

УДК 544.653

ПРОХОЖДЕНИЕ ТОКА ЧЕРЕЗ СИСТЕМУ ЭЛЕКТРОД – МЕМБРАНА – РАСТВОР. ЧАСТЬ 2: СТАЦИОНАРНЫЙ ДИФФУЗИОННО-МИГРАЦИОННЫЙ ТОК. ТЕРНАРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

© 2024 г. М. А. Воротынцев^а, *, П. А. Задер^а

^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

* e-mail: mivo2010@yandex.com

Поступила в редакцию 30.07.2024 г.

После доработки 16.09.2024 г.

Принята к публикации 19.09.2024 г.

Предложенный недавно экспресс-метод экспериментального определения коэффициентов диффузии электроактивных ионов внутри мембраны и их коэффициентов распределения на границе мембрана/раствор (*Электрохимия*, 2022, 58, 870 / *Russ. J. Electrochem.*, 2022, 58, 1103) основан на сопоставлении измерений нестационарного тока в системе электрод – мембрана – раствор электролита после скачка потенциала с теоретическими выражениями для зависимости тока от времени, включая установившийся режим. В предыдущих работах применение этого метода для изучения транспорта бромид-аниона через мембрану проводилось в условиях селективной проницаемости (пермселективности) мембраны для неэлектроактивных противоионов, когда напряженность электрического поля внутри нее подавлена их высокой концентрацией, так что движение электроактивных коионов (бромид–анионов), имеющих внутри мембраны гораздо более низкую концентрацию, происходит по диффузионному механизму, для которого имеются решения в аналитической форме. Если концентрации электроактивных коионов и фоновых противоионов внутри мембраны сопоставимы, их транспорт происходит под действием как диффузионных, так и миграционных вкладов в их потоки. В частности, такая ситуация имеет место в тернарной системе однозарядных ионов, когда внутрь мембраны проникают из внешнего раствора как ионы фонового электролита M^+ и A^- , так и электроактивный анион X^- , причем их концентрации внутри мембраны сопоставимы. В работе выведены аналитические выражения для стационарного распределения концентраций всех ионов внутри мембраны и электрического поля в зависимости от величины проходящего постоянного тока и концентраций ионов в объеме раствора, а также для величины предельного диффузионно-миграционного тока. В частности, показано, что при малой концентрации электроактивного компонента X у границы мембрана/раствор электролита по сравнению с концентрацией фиксированных заряженных групп мембраны ($X_m \ll C_f$) можно пренебречь миграционным вкладом в поток электроактивных ионов, так что выведенные в этой работе формулы для тернарного электролита переходят в выражения для чисто диффузионного транспорта. При выполнении противоположного условия ($X_m/C_f \gg 1$) миграционные вклады в потоки ионов приводят к модификации выражения для предельного диффузионно-миграционного тока.

Ключевые слова: стационарный транспорт ионов внутри мембраны, коэффициенты диффузии коионов и противоионов в мембране, диффузионно-миграционный перенос ионов, распределение ионов между мембраной и раствором, кроссовер, диффузионно-миграционная проницаемость мембраны

DOI: 10.31857/S0424857024120067, EDN: NMQUON

CURRENT PASSAGE ACROSS THE ELECTRODE/MEMBRANE/SOLUTION SYSTEM. PART 2: STEADY-STATE DIFFUSION-MIGRATION CURRENT. TERNARY ELECTROLYTE

© 2024 M. A. Vorotyntsev^a, * and P. A. Zader^a

^a *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

* *e-mail: mivo2010@yandex.com*

A recently proposed express method for experimental determination of diffusion coefficients of electroactive ions inside membrane and their distribution coefficients at the membrane/solution interface (Russ. J. Electrochem., 2022, 58, 1103) is based on interpretation of the measured non-stationary current across the system: electrode/membrane/electrolyte solution after a potential step with the use of theoretical expressions for the time dependence of the current, including the steady-state regime. In previous publications, the application of this method to study the bromide anion transport across membrane is carried out under conditions of the selective permeability (permselectivity) of the membrane for non-electroactive counter-ions where the electric field intensity inside it is suppressed by their high concentration so that the movement of electroactive co-ions (bromide anions), having a much lower concentration inside the membrane, takes place via the pure diffusion mechanism, for which solutions are available in an analytical form. If the concentrations of electroactive co-ions and background counter-ions inside the membrane are comparable between one another their transport occurs under the influence of both diffusion and migration contributions to their fluxes. In particular, such a situation takes place in a ternary system of monovalent ions where both ions of the background electrolyte M^+ and A^- , as well as the electroactive anion X , penetrate into the membrane from the external solution, their concentrations inside the membrane being comparable to each other. The paper has derived analytical expressions for the steady-state distributions of the concentrations of all ionic components and of the electric field inside the membrane as a function of the amplitude of the passing direct current and of the ion concentrations in the bulk solution, as well as for the intensity of the limiting diffusion-migration current. In particular, it has been shown that at a low concentration of co-ions at the membrane/electrolyte solution interface (compared to the concentration of fixed charged groups of the membrane ($X_m \ll C_f$), the migration contribution to the flux of electroactive ions can be neglected so that the formulas derived in this work for the ternary electrolyte are reduced approximately to the corresponding expressions for the pure diffusional transport. If the opposite condition is fulfilled ($X_m / C_f \gg 1$), migration contributions to ion fluxes lead to a modification of the expression for the limiting diffusion-migration current.

Keywords: steady-state ion transport inside membrane, diffusion coefficients of co-ions and counter-ions inside membrane, diffusion-migration ion transfer, ion distribution between membrane and solution, crossover, diffusion-migration membrane permeability

ВВЕДЕНИЕ

В таких перезаряжаемых химических источниках тока, как проточные редокс-батареи на основе электроактивных компонентов внутри раствора, важной проблемой является кроссовер, т. е. нежелательный перенос компонентов электролитов положительного и/или отрицательного электродов (кроме ионов, обуславливающих прохождение тока через мембрану) в противоположную камеру устройства [1, 2]. Знание параметров кроссовера необходимо для моделирования как мембранно-электродных блоков (МЭБ) [3–5], так и их стэков [6, 7]. Минимизация кроссовера достигается как за счет новых мембранных материалов [8–10], так и благодаря модификации мембран [11–13].

Для измерения диффузионной проницаемости мембраны для ионного или нейтрального компонента и других параметров кроссовера был разработан ряд методов [14–20], требующих специального громоздкого оборудования. Другим вариантом экспериментального изучения диффузионного транспорта того или иного компонента раствора является измерение тока, проходящего через тонкую пленку, осажденную из раствора на поверхность неподвижного или вращающегося дискового электрода [21–25].

В предложенном недавно нашей группой экспресс-методе изучения кроссовера электроактивного иона мембрана прижимается механически к гладкой поверхности неподвижного дискового электрода, тогда как ее вторая поверхность приво-

дится в контакт с раствором электролита, содержащим изучаемый электроактивный компонент [26, 27]. Для изучения характеристик электроактивного компонента внутри мембраны проводится хроноамперометрический эксперимент: в начальном состоянии потенциал электрода отвечает нулевому току; в определенный момент потенциал скачком изменялся до постоянного во времени достаточно положительного или отрицательного значения, чтобы через мембрану проходил нестационарный предельный ток, лимитируемый транспортом электроактивного компонента через мембрану.

В работах [26, 27] были проведены экспериментальные исследования транспорта бромид-аниона и молекул брома через перфторированную сульфокатионообменную мембрану в контакте с серией водных растворов $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ с различными концентрациями HBr . Ввиду высокой концентрации протонов внутри мембраны по сравнению с концентрацией Br^- трансмембранный перенос этого электроактивного компонента происходил под действием градиента его концентрации. Благодаря линейности нестационарного уравнения Фика, описывающего временную эволюцию этой концентрации, для этой характеристики имеются аналитические формулы как для коротких времен, где ток изменяется пропорционально $t^{-1/2}$ (закон Коттрелла), так и для промежутка больших времен, где ток выходит на стационарный режим. Кроме того, в работе [27] были получены в аналитическом виде как точные решения, так и новые приближенные выражения для токовых и зарядовых характеристик. Их использование позволило установить величины как коэффициентов диффузии ионов Br^- и молекул Br_2 внутри мембраны, так и коэффициента распределения ионов Br^- на границе мембрана/раствор.

Подобная ситуация, когда внутри мембраны доминирующим подвижным ионным компонентом является *фоновый* противоион (например, катион металла или ион водорода), концентрация которого намного превышает концентрацию электроактивного компонента, реализуется далеко не всегда. При нарушении этого условия, когда концентрации электроактивного катиона и фонового противоиона *сопоставимы*, нельзя пренебрегать миграционным вкладом в потоки ионов, в частности для электроактивного компонента, так что необходимо описывать транспорт на основе *электродиффузионных* уравнений, когда движение ионов происходит под действием как градиента концентрации (диффузия), так и элек-

трического поля, индуцированного ионным транспортом. В частности, такая проблема возникает — в общем случае — при контакте мембраны с растворами как *бинарного* (например, состоящего из однозарядных ионов: $\text{M}^+ + \text{X}^-$), так и *тернарного* (например, состоящего из *фоновых* ионов $\text{M}^+ + \text{A}^-$ и *электроактивного* иона X^-) электролитов.

Необходимость включения в рассмотрение миграционные вклады в потоки всех ионов резко усложняет аналитическое решение транспортных уравнений *из-за нелинейности* соответствующего вклада в потоки, пропорционального произведению напряженности электрического поля на локальную концентрацию ионного компонента. Поэтому число систем, для которых при электродиффузионном транспорте удастся получить решение в аналитической форме, весьма мало.

