

УДК 517.958:536.71;532:541.135.1;539.219.3;544.6

## КИНЕТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ БИСЛОЙНУЮ ИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИИ

© 2023 г. В. В. Угрозов<sup>а</sup>, \*, А. Н. Филиппов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации,  
Ленинградский просп., 49, Москва, 125993 Россия

<sup>б</sup>Губкинский университет, Ленинский просп., 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: vugr@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В рамках термодинамики необратимых процессов и гомогенной модели тонкопористой мембраны получены аналитические выражения для удельных коэффициентов электропроводности и электродиффузии бислойной ионообменной мембраны. Методом математического моделирования исследовано влияние физико-химических параметров модифицирующего слоя и концентрации электролита на величины полученных коэффициентов при фиксированных физико-химических характеристиках подложки. Показано, что электропроводность и электродиффузия модифицированной мембраны при совпадении знаков объемных зарядов ее мембранных слоев возрастают с увеличением плотности объемного заряда модифицирующего слоя и убывают при их отличии или возрастании толщины модифицирующего слоя. С увеличением концентрации электролита указанные характеристики модифицированной мембраны возрастают независимо от знака зарядов ее мембранных слоев. Полученные аналитические выражения могут быть использованы при моделировании электромембранных процессов и прогнозирования характеристик новых поверхностно модифицированных ионообменных мембран.

**Ключевые слова:** удельная электропроводность, коэффициент электродиффузии, бислойная ионообменная мембрана, модифицирующий слой, электромембранная ячейка, уравнения Нернста–Планка

**DOI:** 10.31857/S2218117223060081, **EDN:** MJEYWP

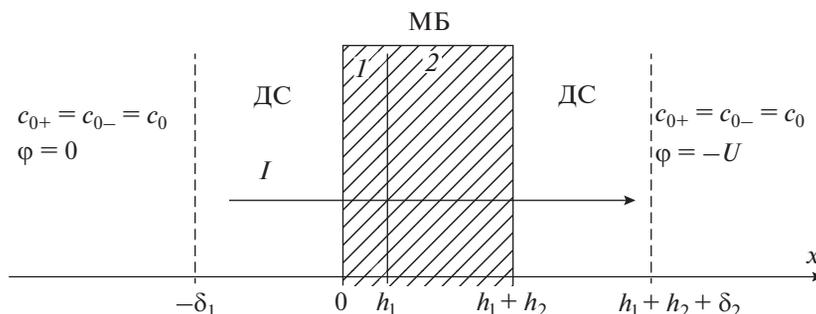
### ВВЕДЕНИЕ

Нахождение аналитических зависимостей кинетических коэффициентов переноса электролита ионообменной мембраны (ИОМ) от ее физико-химических характеристик (плотности заряда, коэффициентов диффузии ионов и др.) позволяют, не прибегая к сложным и трудоемким экспериментам, оценивать и прогнозировать эффективность ионообменных мембран при их использовании в таких электромембранных процессах и системах как электродиализ [1–3], мембранный электролиз [4], топливные элементы [5–7]. Для нахождения кинетических коэффициентов переноса в ИОМ обычно используется термодинамика неравновесных процессов (ТНП), в рамках которой потоки переноса через ИОМ при изотермических условиях описываются линейными уравнениями Онзагера [8–10]

$$\begin{cases} J_w = L_{11}\Delta p/h + L_{12}\Delta\phi/h + L_{13}\Delta c/h \\ I = L_{21}\Delta p/h + L_{22}\Delta\phi/h + L_{23}\Delta c/h, \\ J_d = L_{31}\Delta p/h + L_{32}\Delta\phi/h + L_{33}\Delta c/h \end{cases} \quad (1)$$

где  $L_{ij}$  – феноменологические кинетические коэффициенты переноса Онзагера,  $\Delta p$ ,  $\Delta\phi$  и  $\Delta c$  – перепады давления, электрического потенциала и концентрации на ИОМ, соответственно,  $J_w$  и  $J_d$ ,  $I$  – удельные потоки растворителя и растворенного вещества, плотность электрического тока через ИОМ,  $h$  – толщина мембраны.

Заметим, что система (1) не позволяет непосредственно получить явный аналитический вид феноменологических коэффициентов переноса, для этого нужно задаться какой-нибудь моделью ионообменной мембраны. Здесь предполагаем, что перенос ионов рассматриваемого электролита описывается известной гомогенной моделью тонкопористой мембраны (уравнениями Нернста–Планка без учета конвекции с соответствующими граничными условиями и условием электронеитральности [9, 10]). Для учета распределения заряда в ИОМ используется один из двух подходов. В рамках феноменологического подхода не конкретизируется пористая структура ИОМ, заряженность мембраны формально характеризу-



**Рис. 1.** Схема процесса электродиффузии через бислойную катионообменную мембрану (МБ) с прилегающими диффузионными слоями (ДС): 1 – модифицирующий слой толщины  $h_1$ ; 2 – ионообменный слой (ионообменная мембрана – подложка) толщины  $h_2$ ;  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – толщины диффузионных слоев.

