

СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 3, 2021

Влияние относительной влажности воздуха на испарение капель водного раствора этанола <i>В. Ю. Бородулин, В. Н. Летушко, М. И. Низовцев, А. Н. Стерлягов</i>	251
Аэрогели на основе графена с супергидрофобными и супергидрофильными свойствами и их применение для электровосстановления молекулярного кислорода <i>Ю. М. Вольфович, В. Е. Сосенкин, Н. А. Майорова, А. Ю. Рычагов, С. А. Баскаков, Е. Н. Кабачков, В. И. Корепанов, Н. Н. Дремова, Ю. В. Баскакова, Ю. М. Шульга</i>	258
Числа переноса одно-, двух- и трехзарядного катионов в пористых стеклах <i>Л. Э. Ермакова, А. С. Кузнецова, Т. В. Антропова</i>	269
Влияние гравитации на фильтрацию субмикронных аэрозолей тяжелых металлов <i>В. А. Кириш, А. А. Кириш</i>	277
Влияние наноиглолок на волокнах и частицах на эффективность фильтрации аэрозолей <i>В. А. Кириш, А. А. Кириш</i>	293
Молекулярно-динамическое моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности заряженной металлической наночастицы в переменном электрическом поле <i>Н. Ю. Кручинин</i>	302
Химический состав, структура и электрокинетический потенциал никель- и железосодержащих стеклообразных материалов <i>А. С. Кузнецова, Л. Э. Ермакова, Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, А. В. Волкова</i>	311
Получение дисперсных композиций магнетит–бентонит и адсорбция на них казкаина <i>Г. Курмангажи, С. М. Тажобаева, К. Б. Мусабеков, И. С. Левин, М. С. Кузин, Л. Э. Ермакова, В. К. Ю</i>	320
Бромированный наноалмаз как платформа для закрепления изониазида <i>П. Г. Мингалёв, А. С. Сурмилло, Г. В. Лисичкин</i>	330
Протомицеллы додецилсульфата натрия в сильно разбавленном водном растворе краунзамещенного фталоцианината магния <i>Т. Г. Мовчан, А. И. Русанов, Е. В. Плотникова</i>	335
Молекулярное моделирование бинарных газовых гидратов CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 и N_2/CH_4 <i>А. А. Сизова, С. А. Гринцевич, М. А. Кочурин, В. В. Сизов, Е. Н. Бродская</i>	344
Оценка константы ионообменного равновесия по данным мембранной кондуктометрии <i>И. В. Фалина, Н. А. Кононенко, О. А. Демина, Е. В. Тицкая, С. А. Лоза</i>	352
Ячеечная модель ионообменной мембраны. Электродиффузионный коэффициент и диффузионная проницаемость <i>А. Н. Филиппов</i>	360

УДК 536.423

ВЛИЯНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА ИСПАРЕНИЕ КАПЕЛЬ ВОДНОГО РАСТВОРА ЭТАНОЛА

© 2021 г. В. Ю. Бородулин¹, В. Н. Летушко¹, М. И. Низовцев¹, А. Н. Стерлягов¹. *

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
просп. Академика Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: sterlyagov@itp.nsc.ru

Поступила в редакцию 17.09.2020 г.

После доработки 16.11.2020 г.

Принята к публикации 19.11.2020 г.

Экспериментально исследовано испарение капель водных растворов этанола разной концентрации при различной относительной влажности окружающего воздуха. С использованием скоростной микрофотосъемки прослежена динамика изменения размеров испаряющихся капель. Установлено, что относительная влажность окружающего воздуха существенно влияет на изменение диаметра капель водных растворов этанола. С использованием инфракрасной термографии исследовано изменение температуры испаряющихся капель. Показано, что уменьшение температуры испаряющихся капель с увеличением концентрации этанола характерно для всех исследованных значений относительной влажности воздуха. С увеличением относительной влажности воздуха минимальные значения температуры поверхности испаряющихся капель возрастают, а время испарения увеличивается. Выполнено обобщение полученных экспериментальных данных, которое может быть использовано при расчетах тепломассопереноса испаряющихся капель водных растворов этанола.

DOI: 10.31857/S0023291221030022

ВВЕДЕНИЕ

Испарение капель бинарных растворов лежит в основе различных технологических процессов, поэтому данному вопросу посвящено значительное количество экспериментальных и расчетных работ. По сравнению с чистыми жидкостями процесс испарения бинарных растворов существенно усложняется вследствие различий в теплофизических характеристиках компонентов и их сложного взаимного влияния при испарении каплей. В большинстве экспериментальных и численных исследований испарения каплей бинарных растворов изучается влияние концентрации раствора на интенсивность процесса испарения [1–6]. В работах [7–9] показано существенное влияние концентрации водно-спиртовых растворов на изменение объема и краевого угла лежащих каплей. В ряде исследований выполнен анализ изменения геометрических параметров и температуры подвешенных каплей различных бинарных растворов в зависимости от температуры воздушного потока [10–14]. Следует отметить, что значительная доля этих исследований проведена при высоких температурах и при фиксированной относительной влажности окружающего воздуха. В ряде работ [15–17] отмечено, что помимо концентрации раствора решающим фактором, определяющим динамику процесса испарения

капель водно-спиртовых растворов, является влажность окружающей среды. Однако в данных работах рассматривается только влияние влажности на испарение лежащих каплей. В то же время определенный научный и практический интерес представляет процесс испарения свободных каплей бинарных растворов. Таким образом, актуальной является задача изучения испарения свободных каплей водно-спиртовых растворов при разной относительной влажности воздуха.

Цель данной работы заключалась в комплексном экспериментальном исследовании влияния относительной влажности окружающего воздуха на изменение геометрических параметров и температуры поверхности свободных каплей водных растворов этанола различной концентрации.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Настоящая работа является продолжением экспериментальных исследований испарения подвешенных каплей водных растворов этанола [18]. Для проведения экспериментов использовалась нить из полипропилена диаметром 150 мкм. Малая толщина нити и низкий коэффициент ее теплопроводности ($\lambda = 0.19$ Вт/(м°C)) позволили минимизировать влияние нити и получить хорошее приближение к условиям испарения свободных

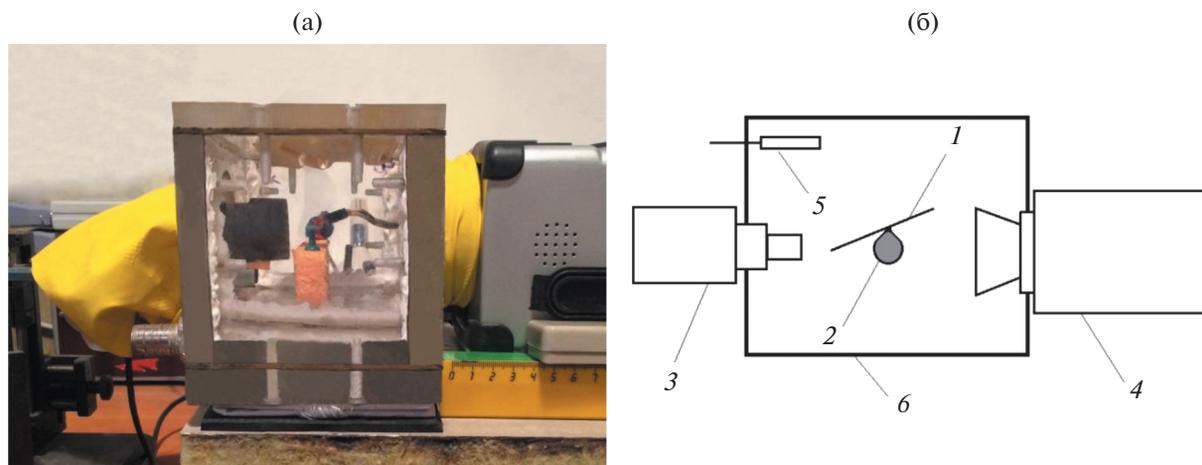


Рис. 1. Фотография (а) и схема (б) экспериментальной установки: 1 – нить из полипропилена, 2 – капля водного раствора этанола, 3 – цифровой микроскоп, 4 – тепловизор, 5 – датчик термогигрометра, 6 – герметичная камера.

капель. В отличие от предыдущих исследований, в данной работе было рассмотрено испарение капель при различной относительной влажности воздуха. С этой целью рабочий участок экспериментальной установки с подвешенной каплей был помещен внутрь герметичной камеры (рис. 1).

В ходе эксперимента в герметичной камере поддерживалась постоянная температура. При помощи сорбента и воды в камере устанавливалось заданное постоянное значение относительной влажности воздуха. Контроль температуры и влажности воздуха в камере выполнялся с помощью термогигрометра. Сбоку от подвешенной капли располагались тепловизионная камера и цифровой микроскоп. С помощью цифрового микроскопа фиксировалось изменение размеров капель в процессе испарения. В экспериментах определялось время испарения капель. Температура поверхности капель находилась из тепловизионных измерений. В целях калибровки и для определения коэффициента излучения поверхности капель дополнительно измерялась температура капель с помощью микротермопары с диаметром спая 50 мкм.

Экспериментальные исследования проводились следующим образом. На нить одновременно рядом подвешивались 2 капли одного размера с одинаковой концентрацией этанола. При этом в одной из капель находилась микротермопара для контактного измерения температуры. Обе капли в процессе испарения наблюдались с помощью тепловизора. Следует отметить, что во всех проведенных экспериментах было обнаружено, что капли с помещенной внутрь термопарой имели температуру в среднем на 0.4–0.9°C выше, чем капли без термопары. Очевидно, это объясняется подводом тепла к капле через микротермопару. Поэтому данные, полученные для капель с мик-

ротермопарой, были использованы только для калибровки и определения коэффициента излучения поверхности капель. При дальнейшем анализе рассматривались значения температуры, полученные с помощью тепловизора для капель без термопары.

На собранной экспериментальной установке были выполнены исследования испарения капель водных растворов этанола с разной объемной долей c_v : 0 (вода), 0.25, 0.5, 0.75 и 0.96 (этанол). Изучалось испарение капель объемом 5 мкл при постоянной температуре $t = 25^\circ\text{C}$ и различной относительной влажности воздуха ($\varphi = 5, 25, 55$ и 95%).

2. ИЗМЕНЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КАПЕЛЬ

На основании полученных в экспериментах последовательностей микрофотографий определялось изменение диаметра капель в процессе испарения.

На рис. 2 представлены полученные после обработки экспериментальных результатов зависимости квадрата относительного диаметра капель $(d/d_0)^2$ (d_0 – начальный диаметр капли, d – ее текущий диаметр) от времени испарения τ при разной относительной влажности воздуха для капель с различной концентрацией этанола.

