

УДК 537.311.6

ДВУМЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИМПЕДАНСА ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Козмай А. Э., Мареев С. А., Сарапулова В. В., Бутыльский Д. Ю., Ничка В. С.

2D MODELLING OF IMPEDANCE OF HETEROGENEOUS ION-EXCHANGE MEMBRANES

Kozmai A. E., Mareev S. A., Sarapulova V. V., Butyl'skij D. J., Nichka V. S.

Kuban State University, Krasnodar, 350040, Russia
e-mail: kozmay@yandex.ru

Abstract. A two-dimensional mathematical model of the impedance of electromembrane system, composed of an ion-exchange membrane flanked by two diffusion boundary layers, was developed in order to identify differences of the electrochemical behavior of membranes with homogeneous and heterogeneous surface. Due to the absence of direct electric current the chemical reaction on the membrane surface as well as the other coupled effects of concentration polarization were neglected. Heterogeneous surface of the membrane for the sake of simplicity is modeled by a periodic sequence of alternating 1D conducting and insulating segments. For the first time it was shown theoretically that electrical heterogeneity of the membrane surface is a source of deviation of impedance spectra from the linear Warburg-type dependence. This phenomenon occurs on definite time scales corresponding to high-frequency range of finite length Warburg spectrum, depending on the sizes of the conductive and insulating parts of the membrane surface. The proposed model is sensitive to the variation of the control parameter h , characterizing the membrane surface conductivity.

Keywords: electrochemical impedance spectroscopy, ion-exchange membrane, 2D modelling

Введение

Электрическая проводимость поверхности мембран является одним из главных факторов, влияющих на физико-химические характеристики мембранных систем [1–3].

Гомогенные ионообменные мембраны (ИОМ) дороги для практического использования в электродиализных установках промышленного масштаба. Тем временем широко применяются недорогие гетерогенные мембраны, изготовленные из измельченных до микрометровых размеров гранул ионообменника, вплавленного в электронейтральную полимерную матрицу. Степень концентрации поляризации гетерогенных мембран зависит от параметров активной поверхности, сформированной ионообменными

зернами. Таким образом, необходимость определения доли проводящей поверхности гетерогенных мембран вызывает большой интерес.

Механизмы переноса ионов в ион-селективных мембранных системах могут быть эффективно изучены с использованием метода электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Основным преимуществом этого метода является то, что он позволяет различать явления различных масштабов путем изучения их в различных частотных диапазонах. Один спектр импеданса содержит информацию не только о физико-химических процессах, но также о свойствах поверхности и объема исследуемого объекта.

Первая попытка оценки влияния электрической неоднородности поверхности мем-

Козмай Антон Эдуардович, канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: kozmay@yandex.ru

Мареев Семён Александрович, канд. хим. наук, преподаватель кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: mareev-semyon@bk.ru

Сарапулова Вероника Владимировна, аспирант кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: abbadon.sarapulova@yandex.ru

Бутыльский Дмитрий Юрьевич, магистрант кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: dmitrybutylsky@mail.ru

Ничка Владлен Станиславович, бакалавр кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: nichkavs@mail.ru

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (14-08-31451, 14-08-31462).

браны по анализу спектра электрохимического импеданса была предпринята в работе Моуа [4]. Результаты одномерного моделирования показали, что уменьшение доли проводящей поверхности приводит к расширению части спектра, отвечающего за процесс диффузии (спектр Варбурга). Однако ширина спектра Варбурга также зависит от толщины диффузионного пограничного слоя (ДПС) около поверхности мембраны [5]. Поэтому выявление вкладов процесса концентрационной поляризации и доли проводящей поверхности в ширину спектра Варбурга при таком подходе является очень деликатной задачей.

В случае, когда на поверхности мембраны имеются проводящие и непроводящие ток участки, около проводящих участков возникает тангенциальная составляющая диффузионного и миграционного потоков (эффект воронки) [6]. Это явление должно проявляться в определенных масштабах времени, соответствующих определенным частотам приложенного переменноточкового сигнала, зависящих от размеров проводящих и изолированных участков поверхности мембраны. Согласно сказанному, электрическая неоднородность поверхности мембраны должна не только влиять на ширину спектра Варбурга. Она также должна проявиться через влияние на форму спектра в определенном диапазоне частот.

Основной целью данной работы является проверка идеи о том, возможно ли с помощью метода ЭИС оценить электрическую неоднородность поверхности мембраны и является ли данный метод достаточно чувствительным для практического применения.