ется объемной плотностью заряда  $-\rho$ . В рамках другого подхода используются структурные модели ИОМ, такие как модель заряженных пор [11, 12], ячеечная модель [13, 14], микрогетерогенная модель [15, 16], модели, основанные на теории перколяции [17–19], подробное описание и анализ которых представлен в [3, 9, 10]. Следует заметить, что такие модели содержат множество структурных параметров ИОМ, нахождение значений которых не всегда возможно без привлечения дополнительных экспериментальных данных. Так в рамках микрогетерогенной [15, 16, 20, 21] и ячеечной [22–24] моделей аналитические выражения для коэффициентов Онзагера содержат 6 физико-химических параметров, а в случае модели заряженных пор [11, 12] значения коэффициентов Онзагера могут быть получены только численно [25–27]. Отметим также, что практически все работы по нахождению аналитических коэффициентов переноса были выполнены только для однослойной ИОМ.

В настоящее время в связи с интенсивными работами по поверхностному модифицированию ионообменных мембран (ПМИОМ) [28–33], актуальной является проблема нахождения аналитических выражений для кинетических коэффициентов переноса через бислойные мембраны, которая до настоящего времени практически не решалась.

Целью данной работы является нахождение аналитических выражений для двух кинетических коэффициентов переноса ПМИОМ ( $L_{22}$  и  $L_{32}$ ) в зависимости от концентрации электролита, геометрических и физико-химических характеристик модифицирующего слоя (МС) бислойной ПМИОМ в рамках термодинамики неравновесных процессов без учета структуры ИОМ на базе гомогенной модели.

### ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим установившийся процесс электродиффузии ионов 1 : 1 электролита при наложении внешнего электрического поля (задан перепад напряжения  $U$ , а перепады давления и концентрации равны нулю) через поверхностно-модифицированную мембрану (ПМИОМ), состоящую из двух слоев: собственно исходной ионообменной мембраны (в дальнейшем называемой ионообменным слоем 2 или подложкой) ( $h_1 < x < h_1 + h_2$ ) с постоянной объемной плотностью заряда ( $-\rho_2$ ), на одну из поверхностей которой нанесен модифицирующий слой 1 ( $0 < x < h_1$ ), с постоянной по толщине объемной плотностью фиксированных зарядов ( $-\rho_1$ ). Для определенности будем полагать, что исходная ионообменная мембрана (слой 2) является катионообменной (рис. 1). Электроосмотическим переносом растворителя через ионообменную мембрану и конвективными потоками ионов пренебрегаем в силу их малости.

В обеих областях интенсивного перемешивания раствора концентрации ионов постоянны и равны между собой:  $c_0 \equiv c_{0+} = c_{0-}$ , при  $x < -\delta_1$ ;  $x > h_1 + h_2 + \delta_2$ , где индексы  $\pm$  относятся к катионам и анионам,  $c_0$  – концентрация электролита в областях интенсивного перемешивания раствора.

Будем предполагать, что характерный размер пор намного меньше толщины мембраны, но намного больше параметра Дебая (толщины двойного электрического слоя). Кроме того, для простоты проведения расчетов предполагаем, что коэффициенты диффузии анионов и катионов в каждом слое совпадают –  $D \equiv D_+ = D_-$ ,  $D_{m1} \equiv D_{m1+} = D_{m1-}$ ,  $D_{m2} \equiv D_{m2+} = D_{m2-}$  (где  $D, D_{m1}, D_{m2}$  – коэффициенты диффузии молекулы электролита в объемном растворе и слоях мембраны соответственно).

В работе [35] показано, что в рамках сделанных допущений ионный перенос в указанной мембранной системе в безразмерных переменных описывается замкнутой системой уравнений (2)–(8). При этом потоки ионов в диффузионных слоях

и в слоях мембраны описываются уравнениями Нернста–Планка:

$$j_{\pm} = -\left(\frac{d\xi_{\pm}}{dy} \pm \xi_{\pm} \frac{d\varphi}{dy}\right); \quad (2)$$

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

$$j_{\pm} v_{m1} = -\left(\frac{d\xi_{\pm}}{dy} \pm \xi_{\pm} \frac{d\varphi}{dy}\right); \quad 0 < y < \frac{1}{1+H}, \quad (3)$$

$$j_{\pm} v_{m2} = -\left(\frac{d\xi_{\pm}}{dy} \pm \xi_{\pm} \frac{d\varphi}{dy}\right); \quad \frac{1}{1+H} < y < 1. \quad (4)$$

При этом имеют место условия электронейтральности в диффузионных слоях:

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

и в слоях мембраны:

$$\xi_+(y) = \xi_-(y) + \sigma_1; \quad 0 \leq y \leq \frac{1}{1+H}, \quad (6)$$

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

Условия равенства электрохимических потенциалов ионов на межфазных границах слоев мембраны и раствора и мембраны ( $x = 0, x = h_1, x = h_1 + h_2$ ) записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} \xi_+(-0) &= \xi_+(+0) \gamma_{1+} \exp(\Delta\varphi_0), \\ \xi_-(-0) &= \xi_- (+0) \gamma_{1-} \exp(-\Delta\varphi_0), \\ \xi_+ \left(\frac{1}{1+H} - 0\right) \gamma_{1+} \exp(-\Delta\varphi_1) &= \xi_+ \left(\frac{1}{1+H} + 0\right) \gamma_{2+}, \\ \xi_- \left(\frac{1}{1+H} - 0\right) \gamma_{1-} \exp(\Delta\varphi_1) &= \xi_- \left(\frac{1}{1+H} + 0\right) \gamma_{2-}, \\ \xi_+(1-0) \gamma_{1+} \exp(-\Delta\varphi_2) &= \xi_+(1+0), \\ \xi_-(1-0) \gamma_{1-} \exp(\Delta\varphi_2) &= \xi_-(1+0). \end{aligned} \quad (7)$$