Литературные примеры таких решений относятся к ионному транспорту *внутри раствора бинарного электролита* (кроме того, в растворе могут находиться *нейтральные* компоненты в виде молекул, которые не влияют на распределение электрического поля). В частности, при прохождении (стационарного или нестационарного) тока через *раствор сильного бинарного электролита* систему уравнений для диффузионно-миграционного ионного транспорта можно свести (благодаря условию локальной электронейтральности) к одному диффузионному (для неподвижной среды) или конвективно-диффузионному (при ненулевом поле скоростей раствора) уравнению для пространственно-временного распределения концентрации электролита [28]. Для одномерного транспорта *при стационарном режиме* найдены решения как для концентраций ионов, так и для электрического потенциала в зависимости от приложенного потенциала или от проходящего тока, а также выражение для предельного конвективно-миграционно-диффузионного тока [28]. Для этой системы при нестационарных условиях были получены также аналоги решения Коттрелла для интервала *коротких времен*, когда толщина нестационарного диффузионного слоя гораздо меньше толщины стационарного диффузионного слоя (регулируемого вынужденной или естественной конвекцией в растворе) [29, 30].

В то же время для ионного транспорта внутри ионообменных мембран в литературе до недавнего времени имелись в основном *численные* решения, например в работе [31] для системы с двумя подвижными *электроактивными* ионными компонентами Ox и Red (с их взаимными превращениями на границе электрод/мембрана),

т. е. *в отсутствие фоновых ионов*. Позднее для этой же системы была доказана [32–34] зависимость распределений концентраций ионов от времени t и автомодельной переменной $x/t^{1/2}$ для интервала коротких времен в виде формулы Коттрелла.

Первое решение для ионообменных мембран *при наличии фоновых ионов* было получено в работе [35] для нестационарных распределений концентраций и электрического поля (тоже в интервале *очень коротких времен*) для *бинарного* электролита, состоящего из фонового противоиона M^+ и электроактивного коиона X^- , коэффициенты диффузии которых внутри мембраны равны между собой: $D_M = D_X$.

Для систем с числом мобильных ионных компонентов, превышающим два, вывести замкнутое уравнение для распределения локальной концентрации электролита в целом внутри мембраны становится невозможным, так как в условие локальной электронейтральности входит более двух ионных концентраций. Поэтому решение транспортных уравнений, как правило, проводят в предположении об *избытке фонового электролита*, т. е. что его концентрация A_s намного превышает концентрацию электроактивного компонента X_s — в соответствии с условиями большинства экспериментов. В этом случае *изменение* концентрации фонового электролита в пространстве (которое определяется *миграционно-диффузионным* уравнением — возможно, с добавкой эффектов конвекции) *сопоставимо* по амплитуде с *концентрацией электроактивного компонента* [36]. В результате концентрация фонового электролита практически постоянна во всем пространстве, а в уравнении для распределения концентрации электроактивного компонента можно пренебречь миграционным вкладом (с точностью до малых порядков отношения X_s/A_s [37]).

Целью данной работы было вывести для *стационарного режима* аналитические выражения для внутримембранных распределений концентраций ионов и напряженности электрического поля (в зависимости от проходящего тока), а также для предельного миграционно-диффузионного тока в системе электрод — катионообменная мембрана — раствор сильного *тернарного* электролита, состоящего из однозарядных фоновых ионов M^+ и A^- , а также электроактивного аниона X^- (рис. 1). Решение этой задачи представляет непосредственный интерес для экспериментального исследования параметров кроссовера коиона в такой системе (рис. 1) с помощью метода, предложенного в работе [26].

Кроме того, такое *аналитическое* решение для *миграционно-диффузионного* транспорта представляет большую ценность при *численных* расчетах как модельная задача для проверки корректности алгоритма вычислений [38].

В качестве частного случая получены аналитические выражения для распределений концентраций ионов и напряженности электрического поля, а также для предельного миграционно-диффузионного тока в случае раствора сильного *бинарного* электролита, состоящего из фонового иона M^+ и электроактивного иона X^- .

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

1. Конфигурация системы

Рассматривается прохождение тока через систему электрод — мембрана — раствор (рис. 1).

В соответствии с экспериментальным устройством для измерения параметров кроссовера, где поперечный размер поверхности электрода намного превосходит толщину мембраны [26, 27], предполагается, что все характеристики ионной системы в ходе амперометрического процесса зависят от *одной пространственной координаты* x , направленной перпендикулярно обеим границам мембраны — с электродом при $x = 0$ и с раствором электролита при $x = L$, т. е. система однородна в любой плоскости, параллельной границам раздела сред.

Раствор содержит смешанный сильный электролит из двух компонентов: МА и МХ с объемными концентрациями, соответственно, MA_s^0 и MX_s^0 , которые диссоциируют, создавая в растворе однозарядные ионы трех типов: A^- , X^- и M^+ с концентрациями, соответственно, $A_s = MA_s^0$, $X_s = MX_s^0$, $M_s = X_s + A_s$. При контакте раствора с поверхностью мембраны в отсутствие проходящего тока все три ионных компонента распространяются равномерно по всему объему мембраны с *эффективными* концентрациями A_m , X_m и M_m (число молей данного компонента на единицу объема мембраны в предположении о ее однородности), где для катионообменной мембраны A^- и X^- представляют коионы, а M^+ — противоионы.

При наложении на электрод соответствующего потенциала происходит превращение электроактивного компонента X в электронейтральный продукт, что приводит к прохождению нестационарного тока $I(t)$ — с перераспределением концентраций всех ионов и возникновением электрического поля внутри мембраны. При сохранении величины наложенного потенциала происходит приближение системы к *стационарному* состоя-

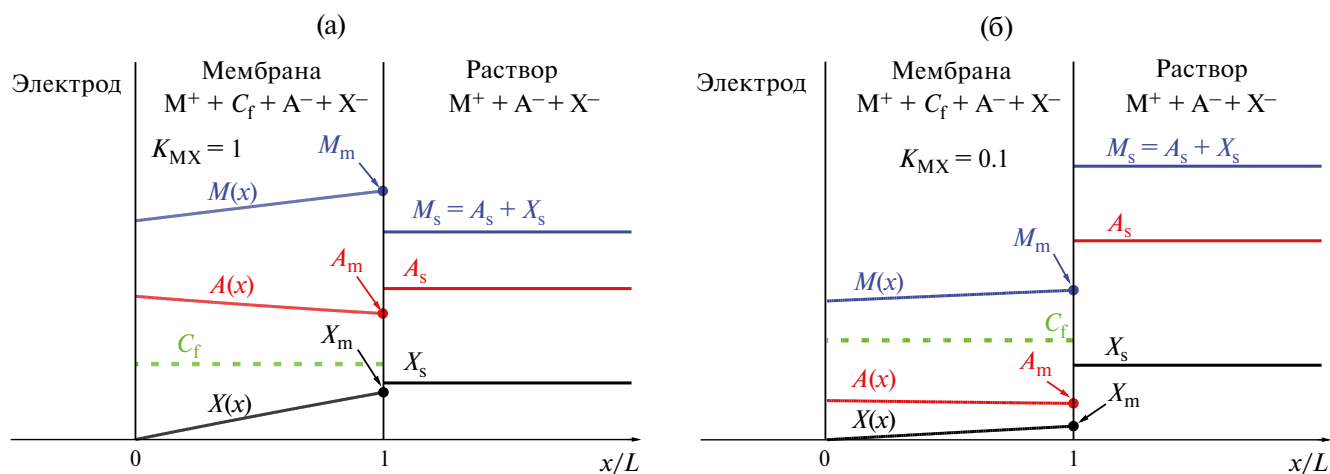


Рис. 1. Схема системы электрод – катионообменная мембрана – раствор сильного тернарного электролита (M^+ , A^- и X^-), полученного смешением соли/кислоты МА (концентрация: A_s) и другой соли/кислоты МХ (концентрация: X_s). Все три однозарядных иона проникают внутрь мембраны: фоновый противоион M^+ , фоновый коион A^- и электроактивный коион X^- (способный реагировать на границе мембрана/раствор), M_m , A_m и X_m – концентрации этих ионов внутри мембраны вблизи ее границы раздела с раствором, C_f – концентрация неподвижных заряженных групп (обменная емкость). Показаны профили стационарных концентраций ионных компонентов внутри мембраны $M(x)$, $A(x)$, $X(x)$ при прохождении предельного миграционно-диффузионного тока. Рассчитаны на основе соотношений, выведенных ниже, при концентрации компонента Х в растворе X_s , равной 0.75 М, для двух величин константы Донна на K_{MX} , равных 1 (а) или 0.1 (б), см. раздел “Графические иллюстрации”.

нию с постоянной плотностью тока I^{ss} и установившимися распределениями концентраций ионов $A(x)$, $X(x)$, $M(x)$ и электрического поля $E(x)$, которые представляют собой не зависящие от времени решения уравнений миграционно-диффузионного транспорта с соответствующими граничными условиями, см. ниже.

Частным случаем этого процесса является прохождение нестационарного *предельного диффузионно-миграционного тока* $I^{lim}(t)$, для которого концентрация электроактивного компонента внутри мембраны X^{lim} обращается в нуль около ее контакта с электродом (при $x = 0$) во все моменты времени. Это же условие сохраняется и при выходе всех нестационарных распределений на их стационарные профили, т. е.

$$X^{lim} = 0 \text{ при } x = 0. \quad (1)$$

2. Ионный обмен на границе мембрана/раствор

Будет предполагаться, что концентрации ионов внутри раствора (при $x > L$) постоянны: $X_s = MX_s^0$, $A_s = MA_s^0$, $M_s = X_s + A_s$ – вплоть до двойного электрического слоя (ДЭС) на границе мембрана/раствор. Известно, что такое приближение не выполняется во многих системах, где проводится ионный транспорт через мембрану, например при протекании ламинарного раствора электролита в канале параллельно поверхности мембраны, когда внутри раствора формируется диффузионный пограничный слой, в пределах которого концентрация электроактивного

компонента Х может существенно отличаться от его объемного значения в растворе X_s , особенно при прохождении предельного диффузионного тока. Справедливость предположения об отсутствии перепада концентрации электролита внутри раствора в экспериментальной установке работ [26, 27], обусловленное интенсивным перемешиванием раствора внутри электрохимической ячейки, была доказана как независимостью измеряемого предельного стационарного тока от интенсивности перемешивания, так и отсутствием флуктуаций этого тока во времени, которые наблюдаются при реакции на поверхности электрода в отсутствие мембраны. Малость перепада концентраций ионов при прохождении тока (даже предельного) внутри раствора по сравнению с их объемными концентрациями в системе электрод – мембрана – раствор обусловлена доминирующим вкладом мембраны в суммарное диффузионное сопротивление ионному транспорту – за счет как ее гораздо большей толщины (сотни микрометров), так и существенно пониженных величин коэффициентов диффузии ионов внутри мембраны по сравнению с раствором.