1. Теория

С целью оценки доли проводящей поверхности была разработана двумерная стационарная математическая модель низкочастотного импеданса мембранной системы, состоящей из идеальной ионообменной мембраны, разделяющей два ДПС. С целью упрощения задачи, ток заряжения и химическая реакция на поверхностях мембраны исключены из рассмотрения как малозначительные. Концентрация электролита в ДПС изменяется под действием малых гармонических возмущений электрического потенциала.

В работе рассматривается случай, когда левый ДПС прилегает к гетерогенной поверхности мембраны ($x = \delta$), которая для

простоты моделируется периодической последовательностью одномерных проводящих и изолированных сегментов. Схема элементарного звена такой последовательности показана на рисунке 1. Контрольным параметром является безразмерная длина проводящего сегмента h . Сторона мембраны, прилегающая к правому ДПС ($x = d + \delta$), предполагается идеально проводящей. Данное предположение было принято в связи с тем, что в противном случае распределение плотности тока в мембране будет зависеть не только от ее неоднородности на левой границе, но и на правой. Тогда необходимо учитывать положение одного проводящего участка (со стороны левого ДПС) по отношению к другому (со стороны правого ДПС). В результате получится множество подгоночных параметров, что может привести к неправильным выводам. Если рассматриваемая мембрана электрически неоднородна только с одной стороны, это делает возможным выделение влияния гетерогенности мембраны без учета расположения проводящих областей относительно друг друга. Кроме того, влияние неоднородности поверхности со стороны обогащенного раствора гораздо более слабое.

Математическое описание переноса ионов в изучаемой мембранной системе базируется на использовании уравнений Нернста–Планка и условия электронейтральности, справедливых для разбавленных растворов электролитов и допредельных токовых режимов

$$\tilde{J}_l = -\tilde{D}_l \left(\nabla \tilde{c}_l + z_l \tilde{c}_l \frac{F}{RT} \nabla \tilde{\varphi} \right), \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial \tilde{J}_l}{\partial \tilde{x}} = -\frac{\partial \tilde{c}_l}{\partial t}, \quad (1.2)$$

$$\tilde{c} = \tilde{c}_- = \tilde{c}_+. \quad (1.3)$$

В безразмерном виде в случае бинарного электролита и одинаковых коэффициентов диффузии для коионов и противоионов система уравнений (1.1)–(1.3) для двумерной задачи примет вид

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial c}{\partial y} + c \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) = \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (1.4)$$

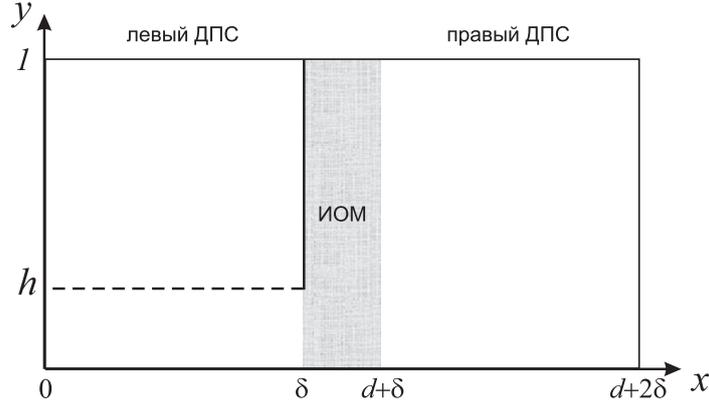


Рис. 1. Схема изучаемой мембранной системы

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} - c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial c}{\partial y} - c \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) = \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (1.5)$$

$$c = c_- = c_+. \quad (1.6)$$

Переход к безразмерному виду производится согласно следующим уравнениям:

$$c = \frac{\tilde{c}}{c_0}, \quad \varphi = \frac{F}{RT} \tilde{\varphi},$$

$$J_l = -\beta_l (\nabla c_l + z_l c_l \nabla \varphi), \quad (1.7)$$

$$\beta_l = \frac{\tilde{D}_l}{\tilde{D}_0} = 1, \quad y = \frac{\tilde{y}}{\tilde{\delta}}.$$

Здесь размерные величины обозначены тильдой сверху; x, y — продольная и поперечная координаты; c — эквивалентная концентрация раствора; c_0 — исходная концентрация раствора; φ — электрический потенциал; D_l — коэффициент диффузии l -го компонента; $D_0 = \frac{2D_- D_+}{D_- + D_+}$ — коэффициент диффузии электролита; J_l — плотность потока ионов сорта l (анионы обозначаются индексом «-», катионы — индексом «+»); δ — толщина ДПС; z_l — заряд иона сорта l ($z_- = -1, z_+ = 1$); R, T, F — универсальная газовая постоянная, температура и число Фарадея, соответственно.

Далее представлены граничные условия в безразмерном виде для невозмущенной задачи.

Внешние границы ДПС (концентрация и потенциал фиксированы):

$$x = 0, \quad 0 < y < 1,$$

$$c(0, y) = 1, \quad \varphi(0, y) = 0; \quad (1.8)$$

$$x = d + 2\delta, \quad 0 < y < 1,$$

$$c(d + 2\delta, y) = 1, \quad \varphi(d + 2\delta, y) = -V, \quad (1.9)$$

где V — искомый потенциал.

На изолированном участке поверхности $x = \delta, h < y < 1$, принимается условие отсутствия потоков анионов и катионов

$$\frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial x} - c \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0; \quad (1.10)$$

на проводящих участках ток переносится только катионами

$$x = \delta, \quad 0 < y < h,$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{I}{h}, \quad \frac{\partial c}{\partial x} - c \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0; \quad (1.11)$$

$$x = d + \delta, \quad 0 < y < 1,$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial \varphi}{\partial x} = I, \quad \frac{\partial c}{\partial x} - c \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0. \quad (1.12)$$

Здесь I — плотность тока.

Нижняя граница:

$$y = 0, \quad 0 < x < d + 2\delta,$$

$$\frac{\partial c(x, 0)}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \varphi(x, 0)}{\partial y} = 0. \quad (1.13)$$

Верхняя граница:

$$y = 1, \quad 0 < x < d + 2\delta,$$

$$\frac{\partial c(x, 1)}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \varphi(x, 1)}{\partial y} = 0. \quad (1.14)$$

Граничные условия (1.13)–(1.14) из соображений симметрии устанавливают, что концентрация раствора электролита и потенциал меняются только вдоль оси абсцисс.

Возмущения функций концентрации и потенциала во времени задаются в форме

$$c(x, y, t) = c_0 + \alpha C(x, y) e^{i\omega t}, \quad (1.15)$$

$$\varphi(x, y, t) = \alpha \Phi(x, y) e^{i\omega t}, \quad (1.16)$$

где i — мнимая единица.

Подстановка уравнений (1.15)–(1.16) в исходную систему и их линеаризация при условии малых гармонических колебаний электрического потенциала с амплитудой $\alpha \ll 1$ дает

$$\frac{\partial^2 C(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C(x, y)}{\partial y^2} = i\omega C(x, y), \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi(x, y)}{\partial y^2} = 0, \quad (1.18)$$

где $\omega = 2\pi f$ — угловая частота.

Значение возмущений потенциала и концентрации зафиксировано на внешних границах ДПС

$$x = 0, 0 < y < 1,$$

$$\Phi(0, y) = 0, \quad C(0, y) = 0; \quad (1.19)$$

$$d + 2\delta, \quad 0 < y < 1,$$

$$\Phi(d + 2\delta) = -Z, \quad C(d + 2\delta) = 0, \quad (1.20)$$

где Z — комплексный импеданс изучаемой системы.

Граничные условия для возмущений концентрации и потенциала на верхней и нижней границах рассматриваемой области ($y = 0, y = 1$) имеют вид

$$\frac{\partial C(x, 0)}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \Phi(x, 0)}{\partial y} = 0, \quad (1.21)$$

$$\frac{\partial C(x, 1)}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \Phi(x, 1)}{\partial y} = 0. \quad (1.22)$$

На изолированном участке поверхности мембраны ($x = \delta, h < y < 1$) предположение об отсутствии потоков ионов приводит к граничным условиям вида

$$\frac{\partial C(\delta, y)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \Phi(\delta, y)}{\partial x} = 0. \quad (1.23)$$

На проводящих поверхностях мембраны возмущения функций концентрации и потенциала задаются как:

$$x = \delta, \quad 0 < y < h,$$

$$\begin{aligned} \alpha \frac{\partial C(\delta, y)}{\partial x} e^{i\omega t} + c_0 \alpha \frac{\partial \Phi(\delta, y)}{\partial x} e^{i\omega t} &= \\ &= -\frac{\alpha e^{i\omega t}}{h}, \end{aligned} \quad (1.24)$$

$$\alpha \frac{\partial C(\delta, y)}{\partial x} e^{i\omega t} - c_0 \alpha \frac{\partial \Phi(\delta, y)}{\partial x} e^{i\omega t} = 0. \quad (1.25)$$

Из (1.24) и (1.25) следует

$$\frac{\partial C(\delta, y)}{\partial x} = -\frac{1}{2h}, \quad \frac{\partial \Phi(\delta, y)}{\partial x} = -\frac{1}{2h}, \quad (1.26)$$

$$x = d + \delta, \quad 0 < y < 1:$$

$$\begin{aligned} \alpha \frac{\partial C(d + \delta, y)}{\partial x} e^{i\omega t} + \\ + c_0 \alpha \frac{\partial \Phi(d + \delta, y)}{\partial x} e^{i\omega t} &= -\alpha e^{i\omega t}, \end{aligned} \quad (1.27)$$

$$\begin{aligned} \alpha \frac{\partial C(d + \delta, y)}{\partial x} e^{i\omega t} - \\ - c_0 \alpha \frac{\partial \Phi(d + \delta, y)}{\partial x} e^{i\omega t} &= 0. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Из (1.27), (1.28) следует

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(d + \delta, y)}{\partial x} &= -\frac{1}{2}, \\ \frac{\partial \Phi(d + \delta, y)}{\partial x} &= -\frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Объем мембраны для простоты характеризуется только омическим сопротивлением.

Решение задачи (1.17)–(1.18) в соответствии с граничными условиями (1.19)–(1.29) для левого и правого ДПС имеет следующий вид:

$$0 < x < \delta,$$

$$\begin{aligned} C(x, y) &= -\frac{\text{sh}(x\sqrt{i\omega})}{2\sqrt{i\omega} \text{ch}(\delta\sqrt{i\omega})} - \\ &- \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\pi nh) \cos(\pi ny) \text{sh}(x\psi)}{h \pi n \psi \text{ch}(\delta\psi)}, \end{aligned} \quad (1.30)$$

$$\psi = \sqrt{(\pi n)^2 + i\omega},$$

$$\begin{aligned} \Phi(x, y) &= -\frac{x}{2} - \\ &- \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\pi nh) \cos(\pi ny) \text{sh}(\pi nx)}{h (\pi n)^2 \text{ch}(\pi n \delta)}, \end{aligned} \quad (1.31)$$

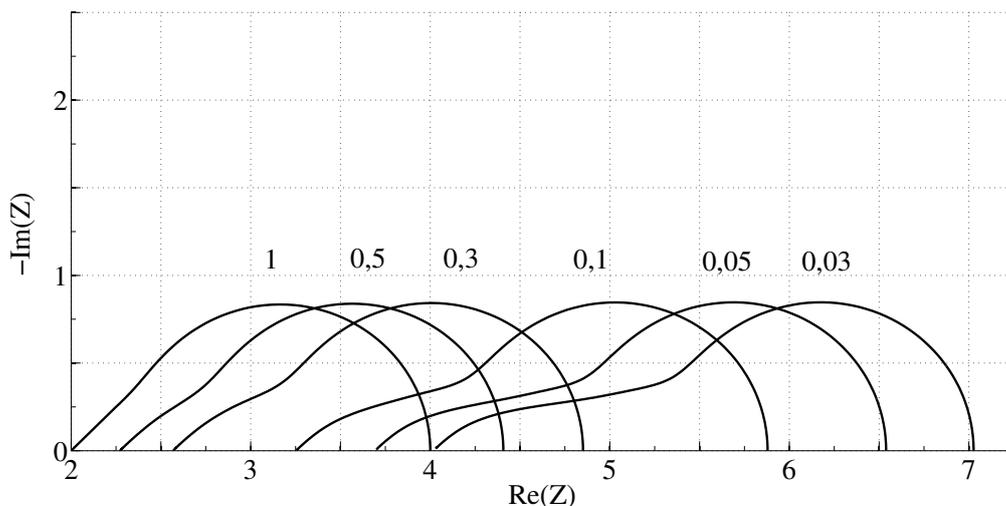


Рис. 2. Эволюция спектров импеданса в зависимости от изменения параметра h

$$C(x) = \frac{\text{sh}((d+2\delta-x)\sqrt{i\omega})}{2\sqrt{i\omega} \text{ch}(\delta\sqrt{i\omega})}, \quad (1.32)$$

$$\Phi(x) = \frac{d+2\delta-x}{2} - Z. \quad (1.33)$$

Интегрирование уравнений (1.30)–(1.33) в соответствии с условием непрерывности электрохимического потенциала через проводящие поверхности мембраны позволяет найти функции полного импеданса изучаемой системы

$$R_{\Omega} = \delta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(\pi n h) \text{th}(\pi n \delta)}{h^2 (\pi n)^3}, \quad (1.34)$$

$$Z = \frac{\text{th}(\delta\sqrt{i\omega})}{\sqrt{i\omega}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(\pi n h) \text{th}(\delta\psi)}{h^2 (\pi n)^2 \psi}, \quad (1.35)$$

$$Z_{tot} = R_{\Omega} + Z. \quad (1.36)$$

2. Результаты и обсуждение

Функция R_{Ω} соответствует частотно независимому омическому сопротивлению ДПС. Новое слагаемое (второе) в уравнении (1.34) возникает по причине наличия электрической неоднородности поверхности мембраны. Функция Z частотно зависима. Первое слагаемое в уравнении (1.35) представ-

ляет собой классический импеданс Варбурга для диффузионного слоя конечной длины. Наконец, второе слагаемое в уравнении (1.35) описывает вклад цилиндрической диффузии в результирующий спектр импеданса. Именно это слагаемое вызывает отклонение от поведения спектра по типу Варбурга из-за гетерогенности поверхности мембраны.

Подгоночными параметрами модели являются толщина ДПС (δ) и доля проводящей ток поверхности мембраны (h). По сравнению с функцией импеданса типа классического импеданса Варбурга для гомогенной мембраны [5] появление двух новых слагаемых обуславливает, во-первых, прибавку к омическому сопротивлению системы (вызывающему уширение спектра по оси абсцисс), во-вторых, искажение спектра в области частот, отвечающих времени релаксации диффузии в масштабах размера доли проводящей ток поверхности (рис. 2).

На рис. 2 значения параметра h указаны над спектрами. Значение параметра δ для всех спектров равно 2. Видно, что модель обладает высокой чувствительностью к изменению параметра h . При $h = 1$ низкочастотный спектр импеданса имеет форму классического спектра Варбурга для диффузионного слоя конечной длины. Видно, что с уменьшением доли проводящей поверхности мембраны её полное сопротивление растет. Также в высокочастотной области спектра Варбурга наблюдается «прогиб», формирование которого является следствием наложе-

ния двух процессов в диффузионном слое: плоской и цилиндрической диффузии. Так как размер проводящего ток участка меньше толщины ДПС, время релаксации диффузии около него меньше и распределение частот по спектру цилиндрической диффузии смещено в высокочастотную область. Таким образом, сложение этих двух спектров, описываемых первым и вторым слагаемыми в уравнении (1.35), не просто масштабирует спектр Варбурга, а вызывает его искажение.

Заключение

Результаты проведенного исследования позволяют обобщить метод ЭИС применительно к анализу структуры поверхности ионообменных мембран. Впервые показано, что искажение спектра Варбурга возможно по причине наличия электрической неоднородности поверхности. Метод ЭИС крайне чувствителен и наличие (отсутствие) какого-либо физико-химического процесса в изучаемой системе тут же проявится в изменении формы спектра импеданса. Таким образом, знание того, как тот или иной процесс влияет на форму спектра, являются весьма ценными. Новые знания, полученные посредством разработанной модели, помогут точнее и полнее интерпретировать экспериментальные спектры и получать из них больше полезной информации о структуре поверхности ионообменных мембран.

Авторы выражают благодарность профессору Рубинштейну И. и профессору Зальцману Б. из университета Бен-Гуриона (Израиль) за полезные обсуждения в ходе выполнения работы.

Литература

1. Lukáš J., Tyáčková V. Characterization of ion exchange membrane surfaces by means of X-ray photoelectron spectroscopy and SEM // *Journal of Membrane Science*. 1999. Vol. 58. P. 49–57.
2. Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C., Pourcelly G. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. Vol. 285. P. 247–258.
3. Ibanez R., Stamatialis D.F., Wessling M. Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes // *Journal of Membrane Science*. 2004. Vol. 239. P. 119–128.
4. Moya A.A. Study of the electrochemical impedance and the linearity of the current–voltage relationship in inhomogeneous ion-exchange membranes // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. P. 2087–2092.
5. Sizat P., Kozmai A., Pismenskaya N., Larchet Ch., Pourcelly G., Nikonenko V. Low-frequency impedance of an ion-exchange membrane system // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53. P. 6380–6390.
6. Rubinstein I., Zaltzman B., Pundik T. Ion-exchange funneling in thin film coating modification of heterogeneous electro dialysis membranes // *Physical review E – statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics*. 2002. Vol. 65. P. 041507.

References