Приведенные на рис. 2а экспериментальные данные показывают, что квадрат относительного диаметра $(d/d_0)^2$ капель воды линейно уменьшался с течением времени при всех значениях относительной влажности воздуха. При этом, чем меньше была относительная влажность воздуха, тем больше был угол наклона линейной зависимости $(d/d_0)^2$ от τ , что свидетельствовало об интенсификации испарения капель. Данная линейная

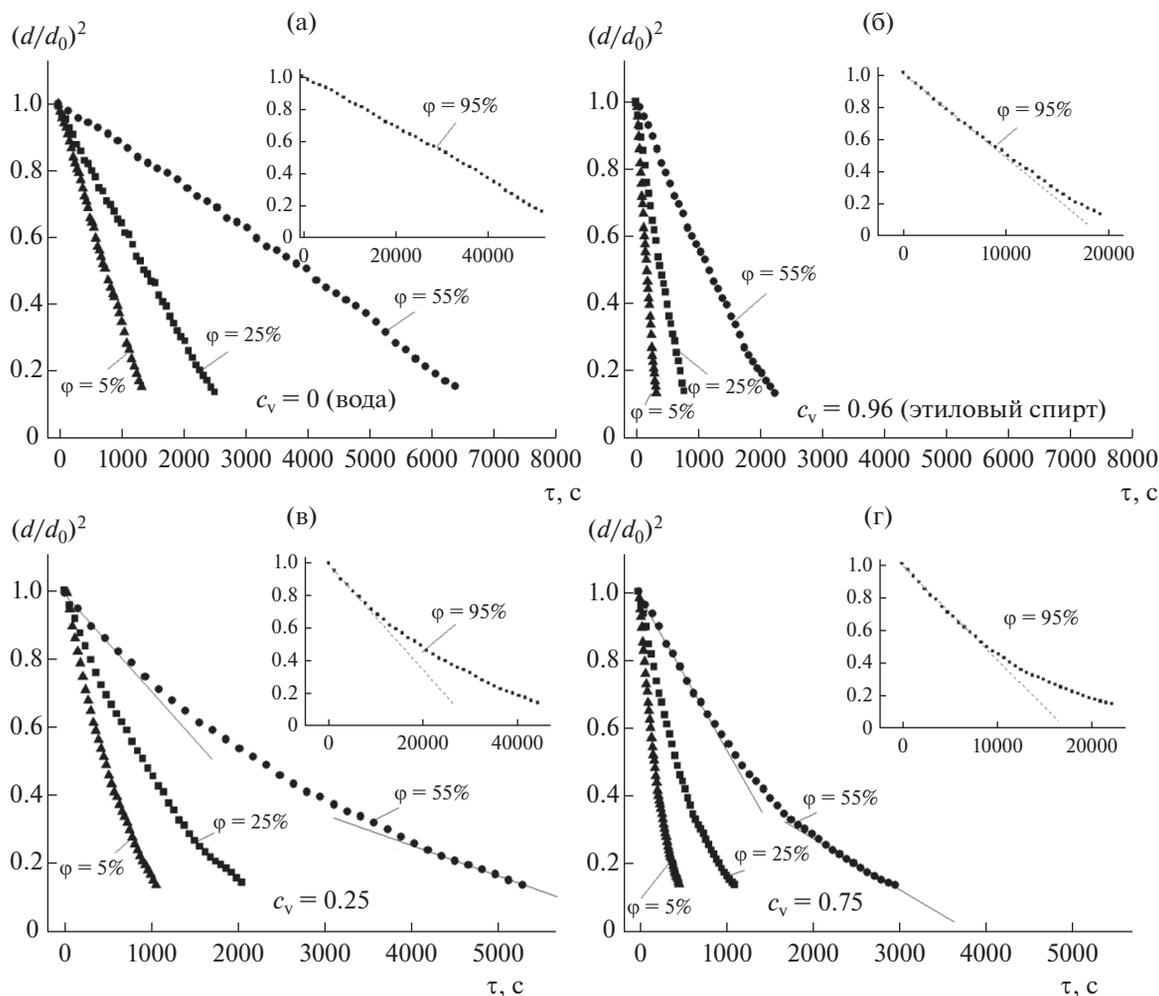


Рис. 2. Изменение во времени относительного диаметра подвешенных капель водных растворов этанола разной концентрации, испаряющихся при различной относительной влажности воздуха: (а) $c_v = 0$ (вода), (б) $c_v = 0.96$ (этанол), (в) $c_v = 0.25$, (г) $c_v = 0.75$.

зависимость, известная как “закон Срезневского”, широко используется при описании процесса испарения капель чистых жидкостей [6, 10–12] и характеризует изменение площади поверхности капли.

Для капель этанола (рис. 2б) при относительной влажности воздуха 95% на заключительном этапе испарения наблюдалось заметное отклонение зависимости $(d/d_0)^2 - \tau$ (т.е. изменения площади поверхности капли со временем) от линейной. Это связано с гигроскопичностью этанола и конденсацией влаги из воздуха на поверхности капли при ее охлаждении за счет испарения.

Приведенные на рис. 2в, 2г данные показывают, что для капель водных растворов с объемной долей этанола 0.25 и 0.75 изменение квадрата относительного диаметра со временем носит более ярко выраженный нелинейный характер. Чем больше была концентрация этанола в капле, тем характер изменения безразмерного диаметра был

ближе к его изменению для капли этанола, а при уменьшении концентрации этанола — к его изменению для капли воды. При испарении капель бинарных растворов одновременно испаряются оба компонента, но при этом интенсивность испарения каждого компонента зависит от его летучести и концентрации в растворе [19]. На начальном этапе капли преимущественно испаряется более летучий компонент, которым является этанол, а на заключительном этапе — менее летучий, т.е. вода. Поэтому на рис. 2в и 2г можно наблюдать постепенное снижение темпа изменения площади поверхности капель при их испарении. Снижение скорости испарения капель водных растворов этанола при высокой относительной влажности было отмечено ранее в работах [13–15], однако это касалось только лежащих капель.

На рис. 3 представлены зависимости времени испарения капель водно-этанольных растворов от содержания (объемной доли) спирта при раз-

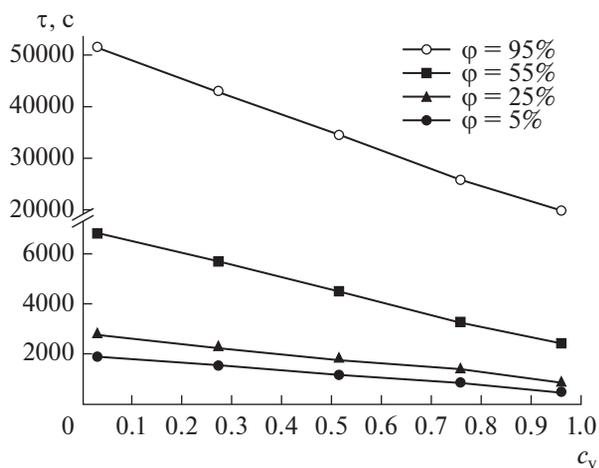


Рис. 3. Зависимости времени испарения капель водно-этанольных растворов от концентрации спирта при различной относительной влажности воздуха.

личных значениях относительной влажности воздуха.

Полученные данные показывают, что при всех исследованных значениях относительной влажности воздуха (5–95%), чем больше была концентрация этанола в капле, тем меньше было время ее испарения. Такое влияние концентрации на время испарения бинарных водных растворов было отмечено ранее в работах [6, 10]. Однако результаты этих работ были получены только при фиксированной относительной влажности воздуха. Приведенные в настоящей работе данные показывают, что подобная закономерность уменьшения времени испарения с увеличением концентрации этанола характерна для различных значений ϕ . Также следует отметить, что с увели-

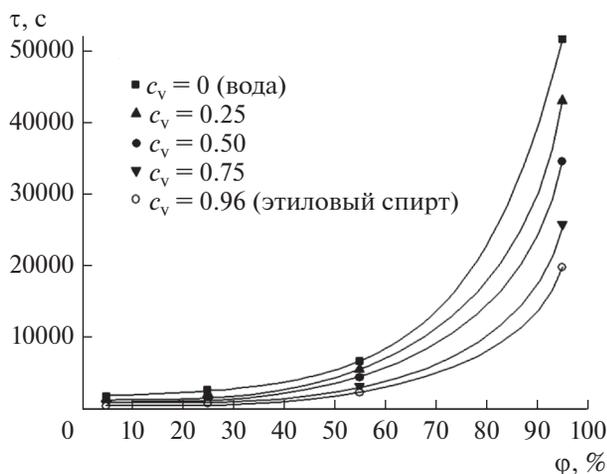


Рис. 4. Зависимости времени испарения капель водно-этанольных растворов разной концентрации от относительной влажности воздуха.

чением относительной влажности воздуха время испарения капель возрастало при всех исследованных концентрациях этанола.

На рис. 4 приведены зависимости времени испарения подвешенных капель водно-этанольных растворов разной концентрации от относительной влажности воздуха. Из рисунка следует, что наибольший темп увеличения времени испарения с ростом относительной влажности воздуха наблюдается для капель воды, а наименьший — для капель этанола. Для капель с концентрацией этанола $c_v = 0.25, 0.5, 0.75$ имела место промежуточная ситуация.

На рис. 5 приведена зависимость безразмерного времени испарения капель $\bar{\tau} = \tau/\tau_\phi$ от относительной влажности воздуха, где τ_ϕ — время испарения капли раствора соответствующей концентрации при $\phi = 95\%$. В таком представлении все полученные при температуре воздуха 25°C экспериментальные данные хорошо описываются экспоненциальной зависимостью $\bar{\tau} = 0.034 + 0.004e^{\phi/17.5}$. Таким образом, эта зависимость может быть использована для определения времени испарения капель водно-этанольных растворов разной концентрации при различной относительной влажности воздуха.

3. ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ИСПАРЯЮЩИХСЯ КАПЕЛЬ

На основании обработки экспериментальных данных были определены зависимости температуры поверхности капель от времени испарения при различной относительной влажности воздуха.

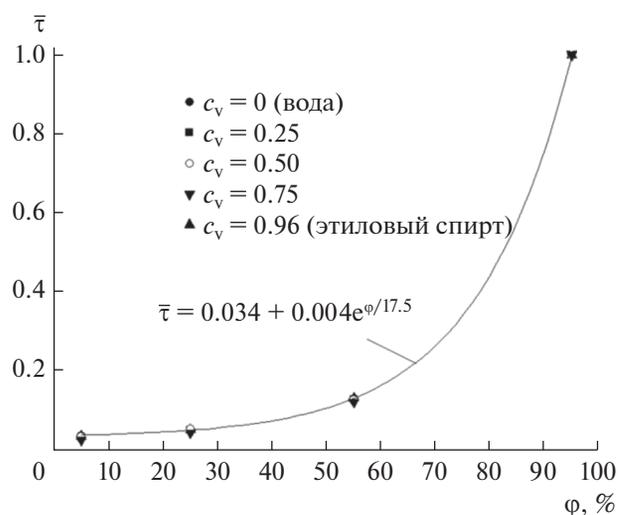


Рис. 5. Зависимость безразмерного времени испарения капель водно-этанольных растворов разной концентрации от относительной влажности воздуха.

