



УДК 541.135.5

Вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия многослойных ионообменных мембран

Шарафан М.В., Заболоцкий В.И., Мельников С.С.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 1.07.2014 г.

Аннотация

Разработан измерительный комплекс на основе вращающегося мембранного диска (ВМД), позволяющий наряду с регистрацией вольтамперных характеристик (ВАХ) и эффективных чисел переноса ионов, измерять частотный спектр электрохимического импеданса многослойных ионообменных мембран в условиях стабилизированного и контролируемого по толщине диффузионного слоя. Экспериментально исследован процесс переноса ионов соли и продуктов диссоциации молекул воды через многослойные ионообменные мембраны в 0,01 М растворе хлорида натрия. Измерены частотные спектры электрохимического импеданса ассиметричных биполярных мембран (аБПМ) с толщиной катионообменного слоя (МФ-4СК) 10 и 30 мкм при различной плотности поляризующего постоянного тока в широком диапазоне скоростей вращения мембранного диска. Показано, что с увеличением плотности тока спектр импеданса для исследуемых аБПМ расширяется, а отношение вкладов химической реакции (импеданс Геришера) и электродиффузионного переноса ионов соли (конечного диффузионного импеданса Варбурга) сдвигается в сторону химической реакции.

Ключевые слова: вращающийся мембранный диск, частотный спектр импеданса, ионообменная мембрана, вольтамперометрия

A measurement system based on a rotating membrane disk (RMD) was developed. The system allows registration of the current-voltage characteristics (CVC) and the effective ion transport numbers, along with measurement of the electrochemical impedance frequency spectrum of a multilayer ion-exchange membranes under stabilized diffusion boundary layer conditions. Salt ions and water molecules dissociation products transport through the multi-layered ion exchange membrane were investigated in 0.01 M sodium chloride solution. Frequency spectrums of the electrochemical impedance of an asymmetric bipolar membranes (aBPM) with a cation exchange layer thickness (MF-4SC) of 10 and 30 microns at different densities of the polarizing current, in a wide range of rotational speeds of the membrane disc were measured. It is shown that an increase in the current density leads to an expansion of the impedance spectrum of studied aBPM, and the ratio of deposits of a chemical reaction (Gerisher impedance) and electrodiffusion ion transport salt (Warburg finite diffusion impedance) shifts towards a chemical reaction.

Keywords: rotating membrane disc, the frequency spectrum of the impedance, ion-exchange membrane, voltammetry

Введение

Известно, что большинство экспериментальных исследований, посвященных изучению электромембранных систем (ЭМС) проводится в электродиализных ячейках, где изучение индивидуальных особенностей мембран затруднено в связи с

влиянием смежных мембран и неоднозначной гидродинамикой, создаваемой в канале ячейки. При этом в исследуемых ЭМС измеряются интегральные характеристики системы с усредненным диффузионным слоем. Таких недостатков лишен метод вращающегося мембранного диска (ВМД), разработанный и запатентованный ранее авторами работы [1], позволяющий строго задавать толщину диффузионного слоя вблизи поверхности мембраны и обеспечивать её постоянство по всей площади. Возможность обеспечить постоянство толщины диффузионного слоя и управлять этой величиной путём изменения скорости вращения диска делает ВМД уникальным инструментом для исследования электромембранных систем. Основой для создания метода ВМД послужила классическая гидродинамическая теория В.Г. Левича, первоначально развитая в 40-х годах для систем с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) [2]. В тоже время появление и практическое использование новых многослойных ионообменных мембран требует детального изучения их структуры и свойств на нано- и микро уровнях. Такого рода исследования невозможно провести в полном объеме, используя метод ВМД только с регистрацией вольтамперных характеристик и эффективных чисел переноса в системе. Необходимо привлечение более информативных инструментальных методов для комплексного изучения характеристик ионообменных материалов и процессов, таких как метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). В последние десятилетия ЭИС утвердился в качестве одного из основных методов исследования сложных электрохимических объектов, таких как многослойные электроды, содержащие металлические и полимерные слои, синтетические и биологические мембраны и др. [3, 4]. Вместе с тем, несмотря на ряд удачных примеров, описанных в приведённых работах, следует отметить, что ЭИС не применяется к ЭМС настолько широко, насколько это требуется для проведения теоретических и прикладных исследований. Информация, полученная с помощью ЭИС, должна дополняться другими независимыми методами исследования и, в первую очередь, измерением вольтамперных характеристик (ВАХ) и чисел переноса ионов при протекании постоянного электрического тока (наложенный переменный ток является лишь средством измерения и не должен влиять на ход электрохимических процессов).

