

На правах рукописи



МОРОЗ ИЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар – 2026

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

Научный руководитель:

Мареев Семён Александрович

кандидат химических наук, доцент, доцент
кафедры физической химии ФГБОУ ВО
«Кубанский государственный университет»

Официальные оппоненты:

Васильева Вера Ивановна

доктор химических наук, профессор, профессор
кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный университет»

Узденова Аминат Магомедовна

доктор физико-математических наук, доцент,
профессор кафедры информатики и
вычислительной математики ФГБОУ ВО
«Карачаево-Черкесский государственный
университет имени У.Д. Алиева»

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Южный федеральный
университет», г. Ростов-на-Дону

Защита диссертации состоится «22» декабря 2026 г. в 10:30 на заседании диссертационного совета 24.2.320.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <https://vak.gisnauka.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан « » октября 2026 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

доктор химических наук, доцент



С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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., Уртенова 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 сверхпредельных 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 сверхпредельном 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 обедненного 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 обедненного 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 электродиализатора. 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 конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2019-2026); «Моделирование мембранных процессов» (Москва, Россия, 2020); «Фундаментальные проблемы ионки 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 в изданиях, рекомендованных 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_а), Российским научным фондом (проекты № 21-49-00009 и 24-19-00648), Кубанским научным фондом (проект № МПИ24.1/9).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен обзор литературы по механизмам сверхпредельного массопереноса в ЭД системах с ИОМ (генерация ионов H^+ и OH^- , гравитационная конвекция, ЭК), теоретическим основам явления ЭК и экспериментальным методам её исследования (вольтамперометрия, хронопотенциометрия, лазерная интерферометрия, флуоресцентная микроскопия, применение трассирующих частиц). Рассмотрен научный задел в изучении влияния свойств поверхности ИОМ – геометрической и электрической неоднородности, заряда, гидрофобности – на интенсивность неравновесной ЭК, а также показано, что пространственно-временная динамика электроконвективных вихрей у гладких гомогенных, рельефных и электрически неоднородных мембран до настоящего времени не была систематически исследована в проточных электродиализных системах в гальваностатическом режиме. На основе анализа литературных данных

проведено обоснование выбора объектов, целей, задач и методов настоящего исследования.

Во второй главе описаны объекты исследования, представлена схема разработанной экспериментальной установки и изложены используемые методики.

В качестве объектов исследования использованы коммерческие ИОМ: гомогенные анионообменные мембраны (АОМ) AMX и AMX-Sb (Astom Corporation, Япония), гомогенные катионообменные мембраны CMX (Astom Corporation, Япония) и Nafion 117 (DuPont, США) и гетерогенная АОМ МА-41 (Щекиноазот, Россия). Также исследованы специально изготовленные мембраны с подавленной каталитической диссоциацией воды, МА-41_{мод}, с профилированной поверхностью, МА-41_{проф}, с непроводящими полосами на поверхности, AMX-Sb_{мод} (Таблица 1). Исследования проводились в водных растворах NaCl концентрации 0.02 М и при температуре 25°C.

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}		ДВБ+ПС, $-\text{SO}_3^-$		непроводящие полосы из СА
CMX				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 _{мод}				поликватерниум-22
МА-41 _{проф}				профилирование

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

Для оптической визуализации неравновесной ЭК использована четырёхкамерная проточная электродиализная ячейка (Рис.1). Исследуемая ИОМ разделяет камеру обессоливания (КО) и камеру концентрирования (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. 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. Раствор прокачивается шприцевым насосом 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), $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, в концентрации 10 мкМ; при $\text{pH} < 10$ данный краситель диссоциирует на анион Cl^- и катион R6G^+ , флуоресцирующий в диапазоне 540–

630 нм. Видеосъёмка флуоресценции R6G⁺ в растворе вблизи поверхности исследуемой мембраны проводилась CMOS-камерой с увеличительным объективом 180×, оснащённой синими светодиодами и световым фильтром, отсекающим длины волн < 550 нм, одновременно с регистрацией вольтамперных характеристик (ВАХ) или хронопотенциограмм (ХП). Пространственное разрешение системы регистрации данных составляет ≈5 мкм, временное – ≈0.02 с.

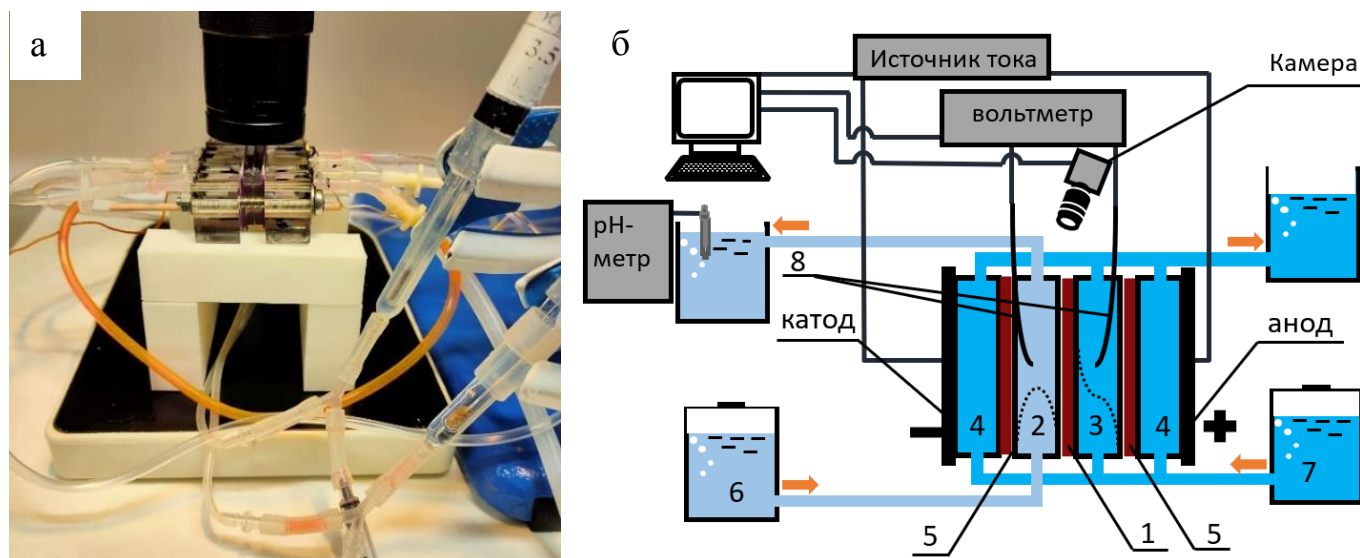


Рисунок 1 – Фотография(а) и схематичное изображение экспериментальной установки и электрохимической ячейки(б): исследуемые мембраны (1); исследуемая камера (2); вспомогательная камера (3); электродные камеры (4); вспомогательные мембраны (5); емкость с исследуемым раствором (6); емкость с раствором для электродных камер (7); капилляры Лuggина (8)

Параметр средней толщины области электроконвективного перемешивания раствора у поверхности мембраны, d_{ec} , впервые введенный Васильевой В.И. и соавторами, определялся методом касательных, применённым к профилям концентрации, восстановленным из видеок кадров флуоресцентной микроскопии (Рис. 2а). На каждом профиле проводились касательные к диффузионному (наклонному) участку профиля и к плоскому участку, отвечающему объёму раствора вдали от мембраны; d_{ec} определялся как расстояние от поверхности мембраны до точки пересечения этих касательных (Рис. 2б). Для каждого значения тока и момента времени обрабатывалось 5–10 профилей концентрации (примеры приведены на Рис. 2в), извлечённых из десятка последовательных видеок кадров, что позволяло рассчитать среднее значение d_{ec} и соответствующий доверительный интервал.

