

УДК 544.653

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ КОИОНА ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ

© 2022 г. Д. В. Конев<sup>a, b, \*</sup>, О. И. Истакова<sup>a</sup>, Н. В. Карташова<sup>c, d</sup>, Л. З. Абунаева<sup>c</sup>, П. В. Пырков<sup>a</sup>,  
П. А. Локтионов<sup>a, c</sup>, М. А. Воротынцева<sup>b, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>b</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>c</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>d</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*e-mail: dkfrvzh@gmail.com

\*\*e-mail: mivo2010@yandex.com

Поступила в редакцию 13.03.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 27.06.2022 г.

Создание методов быстрой экспериментальной оценки характеристик кроссовера электроактивных компонентов раствора электролита через контактирующую с ним мембрану-сепаратор представляет актуальную задачу в связи с разработкой и исследованием мембранно-электродных блоков проточных химических источников тока и других устройств. Для ее решения предложен метод, основанный на непосредственном измерении плотности диффузионного потока электроактивного компонента через мембрану в ходе хроноамперометрии после скачка потенциала специально подобранной амплитуды. При этом исследуемая мембрана прижата к поверхности рабочего электрода с использованием устройства оригинальной конструкции. Путем совместного рассмотрения выражений, описывающих диффузионный поток через мембрану в стационарных и нестационарных условиях, получены соотношения, позволяющие определить коэффициент диффузии исследуемого компонента в мембране и константу его распределения между мембраной и раствором путем обработки данных хроноамперометрического измерения. Предложенный метод применен для определения характеристик транспорта бромид-аниона через сульфокатионообменную мембрану, находящуюся в контакте с сернокислым раствором бромистоводородной кислоты, концентрации которой варьировались в серии экспериментов. Для концентрационного диапазона 0.125–0.75 М НВг получены значения коэффициента диффузии бромид-аниона и коэффициента его распределения на границе мембрана/раствор, составляющие соответственно  $(3.3 \pm 0.2) \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $0.18 \pm 0.2$ , что согласуется с результатами, полученными при помощи более длительных и трудоемких измерений.

**Ключевые слова:** кроссовер молекулы/коиона, коэффициент диффузии бромид-аниона в мембране, распределение коиона между мембраной и раствором, кроссовер, диффузионная проницаемость мембран

DOI: 10.31857/S0424857022120039

### ВВЕДЕНИЕ

В перезаряжаемых химических источниках тока типа проточных редокс-батареях (ПРБ), использующих электроактивный компонент в растворенном состоянии, особую важность приобретает проблема трансмембранного проникновения компонентов электролитов положительного и отрицательного электродов в противоположную камеру – так называемый кроссовер. Помимо снижения емкости в результате редокс-реакций проникающего реагента с “местными” веществами, кроссовер может вызывать отравление поверхности электродов и связанное с этим замедление целевой полуреакции, а также приводить к изменению состава

электролитов, серьезно отражающемуся на характеристиках и ресурсе устройства в целом [1, 2]. Поэтому учет кроссовера редокс-компонентов через мембрану, например, применительно к ванадиевой ПРБ должен осуществляться при моделировании функционирования и отдельных мембранно-электродных блоков [3–5], и их сборок [6, 7]. Для его минимизации исследуются как новые мембранные материалы [8–10], так и способы модификации традиционных мембран [11–13].

В соответствии с этим не теряет актуальности задача по экспериментальному определению параметров, характеризующих скорость этого явления, в отношении различных мембран и электро-

активных компонентов в модельных условиях. Наибольшее распространение для ее решения получили так называемые H-cells [14–16], в которых два электролита с различным содержанием компонента, кроссовер которого изучается, разделены образцом мембраны известной площади в относительно узком перешейке. В результате кроссовера содержание компонента в резервуаре, изначально его не содержащем, увеличивается, что отслеживается при помощи подходящего метода анализа. Полученная зависимость концентрации от времени обрабатывается с использованием какой-либо модели транспорта компонента в мембране, при помощи чего расчетным путем находят коэффициент массопереноса, коэффициент диффузии компонента в мембране и/или иную удельную характеристику кроссовера – например, плотность диффузионного потока (иногда – в токовых единицах). Такой метод не лишен недостатков, среди которых следует указать длительность измерений, сложность обработки результатов, обусловленную необходимостью учета изменяющейся во времени разности концентраций компонента по обе стороны мембраны, а также проблему учета распределения компонента между фазами раствора и мембраны на двух ее сторонах.

Этот метод был модифицирован в работах [15, 17–20], в которых электрохимическим методом измеряется не концентрация накапливающегося в приемной камере вещества, а непосредственно его поток через мембрану. Это достигается размещением в одной из камер двухкамерной ячейки пористого (например, углеродного) [15, 17] или сетчатого металлического [14, 18, 19] рабочего электрода, перекрывающего поверхность мембраны, на котором реализуется преобразование диффузионного потока изучаемого вещества через мембрану в электрический ток. Поляризация такого электрода осуществляется при помощи вспомогательного электрода и электрода сравнения, находящихся по ту же сторону от мембраны, поэтому изучение кроссовера осуществляется без наложения на мембрану электрического поля. В частности, в работах [14, 15] подобраны условия измерения диффузионного потока компонентов бром-бромидной редокс-пары в стационарном и нестационарном режимах на основе соотношений, позволяющих произвести его пересчет в величины коэффициента диффузии и проницаемости мембраны по этим компонентам.

Характерной чертой измерений диффузионной проницаемости мембран [15, 17–20] является предварительное приведение системы в равновесие в условиях, когда в обеих камерах находятся фоновые растворы *одинакового состава*, затем производится по возможности быстрая замена этого раствора в камере-источнике на раствор с

добавкой электроактивного вещества. На электрод, расположенный в камере-приемнике (внутри раствора или на поверхности мембраны), заранее накладывается потенциал, отвечающий электрохимическому преобразованию вещества на поверхности электрода в диффузионно-контролируемом режиме после его прохождения сквозь мембрану, и производится регистрация тока, отражающая нарастание потока вещества через мембрану после смены раствора в камере-источнике.

При интерпретации данных для нестационарного тока в этих работах используется модель, предполагающая, что равновесная концентрация вещества в поверхностном слое мембраны около ее границы с раствором-источником устанавливается мгновенно, как только изучаемое вещество добавлено в этот раствор, после чего оно распространяется внутри мембраны по нестационарно-диффузионному механизму. Приближенное аналитическое решение для потока вещества через мембрану имеет вид функции от времени, которое отсчитывается от “момента начала процесса”, которое отождествляется со временем введения вещества в раствор-источник, тогда как теоретическая формула отсчитывает время от очевидно более позднего момента выхода концентрации вещества в поверхностном слое мембраны на ее равновесное значение. Кроме того, транспортная модель предполагает, что в поверхностном слое мембраны около второй ее границы концентрация вещества остается все время равной нулю за счет его разряда на расположенном снаружи пористом или сетчатом электроде, тогда как электрохимическая реакция на таком электроде происходит внутри слоя, обладающего ненулевым сопротивлением диффузионному транспорту.

