

УДК 517.958:536.71532:541.135.1539.219.3544.6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ БИСЛОЙНОЙ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРНОЙ КРИВОЙ

© 2022 г. В. В. Угрозов^{а, *}, А. Н. Филиппов^б

^аФинансовый университет при Правительстве Российской Федерации, ул. Щербаковская, 38, Москва, 123995 Россия

^бГубкинский университет, Ленинский просп., 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vugr@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.11.2021 г.

После доработки 03.12.2021 г.

Принята к публикации 07.12.2021 г.

Получено аналитическое выражение для дифференциального сопротивления четырехслойной электромембранной системы, состоящей из бислойной ионообменной мембраны с незаряженным слоем и слоем постоянной по толщине обменной емкости и двух диффузионных слоев одинаковой толщины. Определена степень влияния диффузионных слоев на величину электрического сопротивления системы. Впервые получено алгебраическое выражение для электрического сопротивления поверхностно модифицированной ионообменной мембраны в зависимости от физико-химических характеристик слоев бислойной мембраны.

Ключевые слова: поверхностно-модифицированная ионообменная мембрана, диффузия, сопротивление, электромембранная ячейка

DOI: 10.1134/S2218117222020080

ВВЕДЕНИЕ

Дальнейшее развитие технологии производства топливных элементов [1–3], систем хранения и преобразования энергии [4, 5], обратного электролиза [6–8] и электролиза [9–11] невозможно без создания ионообменных мембран с улучшенными характеристиками.

Важнейшей характеристикой ионообменной мембраны (ИОМ), наряду с проницаемостью и селективностью является ее сопротивление (проводимость). В настоящее время проводятся интенсивные экспериментальные исследования ионного переноса в различных ИОМ и их свойств. Так в последнее время активно изучается проводимость поверхностно-модифицированных ионообменных мембран (МИОМ) [12–17]. Однако, теоретических исследований по определению их сопротивлений с учетом влияния модифицирующего слоя и других физико-химических параметров практически не проводилось. Таким образом, представляет большой интерес получение простых аналитических формул, позволяющих корректно определять и прогнозировать сопротивление различных ИОМ.

Цель данной работы состоит в нахождении аналитической формулы для сопротивления МИОМ в зависимости от свойств ее модифицирующего

слоя, а также ряда других физико-химических параметров, и исследовании влияния этих параметров на величину сопротивления.

В данной работе решение поставленной задачи было выполнено с учетом ранее полученных в рамках бислойной модели “тонкопористой мембраны” [18–20] результатов по описанию вольтамперной характеристики (ВАХ) в случае четырехслойной электромембранной системы с поверхностно модифицированной ионообменной мембраной [21].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Будем рассматривать установившийся транспорт ионов 1 : 1 электролита через бислойную мембрану с двумя примыкающими диффузионными слоями при наложении внешнего электрического поля (задании перепада напряжения U). Для определенности считаем мембрану катионообменной, имеющей постоянное по толщине, но разное по слоям распределение плотности зарядов фиксированных групп (схема процесса электродиффузии представлена на рис. 1). Если поперечный размер мембранной ячейки мал по сравнению с диаметром мембраны, то процесс электродиффузии можно рассматривать в одномерном приближении. Незаряженный слой 1

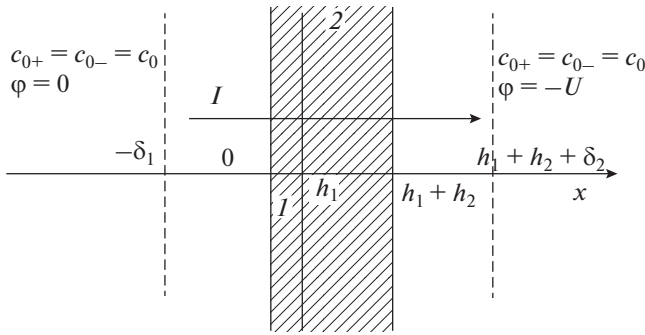


Рис. 1. Схема процесса электродиффузии через бислойную катионообменную мембрану с прилегающими диффузионными слоями. 1 – нейтральный модифицирующий слой, 2 – ионообменный слой.

образуется, например, в результате поверхностного модифицирования катионитовой мембраны (рис. 1).

Будем рассматривать концентрации электролита $c_0 \geq 0.001$ 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.

Полагаем, что постоянная по толщине объемная плотность фиксированных зарядов в ионообменном слое 2 мембраны ($h_1 < x < h_1 + h_2$) равна $-\rho_2$. В обеих областях интенсивного перемешивания раствора концентрации ионов постоянны и равны между собой:

$$c_0 = c_{0+} = c_{0-}, \quad \text{при } x < -\delta_1; x > h_1 + h_2 + \delta_2, \quad (1)$$

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

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 – универ-

сальная 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 молекулы электролита в объемном растворе и слоях мембраны, соответственно. Считаем для простоты, 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 КСl.

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:

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

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

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

$$c_+(-0) \exp(-\Delta\phi_0) = c_+(+0) \gamma_{1+},$$

$$c_-(-0) \exp(\Delta\phi_0) = c_-(+0) \gamma_{1-},$$

$$c_+(h_1 - 0) \gamma_{1+} \exp(-\Delta\phi_1) = c_+(h_1 + 0) \gamma_{2+}, \quad (7)$$

$$c_-(h_1 - 0) \gamma_{1-} \exp(\Delta\phi_1) = c_-(h_1 + 0) \gamma_{2-},$$

$$c_+(h_1 + h_2 - 0) \gamma_{2+} \exp(-\Delta\phi_2) = c_+(h_1 + h_2 + 0),$$

$$c_-(h_1 + h_2 - 0) \gamma_{2-} \exp(\Delta\phi_2) = c_-(h_1 + h_2 + 0),$$

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

$$c_{\pm}(-\delta_1) = c_{\pm}(h_1 + h_2 + \delta_2) = c_0; \quad (8)$$

$$\phi(-\delta_1) = 0, \phi(h_1 + h_2 + \delta_2) = -u.$$

Плотность электрического тока в системе определяется формулой:

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

В приведенных выше формулах введены следующие обозначения: $\Delta\phi_0$, $\Delta\phi_1$ и $\Delta\phi_2$ – скачки безразмерного электрического потенциала при переходе через поверхности мембраны $x = 0$, $x = h_1$ и $x = h_1 + h_2$, $\gamma_{1\pm}$, $\gamma_{2\pm}$ – коэффициенты равновесного распределения ионов в слоях мембраны,

$u = \frac{F}{RT} U$ – безразмерное электрическое напряжение в системе, U – размерное электрическое напряжение.

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

$$y = \frac{x}{h_1 + h_2}, \quad \xi_{\pm} = \frac{c_{\pm}}{c_0}, \quad \xi = \xi_+ + \xi_-, \quad j_{\pm} = \frac{J_{\pm}(h_1 + h_2)}{Dc_0},$$

$$i = \frac{I(h_1 + h_2)}{c_0FD}, \quad j = j_+ - j_-, \quad H = \frac{h_2}{h_1} > 1, \quad (10)$$

$$\Delta_{1,2} = \frac{\delta_{1,2}}{h_1 + h_2}, \quad \sigma_2 = \frac{\rho_2}{c_0}, \quad v_{m1,m2} = \frac{D}{D_{m1,m2}},$$

$$\gamma_1 = \sqrt{\gamma_{1+}\gamma_{1-}}, \quad \gamma_2 = \sqrt{\gamma_{2+}\gamma_{2-}}.$$

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

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

$$\xi_{\pm} = 1, \quad \text{при} \quad y < -\Delta_1, y > 1 + \Delta_2, \quad (2a)$$

$$j_{\pm} = -\left(\frac{d\xi_{\pm}}{dy} \pm \xi_{\pm} \frac{d\varphi}{dy}\right); \quad (3a)$$

$$-\Delta_1 < y < 0, \quad 1 < y < 1 + \Delta_2,$$

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

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

$$\xi_+(y) = \xi_-(y); \quad -\Delta_1 < y < 0, \quad 1 < y < 1 + \Delta_2, \quad (5a)$$

$$\xi_+(y) = \xi_-(y); \quad 0 \leq y \leq \frac{1}{1+H}, \quad (6a)$$

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

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

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

$$\xi_+\left(\frac{1}{1+H} - 0\right)\gamma_{1+} \exp(-\Delta\varphi_1) = \xi_+\left(\frac{1}{1+H} + 0\right)\gamma_{2+}, \quad (7a)$$

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

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

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

$$\xi_{\pm}(-\Delta_1) = \xi_{\pm}(1 + \Delta_2) = 1, \quad (8a)$$

$$\varphi(-\Delta_1) = 0, \quad \varphi(1 + \Delta_2) = -u,$$

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

Далее для удобства решения краевой задачи (1a)–(9a) 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 парой алгебраических уравнений:

$$\frac{j\bar{v}_{m2}H}{1+H} + \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + (2 + j\Delta_2)^2} - \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + \left(2 - j\left(\Delta_1 + \frac{\bar{v}_{m1}}{1+H}\right)\right)^2} = -\frac{i}{j} \ln \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + (2 + j\Delta_2)^2} - \frac{i}{j}\bar{\sigma}_2}{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + \left(2 - j\left(\Delta_1 + \frac{\bar{v}_{m1}}{1+H}\right)\right)^2} - \frac{i}{j}\bar{\sigma}_2}. \quad (11)$$

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

$$+ \frac{j\bar{v}_{m2}H}{1+H} + \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + (2 + j\Delta_2)^2} - \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + \left(2 - j\left(\Delta_1 + \frac{\bar{v}_{m1}}{1+H}\right)\right)^2}. \quad (12)$$

где $\bar{v}_{m1} = \gamma_1 v_{m1}$, $\bar{v}_{m2} = \gamma_2 v_{m2}$, $\bar{\sigma}_2 = \gamma_2 \sigma_2$.

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

$$t = \frac{j_+}{j_+ - j_-} = \frac{\frac{1}{2}(j_+ - j_-) + \frac{1}{2}(j_+ + j_-)}{(j_+ - j_-)} = \frac{1}{2} + \Delta t, \quad (13)$$

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

В дальнейшем будем рассматривать случай малых токов (т.е. $i \ll 1$).

Будем полагать, что при $i \rightarrow 0$ и $j \rightarrow 0$ отношение $\frac{i}{j} = \text{const} \neq 0$ [21]. Тогда, выражая в соотношении (11) всюду j через i и Δt , и разлагая его в ряд по i , в первом приближении получим

$$\Delta t = \bar{\sigma}_2 \left[2\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} + \frac{4(r_1 + r_2 + r_p)}{r_s} \right]^{-1}, \quad (14)$$

где $r_1 = \Delta_1$, $r_2 = \Delta_2$, $r_p = \frac{\bar{v}_{m1}}{1+H}$, $r_s = \frac{\bar{v}_{m2}H}{1+H}$.

Аналогичным образом выражая в соотношении (12) всюду j через i и Δt , и разлагая его в ряд по i , с учетом (14) получим следующее выражение

$$u = i(2t-1)r_s + i \left[(1-t) + \frac{2(2t-1)}{\bar{\sigma}_2(\sqrt{\bar{\sigma}_2^2+4-\bar{\sigma}_2})} \right] \times (r_1 + r_2 + r_p). \quad (15)$$

Выражение (15) в размерном виде может быть окончательно записано следующим образом:

$$V = I \left\{ (2t-1)R_s/\bar{\sigma}_2 + \left[(1-t) + \frac{2(2t-1)}{\bar{\sigma}_2(\sqrt{\bar{\sigma}_2^2+4-\bar{\sigma}_2})} \right] (R_1 + R_2 + R_p) \right\}, \quad (16)$$

где $R_s = \rho \bar{v}_{m2}h_2$, $R_p = \rho \bar{v}_{m1}h_1$, $R_1 = \rho \delta_1$, $R_2 = \rho \delta_2$, $\rho = \frac{RT}{c_0 F^2 D}$.

В работе [21] было показано, что в случае незаряженной бислойной мембраны R_1 , R_2 определяют сопротивления диффузионных слоев, а R_s , R_p – сопротивления ионообменного и модифицирующего слоев незаряженной мембраны.

Из (16) находим, что омическое сопротивление R_c электромембранной системы, описывается выражением вида

$$R_c = \left\{ (2t-1)R_s/\bar{\sigma}_2 + \left[(1-t) + \frac{2(2t-1)}{\bar{\sigma}_2(\sqrt{\bar{\sigma}_2^2+4-\bar{\sigma}_2})} \right] (R_1 + R_2 + R_p) \right\}, \quad (17)$$

где $t = \frac{1}{2} + \bar{\sigma}_2 \left[2\sqrt{\bar{\sigma}_2^2+4} + \frac{4(R_1 + R_2 + R_p)}{R_s} \right]^{-1}$.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Запишем соотношение (17) в более удобном для анализа виде

$$R_c = R_{mc} + R_{dc}, \quad (18)$$

где $R_{mc} = (R_{ms} + R_{mp})$, $R_{ms} = \alpha R_s$, $R_{mp} = \beta R_p$ – сопротивления двуслойной мембраны и ее ионообменного и модифицированного слоев, соответственно; βR_1 и βR_2 – сопротивления диффу-

зионных слоев, $R_{dc} = \beta(R_1 + R_2)$, $\alpha = \frac{\tau}{\bar{\sigma}_2}$, $\tau = \frac{\bar{\sigma}_2}{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2+4}+2K}$, $\beta = \frac{1}{2} \left[(1-\tau) + \alpha \left(\sqrt{\bar{\sigma}_2^2+4} + \bar{\sigma}_2 \right) \right]$, $K = \frac{(R_1 + R_2 + R_p)}{R_s} = \frac{\bar{v}_{m1}h_1 + \delta_1 + \delta_2}{\bar{v}_{m2}h_2}$.

Из (18) следует, что сопротивление ячейки определяется как сумма сопротивлений мембраны и диффузионных слоев. Отметим, что сопротивление мембраны R_{mc} в ячейке зависит не только от физико-химических параметров ее слоев и раствора ($\bar{v}_{m1} = \gamma_1 v_{m1}$, $\bar{v}_{m2} = \gamma_2 v_{m2}$, $\bar{\sigma}_2 = \gamma_2 \sigma_2$, c_0 , D), но и от толщин диффузионных слоев δ_1, δ_2 , величины которых в значительной степени зависят от интенсивности перемешивания раствора.

Для определения степени влияния сопротивления диффузионных слоев на R_c использовалось следующее выражение, полученное из (18):

$$\frac{R_c}{R_s} = \alpha + \beta K. \quad (19)$$

Влияние диффузионных сопротивлений на величину $\frac{R_c}{R_s}$ было проанализировано с помощью пакета MathCad 14 и формулы (19) при заданных значениях $c_0 = 0.05$ М; $\rho_2 = 0.98$ М; $\delta = 179$ мкм, $h_1 = 15$ 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. Выбранные физико-химические параметры качественно соответствуют модифицированной мембране МФ-4СК/Пан в измерительной ячейке, заполненной 0.05М водным раствором HCl [22].

Расчеты $\frac{R_c}{R_s}$ для различных значений δ , при $\delta_1 = \delta_2 = \delta$ и постоянном значении R_s представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, толщина δ может заметно влиять на величину R_c , которая возрастает с увеличением δ , причем ее влияние с уменьшением концентрации раствора электролита усиливается. Таким образом, сопротивления диффузионных слоев, пропорциональные δ , заметно влияют на величину R_c , причем это влияние усиливается с уменьшением концентрации раствора электролита.

Из проведенного анализа следует, что экспериментальное определение сопротивления ионообменной мембраны из ВАХ четырехслойной электромембранной системы крайне затруднительно из-за сопротивлений диффузионных слоев в ячейке. Попытки уменьшить сопротивления диффузионных слоев, например, путем увеличе-

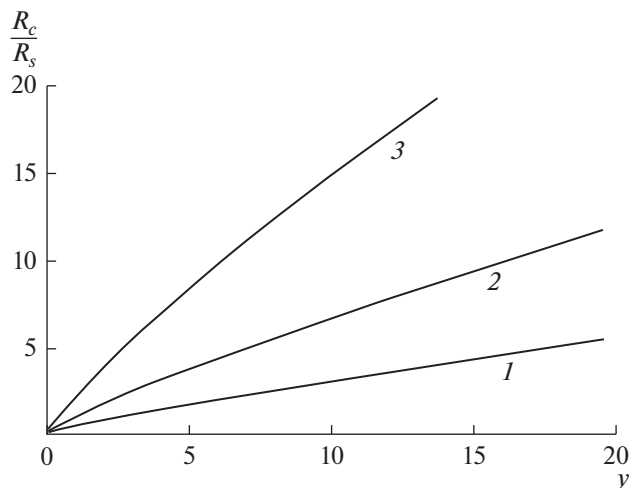


Рис. 2. Зависимость $\frac{R_c}{R_s}$ от относительной толщины диффузионного слоя $y = \frac{2\delta}{\bar{v}_{m2}h_2}$ при различных значениях c_0 : 1 – 0.1 М; 2 – 0.05 М; 3 – 0.025 М.

ния скорости перемешивания или потока, не всегда бывают эффективными особенно при низких концентрациях электролита и невысоких величинах сопротивления самой мембраны [23–26]. Полученный нами на основе анализа формулы (19) вывод согласуется с экспериментальными результатами работы [23]. В силу указанных трудностей экспериментального определения сопротивления ИОМ при постоянном токе активно используется метод импедансной спектроскопии [27–29]. Как показано в работе [23] он позволяет экспериментально определять отдельно величину омического сопротивления ИОМ и сопротивление диффузионных слоев.

Для нахождения аналитического выражения электрического сопротивления бислойной мембраны R_{mm} , не зависящего от сопротивления диффузионных слоев, будем полагать, что их толщины равны нулю. Тогда, полагая $R_1 = R_2 = 0$, из (18) получим

$$R_{mm} = \alpha_m R_s + \beta_m R_p, \quad (20)$$

$$\text{где } \alpha_m = \frac{\tau_m}{\bar{\sigma}_2}, \beta_m = \frac{1}{2} \left[(1 - \tau_m) + \frac{\tau_m (\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} + \bar{\sigma}_2)}{\bar{\sigma}_2} \right], \tau_m = \frac{\bar{\sigma}_2}{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} + 2K_m}, \beta_m = \frac{1}{2} \left[(1 - \tau_m) + \alpha_m (\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} + \bar{\sigma}_2) \right], K_m = \frac{R_p}{R_s} = \frac{\gamma_1 D_{m2} h_1}{\gamma_2 D_{m1} h_2}.$$

Как видно из (20), влияние модифицированного слоя на величину сопротивления мембраны

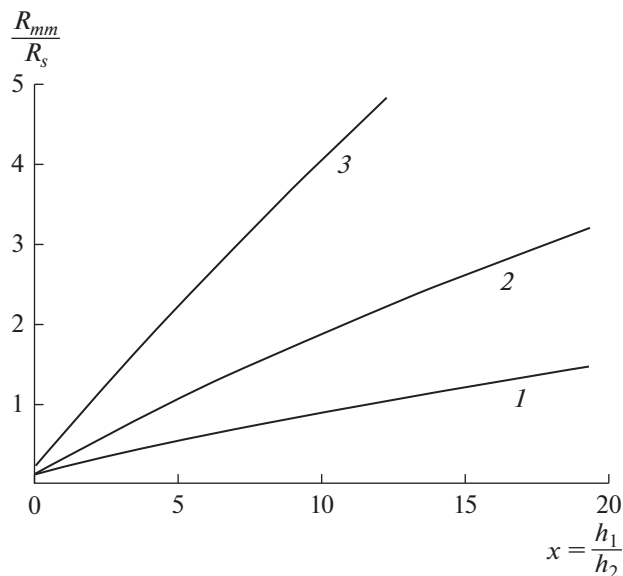


Рис. 3. Зависимость $\frac{R_{mm}}{R_s}$ от относительной толщины диффузионного слоя $x_1 = \frac{h_1}{h_2}$ при различных значениях c_0 : 1 – 0.1 М; 2 – 0.05 М; 3 – 0.025 М.

определяется не только величиной R_p , но и параметром $K_m = \frac{\gamma_1 D_{m2} h_1}{\gamma_2 D_{m1} h_2}$.

Для определения степени влияния толщины модифицированного слоя на сопротивление бислойной мембраны R_{mm} выражение (20) было записано в виде

$$\frac{R_{mm}}{R_s} = \alpha_m + \beta_m K_m. \quad (21)$$

Влияние толщины модифицированного слоя на относительное сопротивление МИОМ $\frac{R_{mm}}{R_s}$ представлено на рис. 3, из которого видно, что с ростом h_1 сопротивление МИОМ возрастает, причем влияние h_1 усиливается при уменьшении концентрации электролита.

Влияние концентрации электролита на сопротивление МИОМ было выполнено численно с помощью пакета MathCad 14 и полученного из (20) выражения вида

$$\frac{R_{mm}}{R_{s0}} = (\alpha_m R_s + \beta_m R_p) / R_{s0}, \quad (22)$$

где $R_{s0} = \rho \bar{v}_{m2} h_2$ – сопротивление ионообменного слоя незаряженной бислойной мембраны при $c_0 = 0.05$ М.

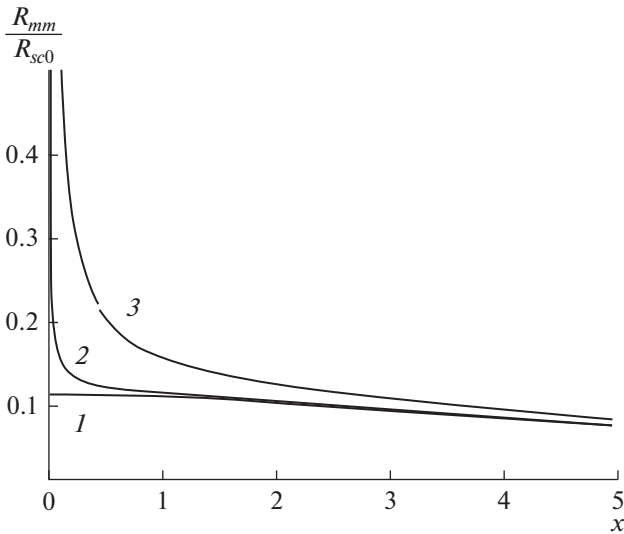


Рис. 4. Зависимость $\frac{R_{mm}}{R_{sc0}}$ от относительной концентрации электролита $x = \frac{c}{c_0}$ при $K = 0$ – однослойная ионообменная мембрана (1); 0.005 (2); 0.05 (3). R_{sc0} – сопротивление ионообменного слоя незаряженной двухслойной мембраны при концентрации электролита $c_0 = 0.05$ М.

Как видно из рис. 4, при малых концентрациях электролита влияние сопротивления модифицирующего слоя особенно заметно, и оно возрастает с уменьшением концентрации электролита тем больше, чем больше отношение сопротивлений

R_p и R_s (т.е. $K_m = \frac{R_p}{R_s} = \frac{\gamma_1 D_{m2} h_1}{\gamma_2 D_{m1} h_2}$). Таким образом, наличие модифицирующего слоя может приводить к заметному росту сопротивления МИОМ при низких концентрациях раствора электролита. С ростом концентрации, как видно из рис. 4, сопротивление МИОМ начинает падать.

Сопротивление однослойной ионообменной мембраны R_m получим из (20) полагая, что толщина модифицирующего слоя равна нулю (тогда имеем $R_p = 0$):

$$R_m = \frac{R_s}{\sqrt{\sigma_2^2 + 4}} = \rho \frac{\bar{v}_{m2} h_2}{\sqrt{\sigma_2^2 + 4}}. \quad (23)$$

Как видно из соотношения (23), сопротивление однослойной ионообменной мембраны линейно зависит от толщины мембраны, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [23]. Зависимость сопротивления однослойной ИОМ от концентрации электролита представлена на рис. 4 (кривая 1). Как видно из этого рисунка, сопротивление мембраны при низких концентрациях электролита практически не изменя-

ется, однако с ее ростом сопротивление падает. Заметим, что подобное поведение наблюдается в экспериментах [23–29], в том числе для ионообменных нанопористых мембран [30]. Отметим, что полученное выражение полностью согласуется с выражением для сопротивления однослойной мембраны, полученным в работе [21]. Так при $\bar{\sigma}_2^2 = 0$ следует, что $R_m = \rho \frac{\bar{v}_{m2} h_2}{2}$, а при $\bar{\sigma}_2^2 > 4$ получим, что $R_m = \rho \frac{v_{m1} h_2}{\sigma_2}$.

Отметим также, что (23) описывает сопротивление нанокapилляра 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} такого нанокapилляра описывается следующим выражением

$$R_{nc} = \frac{R_s}{\sqrt{\sigma_2^2 + 4}} = \rho \frac{h_2}{\sqrt{\sigma_2^2 + 4}}, \quad (24)$$

которое совпадает с формулой сопротивления нанокapилляра, полученной в работе [31].

Отметим, что авторы работы [14] с использованием пакета COMSOL численно решали задачу электродиффузионного переноса ионов через асимметричную биполярную мембрану (один слой тонкий, другой толстый) с учетом нарушения электронейтральности в ДЭС, учитываемого с помощью уравнения Пуассона. При этом вопрос о сопротивлении такой бислойной мембраны не обсуждался.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено аналитическое выражение для дифференциального сопротивления электромембранной системы, содержащей бислойную ионообменную мембрану с незаряженным слоем и слоем с постоянной обменной емкостью по толщине. Показано, что на величину сопротивления электромембранной системы заметно влияют сопротивления диффузионных слоев.

Впервые получено простое выражение для электрического сопротивления поверхностно-модифицированной ионообменной мембраны в зависимости от физико-химических характеристик модифицирующего и ионообменного слоев мембраны и раствора электролита.

Установлено, что влияние модифицирующего слоя на сопротивление МИОМ заметно при низких концентрациях раствора, причем оно усиливается при уменьшении концентрации электролита.

Получено также выражение для сопротивления однослойной ионообменной мембраны. Установлено, что при низких концентрациях электролита сопротивление практически не изменяется, а с ростом концентрации убывает.

Полученное выражение для сопротивления МИОМ может быть использовано при прогнозировании сопротивлений новых ионообменных мембран, а также для их количественной оценки.

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. Ramaswamy N., Mukerjee S. // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 11945.
2. Esmaeili N., Gray E.M., Webb C.J. // Chem. Phys. Chem. 2019. V. 20. P. 2016.
3. Kalathil A., Raghavan A., Kandasubramanian B. // Polym. Technol. Mater. 2019. V. 58. P. 465.
4. Chen X., Vereecken P.M. // Adv. Mater. Interfaces. 2019. V. 6. P. 1800899.
5. Costa C.M., Lee Y.-H., Kim J.-H., Lee S.-Y., Lanceros-Méndez S. // Energy Storage Mater. 2019. V. 22. P. 346.
6. Mei Y., Tang C.Y. // Desalination. 2018. V. 425. P. 156.
7. Tufa R.A., Pawlowski S., Veerman J., Bouzek K., Fontananova E., di Profio G., Velizarov S., Crespo J.G., Nijmeijer K., Curcio E. // Appl. Energy. 2018. V. 225. P. 290.
8. Hong J.G., Zhang B., Glabman S., Uzal N., Dou X., Zhang H., Wei X., Chen Y. // J. Membr. Sci. 2015. V. 486. P. 71.
9. Ran J., Wu L., He Y., Yang Z., Wang Y., Jiang C., Ge L., Bakangura E., Xu T. // J. Membr. Sci. 2017. V. 522. P. 267.
10. Campione A., Gurreri L., Ciofalo M., Micale G., Tamburini A., Cipollina A. // Desalination. 2018. V. 434. P. 121.
11. Apel P.Y., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Y.P., Yaroslavtsev A.B. // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. P. 45.
12. Vasselbehagh M., Karkhanechi H., Takagi R., Matsuyama H. // J. Membr. Sci. 2015. V. 490. P. 301.
13. Luo T., Abdu S., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 429.
14. Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. // J. Membr. Sci. 2021. V. 635. 119466.
15. Amado F.D.R., Rodrigues M.A.S., Morisso F.D.P., Bernardes A.M., Ferreira J.Z., Ferreira C.A. // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 320. P. 52.
16. Falina I., Loza N., Loza E., Titskaya E., Romanyuk N. // Membranes. 2021. V. 11. P. 227.
17. Andreeva M.A., Loza N.V., Pis'menskaya N.D., Damak L., Larchet C. // Membranes. 2020. V. 10. № 7. P. 145.
18. Filippov A.N., Petrova D.A., Falina I.V., Kononenko N.A., Ivanov E.V., Lvov Y.M., Vinokurov V.A. // Polymers. 2018. V. 10. P. 366.
19. Filippov A.N., Kononenko N.A., Falina I.V., Titskaya E.V., Petrova D.A. // Colloid J. 2020. V. 82. № 1. P. 81.
20. Filippov A.N., Kononenko N.A., Loza N.V., Kopitsyn D.S., Petrova D.A. // Electrochimica Acta. 2021. V. 389. P. 138768.
21. Филуппов А.Н. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. № 3. С. 386.
22. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Филуппов А.Н., Шкурская С.А., Фалина И.В., Сычева А.А. // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 515.
23. Długolecki P., Ogonowski P., Metz S.J., Saakes M., Nijmeijer K., Wessling M. // J. Membrane Science. 2010. V. 349. P. 369.
24. Geise G.M., Curtis A.J., Hatzell M.C., Hickner M.A., Logan B.E. // Environ. Sci. Technol. Lett. 2013. V. 1. P. 36.
25. Długolecki P., Anet B., Metz S.J., Nijmeijer K., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2010. V. 346. P. 163.
26. Galama A.H., Hoog N.A., Yntema D.R. // Desalination. 2016. V. 380. P. 1.
27. Park J.-S., Choi J.-H., Woo J.-J., Moon S.-H. // J. Colloid and Interface Science. 2006. V. 300. P. 655.
28. Chilcott T.C., Chan M., Gaedt L., Nantawisarakul T., Fane A.G., Coster H.G.L. // J. Membrane Science. 2002. V. 195. P. 153.
29. Karpenko L.V., Demina O.A., Dvorkina G.A., Parshikov S.B., Larchet C., Auclair B., Berezina N.P. // Russian J. Electrochemistry. 2001. V. 37. P. 287.
30. Balme I.S., Picaud F., Manghi M., Palmeri J., Bechelany M., Cabello-Aguilar S., Abou-Chaaya A., Miele F., Balanzat E., Janot J.M. // Sci. Reports. 2015. V. 5. № 10135.
31. Secchi E., Niguus A., Jubin L., Siria A., Bocquet L. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. P. 154501.

Determination of the Differential Resistance of a Bilayer Ion-Exchange Membrane According to the Theoretical Current-Voltage Curve

V. V. Ugrozov^{1, *} and A. N. Filippov²

¹Financial University under the Government of the Russian Federation, 38 Shcherbakovskaya str., Moscow, 123995 Russia

²Gubkin University, Leninsky Prospekt, 65, building 1, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: vugr@rambler.ru

An analytical expression is obtained for the differential resistance of a four-layer electromembrane system consisting of a bilayer ion exchange membrane having an uncharged layer and a layer of a constant exchange

capacity on its thickness and two diffusion layers of the same thickness. The degree of influence of diffusion layers on the electrical resistance of the system is determined. For the first time, an algebraic expression is obtained for the electrical resistance of a surface-modified ion exchange membrane depending on the physicochemical characteristics of the layers of a bilayer membrane.

Keywords: surface-modified ion exchange membrane, diffusion, resistance, electromembrane cell