Предельная плотность тока рассчитывалась по уравнению Левека для условий плоскопараллельного течения жидкости в проточной ячейке с идеально гладкими гидрофильными мембранами:

$$i_{lim}^{Lev} = \frac{FDc_0}{h(T_1 - t_1)} \left[1.47 \left(\frac{h^2 v_0}{LD} \right)^{1/3} - 0.2 \right] \quad (1)$$

где F – постоянная Фарадея, D – коэффициент диффузии электролита, c_0 – молярная концентрация в питающем растворе на входе в канал, h – межмембранное расстояние, T_1 – эффективное число переноса противоиона в мембране, t_1 – число

переноса противоиона в растворе, V_0 – средняя линейная скорость раствора в канале, L – длина канала вдоль направления потока.

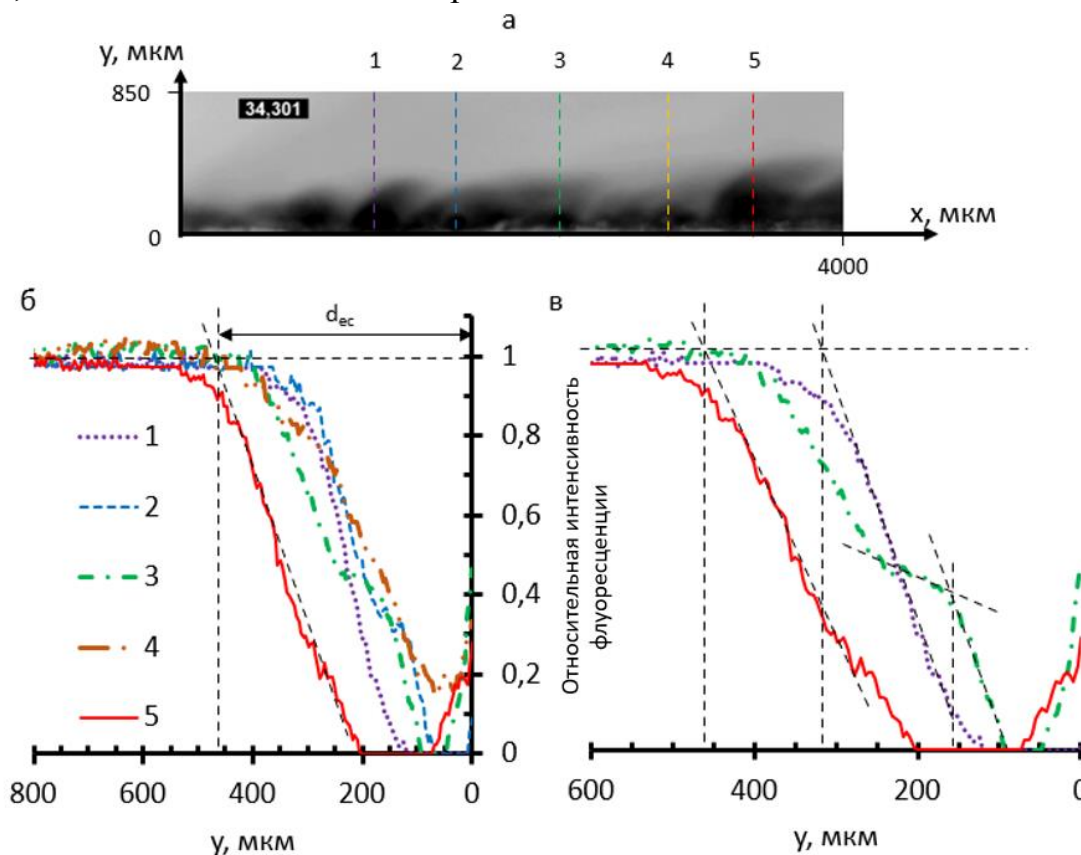


Рисунок 2 – Кадр визуализации канала обессоливания с отмеченными примерами сечений (а), проходящими через середины вихрей, в которых определялось относительное значение интенсивности флуоресценции Родамина 6G (б) и (в), около поверхности мембраны Nafion 117 при $i/i_{lim}^{Lev} = 4.0$, $i_{lim}^{Lev} = 2.2 \text{ мА/см}^2$. Размер вихря (d_{ec}) определялся методом касательных

Определение влияния R6G на ЭК

Взаимодействие R6G с сульфогруппами катионообменных мембран (Nafion 117 и CMX) протекает по механизму ионного обмена с образованием прочного ион-ионного комплекса. Крупный органический катион красителя вытесняет подвижный катион натрия из сульфогруппы по схеме (Матрица – $\text{SO}_3^- \dots \text{Na}^+ + [\text{R6G}]^+ \rightarrow [\text{Матрица} - \text{SO}_3^- \dots [\text{R6G}]^+] + \text{Na}^+$). Такая сорбция является необратимой, поскольку электростатическое кулоновское притяжение усиливается мощными Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между плоским ароматическим ядром молекулы красителя и матрицей мембраны. Несмотря на то, что сорбция красителя протекает медленно, время проведения экспериментов должно быть ограничено несколькими десятками минут. При кратковременных измерениях (до нескольких минут) на экспериментальных ВАХ не наблюдается выраженного эффекта воздействия R6G на электрическое сопротивление системы.

Взаимодействие R6G с АОМ (АМХ, АМХ-Sb и МА-41) протекает исключительно по механизму специфической гидрофобной адсорбции, поскольку электростатическое отталкивание препятствует ионному обмену (Рис. 3). Однако плоское ароматическое ядро молекулы красителя обладает сродством к стирол-дивинилбензольной матрице мембраны АМХ.

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 наблюдается временное увеличение концентрации $R6G$ в приповерхностном слое раствора, и анализ диффузионного слоя на начальном участке хронопотенциограммы затрудняется. Тем не менее, появление ЭК вихрей хорошо различимо по областям значительного обессоливания и интенсивного перемешивания раствора.