Настоящая работа направлена на дальнейшее совершенствование метода ВМД и расширение его функциональных возможностей, которые позволят проводить исследования сложных ЭМС с многослойными и поверхностно-модифицированными ионообменными мембранами.

Эксперимент

В качестве объекта, который использовался для исследования электродиффузии соли и реакции диссоциации воды на внешних (модифицирующий слой/раствор) и внутренних (модифицирующий слой/мембрана) межфазных границах и в объеме самой мембраны в условиях протекания постоянного электрического тока, служила асимметричная биполярная мембрана (аБПМ), полученная нанесением тонкого слоя катионообменной плёнки (МФ-4СК) на поверхность гетерогенной анионообменной мембраны Ralex АМН-Pes [5]. Толщина нанесенного на поверхность гетерогенной мембраны-подложки слоя жидкого МФ-4СК варьировалась в пределах от 10 до 30 мкм. Перед нанесением плёнки МФ-4СК поверхностный слой полиэтилена гетерогенной мембраны предварительно обрабатывается уксусной кислотой, после чего на поверхность мембраны наносился

раствор мембраны МФ-4СК, также содержащий уксусную кислоту. Уксусная кислота обеспечивала набухание полиэтилена и разрыхление его поверхностной структуры. При таком способе линейные цепи полиэтилена переплетаются с гидрофобной частью матрицы сульфированного политетрафторэтилена с образованием нового промежуточного слоя, который за счёт наличия гидрофобной части имеет высокую адгезию с гидрофобной частью мембраны МФ-4СК.

Исследования проводились на разработанном и запатентованном измерительном комплексе на основе ВМД [6], позволяющем наряду с регистрацией ВАХ и ЧП ионов измерять частотный спектр электрохимического импеданса многослойных ионообменных мембран в условиях равнодоступности поверхности мембраны в гидродинамическом и диффузионном отношениях (рис. 1). Основным и принципиальным отличием от разработанной ранее установки является то, что применяется не четырех-, а шестиэлектродная схема: для наложения электрического поля на систему используются два платиновых поляризирующих электрода – 6, для измерения скачка потенциала по постоянному току на исследуемой мембране используются измерительные хлорсеребряные электроды – 9, соединенные с капиллярами Лuggина-Габера – 8, для измерения скачка потенциала по переменному току используются плоскопараллельные платиновые зонды – 7 (в виде колец).

Измерения ВАХ и ЧП ионов проводились в 0,01 М растворе хлорида натрия при варьировании, как плотности поляризирующего постоянного тока, так и при различной скорости вращения диска от 0 до 500 об/мин.

Полученные ВАХ аппроксимировались уравнением (1), предложенным ранее в работе [7]

$$i = b \frac{e^{U/a} - 1}{e^{U/a} + 1} + c(e^{U/d} - 1) \quad (1)$$

где a , b , c , d – подгоночные коэффициенты.

Первое слагаемое этого уравнения совпадает с уравнением ВАХ мембранной системы, выведенным в классическом приближении, и учитывает только диффузию и миграцию ионов в нернстовском диффузионном слое в отсутствие каких-либо сопряженных эффектов и при условии, что можно пренебречь омическим сопротивлением мембраны по сравнению с общим сопротивлением мембранной системы.

Второе слагаемое является эмпирической поправкой и отражает вклад тех процессов, которые обуславливают превышение плотности тока над значением предельного электродиффузионного тока мембранной системы при сверхпредельных токовых режимах (диссоциации воды, эффект экзальтации, электроосмотическая конвекция).