Еще одним вариантом экспериментального изучения скоростей транспорта компонентов раствора через проницаемую пленку является использование стационарного или вращающегося дискового электрода с нанесенным на его поверхность тонким слоем материала (например, Нафiona) из раствора его прекурсора [21–25]. Подобный модифицированный электрод погружается в электролит, содержащий изучаемый электроактивный компонент. После наложения соответствующего потенциала производится измерение стационарного или релаксационного тока. Как правило, подобные системы предназначены для изучения влияния нанесенного материала на кинетику электродных реакций электроактивного компонента. Сопоставление транспортных характеристик нанесенных слоев с проницаемостью предварительно изготовленных мембран (пусть даже из того же материала) обычно не проводится ввиду возможного расхождения в параметрах транспортных пор мембраны и нанесенного слоя из-за различия в способах получения.

Кроме того, толщина нанесенного слоя обычно существенно меньше таковой для мембраны, изготовленной в отдельном технологическом процессе, а равномерность его толщины значительно хуже контролируется. Вследствие этого метод нанесения прекурсора на электрод лишь ограниченно применим для оценки диффузионной проницаемости получаемых из него мембран.

В настоящей работе предложен новый подход к измерению коэффициента диффузии редокс-активного вещества и его коэффициента распределения на границе мембрана/раствор. Метод основан на непосредственном измерении плотности его диффузионного потока через мембрану, закрепленную механически на поверхности компактного (непористого) электрода. Подобные модифицированные электроды (с покрытой пленкой поверхностью) используются в аналитической практике – в основном в составе сенсора Кларка [26–29], в котором прижатая к электроду пленка стандартизирует массоперенос анализируемого компонента, обеспечивая воспроизводимость его амперометрического определения. Применительно к анализу проницаемости ионообменных мембран в отношении электроактивных компонентов в растворе такой подход, насколько нам известно, ранее не применялся.

Проведена апробация метода в отношении транспорта бромид-аниона через перфторированную сульфокатионообменную мембрану в сернокислых растворах, содержащих различное количество бромистоводородной кислоты. Выбор такой системы для апробации метода обусловлен широким использованием редокс-пары бром/бромид в ПРБ различных типов [4, 30–38].

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

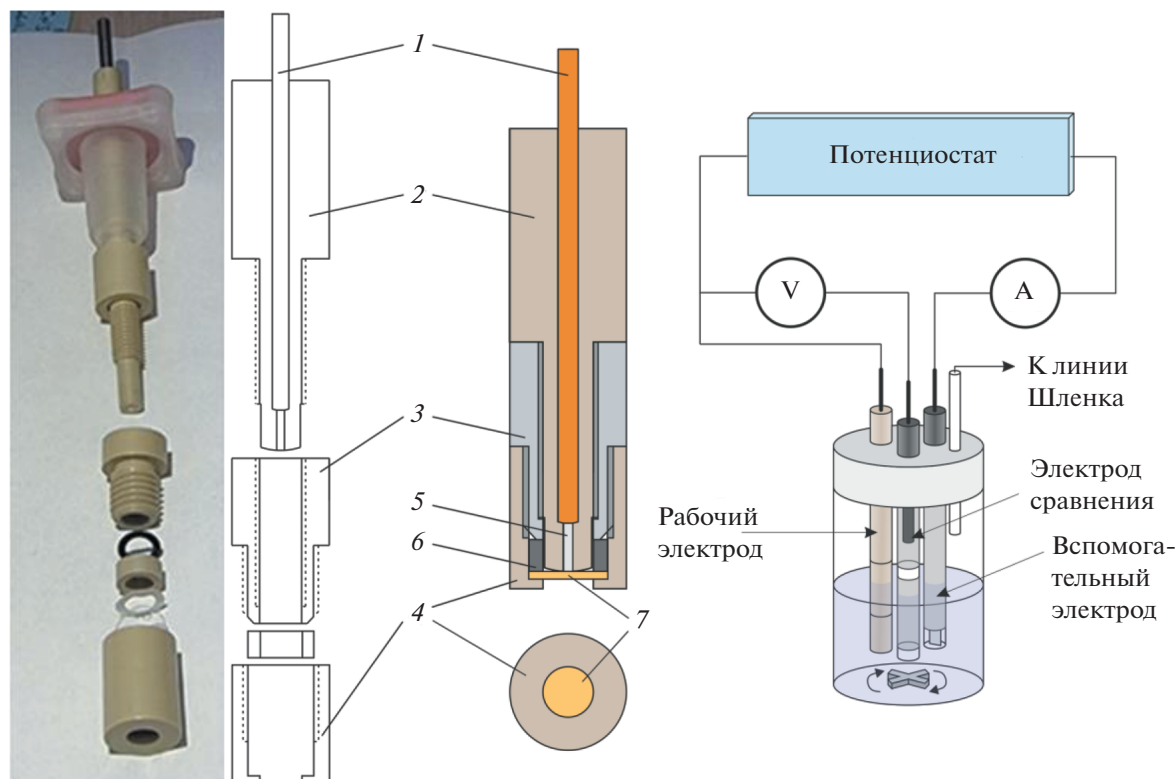
Электрохимические измерения были проведены в инертной атмосфере аргона Ag (99.999%, “Линде Газ Рус”, Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке (объем раствора 20 мл) без разделения электродных пространств на потенциостате Autolab 302N (Metrohm, Нидерланды). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу большой площади для пропускания тока высокой плотности через рабочий электрод. Электрод сравнения: двухкамерный (double frit) Ag/AgCl/KCl (насыщенный) электрод (потенциал 0.198 В против с. в. э.), для промежуточной камеры электрода сравнения использовался 2 М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> той же концентрации, что и в исследуемом растворе.

В качестве рабочего электрода использовали специальную конструкцию, в которой электрод в виде кругового торца платинового цилиндра 5, закрепленного вместе с токоподводом 1 внутри

изолирующего корпуса 2, контактировал через прижатую крышкой 4 к их поверхности мембрану 7 с наружным раствором (рис. 1). Для их более плотного контакта поверхностям как электрода, так и изолирующего корпуса придавалась небольшая сферическая кривизна при помощи шлифовки и последующей полировки на часовом стекле с прикрепленным к нему абразивным материалом. Перед креплением мембраны скругленная поверхность прижимающегося к ней торца корпуса (2) с платиновым стержнем подвергалась заключительной полировке с использованием алмазной суспензии с размером частиц 0.25 мкм (ECIL, Франция).

Определение толщины мембраны в контакте с растворами электролитов проводилось следующим образом. Три образца мембраны Nafion 212 выдерживались в растворах 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащих 0.125, 0.5 и 1 М HBr, после чего проводилось измерение при помощи микрометра. Результаты измерений составили 57, 58 и 59 мкм (взяты средние по результатам трех измерений толщины каждого образца) соответственно. Отмеченное малое увеличение толщины мембраны лежит в пределах разброса результата измерений для отдельного образца. Для подстановки в расчетные формулы во всем концентрационном диапазоне HBr использовалось среднее значение 58 мкм.

