

ІНСТИТУТ МАГНЕТИЗМУ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ
ТА МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Роспотнюк Володимир Петрович



УДК: 537.63; 537.84; 544.63

**МАГНІТОГІДРОДИНАМІЧНІ ЕФЕКТИ ПРИ МАГНІТОЕЛЕКТРОЛІЗИ
У НЕОДНОРІДНИХ МАГНІТНИХ ПОЛЯХ ЗА НАЯВНОСТІ КЛАСТЕРІВ
В ЕЛЕКТРОЛІТАХ**

01.04.11 – «Магнетизм»

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Горобець Оксана Юріївна,
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», професор кафедри загальної та експериментальної фізики.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор, академік НАН України, академік АН ВШ України,
Булавін Леонід Анатолійович,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, завідувач кафедри молекулярної фізики

доктор фізико-математичних наук, професор,
Кучко Андрій Миколайович,
Університет економіки та права «Крок», перший проректор

Захист відбудеться «23» листопада 2017 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.248.01 при Інституті магнетизму НАН України та МОН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Вернадського, 36-б, конференц-зал Інституту магнетизму НАН України та МОН України.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Вернадського, 36.

Автореферат розісланий «18» жовтня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.248.01
кандидат фізико-математичних наук



Л.Є. Козлова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Електрохімічне осадження та травлення металів або гальванотехніка сьогодні знаходять широке застосування у різних галузях науки і техніки. Бурхливий розвиток мікро- та наноелектроніки, сенсорних систем тощо надав поштовх до створення нових матеріалів із використанням гальванотехнічних технологій, що забезпечують високу корозійну стійкість та зносостійкість, дозволяють надавати поверхні необхідної форми та візерунку, підвищувати необхідні електричні властивості складових мікросхем. Вагомим кроком до подолання проблеми створення тонких плівок змінної товщини, високоякісних масок, а також анізотропного витравлення необхідних ділянок функціональних матеріалів мікро- та наноелектроніки може стати використання магнітних полів у гальванотехніці [1, 2]. Однак застосування електрохімічного осадження та травлення металів у однорідних та неоднорідних магнітних полях не обмежується наведеними прикладами і має широке прикладне значення.

За останні 30-40 років широко вивчається вплив магнітного поля на перебіг процесів електрохімічного осадження, травлення та корозії металів. Так, дослідження особливостей протікання згаданих електрохімічних реакцій та масопереносу, що їх супроводжує, в однорідному магнітному полі [3] поклали початок новій галузі у електрохімії – магнітоелектрохімії. Зокрема, у праці [3] на основі експериментальних досліджень було показано, що внаслідок виникнення конвективних дифузійних потоків під дією сили Лоренца зростає швидкість масопереносу, а відтак і швидкість процесів травлення та осадження металів. Цей ефект, який отримав назву магнітогідродинамічного (МГД) ефекту, знайшов підтвердження у роботі [4]. Прояв МГД ефекту на значно менших масштабах – мікро-МГД ефект, який супроводжується утворенням мікрівихорів, що поширюються від поверхні електроду в об'єм розчину електроліту, – було виявлено у роботі [5] при дослідженні електроосадження міді у паралельних магнітному та електричному полях, спрямованих перпендикулярно до поверхні електроду.

Останнім часом в галузі магнітної гідродинаміки широко вивчається вплив саме неоднорідного магнітного поля на процеси корозії, хімічного травлення та електроосадження металів на поверхні електроду та рух електроліту, який виникає поблизу поверхні феромагнітного електроду [6, 7]. Теоретичні моделі в цій області традиційно ґрунтуються на спільній системі рівнянь магнітної гідродинаміки та конвективної дифузії іонів в електроліті. В такому підході можливо описати магнітогідродинамічні ефекти, які виникають при пропусканні струму через електроліт в зовнішніх помірних і сильних магнітних полях (порядку 1-10 кЕ) [8].

Також у процесах осадження, корозії та травлення металів в зовнішньому магнітному полі без пропускання електричного струму спостерігається рух електроліту поблизу феромагнітного електроду і поза межами дифузійного шару, що супроводжується коловими магнітогідродинамічними потоками, які виникають внаслідок дії сили Лоренца на рухомі іони електроліту [5*]. Крім того, очікуваний вплив неоднорідного магнітного поля помірної напруженості (порядку 1 кЕ) на процеси дифузії, стаціонарний розподіл концентрації парамагнітних іонів та швидкість електрохімічних перетворень в моделі дифузійної або змішаної кінетики

має бути нехтовно малим. Це пов'язано насамперед з тим, що кількісні оцінки, які враховують магнітну сприйнятливість одного парамагнітного іона при кімнатній температурі, дають величину його енергії в магнітному полі помірної напруженості на 4-5 порядків меншу за енергію його теплового руху.

На сьогоднішній день не існує єдиного підходу, який би дозволяв на кількісному та якісному рівнях пояснити ефекти, що спостерігаються на мікро- та макрорівнях при магнітоелектролізі в однорідних та неоднорідних магнітних полях. Зокрема, донедавна відкритим залишалися питання величини впливу градієнтної магнітної сили на продукти електрохімічних перетворень у порівнянні із рушійною силою дифузії, існування прямого та інверсного ефектів осадження металів на поверхні електроду в залежності від хімічного складу електроліту та сплаву електроду, МГД перемішування розчинів поблизу поверхні електродів тощо. Для вирішення та пояснення цих та інших проблем була побудована кількісна теоретична модель, яка і представлена у даній роботі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відповідності з планами наукової діяльності відділу фізики мезо- та нанокристалічних магнітних структур Інституту магнетизму НАН України та МОН України в рамках наступних бюджетних тем:

- «Розробка фізичних принципів та створення методики отримання магнітних покриттів високоградієнтних феромагнітних насадок магнітного фільтра-сепаратора для біології та медицини» (2012-2014), номер державної реєстрації 0112U001011;
- «Магнітна структура та електрична рушійна сила феромагнітних гальванічних елементів в магнітному полі» (2012-2014), номер державної реєстрації 0112U001913;
- «Розробка методики вимірювання геометричних, магнітних і електричних характеристик нанобульбашок, які формуються в слабких електролітних парамагнітних розчинах» (2013), номер державної реєстрації 0113U001395;
- «Наноструктурна локалізація і властивості магнітовпорядкованої фази в клітинах» (2014-2015), номер державної реєстрації 0114U002558;
- «Фазові стани типу «електроліт-електроліт» поблизу феромагнітних поверхонь в умовах впливу зовнішніх магнітних полів, полів розсіювання електродів та електрохімічних реакцій» (2015-2017), номер державної реєстрації 0115U000895,

а також у рамках гранту Президента України «Функціональні властивості нанокластерів іонів у водних розчинах при біо- та електрохімічних процесах в магнітному полі» (2014), номер державної реєстрації Ф50/008.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є побудова теоретичних моделей ефектів анізотропних травлення та седиментації, магнітогідродинамічного перемішування та фазової сепарації електроліту, що виникають при травленні металевих електродів та осадженні іонів металів на їх поверхні за наявності нано- та мікророзмірних парамагнітних або ефективно парамагнітних компонент електроліту у неоднорідних магнітних полях без пропускання зовнішнього електричного струму крізь розчин.

Для реалізації поставленої мети були вирішені наступні завдання:

- Побудувати теоретичну модель ефектів магнітогідродинамічного перемішування розчинів електролітів, що виникає поблизу поверхні феромагнітного електроду під час протікання електрохімічних реакцій на його поверхні за наявності нано- та мікророзмірних парамагнітних або ефективно парамагнітних компонент електроліту у неоднорідних магнітних полях без пропускання зовнішнього електричного струму крізь розчин.
- З'ясувати фізичну причину анізотропного травлення металевих електродів та утворення неоднорідного осаду на їх поверхні у неоднорідних магнітних полях, а також пояснити теоретично ці ефекти.
- Побудувати теоретичну модель форми міжфазної поверхні при фазовій сепарації електроліту типу рідина-рідина, що виникає у електрохімічних перетвореннях, які протікають у неоднорідному магнітному полі та в полі земного тяжіння.
- Оцінити характерні розміри ефективно парамагнітних нано- та мікророзмірних компонент електроліту, які утворюються при електрохімічних реакціях в неоднорідному магнітному полі, та їх магнітний момент у порівнянні з магнітним моментом окремого парамагнітного іона.

