiometry of electrically inhomogeneous ion exchange membranes / D. Y. Butylskii, S. A. Mareev, N. D. Pismenskaya [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 273. – P. 289-299.
84. The nature of two transition times on chronopotentiograms of heterogeneous ion exchange membranes: 2D modelling / S. A. Mareev, A. V. Nebavskiy, V. S. Nichka [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 575. – P. 179-190.
85. 1D Mathematical Modelling of Non-Stationary Ion Transfer in the Diffusion Layer Adjacent to an Ion-Exchange Membrane in Galvanostatic Mode / A. Uzdenova, A. Kovalenko, M. Urtenov, V. Nikonenko // *Membranes*. – 2018. – Vol. 8. – № 3. – P. 84.
86. Zook, J. M. Interpretation of chronopotentiometric transients of ion-selective membranes with two transition times / J. M. Zook. – 2010. – Vol. 638. – P. 254-261.

87. Chronopotentiometric study of the transport of phosphoric acid anions through an anion-exchange membrane under different pH values / C. Gally, M. García-Gabaldón, E. M. Ortega [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – Vol. 238. – № September. – P. 116421.
88. 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 [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – Vol. 523. – № September 2016. – P. 36-44.
89. Effect of current density on anion-exchange membrane scaling during electrodialysis of phosphate-containing solution: Experimental study and predictive simulation / N. Pismenskaya, A. Gorobchenko, K. Solonchenko, V. Nikonenko // *Desalination*. – 2025. – Vol. 600. – P. 118487.
90. 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 [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 281. – P. 472-485.
91. Martí-Calatayud, M. Mass Transfer Phenomena during Electrodialysis of Multivalent Ions: Chemical Equilibria and Overlimiting Currents / M. Martí-Calatayud, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz // *Applied Sciences*. – 2018. – Vol. 8. – № 9. – P. 1566.
92. Phosphate Transport Through Homogeneous and Heterogeneous Anion-Exchange Membranes: A Chronopotentiometric Study for Electrodialytic Applications / K. Santana-Barros, M. C. Martí-Calatayud, S. Velizarov, V. Pérez-Herranz // *Membranes*. – 2025. – Vol. 15. – № 8. – P. 230.
93. Shaposhnik, V. A. Concentration fields of solutions under electrodialysis with ion-exchange membranes / V. A. Shaposhnik, V. I. Vasil'eva, D. B. Praslov // *Journal of Membrane Science*. – 1995. – Vol. 101. – № 1-2. – P. 23-30.
94. 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, I. P. Petrunya // Desalination. – 2006. – Vol. 192. – № 1-3. – P. 408-414.
95. Shaposhnik, V. A. Concentration polarization of ion-exchange membranes in electrodialysis: An interferometric study / V. A. Shaposhnik, V. I. Vasil'eva, E. V. Reshetnikova // Russian Journal of Electrochemistry. – 2000. – Vol. 36. – № 7. – P. 773-777.
96. Akberova, E. M. Effect of the resin content in cation-exchange membranes on development of electroconvection / E. M. Akberova, V. I. Vasil'eva // Electrochemistry Communications. – 2020. – Vol. 111. – P. 106659.
97. Ion transport and electrochemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under high current electrodialysis conditions / V. I. Zabolotskiy, A. Y. But, V. I. Vasil'eva [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2017. – Vol. 526. – P. 60-72.
98. Васильева, В. И. Лазерно-интерферометрическое изучение механизма переноса фенилаланина через гетерогенные мембраны Ralex СМН с разным содержанием катионообменной смолы при сверхпредельных токовых режимах / В. И. Васильева, А. М. Сауд, Э. М. Акберова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2025. – Vol. 25. – № 3. – P. 287-304.
99. Direct observation of a nonequilibrium electro-osmotic instability / S. M. Rubinstein, G. Manukyan, A. Staicu [et al.] // Physical Review Letters. – 2008. – Vol. 101. – № 23. – P. 1-4.
100. Microscale electrodialysis: Concentration profiling and vortex visualization / R. Kwak, G. Guan, W. K. Peng, J. Han // Desalination. – 2013. – Vol. 308. – P. 138-146.
101. The Development of Electroconvection at the Surface of a Heterogeneous Cation-Exchange Membrane Modified with Perfluorosulfonic Acid Polymer Film Containing Titanium Oxide / V. Gil, M. Porozhnyy, O. Rybalkina [et al.] // Membranes. – 2020. – Vol. 10. – № 6. – P. 125.