Будет также предполагаться, что из-за малой толщины ДЭС на этой границе будет происходить интенсивный обмен ионами обоих типов между поверхностными слоями обеих сред, так что поверхностная концентрация каждого иона внутри мембраны M_m , A_m или X_m связана с ее концентрацией внутри раствора, соответствен-

но, M_s , A_s или X_s стандартными соотношениями равновесия, т. е. условиями равенства электрохимических потенциалов каждого компонента i ($i = M, A$ или X) в двух средах: $\mu_{i(s)}$ в растворе и $\mu_{i(m)}$ в мембране. Если рассмотреть равновесие по процессу переноса электронейтральной пары катион M^+ и анион A^- или X^- через эту границу, то в рамках модели идеально гомогенной мембраны, соответствующей теории Теорелла–Майера–Сиверса (без учета эффектов осмотического давления и конденсации ионов по теории Доннана–Маннинга), получаются соотношения, содержащие константу Доннана K_{MA} или K_{MX} [39–42] для распределения каждой из этих пар на границе мембрана/раствор K_{MX} :

$$\begin{aligned} M_m A_m &= K_{MA} M_s A_s, M_m X_m = K_{MX} M_s X_s, \\ M_m (A_m + X_m) &= M_s (K_{MA} A_s + K_{MX} X_s), \\ X_m/X_s &= K_{AX} A_m/A_s; K_{AX} = K_{MX}/K_{MA}. \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} RT \ln K_{MA} &= -\Delta\mu_M^0 - \Delta\mu_A^0 + \\ &+ RT \ln \left[\gamma_{M(s)} \gamma_{A(s)} / (\gamma_{M(m)} \gamma_{A(m)}) \right], \\ RT \ln K_{MX} &= -\Delta\mu_M^0 - \Delta\mu_X^0 + \\ &+ RT \ln \left[\gamma_{M(s)} \gamma_{X(s)} / (\gamma_{M(m)} \gamma_{X(m)}) \right], \\ RT \ln K_{AX} &= -\Delta\mu_X^0 + \Delta\mu_A^0 + \\ &+ RT \ln \left[\gamma_{X(s)} \gamma_{A(m)} / (\gamma_{A(s)} \gamma_{X(m)}) \right], \\ \Delta\mu_i^0 &= \mu_{i(m)}^0 - \mu_{i(s)}^0 \end{aligned} \quad (3)$$

где $\mu_{i(\alpha)}^0$ и $\gamma_{i(\alpha)}$ – стандартные химические потенциалы (μ^0) и коэффициенты активности (γ) катиона ($i = M$) или аниона ($i = A$ или $i = X$) в мембране ($\alpha = m$) или в растворе ($\alpha = s$), а величины $\Delta\mu_i^0$ представляют разности энергий сольватации иона типа i в водной фазе и внутри мембраны.

Концентрации ионов в фазе мембраны M_m , A_m и X_m связаны условием электронейтральности:

$$M_m = A_m + X_m + C_f, \quad (4)$$

где C_f – (удельная) обменная емкость мембраны, т. е. объемная концентрация заряженных групп внутри мембраны. Для конкретности рассматривается случай катионообменной мембраны, когда эти группы при ионизации заряжаются отрицательно. Предполагается, что все эти ионогенные группы мембраны находятся в заряженном состоянии, не могут перемещаться в пространстве и распределены равномерно по объему мембраны.

Комбинация уравнений (2) и (4) позволяет получить выражения для равновесных кон-

центраций ионов M^+ , A^- и X^- внутри мембраны (M_m и X_m) при нулевом токе:

$$\begin{aligned} M_m &= \frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + K_{MA} (A_s + K_{XA} X_s) M_s \right]^{1/2}, \\ X_m &= (A_m + X_m) X_s (X_s + A_s/K_{XA})^{-1}, \\ A_m &= (A_m + X_m) A_s (K_{XA} X_s + A_s)^{-1}, \\ A_m + X_m &= M_m - C_f = \\ &= -\frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + K_{MA} (A_s + K_{XA} X_s) M_s \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Высокая селективная проницаемость (пермselectивность) мембраны для противоионов, когда суммарная концентрация коионов A^- и X^- внутри мембраны при равновесии с раствором много меньше концентрации противоионов M ($A_m + X_m \ll M_m \cong C_f$), имеет место при условии:

$$4M_s (K_{MA} A_s + K_{MX} X_s) \ll (C_f)^2. \quad (6)$$

При выполнении противоположного неравенства:

$$(C_f)^2 \ll 4M_s (K_{MA} A_s + K_{MX} X_s) \quad (7)$$

концентрации противоионов M_m и коионов $A_m + X_m$ внутри мембраны близки между собой и существенно превышают концентрацию заряженных групп: $A_m + X_m \cong M_m \gg C_f$.

Следует учитывать, что для мембран с малыми поперечными размерами пор (порядка 1 нм), в которых находится водный раствор с ионами M^+ , A^- и X^- и которые окружены полимерной матрицей с низкой величиной диэлектрической постоянной, энергии сольватации ионов внутри пор мембраны могут существенно понижаться по сравнению с величинами в объеме водного раствора, что, согласно выражениям (3), делает вероятным очень малые (по сравнению с единицей) значения констант распределения Доннана K_{MA} и K_{MX} : $K_{MA}, K_{MX} \ll 1$. Это означает возможность существенного расширения области высокой селективной проницаемости мембраны для противоионов, в том числе на случай, когда суммарная концентрация электролита в водном растворе $M_s = A_s + X_s$ сопоставима с концентрацией заряженных групп внутри мембраны C_f .

Напротив, выражение (3) для константы K_{XA} для двух однозарядных коионов A и X содержит разность изменений их энергий сольватации, так что можно ожидать, что ее величина для ионов сходных размеров будет близка к 1, так что $K_{MX} \cong K_{MA}$. В приближении: $K_{XA} = 1$, т. е. $K_{MX} = K_{MA}$ формулы (5) принимают вид:

$$M_m = \frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + K_{MX} (M_s)^2 \right]^{1/2},$$

$$X_m = AX_m X_s / M_s, \quad A_m = AX_m A_s / M_s, \quad (8)$$

$$AX_m = A_m + X_m = M_m - C_f =$$

$$= -\frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + K_{MX} (M_s)^2 \right]^{1/2}.$$

Формулы (8) выполняются также для бинарного электролита MX (см. ниже), для которого $A_s = A_m = 0$, $X_s = M_s$, $X_m = AX_m$.

Далее будет предполагаться, что равновесные соотношения (5) или (8) для концентраций ионов внутри поверхностного слоя мембраны M_m , A_m и X_m остаются приближенно применимыми и при прохождении тока ввиду малой толщины межфазной области по сравнению с толщиной мембраны L , что означает сохранение равновесия по межфазному обмену ионов каждого типа на границе мембрана/раствор.

3. Уравнения ионного транспорта внутри мембраны и граничные/начальные условия: стационарный режим

Нестационарные распределения концентраций всех ионных компонентов i ($i = M, A$ или X) и электрического поля для одномерного транспорта вдоль оси X внутри мембраны (при $0 < x < L$) описываются системой уравнений, включающих уравнения непрерывности (законы сохранения компонента i) (9), уравнения электродиффузионного транспорта в модели Нернста–Планка–Эйнштейна (10) и условие локальной электронейтральности (11) [40, 43]:

$$\partial C_i / \partial t = -\partial J_i / \partial x, \quad (9)$$

$$J_i = -D_i \partial C_i / \partial x + (z_i F / RT) D_i C_i E, \quad (10)$$

$$M(x, t) = A(x, t) + X(x, t) + C_f, \quad (11)$$

где $i = M, A$ или X , $C_i(x, t)$ – концентрация компонента i в точке x в момент времени t ($M(x, t)$, $A(x, t)$ and $X(x, t)$ для компонентов M, A или X), $J_i(x, t)$ – соответствующие плотности потоков, которые включают диффузионный и миграционный вклады, зависящие от параметров данного компонента i : D_i – коэффициент диффузии внутри мембраны, z_i – зарядность иона ($z_M = +1$, $z_A = z_X = -1$), F – постоянная Фарадея, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, $E(x, t)$ – распределение локальных значений напряженности электрического поля.

Из предположения о сохранении равновесия по обмену каждым ионным компонентом (M, A или X) между фазами на границе мембрана/рас-

твор следуют граничные условия для этой системы уравнений:

$$M = M_m, A = A_m, X = X_m \text{ при } x = L$$

в любой момент времени. (12)

На второй межфазной границе – между мембраной и электродом ($x = 0$) обращаются в нуль плотности потоков фоновых компонентов M и A , тогда как плотность потока электроактивного компонента X определяется величиной плотности тока I с учетом переноса 1 электрона при окислении каждого реагирующего иона X :

$$J_M = J_A = 0, \quad I/F = -J_X \text{ при } x = 0. \quad (13)$$

В частности, при прохождении *предельного тока* $I^{\lim}$ локальная концентрация компонента X обращается в нуль, т. е. граничное условие для потока J_X (13) дополняется соотношением:

$$X = 0 \text{ при } x = 0 \text{ для } I = I^{\lim}. \quad (14)$$

В данной работе рассматривается гальваностатический режим для системы электрод – мембрана – раствор, когда через нее проходит постоянный ток с плотностью I (величина которого предполагается известной – в отличие от величины предельного тока $I^{\lim}$), а распределения концентраций ионов $C_i(x)$ всех типов i ($i = M, A$ или X), т. е. $M(x)$, $A(x)$ и $X(x)$ не зависят от времени t . К этим же распределениям концентраций приближаются асимптотически (при больших временах) нестационарные распределения концентраций $C_i(x, t)$ при потенциостатическом режиме после скачка потенциала.