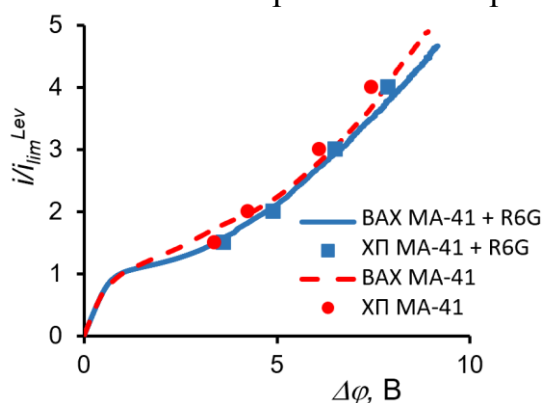


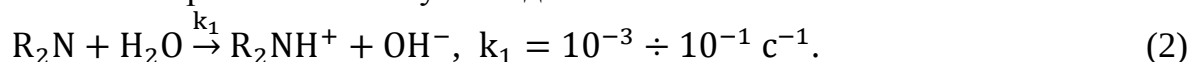
Рисунок 3 – Вольтамперные характеристики мембраны МА-41 в 0.02 М растворе NaCl без добавления и с добавлением 10 мкМ R6G. Точками обозначены стационарные значения скачка потенциала, определенные из квазистационарной области хронопотенциограмм

Определение влияния каталитической диссоциации воды на ЭК

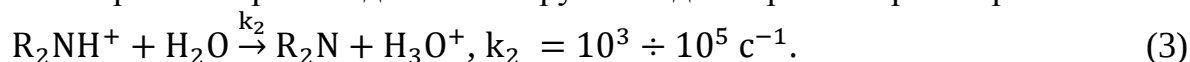
При достижении сверхпредельного тока около поверхности ИОМ каталитические центры способствуют интенсивной диссоциации воды. Этот процесс уменьшает размер и заряд ОПЗ за счет появления новых носителей, в результате ЭК уменьшается.

Мембраны AMX и AMX-Sb, не подвергавшиеся длительной эксплуатации, 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 идет очень медленно. Во всех экспериментах с AMX и немодифицированной AMX-Sb не наблюдается снижение рН, свидетельствующее 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:



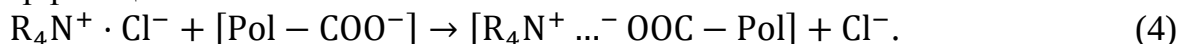
На второй быстрой стадии аминогруппа отдает протон в раствор:



Под действием сильного электрического поля в рамках второго эффекта Вина эффективное значение константы экспоненциально возрастает с ростом напряженности электрического поля, увеличивая скорость генерации ионов на несколько порядков.

В работах Васильевой В.И. и Заболоцкого В.И. 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 получены АОМ с подавленной каталитической диссоциацией воды путем модификации МА-41 раствором поликватерниума-22 (мембраны изготовлены к.х.н. Бутыльским Д.Ю.). Реакция протекает без образования новых ковалентных связей и носит характер реакции ионного обмена:



Параллельно слабоосновные аминогруппы матрицы образуют прочную сетку водородных связей с карбоксильными фрагментами полимера. В результате на поверхности анионообменной мембраны формируется устойчивый полиэлектролитный слой с $-N^+(CH_3)_3$, который надежно экранирует каталитические центры мембраны, что снижает скорость диссоциации воды (Рис. 4а).

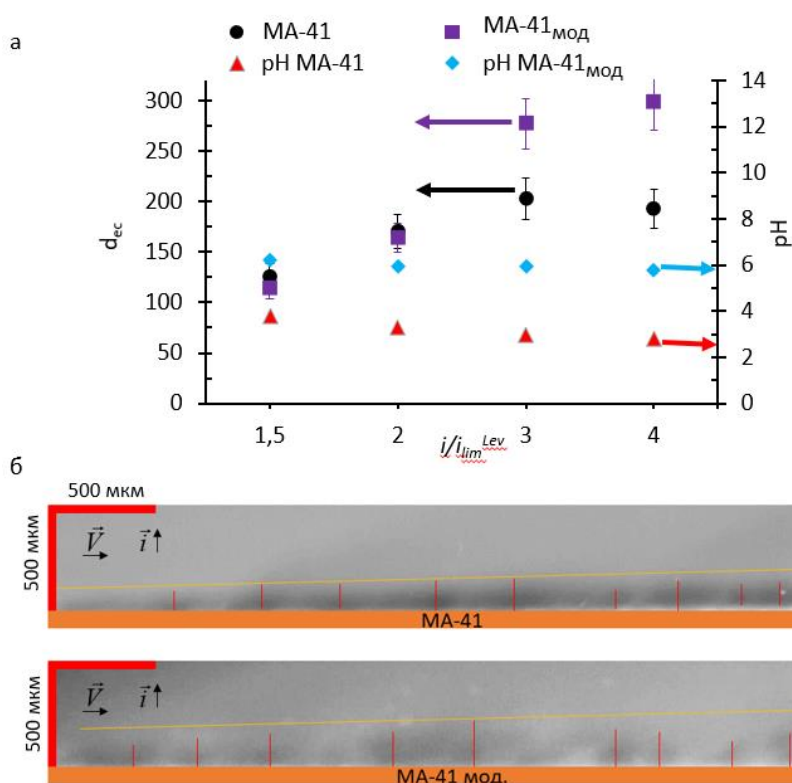


Рисунок 4 – Значения pH и d_{ec} мембран МА-41 и МА-41_{мод} в 0.02 М растворе NaCl при различных i/i_{lim}^{Lev} (а). Кадры распределения концентрации (б) получены при $i/i_{lim}^{Lev}=4$, $i_{lim}^{Lev}=3.3 \text{ MA/cm}^2$

Это приводит к интенсификации неравновесной ЭК на модифицированной мембране по сравнению с немодифицированной (Рис. 4б). Таким образом, с помощью новой комплексной методики подтверждено, что размер вихрей и скорость ЭК перемешивания сильно зависят от каталитической диссоциации воды. Профилированные мембраны МА-41_{проф} были изготовлены из модифицированных полиэлектролитом МА-41_{мод}.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию соответствия между данными флуоресцентной микроскопии и электрохимическим откликом мембранной системы, выявлению последовательности стадий развития неравновесной ЭК в сверхпредельном гальваностатическом режиме.