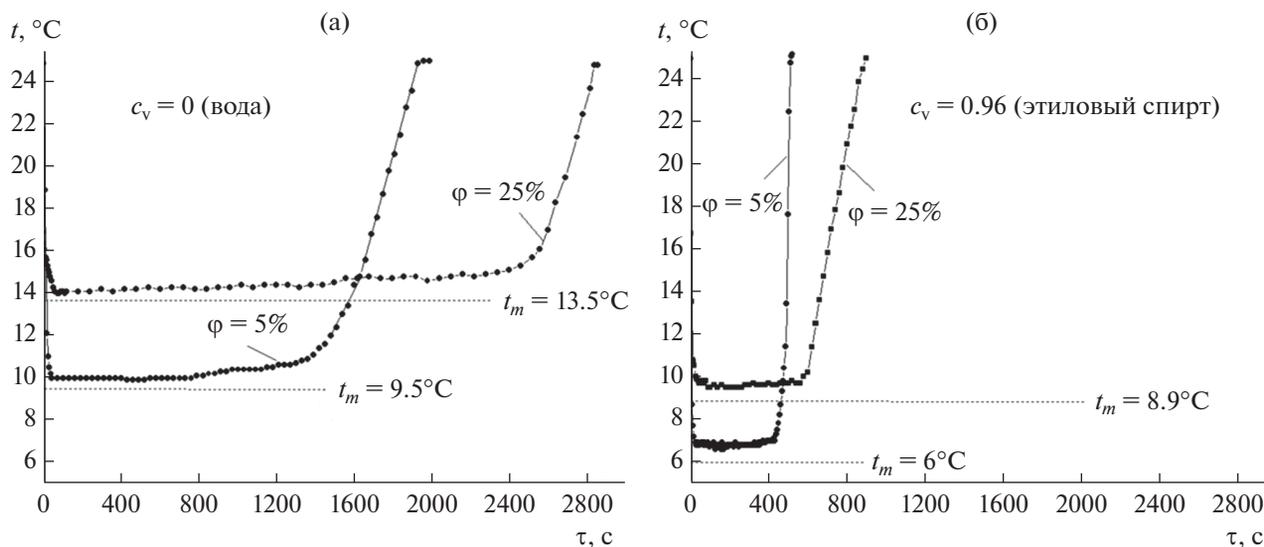


Рис. 6. Временные зависимости температуры поверхности подвешенных капель воды (а) и этанола (б), испаряющихся при различной относительной влажности воздуха.

ха. На рис. 6 представлены характерные зависимости температуры поверхности от времени, полученные для капель воды ($c_v = 0$) и этанола ($c_v = 0.96$) при значениях $\phi = 5$ и 25% .

Приведенные на рис. 6а данные показывают, что для капли воды при относительной влажности воздуха 25% на начальном этапе испарения наблюдалось резкое понижение температуры до 14.2°C . В дальнейшем температура капли практически не изменялась в течение основного времени испарения, а затем наблюдалось ее повышение до температуры окружающего воздуха. При относительной влажности воздуха 5% характер изменения температуры капли был схожим, но охлаждение капли происходило до более низких значений (около 10°C) и процесс испарения капли проходил существенно быстрее. Это свидетельствовало о более интенсивном испарении капли воды при меньшей влажности окружающего воздуха.

На рис. 6 горизонтальными пунктирными линиями показаны значения температуры адиабатного испарения t_m для воды и спирта при соответствующих условиях испарения. Значения температуры адиабатного испарения капель определялись численными расчетами по эмиссионно-диффузионной модели [20, 21], а также из экспериментальных данных [22]. В условиях проведения наших экспериментов ($t = 25^{\circ}\text{C}$) значения t_m для воды составляло 9.5°C при влажности воздуха 5% и 13.5°C при влажности воздуха 25% .

Таким образом, полученные в экспериментах данные показывают, что при испарении капель воды, подвешенных на нити из полипропилена, минимальные значения температуры капель пре-

вышали соответствующие значения t_m примерно на 0.5°C . Очевидно, это было обусловлено подводом тепла по нити и радиационным теплообменом капли с окружающей средой [13]. Согласно выполненным оценкам, подвод тепла по нити к каплям являлся несущественным и в условиях выполненных экспериментов приводил к повышению температуры на 0.1°C . В данном случае наибольшее влияние оказывал радиационный теплообмен капли с окружающей средой [14, 15].

Приведенные на рис. 6б данные показывают, что изменение температуры подвешенных капель этанола ($c_v = 0.96$) также зависело от относительной влажности окружающего воздуха. При влажности воздуха 5% температура капли спирта понижалась до более низких значений, чем при влажности 25% , и испарение капли происходило быстрее. При этом характер полученных зависимостей температуры поверхности от времени, как и для капель воды, включал 3 стадии, отмеченные ранее в работе [16]. Однако, в отличие от капель воды, в аналогичных условиях подвешенные капли этанола испарялись быстрее, и их температура опускалась до более низких значений: при влажности воздуха 5% – до 6.6°C , при влажности воздуха 25% – до 9.5°C . Для условий проведения экспериментов ($t = 25^{\circ}\text{C}$) температура адиабатного испарения спирта t_m составляла 6.0°C при влажности воздуха 5% и $t_m = 8.9^{\circ}\text{C}$ при влажности воздуха 25% . Таким образом, минимальная температура поверхности испаряющихся капель спирта также превышала соответствующие значения температуры адиабатного испарения, вследствие влияния радиационного теплообмена.

Из анализа данных, представленных на рис. 6а и 6б, следует, что относительная влажность воз-

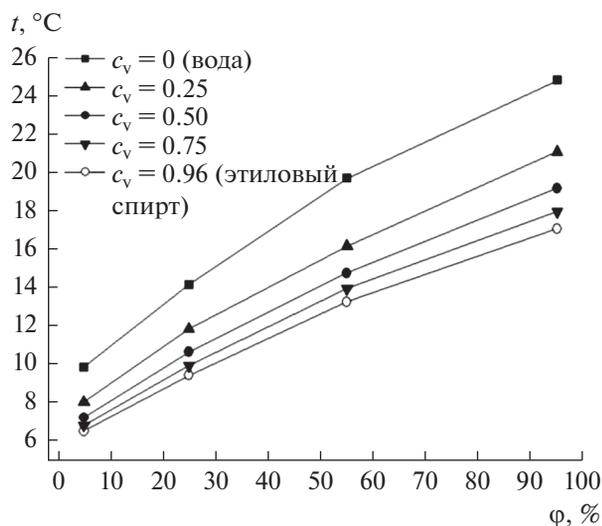


Рис. 7. Зависимости минимальной температуры испаряющихся капель водно-этанольных растворов разной концентрации от относительной влажности воздуха.

духа существенно влияет на время испарения и минимальную температуру капель воды и спирта. Аналогичное влияние относительной влажности воздуха было обнаружено и в экспериментах по испарению капель водно-этанольных растворов с объемной долей спирта $c_v = 0.25, 0.5, 0.75$.

На основании полученных экспериментальных данных были построены зависимости минимальной температуры испаряющихся капель водных растворов с разной концентрацией этанола от относительной влажности воздуха (рис. 7).

Данные, представленные на рис. 7, показывают, что с увеличением относительной влажности воздуха минимальные значения температуры капель возрастали для всех рассмотренных концентраций этанола. При этом наибольший темп увеличения температуры наблюдался для капель воды, а наименьший — для этанола ($c_v = 0.96$). Для капель с концентрацией этанола $c_v = 0.25, 0.5, 0.75$ имела место промежуточная ситуация. Следует также отметить, что при одном и том же значении относительной влажности воздуха минимальная температура капли в процессе испарения опускалась тем ниже, чем больше была концентрация этанола. Этот эффект наглядно демонстрирует рис. 8.

Такое влияние концентрации на температуру адиабатного испарения капель различных бинарных водных растворов было отмечено ранее в работе [11] и продемонстрировано для капель водного раствора этанола в работе [13]. Однако результаты этих работ были получены только в условиях низкой относительной влажности окружающего воздуха. Наши данные свидетельствуют о том, что подобная закономерность уменьшения

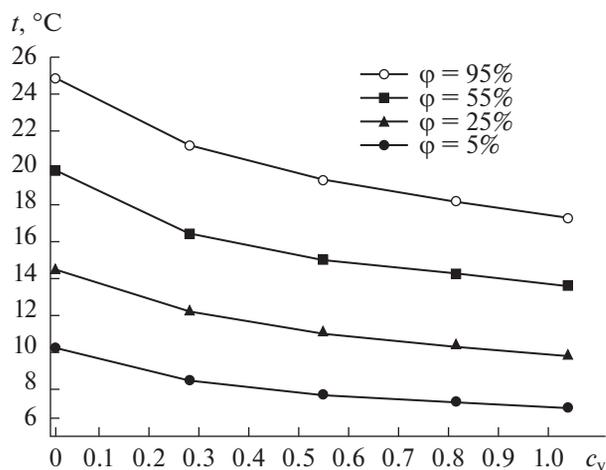


Рис. 8. Зависимости минимальной температуры испаряющихся капель водно-этанольных растворов от концентрации спирта при различной относительной влажности воздуха.

минимальной температуры испаряющейся капли с увеличением концентрации этанола характерна для очень широкого диапазона значений относительной влажности воздуха ($\phi = 5-95\%$). С целью их обобщения на рис. 9 представлена зависимость безразмерной минимальной температуры испаряющихся капель водного раствора этанола от объемной доли спирта, $\bar{t} = t/t_b$, где t_b — минимальная температура капли чистой воды такого же начального размера, как и капля воды, при соответствующей относительной влажности воздуха. В таком представлении полученные при температуре воздуха 25°C экспериментальные данные хорошо описываются зависимостью $\bar{t} = 1 - 0.88c_v + c_v^2 - 0.47c_v^3$. Следовательно, эту зависимость можно использовать для определения минимальной температуры испаряющихся капель водных растворов этанола разной концентрации при различной относительной влажности воздуха.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследовано испарение подвешенных капель водных растворов этанола различной концентрации и определено изменение диаметра капель при разной относительной влажности воздуха. Полученные данные показали, что для испаряющихся капель воды квадрат относительного диаметра $(d/d_0)^2$ линейно уменьшался с течением времени при различной относительной влажности воздуха. Для капель водных растворов этанола разной концентрации выделены два участка на зависимости $(d/d_0)^2$ от времени испарения: начальный участок обусловлен преимущественным испарением этанола, заключительный — преимущественным испарением воды.

