

ТОЛЩИНА ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ У ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МК-40, КАК ФУНКЦИЯ ПЛОТНОСТИ ТОКА. РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ НИЗКОЧАСТОТНОГО СПЕКТРА ИМПЕДАНСА

© 2011 С. А. Мареев, А. Э. Козмай, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко

*Институт мембран, Кубанский государственный университет,
ул. Ставропольская 149, 350040 Краснодар, Россия*

Поступила в редакцию: 06.12.2010 г.

Аннотация. Представлены спектры электрохимического импеданса ионообменной мембраны МК-40, полученные в 0.02 М растворе NaCl в проточной ячейке при различных плотностях поляризующего постоянного электрического тока. Результаты измерений обработаны с помощью математической модели низкочастотного импеданса (импеданса Варбурга для элемента конечной длины). Показано, что имеется хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. Найдена толщина диффузионного пограничного слоя (ДПС) обедненного раствора, выполняющая роль подгоночного параметра математической модели. Показано, что толщина ДПС уменьшается с ростом тока и равняется приблизительно 55 % от теоретического значения толщины ДПС, найденного по уравнению Левека для ламинарного течения раствора между двумя плоскими пластинами.

Ключевые слова: мембрана, импеданс, массоперенос, электроконвекция.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) [1, 2] является мощным инструментом, дающим информацию о константах скоростей химических реакций на межфазных границах; геометрии, радиусе и глубине пор в пористых электродах; реальной активной поверхности твердого тела и др. Однако для изучения свойств ионообменных мембран ЭИС развита в настоящее время недостаточно, как в теоретическом, так и в экспериментальном плане по нескольким причинам: во-первых, необходимо знать заранее, как система отреагирует на синусоидальный сигнал, т.е. нужна модель, которая может предсказывать некоторые основные особенности импеданса; во-вторых, ЭИС не может рассматриваться как самостоятельный метод, в связи с тем, что дополнительные параметры, такие как эффективные числа переноса или концентрация фиксированных групп, могут быть получены только из других, зачастую трудоемких, экспериментов.

Нернстовская толщина диффузионного пограничного слоя (ДПС) (определенная по точке пересечения касательных к концентрационному профилю, проведенных на межфазной границе и в

объеме раствора) представляет собой важную характеристику электрохимических систем, поскольку является мерой скорости процесса переноса через границу электрод (или мембрана)/раствор. Предельная плотность тока, также как и сверхпредельная парциальная плотность тока противоионов [3] обратно пропорциональны толщине ДПС, δ . Эффективным инструментом для экспериментального определения δ является лазерная интерферометрия [4]. Однако данный метод позволяет получать более надежные данные для полной толщины диффузионного слоя δ_{tot} , захватывающей всю область изменения концентрации вблизи межфазной границы. Толщина ДПС (нернстовское, δ , и «полное», δ_{tot} , значения) могут быть найдены теоретически путем решения задачи конвективной диффузии в канале, образованном гладкими мембранами без сепаратора [5]. В случае предельной плотности тока численное решение хорошо согласуется с уравнением Левека [6] (см. уравнение (4) данной статьи). Что касается сравнения экспериментальных значений толщины ДПС с теоретическими, результаты, найденные Санчезом и Клифтоном методом лазерной интерферометрии в зависимости от длины канала [7], находятся между

двумя теоретическими кривыми, построенными для δ и δ_{tot} [5]. Результаты Шапошника и Праслова, полученные этим же методом [8] в области малых плотностей тока для мембран МК-40 и МА-40, находятся в хорошем соответствии с теорией и не зависят от плотности тока (при значениях не выше предельного). В работе Шапошника, Васильевой и Григорчук [9] обнаружено, что для мембраны МК-40 в растворе 0.01М NaCl как полная, так и нернстовская толщины ДПС увеличиваются с ростом плотности тока.

В работе [10] развита теория низкочастотного спектра импеданса монополярной мембраны, окруженной двумя диффузионными пограничными слоями (ДПС). Показано, что эта область спектра описывается импедансом Варбурга для конечного элемента. В работах [11, 12] теоретически рассмотрен весь спектр импеданса монополярной мембраны.