Допредельный режим и переходное время. При сверхпредельных плотностях тока, $i > i_{lim}^{Lev}$, у поверхности мембраны концентрация плавно убывает, скачок потенциала монотонно растёт, достигая предельного состояния, которому соответствует переходное время (Рис. 5а и 5б, точка 0). Этот участок ХП может быть описан одномерной моделью без учета ЭК. Значение переходного времени, определяемого по максимуму производной скачка потенциала по времени, $d(\Delta\phi)/dt(t)$, сопоставимо с теоретическим, рассчитанным по уравнению Санда при $i > 1.5 i_{lim}^{Lev}$ с учетом краевых эффектов:

$$\tau_{Sand} = \left(\frac{\pi D}{4}\right) \left(\frac{c_0 F}{T_1 - t_1}\right)^2 \frac{1}{i^2} \quad (5)$$

Из полученных данных комбинированного метода можно выделить основные стадии развития ЭК.

Стадия I – зарождение вихрей. После переходного времени τ у поверхности мембраны появляются тёмные области диаметром более 20 мкм – локально обеднённый раствор (Рис. 5а и 5б, точка 1). На видеозаписи видно движение раствора около этих областей, обусловленное развитием ЭК. Увеличение скачка потенциала после τ_{Sand} замедляется, что обусловлено резкой интенсификацией неравновесной ЭК: вихри появляются в нескольких точках, их положения распределены неравномерно, и видно, что они доставляют к поверхности раствор из ядра потока, тем самым снижая сопротивление системы. Численный расчет Узденовой А.М. (Рис. 5в) дает немного иной результат: сразу после достижения переходного состояния на ХП фиксируется кратковременное уменьшение скачка потенциала за счет развития ЭК, что вероятнее всего обусловлено идеально гладкой гидрофильной поверхностью мембраны в моделируемой системе, и, в результате, ЭК вихри распределены равномерно. Поверхность реальной мембраны всегда имеет геометрические и/или электрические неоднородности микрометрового масштаба, что приводит к экспериментально наблюдаемому неравномерному распределению вихрей.

Стадия II – увеличение размера вихрей и переходный участок ХП (от точки 2 до точки 2' на Рис. 5а и 5б). Отдельные вихри укрупняются и объединяются в кластеры. d_{ec} растёт, скачок потенциала увеличивается вследствие электродиффузионных процессов – это переходный участок ХП. Экспериментально установлено, что зависимость d_{ec} от времени на этом участке близка к линейной (Рис. 5а и 5б), что хорошо согласуется с данными численного расчета Узденовой А.М. (Рис. 5в и 5г).

Стадия III – квазистационарный режим. Скачок потенциала линейно зависит от d_{ec} , что согласуется с расчётными (Уртенев М., Mani A. и др.) и экспериментальными данными (Васильева В.И., Kwak R., Wessling M. и др.) и осциллирует около фиксированного среднего значения. Видно, что скачок потенциала изменяется при перемещении вихрей, переносящих раствор с низкой концентрацией (темная область на рисунке 6б), 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 Рис. 6а). Экспериментально получены зависимости размера электроконвективных вихрей и амплитуды осцилляций скачка потенциала от плотности тока (Рис. 6в). Также установлена зависимость между амплитудой осцилляций скачка потенциала и

размером наблюдаемых электроконвективных вихрей (Рис. 6г), которая описывается степенной функцией с показателем 2.6-2.8.

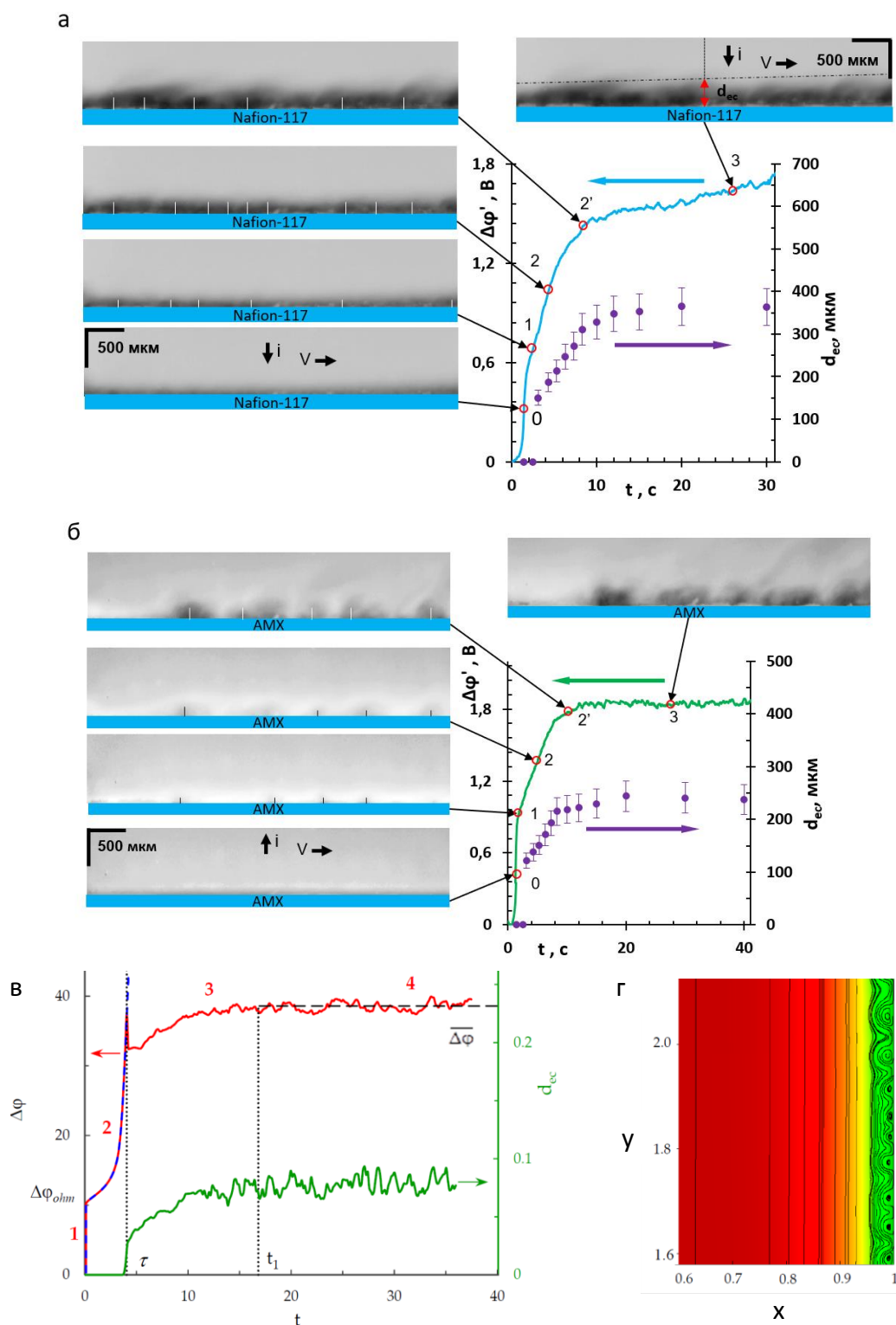


Рисунок 5 – Хронопотенциогаммы мембран Nafion 117(а) и AMX (б) в 0.02 М NaCl при $i/i_{lim}^{Lev} = 4.0$ и кадры оптической визуализации концентрационного поля, соответствующие точкам 0–3. Рассчитанные по нестационарной модели ХП и размер вихрей (в) и распределение концентрации и течения жидкости, представленные в безразмерном виде(г), в момент времени τ (сразу после переходного времени) адаптированы из работы Узденовой А.М