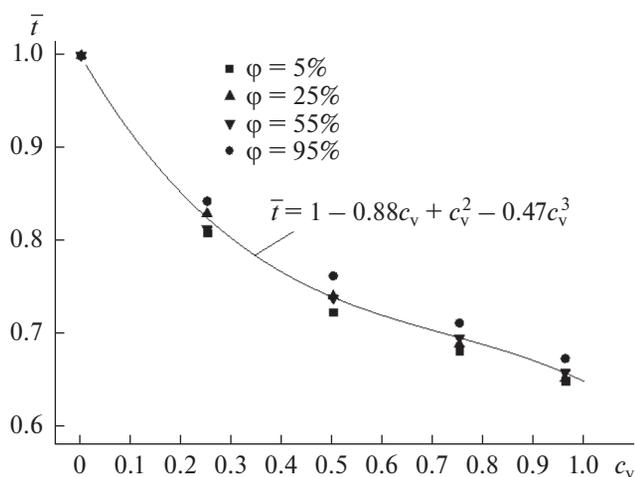


Рис. 9. Зависимость безразмерной минимальной температуры испаряющихся при различной относительной влажности воздуха капелек водно-этанольных растворов от концентрации спирта.

Установлено, что с увеличением относительной влажности воздуха время испарения капелек возрастает для всех рассмотренных концентраций водного раствора этанола.

Проведено обобщение полученных экспериментальных данных, которое может быть использовано в расчетах времени испарения капелек водных растворов этанола разной концентрации при комнатной температуре и различной относительной влажности воздуха.

Получены данные по изменению температуры поверхности испаряющихся капелек водных растворов этанола различной концентрации, подвешенных на нити из полипропилена, при разной относительной влажности воздуха. Установлено, что при испарении капелек в воздушной среде концентрация этанола и влажность воздуха являются решающими факторами, определяющими динамику процесса испарения. Показано также, что с увеличением относительной влажности воздуха минимальная температура испаряющейся капли возрастает для всех рассмотренных концентраций этанола. Установлено, что закономерность уменьшения температуры испаряющихся капелек с увеличением концентрации этанола характерна для всех исследованных значений относительной влажности воздуха. Выполнено обобщение полученных экспериментальных данных, которое может быть использовано для определения минимальной температуры испаряющихся капелек водных растворов этанола разной концентрации при комнатной температуре и различной относительной влажности воздуха.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Методики экспериментальных измерений разработаны в рамках государственного задания ИТ СО РАН 121031800217-8, экспериментальные исследования выполнены за счет средств мегагранта №2020-220-08-1436.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandra S., Di Marzo M., Qiao Y.M., Tartarini P. // Fire Saf. J. 1996. V. 27. P. 141.
2. Sefiane K., David S., Shanahan M.E.R. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 11317.
3. Zhang H., Law C. K. // Combust. Flame. 2008. V. 153. P. 593.
4. Саверченко В.И., Фисенко С.П., Ходыко Ю.А. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 79.
5. Кучма А.Е., Есипова Н.Е., Михеев А.А., Шекин А.К., Ицков С.В. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 747.
6. Кузнецов Г.В., Феоктистов Д.В., Орлова Е.Г. // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23. С. 17.
7. Sefiane K., Tadriss L., Douglas M. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2003. V. 46. P. 4527.
8. Cheng A.K.H., Soolaman D.M., Yu H.Z. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 11267.
9. Shi L., Shen P., Zhang D., Lin Q., Jiang Q. // Surf. Interface Anal. 2009. V. 41. P. 951.
10. Hallett W.L.H., Beauchamp-Kiss S. // Fuel. 2010. V. 89. P. 2496.
11. Терехов В.И., Шишкин Н.Е. // Ползуновский вестник. 2010. № 1. С. 55.
12. Han K., Song G., Ma X., Yang B. // Appl. Thermal Eng. 2016. V. 101. P. 568.
13. Bochkareva E.M., Terekhov V.V., Nazarov A.D., Miskiv N.B. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 891. 012010.
14. Al Qubeissi M., Al-Esawi N., Sazhin S.S., Ghaleeh M. // Energy Fuels. 2018. V. 32. P. 6498.
15. Liu C., Bonaccorso E., Butt H.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 7150.
16. Кучма А.Е., Есипова Н.Е., Шекин А.К., Ицков С.В. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 679.
17. Oztürk T., Erbil H.Y. // Colloids Surf. A. 2018. V. 553. P. 327.
18. Бородулин В.Ю., Летушко В.Н., Низовцев М.И., Стерлягов А.Н. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 289.
19. Borodulin V.Y., Nizovtsev M.I., Sterlyagov A.N. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1382. 012106.
20. Borodulin V.Y., Letushko V.N., Nizovtsev M.I., Sterlyagov A.N. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 109. P. 609.
21. Левашов В.Ю., Крюков А.П. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 606.
22. Терехов В.И., Шишкин Н.Е. // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16. С. 253.

УДК 541.182

АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА С СУПЕРГИДРОФОБНЫМИ И СУПЕРГИДРОФИЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

© 2021 г. Ю. М. Вольфович¹, *, В. Е. Сосенкин¹, Н. А. Майорова¹,
А. Ю. Рычагов¹, С. А. Баскаков², Е. Н. Кабачков², В. И. Корепанов³,
Н. Н. Дремова², Ю. В. Баскакова², Ю. М. Шульга^{2, 4}, **

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

²Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

³Институт технологии микроэлектроники и высокочистых материалов РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

⁴Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: yuvolf40@mail.ru

**e-mail: yshulga@gmail.com

Поступила в редакцию 10.12.2020 г.

После доработки 22.12.2020 г.

Принята к публикации 25.12.2020 г.

Синтезирован композитный аэрогель на основе восстановленного оксида графена и политетрафторэтилена в массовом соотношении 1 : 1 с супергидрофобной наружной поверхностью; его пористая структура исследована методом эталонной контактной порометрии (МЭКП). Порометрические кривые для октана и воды пересекаются в области мелких пор, что приводит к тому, что удельная поверхность аэрогеля в воде намного больше, чем в октане, несмотря на то что, как известно, октан практически идеально смачивает все материалы. Это явление, названное “супергидрофильностью”, объясняется набуханием образца в воде в области мезопор вследствие гидратации поверхностных групп –СО и –СОН, идентифицированных с помощью инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Таким образом, гранулы аэрогеля супергидрофобны снаружи и супергидрофильны внутри, в области мелких пор. Как следует из данных МЭКП, общая пористость аэрогеля, а также его удельная поверхность значительно больше, чем у сажи Vulcan XC-72 – стандартного носителя для Pt-катализатора в топливных элементах с протонообменной мембраной. Электровосстановление кислорода при навеске Pt на аэрогеле 28 мкг/см² изучали методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ) в 0.5 М водном растворе H₂SO₄ и сравнивали с таковым на стандартном коммерческом катализаторе Pt (20%)/Vulcan XC-72. Показано, что предельные диффузионные токи на ВДЭ для Pt, электроосажденной на гидрофобно-гидрофильный аэрогель, значительно выше, чем для стандартного катализатора, что объясняется лучшим доступом кислорода к зоне реакции по сравнению с гидрофильной сажей Vulcan XC-72.

DOI: 10.31857/S0023291221030150

1. ВВЕДЕНИЕ

Важно учитывать, что углерод является переходным элементом не только между металлами и металлоидами, но также между гидрофильными и гидрофобными материалами [1, 2]. Согласно [2] практически все пористые углеродные материалы имеют как гидрофильные, так и гидрофобные поры.

Реакция электровосстановления молекулярного кислорода на платиновом катализаторе в

топливном элементе является одной из наиболее важных и наиболее изученных электрохимических реакций в области электрохимической энергетики. Эта реакция проводится на пористом газодиффузионном электроде, содержащем поры, заполненные как газом, так и жидкостью [3, 4]. Чтобы свести к минимуму потребление драгоценного металла и максимизировать поверхность платины, ее частицы должны иметь минимальный размер в несколько нанометров. Однако из-за действия поверхностных сил такие мелкие ча-

стицы со временем обычно агломерируют, что приводит к уменьшению их общей поверхности и, следовательно, каталитической активности. Для предотвращения агломерации эти наночастицы осаждают на пористом электропроводящем носителе, в качестве которого чаще всего используются высокодисперсные углеродные материалы. Углеродные носители имеют достаточно высокую пористость и большую удельную поверхность. Кроме того, желательно, чтобы они имели как гидрофильные, так и гидрофобные поры: первые содержат электролит, а через вторые происходит снабжение кислородом поверхности Pt-катализатора [3, 4]. Углеродные носители могут быть представлены наночастицами [5–7], нанотрубками [8–10] или нановолокнами [8, 11], графенами [8, 12, 13], графеновыми нанолентами [14] и т.д. В работе [15] в качестве носителя для реакции электровосстановления кислорода на платиновом катализаторе была использована шихта, содержащая частицы наноалмаза и углерода, причем последние вводились для придания шихте достаточной электропроводности. Было показано, что данная система устойчива во времени, что связано с существенно меньшей скоростью коррозии носителя из наноалмазного композита по сравнению со стандартными сажами при потенциалах кислородного электрода, что, в свою очередь, приводило к снижению степени агрегирования частиц катализатора. В качестве носителя были также использованы углерод-углеродные композиты, а точнее, – композиты типа макропористый углерод–графен [16]. В [17] углеродные носители подвергали окислительной обработке для обогащения их кислородсодержащими функциональными группами. Это приводило к усилению взаимодействия между металлическими частицами и носителем, что повышало электрохимическую стабильность Pt/C-катализатора. В [18] в качестве носителя (подложки) использовался композит из одностенных углеродных нанотрубок и полианилина. Такой композит обеспечивал большую устойчивость частиц Pt к агломерации. При этом нужно иметь в виду, что полианилин обладает электронной проводимостью.

Несмотря на описанное выше большое разнообразие видов углеродных носителей, в настоящее время в качестве стандартного коммерческого носителя для катализатора реакции электровосстановления кислорода в топливных элементах с протонообменной мембраной (ТЭПОМ) используется практически только сажа Vulcan XC-72 [3, 19, 20]. Кроме хороших электрохимических результатов важную роль играет дешевизна этой сажи.

В данном исследовании мы сравнивали электрохимические и структурные свойства разработанного нами композитного аэрогеля из восстановленного оксида графена (ВОГ) и политетрафторэти-

лена (ПТФЭ), предлагаемого в качестве носителя платинового катализатора для электровосстановления молекулярного кислорода, с упомянутой выше сажой Vulcan XC-72.