При подготовке электрода к эксперименту образец мембраны Nafion 212 (DuPont, США), предварительно вырезанный в виде круга диаметром 7.5 мм, обработанный согласно процедуре, описанной в табл. 1 работы [39] для случая “boiled pretreatment process”, и выдержанный не менее получаса в контакте с раствором электролита исследуемого состава (включая HBr), жестко закрепляли в сборке деталей 3, 4, 6, после чего наворачивали сборку на деталь 2 со впесованным в нее электродом 5, добиваясь полного контакта поверхности платины с мембраной. Последнее контролировали визуально – по вытеснению воздуха из зоны контакта мембрана/электрод, приводящему к заметному повышению прозрачности границы раздела при наблюдении в отраженном свете. При этом не допускали излишнего натяжения мембраны, вводя в зазор между деталями 2 и 3 шайбу-ограничитель (на схеме не показана) заранее рассчитанной толщины. Образец мембраны извлекали из раствора предварительной выдержки, при помощи фильтровальной бумаги удаляли с его поверхности капли и закрепляли на электроде, включая стадию регулируемого натяжения. Процедура крепления занимала менее минуты для исключения изменения толщины мембраны вследствие испарения воды. Немедленно после этого подготовленная сборка электрод–мембрана погружалась в раствор электролита и находилась в контакте с ним в течение всех этапов электрохимических измерений.



**Рис. 1.** Фотография (слева) и схема рабочего электрода для измерения параметров транспорта в ионообменных мембранах в разобранном и собранном видах, а также схема трехэлектродной ячейки (справа), использованной для проведения измерений. Цифрами показаны: 1 – токоподвод; 2 – корпус; 3 – фиксатор мембраны; 4 – крышка; 5 – платиновый стержень; 6 – уплотнительная шайба; 7 – мембрана.

Для нахождения основных параметров трансмембранного транспорта из результатов электрохимических измерений использовался метод потенциостатической хроноамперометрии для режима предельного диффузионного тока (см. ниже раздел о теоретическом моделировании этой процедуры). Для определения соответствующего интервала потенциалов были проведены измерения стационарных и циклических вольтам-

перограмм на платиновом электроде описанной выше конструкции (рис. 1), на поверхности которого закрепляли образцы мембраны. Измерения стационарных вольтамперограмм проводили путем поочередного наложения серии потенциалов, выдерживая каждое значение потенциала до достижения стационарного тока (10–30 с). При измерениях раствор электролита перемешивался при помощи магнитной мешалки. Циклическая

**Таблица 1.** Результаты стационарной вольтамперометрии и потенциостатической хроноамперометрии на платиновом электроде с диаметром 1 мм, покрытом мембраной Nafion 212, в контакте с 2 М серной кислотой при различных добавках HBr (рис. 4а). Обработка данных измерений на основе уравнений (9) и (10)

Концентрация HBr, М	$I_{\text{plateau}}$ , мкА	$I_{\text{ss}}$ , мкА	$CS$ , мкА с <sup>0.5</sup>	Толщина* "зазора", мкм	$D \times 10^6$ , см <sup>2</sup> /с	$K$
0.125	8.77	8.96	17.0	0.35	3.1	0.18
0.25	17.9	18.6	34.9	0.33	3.2	0.18
0.5	38.4	39.3	72.3	0.50	3.3	0.19
0.75	64.4	63.6	114	0.55	3.5	0.19
1.0	87.0–92.3	81.5–82.3	110	0.25	6.1	0.10

\* Толщина "зазора" между поверхностями платины и мембраны (кулонометрия).

вольтамперометрия выполнялась в тех же условиях, что и стационарная, при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

Потенциостатическую хроноамперометрию электрода с закрепленным образцом мембраны в контакте с исследуемым раствором (включая НВr) осуществляли согласно специальной процедуре, включающей в себя следующие этапы:

а) выдерживание электрода в потенциостатическом режиме при  $E = 0.4$  В до получения стационарного тока восстановления следов молекулярного брома из объема раствора;

б) выдерживание электрода в режиме измерения потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) в течение нескольких десятков секунд или до достижения стационарного значения ПРЦ;

в) ступенчатое наложение потенциала окисления бромид-иона на платине в режиме предельного диффузионного тока (его величина была определена в предварительном вольтамперометрическом эксперименте, описанном выше) с регистрацией спада тока во времени после скачка потенциала (который ниже называется “токовым транзитом”) – с различающимися интервалами между моментами регистрации тока:  $10^{-4}$  с в течение первой секунды, далее  $10^{-3}$  до истечения 10 и  $10^{-2}$  с до установления стационарного тока; общая длительность этапа (в) составляла 60–100 с.

Совокупность этапов (а)–(в) повторяли трижды, задавая увеличивающуюся при каждом следующем повторе длительность этапа (б): 60, 240 и 360 с. Зарегистрированные в ходе этапа (в) токовые транзиты обрабатывали исходя из нижеописанной модели процесса. Для сопоставления характерных участков токовых транзитов аналогичные измерения предпринимали на поверхности платинового электрода той же площади (круговое сечение проволоки диаметром 1 мм в стеклянном изоляторе) с открытой поверхностью, погруженного в тот же электролит.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Рассматривается электрод вышеописанной конструкции (рис. 1) в форме круглого диска с прижатой к нему мембраной, погруженный в раствор электролита, который содержит компонент А концентрации  $c_0$ , способный при надлежащем выборе потенциала электрода подвергаться быстрому и необратимому превращению на границе раздела мембрана/электрод, например, окислению с переносом  $n$  электронов между частицей компонента А и электродом.

Предполагается, что радиус поверхности электрода намного больше, чем толщина мембраны. В этом случае на основной части поверхности реализуется одномерное распределение концентрации компонента А внутри мембраны вдоль одной

пространственной переменной  $x$ , направленной по нормали к границе электрод/мембрана.

До момента  $t = 0$  ток равен нулю, и система находится в равновесном состоянии, т.е. концентрация компонента А одинакова во всех точках мембраны:

$$c(x, t) = c_m \quad \text{при } 0 < x < L, \quad t \leq 0, \quad (1)$$

где  $x = 0$  отвечает границе мембрана/электрод, а  $x = L$  – границе мембрана/раствор, причем отношение концентраций в мембране и в растворе удовлетворяет условию:

$$c_m/c_0 = K, \quad (2)$$

где  $K$  – константа межфазного равновесия для этого компонента.

При  $t = 0$  потенциал изменяется скачком до значения, при котором компонент А реагирует на электроде настолько быстро, что его концентрация на границе мембрана/электрод становится равной нулю, и это условие сохраняется в течение всего последующего периода времени:

