

УДК 541.13

DOI: <http://dx.doi.org/10.20914/2310-1202-2016-1-167-172>

Профессор С.И. Нифталиев, доцент О.А. Козадерова,
аспирант К.Б. Ким.

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра неорганической химии и химической технологии

E-mail: kmkseniya@yandex.ru

Professor S.I. Niftaliev, associate professor O.A. Kozaderova,
graduate K.B. Kim.

(Voronezh state university of engineering technologies)

Department of inorganic chemistry and chemistry technology

E-mail: kmkseniya@yandex.ru

Электропроводящие свойства мембран МК-40 и МА-41, исследованные методом высокочастотной спектроскопии импеданса

Electroconductive qualities of the membranes MC-40 and MA-41, researched by the method of impedance high-frequency spectroscopy

Реферат. Важным фактором, определяющим комплекс эксплуатационных характеристик гетерогенных ионообменных мембран, представляющих собой композиционный материал, является их структура. Электропроводность композитных материалов зависит от природы фаз, составляющих систему, от их взаимного расположения. Импедансная спектроскопия является одним из эффективных методов определения структуры и электрохимических характеристик как композитного материала в целом, так и фаз входящих в его состав. В настоящей работе методом спектроскопии импеданса исследованы электрохимические характеристики гетерогенных ионообменных мембран МК-40 (H^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ - формы) и МА-41 (Cl^- и NO_3^- - формы) в диапазоне частот переменного тока 100 кГц – 20 МГц. Проведено сравнение контактного и контактно-разностного способов измерения импеданса мембран. Показано, что в случае контактного измерения импеданса образца большое влияние на спектр электрохимического импеданса системы оказывают границы «электрод/мембрана». В связи с этим более предпочтительным является контактно-разностный вариант проведения эксперимента по измерению импеданса мембранной системы. Дана интерпретация полученных спектров электрохимического импеданса с точки зрения проводимости композитных материалов. На основе метода эквивалентных схем предложено импеданс гетерогенной ионообменной мембраны представлять как сумму чистого сопротивления (сопротивление частиц ионообменника), последовательно соединенного с импедансом прослоек диэлектрика (сопротивление и емкость полиэтилена и растворителя). Анализ спектров электрохимического импеданса ионообменных мембран в разных ионных формах показал, что величина радиуса полуокружности годографа импеданса обратно пропорциональна коэффициенту диффузии противоиона и прямо пропорциональна доле межгелевой фазы мембраны.

Summary. One of the most important factors defining the complex of operational characteristics of heterogeneous ion-exchange membranes that represent a composite material is their structure. Composite material electroconductivity depends on the nature of phases setting the system and on their relative position. Impedance spectroscopy is one of the effective methods of structure definition and electrochemical characteristics not only of the composite material generally but also the phases which it consists of. In this paper by the method of impedance spectroscopy the electrochemical characteristics of the heterogeneous ion-exchange membranes MC-40 (H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ - forms) and MA-41 (Cl^- and NO_3^- - forms) in the range of the alternating current frequencies 100 KHz – 20 MHz are researched. The comparison of the contact and contact-differential ways of measuring membrane impedance is done. It is shown that in the case of impedance contact measuring of the sample the borders “electrode/membrane” influence the electrochemical impedance system spectrum greatly. In connection with this the contact-differential variant of the experimental procedure in the impedance measuring of the membrane system is more preferable. The interpretation of the received electrochemical impedance spectra in terms of the composite material conductivity is given. Basing on the method of equivalent circuits it is suggested representing the impedance of the heterogeneous ion-exchange membrane as a sum of pure resistance (resistance of ion-exchanger particles), sequentially connected with the impedance of the dielectric layers (resistance and capacity of polyethylene and dissolvent). The analysis of the spectra of electrochemical impedance of ion-exchange membranes in different ion forms showed that the quantity of the semicircle locus impedance radius is inversely proportional to the coefficient of counter-ion diffusion and directly proportional to the part of the membrane intergel phase.

Ключевые слова: ионообменные мембраны, электропроводность, высокочастотная спектроскопия импеданса, контактно-разностный метод, импеданс гетерогенной мембраны.

Keywords: ion-exchange membranes, electroconductivity, impedance high-frequency spectroscopy, contact-differential method, heterogeneous membrane impedance.

© Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Ким К.Б., 2016

Для цитирования

Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Ким К.Б. Электропроводящие свойства мембран МК-40 и МА-41, исследованные методом высокочастотной спектроскопии импеданса // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2016. №1. С. 167-172. doi:10.20914/2310-1202-2016-1-167-172.

For cite

Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B. Electroconductive qualities of the membranes MC-40 and MA-41, researched by the method of impedance high-frequency spectroscopy. *Vestnik voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologii* [Proceedings of the Voronezh state university of engineering technologies]. 2016, no. 1, pp. 167-172. (In Russ.). doi: 10.20914/ 2310-1202-2016-1-167-172.

Метод спектроскопии импеданса заключается в измерении в переменном электрическом поле частотных зависимостей действительной Z' и мнимой Z'' компонент комплексного импеданса Z . График, представленный в координатах $Z''(Z')$, называется годографом или спектром импеданса.

Метод импедансной спектроскопии был разработан для исследований электрохимических систем "металлический электрод - раствор" [1]. Позднее теория импеданса была распространена для исследования твердых электролитов. Для таких систем хорошо сформированы модельные представления, существуют классические способы теоретического описания и физической интерпретации импедансного поведения изучаемых объектов [2]. Трудности применения спектроскопии импеданса в анализе ионообменных мембран связаны в первую очередь с неоднозначностью выбора метода измерения электропроводности мембран. Для исследования процессов в биполярных мембранах метод частотного спектра импеданса впервые применен в работе [3], где дано подробное описание системы "мембрана-раствор". Метод теоретического описания спектров импеданса монополярных мембран предложен в работе [4].

В гетерогенных ионообменных мембранах отсутствует сплошная фаза ионообменного материала, они состоят из ионита, распределенного в пленке инертного связующего – полиэтилена (рисунок 1). Перенос ионов происходит в местах контакта ионообменной смолы друг с другом, а также благодаря раствору, находящемуся между частицами. Такого рода гетерогенные системы на переменном токе обладают как активной, так и реактивной проводимостью.

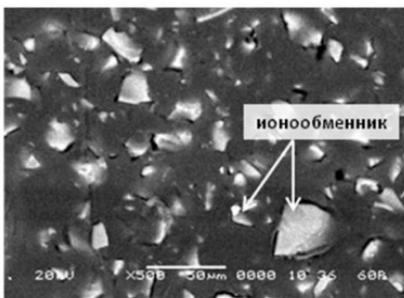


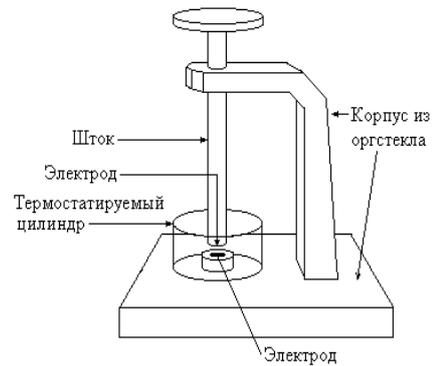
Рисунок 1. Микрофотография поверхности ионообменной мембраны МК-40 в набухшем состоянии при увеличении $\times 500$ [5].

Целью работы являлось исследование импеданса гетерогенных ионообменных мембран при высокой частоте переменного тока. Для исследования были выбраны образцы сульфокатионообменной мембраны МК-40 в H^+ , K^+ , Na^+ и NH_4^+ формах и анионообменная мембрана МА-41 в Cl^- и NO_3^- формах. Импеданс мембраны

измеряли контактно-разностным методом [6] в ячейке, представленной на рисунке 2. Сначала одну исследуемую мембрану помещали между платиновыми электродами ячейки. В цилиндр, где размещены электроды, заливали воду, так как в этих условиях отсутствует необменно сорбированный электролит, и можно исследовать ионообменный материал, электропроводность которого осуществляется только противоионами. Ячейку подключали к LCR-генератору НЮКИ-3535. Измеряемый импеданс Z определяли в виде величин – модуля Z и фазового угла φ . Определяли активную и мнимую составляющие импеданса по формулам: $Z' = Z \cos \varphi$, $Z'' = Z \sin \varphi$. Измерения проводили в диапазоне частот 100 кГц 20 МГц. Затем измеряли импеданс двух мембран в этом же диапазоне частот.