Условия непрерывности концентраций и электрического потенциала на границе диффузионных слоев имеют вид:

$$\begin{aligned} \xi_{\pm}(-\Delta_1) = \xi_{\pm}(1 + \Delta_2) = 1, \quad \varphi(-\Delta_1) = 0, \\ \varphi(1 + \Delta_2) = -u, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\xi_{\pm} = \frac{c_{\pm}}{c_0}, \quad \xi = \xi_+ + \xi_-, \quad j_{\pm} = \frac{J_{\pm}(h_1 + h_2)}{DC_0},$

$i = \frac{I(h_1 + h_2)}{c_0FD}, \quad i = j_+ - j_-, \quad H = \frac{h_2}{h_1} > 1, \quad \Delta_{1,2} = \frac{\delta_{1,2}}{h_1 + h_2},$

$\sigma_{1,2} = \frac{\rho_{1,2}}{Fc_0}, \quad v_{m1,m2} = \frac{D}{D_{m1,m2}}, \quad \gamma_{1\pm}, \gamma_{2\pm}$  – коэффициенты

равновесного распределения ионов в слоях мембраны,  $\gamma_1 = \sqrt{\gamma_{1+}\gamma_{1-}}, \quad \gamma_2 = \sqrt{\gamma_{2+}\gamma_{2-}}, \quad \varphi$  – безразмерный электрический потенциал в единицах  $RT/F$  ( $F$  – число Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура),

$y = \frac{x}{h_1 + h_2}, \quad x$  – координата, нормальная к поверх-

ности мембраны и направленная вдоль внешнего электрического поля,  $\Delta\varphi_0, \Delta\varphi_1$  и  $\Delta\varphi_2$  – скачки безразмерного электрического потенциала при переходе через поверхности мембраны  $x = 0,$

$x = h_1$  и  $x = h_1 + h_2, \quad u = \frac{FU}{RT}$  – безразмерное электрическое напряжение в системе,  $\sigma = \sigma_1,$  при

$0 < y < \frac{1}{1+H}, \quad \sigma = \sigma_2,$  при  $\frac{1}{1+H} < y < 1$  – безразмерные плотности фиксированных зарядов в МС и ИОМ (подложке), соответственно.

Для удобства решения краевой задачи (2)–(8) вместо неизвестных постоянных плотностей потоков ионов  $j_{\pm}$  будем использовать безразмерные плотность электрического тока  $i = j_+ - j_-$  и величину плотности потока соли  $j = j_+ + j_-.$

В работе [35] было получено общее решение приведенной выше краевой задачи с учетом конечности диффузионных слоев при  $\Delta c = 0$  и  $\Delta p = 0.$  В данной работе мы рассмотрим случай, когда сопротивлениями диффузионных слоев можно пренебречь  $\Delta_1 = \Delta_2 = 0.$  Тогда, как показано в работе [36] решение системы (2)–(8) принимает вид

$$\xi_+ + j \frac{v_{m1}}{1+H} = \sqrt{\sigma_1^2 + 4} + \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1 \ln \frac{\sqrt{\sigma_1^2 + 4} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1}{\xi_- - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1}, \quad (9)$$

$$\xi_- - j \frac{v_{m2}H}{1+H} = \sqrt{\sigma_2^2 + 4} + \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2 \ln \frac{\sqrt{\sigma_2^2 + 4} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2}{\xi_- - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2}, \quad (10)$$

$$u = \ln \frac{\xi_+ + \bar{\sigma}_2}{\xi_- + \bar{\sigma}_1} + \ln \frac{\sqrt{\sigma_2^2 + 4} - \bar{\sigma}_2}{\sqrt{\sigma_1^2 + 4} - \bar{\sigma}_1} -$$

$$- \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2 \ln \frac{\sqrt{\sigma_2^2 + 4} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2}{\xi_- - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2} + \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1 \ln \frac{\sqrt{\sigma_1^2 + 4} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1}{\xi_+ - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1}, \quad (11)$$

$$\xi_+^2 - \bar{\sigma}_1^2 = \xi_-^2 - \bar{\sigma}_2^2, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \varphi_1 = \frac{\sqrt{\sigma_1^2 + k_1^2} - \xi_+ - v_{m1}jy}{\sigma_1} + \frac{i}{j} \ln \frac{\gamma_1 k_1}{2} - \\ - \ln \left( \gamma_{1+} \frac{\sigma_1 + \sqrt{\sigma_1^2 + k_1^2}}{\gamma_1 k_1} \right), \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \varphi_2 = \frac{\sqrt{\sigma_2^2 + k_2^2} - \xi_- + v_{m2}j(1-y)}{\sigma_2} + \frac{i}{j} \ln \frac{\gamma_2 k_2}{2} - \\ - \ln \left( \gamma_{2+} \frac{\sigma_2 + \sqrt{\sigma_2^2 + k_2^2}}{\gamma_2 k_2} \right) - u, \end{aligned} \quad (14)$$

где  $\xi = \gamma_1 \xi \left( \frac{1}{1+H} - 0 \right)$ ,  $\bar{\xi} = \gamma_2 \xi \left( \frac{1}{1+H} + 0 \right)$ ,  
 $\bar{\sigma}_1 = \gamma_1 \sigma_1$ ,  $\bar{\sigma}_2 = \gamma_2 \sigma_2$ ,  $\bar{v}_{m1} = \gamma_1 v_{m1}$ ,  $\bar{v}_{m2} = \gamma_2 v_{m2}$ ,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – безразмерные электрические потенциалы в первом и во втором слое соответственно.