Об'єкт дослідження – магнітогідродинамічне перемішування розчинів, фазова сепарація електроліту типу рідина-рідина, анізотропне осадження металів на поверхні феромагнітних електродів та їх анізотропне травлення у неоднорідних магнітних полях в електроліті.

Предмет дослідження – ефективно парамагнітні компоненти електроліту, що містять в своєму складі продукти електрохімічних перетворень, поверхня феромагнітних електродів та міжфазна поверхня при електрохімічних реакціях у неоднорідному магнітному полі без пропускання зовнішнього електричного струму через електроліт.

Методи дослідження: Для виконання поставлених задач, зокрема, для розрахунку напруженості магнітного поля розсіювання феромагнітних електродів було використано рівняння магнітостатики та метод густини магнітного заряду; для розрахунку форми міжфазної поверхні типу рідина-рідина в електроліті – модель гідростатичної рівноваги; для розрахунку магнітофоретичних властивостей ефективно парамагнітних нано- та мікророзмірних компонент електроліту – рівняння термодинаміки нерівноважних систем та співвідношення Онзагера тощо.

Аналіз експериментальних даних здійснювався із застосуванням теоретичних моделей, що були побудовані в даній дисертаційній роботі. Порівняння експериментальних даних та теоретичних моделей процесів проводилось за допомогою вбудованих стандартних функцій пакету Mathcad 15 та обчислювального середовища Wolfram Mathematica 11, що забезпечувало достовірність результатів дисертаційної роботи.

Наукова новизна отриманих результатів. На основі проведених досліджень у дисертаційній роботі були отримані наступні наукові результати:

- Вперше побудовано теоретичну модель ефектів магнітогідродинамічного перемішування розчинів електролітів, що виникають поблизу поверхні

феромагнітного електроду під час утворення нано- та мікророзмірних ефективно парамагнітних компонент електродоліту, що містять у своєму складі продукти електрохімічних реакцій.

- Вперше показано, що причиною анізотропного травлення металевих електродів та утворення неоднорідного осаду на їх поверхні у неоднорідних магнітних полях є магнітне захоплення нано- та мікророзмірних ефективно парамагнітних компонент електродоліту.
- Вперше побудовано теоретичну модель утворення міжфазної поверхні та визначення її форми при фазовій сепарації електродоліту типу рідина-рідина, що розділяє фазу з нано- та мікророзмірними ефективно парамагнітними компонентами електродоліту в неоднорідному магнітному полі від решти розчину, на основі рівняння балансу осмотичного, магнітного та гравітаційного тисків.
- Вперше зроблено оцінку характерних розмірів та магнітного моменту ефективно парамагнітних частинок дисперсної фази, які утворюються при електрохімічних реакціях в неоднорідному магнітному полі і містять продукти реакцій, а також розраховано магнітофоретичний потенціал таких частинок та проведено порівняння його величини із потенціалом Нернста; показано, що розраховані величини узгоджуються із експериментальними дослідженнями.

Практичне значення отриманих результатів. Встановлено, що перебіг електрохімічних реакцій у неоднорідних магнітних полях та ефекти, які їх супроводжують, залежать від сукупності магнітних властивостей електроду та розчину електродоліту, а саме різниці магнітних сприйнятливостей розчину та продуктів перетворень й просторової неоднорідності полів розсіяння, що дає змогу керувати формою та розмірами осаду металів і фігур травлення, а також швидкістю протікання електрохімічних реакцій на різних ділянках електроду шляхом підбору матеріалу покриття електроду та його форми, хімічного складу розчину, в який він поміщається, і напруженості магнітного поля.

Розроблений у даній роботі підхід до моделювання ефектів електрохімічного осадження та травлення металів у неоднорідних магнітних полях, а також магнітогідродинамічного перемішування електродолітів дозволяє визначати фізичні умови для практичної реалізації такого керування. Такі магнітні системи також знаходять застосування при виготовленні електрохімічних датчиків, у яких підвищена чутливість буде визначатися правильно підібраними фізико-хімічними властивостями розроблених структур [9]. Розрахунок градієнтних магнітних полів та гідродинамічних потоків відіграє важливу роль при конструюванні нових мікрофлюїдних пристроїв, починаючи від парамагнітних рідких трубок, що здатні забезпечувати потоки розчинів із майже нульовим тертям за рахунок використання спеціальних градієнтів магнітного поля, пристроїв градієнтної фільтрації та сепарації [10] для більш типових чіпових пристроїв, що використовують МГД-ефект для перекачування й перемішування розчинів [11].

Крім того, результати експериментів [5*, 6*, 8*] та теоретичного моделювання даної роботи мають перспективу застосування при створенні

функціональних матеріалів методами магнітоелектролізу та для моделювання впливу біогенних магнітних наночастинок на транспортні процеси та біохімічні реакції в клітинах живих організмів [12].

Особистий внесок здобувача. Автором дисертаційної роботи проведений аналіз наукової літератури та результатів експериментальних досліджень із травлення феромагнітних електродів та осадження металів на їх поверхні у неоднорідному магнітному полі та проведена їх графічна інтерпретація. Автор безпосередньо брав участь у побудові теоретичних моделей роботи та проводив математичні розрахунки застосування моделей до конкретної геометрії досліджуваного зразка, а також типу досліджуваних ефектів; в інтерпретації отриманих результатів, встановленні взаємозв'язку між типом реакції, хімічним складом розчину й електроду та їх магнітними характеристиками; у написанні статей та підготовці публікацій до друку, комунікації із редакціями журналів та рецензентами, а також презентації отриманих результатів роботи на наукових всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Формулювання основних положень і висновків дисертаційної роботи, інтерпретацію даних та узагальнення результатів здобувачем проведено під керівництвом наукового керівника д. ф.-м. н. проф. Горобець О.Ю.

Апробація результатів дисертації. Результати були представлені на міжнародних конференціях та семінарах: VI Всеукраїнська науково-практична конференція «Біотехнологія XXI ст.» (5 квітня, 2012, Київ, Україна); VII Всеукраїнська науково-практична конференція «Біотехнологія XXI ст.» (24 квітня, 2013, Київ, Україна); International Conference «Functional Materials» ICFM 2013 (29 September – 5 October, 2013, Haspra (Crimea), Ukraine); 6-th International Conference PLMMP-2014 (23-27 May, 2014, Kyiv, Ukraine); International Scientific Conference Corrosion (18-21 November, 2014, Gliwice, Poland); IX Всеукраїнська науково-практична конференція «Біотехнологія XXI ст.» (24 квітня, 2015, Київ, Україна); X Всеукраїнська науково-практична конференція «Біотехнологія XXI ст.» (22 квітня, 2016, Київ, Україна); 7-th International Conference PLMMP-2016 (27-31 May, 2016, Kyiv, Ukraine); 8th Joint European Magnetic Symposia (21-26 August, 2016, Glasgow, UK); XI Всеукраїнська науково-практична конференція «Біотехнологія XXI ст.» (21 квітня, 2017, Київ, Україна).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи опубліковані в 8 статтях у профільних журналах та тезах 12 доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складає 143 сторінки. Робота містить 28 рисунків та 2 таблиці. Список використаних джерел складається із 227 найменувань, розміщених на 25 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Вступі** до дисертації відмічена актуальність вибраного напрямку досліджень, сформульована мета і задачі роботи, обґрунтовано вибір об'єкта дослідження, викладена наукова новизна, а також практичне значення одержаних результатів. Представлені відомості про апробацію результатів, публікації, особистий внесок здобувача та відображений зв'язок тематики дисертаційної

роботи з науковими програмами Інституту магнетизму НАН та МОН України, а також Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Розділ 1 «Ефекти магнітоелектролізу в однорідних та неоднорідних постійних магнітних полях» містить огляд літератури з обраної проблематики, що описує розвиток галузі магнітоелектролізу та її сучасний стан.