а



б

Рисунок 2. LCR-генератор НЮКИ-3535 (а) и ячейка для измерения электросопротивления мембран контактным методом (б).

Для оценки импеданса индивидуальной мембраны проводили векторное вычитание импедансов двух и одной мембран. На рисунке 3 показана процедура векторного вычитания.

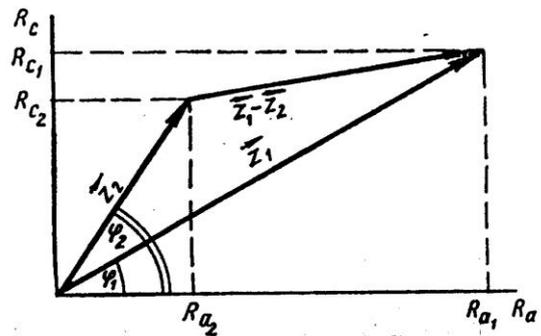


Рисунок 3. Векторное вычитание импеданса

При анализе экспериментальных результатов принято использовать приближение эквивалентных схем, то есть аппроксимировать полученные частотные зависимости Z' и Z'' известными компонентами импеданса модельной электрической цепи.

Годографом импеданса для схемы, представляющей собой параллельный RC-контур, является полуокружность диаметром R с центром на оси Z' , проходящая через начало координат (рисунок 4а) [2]. Такое импедансное поведение характерно для однородного образца с низкоомными контактами, для этого случая R и C соотносят с сопротивлением и емкостью образца, причем в максимуме функции $Z''(Z')$ справедливо равенство $\omega RC=1$ (ω – угловая частота переменного тока, $\omega = 2\pi f$). Для случая последовательного соединения RC-контура и сопротивления годографом импеданса является полуокружность, сдвинутая по оси Z' вправо на величину R_1 (рисунок 4б). В общем случае годографы эквивалентных схем замещения гетерогенных систем представляют собой комбинации полуокружностей и лучей. Например, годограф импеданса для схемы, приведенной на рисунке 4в, состоит из луча, параллельного оси ординат и полуокружности радиуса $R_2/2$. При увеличении частоты переменного тока ($\omega \rightarrow \infty$) импеданс схемы стремится к нулю, что соответствует прохождению переменного тока через конденсаторы C_1 и C_2 . При $\omega \rightarrow 0$ импедансы

конденсаторов бесконечно велики и $Z'' \rightarrow \infty$. При прочих равных условиях полуокружность в годографе импеданса выделяется тем ярче, чем больше отношение C_1/C_2 и чем меньше $1/R_2C_2$.

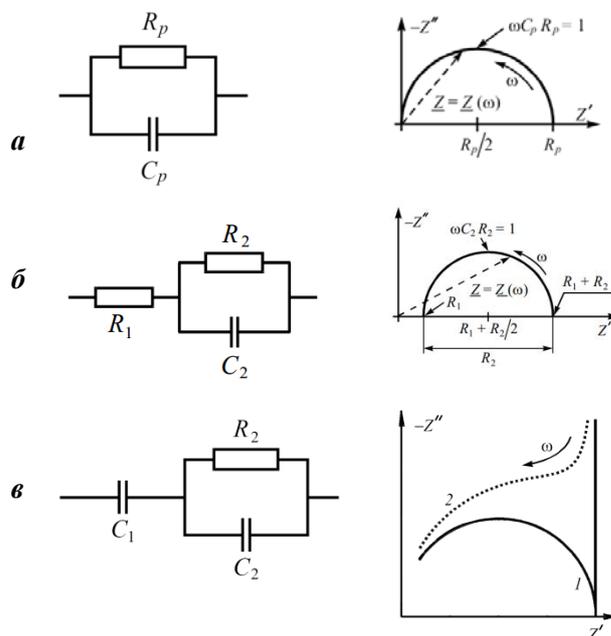


Рисунок 4. Модельные электрические цепи (слева) и соответствующие им годографы импеданса (справа)

На рисунке 5 показан годограф импеданса одной и двух мембран, находящихся в воде.