В данной работе представлены результаты измерений импеданса с помощью специально разработанной электрохимической ячейки. Результаты измерений обработаны с помощью модели [10] и найдена толщина ДПС как функция плотности тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА

Экспериментальная установка представляет собой систему, состоящую из мембранной ячейки, гидравлической и измерительной систем. Рабочий раствор из емкостей 1, 2 насосами 3, 4 через отверстия закачивается в буферные емкости 5, откуда самотеком поступает в шестикамерную электродиализную (ЭД) ячейку 6. Для электродных камер 7 организована циркуляция раствора. Отработанный раствор из камер 8, 9 и 10 сбрасывается в емкость 11. Скорость протока раствора регулируется кранами 12. Поддержание постоянного уровня раствора в емкостях 5 осуществляется путем перетока излишка раствора через отверстия 13. Постоянный ток и переменноточковый тест-сигнал задаются соединенным с ПК виртуальным измерителем-анализатором импеданса 14 (экспериментальный образец производства Института проблем управления им. В. А. Трапезникова).

Ячейка 6 разработана Е. И. Володиной и др. [13] для исследования электрохимических свойств

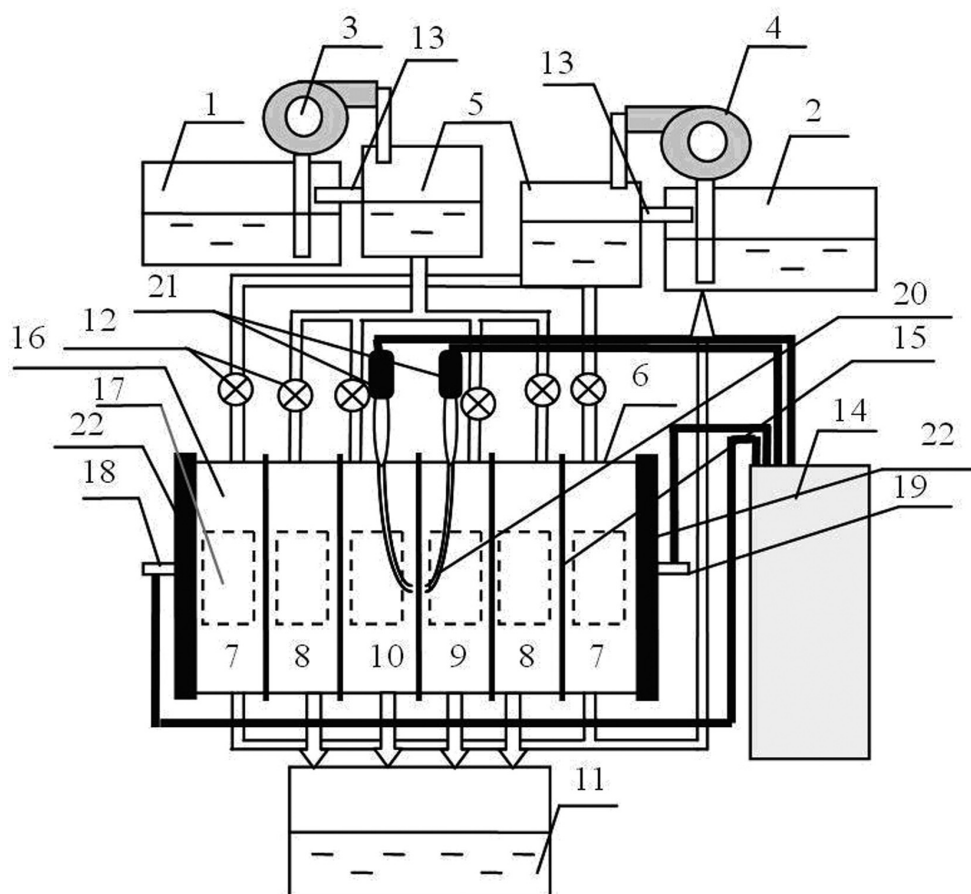


Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальной установки

мембран. Проточные камеры ячейки образованы мембранами 15 и плексигласовыми рамками 16 с квадратным отверстием 17 площадью $2.7 \times 2.7 \text{ см}^2$. Межмембранное расстояние в камерах концентрирования и обессоливания составляет 6.1 мм. Камеры, прилегающие к исследуемой мембране со стороны плоского платинового катода 18, отделены катионообменными мембранами МК-40, а со стороны плоского платинового анода 19 — анионообменными мембранами МА-41, соответственно. С обеих сторон исследуемой мембраны по центру к ней подведены кончики двух стеклянных капилляров Луггина 20 с внешним диаметром около 0.8 мм; торцы капилляров находятся на расстоянии около 1 мм от мембраны под углом 45° к ее поверхности. Измерения импеданса осуществляются с помощью закрытых хлорсеребряных электродов 21, соединенных с капиллярами Луггина 20. Специально разработанные устройства ввода и вывода раствора в пластиковых рамках измерительной ячейки 6 обеспечивают плоско-параллельное течение раствора между мембранами. Собранный ячейка зажимается двумя стяжными плитами 22.