Ранее сообщалось об успешном синтезе аэрогеля на основе ПТФЭ (70%) и оксида графена (30%) [21] (здесь и далее состав композитных аэрогелей указан в мас. %). После восстановления гидразином и отжига при 370°C аэрогель с очень малым удельным весом, около 30 мг/см³, имел угол смачивания наружной поверхности водой от 166° до 170°. Следовательно, он стал супергидрофобным, поскольку супергидрофобными можно считать материалы, для которых угол смачивания водой равен или больше 150° [22, 23]. В продолжение этих исследований были синтезированы аэрогели ПТФЭ–ВОГ состава 60 : 40 и 50 : 50 [24].

Для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств образцов аэрогелей использовался разработанный нами ранее метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) [2, 25, 26]. Этот метод основан на термодинамике распределения жидкости в пористых системах. Он дает возможность измерять следующие характеристики пористых материалов: интегральные и дифференциальные кривые распределения объема и поверхности пор по радиусам пор в максимально широком диапазоне радиусов – от примерно 1 нм до 3×10^5 нм, величины полной и гидрофильной удельной поверхности, величину среднего угла смачивания водой, зависимость угла смачивания водой от радиуса пор, изотермы адсорбции и десорбции воды, интегральные и дифференциальные кривые распределения воды по величинам капиллярного давления и по величинам свободной энергии связи воды с материалом. МЭКП был признан IUPAC в качестве современного порометрического метода [27].

Очевидно, что МЭКП более информативен по сравнению с другими методами в отношении описания свойств материалов на основе графена при их электрохимических применениях с водным электролитом (аккумуляторы, электрохимические суперконденсаторы, топливные элементы, установки для емкостной деионизации воды и т.д.), так как в МЭКП можно использовать воду в качестве рабочей жидкости. На протяжении десятилетий этот метод применялся для исследования структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств различных углеродных материалов, имеющих как гидрофильные, так и гидрофобные поры [2, 25, 26].

В настоящей работе сравниваются структурные характеристики синтезированного аэрогеля (ВОГ 50%/ПТФЭ 50%) и сажи Vulcan XC-72, а также электрохимические характеристики электровосстановления молекулярного кислорода на

платиновом катализаторе, нанесенном на такой аэрогель и на сажу Vulcan XC-72.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Материалы

Источником ПТФЭ служила суспензия, содержащая ПТФЭ (молекулярная масса 140–500 кДа), ПАВ (смесь этоксилированных алкилфенолов) и воду в соотношении 6 : 1 : 3 (Ф-4Д, ТУ 6-05-1246-81, ООО “ГалоПолимер Кирово-Чепецк”). Для синтеза оксида графена (ОГ) использовали модифицированный метод Хаммерса [28], детали которого описаны в [29, 30].

2.2. Синтез аэрогелей ВОГ–ПТФЭ

При приготовлении аэрогеля 30 мл водной суспензии ОГ с концентрацией 11 мг/мл помещали в стеклянный стакан и обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. Затем в суспензию ОГ по каплям вводили требуемый объем суспензии ПТФЭ, не прекращая ультразвуковой обработки. После полного введения суспензии, содержащей ПТФЭ, обработку ультразвуком продолжали еще 5 мин. Для получения гранулированного аэрогеля гелеобразную суспензию смеси ОГ–ПТФЭ медленно, капля за каплей, вводили дозирующим шприцем в стеклянный сосуд Дьюара с жидким азотом. После замораживания на дно сосуда выпали каплевидные гранулы. Дальнейшая обработка этих гранул подробно описана в [21, 24]. В настоящей работе использован полученный аэрогель состава ВОГ (50%)/ПТФЭ (50%) с плотностью 26 мг/см³.

2.3. Методы

Электронные микрофотографии получали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-5910LV (энергия электронов 20 кВ, давление в камере 2×10^{-5} Па).

ИК-спектры образца аэрогеля были получены в диапазоне от 700 до 4000 см⁻¹ на фурье-спектрометре Shimadzu с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) были измерены с помощью конфокального КР-микроскопа SENTERRA (Bruker). Длина волны возбуждения составляла 532 нм, мощность лазера ~1 мВт в точке образца с перетяжкой пучка ~1 мкм.

Углы смачивания аэрогеля водой (θ_w) измеряли на приборе OCA 20 (Data Physics Instruments GmbH, Германия) при комнатной температуре.

2.4. Измерение углов смачивания

Невозможно было измерить угол смачивания гранул аэрогеля водой стандартным методом (методом лежащей капли), поскольку плоская поверхность гранул не могла быть получена неразрушающим способом. В случае, когда плоская поверхность была получена прессованием гранул аэрогеля, значение θ_w не превышало 120°. Для корректного измерения угла смачивания из образцов аэрогеля были сформированы цилиндры диаметром примерно 2 см, одна из базовых поверхностей которых была плоской в результате действия силы тяжести. Такая поверхность не смачивалась водой до такой степени, что было трудно остановить движение по ней капли воды. Характерные значения θ_w для такой поверхности были равны 166°–170°.

2.5. Измерения распределения пор по размерам

Для сравнительного исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств образцов аэрогеля и сажи Vulcan XC-72 был использован МЭКП [2, 25]. И исследуемые образцы, и эталоны сушили в вакууме при 170°C и взвешивали по отдельности. Затем каждый образец помещали между двумя эталонами, вакуумировали, пропитывали водой или октаном и частично высушивали в вакууме. Периодически комплект разбирали, а его компоненты взвешивали. Состояние капиллярного равновесия контролировали в каждой точке кривой распределения пор по размерам. Измерения продолжали до тех пор, пока вес исследуемого образца не становился постоянным.

На рис. 1 приведена фотография автоматического эталонного поромера роботизированного типа, в котором все процедуры осуществляются автоматически [26]. Строится равновесная кривая относительного влагосодержания, которая представляет собой зависимость количества рабочей жидкости (октана или воды) в исследуемом образце от ее количества в эталонах. Используя уравнение [2]

$$S = 2 \int_0^r \left(\frac{1}{r} \right) \left(\frac{dV}{dr} \right) dr, \quad (1)$$

где S – удельная площадь поверхности пор, r – радиус поры, V – объем жидкости в порах, можно вычислить функцию $S(r)$, т.е. распределение поверхности пор по их радиусам. Значение полной удельной поверхности, полученное с помощью этого уравнения при $r = \infty$, обозначается как S .



Рис. 1. Автоматический эталонный поромер роботизированного типа [26].

2.6. Электровосстановление молекулярного кислорода

Образец аэрогеля ВОГ (50%)/ПТФЭ (50%) (далее именуемый просто аэрогелем) был испытан в качестве носителя для платинового катализатора с использованием метода вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Все измерения проводили при комнатной температуре в стандартной трехэлектродной стеклянной ячейке со стержнем из стеклоглерида (СУ) (диаметр 3 мм) в качестве рабочего электрода, платиновой сеткой в качестве противоэлектрода и Hg/HgSO_4 в качестве электрода сравнения. Фоновый водный электролит (0.5 М H_2SO_4) продували аргоном или насыщали кислородом при атмосферном давлении. Вольтамперометрические измерения проводили с помощью автоматического потенциостата ЭЛ-02.06, подключенного к компьютеру. Потенциал рабочего электрода изменяли в диапазоне 0.0–1.2 В со скоростью 5 или 50 мВ/с. Значения потенциала были пересчитаны относительно обратимого водородного электрода.

Для приготовления рабочего электрода навеску измельченного аэрогеля смешивали с раствором этанола в воде и обрабатывали ультразвуком. Аликвоту полученной суспензии пипеткой переносили на диск из СУ и сушили на воздухе. Для фиксации пленки аэрогеля на поверхности СУ наносили алиkvоту разбавленного раствора нафтона и затем сушили. Электрод с пленкой стандартного катализатора на носителе, Pt (20%)/

Vulcan XC-72, готовили по той же методике из соответствующей суспензии. В случае пленки аэрогеля платину осаждали на электрод электрохимически при постоянном потенциале из разбавленного раствора H_2PtCl_6 .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Изображения аэрогелей

На рис. 2 показаны: (а) фотография гранул аэрогеля, (б) микрофотография раскола гранулы аэрогеля, (в) ИК-спектр аэрогеля и (г) спектры КР пленки ПТФЭ (1) и аэрогеля (2). Видно, что полученные гранулы имеют форму, близкую к форме половины эллипсоида вращения. При замораживании наблюдается быстрое разделение капли аэрогеля на две примерно равные половины. Микрофотография на рис. 2б показывает, что макропоры образуют очень сложную структуру.

На врезке рис. 2в приведена фотография капли воды на наружной поверхности гранулы аэрогеля. Для нескольких капель были получены величины $\theta_w = 166^\circ - 170^\circ$. Это означает, что наружная поверхность гранул аэрогеля является *супергидрофобной* [22, 23].

Рассмотрим возможные причины супергидрофобности наружной поверхности частиц аэрогеля. Согласно [1] максимальный наблюдаемый угол смачивания водой гладких поверхностей составляет $120^\circ - 125^\circ$, в основном на поверхностях с плотноупакованными $-\text{CF}_3$ и $-\text{CF}_2$ -группами.