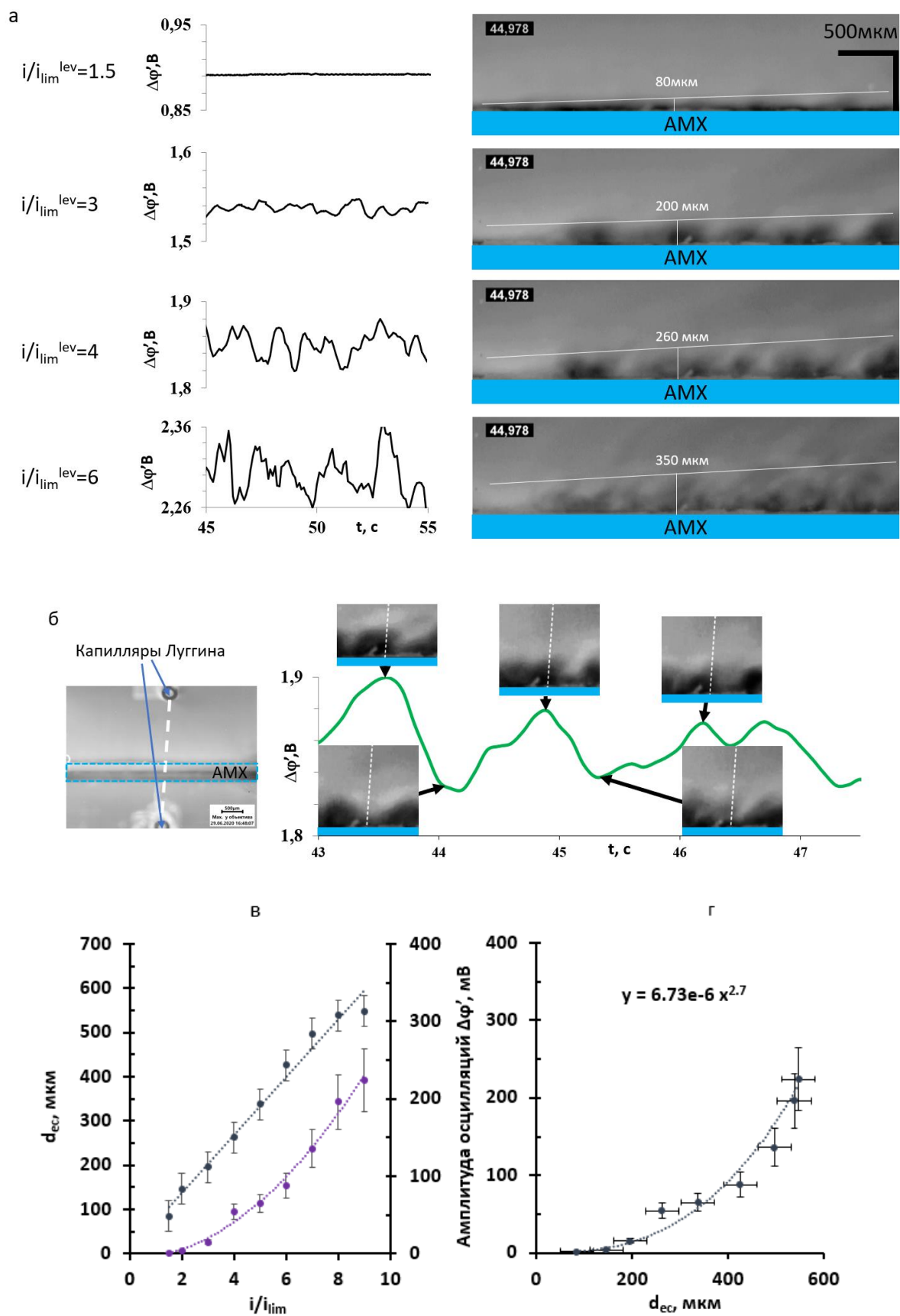


Рисунок 6 – Зависимость амплитуды осцилляций скачка потенциала от d_{ec} при различных i/i_{lim}^{lev} в 0.02 М NaCl (а, в и г). Сопоставление кадров визуализации и регистрируемого скачка потенциала хронопотенциогаммы в квазистационарном режиме при $i/i_{lim}^{lev} = 4$ (б).

Пунктирная линия проведена между измерительными капиллярами

Степенные зависимости в целом характерны для электроконвективных систем: Kwak R. и соавт. показали, что интенсификация потока ионов (в потенциостатическом режиме) описывается степенной зависимостью числа Нуссельта от числа Рэлея с показателем 1.5; показатель степени спектра мощности флуктуаций интерференционной полосы (без сопоставления со скачком потенциала) в работах группы Васильевой В.И. принимает значения 2.3–3.0. Точный физический механизм, определяющий конкретное значение показателя степени, остаётся открытым вопросом и требует отдельного сопоставления с результатами численного моделирования на основе уравнений Нернста–Планка–Пуассона–Навье–Стокса.