Описанная ячейка позволяет получать воспроизводимые спектры импеданса. Измерения начинают после пропускания заданной плотности тока через мембрану при постоянной скорости протока в течение 30—40 мин. Величина синусоидального тест-сигнала, накладываемого на постоянный ток, задаваемый поляризующими электродами электрохимической ячейки, составляет 200 мВ в диапазоне частот от 5 мГц до 10 Гц. При выборе амплитуды переменного тока учитывается ряд условий: тест-сигнал не должен приводить к сильным изменениям концентрации и разности потенциалов, и, с другой стороны, следует избегать электрохимических шумов. Амплитуда сигнала может оказаться относительно высокой, что может привести

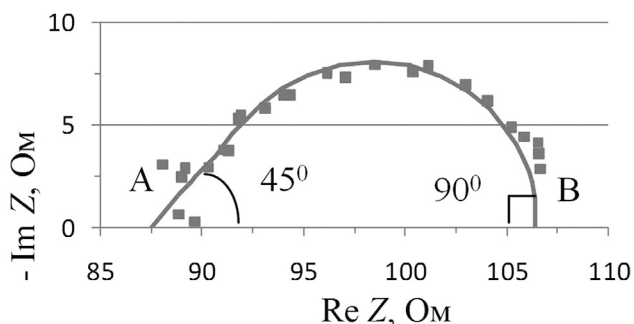


Рис. 2. Низкочастотный спектр импеданса мембраны МК-40 в 0.02 М растворе NaCl при плотности постоянного тока $i = 1.15 \text{ мА/см}^2$. Сплошная кривая рассчитана в соответствии с моделью [10]

к незначительному искажению сигнала, когда значение постоянного тока приближается к предельному.

МЕМБРАНЫ И РАСТВОРЫ

Объектом исследования является гетерогенная мембрана МК-40 (ЩекиноАзот, Россия). МК-40 изготавливается на основе катионита КУ-2-8, в качестве связующего используется полиэтилен низкого давления. Мембрана армируется капроновой тканью.

В качестве исследуемого раствора используется 0.02 М раствор NaCl. Объемная скорость течения раствора через камеры обессоливания и концентрирования равняется 35 мл/мин.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим монополярную ионообменную мембрану, окруженную двумя ДПС. Согласно модели, развитой в [10], низкочастотный спектр такой системы описывается импедансом Варбурга для конечного элемента. Импедансная диаграмма представляет собой дугу (рис. 2), наклоненную под углом 45° (А) в области относительно высоких частот (f) и под углом 90° (В) при $f \rightarrow 0$. Точка пересечения с осью $\text{Re}Z$ при высоких f отвечает омическому сопротивлению мембранной системы (R_{ohm}), поляризуемой постоянным электрическим током. В случае небольшого приращения плотности тока, мембранная система отвечает мгновенным увеличением скачка потенциала, обусловленным R_{ohm} . Далее в течение некоторого времени (время релаксации) происходит изменение концентрационного профиля в ДПС и в мембране, что вызывает дополнительное увеличение скачка потенциала. Это увеличение скачка потенциала связано с дополнительной концентрационной поляризацией, вызванной приращением тока, и обусловлено задержкой отклика системы на увеличение плотности тока. Обозначим приращение сопротивления системы, вызванное этой задержкой, R_{retard} . На диаграмме импеданса R_{retard} отвечает ширине интервала АВ между точками пересечения дуги с осью $\text{Re}Z$ (рис. 2). Согласно [10, 14], R_{retard} определяется формулами:

$$R_{retard}^1 = \left[-\frac{2RTt_2}{c_s^1 F} - \frac{\delta^1 RT}{(D_1 + D_2)F^2} \times \left(\frac{i}{(c_0 - c_s^1)^2} \ln \frac{c_s^1}{c_0} + \frac{i}{(c_0 - c_s^1)c_s^1} \right) - R_{SCR} \right] \frac{\partial c_s^1}{\partial i}, \quad (1)$$