Для нахождения аналитических выражений коэффициентов переноса рассмотрим случай малых токов (т.е.  $i \ll 1$ ). С учетом приведенных выражений (9)–(14) в данном приближении в работе [36] были получены следующие соотношения:

$$\Delta t = \frac{(R_2 \bar{\sigma}_2 + R_1 \bar{\sigma}_1)}{2 \left[ R_2 \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} + R_1 \sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4} \right]}, \quad (15)$$

$$U = I (\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2), \quad (16)$$

где  $\rho = \frac{RT}{c_0 F^2 D}$ ,  $R_2 = \rho \bar{v}_{m2} h_2$ ,  $R_1 = \rho \bar{v}_{m1} h_1$ ,  $\alpha_1 = \frac{(2\Delta t + 1) \left( \sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4} - \bar{\sigma}_1 \right)}{4}$ ,  $\alpha_2 = \frac{(2\Delta t + 1) \left( \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} - \bar{\sigma}_2 \right)}{4}$ ,  $U$  и  $I$  – размерные напряжение и плотность тока,  $R_{mc} = (\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2)$  – сопротивление бислойной мембраны,  $\Delta t = \frac{I}{2J}$ ,  $J$  – размерный поток соли.

Будем полагать, что в случае бислойной ПМИОМ линейные выражения для потоков Онзагера (1) также имеют место. Поскольку в рамках данного рассмотрения  $\Delta c = 0$  и  $\Delta p = 0$ , то для плотности тока через ПМИОМ из второго соотношения системы (1) следует, что

$$I = L_{22} \frac{U}{h}. \quad (17)$$

Подставляя (16) в (17), получим

$$L_{22} = \frac{h}{(\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2)} = \frac{h}{R_{mc}}. \quad (18)$$

Аналогичным образом из третьего соотношения системы (1), находим

$$J = L_{32} \frac{U}{h}. \quad (19)$$

Из (15) с учетом (17) и (19) получим

$$\Delta t = \frac{j}{2i} = \frac{JF}{2I} = \frac{L_{32} F \frac{U}{h}}{2L_{22} \frac{U}{h}} = \frac{FL_{32}}{2L_{22}}. \quad (20)$$

Подставляя (17)–(18) в (20), получим выражение для коэффициента электродиффузионного переноса ПМИОМ

$$L_{32} = 2\Delta t L_{22} / F = \frac{2\Delta t h}{(\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2) F}. \quad (21)$$

### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из (18) следует, что коэффициент  $1/L_{22}$  представляет собой удельное сопротивление ПМИОМ:

$$\frac{1}{L_{22}} = \frac{R_{mc}}{h} = \frac{(\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2)}{h}. \quad (22)$$

Проанализируем влияние ряда физико-химических характеристик модифицирующего слоя на коэффициенты электропроводности и электродиффузии ПМИОМ, сравнив их с соответствующими коэффициентами подложки данной мембраны.

С этой целью введем коэффициенты:

$k_{22} = \frac{L_{22}}{L_{220}}$  и  $k_{32} = \frac{L_{32}}{L_{320}}$ , где  $L_{220}$  и  $L_{320}$  – удельная электропроводность и коэффициент электродиффузии подложки, которые найдем с учетом соотношений (15), (18), (21), полагая  $h_1 = 0$ ,

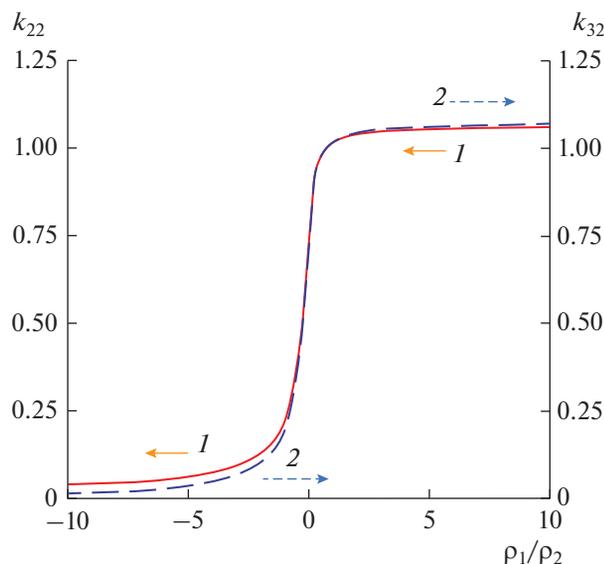
$$\frac{1}{L_{220}} = \frac{\alpha_{20} R_2}{h_2} = \frac{\left( \frac{\bar{\sigma}_2}{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4}} + 1 \right) \left( \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} - \bar{\sigma}_2 \right)}{4} \rho \bar{v}_{m2} = \frac{\rho \bar{v}_{m2}}{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4}}, \quad (23)$$

$$\frac{1}{L_{320}} = \frac{F}{2\Delta t_0 L_{220}}. \quad (24)$$

Тогда с учетом (15), (18), (21) и (23)–(24) получим

$$k_{22} = \frac{L_{22}}{L_{220}} = \frac{4 \left( 1 + \frac{h_1}{h_2} \right)}{(2\Delta t + 1) \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} \left[ \left( \frac{\bar{\sigma}_1^2}{\sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4}} + \frac{4}{\bar{\sigma}_2} - \frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_2} \right) \bar{\sigma}_2 \frac{\gamma_1 D_{m2} h_1}{\gamma_2 D_{m1} h_2} + \left( \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} - \bar{\sigma}_2 \right) \right]}, \quad (25)$$

$$k_{32} = \frac{L_{32}}{L_{320}} = \frac{L_{22}}{L_{220}} \frac{\Delta t}{\Delta t_0} = k_{22} \frac{\Delta t}{\Delta t_0}, \quad (26) \quad \text{где } \Delta t_0 = \Delta t (h_1 = 0) = \frac{\bar{\sigma}_2}{2\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4}}.$$



**Рис. 2.** Влияние объемной плотности заряда модифицирующего слоя на безразмерную удельную электропроводность –  $k_{22}$  (1) и коэффициент электродиффузии –  $k_{32}$  (2) модифицированной мембраны.

Из анализа (25)–(26) следует, что влияние модифицирующего слоя на коэффициенты переноса определяется отношением его толщины к толщине подложки (т.е.  $\frac{h_1}{h_2}$ ), рядом следующих отношений:  $\sigma_1/\sigma_2$ ,  $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  и  $\frac{D_{m1}}{D_{m2}}$ . Причем степень этого влияния зависит также от величины безразмерного параметра подложки  $\bar{\sigma}_2 = \gamma_2 \frac{\rho_2}{Fc_0}$ , который определяется плотностью объемного заряда, коэффициентом равновесного распределения электролита в подложке и концентрацией электролита.

С помощью формул (25)–(26) и пакета Mathcad 14 при заданных значениях  $c_{00} = 0.05$  М;  $\rho_2 = 0.98$  М;  $h_1 = 15$  мкм,  $h_2 = 220$  мкм;  $\gamma_1 = 1$ ,  $\gamma_2 = 0.453$ ;  $D = 3300$  мкм<sup>2</sup>/с;  $D_{m1} = 91$  мкм<sup>2</sup>/с;  $D_{m2} = 31$  мкм<sup>2</sup>/с нами было количественно оценено влияние ряда параметров модифицирующего слоя на удельную электропроводность и коэффициент электродиффузии модифицированной мембраны. Выбранные физико-химические параметры качественно соответствуют модифицированной мембране МФ-4СК/Пан в измерительной ячейке, заполненной 0.05 М водным раствором HCl [37].

Численный расчет влияния объемной плотности заряда модифицирующего слоя (т.е. 1-го слоя) показал (рис. 2), что в случае незаряженного мо-

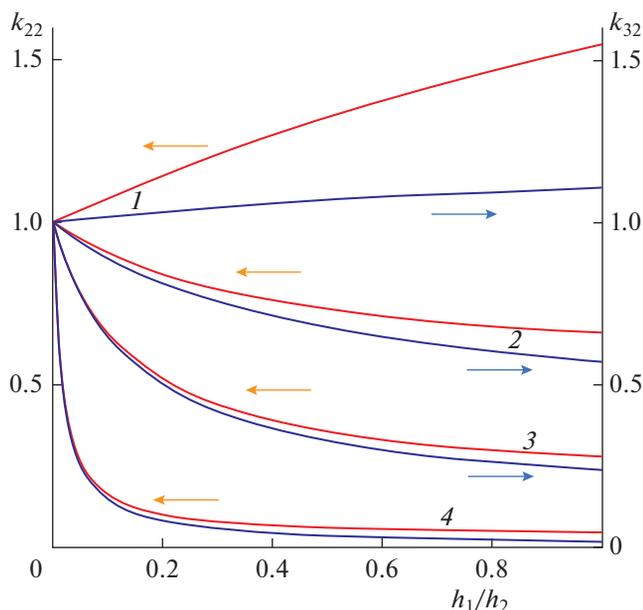
дифицирующего слоя (т.е.  $\rho_1 = 0$ ) удельная электропроводность и коэффициент электродиффузии ПМИОМ, ниже чем у подложки ( $k_{22} < 1$  и  $k_{32} < 1$ ), что обусловлено тем что модифицирующий слой увеличивает сопротивление модифицированной мембраны (рис. 2). При одинаковых знаках зарядов обоих мембранных слоев ПМИОМ ( $\frac{\rho_1}{\rho_2} > 0$ ) с ростом  $\rho_1$  удельная электропроводность ПМИОМ возрастает – это обусловлено увеличением концентрации противоионов в модифицирующем слое, что приводит к росту удельной электропроводности и коэффициента электродиффузии мембраны (рис. 2).