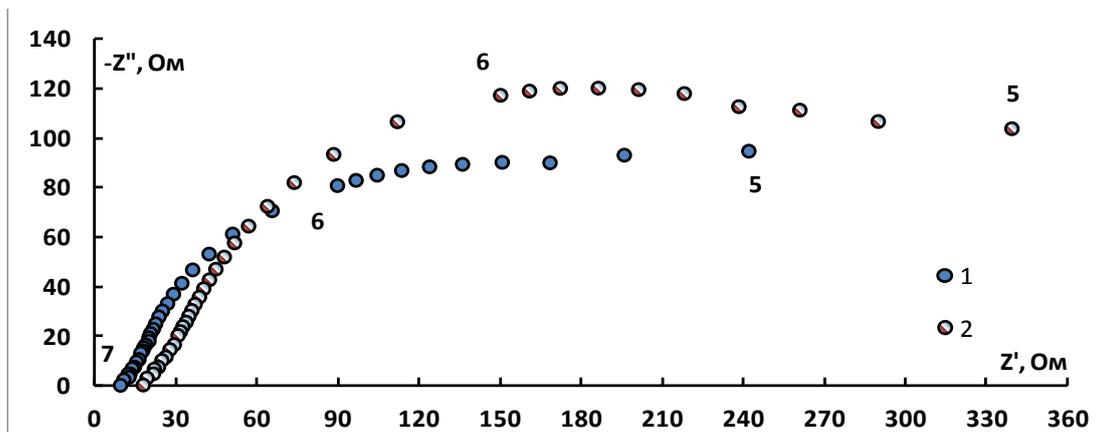


Рисунок 5. Годограф импеданса мембраны МК-40 в форме Na^+ : 1-одиночная мембрана, 2-двойная мембрана (цифры на графике – порядок частоты переменного тока)

Полученный спектр импеданса индивидуальной мембраны приведен на рисунке 6. Для сравнения на графике также представлен спектр импеданса одиночной мембраны, измеренной контактным способом. Мы видим, что для одиночной мембраны, импеданс которой измерен контактным способом, велик вклад границ электрод/мембрана в общий спектр импеданса. Для описания такого годографа подойдет схема, изображенная на рисунке 4в. Спектр электро-

химического импеданса мембраны, найденный по разности двух и одной мембран, представляет собой полуокружность, смещенную вдоль действительной оси вправо. Такому варианту соответствует эквивалентная схема, изображенная на рисунке 4б. С точки зрения строения композитного материала [2] сопротивление R_1 должно соответствовать сопротивлению частиц электропроводящей фазы, (в нашем случае ионообменника), R_2 – сопротивлению диэлек-

трических прослоек (полиэтилена и макропор, заполненных раствором), C_2 - емкости конденсаторов, образованных частицами электропроводящей фазы и прослойками диэлектрической матрицы между ними: накопление ионов на межфазной границе «ионообменник-диэлектрическая прослойка» вызывает емкостной ток. Величина емкости ($2,7 \cdot 10^{-9}$ Ф), определенная в максимуме функции Z'' (Z') подтверждает тот факт, что полуокружность характеризует именно "межзерненную" границу [7]. Полуокружность несколько смещена вниз (её центр находится ниже действительной оси), что говорит о неравномерном распределении электропроводящей фазы в инертном материале.

Таким образом, импеданс гетерогенной мембраны, находящейся в равновесии с водой, складывается из чистого сопротивления (сопротивление частиц ионообменника), последовательно соединенного с импедансом прослоек диэлектрика (сопротивление и емкость полиэтилена и растворителя). Для определения сопротивления частиц дисперсной фазы в композиционном материале необходимо выполнять измерения на максимально высоких частотах. На низких частотах (правое пересечение годографа с осью Z') значения импеданса соответствуют суммарному сопротивлению прослоек диэлектрической матрицы и частиц электропроводящей фазы.