Розглядаються ефекти, які виникають під час електрохімічних перетворень у перехресних магнітному та електричному полях, а також лише в магнітному полі. До таких ефектів відносяться анізотропне травлення феромагнітних електродів і седиментація металів на їх поверхні, що є наслідком неоднорідної швидкості реакцій на поверхні електроду і просторово неоднорідного масопереносу продуктів реакцій між катодними та анодними ділянками електроду; пряме та інверсне осадження дендритів, яке полягає в зміні областей локалізації осаду із зони із максимальною напруженістю магнітного поля у зону із мінімальною напруженістю при зміні складу розчину та матеріалу електроду; скачок потенціалу спокою при вмиканні/вимиканні магнітного поля; фазова сепарація електроліту поблизу поверхні кородуючого електроду, яка полягає у розшаруванні розчину на області із різною концентрацією парамагнітних продуктів електрохімічних реакцій; магнітогідродинамічне перемішування розчину на мікро- та макромасштабах при чому із чітко вираженими границями областей із протилежними напрямками обертання рідини тощо. Проаналізовано погляди різних дослідників на пояснення перерахованих ефектів, а також можливі їх фізичні причини.

Підсумовуючи літературний огляд за темою дисертації, зроблено висновок, що магнітне поле впливає на перебіг електрохімічних процесів; основну роль при цьому відіграють градієнтна магнітна сила та сила Лоренца. Однак очікуваний вплив неоднорідного магнітного поля помірної напруженості (1-10 кЕ) на процеси дифузії, стаціонарний розподіл концентрації парамагнітних іонів та швидкість електрохімічних перетворень в моделі дифузійної або змішаної кінетики мав би бути нехтовно малим, оскільки магнітна енергія окремого парамагнітного іона в магнітному полі такої величини є на 4-5 порядків меншою за енергію його теплового руху. А тому не існує теоретичних моделей, які б на кількісному рівні пояснювали просторову анізотропію седиментації на поверхні електроду та анізотропне травлення електродів у неоднорідних магнітних полях, існування прямих та інверсних ефектів осадження, виникнення макромасштабного МГД перемішування розчинів, фазову сепарацію електролітів, тощо.

У **Розділі 2 «Теоретичне моделювання магнітогідродинамічних ефектів при магнітоелектролізі у неоднорідному магнітному полі»** вводиться поняття магніонів – нано- та мікророзмірних компонент електроліту, що містять у своєму складі пара- та/або діамагнітні продукти реакцій та реагенти, які формуються протягом електрохімічних реакцій, і володіють магнітним моментом на 5-6 порядків більшим, ніж магнітний момент окремого парамагнітного іону. Наявність магніонів в електроліті під час протікання електрохімічних перетворень в неоднорідному магнітному полі дозволяє пояснити вплив градієнтної магнітної сили на електрохімічну систему, який є порівнюваним із впливом так званої

«ентропійної сили» – рушійної сили дифузії. Крім того, показано, що напрямок градієнтної магнітної сили визначається знаком ефективної магнітної сприйнятливості магніонів χ , яка дорівнює різниці магнітної сприйнятливості магніонів та магнітної сприйнятливості решти електроліту. Неоднорідний розподіл магнітного поля на поверхні як феромагнітного, так і неферомагнітного електроду в електроліті та накопичення продуктів реакції у вигляді ефективно пара- або діамагнітних магніонів призводить до виникнення магнітоіндукованої електрорушійної сили між однорідними за хімічним складом областями поверхні електроду, які характеризуються різними значеннями напруженості магнітного поля і відповідно різними значеннями концентрації магніонів.

Побудовано підхід до моделювання магнітогідродинамічних ефектів, які виникають при магнітоелектролізі у неоднорідних магнітних полях поблизу електроду за наявності магніонів в електроліті без пропускання зовнішнього електричного струму через розчин. Даний підхід ґрунтується на взаємній системі рівнянь магнітної гідродинаміки слабопровідної немагнітної рідини

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{\eta}{\rho} \Delta \vec{v} + \frac{1}{\rho} \left(\vec{f}^{(grad)} + \vec{f}^{(Lor)} \right) + \vec{g}, \quad (1)$$

і конвективної дифузії з урахуванням наявності магніонів у розчині

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) C = \text{div} \left(D \nabla C - b C \vec{F}^{(grad)} \right), \quad (2)$$

де \vec{v} – швидкість руху рідини, P , ρ та η – відповідно тиск, густина та динамічна в'язкість електроліту, \vec{g} – прискорення вільного падіння, C – концентрація магніонів, D – коефіцієнт дифузії, b – рухливість рідини, $\vec{F}^{(grad)} = \chi V \nabla \vec{H}^2 / 2$ – градієнтна магнітна сила, що діє на один магніон (тут V – об'єм магніона), \vec{H}^2 – квадрат напруженості магнітного поля в електроліті, яка є векторною сумою напруженостей зовнішнього однорідного магнітного поля та магнітного поля розсіювання, створеного намагніченим феромагнітним електродом), $\vec{f}^{(grad)}$ – об'ємна густина градієнтної магнітної сили, $\vec{f}^{(Lor)} = \frac{\sigma}{c} \left(\frac{1}{c} \left[[\vec{v} \vec{H}] \vec{H} \right] - [\nabla \varphi \vec{H}] \right)$ – об'ємна густина сили Лоренца, тут c – швидкість світла у вакуумі, σ – питома електропровідність рідини, а φ – електричний потенціал електричного поля, що задовольняє рівнянню Пуассона:

$$\Delta \varphi = \frac{1}{c} \vec{H} \text{ rot } \vec{v}. \quad (3)$$

Рівняння (1)-(3) доповнено граничними умовами на поверхні електроду, які враховують ЕРС концентраційного кола та постачання магніонів в об'єм електроліту за рахунок електрохімічних реакцій на поверхні електроду

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} C = C_0, \\ D \frac{\partial C}{\partial n} \Big|_{sur} - b C F_n^{(grad)} \Big|_{sur} = Q, \end{cases} \quad (4)$$

граничними умовами прилипання частинок на поверхні електроду та загасання швидкості електроліту на нескінченності

$$\begin{cases} \vec{v}|_{sur} = 0, \\ \lim_{r \rightarrow \infty} \vec{v} = 0, \end{cases} \quad (5)$$

та граничними умовами для електростатичного потенціалу рівняння між різними точками (позначимо їх 1 та 2) поблизу поверхні сталевого електроду:

$$\begin{cases} \varphi_{sur}^{(2)} - \varphi_{sur}^{(1)} = \frac{k_B T}{Ze} \ln \frac{C_2}{C_1}, \\ \lim_{r \rightarrow \infty} \oint_S \vec{j} d\vec{S} = 0, \end{cases} \quad (6)$$

де в першій з граничних умов (4) C_0 – концентрація магніонів на відстанях, значно більших за характерні розміри електроду, а друга гранична умова враховує баланс потоків магніонів на поверхні електроду, при чому $\left. \frac{\partial C}{\partial n} \right|_{sur}$ – похідна по зовнішній

нормалі до поверхні, значення якої береться на поверхні реакції, $F_n^{(grad)}|_{sur}$ –

нормальна компонента сили $\vec{F}^{(grad)}$ на поверхні електроду, Q – поверхнева потужність джерела магніонів, яка залежить як від концентрації самих магніонів на поверхні електроду, так і від концентрацій інших компонент електроліту. Зазначається, що концентрація магніонів на відміну від концентрації іонів є функцією магнітного поля, а тому потужність Q та відповідно граничні умови для рівняння конвективної дифузії магніонів у загальному вигляді є суттєво неоднорідними на поверхні навіть хімічно однорідного електроду, якщо магнітне поле на його поверхні є неоднорідним. Граничні умови (6) враховують координатну залежність електричного потенціалу на поверхні електроду та збереження повного заряду системи; в них k_B – стала Больцмана, T – абсолютна температура, Ze – заряд магніона, \vec{j} – густина сили струму в електроліті.

Система рівнянь (1)-(3) разом із граничними умовами (4)-(6), які ще мають бути доповнені рівнянням неперервності з урахуванням відсутності об'ємних джерел та стоків

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0,$$

є суттєво нелінійними. Більше того, як видно із експериментальних даних [5*, 6*, 8*], за рахунок анізотропних швидкостей електрохімічних реакцій на поверхні електроду його форма змінюється (стравлюється або на ній формується просторово неоднорідний шар осаду), а тому напруженість магнітного поля розсіяння електроду також є складною функцією часу.