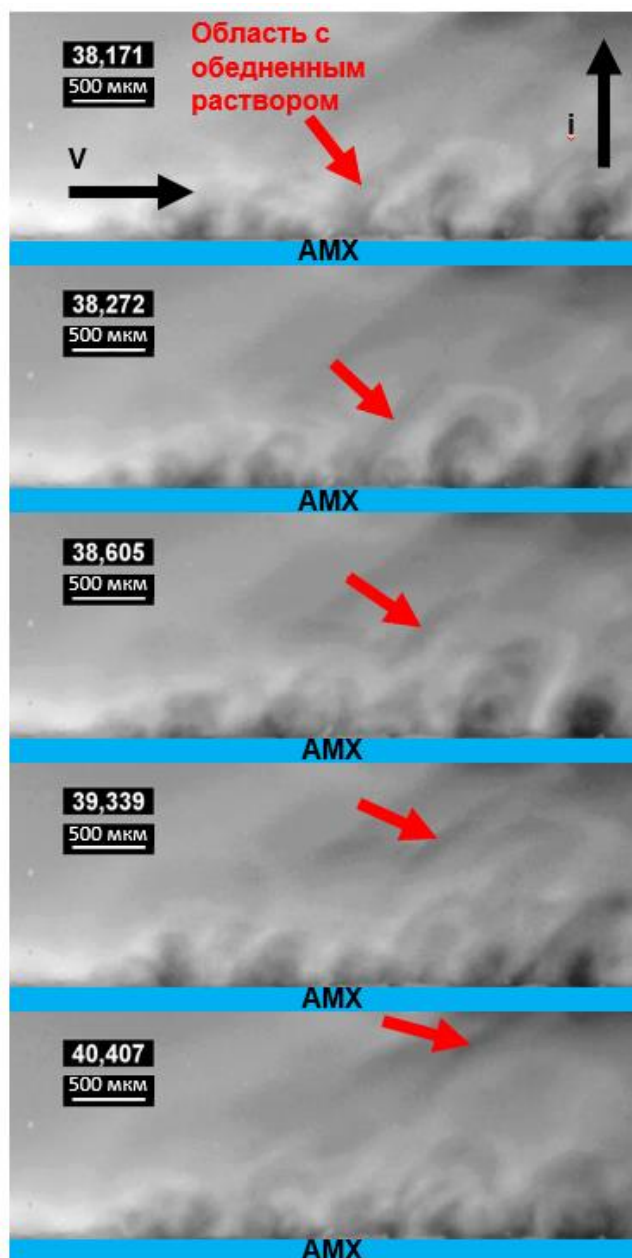


Рисунок 7 – Последовательность кадров флуоресцентной микроскопии (а) и соответствующий фрагмент ХП (б) при $i/i_{lim}^{Lev} = 8$ в 0.02 М NaCl: момент «выброса» обеднённого раствора. Стрелкой показано смещение тёмной области от поверхности мембраны в ядро потока

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 ~ 0.04 – 0.08 с тёмная область перемещается на расстояние ~ 900 – 1100 мкм при диаметре исходного вихря ~ 400 – 500 мкм (Рис. 7). На ХП каждому выбросу соответствует кратковременный спад скачка потенциала на ~ 15 – 20 мВ с немедленным восстановлением по мере захвата обеднённой порции раствора вынужденным течением.

После выброса у поверхности мембраны быстро (за ~ 0.1 – 0.2 с) формируется новая темная область с обедненным раствором, и цикл повторяется. Частота выбросов нарастает с ростом плотности тока: при $i/i_{lim}^{Lev} = 6$ наблюдается ~ 1 – 2 выброса в секунду, при $i/i_{lim}^{Lev} = 8$ – ~ 4 – 5 выбросов в секунду. Описанное явление согласуется с теоретическим расчетом, 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.

Четвертая глава посвящена экспериментальному исследованию влияния геометрической и электрической неоднородности поверхности мембран на характеристики электроконвективных вихрей.

Теоретическая основа для этих экспериментов была заложена в работах Духина и позже Rubinstein I., показавших, что геометрическая неоднородность порождает тангенциальную составляющую электрического поля и приводит к локализации линий тока на вершинах выступов – геометрическому аналогу «эффекта воронки». В работах Уртенюва М.Х. и Коваленко А.В. теоретически предсказано, что в условиях вынужденного течения крупные вихри локализуются между холмами – во впадинах рельефа, тогда как более мелкие вихри отрываются от них и переносятся по поверхности холмов. Для экспериментальной проверки этого прогноза методом горячего прессования изготовлена профилированная мембрана МА-41_{проф} с тремя полуцилиндрическими холмами на поверхности (Рис. 8а и б).

Чтобы оценить влияние модификации поверхности и объема мембран на их свойства, были определены значения диффузионной проницаемости (P^*) и электропроводности (κ^*) профилированных и исходных мембран. Миграционные числа переноса, t_1^* , рассчитанные по P^* и κ^* , МА-41_{проф} отличались от МА-41 в пределах погрешности эксперимента и составляли 0.99 в 0.02М NaCl.