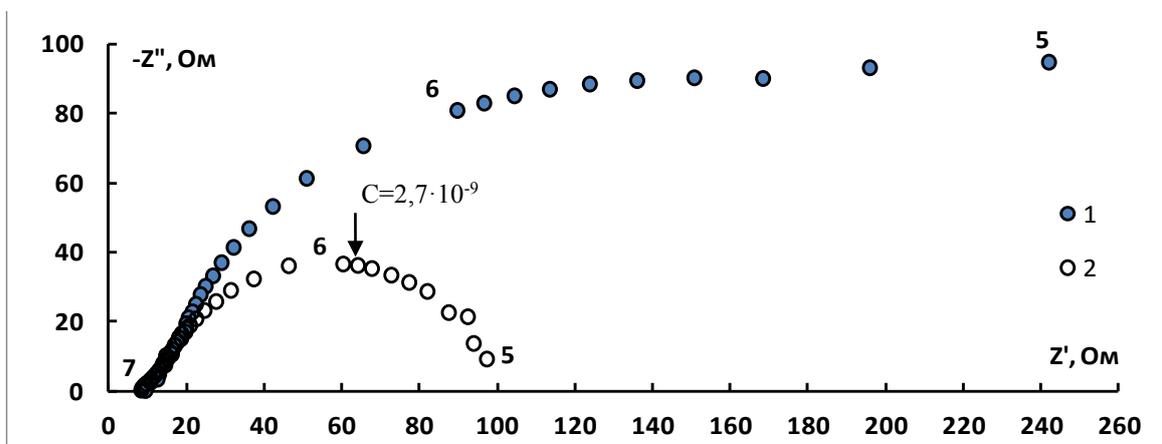


Рисунок 6. Годограф импеданса одиночной мембраны МК-40 (1) и разницы двух и одной мембран (2) (цифры на графике – порядок частоты переменного тока)

На рисунках 7 и 8 показаны спектры импеданса исследуемых мембран в различных ионных формах. Величины проводимости мембран в исследуемых растворах уменьшаются в ряду:

$$k_{МК-40}^{H^+} > k_{МК-40}^{NH_4^+} > k_{МК-40}^{K^+} > k_{МК-40}^{Na^+} > k_{МА-41}^{Cl^-} > k_{МА-41}^{NO_3^-}$$

Величины электропроводности частиц ионита в составе мембраны и электропроводность

всего образца, рассчитанные из сопротивлений, отвечающих левому и правому пересечению годографа импеданса с осью абсцисс, приведены в таблице 1.

В пределах одной мембраны величина радиуса полуокружности годографа импеданса обратно пропорциональна коэффициенту диффузии противоиона в растворе.

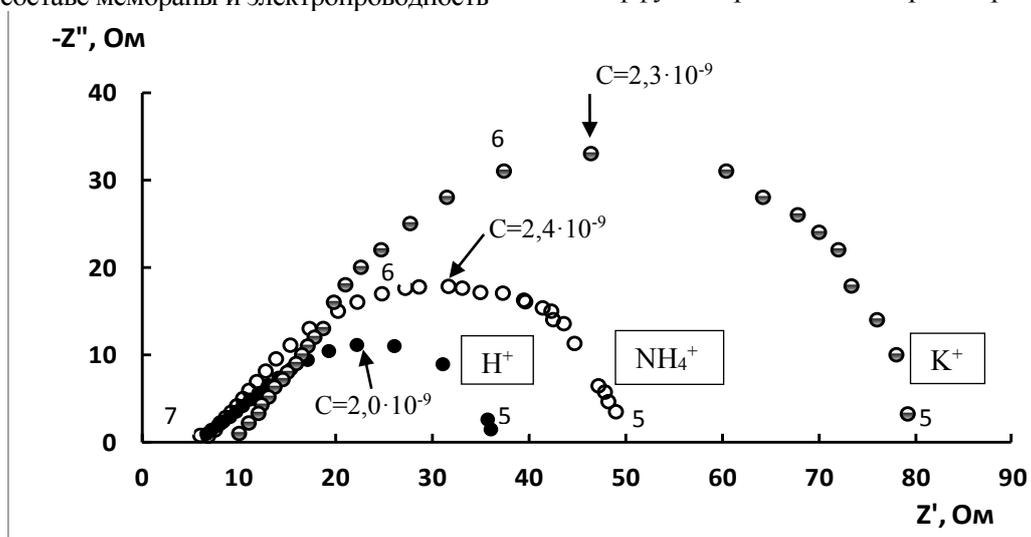


Рисунок 7. Годографы импеданса мембраны МК-40 в водородной, аммонийной и калийной формах