В этом случае производные концентраций по времени в уравнении (9) обращаются в нуль – как и производные $\partial J_i / \partial x$, т. е. плотности потоков всех компонентов J_i не зависят не только от времени, но и от координаты x . В результате оказывается, что соотношения (13) для потоков справедливы для всех значений координаты x , так что уравнения (10) для распределений концентраций компонентов M, A и X и электрического поля принимают вид:

$$dM(x)/dx = (F/RT) M(x) E(x),$$

$$dA(x)/dx = -(F/RT) A(x) E(x), \quad (15)$$

$$dX(x)/dx = I/FD_X - (F/RT) X(x) E(x).$$

Систему уравнений (15) и (11) для 4 неизвестных функций нужно решить с учетом граничных условий (12) при $x = L$.

Заметим, что сумма концентраций коионов внутри мембраны $AX(x)$ однозначно связана с распределением концентрации противоионов $M(x)$ как следствие уравнения электронейтральности (11):

$$AX(x) = A(x) + X(x) = M(x) - C_f. \quad (16)$$

4. Распределения концентраций и электрического поля при стационарном режиме

Продифференцируем это уравнение по переменной x , что дает соотношение между производными от концентраций A , X и M , которые можно заменить их выражениями из уравнений (15), что дает:

$$I/FD_X = (F/RT)AX(x)E(x) + (F/RT)M(x)E(x) = (F/RT)[2M(x) - C_f]E(x). \quad (17)$$

В результате распределение электрического поля $E(x)$ выражается через функцию $M(x)$:

$$E(x) = I/FD_X (RT/F)[2M(x) - C_f]^{-1}. \quad (18)$$

Подстановка этого выражения для $E(x)$ в уравнение (15) для $M(x)$ приводит к замкнутому нелинейному уравнению первого порядка для этого распределения концентрации ионов M :

$$dM(x)/dx = I/FD_X M(x)(2M(x) - C_f)^{-1} \quad (19)$$

с граничным условием (12).

Решение этого уравнения можно выразить через обратную функцию, т. е. через зависимость x от M :

$$C_f \ln[M(x)/M_m] + 2M_m - 2M(x) = (I/FD_X)(L - x) \text{ при } 0 < x < L. \quad (20)$$

В частности, при $x = 0$ находится соотношение между плотностью тока I и концентрацией $M(0) = M_0$ компонента M (противоиона) при $x = 0$, т. е. внутри мембраны вблизи ее контакта с электродом, которое представляет трансцендентное уравнение для зависимости M_0 от пропускаемого тока I :

$$C_f \ln(M_0/M_m) + 2M_m - 2M_0 = (I/FD_X)L. \quad (21)$$

Отметим, что согласно соотношению (19) при любых величинах проходящего анодного тока ($I > 0$) производная $dM(x)/dx$ положительна при всех значениях x , т. е. $M(x)$ монотонно возрастает при увеличении x , так что величина концентрации иона M на границе с электродом M_0 меньше ее величины на границе с раствором M_m ($M_0 < M_m$); этот вывод автоматически выполняется для соотношений (20) и (21). В то же время ввиду условия электронейтральности (11) автоматически должно выполняться условие: $M_0 > C_f$ за счет ограничения сверху тока I величиной предельного тока $I^{\lim}$, см. ниже.

Положительность производной $dM(x)/dx$ означает — согласно уравнению (15) для $M(x)$, что напряженность электрического поля положительна (при анодном токе: $I > 0$). Ее распределе-

ние $E(x)$ выражается через распределение концентрации компонента $M(x)$, которое находится из решения трансцендентного уравнения (20).

Обратим внимание на то, что нулевые потоки внутри мембраны для фоновых компонентов M и A определяются точной компенсацией диффузионного и миграционного вкладов, тогда как эти вклады в поток электроактивного компонента X (аниона, т. е. коиона в данной системе) складываются, т. е. направлены в одну сторону: от границы с раствором к границе с электродом.

Дифференцирование соотношения (20) по I при фиксированном значении координаты x дает выражение для производной $(\partial M(x)/\partial I)_x$:

$$(\partial M(x)/\partial I)_x = -(L/FD_X)[2 - C_f/M(x)]^{-1}, \quad (22)$$

где $C_f/M(x) < 1$, которое показывает, что увеличении тока I приводит к уменьшению величины $M(x)$ (при фиксированных значениях x и M_m). В частности, значение M_0 уменьшается с ростом тока.

Комбинация уравнений (15) для $M(x)$ и $A(x)$ дает:

$$dM(x)/dx[M(x)]^{-1} + dA(x)/dx[A(x)]^{-1} = 0, \text{ т. е.} \quad (23)$$

$$\ln[M(x)A(x)] = \ln(M_m A_m) \text{ или } M(x)A(x) = M_m A_m.$$

В частности, имеем для значений концентраций при $x = 0$:

$$M_0 A_0 = M_m A_m. \quad (24)$$

Соотношения (23) и (24) приводят к выводам относительно свойств распределения концентрации фоновых коионов $A(x)$, в частности их значения на границе с электродом A_0 , на основе результатов для распределения фоновых противоионов $M(x)$: 1) $A(x)$ монотонно возрастает при уменьшении x , в частности, $A_0 > A_m$; 2) при увеличении тока $A(x)$ монотонно возрастает при постоянном значении x , в частности, растет величина концентрации компонента A при $x = 0$ (A_0).

Из условия локальной электронейтральности: $X(x) = M(x) - C_f - A(x)$ следуют выводы относительно распределения $X(x)$, аналогичные сделанным выше для распределения $M(x)$: 1) $X(x)$ монотонно убывает при уменьшении x , в частности $X_0 < X_m$; 2) при увеличении тока $X(x)$ монотонно уменьшается при постоянном значении x , в частности уменьшается величина концентрации компонента X при $x = 0$ (X_0).

Комбинация соотношения (23) для $A(x)$ или (24) для A_0 с решением (20) для $M(x)$ или (21) для M_0 позволяет рассчитать $A(x)$ и A_0 для любой величины проходящего тока. Затем можно найти распределение концентрации $X(x)$ электроактивного компонента X , включая ее значение на границе

с электродом X_0 , с использованием условия локальной электронейтральности $X(x) = M(x) - C_f - A(x)$ или $X_0 = M_0 - C_f - A_0$.

Распределение электрического поля $E(x)$ можно рассчитать по формуле (18) по найденному ранее распределению концентрации $M(x)$. Ввиду неравенства: $M(x) \geq C_f$ величина электрического поля остается конечной даже при прохождении предельного тока — в отличие от случая раствора бинарного электролита, где интенсивность поля становится бесконечной у границы раствор/электрод ($x = 0$). Распределение электрического потенциала $\phi(x)$, связанного с электрическим полем соотношением: $E(x) = -d\phi/dx$, можно найти интегрированием уравнения (15) для $M(x)$, что дает:

$$\phi(x) = (RT/F) \ln [M_m/M(x)] + \phi_m, \quad (25)$$

где ϕ_m — потенциал внутри мембраны, у ее границы с раствором, т. е. равен скачку потенциала на границе мембрана/раствор, если потенциал раствора принять за нуль. В частности, величина потенциала внутри мембраны у ее контакта с электродом ϕ_0 дается формулой, где зависимость от тока I входит через концентрацию M_0 компонента М (противоиона) у границы мембрана/раствор, см. соотношение (21):

$$\phi_0 = (RT/F) \ln [M_m/M_0] + \phi_m. \quad (26)$$

Зависимость тока от потенциала задается в явном виде формулой (27):

$$I(L/FD_X) = 2M_m \left\{ 1 - \exp \left[-(F/RT)(\phi_0 - \phi_m) \right] \right\} - C_f (F/RT)(\phi_0 - \phi_m). \quad (27)$$

5. Режим предельного тока

Так как значение концентрации $X(x)$ электроактивного компонента Х на границе с электродом X_0 монотонно уменьшается с ростом величины проходящего тока I , то предельный стационарный ток I^{lim} , который может проходить через мембрану, достигается при обращении в нуль концентрации электроактивного компонента Х около границы мембрана/электрод, т. е. $X_0^{\text{lim}} = 0$ при $I = I^{\text{lim}}$. Из-за условия локальной электронейтральности при $x = 0$ в этом случае должно выполняться условие $A_0^{\text{lim}} = M_0^{\text{lim}} - C_f$. Комбинация этого условия и соотношения (24) дает квадратное уравнение для M_0^{lim} и его решение при режиме предельного тока:

$$M_0^{\text{lim}} (M_0^{\text{lim}} - C_f) = M_m A_m, \\ M_0^{\text{lim}} = \frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + M_m A_m \right]^{1/2}. \quad (28)$$

Произведение поверхностных концентраций внутри мембраны, у ее границы с раствором $M_m A_m$, можно выразить через концентрации этих фоновых ионов в объеме раствора M_s и A_s , используя соотношение (2):

$$M_0^{\text{lim}} = \frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + K_{MA} M_s A_s \right]^{1/2}. \quad (29)$$

Общее соотношение между током и концентрацией M_0^{lim} на границе мембрана/электрод (21) имеет вид (30) для предельного тока, где M_0^{lim} дается формулой (28) или (29), а M_m — формулой (5):

$$I^{\text{lim}} = (FD_X/L) \times \\ \times \left[C_f \ln (M_0^{\text{lim}}/M_m) + 2M_m - 2M_0^{\text{lim}} \right]. \quad (30)$$

6. Предельные случаи сильной и слабой пермselectивности

Результаты можно приближенно упростить в двух предельных случаях высокой и низкой селективности мембраны.

Высокая селективная проницаемость мембраны для противоионов. Как показано в разделе 2, при выполнении условия (6) суммарная концентрация коионов A^- и X^- внутри мембраны при равновесии с раствором много меньше концентрации противоионов М:

$$A_m + X_m \ll M_m \cong C_f. \quad (31)$$

Тогда согласно формуле (16) концентрация ионов М во всех точках внутри мембраны близка к концентрации фиксированных групп: $M(x) \cong C_f$, так что напряженность электрического поля (18) практически постоянна внутри мембраны: $E(x) \cong I/FD_X (RT/F) (C_f)^{-1}$. Тогда выражение для тока (15) показывает, что миграционный вклад в ток составляет малую долю тока (порядка $X_m/C_f \ll 1$):

$FD_X (F/RT) X(x) E(x) \cong IX(x) (C_f)^{-1} \leq IX_m / C_f \ll I$, т. е. ток (включая случай предельного режима) определяется диффузионным переносом, а профиль концентрации компонента Х является линейным:

$$dX(x)/dx \cong I/FD_X \cong (X_m - X_0)/L, \quad (32)$$

$$I \cong FD_X (X_m - X_0)/L,$$

$$I^{\text{lim}} \cong FD_X X_m/L. \quad (33)$$

Слабая селективность мембраны. При выполнении условия (7) раздела 2 суммарная концентрация коионов A^- и X^- внутри мембраны при равновесии с раствором близка к концентрации противоионов М, и обе значительно

превосходят концентрацию фиксированных заряженных групп C_f :

$$A_m + X_m \cong M_m \gg C_f. \quad (34)$$

Тогда уравнение (19) для распределения концентраций противоионов внутри мембраны показывает, что градиент их концентрации внутри мембраны не зависит от координаты x и пропорционален проходящему току:

$$dM(x)/dx \cong \frac{1}{2} I / FD_X, \quad M(x) \cong M_m - \frac{1}{2} I / FD_X (L - x), \\ M_0 \cong M_m - \frac{1}{2} I / FD_X L. \quad (35)$$

В результате можно найти приближенные формулы для распределений электрического поля $E(x)$ и концентраций коионов:

$$E(x) \cong \frac{1}{2} I / FD_X (RT/F) [M(x)]^{-1}$$

$$A(x) = M_m A_m / M(x), \quad X(x) = M(x) - C_f - A(x). \quad (36)$$

Дальнейшие упрощения формул зависят от соотношения между концентрациями коионов A и X на границе мембрана/раствор A_m и X_m .

В случае малой добавки электроактивного компонента:

$$X_m \ll A_m \cong M_m \quad (37)$$

снова применимы выражения (32) и (33) для чисто диффузионного транспорта.

Более сложные результаты получаются в противоположном предельном случае:

$$A_m \ll X_m \cong M_m, \quad (38)$$

когда распределения зависят от интенсивности проходящего тока. При сравнительно слабых токах наличие компонента A практически не играет роли, и результаты близки к случаю *бинарного* МХ электролита, см. ниже. При приближении тока к его предельной величине распределения концентраций компонентов M и X в основной части мембраны по-прежнему даются формулами для бинарного электролита, однако вблизи границы мембрана/электрод концентрации компонентов X и A становятся сопоставимыми по величине между собой, а возможно, и с концентрациями неподвижных групп C_f и компонента M .

7. Частный случай: бинарный электролит

Частным случаем тернарной системы является случай бинарного электролита внутри как раствора (концентрация X_s), так и мембраны, который состоит из фонового катиона и электроактивного аниона МХ. Результаты для данного случая получаются из выведенных выше соотношений при использовании равенства: $A_s = 0$, откуда следует: $M_s = X_s$, $A_m = 0$, $M_m = C_f + X_m$, $A_0 = 0$, $M_0 = C_f + X_0$, $A_0^{\text{lim}} = 0$, $M_0^{\text{lim}} = C_f$.

Равновесие на границе мембрана/раствор:

$$M_m X_m = K_{MX} (X_s)^2, \\ RT \ln K_{MX} = -\Delta \mu_M^0 - \Delta \mu_X^0 + \quad (39)$$

$$+ RT \ln \left[\gamma_{M(s)} \gamma_{X(s)} / (\gamma_{M(m)} \gamma_{X(m)}) \right],$$

$$M_m = \frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + K_{MX} (X_s)^2 \right]^{1/2}, \quad (40)$$

$$X_m = -\frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + K_{MX} (X_s)^2 \right]^{1/2}.$$

Стационарные распределения концентраций $M(x)$ и $X(x)$ внутри мембраны при прохождении тока:

- сохраняются соотношения (20), (18) и (21) для распределения концентрации $M(x)$, электрического поля $E(x)$ и концентрации M_0 на границе мембрана/электрод;

- для режима предельного тока условие локальной электронейтральности принимает вид: $M(x) = C_f + X(x)$ и $M_0^{\text{lim}} = C_f$, а формулу для предельного тока можно записать в виде:

$$I^{\text{lim}} = (FD_X / L) \left[C_f \ln(C_f / M_m) + 2 M_m - 2 C_f \right], \quad (41)$$

$$\text{где } M_m = X_m + C_f.$$

В данном случае снова можно вывести приближенные формулы для сильной и слабой селективности мембраны по отношению к противоионам и коионам.

При условии (31) (с учетом равенства $A_m = 0$) транспорт имеет *диффузионный* тип, т. е. вклад миграционного переноса для компонента X относительно мал.

Напротив, при условии (34) (с учетом равенства $A_m = 0$) имеет место диффузионно-миграционный транспорт, относящийся к случаю (38): $X_m \cong M_m \gg C_f$. При токах, не очень близких к предельным, приближенное равенство концентраций: $X(x) \cong M(x) \gg C_f$ выполняется при всех значениях координаты x . Тогда комбинация уравнений (15) для $X(x)$ и $M(x)$ приводит приближенно к соотношению для стационарного транспорта в растворе бинарного электролита:

$$I \cong 2FD_X dX(x)/dx \cong 2FD_X (X_m - X_0)/L, \quad (42)$$

т. е. ток при том же перепаде концентраций $X_m - X_0$ *увеличивается вдвое* за счет одинаковых вкладов диффузионного и миграционного механизмов. Однако выражение (42) применимо, только пока выполняется условие для концентраций M и X на границе мембрана/электрод:

$$X_0 \cong M_0 \gg C_f, \text{ где } X_0 \cong X_m - IL(2FD_X)^{-1}. \quad (43)$$

При дальнейшем увеличении амплитуды тока приближенное равенство концентраций: $X(x) \cong M(x) \gg C_f$ по-прежнему выполняется во внешней части мембраны, тогда как внутри сравнительно узкого слоя вдоль границы мембрана/электрод условие $X(x) \cong M(x) \gg C_f$ нарушается, поскольку все три величины становятся сопоставимыми. При дальнейшем приближении тока к своему предельному значению около границы мембрана/электрод возникает еще более тонкий слой, внутри которого выполняется соотношение: $X(x) \ll M(x) \cong C_f$, т. е. реализуется чисто диффузионный транспорт. Этот эффект приводит к сравнительно небольшому занижению предельного тока I^{lim} по сравнению с предсказанием на основе формулы (42) при $X_0 = 0$:

$$I^{\text{lim}} \cong 2FD_X X_m / L. \quad (44)$$

ГРАФИЧЕСКИЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ

В качестве примера применения выведенных соотношений рассмотрим систему, изученную экспериментально в работах [26, 27]. Катионообменная мембрана (Нафийон) находилась в контакте с водным раствором состава 2 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + n$ М HBr , где величина n варьировалась от 0.125 до 1.0. Исследовался ток, проходящий через мембрану за счет окисления бромид-анионов на поверхности электрода в контакте с противоположной поверхностью мембраны (рис. 1), методами стационарной и циклической вольтамперометрии, а также хроноамперометрии.

Данный электролит может быть приближенно описан как *тернарный* (H^+ , HSO_4^- и Br^-), поскольку HBr — сильная кислота, а серная кислота в этих растворах практически полностью диссоциирует по *первой* ступени: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$, тогда как равновесие по *второй* ступени: $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ при концентрациях протонов порядка 1 М смещено влево из-за малости соответствующей константы кислотной диссоциации: $\text{p}K_a = -\lg K_a$ близко к 2, т. е. степень ее диссоциации порядка 1%.

Рисунок 2 иллюстрирует результаты раздела 2 для равновесного распределения ионных компонентов раствора ($M = \text{H}^+$, $A = \text{HSO}_4^-$, $X = \text{Br}^-$) внутри мембраны при нулевом токе. Их равновесные концентрации M_m , A_m и X_m зависят от их концентраций в объеме раствора M_s , A_s и X_s ($M_s = A_s + X_s$), концентрации неподвижных групп внутри мембраны (ее обменной емкости) C_f , а также параметров ионного обмена K_{AX} и K_{MX} , определенных формулами (3). Параметр K_{AX} определяется разницей между величинами разностей энергий сольватации, а также величинами коэффициентов активности внутри мембраны и в объеме раствора для *катионов* A и X , т. е. *однозарядных анионов*, что позволяет предположить малость отклонения значения этого параметра от 1. Напротив, параметр K_{MX} (как и параметр $K_{MA} = K_{MX}/K_{AX}$) зависит от суммы этих характеристик для *противоиона* M и *катиона* X , в частности от изменения энергии сольватации этих *двух* ионов при их переносе из объема раствора внутрь пор мембраны. Так как поперечный

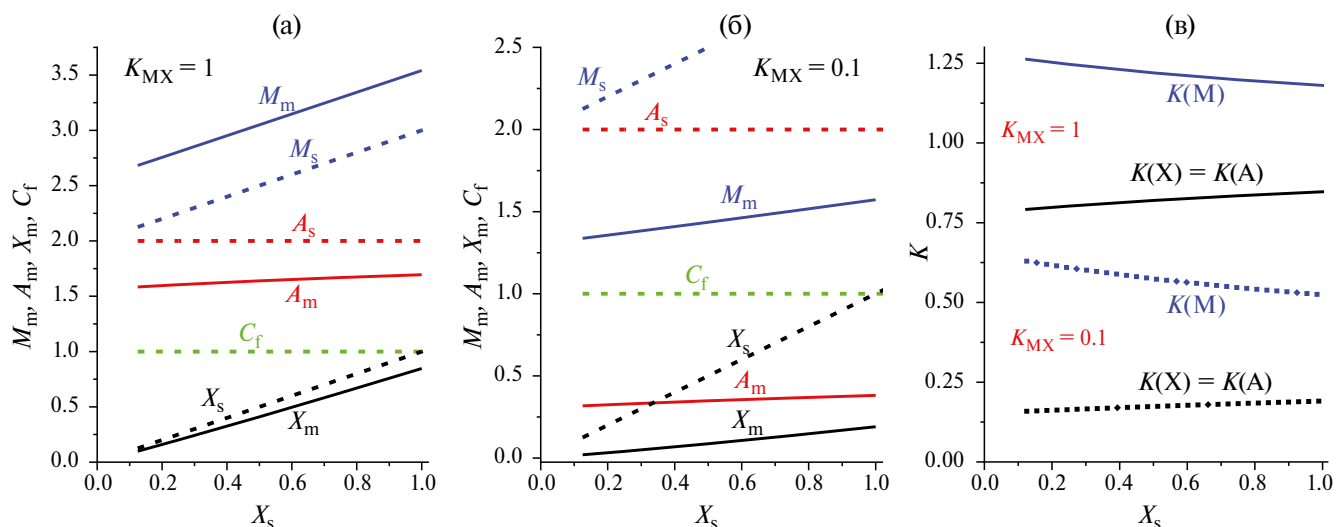


Рис. 2. Величины равновесных концентраций ионов M , A и X внутри мембраны M_m , A_m и X_m , рассчитанные по формулам (5) (а, б), и коэффициентов распределения ионов на границе мембрана/раствор $K(M) = M_m / M_s$, $K(A) = A_m / A_s$ и $K(X) = X_m / X_s$ (в, г) в зависимости от концентрации иона X в объеме раствора (X_s) в интервале от 0.125 до 1 М. Концентрации остальных ионов в объеме раствора: $A_s = 2$ М, $M_s = A_s + X_s$. Нанесена также горизонтальная линия (пунктир) на уровне $C_f = 1$ М (а, б). Параметры: $K_{AX} = 1$, $K_{MX} = 1$ (а, в) или 0.1 (б, в).

размер пор ион-селективных мембран составляет порядка 1 нм, энергии сольватации ионов внутри мембраны существенно понижаются по сравнению с объемом раствора за счет пониженного диэлектрического отклика полимерной фазы мембраны. По этой причине следует ожидать, что значение параметра K_{MX} существенно меньше 1. Для иллюстрации эффекта пониженной величины этого параметра на рис. 2 сопоставляются предсказания для равновесных концентраций ионов внутри мембраны для $K_{MX} = 1$ (отсутствие эффекта понижения энергий сольватации ионов внутри мембраны по сравнению с объемом раствора) и для малого значения K_{MX} (в присутствии этого эффекта), тогда как величина K_{AX} считается равной 1.

Концентрация неподвижных заряженных групп внутри мембраны C_f взята равной 1 М, что представляет типичную величину катионообменных мембран типа Нафион. Возможное изменение этой величин на десятки процентов не изменяет существенно результатов, поскольку они зависят от отношения величин C_f и концентраций ионов в объеме раствора.

В отсутствие эффекта понижения энергий сольватации ионов внутри мембраны, т. е. при $K_{MX} = 1$ (рис. 2а) мембрана обладает сравнительно слабой селективностью по отношению к противоионам, т. е. концентрации всех ионных компонентов внутри мембраны в условиях равновесия (M_m , A_m и X_m) не очень сильно отличаются от их значений в объеме раствора (M_s , A_s и X_s) и изменяются симбатно при изменении состава раствора.

А именно, концентрации как электроактивного компонента (коиона) X_m , так и фонового коиона A_m внутри мембраны во всем интервале значений их концентраций в растворе X_s и A_s симбатно с соответствующими концентрациями в объеме раствора: $X_m \sim X_s$, $A_m \sim A_s$, т. е. X_m монотонно возрастает, а A_m ввиду постоянства A_s меняется очень слабо (слегка убывает) при увеличении X_s . Этот параллелизм для компонентов X и A следует из точного соотношения, следующего из выражения (2) при $K_{AX} = 1$: $X_m/A_m = X_s/A_s$.

Из этого соотношения вытекает также точное равенство констант равновесия для двух коионов при $K_{AX} = 1$: $K(X) = K(A)$. Эти константы равновесия слабо меняются с изменением состава раствора: слегка возрастают с увеличением концентрации X_s (рис. 2в) как следствие роста суммарных концентраций как коионов, так и противоионов в объеме раствора ($A_s + X_s = M_s$) по сравнению с концентрацией фиксированных групп C_f .

Концентрация противоионов M внутри мембраны (M_m) изменяется симбатно с их концентрацией в объеме раствора M_s , т. е. монотонно возрастает с увеличением X_s , т. е. $M_s = X_s + A_s$ (рис. 2а). По этой причине константа равновесия для этого компонента $K(M)$ тоже меняется слабо при изменении состава раствора — чуть-чуть убывает с ростом M_s , что является следствием монотонного увеличения M_m по сравнению с постоянной концентрацией фиксированных групп C_f .

Во всем интервале составов раствора константы равновесия коионов ($K(X) = K(A)$) несколько меньше единицы, тогда как константа равновесия противоионов $K(M)$ слегка превышает единицу. Отношение концентраций противоионов и коионов внутри мембраны: $M_m/(A_m + X_m)$ лежит в пределах от 1.6 до 1.4, т. е. лишь немного превышает отношение в объеме раствора: $M_s/(A_s + X_s)$, равное 1, так что имеет место слабая избирательная селективность мембраны в пользу противоионов.

Результаты для равновесных концентраций ионов внутри мембраны и для констант равновесия на границе мембрана-раствор существенно изменяются при малой (по сравнению с 1) величине параметра K_{MX} за счет уменьшения энергии сольватации ионов, например, при его значении, равном 0.1 (рис. 2б и 2в). В этом случае концентрации всех ионных компонентов внутри мембраны M_m , A_m и X_m существенно отличаются от их значений в объеме раствора, соответственно, M_s , A_s и X_s .

В частности, для коионов A и X их концентрации внутри мембраны понижены во много раз по сравнению с их величинами в объеме раствора (рис. 2б), так что соответствующие константы равновесия (равные между собой) $K(A) = A_m/A_s$ и $K(X) = X_m/X_s$ лежат в интервале от 0.16 до 0.18 — со слабым возрастанием при увеличении X_s .

Концентрация противоионов M внутри мембраны (M_m) тоже существенно понижена — с гораздо более слабым ростом при увеличении концентрации X_s , т. е. $M_s = X_s + A_s$ (рис. 2б), однако различие между этими концентрациями, характеризуемое константой равновесия $K(M) = M_m/M_s$, гораздо слабее (изменение в интервале от 0.63 до 0.52) чем для случая, когда $K_{MX} = 1$ (верхняя часть рис. 2в).

При малом значении константы ($K(M) = 0.1$) отношение концентраций противоионов и коионов внутри мембраны: $M_m/(A_m + X_m)$ лежит в пределах от 4.0 до 2.7, т. е. гораздо больше, чем отношение в объеме раствора: $M_s/(A_s + X_s)$, равное 1. Таким образом, при малых значениях константы $K(M)$ имеет место сильная избирательная селективность мембраны в пользу противоионов.

Рисунок 3 представляет собой иллюстрацию результатов для предельного тока при стационарном режиме I^{lim} (раздел 5). Его величина рассчитана по формуле (30) для I^{lim} с использованием выражений (8) и (29) для M_m и M_0^{lim} для каждого из 5 составов раствора и для двух значений параметра $K_{MX} = 1$ или 0.1, см. рис. 2.

На рис. 3а показана зависимость предельного тока в виде комбинации $I^{\text{lim}} L / (F D_X)$ от состава раствора, т. е. концентрации иона X в объеме раствора X_s при двух значениях константы: $K_{MX} = 1$ или $K_{MX} = 0.1$. В обоих случаях зависимость близка к прямой пропорциональности (с прохождением через начало координат), однако наклон в несколько раз меньше для случая малого значения константы K_{MX} из-за соответствующего уменьшения концентрации электроактивного компонента X у границы мембрана/раствор X_m (см. рис. 2а и 2б) при каждом значении концентрации X_s .

Если концентрация противоионов (т. е. катионов) M внутри мембраны гораздо больше, чем концентрация электроактивного компонента X, в частности, $X_m \ll M_m$, т. е. $X_m \ll A_m + C_f$, то миграционный вклад в поток компонента X мал по сравнению с суммарным потоком, который определяется чисто диффузионным переносом ионов X. Тогда для предельного тока справедливо выражение (33), т. е. $(i^{\text{lim}})_m \equiv I^{\text{lim}} L / (F D_X X_m) \cong 1$. Как видно из результатов для зависимостей $(i^{\text{lim}})_m$ от X_s (синие линии на рис. 3б), они близки к постоянной величине, равной 1, для обоих значений параметра K_{MX} (1 или 0.1).

При нормировке предельного тока на концентрацию электроактивного компонента в объеме раствора: $(i^{\text{lim}})_s \equiv I^{\text{lim}} L / (F D_X X_s)$ (красные линии на рис. 3б) с учетом справедливости выражения (33) для предельного тока можно сделать вывод, что нормированный ток $(i^{\text{lim}})_s \cong X_m / X_s$ равен константе равновесия для этого компонента на границе мембрана/раствор $K(X)$. Этот вывод подтверждается для зависимостей $(i^{\text{lim}})_s$ и $K(X)$ от состава раствора: они резко различаются для случаев $K_{MX} = 1$ и $K_{MX} = 0.1$, но в обоих случаях обе зависимости близки между собой. Их небольшое различие обусловлено вкладом миграционного вклада в поток ионов X внутри мембраны.