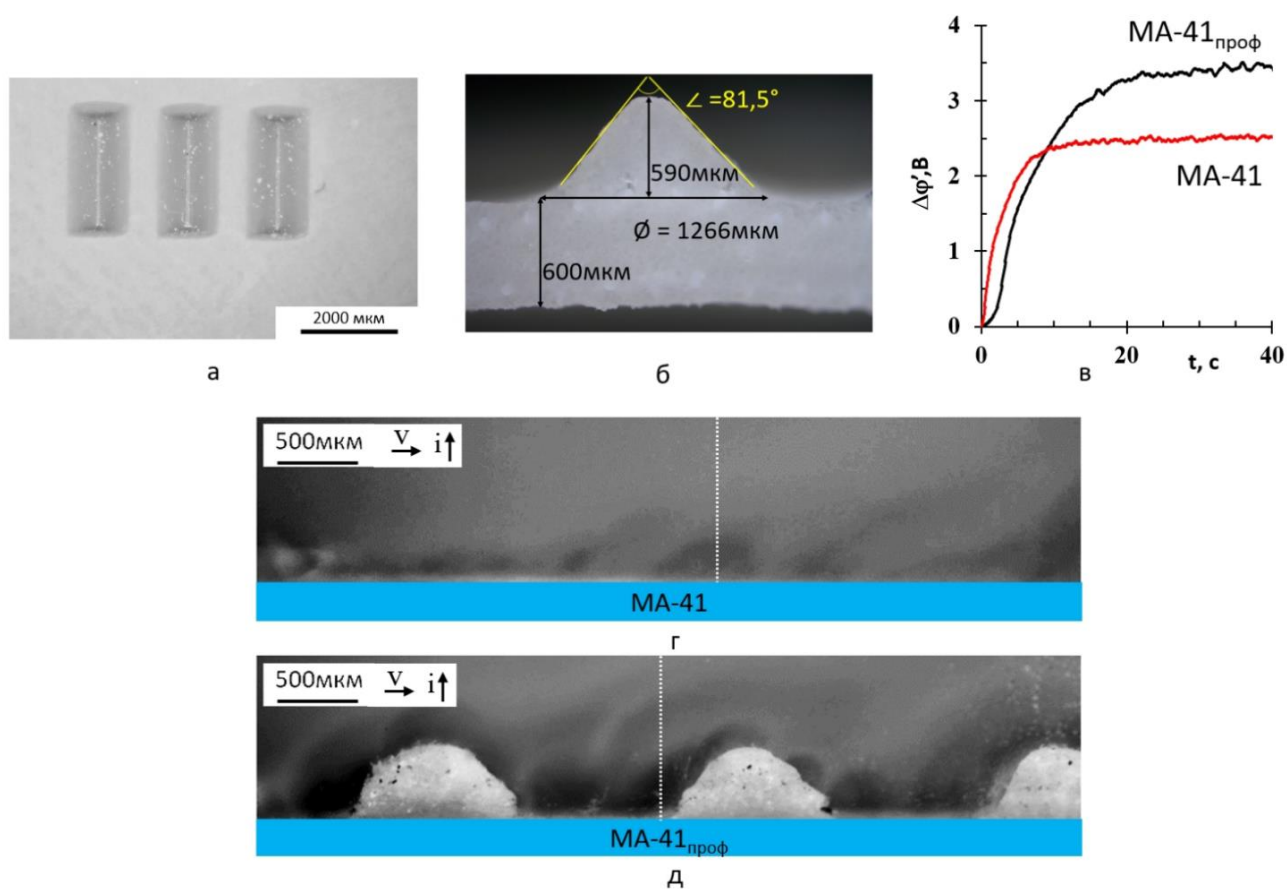


Рисунок 8 – Оптические изображения поверхности матрицы для прессования(а), бокового среза мембраны МА-41_{проф}(б), Хронопотенциограммы исходной и профилированной мембраны МА-41 (в) и кадры оптической визуализации концентрационного поля у поверхности исходной (г) и профилированной (д) мембраны МА-41 в 0.02 М NaCl при $i/i_{lim}^{Lev} = 4$

Кадры визуализации наглядно подтверждают теоретический прогноз: 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. 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.

Дополнительно исследовалась 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 (Рис. 9а). Для её визуализации электродиализная ячейка была ориентирована под углом 75° к горизонтали, что позволило наблюдать вихри у волнистой поверхности в боковой проекции.

Наблюдаемая закономерность аналогична случаю профилированных мембран: вихри формируются у дна впадин рельефа, а вынужденное течение огибает эти кластеры сверху. 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 электроконвективных вихрей, локализуя их во впадинах рельефа и подавляя их скольжение в направлении вынужденного течения.

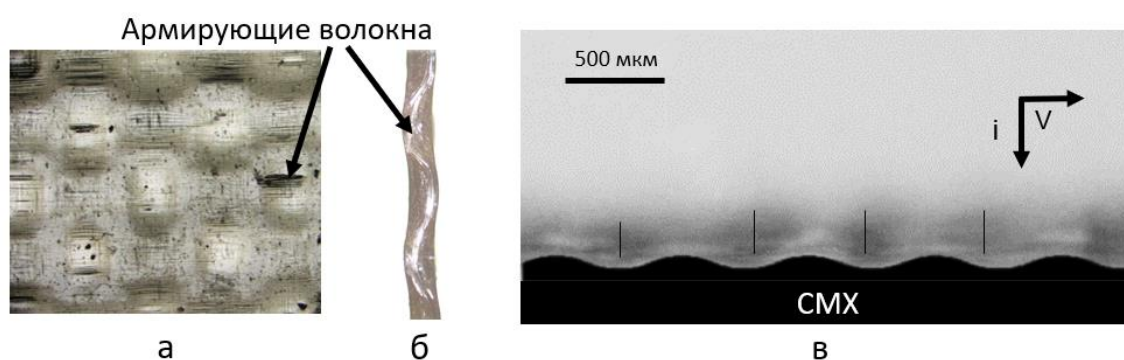


Рисунок 9 – Оптические изображения поверхности (а) и бокового среза (б) мембраны СМХ. Данные оптической визуализации распределения концентрации у поверхности мембраны СМХ в 0.02 М NaCl при $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 5$ (в). Тёмными вертикальными линиями указано расположение вихрей.

Вторая часть главы посвящена экспериментальному исследованию влияния электрической неоднородности поверхности мембраны на характеристики электроконвективных вихрей.

Образцы с контролируемой электрической неоднородностью получены следующим образом: на поверхность гомогенной АОМ AMX-Sb методом 2D-лазерной печати были нанесены непроводящие полосы из сополимера стирола с акрилатом (тонер Hewlett Packard). Высота нанесённого слоя составляет 7–10 мкм. Исследованы два образца: AMX-Sb_{мод25} с долей непроводящей поверхности 25% и AMX-Sb_{мод35} с долей 35%; ширина полос в обоих случаях составляет 145 ± 25 мкм. Образец исходной мембраны AMX-Sb, прошедший обработку в принтере без нанесения рисунка, использовался для сравнения. Доля проводящей поверхности выбрана близкой к оптимальной, которая предсказана теоретически в работах Mani A., Уртенова М.Х. и Заболоцкого В.И.

На рисунке 10 представлены квазистационарные участки хронопотенциограмм трёх образцов при $i/i_{lim}^{Lev} = 5$ и соответствующие кадры флуоресцентной микроскопии. Как и в случае геометрической неоднородности, электрическая неоднородность поверхности обуславливает локализацию электроконвективных 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.

