Будников Егор Юрьевич. Анализ флуктуационных явлений в области запредельных токов в электромембранной системе : диссертация ... кандидата физико-математических наук : 05.17.18.- Москва, 2000.- 115 с.: ил. РГБ ОД, 61 01-1/119-0

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

і

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

им. Л.Я. Карпова

На правах рукописи

Егор Юрьевич Будников

Анализ флуктуационных явлений

в области запредельных токов

электромембранной системе

(05.17.18 - мембраны и мембранная технология)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,

профессор С.Ф. Тимашев

кандидат физико-математических наук

А.В. Максимычев,

МОСКВА 2000

Я хотел бы выразить глубокую признательность своим научным руководителям Сергею Федоровичу Тимашеву и Александру Витальевичу Максимычеву за неизменную поддержку, внимание и интерес к работе, за интересную науку и дружеское общение. Мне хочется также поблагодарить Алексея Колюбина, Елену Зезину и других сотрудников Лаборатории мембранных процессов за помощь в работе, участие в обсуждении результатов и доброжелательное отношение.

Оглавление

Введение 5

1. Шумы и динамический хаос в электромембранных

и электрохимических системах (обзор литературы) 10

1.1. Флуктуации в электромембранных системах 11

1.2. Исследование шумов в электрохимических системах 19

1.3. Анализ временных рядов 25

1.4. Принципы фликкер-шумовой спектроскопии 28

1.5. Вейвлет-анализ 39

1.6. Заключительные замечания 40

2. Методика измерений и обработки результатов 42

2.1. Измерение флуктуаций разности потенциалов в электромембранной

системе 42

2.2. Анализ флуктуационных данных 46

3. Анализ электрических флуктуаций в системе с катионообменной

мембраной с использованием двухточечной методики измерений 49

3.1. Вольтамперные характеристики электромембранной системы 49

3.2. Спектры мощности флуктуаций разности потенциалов

в электромембранной системе 53

3.3. Масштабная инвариантность флуктуаций разности

потенциалов в электромембранной системе 61

4. Конвективный механизм электромассопереноса в системе

с ионообменной мембраной в области запредельной плотности тока 70

4.1. Физические предпосылки развития конвективной

неустойчивости в предельном состоянии 70

4.2. Влияние вязкости электролита на характер

флуктуаций разности потенциалов 78

4.3. Влияние формы мембраны на характер флуктуаций 79

з

5. Пространственно-временные корреляции в электромембранной . •

системе, исследованные методом многоэлектродных измерений ' 82

5.1. Анализ временных и пространственных разностных моментов ' 82

5.2. Скорости распространения гидродинамических возмущений • '

’вблизи'поверхности мембраны . 88

Приложение I. Анализ флуктуационных явлений в процессе .

электрохимического разложения воды с выделением ■

газообразного водорода 92

1.1. Измерение флуктуаций тока в электрохимической системе 92

1.2. Результаты исследований токового шума при

электрохимическом разложении воды 94

1.3. Природа наблюдаемых флуктуаций тока 98

Приложение II. Анализ шумов в электрохимическом

процессе формирования пористого кремния 104

Основные выводы 109

Список литературы 111

Основные выводы

1. Разработана оригинальная методика многоэлектродных измерений и обработки хаотических флуктуаций электрического напряжения в электромембранной системе (ЭМС), что позволило впервые сделать заключения о свойствах гидродинамических потоков в примембранной области электролита в ЭМС. В частности было показано, что длина корреляций локальных возбуждений в области запредельной плотности тока составляет / ~ 1-3 мм, характерное время потери корреляционных связей т~1-5с, скорость передачи возмущения в горизонтальном направлении вдоль поверхности мембраны vy <1.8 мм/с, скорость передачи возмущения в вертикальном направлении вдоль поверхности мембраны Vy<l мм/с.
2. Показано, что флуктуации разности потенциалов в ЭМС с катионообменной мембраной в области запредельной плотности тока генерируются в обедненном носителями заряда 8д-слое Нернста. Генерация флуктуаций обусловлена возникновением конвективной неустойчивости в Зд—слое Нернста.
3. Впервые установлено, что спектральные характеристики и разностные моменты флуктуирующих значений напряжения в ЭМС зависят от плотности тока, вязкости раствора электролита, а также формы и ориентации мембраны.
4. Анализ соответствующих флуктуационных зависимостей позволил заключить, что диффузионные ограничения на перенос ионов через обедненный 8ЛгСлой в области запредельной плотности тока в ЭМС с катионообменной мембраной преодолеваются путем доставки электролита из объема камеры к поверхности мембраны конвективными потоками, индуцированными локальными разогревами бдгслоя.
5. Показано, что изменение спектров мощности флуктуаций напряжения в ЭМС от линейчатых к фликкер-шумовым типа 1 If при увеличении плотности тока соответствует переходу от высокоупорядоченных квазипериодических гидродинамических потоков к турбулентному режиму переноса, в котором

показатель степени в частотной зависимости спектра достигает своего предельного значения п = 3.

1. Впервые методы вейвлет-анализа, примененные для обработки временных рядов флуктуаций разности потенциалов в ЭМС позволили выявить динамику перехода от упорядоченных квазипериодических гидродинамических потоков в примембранной области электролита к хаотическим и показать масштабную инвариантность турбулентных потоков при высокой плотности тока.
2. Разработанная методика анализа флуктуаций позволила исследовать особенности динамики протекания электрохимических процессов разложения воды с выделением газообразного водорода на платиновом катоде и анодного формирования пористого кремния в растворах HF.