102. Electroconvective instability at the surface of one-dimensionally patterned ion exchange membranes / J. Choi, M. Cho, J. Shin [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2024. – Vol. 691. – P. 122256.
103. Confined Electroconvective Vortices at Structured Ion Exchange Membranes / J. De Valena, M. Jogi, R. M. Wagterveld [et al.] // *Langmuir*. – 2018.
104. Bello, T. Overlimiting convection at a heterogeneous cation-exchange membrane studied by particle image velocimetry / T. Bello, Z. Slouka // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Vol. 643. – P. 120048.
105. Direct 3D observation and unraveling of electroconvection phenomena during concentration polarization at ion-exchange membranes / F. Stockmeier, M. Schatz, M. Habermann [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 640. – P. 119846.
106. Dunkel, R. Stabilization of electroconvective vortices by membrane corrugation: Thresholds, transitions, and impacts on ion transport / R. Dunkel, J. Guettler, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2025. – Vol. 717. – P. 123555.
107. Davidson, S. M. On the Dynamical Regimes of Pattern-Accelerated Electroconvection / S. M. Davidson, M. Wessling, A. Mani // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – № March. – P. 1-10.
108. Non-negligible effects of reinforcing structures inside ion exchange membrane on stabilization of electroconvective vortices / M. Seo, W. Kim, H. Lee, S. J. Kim // *Desalination*. – 2022. – Vol. 538. – P. 115902.
109. Kwak, R. Sheltering the perturbed vortical layer of electroconvection under shear flow / R. Kwak, V. S. Pham, J. Han // *Journal of Fluid Mechanics*. – 2017. – Vol. 813. – P. 799-823.
110. Wang, Q. Influence of Concentration Gradients on Electroconvection at a Cation-Exchange Membrane Surface / Q. Wang, J. Chun, C. V. Subban // *Langmuir*. – 2024. – Vol. 40. – № 3. – P. 1613-1622.

111. Cho, M. Visualization and Electrical Response of Electroconvective Vortices on the Surface of Homo/Heterogeneous Ion Exchange Membranes / M. Cho, J. Choi, B. Kim // Korean Journal of Materials Research. – 2023. – Vol. 33. – № 1. – P. 21-28.
112. Visualizing Enhanced Microfluidic Electromembrane Desalination Using Nafion-Coated Heterogeneous Ion-Exchange Membranes / H. Choi, B. Ku, S. Han, B. Kim // Molecules. – 2026. – Vol. 31. – № 4. – P. 719.
113. 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, V. V. Nikonenko // Journal of Membrane Science. – 2016. – Vol. 500. – P. 171-179.
114. Concentration Polarization in Membrane Systems / P. Y. Apel, P. M. Biesheuvel, O. V. Bobreshova [et al.] // Membranes and Membrane Technologies. – 2024. – Vol. 6. – № 3. – P. 133-161.
115. Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis / E. Güler, W. van Baak, M. Saakes, K. Nijmeijer // Journal of Membrane Science. – 2014. – Vol. 455. – P. 254-270.
116. Патент № 2284851 Российская Федерация, МПК В01Д 61/52. Способ профилирования гетерогенных ионообменных мембран : № 2005101531/15 : заявл. 24.01.2005 : опубл. 10.10.2006 / Заболоцкий В. И., Лоза С. А., Шарафан М. В. ; заявитель и патентообладатель ИП «Мембранная технология» (Краснодар). – 6 с.
117. Патент № 2801035 Российская Федерация, МПК В01Д 71/82. Способ модификации анионообменной мембраны : № 2022130359 : заявл. 23.11.2022 : опубл. 01.08.2023 / Бутыльский Д. Ю., Троицкий В. А., Бутыльская Т. С., Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Шарафан М. В.
118. Сравнительное изучение методов определения удельной электропроводности ионообменных мембран / Л. В. Карпенко, О. А. Демина, Г. А. Дворкина [et al.] // Электрохимия. – 2001. – Vol. 37. – № 3. – P. 328-335.