Тому для ілюстрації розроблений підхід в наближенні адіабатичного постачання магніонів одного типу застосовано для моделювання руху електроліту поблизу феромагнітного електроду у формі кулі, який виникає при внесенні електроду у зовнішнє однорідне магнітне поле за відсутності будь-якого

зовнішнього електричного струму, який пропускається через розчин. При цьому у разі намагніченого феромагнітного електроду неоднорідність магнітного поля на його поверхні створюється власними магнітостатичними полями розсіювання. З урахуванням умов експериментів [5*] та припущення про квазістаціонарність перебігу процесів електролізу у неоднорідному магнітному полі систему рівнянь (1)-(6) було лінеаризовано у сферичній системі координат (r, θ, α) до вигляду

$$\begin{cases} \operatorname{div} \left(\nabla C - \frac{\chi V}{2k_B T} C \nabla \vec{H}^2 \right) = 0, \\ \lim_{r \rightarrow \infty} C = C_0, \quad \left. \frac{\partial \ln C}{\partial r} \right|_{r=R_0} = \frac{\chi V}{2k_B T} \left. \frac{\partial \vec{H}^2}{\partial r} \right|_{r=R_0}, \\ \Delta v_\alpha - \frac{v_\alpha}{r^2 \sin^2 \theta} + \frac{\sigma}{c\eta} \left(\frac{H_r}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} - H_\theta \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = 0, \\ v_\alpha(R_0, \theta) = 0, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} v_\alpha(R_0, \theta) = 0, \\ \Delta \varphi = 0, \\ \varphi(R_0, \theta) - \varphi(R_0, 0) = \frac{\chi}{2Ze} \left[\vec{H}^2(R_0, \theta) - \vec{H}^2(R_0, 0) \right], \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \oint_S \vec{j} d\vec{S} = 0, \end{cases}$$

де R_0 – радіус феромагнітного електроду у кулястої форми.

Для прикладу на основі запропонованої моделі знайдено функціональні вирази електричного потенціалу, густини струму, тиску в електроліті, швидкості обертання електроліту у приповерхневому шарі намагніченої феромагнітної кулі тощо; розраховано форму поверхні розділу областей із протилежними напрямками обертання електроліту (Рис. 1 а) та здійснено порівняння отриманих результатів із експериментальними даними (Рис. 1 б).

Таким чином, у розділі 2 показано, що частина парамагнітних компонент електроліту перебувають у складі парамагнітних та/або ефективно парамагнітних магніонів, які змінюють свої розміри протягом протікання електрохімічних реакцій на поверхні електроду і мають магнітний момент, еквівалентний магнітному моменту порядку від 10^4 окремих парамагнітних до 10^6 окремих діамагнітних іонів. Рівняння конвективної дифузії та магнітної гідродинаміки будуть включати внесок градієнтної магнітної сили лише за наявності магніонів в електроліті. Побудована модель дозволяє, зокрема, виявити і пояснити фізичні причини анізотропної швидкості електрохімічних перетворень на поверхні електроду і, як наслідок, просторово неоднорідні ефекти осадження та травлення, існування інверсного ефекту осадження, макроскопічне перемішування електроліту тощо. Крім того, побудована в даному розділі модель є справедливою на всіх етапах електрохімічних перетворень, а не тільки на початковому етапі, доки форма фігури травлення або форма осаду мало відрізняється від сферичної, як у випадку кулястого електроду. Для врахування зміни форми фігури травлення в загальні рівняння (1)-(6) необхідно підставляти конкретний розподіл магнітостатичних

полів розсіювання в електроліті, зокрема, при значному видовженні феромагнітної фігури травлення вздовж напрямку зовнішнього магнітного поля.

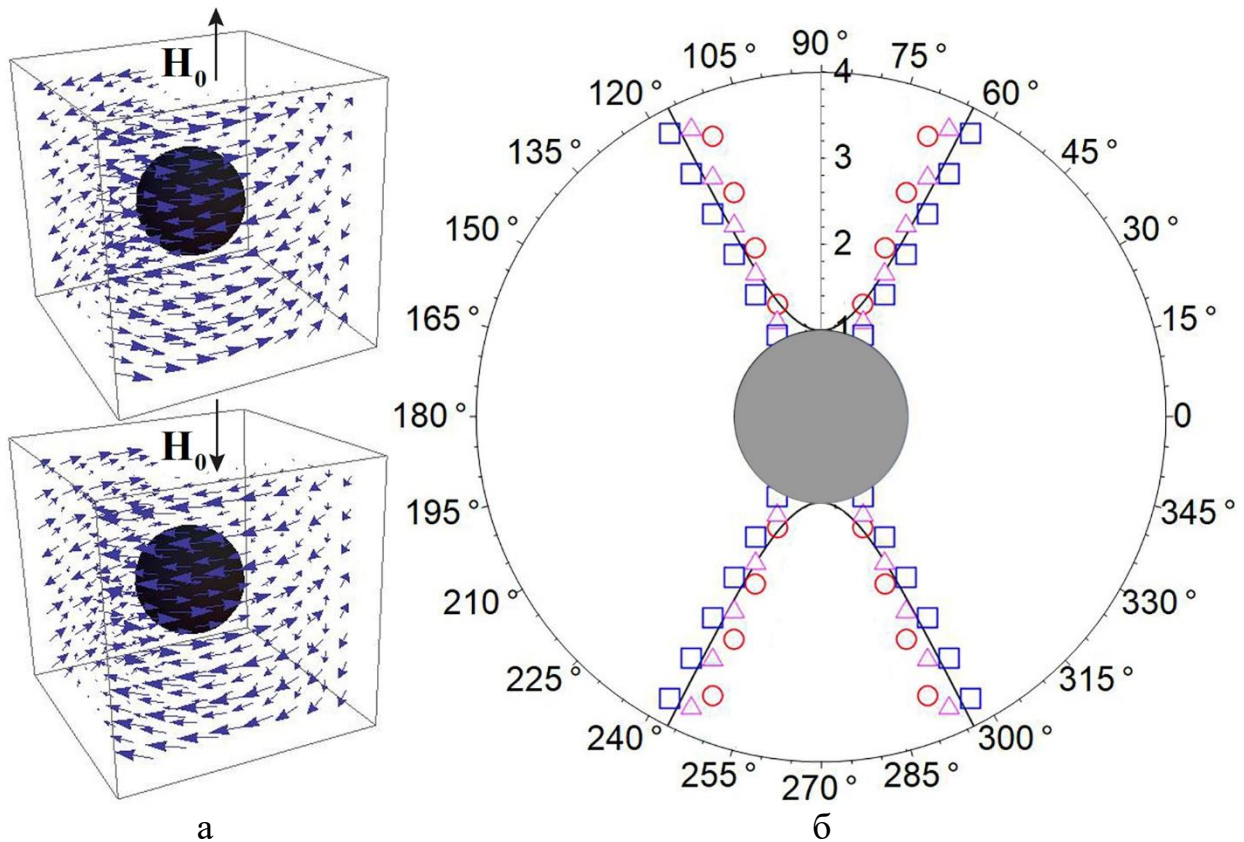


Рис. 1. а – Векторне поле швидкості обертання електроліту; інверсія напрямку зовнішнього магнітного поля \vec{H}_0 змінює на протилежні напрямки перемішування рідини. б – Порівняння теоретичної поверхні (суцільна крива), що розділяє області електроліту із протилежними напрямками обертання, із експериментальними даними – 1% розчин HNO_3 (\square), 10% розчин FeCl_3 (\circ) та 5% розчин CuSO_4 (\triangle).

У Розділі 3 «Гідростатична рівновага фазової сепарації електроліту типу рідина-рідина» представлено теоретичну модель, яка описує форму міжфазної поверхні, що розділяє області із різними концентраціями продуктів електрохімічних перетворень, у схрещених магнітному і гравітаційному полях. Модель враховує, що при осадженні металів на поверхні феромагнітного електроду та його травленні у неоднорідному постійному магнітному полі має місце квазістаціонарний гетерогенний стан електроліту, який існує протягом порядку 10^3 с і характеризується виникненням областей в електроліті із різними магнітними сприйнятливостями. Крім того, між цими областями спостерігається чітка границя розділу, форма якої повільно змінюється з часом під дією гравітації унаслідок зростання концентрації магніонів у відповідних областях електроліту. Теоретична модель ґрунтується на рівнянні гідростатичної рівноваги, яке враховує магнітний ΔP_m , осмотичний ΔP_o , гравітаційний ΔP_g тиски, тиск Лапласа ΔP_L та

тиск відцентрової сили ΔP_ω , пов'язаної з обертанням електроліту поблизу поверхні намагніченого електроду

$$\Delta P_m + \Delta P_L + \Delta P_g + \Delta P_\omega = \Delta P_o.$$

Показано, що за умов експериментів [6*, 8*, 14], тиском Лапласа та тиском відцентрової сили можна знехтувати, а також встановлено, що вплив цих тисків буде суттєвим за умов, коли характерні розміри намагніченого феромагнітного електроду порядку 10-100 нм або коли поверхня розділу фаз утворюється внаслідок наявності інших слабوماгнітних компонент електрохімічних реакцій, або ж у більш сильних магнітних полях (більших за 10 кЕ).