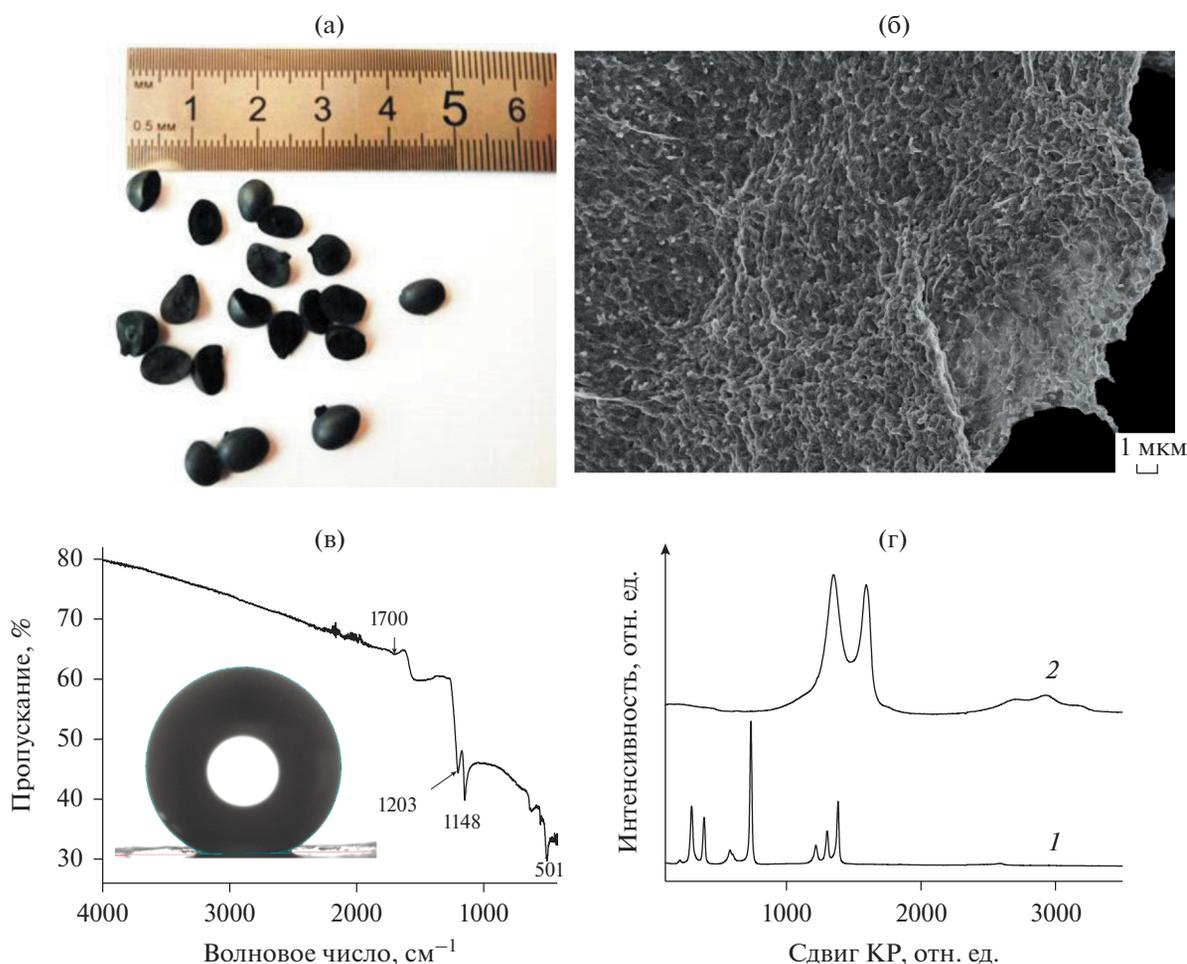


Рис. 2. (а) – Фотография гранул аэрогеля; (б) – микрофотография скола гранулы аэрогеля; (в) – ИК-спектр аэрогеля (врезка – фотография капли воды на поверхности аэрогеля); (г) – спектры КР пленки ПТФЭ (1) и аэрогеля (2).

Такие поверхностные группы были обнаружены в исследуемом аэрогеле (см. ниже). Для шероховатых поверхностей возможны и более высокие значения краевого угла, вплоть до 180° [1, 29, 30]. Смачивание шероховатой поверхности определяется не только ее химией, но и топографией. Согласно уравнению Вензеля [1, 31]

$$\cos\theta_r = \gamma \cos\theta_s, \quad (2)$$

где γ – фактор шероховатости (отношение площади шероховатой поверхности к площади соответствующей гладкой поверхности), θ_r – угол смачивания шероховатой поверхности, θ_s – угол смачивания гладкой поверхности. Из этого уравнения следует, что в случае гидрофильной поверхности ($\theta_s < 90^\circ$) шероховатость улучшает смачиваемость, а в случае гидрофобной поверхности ($\theta_s > 90^\circ$) шероховатость, наоборот, ухудшает смачиваемость. Шероховатость характеризуется наличием на поверхности образца выступов и впадин относительно крупных размеров (десятки микронов). Как видно на рис. 2б, поры таких

больших размеров имеются в аэрогеле. Они, вероятно, обеспечивают достаточно большую величину фактора шероховатости его наружной поверхности.

3.2. Данные ИК- и КР-спектроскопии

В ИК-спектре аэрогеля (рис. 2в) хорошо видны полосы поглощения (ПП), обусловленные валентными колебаниями (ν) связей C–F (1203 и 1148 cm^{-1}). ПП в низкочастотной области спектра связаны с верными, деформационными и маятниковыми (501 cm^{-1}) колебаниями CF_2 -групп ПТФЭ. Полосу при 1700 cm^{-1} можно отнести к колебаниям C=O и C–OH [32, 33]. Наклон спектра мы связываем с присутствием в аэрогеле ВОГ, что делает образец проводящим [32]. С наличием ВОГ мы также связываем ПП при 1700 cm^{-1} и широкую ПП в области 1545–1465 cm^{-1} .

Спектр КР для пленки ПТФЭ представлен несколькими узкими пиками, максимумы которых

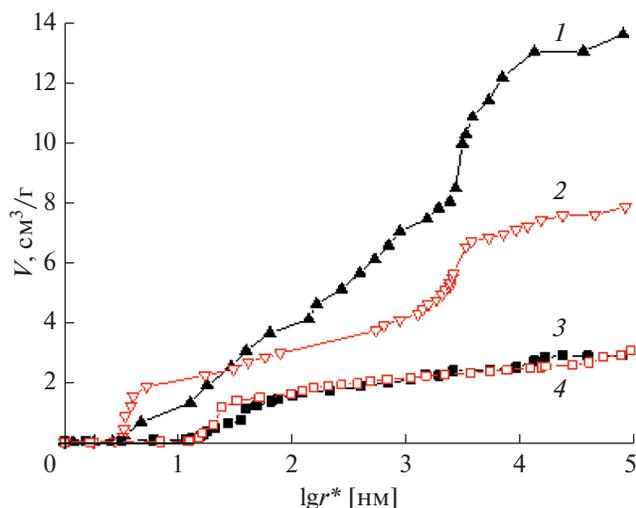


Рис. 3. Интегральные кривые распределения объема пор (V_v) по эффективным радиусам пор (r^*) для образцов аэрогеля (1, 2) и сажи Vulcan XC-72 (3, 4), измеренные с использованием октана (1, 3) и воды (2, 4).

расположены при 296.0, 388.6, 588.1, 600.9, 736.8, 1219.7, 1303.5 и 1384.1 см^{-1} . Полученный нами спектр пленки ПТФЭ по положению пиков близок к спектрам ПТФЭ, полученным ранее (см., например, [32, 34, 35]). Отнесение отдельных пиков в спектре ПТФЭ также хорошо известно [32, 34, 35].

Отсутствие этих пиков в спектре КР аэрогеля (рис. 2г) связано с тем, что поляризуемость ВОГ намного больше, чем ПТФЭ. Кстати, в ИК-спектре аэрогеля, где интенсивность определяется изменением дипольного момента атомных групп, существенно более интенсивными оказываются ПП, обусловленные ПТФЭ.

Максимальную интенсивность в спектре КР аэрогеля имеют пики D и G с максимумами приблизительно при 1350 и 1580 см^{-1} соответственно (рис. 2г). Отношение интенсивностей этих пиков (I_D/I_G) может служить мерой беспорядка в углеродной sp^2 -решетке. Величину I_D/I_G можно использовать также для оценки размера sp^2 -доменов (L_a) в ВОГ [36, 37]:

$$L_a = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_L^4 (I_D/I_G)^{-1}, \quad (3)$$

где λ_L — длина волны (в нм) возбуждающего лазера. Рассчитанное для образца аэрогеля значение L_a равно 7.6 нм.

Таким образом, пики, характерные для ПТФЭ, отсутствуют в спектре КР аэрогеля ПТФЭ–ВОГ. В спектре КР синтезированного нами композитного аэрогеля присутствуют только пики, обусловленные ВОГ. Установлено также, что в композитном аэрогеле ВОГ сохраняет характерную sp^2 -структуру.

3.3. Распределение пор по размерам и удельная поверхность

Интегральные кривые распределения объема пор по эффективным радиусам, измеренные для образцов аэрогеля (1, 2) и сажи Vulcan XC-72 (3, 4) с использованием октана (1, 3) и воды (2, 4), показаны на рис. 3, а соответствующие интегральная и дифференциальная кривые распределения поверхности пор по эффективным радиусам — на рис. 4а и 4б. Поскольку угол смачивания октаном практически всех материалов близок к нулю [1], кривые 1, 3 описывают распределение по размерам всех пор, тогда как “водяные” кривые 2, 4 — только распределение по размерам гидрофильных пор. Ось X соответствует значениям эффективного радиуса поры, $r^* = r/\cos\theta$, где r — действительный радиус пор, измеренный по октану, θ — угол смачивания. В случае октана $\theta \approx 0^\circ$ и $r^* \approx r$, тогда как в случае воды $\theta > 0$ и $r^* > r$.

Следует также отметить, что пористость композитного аэрогеля, измеренная с помощью октана, коррелирует с содержанием ВОГ в образце (13.8 $\text{см}^3/\text{г}$ против 28.1 $\text{см}^3/\text{г}$ для чистого аэрогеля ВОГ [38]). Согласно рис. 3, удельный объем гидрофильных пор составляет 7.8 $\text{см}^3/\text{г}$, а удельный объем гидрофобных пор равен 5.7 $\text{см}^3/\text{г}$.

По данным ИК- и КР-спектроскопии (см. выше), исследуемый аэрогель содержит группы CO, CON, CF₂ и CF₃. Порометрические кривые 1 и 2, измеренные для октана и воды, пересекаются при $r \approx 20$ нм (рис. 3). Поскольку, как уже было сказано, для октана краевой угол на поверхности практически всех материалов близок к 0° , то пересечение кривых в этом случае означает, что образец аэрогеля в области мелких пор с $r < 20$ нм намного лучше смачивается водой, чем даже октаном. Это явление можно назвать “супергидрофильностью” и объяснить набуханием материала образца в воде в области мезопор, вероятно, из-за гидратации поверхностных групп —CO и —CON. Из-за набухания образца в воде образуются дополнительные мезопоры с радиусами в диапазоне от 2.5 до 20 нм, и удельная поверхность, измеренная по воде $S_w = 1050$ $\text{м}^2/\text{г}$, намного больше, чем в отсутствие набухания, т.е. измеренная по октану $S_o = 750$ $\text{м}^2/\text{г}$. Отметим, что для аэрогеля из чистого ВОГ $S_w = 1570$ $\text{м}^2/\text{г}$ и $S_o = 750$ $\text{м}^2/\text{г}$ [38]. Таким образом, наружная поверхность гранул композитного аэрогеля является супергидрофобной, а их внутренняя поверхность супергидрофильна.