119. Tunable Cytotoxicity of Rhodamine 6G via Anion Variations / P. K. S. Magut, S. Das, V. E. Fernand [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – № 42. – P. 15873-15879.
120. Maletzki, F. Ion transfer across electrodialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise power spectra under different conditions of free convection / F. Maletzki, H.-W. W. Rösler, E. Staude // *Journal of Membrane Science*. – 1992. – Vol. 71. – № 1-2. – P. 105-116.
121. Application of chronopotentiometry to determine the thickness of diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane under natural convection / C. Larchet, S. Nouri, B. Auclair [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 139. – № 1-2. – P. 45-61.
122. 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 // *Philosophical Magazine Series 6*. – 1901. – Vol. 1. – № 1. – P. 45-79.
123. Lerche, D. Quantitative Characterisation of current-induced diffusion layers at cation-exchange membranes. I. investigations of temporal and local behaviour of concentration profile at constant current density / D. Lerche, H. Wolf // *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. – 1975. – Vol. 2. – № 4. – P. 293-302.
124. Block, M. Polarization Phenomena in Commercial Ion-Exchange Membranes / M. Block, J. A. Kitchener // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1966. – Vol. 113. – № 9. – P. 947.
125. Chronopotentiometric study on the simultaneous transport of EDTA ionic species and hydroxyl ions through an anion-exchange membrane for electrodialysis applications / K. S. Barros, M. C. Martí-Calatayud, E. M. Ortega [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2020. – Vol. 879. – P. 114782.
126. Математическая модель для описания вольт-амперных кривых и чисел переноса при интенсивных режимах электродиализа / В. И. Заболоцкий, К. А.

Лебедев, М. Х. Уртенев [et al.] // Электрохимия. – 2013. – Vol. 49. – № 4. – P. 416-427.

127. Влияние химической природы ионогенных групп ионообменных мембран на размеры области электроконвективной неустойчивости при высокоинтенсивных токовых режимах / В. И. Васильева, А. В. Жильцова, М. Д. Малыхин [et al.] // Электрохимия. – 2014. – Vol. 50. – № 2. – P. 134-143.

128. How electrical heterogeneity parameters of ion-exchange membrane surface affect the mass transfer and water splitting rate in electrodialysis / S. Zyryanova, S. Mareev, V. Gil [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2020.

129. Liu, W. Scaling laws of electroconvective flow with finite vortex height near permselective membranes / W. Liu, Y. Zhou, P. Shi // Physical Review E. – 2020. – Vol. 102. – № 3. – P. 033102.

130. Demekhin E. A. Direct numerical simulation of electrokinetic instability and transition to chaotic motion / E. A. Demekhin, N. V. Nikitin, V. S. Shelistov // Physics of Fluids. – 2013. – Vol. 25. – № 12. – P. 122001.

131. Helical vortex formation in three-dimensional electrochemical systems with ion-selective membranes / S. V. Pham, H. Kwon, B. Kim [et al.] // Physical Review E. – 2016. – Vol. 93. – № 3. – P. 033114.

132. Vasil'eva, V. I. Direct evidence for the electroconvective mechanism of neutral amino acid transport during electrodialysis / V. I. Vasil'eva, A. M. Saud, E. M. Akberova // Mendeleev Communications. – 2023. – Vol. 33. – № 2. – P. 275-278.

133. Rubinstein, I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective interface / I. Rubinstein // Physics of Fluids A: Fluid Dynamics. – 1991. – Vol. 3. – № 10. – P. 2301-2309.

134. 2D Patterned Ion-Exchange Membranes Induce Electroconvection / F. Roghmans, E. Evdochenko, F. Stockmeier [et al.] // Advanced Materials Interfaces. – 2019. – Vol. 6. – № 1. – P. 1801309.