На рис. 4 приведены распределения концентраций всех ионных компонентов системы внутри мембраны. В соответствии с установленным выше диффузионным характером транспорта ионов X внутри мембраны профили его концентрации при обоих значениях константы K_{MX} (1 или 0.1) близки к прямым линиям, соединяющим ее значения при $x = 0$ (нуль) и $x = L$ (X_m). Также в согласии с предсказаниями теории (раздел 4) концентрация компонента A монотонно растет при уменьшении величины координаты, тогда как противоположное поведение имеет место для концентрации противоионов M.

Сопоставление с экспериментальными данными [27] для системы, содержащей 2 М H_2SO_4 + + у М НВг (для 5 значений у) в растворе электролита, подтверждает обоснованность использования

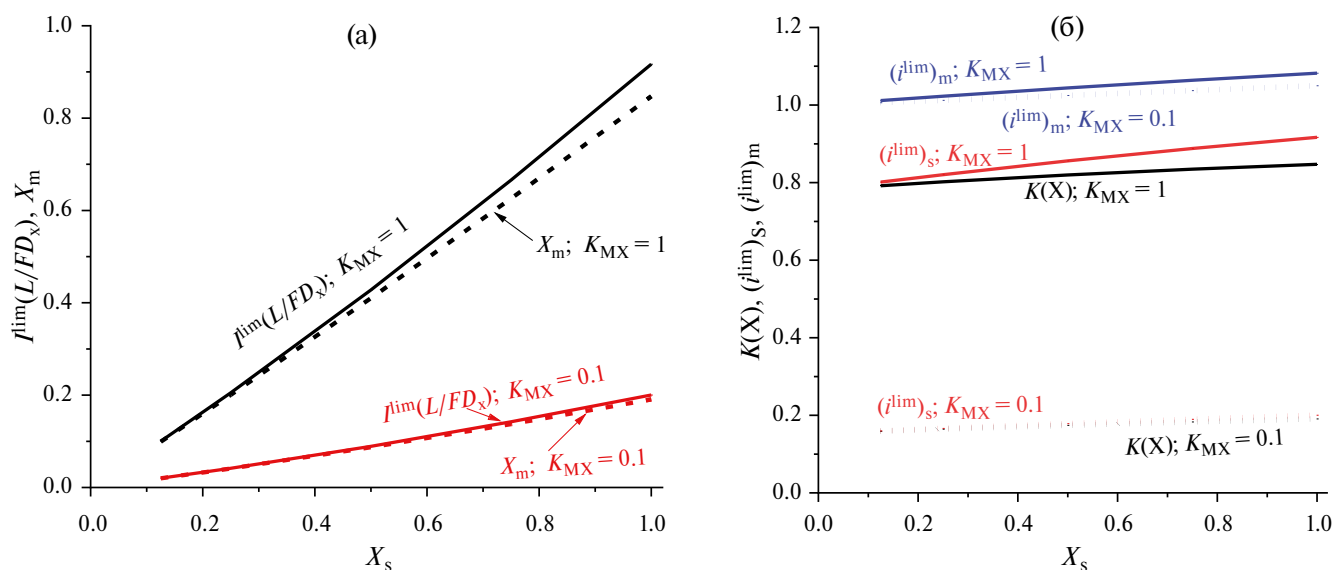


Рис. 3. (а) Зависимость предельного тока I^{lim} в виде комбинации: $I^{\text{lim}} L / (F D_X)$ от концентрации иона X в объеме раствора X_s ; (б) сравнение зависимостей константы равновесия $K(X)$ (черные линии) компонента X (рис. 2в) и безразмерных предельных токов, нормированных на концентрацию компонента X либо в растворе: $(i^{\text{lim}})_s \equiv I^{\text{lim}} L / (F D_X X_s)$ (красные линии), либо внутри мембраны: $(i^{\text{lim}})_m \equiv I^{\text{lim}} L / (F D_X X_m)$ (синие линии). Константа K_{MX} равна 1 или 0.1 (ее величины указаны на рисунках). Составы объема раствора и величины остальных параметров см. рис. 2.

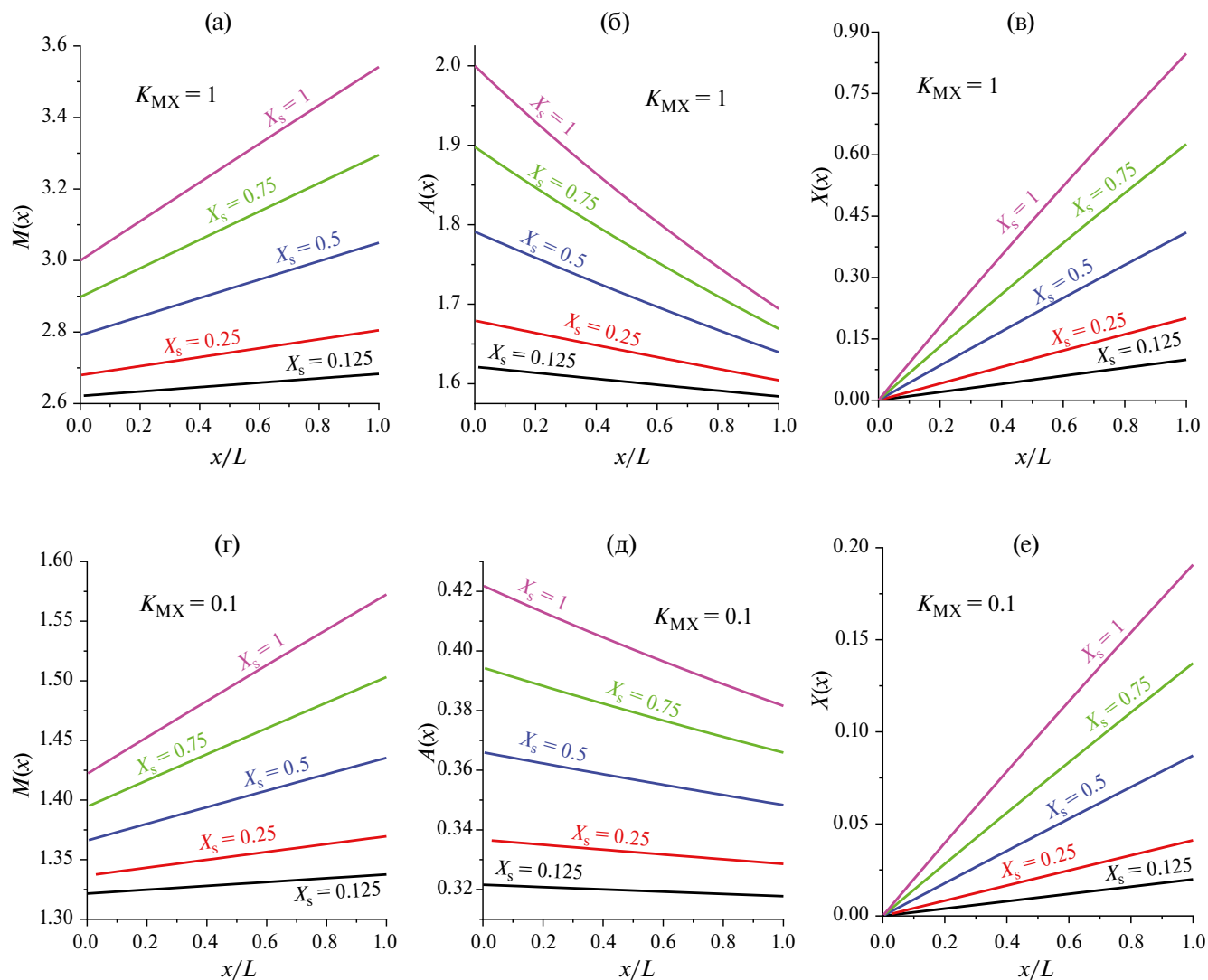


Рис. 4. Зависимость распределений ионных компонентов $M(x)$ (а, г), $A(x)$ (б, д) или $X(x)$ (в, е) внутри мембраны (без-размерная координата x/L) при прохождении предельного тока для различных составов раствора (величины концентрации X_s указаны на рисунках около каждой линии). Концентрации: в М. Величины константы K_{MX} (1 или 0.1) указаны на рисунках.

для интерпретации этих данных уравнений чисто диффузионного переноса. На основе полученных в работе [27] результатов о величине константы равновесного обмена ионами Br^- (около 0.19) для широкого интервала его концентраций в объеме раствора можно сделать вывод о малой величине константы K_{MX} за счет существенного снижения энергии сольватации ионов этой системы при их переносе из объема раствора внутрь пор изученной мембраны. Экспериментально найденное значение константы распределения: $K(\text{Br}^-) \cong 0.19$ соответствует теоретическим выражениям раздела 2 при следующей величине параметра: $K_{MX} \cong 0.11$, если пренебречь различием энергий сольватации анионов А и Х внутри мембраны: $K_{AX} = 1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое исследование транспорта при прохождении тока через ионо-обменную мембрану в стационарном режиме для системы электрод — мембрана — раствор, содержащей внутри раствора и внутри мембраны три однозарядных ионных компонента: электроактивный коион Х и фоновый электролит из противоиона М и коиона А при условии сохранения равновесия по обмену ионами через границу мембрана/раствор.

Выведено точное решение уравнений диффузионно-миграционного переноса для распределений концентраций всех компонентов, а также электрического поля и его потенциала внутри мембраны (в отсутствие градиента концентраций

внутри раствора) при произвольной величине проходящего тока.

Получено аналитическое выражение для величины предельного диффузионно-миграционного тока в зависимости от параметров системы.

Предложен метод проверки применимости приближения чисто диффузионного переноса внутри мембраны, т. е. относительной малости миграционного вклада в поток электроактивного компонента системы X для заданного состава раствора и параметров ионного обмена на границе мембрана/раствор.