Модель балансу тисків застосовано для розрахунку форми міжфазної поверхні, яка виникає при травленні сталеві кулі та осадженні іонів міді на її поверхні у зовнішньому однорідному магнітному полі, а також для випадку осадженні міді на поверхні сталеві пластини, що знаходиться у магнітному полі, створеному дводоменною магнітною системою, яка представляє собою сукупність двох магнітів із антипаралельними напрямками намагніченості рівної величини. Зокрема, у разі взаємно паралельних та взаємно ортогональних зовнішнього магнітного поля \vec{H}_0 та прискорення вільного падіння \vec{g} форма міжфазної поверхні визначається на основі виразів

$$\vec{H}_0 \parallel \vec{g}: \quad \cos \theta = \pm \frac{|B(x)|}{2} + \sqrt{\left(\frac{B(x)}{2}\right)^2 - A_{\parallel}(x)},$$

$$\vec{H}_0 \perp \vec{g}: \quad \sin \theta = \pm \frac{|B(x)|}{2} + \sqrt{\left(\frac{B(x)}{2}\right)^2 + A_{\perp}(x)},$$

де $A_{\parallel}(x) = \left(\left(\xi - \frac{4\pi}{3x^3} \right)^2 - C_o \right) / w(x)$, $A_{\perp}(x) = \left(\left(\xi + \frac{8\pi}{3x^3} \right)^2 - C_o \right) / w(x)$, $B(x) = \frac{C_g x}{w(x)}$,

тут $w(x) = \frac{8\pi}{x^3} \left(\xi + \frac{2\pi}{3x^3} \right)$, а також введено константи $x = r/R_0$, $\xi = H_0/M_0$,

$$C_g = \pm \frac{2\Delta\rho g R_0}{\chi M_0^2}, \quad C_o = \frac{2nk_B T}{\chi M_0^2} \quad (\text{тут } M_0 - \text{намагніченість насичення кулі, } n -$$

концентрація магніонів). Зауважимо, що параметри C_g та C_o є функціями відношень різниці густин областей із різними концентраціями магніонів $\Delta\rho$ та концентрації магніонів відповідно до їх ефективної магнітної сприйнятливості, а тому форма міжфазної поверхні залежить від концентрації магніонів та їх магнітного моменту і описує різні стадії міжфазної сепарації електроліту. У формулах знак «+» відповідає частині простору із додатними значеннями координати z (вісь Oz спрямовано антипаралельно вектору прискорення вільного падіння), а знак «-» – від'ємним значенням z .

На Рис. 2 наведено порівняння форми міжфазної поверхні для випадку осадження міді на поверхні електроду кулястої форми відповідно у

перпендикулярних (a, b) та паралельних (c, d) магнітному та гравітаційному полях на початковій (a, c) та квазістаціонарній (b, d) стадіях.

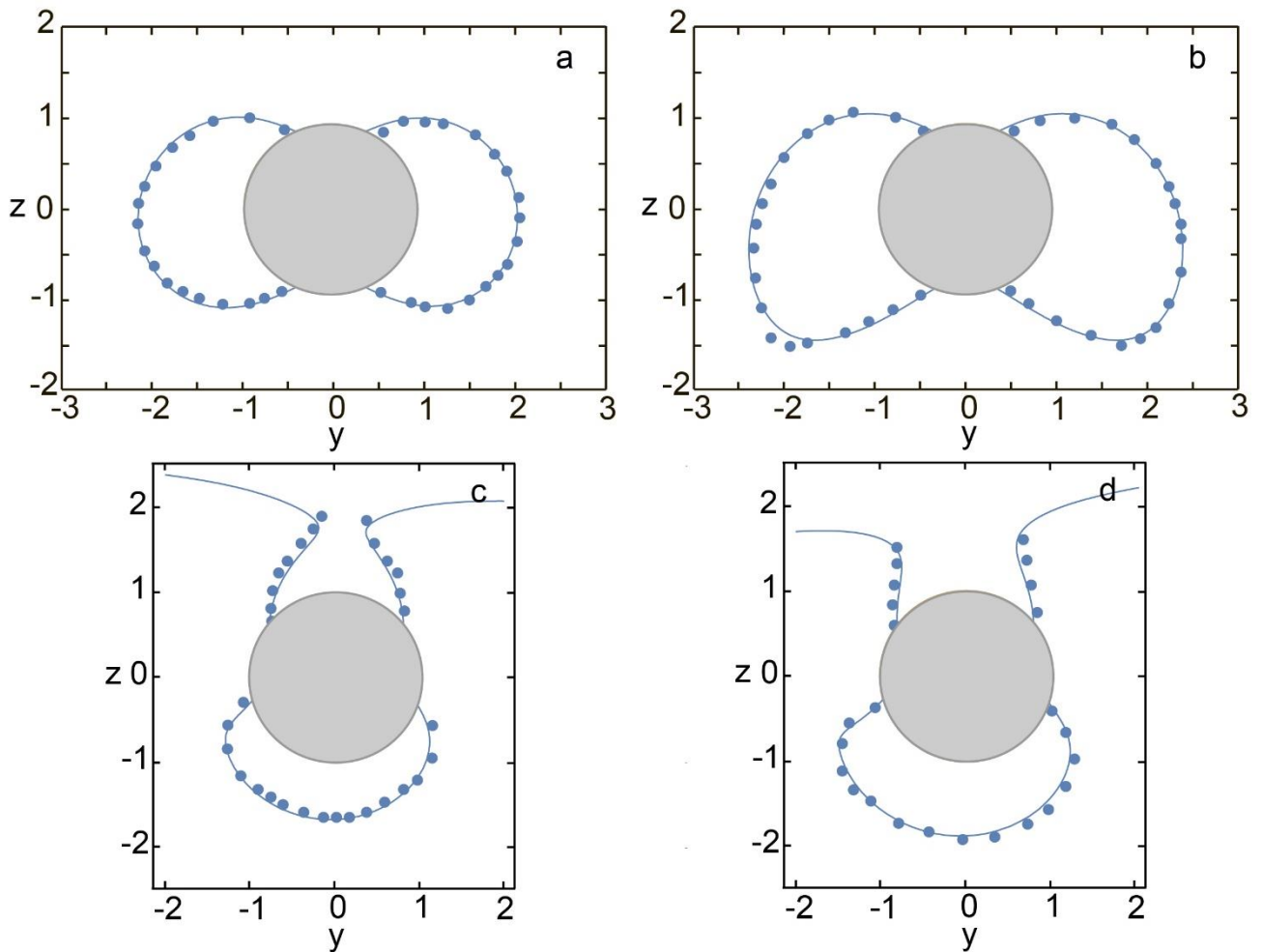


Рис. 2. Порівняння теоретичної форми міжфазної границі (крива) із експериментальними даними (точки) для процесу осадження іонів міді на поверхні сталевій кулі у взаємно перпендикулярних (a, b) та паралельних (c, d) магнітному та гравітаційному полях.

На основі порівняння теоретичних кривих із експериментальними даними (Рис. 2) оцінено характерні розміри магніонів (від 10 до 200 нм) та еквівалент кількості парамагнітних та діамагнітних іонів у їхньому складі (від 10^5 до 10^6) для різних способів формування магніонів та різної їхньої ефективної магнітної сприйнятливості. Також встановлено, що додавання хімічно інертних іонів (зокрема, додавання іонів мангану із солі $MnSO_4$ до водного розчину $CuSO_4$) змінює ефективну магнітну сприйнятливість магніона, а тому ці іони входять до складу магніонів.