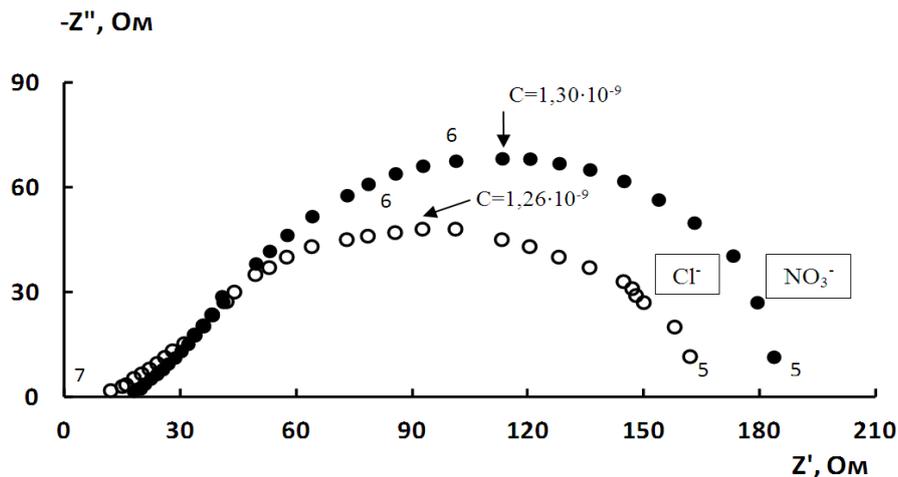


Рисунок 8. Годографы импеданса мембраны МА-41 в хлоридной и нитратной формах

Т а б л и ц а 1

Расчетные величины электропроводности частиц ионита в составе мембраны и электропроводность всего образца

Мем-брана	Ионная форма	Характеристика ионов в растворе		Электропроводность, $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$		Доля проводимости по межгелевой фазе, % (из отдельного эксперимента при частоте переменного тока 1 кГц)
		Радиус Стокса r_{st} , нм [8, 9]	Коэффициент диффузии в растворе $D, 10^{-9}, \text{ м}^2/\text{с}$ [9]	Частицы ионообменника в составе мембраны	Ионообменная мембрана	
МК-40	H^+		9,311	104,2	17,4	-
	NH_4^+	0,124	1,957	89,3	12,5	5,6
	K^+	0,125	1,957	62,5	7,8	14,9
	Na^+	0,183	1,334	52,0	6,3	-
МА-41	Cl^-	0,120	2,032	52,0	3,9	9,0
	NO_3^-	0,128	1,902	36,8	3,4	19,7

Немного завышенные значения проводимости для МК-40 в форме ионов аммония могут быть связаны с участием водородных ионов, образовавшихся при гидролизе сульфокатионообменника в аммонийной форме, в переносе тока. Следует отметить, что величина полуокружности также прямо пропорциональна доле межгелевой фазы мембраны, участвующей в проводимости. Эта характеристика для изучаемых мембран была рассчитана с применением микрогетерогенной и трехпроводной модели [10] в отдельном эксперименте по итогам анализа концентрационной зависимости электропроводности образцов и приведена в таблице 1. Результаты такого исследования для мембран МК-40 и МА-41 в растворе нитрата аммония, найденные с применением только микрогетерогенной модели подробно описаны в работе [11]. К межгелевой фазе авторы модели относят фазу равновесного раствора, заполняющего макропоры, к гелевой - фрагменты, содержащие фиксированные и подвижные ионы (ионит), а также полимерные цепи матрицы и наполнитель

(полиэтилен). В этой модели гелевая фаза представляет собой объединение проводящего и инертного материала».

Таким образом, методом высокочастотной спектроскопии импеданса исследованы мембраны МК-40 в H^+ , K^+ , Na^+ и NH_4^+ формах и МА-41 в Cl^- и NO_3^- формах. Определены проводимости ионита – основного электропроводящего компонента гетерогенных мембран – найденные из сопротивления образцов при максимально возможной частоте переменного тока. Показано, что величина радиуса полуокружности спектра импеданса обратно пропорциональна коэффициенту диффузии противоиона в растворе и прямо пропорциональна доле межгелевой фазы мембраны, принимающей участие в проводимости.