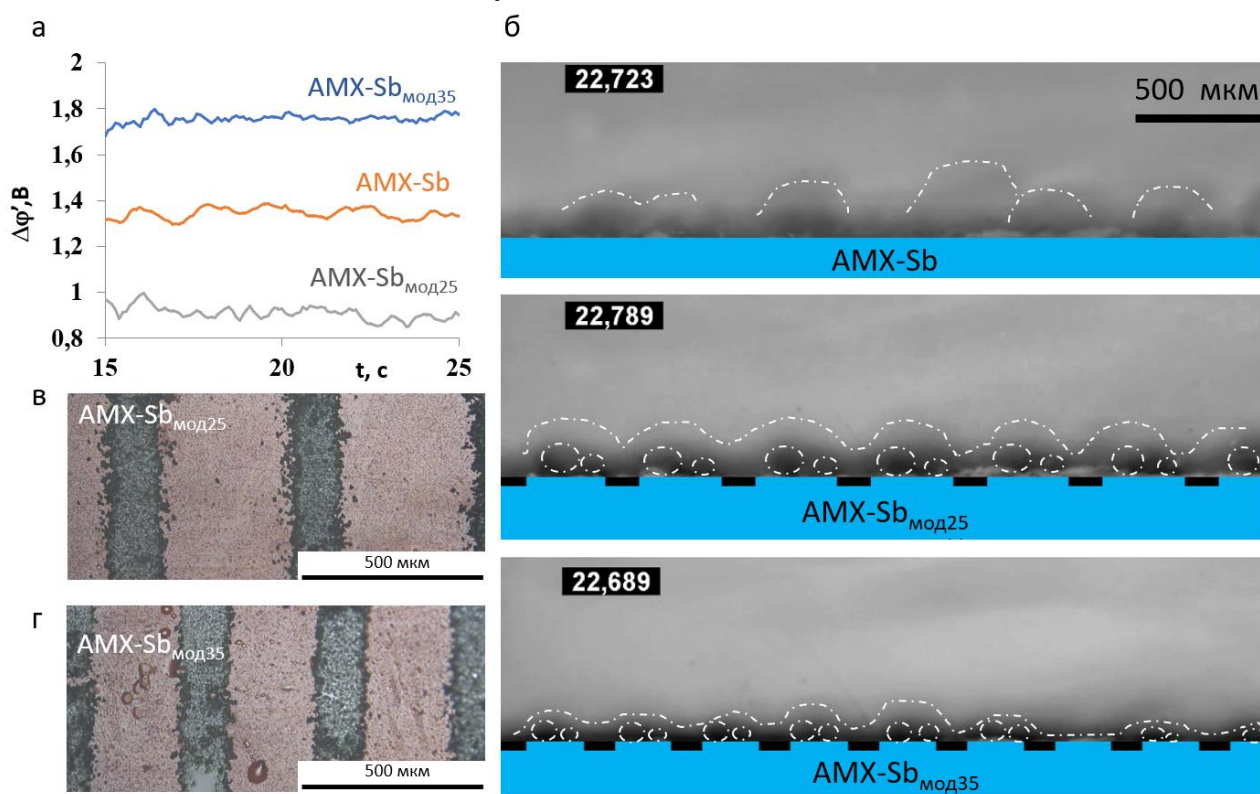


Рисунок 10 – Хронопотенциограммы (а), кадры оптической визуализации концентрационного поля в квазистационарном режиме (б) для мембран AMX-Sb (исходная), AMX-Sb_{мод25} и AMX-Sb_{мод35} в 0.02 М NaCl при $i/i_{lim}^{Lev} = 5$, и (в и г) фотографии поверхности мембран

Показано, что форма и размер вихревой структуры у входа в камеру обессоливания (со стороны набегающего потока) претерпевают минимальные

изменения. При этом порция обеднённого раствора периодически отрывается от первого вихря от входа в канал и переносится вынужденным течением к следующим по течению вихрям, временно меняя их геометрию. 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 (Рис. 10а).

Сравнение хронопотенциограмм 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 $i/i_{lim}^{Lev} = 5$): 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 поверхности перевешивает выигрыш от локализации 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 ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. Kovalenko A.V., Wessling M., Nikonenko V.V., Mareev S.A., **Moroz I.A.**, Evdochenko E., Urtenov M.Kh. Space-Charge Breakdown Phenomenon and Spatio-Temporal Ion Concentration and Fluid Flow Patterns in Overlimiting Current Electrodialysis // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 636. – Art. 119583.

2. Pismenskaya N.D., Rybalkina O.A., **Moroz I.A.**, Mareev S.A., Nikonenko V.V. Influence of Electroconvection on Chronopotentiograms of an Anion-Exchange Membrane in Solutions of Weak Polybasic Acid Salts // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – Vol. 22. – № 24. – Art. 13518.

3. Titorova V.D., **Moroz I.A.**, Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Sabbatovskiy K.G., Wang Y., Xu T., Nikonenko V.V. How Bulk and Surface Properties of Sulfonated Cation-Exchange Membranes Response to Their Exposure to Electric Current during Electrodialysis of a Ca^{2+} Containing Solution // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Vol. 644. – Art. 120149.

4. Rybalkina O.A., **Moroz I.A.**, Gorobchenko A.D., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. Development of Electroconvection at the Undulate Surface of an Anion-Exchange Membrane in Sodium Chloride and Sodium Hydrogen Tartrate Solutions // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2022. – Vol. 4. – № 1. – P. 31–38.

5. Ponomar M.A., Kislyi A.G., Kozmai A.E., **Moroz I.A.**, Mareev S.A., Umarov A.Z., Maryasevskaya A.V., Anokhin D.V., Ivanov D.A., Don G.M., Likhomanov V.S., Morozova S.M., Kashin A.M., Nikonenko V.V. Characterization and Process-Structure-Properties Modeling of Ion-Exchange Membranes of Aquivion®-Type Based on Perfluorosulphonic Acid Ionomer with Short Side Chains // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2025. – Vol. 115. – P. 170–185.

Тезисы докладов

6. Rybalkina O., **Moroz I.**, Pismenskaya N. Development of electroconvection at the surface of an anion-exchange membrane in chloride and phosphate-containing solutions // Modeling of Membrane Processes. – Moscow. – 2020. – С. 74-75.

7. **Moroz I.**, Mareev S., Pismenskaya N., Nikonenko V. Visualization of electroconvection at the surface of anion-exchange membrane in weak and strong electrolyte solutions // Ion transport in organic and inorganic membranes. – Sochi. – 2021. – P. 212.

8. Письменская Н.Д., Рыбалкина О.А., Солонченко К.В., **Мороз И.А.** Причины низких выходов по току при электродиализной переработке амфолит содержащих растворов и пути решения этой проблемы // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2021. – Воронеж. – 2021. – С. 513-515.

9. Rybalkina O., **Moroz I.**, Pismenskaya N. Analysis of the development of electroconvection in the desalination channel at the surface of AEM in NaCl and NaHT solutions // Ion transport in organic and inorganic membranes. – Sochi. – 2021. – P. 260-262.

10. Titorova V., **Moroz I.**, Wang Y., Jiang C., Xu T. и et al. Influence of long-term electrodialysis of calcium-containing solutions on the surface and bulk properties of cation-exchange membranes with fixed sulfonate groups // Ion transport in organic and inorganic membranes. – Sochi. – 2021. – P. 296-298.

11. Гиль В.В., Порожный М.В., Ощепков М.С., **Мороз И.А.** Применение флуоресцирующих антискалянтов для визуализации электроконвективных течений в системах с ионообменными материалами // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела. – Черноголовка. – 2022. – С. 184-185.

12. Рыбалкина О.А., Письменская Н.Д., **Мороз И.А.** Развитие электроконвекции при электродиализном обессоливании растворов хлорида и дигидрофосфата натрия в условиях постоянного и пульсирующего электрического поля // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела. – Черноголовка. – 2022. – С. 603-605.

Патенты

1. Патент РФ на полезную модель № 222916 МПК В01D61/50 (2023.08), Электродиализатор /Бутыльский Д.Ю., Пономарь М.А., Рулева В.Д., **Мороз И.А.** Мареев С.А., Шарафан М.В., Письменская Н.Д., Никоненко В.В./ Патентообладатель: ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет». Заявка: 2023130767, 24.11.2023. Опубликовано: 23.01.2024 Бюл. № 3.

*Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. **С.А. Марееву** за научное руководство и помощь в выполнении диссертационной работы. Автор также признателен д.х.н., профессору **В.В. Никоненко** за ценные замечания и д.х.н., профессору **Н.Д. Письменной** за внимание к работе и участие в обсуждении результатов.*

*Отдельная благодарность коллективу **кафедры физической химии** и сотрудникам **лаборатории «Ионообменные мембраны и процессы»** КубГУ за содействие в проведении исследований и полезные дискуссии.*