Из рис. 4а и 4б следует, что для композитного аэрогеля поры с r от 1 до 5 нм вносят основной вклад в площадь поверхности, измеренную по октану, а поры с r от 5 до 100 нм вносят основной вклад в площадь поверхности, измеренную по воде. Доминирующий вклад мельчайших пор в зна-

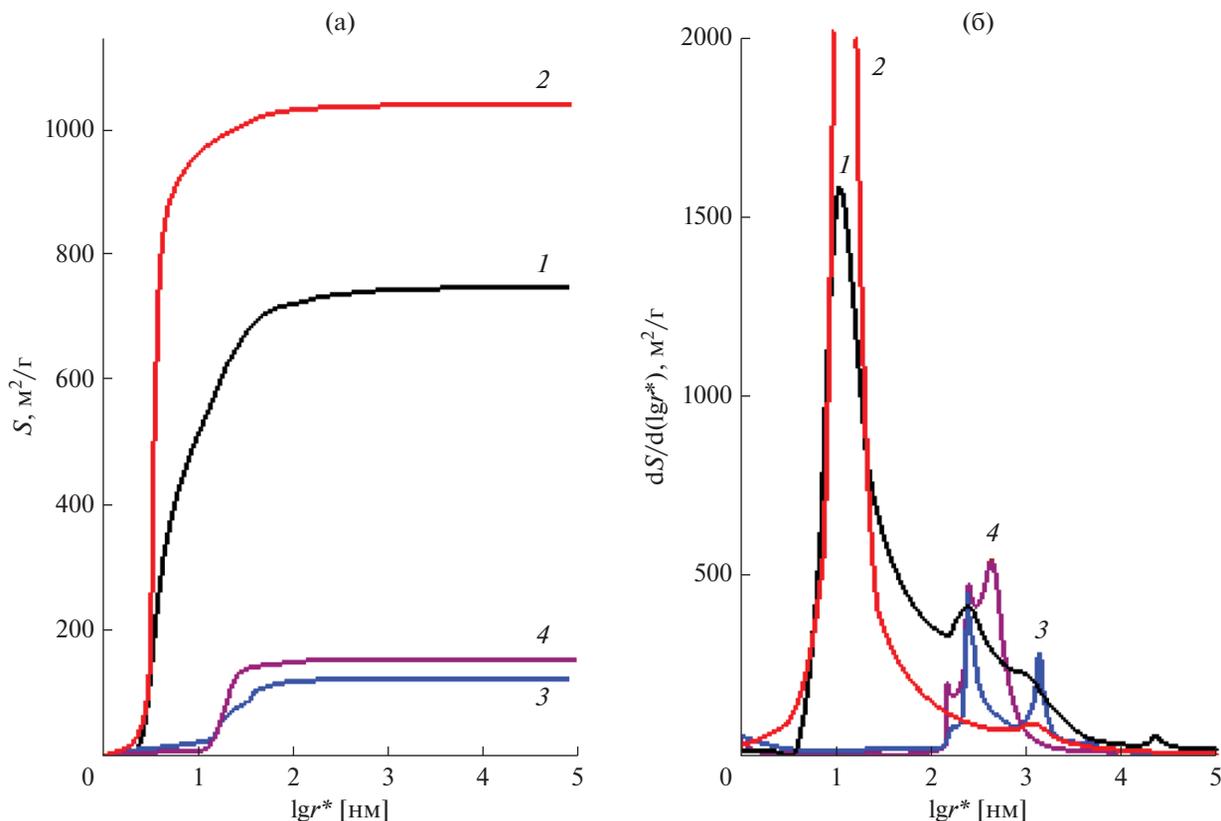


Рис. 4. Интегральное (а) и дифференциальное (б) распределения поверхности пор по эффективным радиусам для композитного аэрогеля (1, 2) и сажи Vulcan XC-72 (3, 4), измеренные с использованием октана (1, 3) и воды (2, 4).

чение удельной поверхности следует из уравнения (1).

На рис. 5 показана зависимость угла смачивания водой от радиуса пор для образца композитного аэрогеля, рассчитанная согласно [2, 24, 25]. Видно, что радиусы гидрофильных пор находятся в диапазоне от 2 до 14 нм. Из них поры с радиусами от 2.5 до 4 нм являются супергидрофильными и, по-видимому, имеют формально отрицательный эффективный угол смачивания водой. Таким образом, исследуемый образец аэрогеля обладает как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами.

Отметим, что явление супергидрофильности наблюдалось ранее для аэрогеля ВОГ [38]. Аналогичный эффект был также продемонстрирован для активного слоя газодиффузионного электрода топливных элементов с протонообменной мембраной, а именно: наличие гидрофобных пор на поверхности частиц нафiona и гидрофильных пор внутри этих частиц [2]. Гидратированные ионогенные группы SO_3H в этом случае оказались внутри частиц, а гидрофобные цепи ПТФЭ $(\text{CF}_2)_n$ остались снаружи.

При сравнении полученных порометрических данных для образцов аэрогеля и сажи Vulcan XC-72

можно сделать несколько основных выводов. 1. Общая пористость Vulcan XC-72 в 3.5 раза меньше, чем аэрогеля (см. рис. 3). 2. Интегральные кривые распределения объема пор по эффективным радиусам для Vulcan XC-72, измеренные

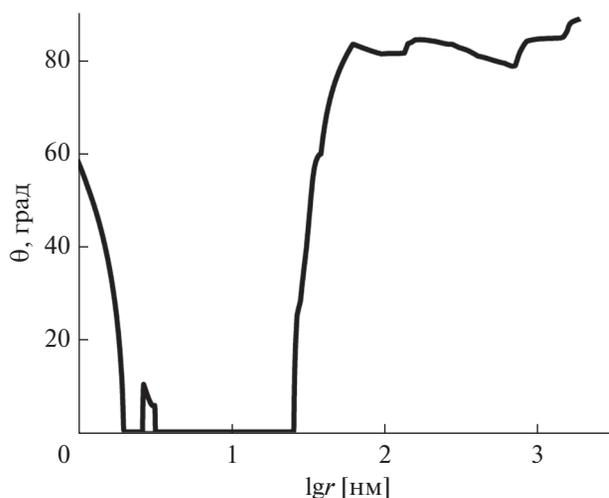


Рис. 5. Зависимость угла смачивания аэрогеля водой от $\lg r$.

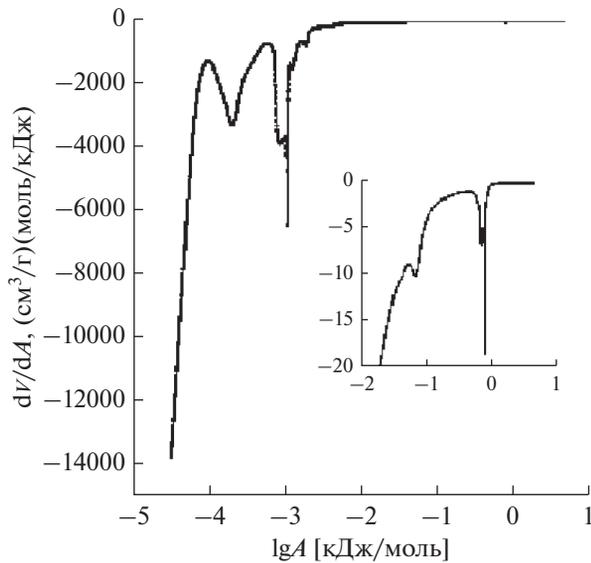


Рис. 6. Дифференциальная кривая распределения воды по величинам свободной энергии ее связи (A) с материалом композитного аэрогеля.

по октану и воде (кривые 3 и 4 на рис. 3), близки друг к другу, что означает гидрофильность Vulcan XC-72 при практически полном отсутствии гидрофобных пор. 3. Явление супергидрофильности не наблюдается для сажи Vulcan XC-72 в отличие от аэрогеля. Как следует из рис. 4, основной вклад в удельную поверхность аэрогеля вносят поры радиусом от 2 до 10 нм, а в случае Vulcan XC-72 – поры значительно большего размера, радиусом от 20 до 40 нм. В результате удельная поверхность Vulcan XC-72 ($S_o = 260 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, $S_w = 208 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) намного меньше, чем композитного аэрогеля ($S_o = 750 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, $S_w = 1050 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$).

Согласно [2], МЭКП в числе многих видов информации позволяет получать интегральные и дифференциальные кривые распределения воды по величинам свободной энергии ее связи (A) с материалом, распределения воды по величинам капиллярного давления p^k , а также изотермы адсорбции и десорбции воды, т.е. зависимости влагосодержания v от относительной упругости водяного пара (p/p_s) [39]. Эти характеристики важны для ТЭПОМ [4, 40]. Все они связаны термодинамическими соотношениями [2]:

$$p^k = -2\sigma \cos\theta/r = (RT/V_m) \ln(p/p_s) = -A/V_m, \quad (4)$$

где V_m – мольный объем жидкости, σ – поверхностное натяжение воды. На основании выражения (4) можно получить функцию распределения влагосодержания v по величинам (p/p_s), p^k и A . Функция $v(p/p_s)$ – это известная изотерма десорбции (или адсорбции), аналогичная изотерме адсорбции в методе капиллярной конденсации,

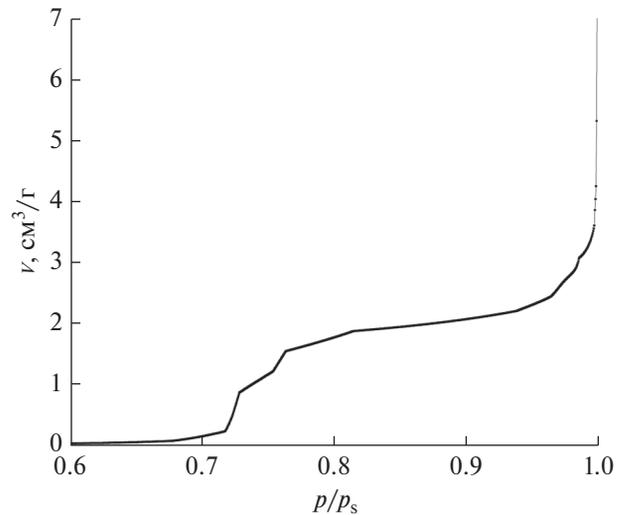


Рис. 7. Изотерма десорбции воды для композитного аэрогеля.

функция $v(p^k)$ – это изотерма капиллярного давления, а функция $v(A)$ – энергетическая изотерма. Так как величины p/p_s , p^k и A согласно уравнению (4) связаны с радиусом пор r , то от изотермы адсорбции $v(p/p_s)$ можно перейти к распределению объема V пор по их радиусам (порометрической кривой, или порограмме).

На рис. 6 приведена дифференциальная кривая распределения воды по величинам свободной энергии ее связи (A) с материалом, полученная в максимальном диапазоне величин A , составляющем 6 порядков. Она характеризует следующие типы воды, связанной с материалом, по мере уменьшения A : гидратная вода, вода в микропорах, вода в мезопорах и в макропорах. Как видим, доля воды, соответствующая большим значениям A , очень мала, что объясняется большой долей гидрофобного ПТФЭ.