Экспериментальная работа по измерению импеданса ионообменных мембран выполнена в Воронежском государственном университете. Авторы выражают благодарность д.х.н, проф. В.А. Шапошнику и д.ф.-м.н. С.В. Рябцеву за помощь в исследованиях и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б.С., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
- 2 Поклонский Н.А., Горбачук Н.И. Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций. Мн.: БГУ, 2005. 130 с.
- 3 Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Импеданс биполярной мембраны МБ-1 // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 10. С. 1488–1493.
- 4 Sizat Ph., Kozmai A., Pismenskaya N., Larchet Ch. et al. Low frequency impedance of an ion exchange membrane system // *Electrochimica Acta*. Article in Press. Accepted Manuscript. 2008.
- 5 Васильева В.И., Кранина Н.А., Малихин М.Д., Акберова Э.М. и др. Неоднородность поверхности ионообменных мембран по данным методов РЭМ и АСМ // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2013. №2. С. 51-61.
- 6 Шапошник В.А., Васильева В.И., Григорчук О. В. Явления переноса в ионообменных мембранах. М.: МФТИ, 2001. 200 с.
- 7 Barsoukov E. E., Macdonald J. R. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and applications. N.-Y.: Wiley, 2005.
- 8 Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Мн.: Современная школа, 2005. 608 с.
- 9 Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. 624 с.
- 10 Гнусин Н.П. Метод расчета модельных параметров ионообменных смол // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 4. С. 522-528.
- 11 Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Власов Ю.Н., Ким К.Б. и др. Структурно – кинетические параметры ионообменных мембран МК-40 и МА-41 в растворах нитрата аммония // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. Вып. 5. С. 708-713.

REFERENCES

- 1 Stoynov Z.B., Grafov B.M., Savova-Stroynov B.S., Elkin V.V. *Elektrokhimicheskii impedans* [Electrochemical impedance]. Moscow, Nauka publ., 1991. 336 p. (In Russ.).
- 2 Poklonskii N.A., Gorbachuk N.I. *Osnovy impedansnoj spektroskopii kompozitov: kurs lektzii* [Fundamentals of impedance spectroscopy of composites: a course of lectures]. Minsk, BGU, 2005. 130 p. (In Russ.).
- 3 Zabolotskii V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. Impedans bipol'jarnoj membrany MB-1 *Elektrohimiya* [Electrochemistry]. 1979, vol. 15, no. 10, pp. 1488–1493. (In Russ.).
- 4 Sizat Ph., Kozmai A., Pismenskaya N., Larchet Ch. et al. Low frequency impedance of an ion exchange membrane system // *Electrochimica Acta*. Article in Press. Accepted Manuscript. 2008.
- 5 Vasil'eva V.I., Kranina N.A., Malykhin M.D., Akberova E.M. Neodno-rodnost' poverhnosti ionoobmennykh membran po dannym metodov RJeM i ASM. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya* [Surface. X-ray, synchrotron and neutron research]. 2013, no. 2, pp. 51-61. (In Russ.).
- 6 Shaposhnik V.A., Vasilyeva V.I., Grigorchuk O.V. Yavleniya perenosa v ionoobmennykh membranakh [Transfer phenomena in ion-exchange membranes]. Moscow, 2001. 200 p. (In Russ.).
- 7 Barsoukov E. E., Macdonald J. R. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and applications. N.-Y.: Wiley, 2005.
- 8 Volkov A.I., Garskii I.M. Bol'choi himicheskii spravochnik [Large chemical reference]. Minsk, Sovremennaya shkola, 2005. 608 p. (In Russ.).
- 9 Damaskin B.B., Petrii O.A., Kirilina G.A. *Elektrohimiya* [Electrochemistry]. Moscow, Chimiya, 2001. 624 p. (In Russ.).
- 10 Gnusin N.P. The method of calculating the model parameters of ion exchange resins. *Eletrhimiya* [Electrochemistry], 2009, vol. 45. no. 4, pp. 522-528. (In Russ.).
- 11 Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Vlasov Yu.N., Matchina K.S. et al. Structural and kinetic parameters of the ion exchange membranes MC-40 and MA-41 in solutions of ammonium nitrate. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsesy*. [Sorptions and chromatography processes], 2015, vol. 15, no. 5, pp. 708-713. (In Russ.).