Термодинамічна модель, наведена у даному розділі, як і всі інші термодинамічні моделі, не потребує концепції про мікроскопічну будову матерії, оскільки термодинамічний підхід базується на введенні термодинамічних параметрів (наприклад, ефективної магнітної сприйнятливості області із високою у порівнянні із рештою електроліту концентрацією магніонів) замість використання

мікроскопічних властивостей і конкретного хімічного складу магніонів, які можуть бути різними для різних електрохімічних процесів. Саме тому теоретична модель може бути застосована для моделювання форми межі розділу між двома рідкими макроскопічними фазами в електроліті для процесів і осадження, і травлення, не торкаючись питання про конкретний хімічний склад магніонів.

Підсумовуючи результати розділу 3, побудовано модель гідростатичної рівноваги фаз типу рідина-рідина та розраховано форму міжфазної поверхні, яка розділяє області із різною концентрацією магніонів. Порівняння цієї поверхні із експериментальними даними дозволяє оцінити характерні розміри магніонів, еквівалент кількості парамагнітних іонів у їхньому складі, а також зробити припущення про спосіб формування магніонів та відслідкувати динаміку збільшення їх розмірів.

У **Розділі 4 «Магнітофоретичний потенціал при русі магніонів»** розраховано електричний потенціал поблизу поверхні електроду, який створюється внаслідок дії сил неоднорідного магнітостатичного поля на магніони і складається із потенціалу Нернста, що виникає внаслідок неоднорідного розподілу концентрації магніонів, і магнітофоретичного потенціалу (магнітофоретичного аналогу седиментаційного потенціалу), пов'язаного із рухом магніонів під дією градієнтної магнітної сили. Для розрахунку магнітофоретичного потенціалу використано підхід, що базується на основних рівняннях термодинаміки нерівноважних систем та співвідношеннях Онзагера для масового потоку частинок під дію сил з боку магнітного поля та пов'язаного із рухом заряджених магніонів у електроліті. При цьому розглядаються лише електрокінетичні ефекти у процесах травлення та осадження металів у неоднорідних магнітних полях без пропускання зовнішнього електричного струму крізь електроліт. Різниця магнітофоретичних потенціалів у різних точках \vec{r}_1 , \vec{r}_2 поблизу поверхні електроду описується виразом

$$\Delta\varphi_{mPh}(\vec{r}) = \varphi_{mPh}(\vec{r}_1) - \varphi_{mPh}(\vec{r}_2) = \frac{\phi\mu\chi}{2K_\infty} [\vec{H}^2(\vec{r}_1) - \vec{H}^2(\vec{r}_2)],$$

де ϕ – об'ємна доля магніонів в електроліті, μ – електрофоретична рухливість магніона, K_∞ – електропровідність чистого розчину без наявності магніонів і відрізняється в $\gamma = \frac{\phi\mu Ze}{K_\infty V_m}$ разів від потенціалу Нернста; тут Ze та V_m – заряд та об'єм магніона.

Виявлено умови, за яких внесок магнітофоретичного потенціалу магніонів є одного порядку або і більшим за електричний потенціал Нернста при магнітоелектролізі у неоднорідних магнітних полях. Зокрема, це має місце, коли електрохімічні процеси протікають у слабких розчинах солей та кислот за рахунок дуже малої провідності середовища або за наявності в електроліті магніонів відносно малого об'єму (поперечні розміри порядку декількох нанометрів), які володіють великим зарядом у порівнянні із зарядом окремих іонів.

Основним висновком розділу 4 є існування магнітофоретичного потенціалу в електроліті, пов'язаного із рухом магніонів під дією градієнтної магнітної сили, та можливість керування параметрами системи, такими як хімічний склад розчинів,

їхня динамічна в'язкість, електропровідність та діелектрична проникність, тощо, за яких величина цього потенціалу буде робити вагомий внесок (у порівнянні із ЕРС концентраційного кола).

ВИСНОВКИ

У результаті проведення наукових досліджень за темою дисертаційної роботи вирішена проблема моделювання ефектів впливу неоднорідних магнітних полів на електрохімічні перетворення без пропускання зовнішнього електричного струму крізь електроліт та моделювання низки ефектів, які при цьому спостерігаються. Основні наукові й практичні результати можна сформулювати у вигляді таких висновків:

1. Встановлено, що в процесі електрохімічних реакцій у неоднорідному магнітному полі в електроліті формуються нано- та мікророзмірні ефективно пара- або діамагнітні компоненти – магніони, – що володіють магнітним моментом на 5-6 порядків більшим, ніж магнітний момент окремого парамагнітного іона.

2. Показано, що фізичною причиною анізотропного травлення металевих електродів та неоднорідної седиментації на їх поверхні у неоднорідному магнітному полі є магнітне захоплення магніонів, а існування прямого та інверсного ефектів травлення та осадження пов'язане зі зміною знаку ефективної магнітної сприйнятливості магніонів в залежності від умов експериментів.

3. Спільну систему рівнянь магнітної гідродинаміки та конвективної дифузії доповнено членом, що враховує вплив градієнтної магнітної сили на магніони, а також граничними умовами на поверхні електроду, які включають баланс дифузійного поверхневого потоку магніонів, їх потоку під впливом градієнтної магнітної сили та поверхневої потужності їх джерела, а рівняння Пуассона – граничними умовами, які враховують електрорушійну силу концентраційного кола між хімічно однорідними областями поверхні електроду. У наближенні адіабатичного постачання магніонів і квазістаціонарного протікання електрохімічних процесів для феромагнітного електроду кулястої форми розраховано швидкість переміщення розчину, розподіл концентрації магніонів, а також знайдено форму поверхні, що розділяє області електроліту із протилежними напрямками обертання.

4. Побудовано теоретичну модель балансу осмотичного, магнітного та гравітаційного тисків, яка описує форму міжфазної поверхні в електроліті між областями з різними концентраціями магніонів при фазовій сепарації типу «рідина-рідина». Шляхом порівняння теоретичних результатів та експериментальних даних показано, що форма цієї поверхні залежить від концентрації магніонів, їхнього магнітного моменту та вмісту хімічно інертних іонів у складі магніона.

5. На основі підходу термодинаміки нерівноважних систем та співвідношеннях Онзагера розраховано магнітофоретичний потенціал магніонів. Внесок магнітофоретичного потенціалу до загального електричного потенціалу системи є значним у слабких розчинах солей та кислот та за наявності магніонів малих об'ємів (із характерними розмірами порядку декількох нанометрів).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті

1*. Горобець О.Ю. Електрорушійна сила при щавленні однорідно магнетованої крицевої кулі в електроліті / О.Ю. Горобець, Ю.І. Горобець, **В.П. Роспотнюк** // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2012. – № 34 (7). – С. 895-906.

2*. Горобець О.Ю. Електрорушійна сила при травленні однорідно намагніченого сталевого циліндра в електроліті / О.Ю. Горобець, Ю.І. Горобець, **В.П. Роспотнюк** // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2013. – №1 (87). – С. 135-141.

3*. Горобець О.Ю. Рух електроліту при травленні та осадженні металів у неоднорідному постійному магнітному полі / О.Ю. Горобець, Ю.І. Горобець, **В.П. Роспотнюк** // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2013. – №4 (90). – С. 106-113.

4*. Gorobets O.Yu. Movement of electrolyte at metal etching and deposition under a non-uniform steady magnetic field / O.Yu. Gorobets, Yu.I. Gorobets, **V.P. Rospotniuk** // *Magnetohydrodynamics*. – 2014. – Vol. 50, No. 3. – P. 317–332.

5*. Gorobets O.Yu. Electric cell voltage at etching and deposition of metals under an inhomogeneous constant magnetic field / O.Yu. Gorobets, Yu.I. Gorobets, **V.P. Rospotniuk**, Yu.A. Legenkiy // *Condensed Matter Physics*. – 2014. – Vol. 17, No. 4. – P. 43401(1-18).

6*. Gorobets O.Yu. Liquid-liquid phase separation occurring under the influence inhomogeneous magnetic field in the process of the metal and etching of the magnetized ferromagnetic ball / O.Yu. Gorobets, Yu.I. Gorobets, **V.P. Rospotniuk**, A.A. Kyba, Yu.A. Legenkiy // *Journal Solid State Electrochemistry*. – 2015. – Vol. 19, No.10. – P. 3001-3012.

7*. Gorobets O.Yu. Magnetophoretic potential at the movement of cluster products of electrochemical reactions in an inhomogeneous magnetic field / O.Yu. Gorobets, Yu.I. Gorobets, **V.P. Rospotniuk** // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – Vol. 118. – P. 073902(1-6).