При разных по знаку объемных зарядах слоев ПМИОМ ( $\frac{\rho_1}{\rho_2} < 0$ ), с увеличением величины модуля объемного заряда  $\rho_1$  концентрация противоионов в модифицирующем слое увеличивается, но они являются коионами для подложки и, как следствие, удельная электропроводность модифицированной мембраны падает и значения коэффициента электродиффузии ПМИОМ также снижаются (рис. 2).

Численное моделирование влияния толщины модифицирующего слоя представлено на рис. 3. Как видно из рис. 3, в случае незаряженного модифицирующего слоя (т.е.  $\rho_1 = 0$ ) удельная электропроводность и коэффициент электродиффузии ПМИОМ заметно убывают с увеличением толщины данного слоя, что обусловлено ростом удельного сопротивления модифицирующего слоя. Однако, если модифицирующий слой обладает объемной плотностью заряда  $\rho_1$  того же знака, что и подложка ( $\frac{\rho_1}{\rho_2} > 0$ ), то удельная электропроводность ПМИОМ может расти с увеличением толщины мембраны (рис. 3), что обусловлено возрастанием концентрации противоионов в модифицирующем слое, которое ослабляет влияние толщины модифицирующего слоя. Аналогичным образом ведет себя коэффициент электродиффузии.

При разных по знаку объемных зарядах мембранных слоев ПМИОМ ( $\frac{\rho_1}{\rho_2} < 0$ ), концентрация противоионов в мембранных слоях снижается и с ростом толщины модифицирующего слоя удельное сопротивление мембраны возрастает и, как следствие, оба указанных фактора приводят к падению электропроводности и электродиффузии модифицированной мембраны (рис. 3).

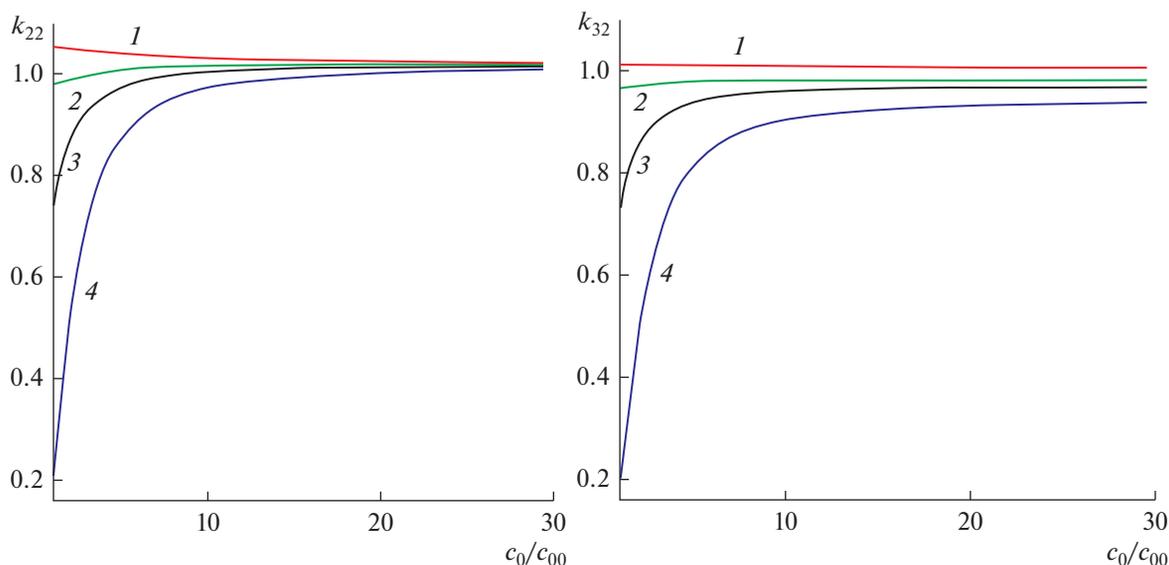
Влияние концентрации электролита  $c_0$  на электропроводность и электродиффузию модифицированной мембраны было выполнено численно также с помощью пакета Mathcad 14 и по-



**Рис. 3.** Влияние толщины модифицирующего слоя на безразмерные удельную электропроводность ( $k_{22}$  – красный цвет) и коэффициент электродиффузии ( $k_{32}$  – синий цвет) модифицированной мембраны при различных значениях объемной плотности заряда модифицирующего слоя:  $\frac{\rho_1}{\rho_2} = 1.5$  (1);  $\frac{\rho_1}{\rho_2} = 0.5$  (2);  $\frac{\rho_1}{\rho_2} = 0$  (3);  $\frac{\rho_1}{\rho_2} = -1$  (4).

лученного выражения (25). При проведении анализа учитывалось, что сопротивление подложки изменяется с концентрацией электролита, так как ее параметр  $\sigma_2$  зависит от концентрации согласно выражению  $\sigma_{1,2} = \frac{\rho_{1,2}}{Fc_0} = \frac{\rho_{1,2} c_{00}}{Fc_{00} c_0} = \sigma_{10,20} \frac{c_{00}}{c_0}$ , где  $c_{00} = 0.05$  М,  $\sigma_{10,20} = \frac{\rho_{1,2}}{Fc_{00}}$ . Кроме того, с учетом (16), (23) нетрудно найти, что удельное сопротивление подложки может быть записано в виде  $\frac{1}{L_{220}} = \frac{\rho \bar{v}_{m2}}{\sqrt{\sigma_2^2 + 4}} = \frac{RT \bar{v}_{m2}}{F^2 D} \frac{1}{\sqrt{4c_0^2 + \frac{\rho_2}{F}}}$ . Отсюда следует, что удельное сопротивление подложки падает, а ее электропроводность растет при увеличении концентрации электролита, что согласуется с экспериментальными данными [38–40].