В качестве иллюстрации проведены вычисления характеристик системы, исследованной ранее экспериментально (водный раствор смеси серной и бромистоводородной кислот в контакте с катионообменной мембраной при прохождении постоянного тока), что дало возможность обосновать применимость приближения чисто диффузионного переноса внутри мембраны, которое было ранее использовано для интерпретации полученных данных. Анализ, проведенный в данной работе, позволил объяснить найденные в предыдущей работе низкие величины константы межфазного обмена электроактивного компонента X (причем практически не зависящие от концентрации иона X в растворе) как следствие существенного понижения энергий сольватации ионов (как противоионов, так и коионов) при их переходе из раствора внутрь фазы мембраны.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ): грант № 23-13-00428.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perry, M.L., Saraidaridis, J.D., and Darling, R.M., Crossover mitigation strategies for redox-flow batteries, *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, vol. 21, p. 311.
2. Saadi, K., Nanikashvili, P., Tatus-Portnoy, Z., Hardisty, S., Shokhen, V., Zysler, M., and Zitoun, D., Crossover-tolerant coated platinum catalysts in hydrogen/bromine redox flow battery, *J. Power Sources*, 2019, vol. 422, p. 84.
3. Darling, R.M., Weber, A.Z., Tucker, M. C., and Perry, M.L., The influence of electric field on crossover in redox-flow batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 163, no. 1, p. A5014.
4. Oh, K., Weber, A.Z., and Ju, H., Study of bromine species crossover in H_2/Br_2 redox flow batteries, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 6, p. 3753.
5. Shi, Y., Wei, Z., Liu, H., and Zhao, J., Dynamic modeling of long-term operations of vanadium/air redox flow battery with different membranes, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 50, p. 104171.
6. Barton, J.L. and Brushett, F.R., A one-dimensional stack model for redox flow battery analysis and operation, *Batteries*, 2019, vol. 5, no. 1, p. 25.
7. Cho, K.T., Albertus, P., Battaglia, V., Kojic, A., Srinivasan, V., and Weber, A.Z., Optimization and analysis of high-power hydrogen/bromine-flow batteries for grid-scale energy storage, *Energy Technology*, 2013, vol. 1, no. 10, p. 596.
8. Maurya, S., Shin, S.H., Lee, J.Y., Kim, Y., and Moon, S.H., Amphoteric nanoporous polybenzimidazole membrane with extremely low crossover for a vanadium redox flow battery, *RSC advances*, 2016, vol. 6, no. 7, p. 5198.
9. Peng, S., Zhang, L., Zhang, C., Ding, Y., Guo, X., He, G., and Yu, G., Gradient-Distributed Metal–Organic Framework–Based Porous Membranes for Non-aqueous Redox Flow Batteries, *Advanced Energy Materials*, 2018, vol. 8, no. 33, p. 1802533.
10. Gvozdk, N.A., Sanginov, E.A., Abunaeva, L.Z., Konev, D.V., Usenko, A.A., Novikova, K.S., Stevenson K.J., and Dobrovolsky, Y. A., A Composite Membrane Based on Sulfonated Polystyrene Implanted in a Stretched PTFE Film for Vanadium Flow Batteries, *ChemPlusChem*, 2020, vol. 85, no. 12, p. 2580.
11. Leung, P.K., Xu, Q., Zhao, T.S., Zeng, L., and Zhang, C., Preparation of silica nanocomposite anion-exchange membranes with low vanadium-ion crossover for vanadium redox flow batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 105, p. 584.
12. Bukola, S., Li, Z., Zack, J., Antunes, C., Korzeniewski, C., Teeter, G., & Pivovar, B., Single-layer graphene as a highly selective barrier for vanadium crossover with high proton selectivity, *J. Energy Chemistry*, 2021, vol. 59, p. 419.
13. Huang, S.L., Yu, H.F., and Lin, Y.S., Modification of Nafion® membrane via a sol-gel route for vanadium redox flow energy storage battery applications, *J. Chemistry*, 2017, vol. 2017, p. 1.
14. Will, F.G., Bromine Diffusion Through Nafion® Perfluorinated Ion Exchange Membranes, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, no. 1, p. 36.
15. Park, J.W., Wycisk, R., and Pintauro, P.N., Nafion/PVDF nanofiber composite membranes for regenerative hydrogen/bromine fuel cells, *J. Membrane Science*, 2015, vol. 490, p. 103.
16. Heintz, A. and Illenberger, C., Diffusion coefficients of Br_2 in cation exchange membranes, *J. Membrane Science*, 1996, vol. 113, no. 2, p. 175.
17. Yeo, R. and McBreen, J., Transport properties of Nafion membranes in electrochemically regenerative

- hydrogen/halogen cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, p. 1682.
18. Baldwin, R.S., Electrochemical performance and transport properties of a Nafion membrane in a hydrogen–bromine cell environment, *NASA TM (NAS1.15:89862)*, 1987, vol. 89862, p. 1.
 19. Kimble, M. and White, R., Estimation of the diffusion coefficient and solubility for a gas diffusing through a membrane, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, p. 2510.
 20. Haug, A.T. and White, R.E., Oxygen diffusion coefficient and solubility in a new proton exchange membrane, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 980.
 21. White, H.S., Leddy, J., and Bard, A.J., Polymer films on electrodes. 8. Investigation of charge-transport mechanisms in Nafion polymer modified electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, vol. 104, p. 4811.
 22. Mello, R.M.Q. and Ticianelli, E.A., Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion® covered platinum electrodes, *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, no. 6, p. 1031.
 23. Ayad, A., Naimi, Y., Bouet, J., and Fauvarque, J.F., Oxygen reduction on platinum electrode coated with Nafion®, *J. Power Source*, 2004, vol. 130, p. 50.
 24. Brunetti, B., Desimoni, E., and Casati, P., Determination of Caffeine at a Nafion-Covered Glassy Carbon Electrode, *Electroanalysis*, 2007, vol. 19, no. 2–3, p. 385.
 25. Sadok, I., Tysczuk-Rotko, K., and Nosal-Wiercińska, A., Bismuth particles Nafion covered boron-doped diamond electrode for simultaneous and individual voltammetric assays of paracetamol and caffeine, *Sensors & Actuators, B: Chemical*, 2016, vol. 235, p. 263.
 26. Конев, Д.В., Истакова, О.И., Карташова, Н.В., Абунаева, Л.З., Пырков, П.В. Локтионов, П.А., Воротынцев, М.А. Электрохимическое измерение коэффициента диффузии коиона через ионообменную мембрану. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 870. [Konev, D.V., Istakova, O.I., Kartashova, N.V., Abunaeva, L.Z., Pyrkov, P.V., Loktionov, P.A., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemical Measurement of Co-Ion Diffusion Coefficient in Ion-Exchange Membranes, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 1103.]
 27. Konev, D.V., Istakova, O.I., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemical measurement of interfacial distribution and diffusion coefficients of electroactive species for ion-exchange membranes, *Membranes*, 2022, vol. 12, no. 11, p. 1041.
 28. Левич, В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*, М: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. С. 284–296. [Levich, V.G. *Physicochemical hydrodynamics* (in English), Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1962. p. 278–286.]
 29. Myland, J.C. and Oldham, K.B., Limiting currents in potentiostatic voltammetry without supporting electrolyte, *Electrochemistry Communications*, 1999, vol. 1, no. 10, p. 467.
 30. Bieniasz, L.K., Analytical formulae for chronoamperometry of a charge neutralisation process under conditions of linear migration and diffusion, *Electrochemistry Communications*, 2002, vol. 4, p. 917.
 31. Lange, R. and Doblhofer, K., The transient response of electrodes coated with membrane-type polymer films under conditions of diffusion and migration of the redox ions, *J. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987, vol. 237, p. 13.
 32. Pfabe, K.A., *A problem in nonlinear ion transport*, Lincoln: University of Nebraska, PhD Thesis, 1995. 125 p.
 33. Cohn, S., Pfabe, K., and Redepenning, J., A similarity solution to a problem in nonlinear ion transport with a nonlocal condition, *Math. Mod. Meth. Appl. Sci.*, 1999, vol. 9, p. 445.
 34. Pfabe, K. and Shores, T.S., Numerical methods for an ion transport problem, *Appl. Numer. Math.*, 2000, vol. 32, p. 175.
 35. Воротынцев, М.А., Задер, П.А. Эволюция системы электрод – мембрана – раствор бинарного электролита после скачка потенциала. Часть 1: интервал коротких времен. *Электрохимия*. 2024. Т. 60. № 7, в печати. [Vorotyntsev, M.A. and Zader, P.A., Passage of Diffusion-Migration Current Across Electrode/Membrane/Solution System. Part 1: Short-Time Evolution. Binary Electrolyte (Equal Mobilities), *Russ. J. Electrochem.*, 2024, vol. 60, no. 7, p. 532.]
 36. Vorotyntsev, M.A., Lopez, C., and Vieil, E., On Interpretation of Optical-Beam Deflection Data at Excess of a Background Electrolyte, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 368, p. 155.
 37. Левич, В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*, М: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. С. 296–299. [Levich, V.G. *Physicochemical hydrodynamics* (in English), Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1962. p. 293–297.]
 38. Britz, D., *Digital Simulation in Electrochemistry*, Berlin: Springer, 1988. 338 p.
 39. Helfferich, F.G., *Ion Exchange*, New York: Dover Publications, Inc., 1995. 624 p.
 40. Заболоцкий, В.И., Никоненко, В.В. *Перенос ионов в мембранах*, М.: Наука, 1996. 392 с. [Zabolotsky, V.I. and Nikonenko, V.V., Ion Transfer in Membranes (in Russian), Moscow: Nauka, 1996. 392 p.]
 41. Strathmann, H., *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*, Amsterdam: Elsevier, 2004. 348 p.
 42. Tanaka, Y., *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications*, Amsterdam: Elsevier, 2007. 546 p.
 43. Newman, J.S., *Electrochemical Systems*, London – Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc., 1973. 432 p.