8*. Gorobets O.Yu. Liquid-liquid phase separation of an electrolyte at metals deposition on the surface of a steel plate under the influence of two-domain magnetic system / O.Yu. Gorobets, Yu.I. Gorobets, **V.P. Rospotniuk**, V.I. Grebinaha, A.A. Kyba // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 235. – P. 163-171.

Матеріали та тези конференцій

1°. Горобець О.Ю. Електрорушійна сила при травленні однорідно намагніченої сталевий кулі в електроліті / О.Ю. Горобець, Ю.І. Горобець, **В.П. Роспотнюк** // VI Всеукраїнська науково-практична конференція «Біотехнологія ХХІ ст.» НТУУ «КПІ», 5 квітня, 2012. – Київ (Україна), 2012. – С. 140-141.

2°. Горобець О.Ю. Рух електроліту при травленні та осадженні металів в неоднорідному постійному магнітному полі / О.Ю. Горобець, Ю.І. Горобець, **В.П. Роспотнюк** // VII Всеукраїнська науково-практична конференція «Біотехнологія ХХІ ст.» НТУУ «КПІ», 24 квітня, 2013. – Київ (Україна), 2013. – С. 112-114.

3°. Gorobets O.Yu. MHD mixing of the electrolyte at the process of corrosion of a ferromagnetic ball International / O.Yu. Gorobets, Yu.I. Gorobets, **V.P. Rospotniuk** // Conference "Functional Materials" ICFM 2013, 29 September - 5 October, 2013. – Haspra (Crimea, Ukraine), 2013. – P. 458.

4°. Gorobets O.Yu. Heterogeneous State of an Electrolyte at Etching and Deposition of Metals under the Nonuniform Magnetic Field and the Gravitational Pressure / O.Yu. Gorobets, Yu.I. Gorobets, **V.P. Rospotniuk**, Yu.A. Legenkiy // 6-th International Conference PLMMP-2014, 23-27 May, 2014. – Kyiv (Ukraine), 2014.

5°. Gorobets O.Yu. Corrosion of metals under an inhomogeneous magnetic field / O.Yu. Gorobets, Yu.I. Gorobets, **V.P. Rospotniuk**, Yu.A. Legenkiy // International Scientific Conference Corrosion, 18-21 November, 2014. – Gliwice (Polland), 2014.

6°. Горобець О.Ю. Магнітофоретичний потенціал при русі кластерних продуктів електрохімічних реакцій у неоднорідному магнітному полі / О.Ю. Горобець, Ю.І. Горобець, **В.П. Роспотнюк** // IX Всеукраїнська науково-практична конференція, присвячена 170-й річниці з дня народження І.І. Мечникова «Біотехнологія ХХІ століття» НТУУ «КПІ», 24 квітня, 2015. – Київ (Україна), 2015. – С. 110.

7°. Горобець О.Ю. Детекція нанорозмірних кластерних продуктів електрохімічних реакцій у неоднорідному магнітному полі / О.Ю. Горобець, А.А. Киба, **В.П. Роспотнюк** // IX Всеукраїнська науково-практична конференція, присвячена 170-й річниці з дня народження І.І. Мечникова «Біотехнологія ХХІ століття» НТУУ «КПІ», 24 квітня, 2015. – Київ (Україна), 2015. – С. 115.

8°. Горобець Ю.І. Фазова сепарація типу «рідина-рідина» при осадженні міді на сталеву пластину в неоднорідному магнітному полі / Ю.І. Горобець, О.Ю. Горобець, **В.П. Роспотнюк**, В.І. Гребинаха, М.В. Абрамчук // IX Всеукраїнська науково-практична конференція, присвячена 170-й річниці з дня народження І.І. Мечникова «Біотехнологія ХХІ століття» НТУУ «КПІ», 22 квітня, 2016. – Київ (Україна), 2016. – С. 111.

9°. Горобець О.Ю. Фазова сепарація електроліту при осадженні металів на поверхні феромагнітної кулі у зовнішньому магнітному полі / О.Ю. Горобець, **В.П. Роспотнюк**, А.А. Киба, В.І. Гребинаха // X Всеукраїнська науково-практична конференція «Біотехнологія ХХІ ст.» НТУУ «КПІ», 22 квітня, 2016. – Київ (Україна), 2016. – С. 114-115.

10°. Gorobets O.Yu. Liquid-liquid phase separation of the electrolyte during the deposition of metals on the surface of ferromagnetic metal plate under the two-domain magnetic system / O.Yu. Gorobets, Yu.I. Gorobets, **V.P. Rospotniuk**, V.I. Grebinaha, A.A. Kyba // International Conference PLMMP-2016, 27-31 May, 2016. – Kiev (Ukraine), 2016.

11°. Gorobets O.Yu. Liquid-liquid phase separation and cluster formation at deposition of metals under an inhomogeneous magnetic field / O.Yu. Gorobets, Yu.I. Gorobets, **V.P. Rospotniuk**, A.A. Kyba // Joint European Magnetic Symposia (JEMS), 21-26 August, 2016. – Glasgow, UK, 2016.

12°. Горобець О.Ю. Фазова сепарація електроліту при осадженні металів на поверхні феромагнітної металеві пластини / О.Ю. Горобець, **В.П. Роспотнюк** //

XI Всеукраїнська науково-практична конференція «Біотехнологія XXI ст.» НТУУ «КПІ», 21 квітня, 2017. – Київ (Україна), 2017. – С. 92.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Matsushima H. Magnetic field effects on microstructural variation of electrodeposited cobalt films / H. Matsushima, A. Ispas, A. Bund, W. Plieth, Y. Fukunaka // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2007. – Vol. 11. – P. 737-743.
2. Park J.Y. Development of magnetic materials and processing techniques applicable to integrated micromagnetic devices / J.Y. Park, M. G. Allen // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 1998. – Vol. 8, No. 4. – P. 307-316.
3. Fahidy T.Z. Hydrodynamic models in magnetoelectrolysis / T.Z. Fahidy // *Electrochimica Acta*. – 1973. – Vol. 18. – P. 607-614.
4. Aogaki R. Application of Magnetohydrodynamic Effect to the Analysis of Electrochemical Reactions / R. Aogaki, K. Fueki, T. Mukaibo // *Denki Kagaku*. – 1975. – Vol. 43. – P. 504-509.
5. Aogaki R. Nonequilibrium fluctuations in micro-MHD effects on electrodeposition / R. Aogaki, R. Morimoto, M. Asanuma // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – Vol. 322. – P. 1664-1668.
6. Dunne P. Patterning metallic electrodeposits with magnet arrays / P. Dunne, J.M.D. Coey // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 85. – P. 224411-224432.
7. Tschulik K. How to obtain structured metal deposits from diamagnetic ions in magnetic gradient fields? / K. Tschulik, X. Yang, G. Mutschke, M. Uhleman, K. Eckert, R. Sueptitz, L. Schultz, A. Gebertn // *Electrochemistry Communications*. – 2011. – Vol. 13. – P. 946-950.
8. Fahidy T.Z. Magnetoelectrolysis / T.Z. Fahidy // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1983. – Vol. 13. – P. 553-563.
9. Yáñez-Sedeño P. Electrochemical sensors based on magnetic molecularly imprinted polymers: A review / P. Yáñez-Sedeño, S. Campuzano, J.M. Pingarrón // *Analytica Chimica Acta*. – 2017. – Vol. 960. – P. 1-17.
10. Inglis D.W. Microfluidic high gradient magnetic cell separation / D.W. Inglis, R. Riehn, J.C. Sturm, R.H. Austin // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 99. – P. 08K101(1-3).
11. Qian S. Magneto-hydrodynamic stirrer for stationary and moving fluids / S. Qian, H.H. Bau // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2005. – Vol. 106. – P. 859-870.
12. Gorobets O.Yu. Biogenic magnetic nanoparticles: Biomineralization in prokaryotes and eukaryotes / O.Yu. Gorobets, S.V. Gorobets, Yu.I. Gorobets // *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (3rd Edition)*. – New York: CRC Press, 2014. – P. 300-308.
13. Attard P. Nanobubbles: the big picture / P. Attard, M.P. Moody, J.W.G. Tyrrell // *Physica A*. – 2002. – Vol. 314. – P. 696-705.
14. Gorobets Yu.I. Phase separation of an electrolyte during etching and sedimentation of metals on a surface of a ferromagnetic metal ball in an external magnetic field / Yu.I., Gorobets O.Yu. Gorobets, A.A. Kyba, Yu.A. Legenkiy // *Journal of Materials Science and Engineering A*. – 2015. – Vol. 5. – P. 124-135.