Для измерения частотного спектра электрохимического импеданса исследуемых ЭМС использовался измеритель-анализатор переходных характеристик и импеданса II (рис. 1). Частотный спектр электрохимического импеданса регистрировался с помощью измерительных зондов 7, изготовленных из платиновой проволоки диаметром 0,5 мм и выполненных в виде колец. Поляризирующие электроды 6 и измерительные зонды 7 расположены центрально симметрично и подведены на одинаковом расстоянии к исследуемому мембранному диску. Измерения действительной и мнимой части электрохимического импеданса проводились в диапазоне частот переменного тока 50 мГц – 1 МГц на фиксированных частотах, распределенных равномерно в логарифмическом масштабе. Амплитуда измерительного переменного тока составляла 200 мВ.

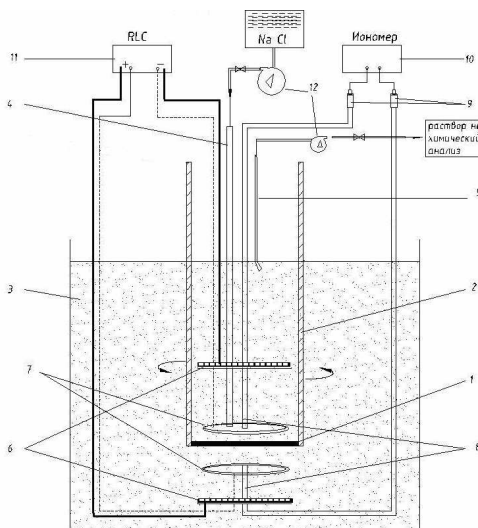


Рис. 1. Электрическая и гидродинамическая схема установки с ВМД:
 1 – мембрана; 2 – вращающаяся верхняя полуячейка с раствором; 3 – нижняя полуячейка с раствором; 4 и 5 – капилляры для подвода и отвода раствора;
 6 – Pt поляризующие электроды; 7 – Pt измерительные зонды (кольца);
 8 – капилляры Лuggина-Габера; 9 – электроды сравнения Ag/AgCl; 10 – иономер;
 11 – измеритель-анализатор переходных характеристик и импеданса

Обсуждение результатов

Вольтамперные характеристики многослойных мембран. Сопоставление полученных общей и парциальных ВАХ по ионам соли, водорода и гидроксила для аБПМ с толщиной катионообменного слоя 30 мкм (рис. 2) показывает, что за сверхпредельное приращение массопереноса, как и в случае классических БПМ, в данном случае отвечает процесс диссоциации воды на биполярной границе, при этом увеличение переноса ионов соли практически не происходит.

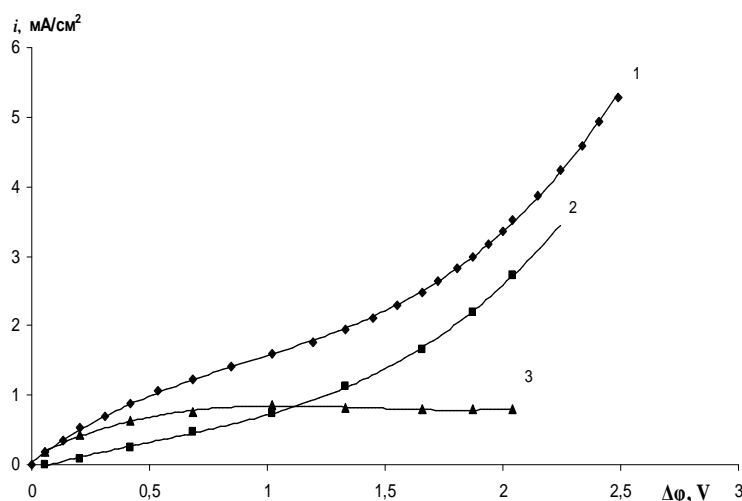


Рис. 2. Общие и парциальные ВАХ ЭМС на основе аБПМ (AMH+ МФ-4СК – 30 мкм) в 0,01 М растворе NaCl при скорости вращения 100 об/мин: общая ВАХ (1) ; парциальные токи по ионам гидроксила (3); парциальные токи по ионам хлора (4)

Анализ зависимостей предельных токов, найденных методом касательных, от квадратного корня из угловой скорости вращения мембранного диска показывает, что для гомогенной мембраны МФ-4СК (модифицирующий слой в случае исследуемой аБПМ) экспериментальные значения предельных токов $i_{пр}$ практически совпадают с рассчитанными по теории классической электродиффузии Левича, т.е. процесс чисто электродиффузионный (рис. 3, точки 2).

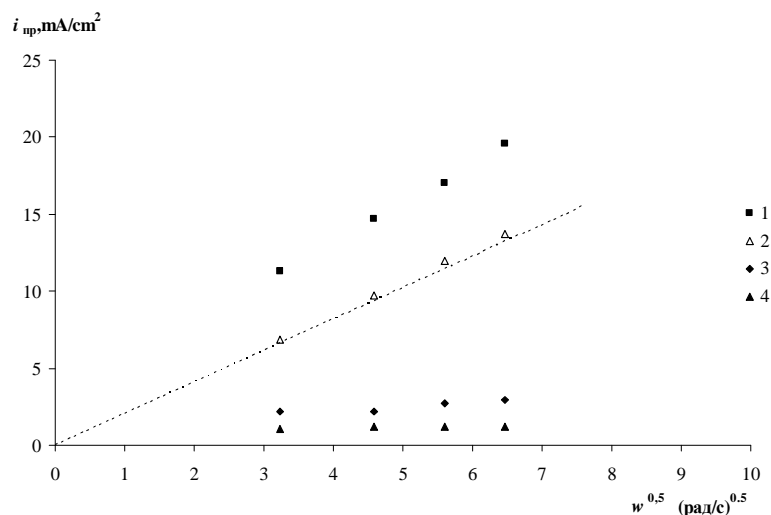


Рис. 3. Зависимость предельной плотности тока от квадратного корня из угловой скорости вращения мембранного диска: сплошная линия – расчёт по теории Левича; точки – экспериментальные предельные токи: 1 – Ralex АМН [8]; 2 – МФ-4СК; 3 – аБПМ (АМН+МФ-4СК – 10 мкм); 4 – аБПМ (АМН+МФ-4СК – 30 мкм)

Для сравнения приведены данные для исходной гетерогенной мембраны подложки – Ralex АМН [8], полученные ранее в тех же условиях (рис. 3, точки 1). Как видно для мембраны Ralex значения предельных токов $i_{пр}$ гораздо выше рассчитанных по теории Левича. Такое превышение экспериментальных значений $i_{пр}$ для мембраны Ralex вызвано частичным разрушением диффузионного слоя в результате возникновения в примембранной области пространственного заряда и электроосмотической конвекции раствора [8]. Эффект экзальтации предельного тока (за счет сопряжения потоков ионов соли и продуктов диссоциации воды) для всех исследуемых систем не превышает 10 %. В случае исследуемых многослойных мембран – аБПМ значения предельных токов $i_{пр}$ в 5-15 раз меньше по сравнению с мембраной-подложкой (Ralex АМН) и с модифицирующей пленкой (МФ-4СК). Очевидно этот эффект вызван тем, что плёнка МФ-4СК «запирает» принимающую сторону анионообменной мембраны АМН и препятствует переносу анионов через полученную асимметричную биполярную мембрану, о чем свидетельствует резкое падение величины предельного электродиффузионного тока. В случае мембраны с толщиной катионообменного слоя 10 мкм (рис. 3, точки 3) происходит перенос ионов соли (хлорид-ионов) через две «плёнки» - диффузионный слой (δ , мкм) и слой катионообменника. При этом увеличение скорости вращения мембранного диска, т.е. уменьшение δ , приводит к незначительному росту величины предельного тока. В тоже время, с увеличением толщины катионообменного слоя аБПМ до 30 мкм и увеличением скорости вращения мембранного диска до 400 об/мин величина предельного тока остаётся постоянной (рис. 3, точки 4), что свидетельствует о том, что лимитирующей стадией в данном случае является электродиффузия ионов соли

через плёнку модификатора. Следует учитывать, что для выбранных объектов исследования – многослойных мембран (аБПМ), процесс электродиффузии протекает по более сложному механизму, чем в случае исходных мембран Ralex и МФ-4СК.

Метод электрохимической импедансной спектроскопии. С помощью разработанного комплекса с ВМД проведено экспериментальное измерение частотного спектра электрохимического импеданса ЭМС на основе аБПМ с различной толщиной модифицирующего слоя 10 и 30 мкм в 0,01 М NaCl, в условиях естественной конвекции (рис. 4) и при различной скорости вращения мембранного диска (рис. 5).

На спектрах электрохимического импеданса (рис. 4) видна общая закономерность их изменения с увеличением плотности тока, характерная для всех классических БПМ. Минимальное значение импеданса при нулевой плотности постоянного тока объясняется присутствием ионов соли на биполярной границе. С увеличением плотности тока спектр импеданса аБПМ расширяется и возникает искажение полукруга годографа, что связано с выводом ионов соли (переносчиков заряда) из биполярной области. При дальнейшем наращивании плотности тока спектр постепенно сужается, поскольку протекающая на биполярной границе реакция диссоциации воды приводит к появлению новых переносчиков заряда – ионов водорода и гидроксила.

Так при увеличении плотности тока отношение вкладов химической реакции (импеданс Геришера) и электродиффузионного переноса ионов соли (конечного диффузионного импеданса Варбурга) сдвигается в сторону химической реакции. При высоких значениях тока (5 мА и более) протекание реакции диссоциации воды на биполярной границе полностью подавляет перенос ионов соли [9].

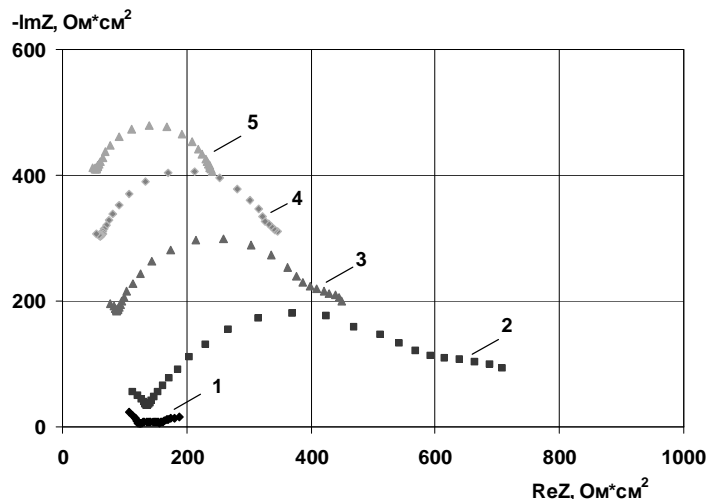


Рис. 4. Частотные спектры электрохимического импеданса, полученные в 0,01М растворе NaCl для аБПМ с толщиной катионообменного слоя 30 мкм в диапазоне частот переменного тока от 50 мГц – 1 МГц. Числа на графике – величина протекающего в ЭМС постоянного тока (мА)

Анализ формы полученных спектров в условиях стабилизированного и контролируемого по толщине диффузионного слоя позволяет выделить три участка (рис. 5). Первый участок (рис. 5, левее точки А), отвечающий омической составляющей сопротивления БПМ в данном частотном диапазоне, в полукруг годографа не раскрывается. Второй полукруг относится к импедансу Геришера –

импедансу псевдомолекулярной химической реакции диссоциации молекул воды на биполярной границе. Третий полукруг относится к конечному диффузионному импедансу Варбурга и описывает диффузию ионов соли через исследуемую аБПМ и прилегающие диффузионные слои. В работе [10] было показано, что основной вклад в диффузионный импеданс вносит обеднённый диффузионный слой, формирующийся на границе мембрана раствор со стороны камеры обессоливания.

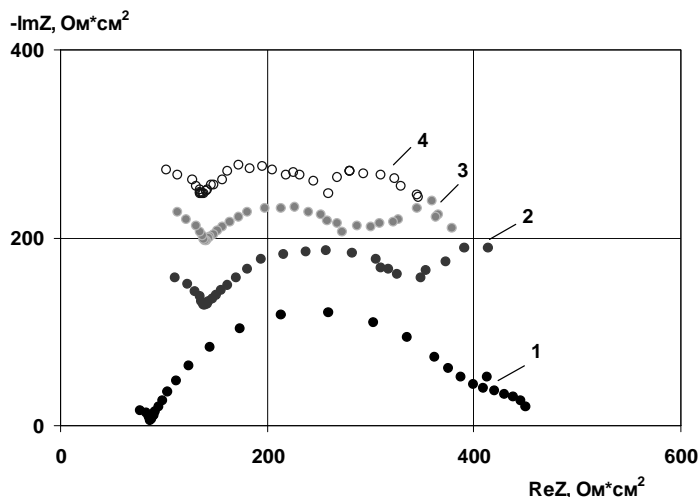


Рис. 5. Частотные спектры электрохимического импеданса, полученные в 0,01М растворе NaCl для аБПМ - 30 мкм в диапазоне частот переменного тока от 50 мГц – 1 МГц. Сила постоянного тока, протекающего в ЭМС, составляет 3 мА. Скорость вращения мембранного диска, об/мин: 0 (1); 100 (2); 200 (3); 300 (4)

В нашем случае такой слой образуется на границе катионообменный слой асимметричной биполярной мембраны/раствор. С увеличением скорости вращения мембранного диска и, как следствие, уменьшением толщины диффузионного слоя (δ варьируется в диапазоне от 25 до 65 мкм) полукруг в области низких частот, соответствующий импедансу Варбурга, сокращается, что свидетельствует об облегчении переноса ионов через диффузионный слой. Вклад импеданса Гершера с ростом скорости вращения диска практически не изменяется, т.е. скорость реакции диссоциации молекул воды не зависит от толщины диффузионного слоя (скорости вращения мембранного диска). Для более глубокого анализа протекающих процессов необходимо построение математической модели для описания импеданса аБПМ, учитывающей перенос ионов соли и реакцию диссоциации молекул воды на биполярной границе.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ №13-08-01460-а
и № 12-08-93105-НЦНИЛ_а.*

Список литературы

1. Патент №78577 РФ, МПК G01N 27/40, 27/333 «Устройство для одновременного измерения вольтамперных характеристик и чисел переноса ионов в электромембранных системах» Шарафан М.В., Заболоцкий В.И. от 02.06.2008, опубл. 27.11.2008, Бюл. № 33.

2. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика М.: Физматгиз, 1959. 700 с.
3. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and applications* / Second ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, 2001. P.161-164.
4. Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* / John Wiley & Sons. – New York, 2005. 595 pp.
5. Мельников С.С., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В. Электрохимические свойства асимметричных биполярных мембран / Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. С. 143-148.
6. Патент №142170 РФ, МПК G01N27/40, «Устройство с вращающимся мембранным диском для изучения электротранспортных характеристик ионообменных мембран» Шарафан М.В., Заболоцкий В.И. опубл. 20.06.2014.
7. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Шарафан М. В. Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 методом вращающегося мембранного диска // *Электрохимия*. 2006. Т.42. №12. С. 1484-1490.
8. Заболоцкий В. И., Бугаков В. В., Шарафан М. В., Чермит Р. Х. Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах // *Электрохимия*. 2012. Т.48. №6. С. 721-732.
9. Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S. Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes // *J. Appl. Electrochem.* 2013. Vol. 47. № 11. P. 1117-1129.
10. Sistat Ph., Kozmai A., Pismenskaya N., Larchet Ch. et al. Low-frequency impedance of an ion exchange membrane system // *Electrochimica Acta*. 2008. № 53. P. 6380-6390.

Шарафан Михаил Владимирович – доцент, к.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: (918) 1359553

Заболоцкий Виктор Иванович — профессор, зав. кафедрой физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: (988) 2450407

Мельников Станислав Сергеевич — к.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: (961) 5929147

Sharafan Mikhail V. — Ph.D., Kuban State University; Krasnodar, e-mail: Shafron80@mail.ru

Zabolotskii Victor I. — professor, chief of physical chemistry department, Kuban State University; Krasnodar, e-mail: vizab@chem.kubsu.ru

Melnikov Stanislav S. — Ph.D., Kuban State University; Krasnodar, e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com