На рис. 7 представлена изотерма десорбции воды для композитного аэрогеля. Видно, что она имеет две явные ступени при значениях p/p_s , равных примерно 0.73 и 0.99. Знание изотермы десорбции (и адсорбции) важно для ТЭПОМ потому, что при достаточно большой влажности имеет место максимальная электропроводность протоннообменной мембраны типа Нафион, однако при слишком малом влагосодержании газодиффузионных электродов возрастает их поляризация вследствие затрудненности доступа активных газов (O_2 и H_2) к реакционным поверхностям соответствующих электродов. Следовательно, зная изотерму десорбции (или адсорбции) можно оптимизировать влагосодержание газодиффузионных электродов.

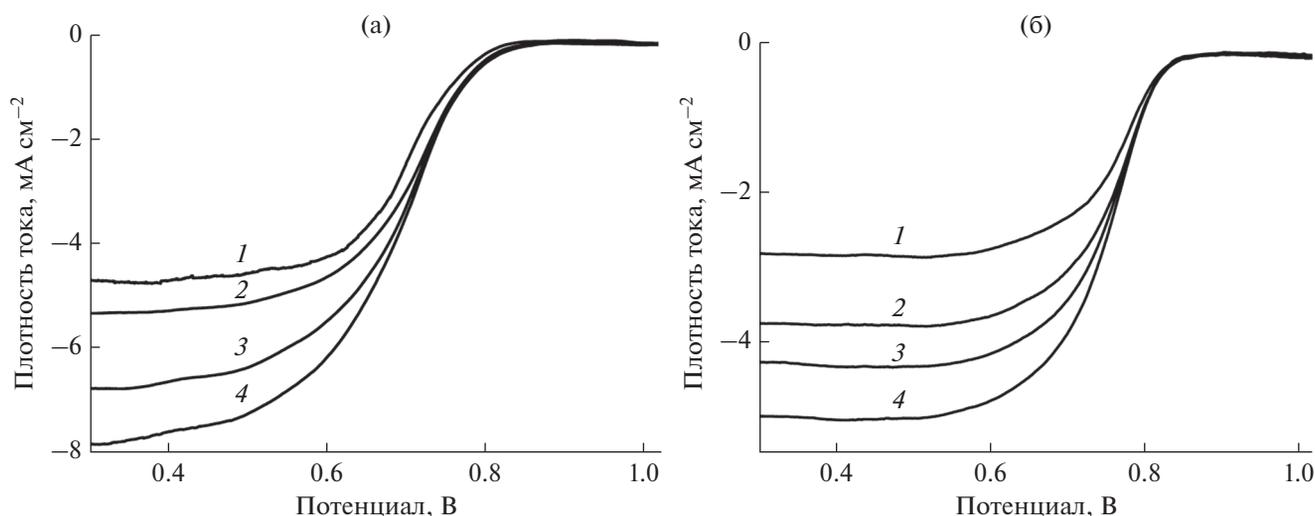


Рис. 8. Поляризационные кривые ВДЭ при восстановлении кислорода на платине, электроосажденной на аэрогеле (а), и на стандартном катализаторе Pt (20%)/Vulcan XC-72 (б) в 0.5 М водном растворе H_2SO_4 , насыщенном кислородом при атмосферном давлении и комнатной температуре. Загрузка платины на оба электрода составляет около 28 мкг/см^2 . Скорость развертки потенциала 5 мВ/с . Скорость вращения электрода (об./мин): (а) 600 (1), 900 (2), 1300 (3), 2400 (4) и (б) 600 (1), 1200 (2), 1500 (3), 2200 (4).

3.4. Электровосстановление молекулярного кислорода

Электровосстановление молекулярного кислорода в топливных элементах, как известно, происходит на газодиффузионном электроде, содержащем два типа пор: заполненные жидкостью (гидрофильные) и заполненные газом (гидрофобные) [3, 4]. Как следует из данных, представленный выше, образец аэрогеля ВОГ (50%)/ПТФЭ (50%) удовлетворяет этому условию. Поэтому мы испытали этот образец в качестве носителя для платинового катализатора и сравнили электрохимическое поведение аэрогеля, содержащего Pt, и традиционного катализатора Pt (20%)/Vulcan XC-72 в реакции восстановления кислорода (в модельных условиях) с использованием циклической вольтамперометрии и метода ВДЭ [41]. Процедура изготовления электродов описана выше.

На рис. 8 показаны поляризационные кривые ВДЭ при восстановлении кислорода на платине, нанесенной в микроколичестве (28 мкг/см^2) на пленку аэрогеля (а), и на обычном коммерческом катализаторе Pt (20%)/Vulcan XC-72 (б), записанные в диапазоне потенциала $1.1-0.3 \text{ В}$ при различной скорости вращения электродов в растворе серной кислоты, насыщенном кислородом при атмосферном давлении (кривые 1–4).

Как следует из рис. 8, при минимальной скорости вращения и значениях потенциала, больших 0.7 В , плотности тока для платины, нанесенной на аэрогель, меньше, чем для платины на стандартном носителе (в нашем случае – саже Vulcan XC-72), что, скорее всего, является результатом повышенного электрического сопротивле-

ния композита, содержащего ПТФЭ. Однако при значениях потенциала ниже 0.7 В плотности тока для платины, нанесенной на аэрогель, существенно больше, чем для стандартного электрода.

Следует отметить, что тестирование модельного активного слоя при низких скоростях вращения дискового электрода можно рассматривать как в большей мере соответствующее внешнему диффузионному режиму электровосстановления кислорода в ТЭПОМ. Это приводит к тому, что предельные диффузионные токи для катализатора, нанесенного на гидрофобно-гидрофильный аэрогель, почти вдвое выше, чем для катализатора на стандартном гидрофильном носителе вследствие лучшего транспорта кислорода в случае аэрогеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован композитный аэрогель на основе восстановленного оксида графена и ПТФЭ в массовом соотношении $1 : 1$ с супергидрофобной наружной поверхностью, а его пористая структура исследована методом эталонной контактной порометрии. Порометрические кривые, полученные с использованием октана и воды, пересекаются в области мелких пор, что указывает на то, что удельная поверхность аэрогеля в воде намного выше, чем в октане, несмотря на то, что, как известно, октан полностью смачивает практически все материалы. Это явление, названное “супергидрофильностью”, объясняется набуханием образца в воде в области мезопор вследствие гидратации поверхностных групп $-\text{CO}$ и $-\text{SOH}$,

идентифицированных с помощью ИК- и КР-спектроскопии.

Как следует из данных МЭКП, общая пористость аэрогеля, а также его удельная поверхность значительно больше, чем у сажи Vulcan XC-72. Электровосстановление кислорода при навеске Pt на аэрогеле 28 мкг/см² изучали методом ВДЭ в 0.5 М водном растворе H₂SO₄ и сравнивали с таковым на стандартном коммерческом катализаторе Pt (20%)/Vulcan XC-72. Показано, что предельные диффузионные токи на ВДЭ для электроосажденной на гидрофобно-гидрофильный аэрогель платины значительно выше, чем для стандартного гидрофильного катализатора, что объясняется лучшим доступом кислорода к зоне реакции по сравнению с сажей Vulcan XC-72.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Черноголовского научного центра, а частично осуществлялась с использованием ресурсов Центра компетенций Национальной технологической инициативы ИПХФ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий АААА-А19-119041890032-6, АААА-А19-119032690060-9 и АААА-А19-119061890019-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zisman W.A.* // Contact Angle, Wettability, and Adhesion. Adv. Chem. Ser. 43. Washington, D.C.: 1964. P. 1.
2. *Volfkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S.* Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. London: Springer, 2014.
3. *Gottesfeld S., Zawodzinski T.A.* // Advances in Electrochemical Science and Engineering. V. 5. Ed. by Alkire L.C., Gerischer H., Kolb D.M., Tobias C.W. Toronto: Wiley, 1997. P. 195.
4. *Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volfkovich Yu.M.* Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2015.
5. *Huang Y., Liu W., Kan S., Liu P., Hao R., Hu H., Zhang J., Liu H., Liu M., Liu K.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. P. 6380.
6. *Sui S., Wang X., Zhou X., Su Y., Riffat S., Liu C.* // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 1808.
7. *Zhang J., Mo Y., Vukmirovic M.B., Klie R., Sasaki K., Adzic R.R.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 10955.
8. *Sharma S., Pollet B.G.* // J. Power Sources. 2012. V. 208. P. 96.
9. *Görlin M., Ferreira de Araújo J., Schmies H., Bernsmeier D., Dresch S., Glied M., Jusus Z., Chernev P., Kraehnert R., Dau H., Strasser P.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 2070.
10. *Zhang Y., Wang Y., Huang J., Han C., Zang J.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. P. 6529.
11. *Zaragoza-Martin F., Sopena-Escario D., Morallon E., Salinas-Martinez de Lecea C.* // J. Power Sources. 2007. V. 171. P. 302.
12. *Stevanovic S.I., Panic V.V., Dekanski A.B., Tripkovic A.V., Jovanovic V.M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 9475.
13. *Dong L., Gari R.S., Li Z., Craig M.M., Hou S.* // Carbon. 2010. V. 48. P. 781.
14. *Wang C., Li H., Zhao J., Zhu Y., Yuan W.Z., Zhang Y.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2013. V. 38. P. 13230.
15. *Sosenkin V.E., Aleksenko A.E., Rychagov A.Yu., Mayorova N.A., Ovchinnikov-Lazarev M.A., Spitsyn B.V., Volfkovich Yu.M.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. P. 646.
16. *Bo X., Guo L.* // Electrochim. Acta. 2013. V. 90. P. 283.
17. *Chen W., Xin Q., Sun G., Wang Q., Mao Q., Su H.* // J. Power Sources. 2008. V. 180. P. 199.
18. *Mikhaylova A.A., Tusseeva E.K., Mayorova N.A., Rychagov A.Yu., Volfkovich Yu.M., Krestinin A.V., Khazova O.A.* // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 3656.
19. *Calvillo L., Celorrio V., Moliner R., Lazaro M.J.* // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 127. P. 335.
20. *Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. P. 936.
21. *Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N., Dremova N.N., Michtchenko A., Shulga Yu.M.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 35. P. 32517.
22. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. P. 583.
23. <http://www.ras.ru/news/shownews.aspx?id=b53dad2c-d02c-44b3-8955-305136cb8a30>
24. *Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Mayorova N.A., Rychagov A.Y., Baskakov S.A., Kabachkov E.N., Korepanov V.I., Dremova N.N., Baskakova Y.V., