

УДК 66.081.6

СОПРОТИВЛЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ С ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫМ ЗАРЯЖЕННЫМ СЛОЕМ

© 2022 г. В. В. Угрозов¹, *, А. Н. Филиппов²

¹Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации,
ул. Щербаковская 38, Москва, 123995 Россия

²Губкинский университет, Ленинский просп. 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия
*e-mail: vugr@rambler.ru

Поступила в редакцию 07.05.2022 г.

После доработки 08.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Впервые в рамках модели тонкопористой мембраны получено простое аналитическое выражение сопротивления поверхностно-модифицированной ионообменной мембраны в зависимости от физико-химических характеристик ее заряженных слоев. Методом математического моделирования исследовано влияние физико-химических параметров модифицирующего слоя ионообменной мембраны на ее сопротивление. Определено влияние концентрации раствора на сопротивление мембраны. Получена простая формула сопротивления однослойной ионообменной мембраны.

DOI: 10.31857/S0023291222700021

ВВЕДЕНИЕ

Развитие и совершенствование технологий электромембранного разделения, таких как электролиз [1–3], мембранный электролиз [4], а также разработка высокоэффективных топливных элементов [5–7] невозможно без создания ионообменных мембран (ИОМ), обладающих улучшенными характеристиками, в зависимости от решаемой задачи разделения, по производительности, селективности, проводимости, гидрофобности и устойчивости к различному виду загрязнений.

В настоящее время одним из самых популярных подходов при создании таких мембран является метод поверхностной модификации, возможностями которого посвящено ряд обзоров [8–10]. Как правило, при модификации поверхности формируется один дополнительный слой [8, 11–14] или несколько слоев [8, 15, 16]. Сформированный слой, который в дальнейшем будем называть модифицирующим слоем, взаимодействует с поверхностью мембраны либо физически, либо химически. Физико-химические свойства и строение данного слоя используются для изменения свойств поверхности мембраны, которое позволяет улучшить ее селективность или производительность, придать ей антибактериальные свойства или гидрофобность. Существуют также другие поверхностные методы модификации мембран, например ионная имплантация, способные непосредственно модифицировать химическую структуру их поверхностей.

В данной работе мы будем рассматривать бислойную ионообменную мембрану, состоящую из ионообменной мембраны, на поверхности которой сформирован модифицирующий слой.

Важнейшей характеристикой поверхностно-модифицированной ионообменной мембраны (МИОМ), наряду с проницаемостью и селективностью является ее сопротивление (проводимость), которая в последнее время активно экспериментально изучается [11–20]. Однако, теоретических исследований по определению проводимости МИОМ с учетом влияния модифицирующего слоя и других физико-химических параметров мембранных слоев и разделяемого раствора практически не проводилось ввиду их крайней сложности выполнения. Отметим лишь теоретическую работу [21], в которой в рамках бислойной модели “тонкопористой мембраны”, рассмотренной также и в работах [22–24], удалось описать процесс электродиффузии в бислойной мембране с модифицирующим слоем и получить аналитические формулы для вольтамперной характеристики (ВАХ) мембраны с незаряженным модифицирующим слоем и предельных токов при разной ориентации мембраны в ячейке.

Цель данной работы состоит в нахождении аналитической формулы для сопротивления МИОМ с заряженным модифицирующим слоем в зависимости от объемной плотности заряда фиксированных групп в слое и других характеристик.

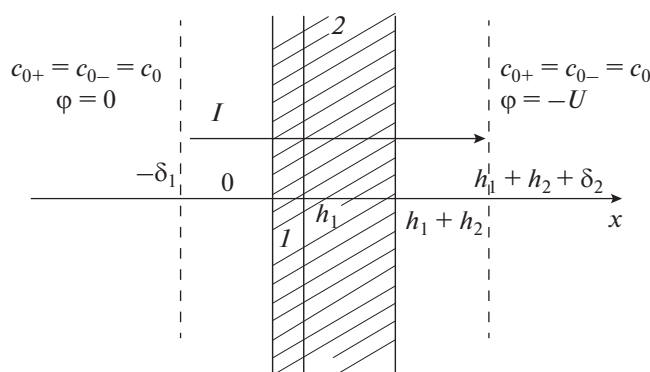


Рис. 1. Схема процесса электродиффузии через бислойную катионообменную мембрану с прилегающими диффузионными слоями. 1 – заряженный модифицирующий слой, 2 – ионообменный слой.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Будем рассматривать установившийся транспорт ионов 1 : 1 электролита через бислойную мембрану с двумя примыкающими диффузионными слоями при наложении внешнего электрического поля с перепадом напряжения U (схема процесса электродиффузии представлена на рис. 1).

Для определенности будем считать, что модифицирующий слой – 1, образующийся в результате поверхностного модифицирования катионитовой мембраны, имеет постоянную по толщине объемную плотность фиксированных зарядов ($0 < x < h_1$) ρ_1 . Плотность фиксированных зарядов в катионообменном слое – 2 бислойной мембраны ($h_1 < x < h_1 + h_2$) также постоянна по толщине и равна ρ_2 .

В обеих областях интенсивного перемешивания раствора концентрации ионов постоянны и равны между собой:

$$c_0 \equiv c_{0+} = c_{0-}, \text{ при } x \in (-\delta_1; x) \cup (h_1 + h_2 + \delta_2, \infty), \quad (1)$$

где индексы \pm относятся к катионам и анионам, c_0 – концентрация электролита в областях интенсивного перемешивания раствора.

Будем рассматривать концентрации электролита $c_0 > 0.001$ М, при которых наличием двойных электрических слоев (ДЭС) можно пренебречь, поскольку их толщина (< 10 нм) на несколько порядков меньше характерных толщин мембраны (50–300 мкм) и толщин диффузионных слоев (100–500 мкм), и заменить ДЭС геометрическими границами, при переходе через которые концентрации ионов и электрический потенциал испытывают эффективные скачки в соответствии с равенством электрохимических потенциалов ионов по обе стороны от межфазных границ.

Поскольку толщина мембраны мала по сравнению с ее диаметром, то процесс электродиффу-

зии можно рассматривать в одномерном приближении. Тогда в диффузионных слоях и в слоях мембраны постоянные потоки ионов описываются соотношениями Нернста–Планка:

$$J_{\pm} = -D \left(c'_{\pm} \pm c_{\pm} \phi' \right); \quad -\delta_1 < x < 0, \quad (2)$$

$$h_1 + h_2 < x < h_1 + h_2 + \delta_2,$$

$$J_{\pm} = -D_{m1} \left(c'_{\pm} \pm c_{\pm} \phi' \right); \quad 0 < x < h_1, \quad (3)$$

$$J_{\pm} = -D_{m2} \left(c'_{\pm} \pm c_{\pm} \phi' \right); \quad h_1 < x < h_1 + h_2, \quad (4)$$

где ϕ – безразмерный электрический потенциал в единицах RT/F (F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура), штрих означает дифференцирование по координате x , нормальной к поверхности мембраны и направленной вдоль внешнего электрического поля, D , D_{m1} , D_{m2} – коэффициенты диффузии ионов электролита в объемном растворе и ионов в слоях мембраны, соответственно. В дальнейшем будем предполагать, что $D \equiv D_+ = D_-$, $D_{m1} \equiv D_{m1+} = D_{m1-}$, $D_{m2} \equiv D_{m2+} = D_{m2-}$, т.е. коэффициенты диффузии анионов и катионов в каждой области совпадают, что практически выполнено для электролита KCl. Заметим, что данное предположение позволяет существенно упростить математические выкладки и получить точные формулы для искомых величин. При этом получить аналитическое решение в случае различающихся коэффициентов диффузии ионов невозможно. Однако, учет данного обстоятельства возможен, если везде в полученном решении вместо коэффициентов диффузии ионов использовать коэффициент диффузии молекулы электролита, вычисляемый по формуле: $D = \frac{2D_+D_-}{D_+ + D_-}$, $D_{mi} = \frac{2D_{mi+}D_{mi-}}{D_{mi+} + D_{mi-}}$, $i = 1, 2$.

Дополнительными являются условия электронейтральности в диффузионных слоях:

$$c_+(x) - c_-(x) = 0; \quad -\delta_1 < x < 0, \quad (5)$$

$$h_1 + h_2 < x < h_1 + h_2 + \delta_2,$$

и в слоях мембраны:

$$c_+(x) - c_-(x) - \rho_1 = 0; \quad 0 < x < h_1, \quad (6)$$

$$c_+(x) - c_-(x) - \rho_2 = 0; \quad h_1 < x < h_1 + h_2.$$

Кроме того, задаются условия равенства электрохимических потенциалов ионов на межфазных границах слоев мембраны и раствора $x = 0$, $x = h_1$, $x = h_1 + h_2$:

$$\begin{aligned}
c_+(-0) \exp(-\Delta\varphi_0) &= c_+(+0) \gamma_{1+}, \\
c_-(-0) \exp(\Delta\varphi_0) &= c_-(+0) \gamma_{1-}, \\
c_+(h_1 - 0) \gamma_{1+} \exp(-\Delta\varphi_1) &= c_+(h_1 + 0) \gamma_{2+}, \\
c_-(h_1 - 0) \gamma_{1-} \exp(\Delta\varphi_1) &= c_-(h_1 + 0) \gamma_{2-}, \\
c_+(h_1 + h_2 - 0) \gamma_{2+} \exp(-\Delta\varphi_2) &= c_+(h_1 + h_2 + 0), \\
c_-(h_1 + h_2 - 0) \gamma_{2-} \exp(\Delta\varphi_2) &= c_-(h_1 + h_2 + 0),
\end{aligned} \quad (7)$$

а также условия непрерывности концентраций и электрического потенциала на границе диффузионных слоев:

$$\begin{aligned}
c_{\pm}(-\delta_1) &= c_{\pm}(h_1 + h_2 + \delta_2) = c_0; \\
\varphi(-\delta_1) &= 0, \quad \varphi(h_1 + h_2 + \delta_2) = -u.
\end{aligned} \quad (8)$$

Плотность электрического тока в системе определяется формулой:

$$I = F(J_+ - J_-). \quad (9)$$

В приведенных выше формулах введены следующие обозначения: $\Delta\varphi_0, \Delta\varphi_1$ и $\Delta\varphi_2$ – скачки безразмерного электрического потенциала при переходе через поверхности мембраны $x = 0$, $x = h_1$ и $x = h_1 + h_2$ соответственно, $\gamma_{1\pm}, \gamma_{2\pm}$ – коэффициенты равновесного распределения ионов в слоях мембраны, U – размерное электрическое напряжение, $u = \frac{F}{RT}U$ – безразмерное электрическое напряжение в системе.

Приведем краевую задачу (1)–(9) к безразмерному виду, введя следующие безразмерные переменные и параметры:

$$\begin{aligned}
y &= \frac{x}{h_1 + h_2}, \quad \xi_{\pm} = \frac{c_{\pm}}{c_0}, \quad \xi = \xi_+ + \xi_-, \\
j_{\pm} &= \frac{J_{\pm}(h_1 + h_2)}{Dc_0}, \quad i = \frac{I(h_1 + h_2)}{c_0FD}, \\
j &= j_+ + j_-, \quad H = \frac{h_2}{h_1} > 1, \quad \Delta_{1,2} = \frac{\delta_{1,2}}{h_1 + h_2},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{1,2} &= \frac{\rho_{1,2}}{Fc_0}, \quad v_{m1,m2} = \frac{D}{D_{m1,m2}}, \\
\gamma_1 &= \sqrt{\gamma_{1+}\gamma_{1-}}, \quad \gamma_2 = \sqrt{\gamma_{2+}\gamma_{2-}}.
\end{aligned}$$

Тогда система (1)–(9) приобретает следующий вид:

$$\sigma = \sigma_1, \text{ при } 0 < y < \frac{1}{1+H}, \quad (1')$$

$$\sigma = \sigma_2, \text{ при } \frac{1}{1+H} < y < 1, \quad (2')$$

$$\begin{aligned}
\xi_{\pm} &= 1 \text{ при } y < \Delta_1, \\
\xi_{\pm} &= 1 \text{ при } y > \Delta_2,
\end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
j_{\pm} &= -\left(\frac{d\xi_{\pm}}{dy} \pm \xi_{\pm} \frac{d\varphi}{dy}\right); \\
-\Delta_1 &< y < 0, \quad 1 < y < 1 + \Delta_2,
\end{aligned} \quad (3)$$

$$j_{\pm}v_{m1} = -\left(\frac{d\xi_{\pm}}{dy} \pm \xi_{\pm} \frac{d\varphi}{dy}\right); \quad 0 < y < \frac{1}{1+H}, \quad (4')$$

$$j_{\pm}v_{m2} = -\left(\frac{d\xi_{\pm}}{dy} \pm \xi_{\pm} \frac{d\varphi}{dy}\right); \quad \frac{1}{1+H} < y < 1, \quad (5')$$

$$\xi_+(y) = \xi_-(y); \quad -\Delta_1 < y < 0, \quad 1 < y < 1 + \Delta_2, \quad (6')$$

$$\xi_+(y) = \xi_-(y) + \sigma_1; \quad 0 \leq y \leq \frac{1}{1+H}, \quad (7')$$

$$\xi_+(y) = \xi_-(y) + \sigma_2; \quad \frac{1}{1+H} \leq y \leq 1, \quad (8')$$

$$\xi_+(-0) = \xi_+(+0) \gamma_{1+} \exp(\Delta\varphi_0),$$

$$\xi_-(-0) = \xi_- (+0) \gamma_{1-} \exp(-\Delta\varphi_0),$$

$$\xi_+ \left(\frac{1}{1+H} - 0\right) \gamma_{1+} \exp(-\Delta\varphi_1) = \xi_+ \left(\frac{1}{1+H} + 0\right) \gamma_{2+}, \quad (9')$$

$$\xi_- \left(\frac{1}{1+H} - 0\right) \gamma_{1-} \exp(\Delta\varphi_1) = \xi_- \left(\frac{1}{1+H} + 0\right) \gamma_{2-},$$

$$\xi_+(1 - 0) \gamma_{1+} \exp(-\Delta\varphi_2) = \xi_+(1 + 0),$$

$$\xi_-(1 - 0) \gamma_{1-} \exp(\Delta\varphi_2) = \xi_-(1 + 0),$$

$$\begin{aligned}
\xi_{\pm}(-\Delta_1) &= \xi_{\pm}(1 + \Delta_2) = 1, \\
\varphi(-\Delta_1) &= 0, \quad \varphi(1 + \Delta_2) = -u,
\end{aligned} \quad (8)$$

$$i = j_+ - j_-. \quad (9')$$

Далее для удобства решения' краевой задачи (1')–(9') вместо неизвестных постоянных плотностей потоков ионов j_{\pm} будем использовать плотность электрического тока $i = j_+ - j_-$ и вспомогательную величину $j = j_+ + j_-$.

В работе [21] была решена приведенная выше краевая задача и показано, что ВАХ системы, описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned}
\xi_{\pm} + j \frac{\bar{v}_{m1}}{1+H} &= \sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + (2 - j\Delta_1)^2} + \\
&+ \frac{j}{j} \bar{\sigma}_1 \ln \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + (2 - j\Delta_1)^2} - \frac{j}{j} \bar{\sigma}_1}{\xi_{\pm} - \frac{j}{j} \bar{\sigma}_1},
\end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
\bar{\xi} - j \frac{\bar{v}_{m2}H}{1+H} &= \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + (2 + j\Delta_2)^2} + \\
&+ \frac{j}{j} \bar{\sigma}_2 \ln \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + (2 + j\Delta_2)^2} - \frac{j}{j} \bar{\sigma}_2}{\bar{\xi} - \frac{j}{j} \bar{\sigma}_2}.
\end{aligned} \quad (11)$$

$$u = \left(\frac{i}{j} - 1\right) \ln \frac{2 + j\Delta_2}{2 - j\Delta_1} + \ln \frac{\bar{\xi} + \bar{\sigma}_2}{\bar{\xi} + \bar{\sigma}_1} + \ln \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + (2 + j\Delta_2)^2} - \bar{\sigma}_2}{\sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + (2 - j\Delta_1)^2} - \bar{\sigma}_1} + \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + (2 + j\Delta_2)^2} - \bar{\xi} + \frac{\bar{v}_{m2}jH}{1+H}}{\bar{\sigma}_2} - \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + (2 - j\Delta_1)^2} - \bar{\xi} - \frac{\bar{v}_{m1}j}{1+H}}{\bar{\sigma}_1}, \quad (12)$$

$$\bar{\xi}^2 - \bar{\sigma}_1^2 = \bar{\xi}^2 - \bar{\sigma}_2^2, \quad (13)$$

где $\bar{\xi} = \gamma_1 \xi \left(\frac{1}{1+H} - 0\right)$, $\bar{\xi} = \gamma_2 \xi \left(\frac{1}{1+H} + 0\right)$, $\bar{\sigma}_1 = \gamma_1 \sigma_1$, $\bar{\sigma}_2 = \gamma_2 \sigma_2$, $\bar{v}_{m1} = \gamma_1 v_{m1}$, $\bar{v}_{m2} = \gamma_2 v_{m2}$.

С учетом (10)–(11), соотношение (12) запишем в виде

$$u = \left(\frac{i}{j} - 1\right) \ln \frac{2 + j\Delta_2}{2 - j\Delta_1} + \ln \frac{\bar{\xi} + \bar{\sigma}_2}{\bar{\xi} + \bar{\sigma}_1} + \ln \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + (2 + j\Delta_2)^2} - \bar{\sigma}_2}{\sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + (2 - j\Delta_1)^2} - \bar{\sigma}_1} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2 \times \ln \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + (2 + j\Delta_2)^2} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2}{\bar{\xi} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2} + \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1 \ln \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + (2 - j\Delta_1)^2} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1}{\bar{\xi} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1}. \quad (14)$$

Отметим, что определение сопротивления ионообменной мембраны из экспериментальной ВАХ крайне затруднительно из-за влияния сопротивлений диффузионных слоев в электродиффузионной ячейке. Попытки уменьшить их влияние, например, путем увеличения скорости перемешивания или протока разделяемого раствора, не всегда оказываются эффективными особенно при низких концентрациях электролита или невысоких величинах сопротивления самой мембраны [25–29].

В данной работе с помощью полученных соотношений (10)–(11), (13)–(14) получим формулу сопротивления МИОМ, без влияния сопротивлений диффузионных слоев. С этой целью в выражения (10)–(11) и (14) подставим $\Delta_2 = \Delta_1 = 0$ и получим

$$\bar{\xi} + j \frac{\bar{v}_{m1}}{1+H} = \sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4} + \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1 \ln \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1}{\bar{\xi} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1}, \quad (15)$$

$$\bar{\xi} - j \frac{\bar{v}_{m2}H}{1+H} = \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} + \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2 \ln \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2}{\bar{\xi} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2}, \quad (16)$$

$$u = \ln \frac{\bar{\xi} + \bar{\sigma}_2}{\bar{\xi} + \bar{\sigma}_1} + \ln \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} - \bar{\sigma}_2}{\sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4} - \bar{\sigma}_1} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2 \ln \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2}{\bar{\xi} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2} + \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1 \ln \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1}{\bar{\xi} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1}. \quad (17)$$

С учетом того, что $i = (j_+ - j_-)$ и $j = (j_+ + j_-)$, определим число переноса противоионов t стандартным образом

$$t = \frac{j_+}{j_+ - j_-} = \frac{\frac{1}{2}(j_+ - j_-) + \frac{1}{2}(j_+ + j_-)}{(j_+ - j_-)} = \frac{1}{2} + \Delta t, \quad (18)$$

где $\Delta t = \frac{j}{2i} = \frac{J}{2I}$.

В дальнейшем будем рассматривать случай $I < \frac{c_0 FD}{(h_1 + h_2)}$ (т.е. при $i = \frac{I(h_1 + h_2)}{c_0 FD} < 1$). Решение системы (15)–(17) будем искать в виде разложения в ряд Тейлора по малым токам. Тогда в первом приближении по току распределение концентраций ионов в соответствующих слоях МИОМ может быть записано в виде

$$\bar{\xi} \approx \bar{\xi}(0) + i \bar{\xi}'(0), \quad \bar{\xi} \approx \bar{\xi}(0) + i \bar{\xi}'(0), \quad (19)$$

где $\bar{\xi}'(0)$ и $\bar{\xi}''(0)$ – производные по току при $i = 0$.

Подставляя (19) в выражения (15)–(16), получим в нулевом приближении

$$\bar{\xi}(0) = \sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4}, \quad \bar{\xi}(0) = \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4}. \quad (20)$$

Соотношения (20) удовлетворяют и граничному условию (13).

Подставляя (19)–(20), в (15)–(16) в первом приближении по i . Тогда с учетом (20) получим

$$\bar{\xi}'(0) = -2\Delta t \frac{\bar{v}_{m1}}{1+H} + \frac{\bar{\sigma}_1}{\sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4}} \frac{\bar{v}_{m1}}{1+H}, \quad (21)$$

$$\bar{\xi}'(0) = 2\Delta t \frac{\bar{v}_{m2}H}{1+H} - \frac{\bar{\sigma}_2}{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4}} \frac{\bar{v}_{m2}H}{1+H}.$$

Подставляя (19)–(21) в соотношения (13), найдем

$$\Delta t = \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{v}_{m1}}{1+H} \bar{\sigma}_1 + \frac{\bar{v}_{m2}H}{1+H} \bar{\sigma}_2 \right) / \left(\frac{\bar{v}_{m1}}{1+H} \sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4} + \frac{\bar{v}_{m2}H}{1+H} \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} \right). \quad (22)$$

Умножив в (22) числитель и знаменатель на ρ , получим

$$\Delta t = \frac{(R_2 \bar{\sigma}_2 + R_1 \bar{\sigma}_1)}{2 \left[R_2 \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} + R_1 \sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4} \right]}, \quad (23)$$

где $\rho = \frac{RT}{c_0 F^2 D}$, $R_2 = \rho \bar{v}_{m2} h_2$, $R_1 = \rho \bar{v}_{m1} h_1$.

Аналогичным образом, разлагая соотношение (17) в ряд по i , с учетом (19)–(22) получим

$$u = i \left(\alpha_2 \frac{\bar{v}_{m2}H}{1+H} + \alpha_1 \frac{\bar{v}_{m1}}{1+H} \right), \quad (24)$$

где $\alpha_1 = \frac{(2\Delta t + 1)(\sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4} - \bar{\sigma}_1)}{4}$,

$$\alpha_2 = \frac{(2\Delta t + 1)(\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} - \bar{\sigma}_2)}{4}$$

Выражение (24) в размерном виде может быть записано следующим образом

$$V = I(\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2). \quad (25)$$

Из (25) находим, что сопротивление МИОМ – R_{mc} , описывается следующей формулой

$$R_{mc} = (\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2). \quad (26)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для удобства проведения анализа запишем (26) в виде

$$R_{mc} = R_{m1} + R_{m2}, \quad (27)$$

где $R_{m1} = \alpha_1 R_1$, $R_{m2} = \alpha_2 R_2$ – сопротивление заряженных слоев МИОМ.

Из (27) следует, что сопротивление бислойной мембраны определяется как сумма сопротивлений ее заряженных мембранных слоев, причем с учетом (23), сопротивление каждого из слоев зависит и от характеристик другого слоя.

Если плотность заряда модифицированного слоя равна нулю ($\rho_1 = 0$), то из (27) с учетом (24) следует, что

$$R_{mc0} = \left(\frac{\bar{\sigma}_2}{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} + (2R_1/R_2)} + 1 \right) \times \left(\frac{(\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} - \bar{\sigma}_2)}{4} R_2 + \frac{R_1}{2} \right). \quad (28)$$

В случае, если слои не заряжены ($\rho_1 = \rho_2 = 0$), из (27) следует, что сопротивление бислойной

мембраны представляет собой сумму взаимно независимых омических сопротивлений двух незаряженных слоев в виде $R_{mc} = \frac{R_1}{2} + \frac{R_2}{2}$, что совпадает с соответствующим выражением в работе [21]. В случае однослойной ионообменной мембраны из (27) получим, что при $\rho_2 = 0$ следует, что $R_m = \rho \frac{\bar{v}_{m2} h_2}{2}$, а при $\bar{\sigma}_2^2 > 4$ находим, что $R_m = \rho \frac{\bar{v}_{m1} h_2}{\bar{\sigma}_2}$, полученные выражения полностью согласуются с соответствующими формулами для сопротивления однослойной мембраны, полученными в работе [21].

С учетом (24) из (27) следует, что сопротивление бислойной ионообменной мембраны R_{mc} зависит от физико-химических параметров ее слоев и раствора ($\gamma_1, \gamma_2, \rho_1, \rho_2, D, D_{m1}, D_{m2}, c_0$). Влияние некоторых характеристик модифицирующего слоя на величину R_{mc} было проанализировано с помощью пакета MathCad14 и формулы (27), с учетом выражений для α_1 и α_2 и соотношения (23), при заданных значениях $c_f = 0.05$ М; $\rho_2 = 0.98$ М; $h_1 = 15$ мкм; $h_2 = 220$ мкм; $\gamma_1 = 1$; $\gamma_2 = 0.453$; $D = 3300$ мкм²/с; $D_{m1} = 91$ мкм²/с; $D_{m2} = 31$ мкм²/с. Здесь c_f – фиксированная концентрация, введенная для обезразмеривания. Выбранные физико-химические параметры качественно соответствуют модифицированной мембране МФ-4СК/Пан в измерительной ячейке, заполненной 0.05 М водным раствором HCl [30].

Влияние плотности заряда модифицирующего слоя на сопротивление МИОМ (при заданных значениях остальных параметров мембранной системы) исследовано с помощью пакета MathCad 14 и полученного из (27) с учетом (24) выражения вида

$$\frac{R_{mc}}{\tilde{R}_{m2}} \approx \left[1 + \frac{\left(1 + \alpha \frac{\bar{v}_{m1} h_1}{\bar{v}_{m2} h_2} \right)}{\left(\sqrt{1 + \frac{4}{\bar{\sigma}_2^2} + \frac{\bar{v}_{m1} h_1}{\bar{v}_{m2} h_2} \sqrt{\alpha^2 + \frac{4}{\bar{\sigma}_2^2}}} \right)} \right] \times \left[1 + \frac{\bar{v}_{m1} h_1 (\sqrt{\alpha^2 + 4} - \alpha)}{\bar{v}_{m2} h_2 \left(\sqrt{1 + \frac{4}{\bar{\sigma}_2^2}} - 1 \right)} \right], \quad (29)$$

где $\alpha = \frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_2}$, $\tilde{R}_{m2} = R_2 \frac{(\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} - \bar{\sigma}_2)}{4}$.

Как видно из рис. 2, при одинаковой заряженности обоих мембранных слоев МИОМ ($\frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_2} > 0$), с увеличением величины плотности заряда модифицирующего слоя сопротивление мембраны убывает

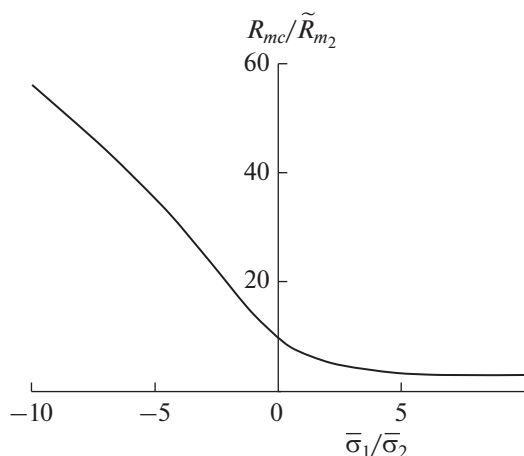


Рис. 2. Зависимость R_{mc}/\tilde{R}_{m_2} от относительной величины заряда модифицирующего слоя $-\bar{\sigma}_1/\bar{\sigma}_2$.

и выходит на плато. При разных по знаку плотности зарядов слоев МИОМ ($\frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_2} < 0$), с увеличением величины плотности заряда модифицированного слоя сопротивление мембраны возрастает.

Влияние толщины модифицирующего слоя на сопротивление МИОМ также было выполнено с помощью пакета MathCad 14 и выражения (29). Как видно из рис. 3, при увеличении толщины модифицирующего слоя $-h_1$ сопротивление МИОМ возрастает независимо от знаков плотности зарядов слоев МИОМ, в то время как скорость ее роста зависит. Так из рис. 3а и 3б видно, что при разных по знаку плотности зарядов слоев МИОМ ($\frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_2} < 0$), скорость роста сопротивления МИОМ при больших толщинах модифицирующего слоя ($\frac{h_1}{h_2} > 1$) заметно меньше, чем при малых значениях, в то время как при одинаковой заряженности обоих мембранных слоев МИОМ

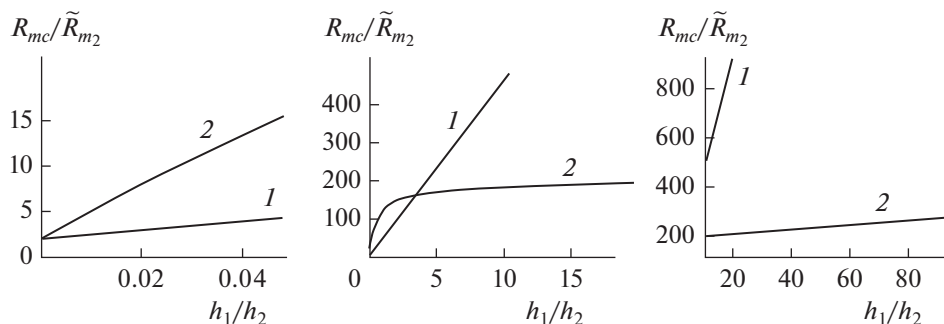


Рис. 3. Зависимости R_{mc}/\tilde{R}_{m_2} от относительной толщины мембраны h_1/h_2 : а $-h_1 < h_2$; б $-h_1 > h_2$; в $-h_1 \sim h_2$ при $\bar{\sigma}_1/\bar{\sigma}_2$: 1 – 2.2 и 2 – (–2.2).

($\frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_2} > 0$) скорость роста сопротивления МИОМ изменяется не столь заметно при возрастании толщины модифицирующего слоя.

Влияние концентрации электролита на сопротивление МИОМ было выполнено численно с помощью пакета MathCad 14 и полученного из (29) с учетом (24) выражения вида

$$\frac{R_{mc}}{\tilde{R}_{m20}} \approx \left[1 + \frac{\left(1 + \alpha \frac{\bar{v}_{m1} h_1}{\bar{v}_{m2} h_2} \right)}{\sqrt{1 + \frac{4x^2}{\bar{\sigma}_{20}^2} + \frac{\bar{v}_{m1} h_1}{\bar{v}_{m2} h_2} \sqrt{\alpha^2 + \frac{4x^2}{\bar{\sigma}_{20}^2}}}} \right] \times \left(1 + \frac{\bar{v}_{m1} h_1 \left(\sqrt{\alpha^2 + 4} - \alpha \right)}{\bar{v}_{m2} h_2 \left(\sqrt{1 + \frac{4x^2}{\bar{\sigma}_{20}^2} - 1} \right)} \right) \frac{\left(\sqrt{\frac{1}{x^2} + \frac{4}{\bar{\sigma}_{20}^2}} - 1/x \right)}{x \left(\sqrt{1 + 4/\bar{\sigma}_{20}^2} - 1 \right)}, \quad (30)$$

$$\text{где } \tilde{R}_{m20} = R_{20} \frac{(\sqrt{\bar{\sigma}_{20}^2 + 4} - \bar{\sigma}_{20})}{4}, \quad R_{20} = \rho_0 \bar{v}_{m2} h_2,$$

$$\bar{\sigma}_{20} = \frac{\rho_2}{Fc_{00}}, \quad \rho_0 = \frac{RT}{c_{00} F^2 D}.$$

Как видно из рис. 4, при низких концентрациях электролита уменьшение его концентрации приводит к заметному росту сопротивления МИОМ, а с ростом концентрации, сопротивление МИОМ убывает, причем величина и скорость изменения сопротивления МИОМ может заметно зависеть от знака модифицирующего слоя.

Для нахождения сопротивления однослойной ионообменной мембраны R_{mc1} положим толщину модифицирующего слоя равной нулю. Тогда с учетом (28) получим формулу сопротивления ИОМ

$$R_{mc1} = \frac{R_2}{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4}} = \frac{\rho \bar{v}_{m2} h_2}{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4}}. \quad (31)$$

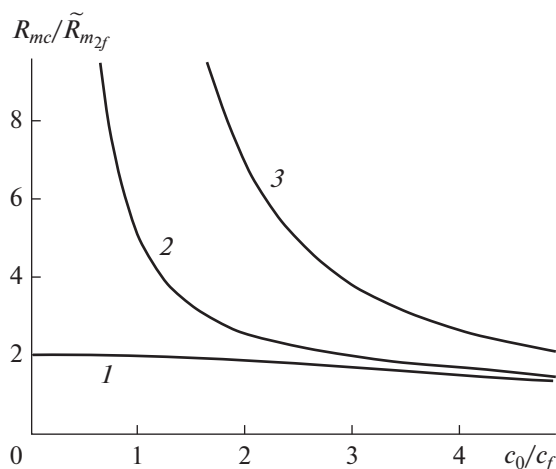


Рис. 4. Зависимость сопротивления R_{mc}/\tilde{R}_{m2f} от концентрации раствора c_0/c_f при различных значениях $(h_1/h_2; \bar{\sigma}_1/\bar{\sigma}_2)$: 1 – (0;0); 2 – (0.068; 2.2); 3 – (0.068; –2.2).

Как видно из соотношения (31), сопротивление однослойной ионообменной мембраны линейно зависит от толщины мембраны – h_2 , что хорошо согласуется с экспериментальными данными [26–29]. Отметим также, что в случае однослойной ИОМ сопротивление мембраны при низких концентрациях электролита практически не изменяется, однако с ростом концентрации сопротивление убывает, как видно из рис. 4. Заметим, что подобное поведение наблюдается в экспериментах [26–29], в том числе и для ионообменных нанопористых мембран [30].

Отметим также, что (31) описывает сопротивление нанокпилляра с поверхностным зарядом $\sigma_s = \sigma_2$. Так, если предположить, что $D = D_{m2}$ и $\gamma_2 = 1$ (т.е. $\bar{v}_{m2} = 1$), то сопротивление R_{nc} нанокпилляра описывается следующим выражением

$$R_{nc} = \frac{\rho h_2}{\sqrt{\sigma_2^2 + 4}}, \quad (32)$$

которое совпадает с формулой сопротивления нанокпилляра, полученной в работе при тех же допущениях [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в рамках модели тонкопористой мембраны получено простое аналитическое выражение сопротивления поверхностно-модифицированной ионообменной мембраны в зависимости от физико-химических характеристик ее заряженных слоев. Методом математического моделирования исследовано влияние плотности заряда модифицирующего слоя МИОМ на ее сопротивление. Показано, что сопротивление МИОМ

уменьшается и выходит на плато при возрастании величины плотности заряда модифицирующего слоя, если плотности зарядов обоих мембранных слоев имеют одинаковый знак. При разных знаках плотности зарядов сопротивление МИОМ возрастает с увеличением величины плотности заряда модифицирующего слоя. Показано, что при увеличении толщины модифицирующего слоя, сопротивление мембраны МИОМ возрастает независимо от знака зарядов слоев МИОМ, в то время как скорость роста сопротивления МИОМ зависит от знака плотности.

Установлено, что при низких концентрациях раствора сопротивление МИОМ сильно возрастает с уменьшением концентрации, а при высоких – слабо убывает с увеличением концентрации. Получена простая формула для сопротивления однослойной ионообменной мембраны. Показано, что при низких концентрациях электролита сопротивление ИОМ практически не зависит от концентрации, однако при возрастании концентрации сопротивление МИОМ начинает убывать.

Полученные результаты, строго говоря, применимы для количественной оценки сопротивления новых ионообменных мембран в растворах одновалентных электролитов типа KCl, у которых подвижности аниона и катиона, практически совпадают. К сожалению, получить аналитическое решение при различии коэффициентов диффузии ионов и зависимости их от концентрации электролита невозможно. Однако и в этом случае полученные в работе результаты могут быть использованы для прогностических оценок сопротивления МИОМ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00661).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strathmann H.* Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications // *Desalination*. 2010. V. 264. P. 268–288.
2. *Larchet C., Zabolotsky V.I., Pismenskaya N., Nikonenko V.V., Tskhay A., Tastanov K. et al.* Comparison of different EK stack conceptions when applied for drinking water production from brackish waters // *Desalination*. 2008. V. 222. P. 489–496.
3. *Apel P.Y., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampol-*

- skii Y.P., Yaroslavtsev A.B.* Prospects of membrane science development // *Membr. Membr. Technol.* 2019. V. 1. P. 45–63.
4. *Paidara M., Fateev V., Bouzeka K.* Membrane electrolysis – history, current status and perspective // *Electrochimica Acta.* 2016. V. 209. P. 737–756.
 5. *Ramaswamy N., Mukerjee S.* Alkaline anion-exchange membrane fuel cells: challenges in electrocatalysis and interfacial charge transfer // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. P. 11945–11979.
 6. *Esmaeili N., Gray E.M., Webb C.J.* Non-fluorinated polymer composite proton exchange membranes for fuel cell applications – a review // *ChemPhysChem.* 2019. V. 20. P. 2016–2053.
 7. *Kalathil A., Raghavan A., Kandasubramanian B.* Polymer fuel cell based on polybenzimidazole membrane: a review // *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2018. V. 58. P. 465–497.
 8. *Kotoka F., Merino-Garcia I., Velizarov S.* Surface modifications of anion exchange membranes for an improved reverse electrodialysis process performance: a review // *Membranes.* 2020. V. 10. № 8. P. 160–182.
 9. *Luo T., Abdu S., Wessling M.* Selectivity of ion exchange membranes: a review // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 555. P. 429–454.
 10. *Khoiruddin Ariono D., Subagjo Wenten I.G.* Surface modification of ion-exchange membranes: methods, characteristics, and performance // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. № 48. P. 45540–45553.
 11. *Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B.* Development of surface-sulfonated graft anion-exchange membranes with monovalent ion selectivity and antifouling properties for electromembrane processes // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 612. P. 118408–1184040.
 12. *Zheng Z., Pang X., Ruan H., Liao J., Gao C., Van der Bruggen B., Shen J.* Mussel-inspired surface functionalization of AEM for simultaneously improved monovalent anion selectivity and antibacterial property // *Membranes.* 2019. V. 9. № 3. P. 36–50.
 13. *Achoh A.R., Zabolotsky V.I., Lebedev K.A., Sharafan M.V., Yaroslavtsev A.B.* Electrochemical properties and selectivity of bilayer ion-exchange membranes in ternary solutions of strong electrolytes // *Membr. Membr. Technol.* 2021. V. 3. P. 52–71.
 14. *Melnikov S.S., Nosova E.N., Melnikova E.D., Zabolotsky V.I.* Reactive separation of inorganic and organic ions in electrodialysis with bilayer membranes // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 268. P. 118561–118575.
 15. *Femmer R., Mani A., Wessling M.* Ion transport through electrolyte/polyelectrolyte multi-layers // *Scientific Reports.* 2015. V. 5. № 11583–11595.
 16. *Zhao Y., Tang K., Liu H., Van der Bruggen B., Díaz A.S., Shen J., Gao C.* An anion exchange membrane modified by alternate electro-deposition layers with enhanced monovalent selectivity // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 520. P. 262–271.
 17. *Falina I., Loza N., Loza S., Titskaya E., Romanyuk N.* Permselectivity of cation exchange membranes modified by polyaniline // *Membranes.* 2021. V. 11. P. 227–247.
 18. *Andreeva M.A., Loza N.V., Pis'menskaya N.D., Dammak L., Larchet C.* Influence of surface modification of MK-40 membrane with polyaniline on scale formation under electrodialysis // *Membranes.* 2020. V. 10. № 7. P. 145–160.
 19. *Filippov A.N., Petrova D.A., Falina I.V., Kononenko N.A., Ivanov E.V., Lvov Y.M., Vinokurov V.A.* Transport asymmetry of novel bi-layer hybrid perfluorinated membranes on the base of MF-4SC modified by halloysite nanotubes with platinum // *Polymers.* 2018. V. 10. № 4. P. 366.
 20. *Tsygurina K., Rybalkina O., Sabbatovskiy K., Kirichenko E., Sobolev V., Kirichenko K.* Layer-by-layer coating of MK-40 heterogeneous membrane with polyelectrolytes creates samples with low electrical resistance and weak generation of H⁺ and OH⁻ ions // *Membranes.* 2021. V. 11. P. 145–165.
 21. *Филиппов А.Н.* Асимметрия вольтамперной характеристики: бислойная модель модифицированной ионообменной мембраны // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. № 3. С. 386–395.
 22. *Filippov A.N., Starov V.M., Kononenko N.A., Berezina N.P.* Asymmetry of diffusion permeability of bi-layer membranes // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. P. 29–44.
 23. *Филиппов А.Н., Иксанов Р.Х., Кононенко Н.А., Березина Н.П., Фалина И.В.* Теоретическое и экспериментальное исследование асимметрии диффузионной проницаемости композитных мембран // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72. № 2. С. 238–248.
 24. *Березина Н.П., Кононенко Н.А., Филиппов А.Н., Шкирская С.А., Фалина И.В., Сычева А.А.* Электро-транспортные свойства, морфология и модельное описание мембран МФ-4СК, поверхностно-модифицированных полианилином // *Электрохимия.* 2010. Т. 46. С. 515–524.
 25. *Filippov A.N., Kononenko N.A., Loza N.V., Petrova D.A.* Modeling asymmetry of a current–voltage curve of a novel MF-4SC/PTMSP bilayer membrane // *Membranes.* 2022. V. 12. P. 22–52.
 26. *Długołęcki P., Ogonowski P., Metz S.J., Saakes M., Nijmeijer K., Wessling M.* On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 349. P. 369–379.
 27. *Geise G.M., Hickner M.A., Logan B.E.* Ionic resistance and permselectivity tradeoffs in anion exchange membranes // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2013. V. 5. № 20. P. 10294–10301.
 28. *Długołęcki P., Anet B., Metz S.J., Nijmeijer K., Wessling M.* Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 346. P. 163–171.
 29. *Galama A.H., Hoog N.A., Yntema D.R.* Method for determining ion exchange membrane resistance for electrodialysis systems // *Desalination.* 2016. V. 380. P. 1–11.
 30. *Balme S., Picaud F., Manghi M., Palmeri J., Bechelany M., Cabello-Aguilar S., Abou-Chaaya A., Miele F., Balanzat E., Janot J.M.* Ionic transport through sub-10 nm diameter hydrophobic high-aspect ratio nanopores: experiment, theory and simulation // *Scientific Reports.* 2015. V. 5. P. 10135–10150.
 31. *Secchi E., Niguus A., Jubin L., Siria A., Bocquet L.* Scaling behavior for ionic transport and its fluctuations in individual carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2016. V. 116. P. 154501–15455.