АННОТАЦІЯ

Роспотнюк В.П. Магнітогідродинамічні ефекти при магнітоелектролізі у неоднорідних магнітних полях за наявності кластерів в електролітах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 «Магнетизм». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2017.

У дисертаційній роботі вирішена проблема впливу неоднорідного магнітного поля на перебіг електрохімічних реакцій, які протікають на поверхні металевих електродів в електролітах, та кількісного опису ефектів анізотропних травлення й осадження, магнітогідродинамічного перемішування розчинів, фазової сепарації типу «рідина-рідина» тощо, які при цьому спостерігаються. Для моделювання цих ефектів введено поняття магніонів як нано- та мікророзмірних ефективно парамагнітних компонент електроліту, які володіють магнітним моментом на 5-6 порядків більшим, ніж магнітний момент парамагнітного іона. Встановлено, що причиною анізотропії ефектів є магнітне захоплення магніонів. Теоретична модель МГД перемішування ґрунтується на системі рівнянь магнітної гідродинаміки слабкопровідної рідини і конвективної дифузії з урахуванням наявності магніонів у розчині. Дані рівняння доповнено граничними умовами, які враховують електрорушійну силу концентраційного кола та постачання магніонів за рахунок електрохімічних реакцій під дією градієнтної магнітної сили. Для моделювання міжфазної сепарації електроліту застосовано рівняння гідростатичної рівноваги магнітного, осмотичного, гравітаційного тисків, тиску відцентрової сили та тиску Лапласа. Шляхом порівняння теоретичних результатів із експериментальними даними оцінено характерні розміри магніонів, їхній магнітний момент та заряд. Також на основі рівнянь термодинаміки нерівноважних систем та співвідношень Онзагера розраховано магнітофоретичний потенціал, пов'язаний із рухом магніонів під дією градієнтної магнітної сили. Розроблені підходи дозволяють керувати формою та розмірами осаду металів і фігур травлення, а також швидкістю протікання електрохімічних реакцій на різних ділянках електроду і знаходять застосування при конструюванні електрохімічних датчиків, мікрофлюїдних пристроїв і моделюванні впливу біогенних магнітних наночастинок на транспортні процеси та біохімічні реакції в клітинах живих організмів.

Ключові слова: магнітна гідродинаміка, ефективна магнітна сприйнятливість, магніон, магнітоелектроліз, травлення феромагнітних електродів, осадження, градієнтна магнітна сила, сила Лоренца, електрорушійна сила, міжфазна сепарація типу «рідина-рідина», квазістаціонарний стан, магнітофорез.

АННОТАЦІЯ

Роспотнюк В.П. Магнітогідродинаміческие эффекты при магнітоелектролизе в неоднородных магнітних полях при наличии кластеров в електролітах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 «Магнетизм». – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, 2017.

В диссертационной работе решена проблема влияния неоднородного магнитного поля на ход электрохимических реакций, протекающих на поверхности металлических электродов в электролитах, и количественного описания эффектов анизотропных травления и осаждения, магнитогидродинамического перемешивания растворов, фазовой сепарации типа «жидкость-жидкость» и т.п., которые при этом наблюдаются. Для моделирования этих эффектов введено понятие магнионов как нано- и микроразмерных эффективно парамагнитных компонент электролита, которые обладают магнитным моментом на 5-6 порядков больше, чем магнитный момент парамагнитного иона. Установлено, что причиной анизотропии эффектов является магнитное захватывание магнионов. Рассмотрение градиентной магнитной силы, действующей именно на магнионы, а не отдельные ионы, позволяет объяснить влияние магнитного поля умеренной напряженности (0.1-1 Тл) на систему «электролит-ферромагнитный электрод», поскольку для отдельных ионов это влияние является на 5-6 порядков меньшим за влияние движущей силы диффузии. Направление градиентной магнитной силы определяется знаком эффективной магнитной восприимчивости магнионов, равной разности магнитных восприимчивостей магниона и оставшейся части электролита. Изменение знака эффективной магнитной восприимчивости, например, при изменении магнитной восприимчивости раствора с диамагнитной на парамагнитную, приводит к изменению прямого эффекта осаждения или травления на инверсный. Теоретическая модель МГД перемешивания основывается на системе уравнений магнитной гидродинамики слабопроводящей жидкости и конвективной диффузии с учетом наличия магнионов в растворе. Эти уравнения дополнены граничными условиями, которые учитывают электродвижущую силу концентрационной цепи и подвод магнионов за счет электрохимических реакций под действием градиентной магнитной силы. Для моделирования межфазной сепарации электролита применено уравнение гидростатического равновесия магнитного, осмотического, гравитационного давлений, давления центробежной силы и давления Лапласа. Путем сравнения теоретических результатов с экспериментальными данными оценены характерные размеры магнионов, их магнитный момент и заряд. Также на основе уравнений термодинамики неравновесных систем и соотношений Онзагера рассчитан магнитофоретический потенциал, связанный с движением магнионов под действием градиентной магнитной силы. Разработанные подходы позволяют управлять формой и размерами осадка металлов и фигур травления, а также скоростью протекания электрохимических реакций на разных участках электрода и находят применение при конструировании электрохимических датчиков, микрофлюидных устройств и моделировании воздействия биогенных магнитных наночастиц на транспортные процессы и биохимические реакции в клетках живых организмов.

Ключевые слова: магнитная гидродинамика, эффективная магнитная восприимчивость, магнион, магнитоэлектролиз, травление ферромагнитных электродов, осаждение, градиентная магнитная сила, сила Лоренца, электродвижущая сила, межфазная сепарация типа «жидкость-жидкость», квазистационарное состояние, магнитофорез.

ABSTRACT

Rospotniuk V.P. Magneto hydrodynamic effects at magnetoelectrolysis in heterogeneous magnetic fields in the presence of clusters in electrolytes. – Manuscript.

Thesis for a Doctor of Philosophy (PhD) in Physics and Mathematics on specialty 01.04.11 “Magnetism”. – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2017.

The problem of the influence of an inhomogeneous magnetic field on electrochemical reactions occurring on the surface of metal electrodes in electrolytes is solved in this thesis. Also the quantitative explanations of the effects of anisotropic etching and deposition, magneto hydrodynamic mixing of solutions, liquid-liquid phase separation, etc. are given in the work. The concept of magnions as nano- and micro-size effectively paramagnetic components of an electrolyte, which have a magnetic moment of 5-6 orders of magnitude larger than the magnetic moment of a single paramagnetic ion is introduced for the modelling of these effects. It was established that the magnetic capturing of magnions is the physical reason of anisotropy of the observed effects. The theoretical model of MHD stirring is based on a system of equations of magnetic hydrodynamics of a weakly conducting fluid and convective diffusion which take into account the presence of magnions in the solution. These equations are supplemented by the boundary conditions that involve the electromotive force of the concentration circle and the supply of magnions by electrochemical reactions under the action of gradient magnetic forces. The equation of the hydrostatic equilibrium of magnetic, osmotic, gravitational, centrifugal and Laplace pressures is used to simulate the phase separation of the electrolyte. By comparing theoretical results with experimental data, the characteristic size of magnions, their magnetic moment and charge are estimated. Also, the magnetophoretic potential associated with the motion of magnions under the action of gradient magnetic force was calculated on the basis of the equations of thermodynamics of nonequilibrium systems and Onsager’s relations. The developed approaches allow controlling the shape and size of the metal sediments and etching figures, as well as the rate of electrochemical reactions occurring at different regions of the electrode surface. They are used in the modelling of electrochemical sensors, microfluidic devices and the simulation of the effect of biogenic magnetic nanoparticles on transport processes and biochemical reactions in living organism cells.

Keywords: magnetic hydrodynamics, effective magnetic susceptibility, magnion, magnetoelectrolysis, etching of ferromagnetic electrodes, deposition, gradient magnetic force, the Lorentz force, the electromotive force, “liquid-liquid” phase separation, quasi-stationary state, magnetophoresis.