Влияние концентрации электролита  $c_0$  на удельные электропроводность и электродиффузию модифицированной мембраны представлено на рис. 4. Как видно из (рис. 4, кривая 3), в случае незаряженного модифицированного слоя с увеличением  $c_0$  электропроводность и электродиффузия ПМИОМ растет, но из-за удельного сопротивления модифицирующего слоя, она несколько ниже удельной электропроводности подложки. Однако при высоких концентрациях электролита сопротивление модифицирующего слоя ослабевает и их удельные электропроводности выравниваются (рис. 4). В случае если моди-



**Рис. 4.** Влияние концентрации электролита на безразмерные удельную электропроводность ( $k_{22}$ ) и коэффициент электродиффузии ( $k_{32}$ ) модифицированной мембраны при различных значениях объемной плотности заряда модифицирующего слоя:  $\frac{\rho_1}{\rho_2} = 1.5$  (1);  $\frac{\rho_1}{\rho_2} = 0.5$  (2);  $\frac{\rho_1}{\rho_2} = 0$  (3);  $\frac{\rho_1}{\rho_2} = -1$  (4).

фицированный слой заряжен и имеет тот же знак, что и подложка ( $\frac{\rho_1}{\rho_2} > 0$ ), то, как было отмечено ранее, заряженность этого слоя ослабляет влияние сопротивления модифицирующего слоя на электропроводность и при небольших значениях отношения  $c_0/c_{00}$  удельная электропроводность ПМИОМ может быть несколько больше, чем у подложки (кривая 1 на рис. 4). С ростом концентрации электролита удельная электропроводности мембраны и подложки сближаются и практически совпадают. Аналогичным образом изменяется коэффициент электродиффузии ПМИОМ, который также возрастает с ростом концентрации электролита.

В случае разных по знаку объемных зарядов мембранных слоев МИОМ ( $\frac{\rho_1}{\rho_2} < 0$ ), как видно из рис. 4 (кривая 4), значения удельной электропроводности и коэффициента электродиффузии ПМИОМ заметно ниже, чем у подложки (т.к.  $k_{22} < 1$ ), что обусловлено совместным действием двух факторов: различием знаков зарядов мембранных слоев и сопротивлением модифицирующего слоя. Однако, как видно из рис. 4, их влияние снижается с ростом  $c_0$  и при высоких концентрациях электролита безразмерные электропроводность и коэффициент электродиффузии модифицирующего слоя и подложки практически совпадают.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в рамках гомогенной модели тонкопористой мембраны в случае двухслойной ионообменной мембраны получены аналитические выражения для коэффициентов переноса Онзагера: удельной электропроводности и электродиффузии. Методом математического моделирования исследовано влияние ряда физико-химических характеристик модифицирующего слоя на удельные электропроводность и коэффициент электродиффузии мембраны. Показано, что при одинаковых знаках плотностей объемного заряда модифицирующего слоя и подложки, рост плотности объемного заряда модифицирующего слоя увеличивает электропроводность и коэффициент электродиффузии мембраны, а при разных — уменьшает их. Установлено, что увеличение толщины модифицирующего слоя снижает электропроводность и электродиффузию мембраны, если данный слой не заряжен. При одинаковой по знаку плотности заряда модифицирующего слоя и подложки рост плотности заряда модифицирующего слоя ослабляет его сопротивление и может усиливать электропроводность и электродиффузию мембраны. А при разных по знаку плотностях

объемных зарядов мембранных слоев ПМИОМ ( $\frac{\rho_1}{\rho_2} < 0$ ), с увеличением величины модуля объемного заряда  $\rho_1$ , электропроводность и электродиффузия снижаются, причем их значения заметно ниже соответствующих коэффициентов у подложки.

Показано, что рост концентрации электролита усиливает электропроводность и электродиффузию модифицированной мембраны при любых знаках заряда модифицирующего слоя.

Полученные аналитические выражения могут быть использованы при моделировании электро-мембранных процессов и прогнозирования параметров новых поверхностно модифицированных ионообменных мембран.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Larchet C., Zabolotsky V.I., Plisetskaya N., Nikonenko V.V., Tskhay A., Tastanov K. et al. // Desalination. 2008. V. 222. P. 489.*
2. *Strathmann H. // Desalination. 2010. V. 264. P. 268.*
3. *Apel P.Y., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Y.P., Yaroslavtsev A.B. // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. P. 45.*
4. *Bergner D. // Chem. Ing. Tech. 1994. V. 66. P. 1026.*
5. *Esmaili N., Gray E.M., Webb C.J. // Chem. Phys. Chem. 2019. V. 20. P. 2016.*
6. *Ramaswamy N., Mukerjee S. // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 11945.*
7. *Kalathil A., Raghavan A., Kandasubramanian B. // Polym. Technol. Mater. 2019. V. 58. P. 465.*
8. *De Groot S., Mazur P. // Non-Equilibrium Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland, 1962.*
9. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. // Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996.*
10. *Nikonenko V.V., Yaroslavtsev A.B., Pourcelly G. // Ion Transfer in and Through Charged Membranes: Structure, Properties, and Theory. In Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules; John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2012. P. 267–335.*
11. *Koter S. // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. P. 201.*
12. *Garcia-Morales V., Cervera J., Manzanares J.A. // J. Electroanal. Chem. 2007. V. 599. P. 203.*
13. *Filippov A.N., Starov V.M., Kononenko N.A., Berezina N.P. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. № 1–2. P. 29.*
14. *Filippov A.N., Iksanov R.Kh., Kononenko N.A., Berezina N.P., Falina I.V. // Colloid J. 2010. V. 72. P. 243.*
15. *Gnusin N.P., Zabolotsky V.I., Meshechkov A.I. // Russ. J. Phys. Chem. 1980. V. 54. P. 1518.*
16. *Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. // J. Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 181.*