$$R_{retard}^{II} = \left[\frac{2RTt_2}{c_0(1+\Phi^{II})F} - \frac{\delta^{II}RT(i_{lim}^{II})^2}{(D_1+D_2)F^2c_0^2} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{i}{i+i_{lim}^{II}} - \frac{1}{i} \ln(1+\Phi^{II}) \right) \right] \frac{\partial c_s^{II}}{\partial i}, \quad (2)$$

$$\Phi^n = \frac{\bar{i}}{i_{lim}^n}, R_{SCR} = \frac{9RT}{2F} \frac{\tilde{\epsilon}i^2A_0^3}{i_{lim}^2(A_s^1)^4},$$

$$\frac{\partial c_s^I}{\partial i} = \frac{2c_0}{i_{lim}} \frac{\partial C_s^I}{\partial I},$$

$$\frac{\partial C_s^I}{\partial I} = \frac{\frac{2}{I}(1-C_s^I) - \frac{\tilde{\epsilon}I}{2(C_s^I)^2}}{2 + \frac{\tilde{\epsilon}I^2}{(C_s^I)^3} + \frac{\sqrt{\tilde{\epsilon}I}}{\sqrt{2}(C_s^I)^{3/2}}},$$

$$\frac{\partial c_s^{II}}{\partial i} = \frac{c_0}{i_{lim}^{II}},$$

$$R_{retard} = R_{retard}^I + R_{retard}^{II}.$$

Здесь верхние индексы I и II относятся соответственно к обедненному и обогащенному ДПС; δ^I и δ^{II} — толщины ДПС; c_s^I и c_s^{II} — концентрации электролита на границах раствор/мембрана; c_0 — концентрация электролита в объеме раствора; R , T , F — общепринятые обозначения; i — плотность тока; i_{lim} — предельная плотность тока через обедненный ДПС, определяемая текущим значением δ^I , зависящим от i ; $C_s^I = c_s^I/c_0$ — безразмерная концентрация ионов на границе мембрана/раствор; $I = 2i/i_{lim}$ — безразмерная плотность постоянного тока; D_k — коэффициент диффузии иона k ; i_{lim}^n — предельная плотность тока, отнесенная к «идеальному» ДПС n ($n = I$ или II), толщина которого рассчитывается по уравнению Левека (4); $\tilde{\epsilon}$ — без-

размерная удельная диэлектрическая проницаемость среды [8].

Зависимость i_{lim} от толщины ДПС выражается известным соотношением [15]

$$i_{lim} = \frac{FDc^0}{\delta(T_1 - t_1)}, \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии электролита, T_1 — эффективное число переноса противоиона соли в мембране, t_1 — электромиграционное число переноса этого иона в растворе, δ — нернстовская толщина ДПС. Толщина ДПС при ламинарном установившемся течении жидкости между плоскими пластинами, δ_0 , может быть рассчитана по уравнению Левека, вытекающему из теории конвективной диффузии [16]:

$$\delta_0 = 1.02 \left(\frac{LDh}{V} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

где L — длина активной поверхности мембраны, h — межмембранное расстояние, V — средняя линейная скорость течения раствора. Данное уравнение позволяет рассчитать толщину «невозмущенного» ДПС, когда отсутствуют эффекты сопряженной конвекции. Подстановка уравнения (4) в (3) приводит к уравнению для локального значения «невозмущенной» предельной плотности тока i_{lim} , последующее интегрирование которого дает среднее по длине канала значение по толщине ДПС:

$$i_{lim} = 1.47 \frac{FDc^0}{h(T_1 - t_1)} \left(\frac{h^2V}{LD} \right)^{1/3}. \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные и рассчитанные в соответствии с моделью [10] спектры импеданса показаны на рис. 3. Спектр импеданса при 1.15 мА/см² в увеличенном масштабе показан на рис. 2.

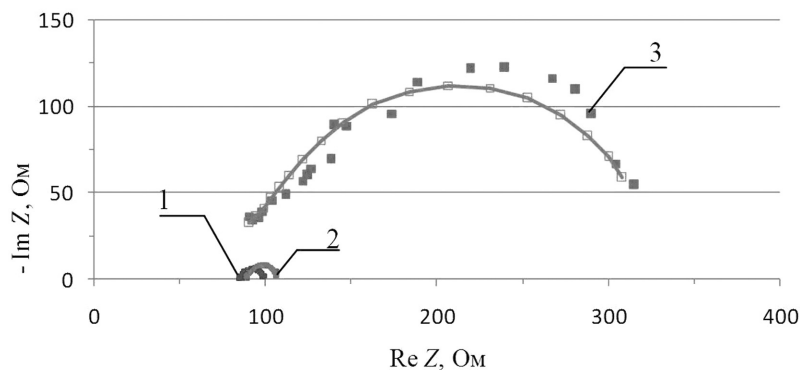


Рис. 3. Спектры импеданса для катионообменной мембраны МК-40 при значениях плотности тока 0.56 мА/см² (1), 1.15 мА/см² (2) и 3.43 мА/см² (3). Светлые точки, соединенные линиями, рассчитаны согласно модели [10], а затемненные найдены экспериментально

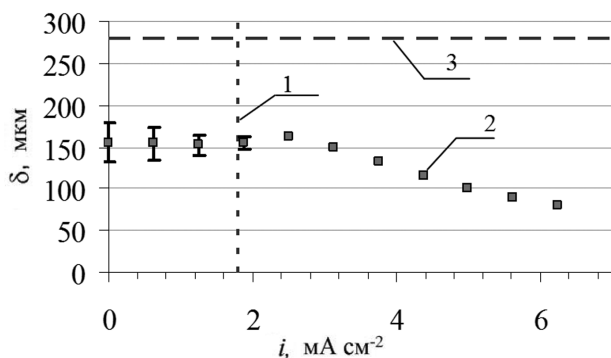


Рис. 4. Зависимость толщины обедненного ДПС, рассчитанного из данных импеданса с использованием модели [10] (2) и с помощью уравнения Левека (3), от плотности постоянного тока для мембраны МК-40. Значение предельного тока 1.80 mA/cm^2 , найденного из уравнения (5) для «идеальной» мембранной системы, показано прямой 1

Обработка полученных экспериментальных данных с помощью модели [10] позволяет рассчитать толщину обедненного ДПС как функцию плотности тока. Действительно, величина R_{retard} может быть найдена из экспериментальных данных, как длина отрезка между точками А и В (см. рис. 2). δ^I и δ^{II} входят в уравнения (1) и (2) как параметры. Можно предположить, что свойства обогащенного ДПС близки к идеальному, и величину δ^{II} можно рассчитать по уравнению Левека (4). Тогда зная R_{retard} и δ^{II} , можно рассчитать δ^I . Результаты определения зависимости толщины ДПС от плотности постоянного поляризирующего тока показаны на рис. 4.

Как видно из рис. 4, δ^I меньше δ_0 при всех плотностях тока, причем с ростом плотности тока δ^I

уменьшается. Этот результат можно объяснить эффектом электроконвекции [16, 17]: перемешиванием раствора, вызванным действием внешнего электрического поля на пространственный электрический заряд, появляющийся у поверхности мембраны при высоких плотностях тока. По-видимому, неоднородность поверхности мембраны МК-40 имеет своим следствием тот факт, что локальная плотность тока через хорошо проводящие участки поверхности превышает значение i_{lim} при значениях средней плотности значительно меньшей предельной. Это приводит к появлению пространственного заряда на проводящих участках и развитию электроконвекции при допредельных средних по всей поверхности плотностях тока. Кроме того, если проводящий участок находится на дне каверны, то появляется тангенциальная составляющая напряженности электрического поля, более эффективно приводящая жидкость в движение по сравнению с плоской поверхностью (рис. 5). Парные вихри, генерируемые внутри каверны, могут приводить в вихревое движение и граничащий с ней раствор.

Что касается противоречия в результатах определения δ из данных импедансметрии и лазерной интерферометрии, то причина, видимо, в том, что одномерные модели, использующие концепцию нернстовского диффузионного слоя, не совсем адекватно трактуют δ . Действительно, концепция Нернста предусматривает, что внутри диффузионного слоя конвективный перенос пренебрежимо мал. Видимо, это не так. Полученные в данной работе результаты показывают, что $\delta < \delta_0$ [уравнение (4)] уже при допредельных плотностях тока. Это возможно лишь тогда, когда вклад сопряженной конвекции сопоставим с электродиффузионным

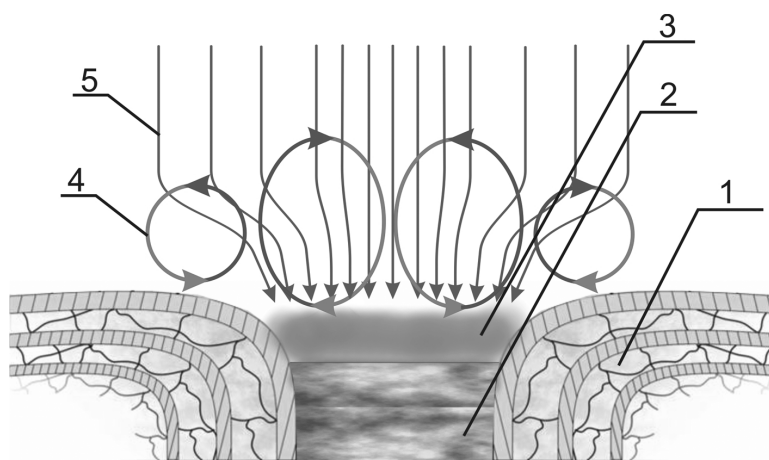


Рис. 5. Схема развития электроконвекции возле неоднородной микрорельефной поверхности. 1 — непроводящая полимерная матрица; 2 — частица ионообменной смолы; 3 — пространственный заряд; 4 — электроконвективные вихри; 5 — линии тока

переносом. Если учесть сопряженный конвективный перенос внутри диффузионного слоя, то вклад диффузионной составляющей потока уменьшится (поскольку сумма всех вкладов определяется плотностью тока), а, значит, уменьшится и абсолютная величина градиента концентрации на границе мембрана/раствор. В этом случае касательная, проведенная к концентрационному профилю на границе с мембраной, будет более пологой, а точка пересечения с другой касательной, проведенной в объеме раствора, будет дальше отстоять от мембраны. Более того, поскольку с ростом тока вклад сопряженного конвективного переноса растет, то величина δ , определенная по точке пересечения касательных, может и увеличиваться (в то время как эффективная величина δ , входящая в уравнение Пирса должна, безусловно, уменьшаться). Для корректного ответа на вопрос о смысле толщины диффузионного слоя необходимо решать двумерную краевую задачу с учетом эффектов сопряженной конвекции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены спектры электрохимического импеданса ионообменной мембраны МК-40 в 0.02 М растворе NaCl в проточной ячейке при различных плотностях поляризующего постоянного электрического тока. Показано, что толщина обедненного ДПС меньше теоретического значения δ_0 , найденного в рамках теории конвективной диффузии, причем с ростом плотности тока δ уменьшается. Этот результат объяснен эффектом электроконвекции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 09-08-96529 и ФЦП, шифр № 2010-1.1-234-069, контракт 02.740.11.0861

Мареев Семен Александрович — аспирант, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: ya413@bk.ru

Козмай Антон Эдуардович — к.х.н., н.с., Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: kozmay@yandex.ru

Письменская Наталия Дмитриевна — д.х.н., профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: n_pismen@mail.ru

Никоненко Виктор Васильевич — д.х.н., профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: v_nikonenko@mail.ru

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б. и др.* Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 330 с.
2. *Barsoukov E., Macdonald J. R.*, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. John Wiley & Sons, New York, 2005. P. 595.
3. *Urtenov M. A.-Kh., Kirillova E. V., Seidova N. M., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 51. P. 14208.
4. *Antweiler H. T.* // Z. Electrochem. 1938. Bd 44. S. 719. 841. 888.
5. *Гнусин Н. П., Заболоцкий В.И., Никоненко В. В. и др.* // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 3. С. 298.
6. *Ньюмен Дж.* Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 464 с.
7. *Sanchez V., Clifton M.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 77. P. 421.
8. *Праслов Д. Б., Шапошник В. А.* // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 3. С. 415.
9. *Шапошник В. А., Васильева В. И., Григорчук О. В.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 11. С. 1340.
10. *Sistat Ph., Kozmai A., Pismenskaya N., et al.* // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 6380.
11. *Nikonenko V. V., Kozmai A. E.* // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. № 3. P. 1262.
12. *Моя А. А.* // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 2087.
13. *Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 285. № 1. P. 247.
14. *Козмай А. Э.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар, 2010.
15. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 390 с.
16. *Rubinstein I., Maletzki F.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1991. V. 87. № 13. P. 2079.
17. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 2. P. 2238.

Mareev Semen A. — the post-graduate student, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: ya413@bk.ru

Kozmay Anton E. — PhD, researcher, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: kozmay@yandex.ru

Pismenskaya Natalia D. — grand PhD (chemistry sciences), professor, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: n_pismen@mail.ru

Nikonenko Viktor V. — grand PhD (chemistry sciences), professor, Kuban State University; tel.: (861)2199573, e-mail: v_nikonenko@mail.ru