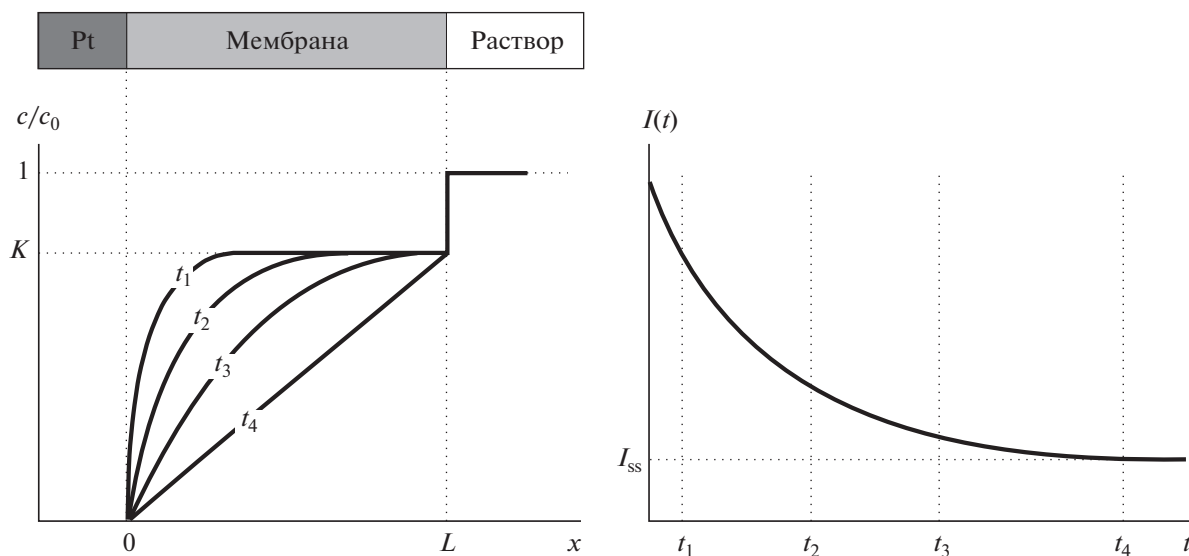
$$c(0, t) = 0 \quad \text{при } t > 0. \quad (3)$$

В результате распределение концентрации компонента А внутри мембраны  $c(x, t)$  претерпевает изменение во времени по сравнению с его начальной формой (1) при  $t = 0$ . Предполагается, однако, что благодаря интенсивному перемешиванию раствора и большей величине коэффициента диффузии компонента А в нем, концентрация компонента А в растворе у поверхности мембраны остается равной таковой в объеме раствора,  $c_0$ , а благодаря быстрому межфазному обмену между раствором и мембраной сохраняется и концентрация внутри мембраны у границы с раствором:

$$c(L, t) = c_m = Kc_0 \quad \text{при } t > 0. \quad (4)$$

Если компонент А является *коионом*, то его концентрация внутри мембраны (в частности,  $c_m$ ) намного ниже, чем концентрация противоионов, которая определяется концентрацией заряженных ионогенных групп мембраны. Благодаря этому противоионы играют роль *фонового электролита*, избыток которого по сравнению с компонентом А приводит к подавлению миграционного вклада в его плотность потока  $j_A$ , так что основную роль в его транспорте играет диффузионный перенос:  $j_A = -D dc/dx$ , где  $D$  – коэффициент диффузии компонента А внутри мембраны. В результате нестационарное распределение его концентрации внутри мембраны описывается уравнением Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{при } 0 < x < L, \quad t > 0 \quad (5)$$



**Рис. 2.** Слева: концентрационные профили компонента А внутри мембраны и на границе мембрана/раствор в различные моменты времени  $c(x, t)$ . Справа: токовый транзистент  $I(t)$  за счет электрохимического преобразования А на границе раздела мембрана/электрод при  $x = 0$ ;  $I_{ss}$  – стационарный ток.

с начальным условием (1), (2) при  $t = 0$  и граничными условиями (3) и (4) около границ мембраны со стороны электрода и раствора.

Такая же формулировка справедлива для концентрации растворенного электроактивного компонента, если он является незаряженной частицей.

На рис. 2 качественно показана эволюция профиля концентрации и токового транзистента во времени.

В течение начального интервала времени ( $t \ll L^2/D$ ) толщина нестационарного диффузионного слоя  $\delta$  мала по сравнению с толщиной мембраны:  $\delta \sim (Dt)^{1/2} \ll L$ . В этом случае распределение концентрации  $c(x, t)$  близко к результату Коттрелла [40] для скачка концентрации на границе полубесконечного пространства ( $0 < x < \infty$ ), так что ток изменяется пропорционально  $t^{-1/2}$  (уравнение Коттрелла):

$$I(t) \cong CCt^{-1/2}, \tag{6}$$

где

$$CC = nFSKc_0\sqrt{\frac{D}{\pi}}. \tag{7}$$

При больших временах ( $t \gg L^2/D$ ) профиль концентрации приближается к линейному, а ток – к своему стационарному значению  $I_{ss}$ :

$$I_{ss} = nFSDK\frac{c_0}{L}, \tag{8}$$

где  $S$  – площадь электрода,  $n$  – количество электронов, участвующих в необратимой электрохи-

мической реакции преобразования А в окисленную или восстановленную форму.

Рассматривая (7) и (8) как систему уравнений относительно  $D$  и  $K$ , найдем выражение для них:

$$D = \left(\frac{I_{ss}L}{\pi^{1/2}CC}\right)^2, \tag{9}$$

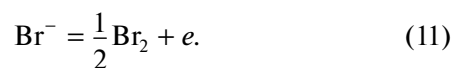
$$K = \frac{\pi CC^2}{nFSI_{ss}Lc_0}. \tag{10}$$

Следовательно, из одной хроноамперограммы можно найти два параметра – коэффициент диффузии компонента А внутри мембраны  $D$  и константу его распределения между мембраной и раствором  $K$ .

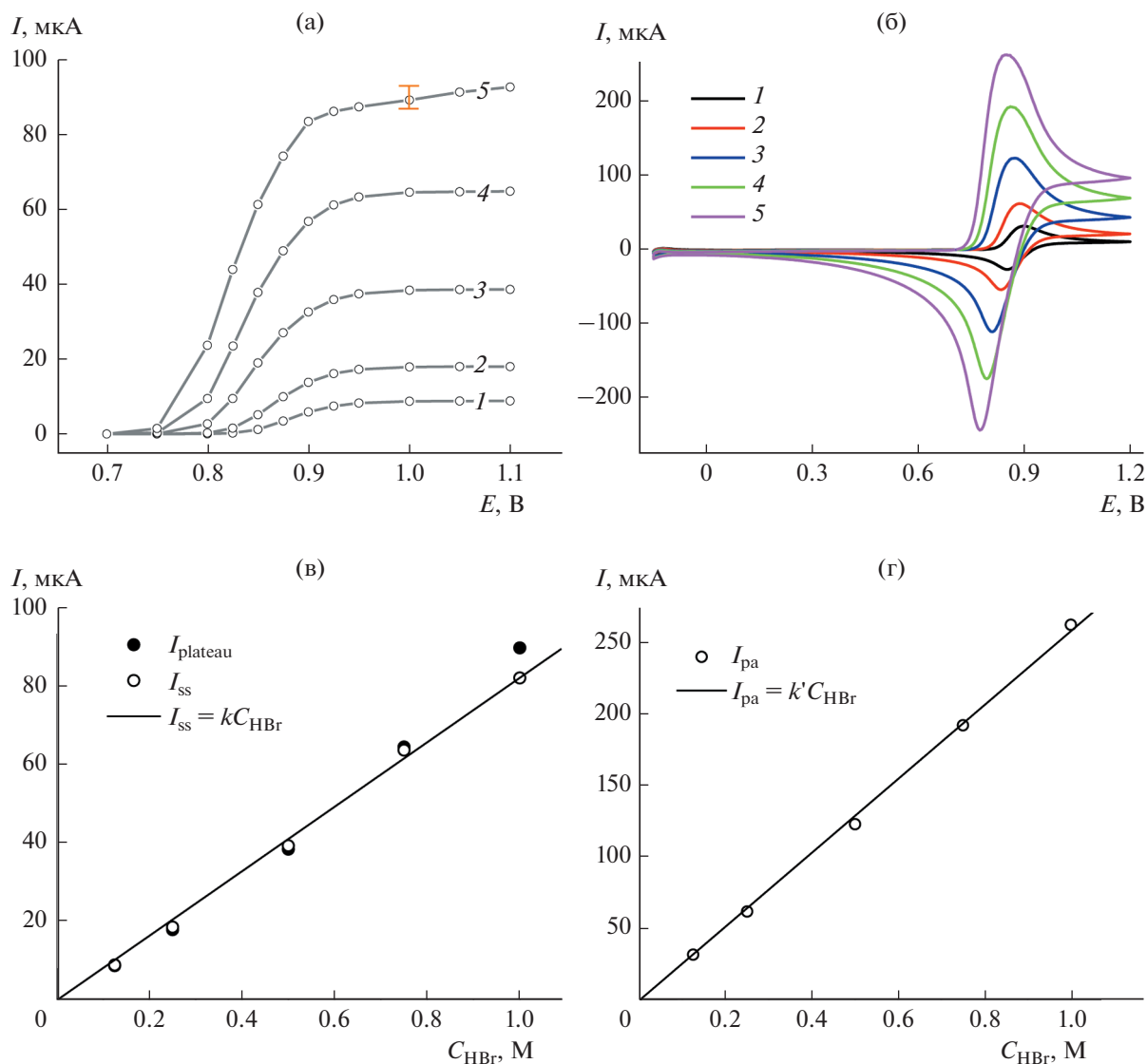
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Вольтамперограммы и потенциостатическая хроноамперометрия