17. *Pourcelly G., Oikonomou An., Gavach C., Hurwitz H.D.* // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 287. P. 43.
18. *Devanathan R., Venkatnathan A., Rousseau R., Dupuis M., Frigato T., Gu W., Helms V.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 13681.
19. *Pourcelly G., Oikonomou An., Gavach C., Hurwitz H.D.* // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 287. P. 43.
20. *Nichka V.S., Mareev S.A., Porozhnyy M.V., Shkirskaya S.A., Safronova E.Y., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V.* // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. P. 190.
21. *Kozmai A.A., Pismenskaya N.N., Nikonenko V.V.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 2238.
22. *Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 745.
23. *Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 758.
24. *Filippov A.N., Philippova T.S.* // Colloids Interfaces. 2022. V. 6. P. 34.
25. *Peters P.B., van Roij R., Bazant M.Z., Biesheuvel P.M.* // Phys. Rev. 2016. E 93. P. 053108
26. *Ryzhkov I.I., Vyatkin A.S., Minakov A.V.* // J. Siberian Federal University. Mathematics & Physics 2018. V. 11. № 2. P. 494.
27. *Balanneca B., Ghoufib A., Szymczyk A.* // J. Membrane Sci. 2018. V. 552. № 15. P. 336.
28. *Falina I., Loza N., Loza E., Titskaya E., Romanyuk N.* // Membranes. 2021. V. 11. P. 227.
29. *Andreeva M.A., Loza N.V., Pismenskaya N.D., Dammak L., Larchet C.* // Membranes. 2020. V. 10. № 7. P. 145.
30. *Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 635. 119466.
31. *Gil V.V., Andreeva M.A., Jansezian L., Han J., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Larchet C., Dammak L.* // Electrochim. Acta 2018. V. 281. P. 472.
32. *Zhao, J. Sun L., Chen Q., Lu H., Wang J.* // J. Membr. Sci. 2019. V. 582. P. 211.
33. *Afsar N.U., Shehzad M.A., Irfan M., Emmanuel K., Sheng F., Xu T., Ren X., Ge L., Xu T.* // Desalination. 2019. V. 458. P. 25.
34. *Matthew Sheorn, Humayun Ahmad, Santanu Kundu* // American Chemical Society. 2023. V. 1. № 2. P. 832.
35. *Filippov A.N.* // Colloid J. 2016. V. 78. № 3. P. 397.
36. *Ugrozov V.V., Filippov A.N.* // Colloid J. 2022. V. 84. № 6. P. 761.
37. *Березина Н.П., Кононенко Н.А., Филиппов А.Н., Шкирская С.А., Фалина И.В., Сычева А.А.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 515.
38. *Długołęcki P., Ogonowski P., Metz S.J., Saakes M., Nijmeijera K., Wessling M.* // J. Membrane Science. 2010. V. 349. P. 369.
39. *Galama A.H., Hoog N.A., Yntema D.R.* // Desalination. 2016. V. 380. P. 1.

## Kinetic Transport Coefficients Through a Bilayer Ion Exchange Membrane during Electrodiffusion

V. V. Ugrozov<sup>1, \*</sup> and A. N. Filippov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Financial University under the Government of the Russian Federation, Leningradsky Prospect, 49, Moscow, 125993 Russia

<sup>2</sup>Gubkin University, Leninsky Prospect, 65, building 1, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: vugr@rambler.ru

Analytical expressions for the specific coefficients of electrical conductivity and electrodiffusion through a bilayer ion exchange membrane during the electrodiffusion process are obtained within the framework of thermodynamics of irreversible processes and a homogeneous model of a fine-porous membrane. The influence of physicochemical characteristics of the modifying layer and electrolyte concentration on the values of the obtained coefficients at fixed physicochemical characteristics of the substrate has been investigated by the method of mathematical modelling. It is shown that electrical conductivity and electrodiffusion of the modified membrane at coincidence of signs of volume charges of the membrane layers increase with an increase of density of volume charge of the modifying layer and decrease at their difference or an increase of thickness of the modifying layer. With increasing electrolyte concentration, the abovementioned characteristics of the modified membrane increase regardless of the sign of the charges of the membrane layers. The obtained analytical expressions can be used in modelling electromembrane processes and predicting the parameters of new surface modified ion exchange membranes.

**Keywords:** electrical conductivity, electrodiffusion coefficient, bilayer ion exchange membrane, modifying layer, electromembrane cell, Nernst–Planck equations