На рис. 3а показаны стационарные вольтамперограммы окисления бромид-аниона на покрытом мембраной электроде в контакте с сернокислым раствором НВг. Для всех представленных кривых характерно резкое возрастание тока в интервале от 0.85 до 1.0 В, вызванное протеканием реакции



При более положительных потенциалах наблюдается плато предельного тока при стационарном режиме (наклонное для 1 М НВг раствора). Зависимость тока плато  $I_{\text{plateau}}$  от концентрации НВг



**Рис. 3.** Результаты стационарной (а) и циклической (б) вольтамперометрии со скоростью развертки 0.1 В/с для платинового электрода с диаметром 1 мм, покрытого мембраной Nafion 212, в 2 М серной кислоте при добавлении НВг, М: 1 – 0.125, 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 0.75, 5 – 1. (в) Зависимость предельного диффузионного тока, найденного как ток плато  $I_{\text{plateau}}$  (закрашенные точки) на стационарных вольтамперограммах на рис. 3а или как стационарный ток  $I_{\text{ss}}$  (незакрашенные точки) на хроноамперограммах на рис. 4а от концентрации НВг в растворе, а также прямая  $I_{\text{ss}} = kC_{\text{HBr}}$ , иллюстрирующая пропорциональность квазистационарного тока  $I_{\text{ss}}$  концентрации НВг в растворе. (г) Зависимость тока анодного пика  $I_{\text{pa}}$  на циклических вольтамперограммах на рис. 3б от концентрации НВг в растворе, а также прямая  $I_{\text{pa}} = k'C_{\text{HBr}}$ , иллюстрирующая их пропорциональность.

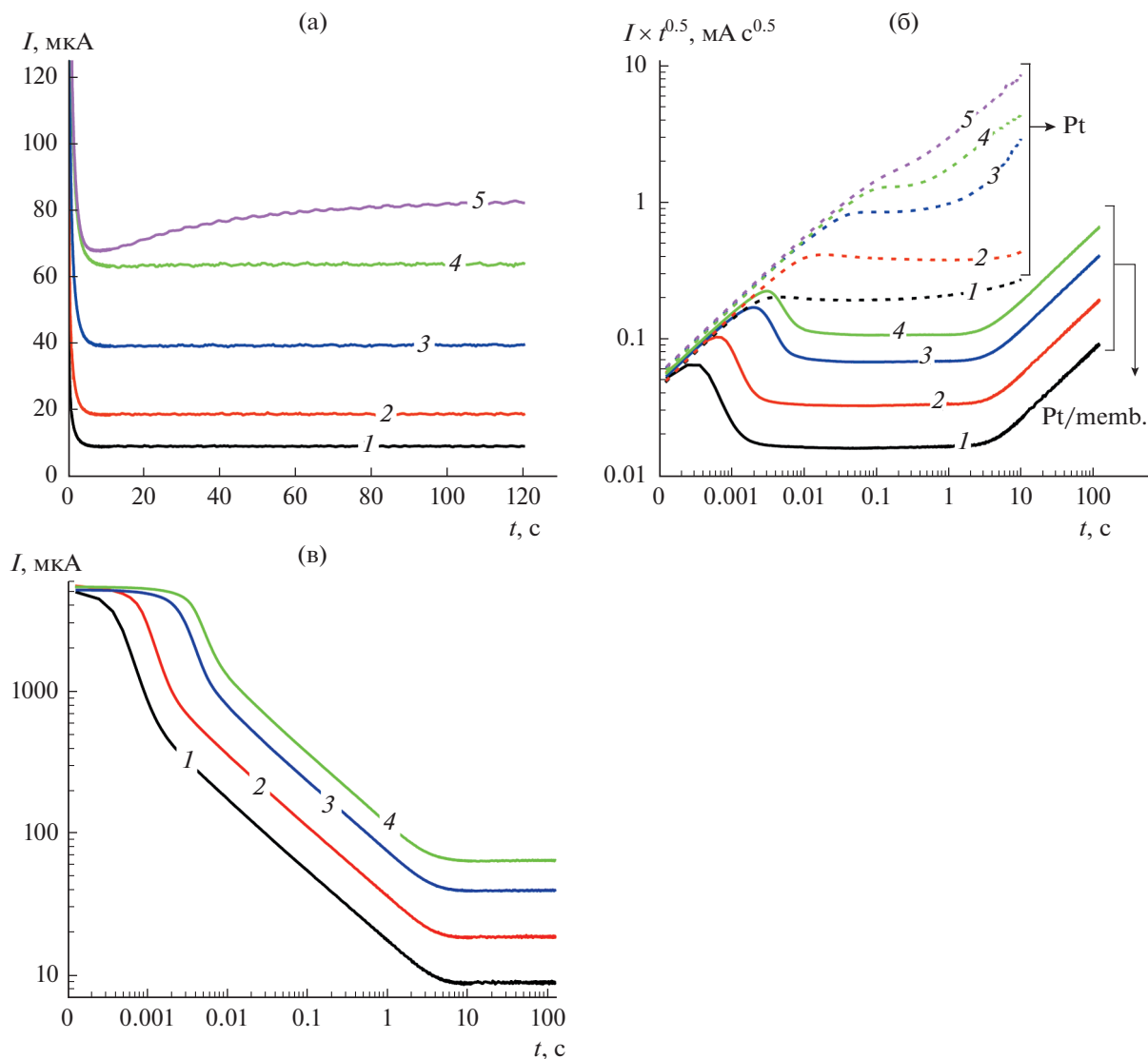
показана на рис. 3в, где отмечена неопределенность этого тока для 1 М НВг из-за наклонности плато. Величины  $I_{\text{plateau}}$  пропорциональны концентрации НВг в интервале от 0.125 до 0.75 М, тогда точка для 1 М раствора заметно выпадает.

При измерении в режиме ЦВА (рис. 3б) наблюдаются вольтамперограммы с узкими максимумами тока при прямой и обратной развертках, отвечающими протеканию реакции (11) в прямом (окисление бромида) и обратном (восстановление брома) направлении. При изменении кон-

центрации НВг  $c_0$  наблюдается не только рост максимумов тока пропорционально  $c_0$  (рис. 3г), но и смещение влево всей кривой при возрастании концентрации в соответствии с предсказаниями теории [41] для электродных реакций, в которых окисленная и восстановленная формы участвуют в схеме реакции с разными стехиометрическими коэффициентами.

На основании этих результатов нестационарные измерения хроноамперограмм в режиме предельного диффузионного тока для количествен-





**Рис. 4.** (а) Токковые транзиенты на платиновом электроде с диаметром 1 мм, покрытом мембраной Nafion 212, в контакте с 2 М серной кислотой при различных добавках НВг после скачка потенциала от ПРЦ до 1.1 В. (б) Данные рис. 4а в координатах  $\lg(I t^{1/2}) - \lg t$ ; коттрелловскому участку хроноамперограммы отвечает горизонтальная линия; на рис. 4б добавлены результаты хроноамперометрии Pt электрода той же площади в тех же условиях, но без мембраны (серии кривых с отметкой “Pt”, пунктирные линии). (в) Данные рис. 4а в координатах  $\lg I - \lg t$ ; коттрелловскому участку отвечает прямая линия с наклоном  $-1/2$ . Концентрация НВг для кривых, М: 1 – 0.125, 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 0.75, 5 – 1.

ного извлечения данных о параметрах  $D$  и  $K$  проводили при скачке потенциала до 1.1 В.

Результаты потенциостатической хроноамперометрии представлены на рис. 4а. Отметим, что токовые транзиенты  $I(t)$ , полученные в концентрационном диапазоне НВг от 0.125 до 0.75 М, имеют два характерных участка – начальный монотонный спад тока с последующим (спустя примерно 10 с) выходом на стационарный ток  $I_{ss}$ , что соответствует теоретическому прогнозу в рамках принятой модели процесса (рис. 2). Величины полученных стационарных токов  $I_{ss}$  в указанном

диапазоне концентраций количественно согласуются с предельными диффузионными токами по данным стационарной вольтамперометрии  $I_{\text{plateau}}$  и пропорциональны концентрации НВг в растворе (рис. 3в).

Величина стационарного тока  $I_{ss}$  для 1 М раствора НВг (рис. 3в) также хорошо согласуется с прямой линией на рис. 3в, т.е. пропорциональна концентрации. Однако форма токового транзиента  $I(t)$  для 1 М раствора НВг (рис. 4а) демонстрирует существенные отклонения: хроноамперограмма имеет немонотонный характер, включая участок



роста тока со временем. Обнаруженные отклонения, которые наблюдались систематически при повторении измерений для этой концентрации раствора, могут быть связаны с эффектом накопления в мембране продукта окисления бромидов — молекулярного брома, способного влиять как на физические свойства мембраны (набухание гидрофобных фрагментов при абсорбции молекул брома, экранирование ионогенных групп бромом в собственной фазе), так и на протекающий на границе раздела платина/мембрана электродный процесс за счет появления заметных количеств комплекса  $\text{Br}_3^-$ :



В пользу гипотезы о том, что наблюдаемые отклонения являются следствием подобного кумулятивного эффекта, говорит отсутствие аномалий при измерениях в режиме ЦВА, имеющих значительно меньшую длительность: как форма ЦВА-кривых, так и пропорциональность  $I_{\text{pa}} = k' C_{\text{HBr}}$  выполняются во всем диапазоне концентраций, включая 1 М HBr (рис. 3б и 3г).

Ввиду очевидной неприменимости предлагаемой модели процесса (см. выше) для описания результатов для 1 М раствора HBr соответствующие данные исключены из рис. 4б и 4в.

С целью извлечения из хроноамперометрических данных величин коттрелловского коэффициента  $CC$ , определенного формулой (6) и входящего в соотношения (9) и (10), токовые транзисты рис. 4а перестроили в биполярных координатах  $\lg(I t^{0.5}) - \lg t$  (рис. 4б), в которых участок пропорциональности тока обратному корню из времени должен давать горизонталь. Действительно, на рис. 4б обнаруживаются горизонтальные отрезки в диапазоне средних времен (в интервале от  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  с до нескольких секунд — в зависимости от концентрации HBr), тогда как и начальный, и завершающий этапы процесса имеют отличительные особенности. Отклонения от горизонтали при сравнительно больших временах обусловлены постепенным переходом концентрационного профиля бромид-иона в мембране и проходящего тока от коттрелловского вида (6) к стационарному распределению концентрации по толщине мембраны и постоянному току (8). На малых временах отклонение токового транзиста от коттрелловского поведения объясняется процессами, которые не учитываются моделью Коттрелла [40].

Для анализа возможных причин рассмотрим данные для зависимости тока от времени на рис. 4а в биполярных координатах (рис. 4в). Отметим прежде всего, что в области самых малых времен (ниже  $10^{-3}$  с) наблюдается *постоянный* ток, притом не зависящий от концентрации HBr, т.е. не связанный, по-видимому, с разрядом бро-

мида. В последующем интервале времени (порядка  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  с) до начала коттрелловского участка с наклоном  $\frac{1}{2}$  (от  $10^{-2}$  с до нескольких секунд) на рис. 4в наблюдается резкий спад тока, где его величина уже существенно зависит от концентрации HBr. В координатах рис. 4б произведение  $I t^{1/2}$  в этой области проходит через максимум.

Для интерпретации наблюдаемого на экспериментальных кривых рис. 4б немонотонного характера отклонений транзистов покрытого мембраной электрода провели аналогичное измерение на электроде без мембраны в тех же условиях. Сопоставление токовых транзистов для обоих случаев (с мембраной и в ее отсутствие) на рис. 4б обнаруживает, что они *совпадают* на самых малых временах (как и на рис. 4в), а затем с какого-то момента времени, зависящего от концентрации HBr, ток окисления бромидов на электроде с мембраной становится намного меньше такового в ее отсутствие при той же концентрации HBr (следует из сопоставления кривых на рис. 4б, отмеченных одним цветом). Можно отметить также параллелизм в зависимости от концентрации HBr: как высота максимума на рис. 4б, так и момент времени его прохождения *смещаются одинаково для электродов с мембраной и без нее*.

Объяснить это наблюдение можно тем, что между электродом и мембраной остаются микрообъемы раствора (лакуны), обусловленные неидеальной гладкостью (впадинами и выступами) поверхностей прилегающих друг к другу мембраны и металла. Предположение о том, что раствор в лакунах имеет ту же концентрацию электроактивного компонента — бромидов, что и внешний раствор, а суммарная площадь поверхности электрода в контакте с лакунами во много раз меньше полной площади его поверхности  $S$ , позволяет объяснить как зависимость возрастающих ветвей кривых на рис. 4б для системы электрод–мембрана от концентрации HBr, так и существенно более низкие величины  $I t^{0.5}$  для нее по сравнению с электродом в непосредственном контакте с внешним раствором. Для системы электрод–раствор величина  $I t^{0.5}$  для каждой концентрации HBr после отхода от универсальной прямой *выходит в координатах рис. 4б на коттрелловскую константу*, тогда как соответствующие графики на рис. 4б для системы электрод–мембрана–раствор резко спадают после прохождения своего максимума. Этот спад с последующим выходом на гораздо более низкие “коттрелловские горизонтальности” на рис. 4б обусловлен быстрым исчерпанием бромидов в лакунах. В рамках этого предположения суммарный объем раствора в этих лакунах можно рассчитать по величине заряда, протекающего через электрод за время от начала отхода от универсальной прямой до выхода на горизонталь для каждой концентрации HBr. Результаты такой оценки, пе-

рассчитанные на эффективную толщину слоя лакун (если бы он простирался равномерно вдоль всей поверхности электрода), т.е. “зазора” между мембраной и электродом на основании известной площади электрода  $S$ , приведены в табл. 1 в 5-м столбце. Полученные значения толщины “зазора” имеют порядок микрометра, т.е. размера частицы использованного для полировки металла абразива, что говорит в пользу предложенного объяснения немонотонности начального участка токовых транзиев на рис. 4б. Из-за очень малых величин как проходящего тока, так и продолжительности этого интервала времени заряд этого участка транзиев очень мал по сравнению с коттрелловским, а тем более с суммарным зарядом процесса, так что наличие данного отклонения не искажает существенным образом использованной при выводе формул (9) и (10) модели процесса.

Токовые транзиев в билогарифмических координатах (рис. 4в) наглядным образом демонстрируют систематический характер их изменения при варьировании концентрации  $\text{HBr}$  в диапазоне концентраций от 0.125 до 0.75 М. Отчетливо прослеживаются коттрелловские участки пропорциональной зависимости тока от обратного корня из времени (9) (имеющий в этих координатах наклон  $-1/2$ ), а также горизонтальные участки, отвечающие протеканию через электрод стационарного тока  $I_{ss}$  в интервале времени от нескольких секунд.

Ввиду аномального характера данных для 1 М раствора концентрационный диапазон применимости соотношений (9) и (10) для расчета параметров системы  $D$  и  $K$  применительно к переносу бромид-аниона через мембрану Nafion 212 следует считать ограниченным концентрацией бромид-аниона во внешнем растворе 0.75 М. С учетом данного ограничения при помощи этих формул из хроноамперометрических данных (величины  $I_{ss}$  и  $CC$  приведены в табл. 1) были рассчитаны характеристики транспорта бромид-аниона. Полученные величины  $D$  и  $K$  (табл. 1) мало меняются в концентрационном диапазоне применимости метода и хорошо коррелируют с ранее наблюдавшимися значениями этих параметров при исследованиях транспорта компонентов бром-бромидной редокс-пары через мембраны сходного типа:  $D = 1.45 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $K = 0.29$  [15, 42]. Следует упомянуть, что количественное сопоставление наших результатов с этими работами невозможно, поскольку в них изучался трансмембранный перенос брома в присутствии высоких концентраций бромид-аниона с образованием трибромид-аниона, что приводило к неясности, какой из этих компонентов дает основной вклад в диффузию внутри мембраны.

Для наших исследований была выбрана система, где не возникает вопроса о диффундирующем

компоненте раствора, для того чтобы установить количественные характеристики именно для этой частицы, поскольку при условии сохранения пермиселективности они должны оставаться применимыми и при других составах внешнего раствора. Детальная апробация предложенного способа оценки транспортных параметров сульфокатионообменных мембран различной толщины в отношении бромид- и хлорид-ионов, а также молекул брома и хлора является предметом наших текущих исследований, и ее результаты будут опубликованы в отдельной работе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный метод и использованная для обработки упрощенная физическая модель процесса продемонстрировали возможность получения воспроизводимых характеристик транспорта бромид-анионов через сульфокатионообменную мембрану Nafion: коэффициента диффузии  $D$  и коэффициента их распределения между мембраной и раствором электролита  $K$ .

В отличие от применявшихся для решения данной задачи двухкамерных ячеек и способов проведения измерений предложенный метод позволяет существенно упростить измерительную установку, а также снизить длительность измерений и размер исследуемого образца мембраны.

В санти- и децимолярном интервале концентраций бромид-аниона метод может быть применен для измерения его коэффициента диффузии через мембраны Nafion и их аналоги.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ): грант № 20-63-46041.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perry, M.L., Saraidaridis, J.D., and Darling, R.M., Crossover mitigation strategies for redox-flow batteries, *Current Opinion in Electrochem.*, 2020, vol. 21, p. 311.
2. Saadi, K., Nanikashvili, P., Tatus-Portnoy, Z., Hardisty, S., Shokhen, V., Zysler, M., and Zitoun, D., Crossover-tolerant coated platinum catalysts in hydrogen/bromine redox flow battery, *J. Power Sources*, 2019, vol. 422, p. 84.
3. Darling, R.M., Weber, A.Z., Tucker, M.C., and Perry, M.L., The influence of electric field on crossover in redox-flow batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 163, no. 1, p. A5014.

4. Oh, K., Weber, A.Z., and Ju, H., Study of bromine species crossover in  $H_2/Br_2$  redox flow batteries, *Internat. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 6, p. 3753.
5. Shi, Y., Wei, Z., Liu, H., and Zhao, J., Dynamic modeling of long-term operations of vanadium/air redox flow battery with different membranes, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 50, p. 104171.
6. Barton, J.L. and Brushett, F.R., A one-dimensional stack model for redox flow battery analysis and operation, *Batteries*, 2019, vol. 5, no. 1, p. 25.
7. Cho, K.T., Albertus, P., Battaglia, V., Kojic, A., Srinivasan, V., and Weber, A.Z., Optimization and analysis of high-power hydrogen/bromine-flow batteries for grid-scale energy storage, *Energy Technol.*, 2013, vol. 1, no. 10, p. 596.
8. Maurya, S., Shin, S.H., Lee, J.Y., Kim, Y., and Moon, S.H., Amphoteric nanoporous polybenzimidazole membrane with extremely low crossover for a vanadium redox flow battery, *RSC advances*, 2016, vol. 6, no. 7, p. 5198.
9. Peng, S., Zhang, L., Zhang, C., Ding, Y., Guo, X., He, G., and Yu, G., Gradient-Distributed Metal–Organic Framework–Based Porous Membranes for Non-aqueous Redox Flow Batteries, *Advanced Energy Mater.*, 2018, vol. 8, no. 33, p.1802533.
10. Gvozdiak, N.A., Sanginov, E.A., Abunaeva, L.Z., Konev, D.V., Usenko, A.A., Novikova, K.S., Stevenson, K.J., and Dobrovolsky, Y.A., A Composite Membrane Based on Sulfonated Polystyrene Implanted in a Stretched PTFE Film for Vanadium Flow Batteries, *ChemPlusChem*, 2020, vol. 85, no. 12, p. 2580.
11. Leung, P.K., Xu, Q., Zhao, T.S., Zeng, L., and Zhang, C., Preparation of silica nanocomposite anion–exchange membranes with low vanadium–ion crossover for vanadium redox flow batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 105, p. 584.
12. Bukola, S., Li, Z., Zack, J., Antunes, C., Korzeniewski, C., Teeter, G., and Pivovar, B., Single-layer graphene as a highly selective barrier for vanadium crossover with high proton selectivity, *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 59, p. 419.
13. Huang, S.L., Yu, H.F., and Lin, Y.S., Modification of Nafion® membrane via a sol-gel route for vanadium redox flow energy storage battery applications, *J. Chem.*, 2017, vol. 2017, p. 4590952.
14. Will, F.G., Bromine Diffusion Through Nafion® Perfluorinated Ion Exchange Membranes, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, no. 1, p. 36.
15. Park, J.W., Wycisk, R., and Pintauro, P.N., Nafion/PVDF nanofiber composite membranes for regenerative hydrogen/bromine fuel cells, *J. Membrane Sci.*, 2015, vol. 490, p. 103.
16. Heintz, A. and Illenberger, C., Diffusion coefficients of  $Br_2$  in cation exchange membranes, *J. Membrane Sci.*, 1996, vol. 113, no. 2, p. 175.
17. Yeo, R. and McBreen, J., Transport properties of Nafion membranes in electrochemically regenerative hydrogen/halogen cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, no. 10, p. 1682.
18. Baldwin, R.S. Electrochemical performance and transport properties of a Nafion membrane in a hydrogen–bromine cell environment, Technical Memorandum NASA-TM-89862 (USA). 1987.
19. Kimble, M. and White, R., Estimation of the diffusion coefficient and solubility for a gas diffusing through a membrane, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, no. 8, p. 2510.
20. Haug, A.T. and White, R.E., Oxygen diffusion coefficient and solubility in a new proton exchange membrane, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 3, p. 980.
21. White, H.S., Leddy, J., and Bard, A.J., Polymer films on electrodes. 8. Investigation of charge-transport mechanisms in Nafion polymer modified electrodes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, vol. 104, no. 18, p. 4811.
22. Mello, R.M.Q. and Ticianelli, E.A., Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion® covered platinum electrodes, *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, no. 6, p. 1031.
23. Ayad, A., Naimi, Y., Bouet, J., and Fauvarque, J.F., Oxygen reduction on platinum electrode coated with Nafion®, *J. Power Sources*, 2004, vol. 130, no. 1–2, p. 50.
24. Brunetti, B., Desimoni, E., and Casati, P., Determination of Caffeine at a Nafion-Covered Glassy Carbon Electrode, *Electroanalysis*, 2007, vol. 19, no. 2–3, p. 385.
25. Sadok, I., Tyszczyk-Rotko, K., and Nosal-Wiercińska, A., Bismuth particles Nafion covered boron-doped diamond electrode for simultaneous and individual voltammetric assays of paracetamol and caffeine, *Sens. Actuators B*, 2016, vol. 235, p. 263.
26. Karyakin, A.A., Kotelnikova, E.A., Lukachova, L.V., Karyakina, E.E., and Wang, J., Optimal environment for glucose oxidase in perfluorosulfonated ionomer membranes: improvement of first-generation biosensors, *Analyt. Chem.*, 2002, vol. 74, no. 7, p. 1597.
27. Han, J.H., Kim, S., Choi, J., Kang, S., Pak, Y. K., and Pak, J.J., Development of multi-well-based electrochemical dissolved oxygen sensor array, *Sens. Actuators B: Chem.*, 2020, vol. 306, p. 127465.
28. Zhang, X., Real time and in vivo monitoring of nitric oxide by electrochemical sensors—from dream to reality, *Front Biosci.*, 2004, vol. 9, no. 17, p. 3434.
29. Lawrence, N.S., Jiang, L., Jones, T.G., and Compton, R.G., A thin-layer amperometric sensor for hydrogen sulfide: the use of microelectrodes to achieve a membrane-independent response for Clark-type sensors, *Analyt. Chem.*, 2003, vol. 75, no. 10, p. 2499.
30. Cho, K.T., Tucker, M.C., Ding, M., Ridgway, P., Battaglia, V.S., Srinivasan, V., and Weber, A.Z., Cyclic Performance Analysis of Hydrogen/Bromine Flow Batteries for Grid-Scale Energy Storage, *ChemPlusChem*, 2015, vol. 80, no. 2, p. 402.
31. Li, G., Jia, Y., Zhang, S., Li, X., Li, J., and Li, L., The crossover behavior of bromine species in the metal-free flow battery, *J. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 47, no. 2, p. 261.
32. Lin, G., Chong, P.Y., Yarlagadda, V., Nguyen, T.V., Wycisk, R.J., Pintauro, P.N., Bates, M., Mukerjee, S., Tucker, M.C., and Weber, A.Z., Advanced Hydrogen-Bromine Flow Batteries with Improved Efficiency, Durability and Cost., *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 1, p. A5049.
33. Park, J.W., Wycisk, R., Pintauro, P.N., Yarlagadda, V., and Nguyen, T.V., Electrospun Nafion®/Polyphenylsul-

- fone Composite Membranes for Regenerative Hydrogen Bromine Fuel Cells, *Materials*, 2016, vol. 9, no. 3, p. 143.
34. Huskinson, B. and Aziz, M.J., Performance Model of a Regenerative Hydrogen Bromine Fuel Cell for Grid-Scale Energy Storage, *Energy Sci. and Technol.*, 2013, vol. 5, no. 1, p. 1.
  35. Fritts, S.D. and Savinell, R.F., Simulation studies on the performance of the hydrogen electrode bonded to proton exchange membranes in the hydrogen-bromine fuel cell, *J. Power Sources*, 1989, vol. 28, no. 3, p. 301.
  36. Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., and Vorotyntsev, M.A., Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power? *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, no. 11, p. 3075.
  37. Modestov, A.D., Konev, D.V., Tripachev, O.V., Antipov, A.E., Tolmachev, Y.V., and Vorotyntsev, M.A., A Hydrogen-Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments, *Energy Technol.*, 2018, vol. 6, no. 2, p. 242.
  38. Petrov, M.M., Konev, D.V., Kuznetsov, V.V., Antipov, A.E., Glazkov, A.T., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition, *J. Electroanalyt. Chem.*, 2019, vol. 836, p. 125.
  39. Jiang, B., Yu, L., Wu, L., Mu, D., Liu, L., Xi, J., and Qiu, X., Insights into the impact of the nafion membrane pretreatment process on vanadium flow battery performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, no. 19, p. 12228.
  40. Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Electrochemical methods, Fundamentals and applications* (2nd ed.), New York: John Wiley & Sons, 2001. 864 p.
  41. Gómez-Gil, J.M., Laborda, E., and Molina, A., General explicit mathematical solution for the voltammetry of nonunity stoichiometry electrode reactions: diagnosis criteria in cyclic voltammetry, *Analyt. Chem.*, 2020, vol. 92, no. 5, p. 3728.
  42. Park, J.W., Wycisk, R., and Pintauro, P.N., Membranes for a regenerative H<sub>2</sub>/Br<sub>2</sub> fuel cell, *ECS Transactions*, 2013, vol. 50, no. 2, p. 1217.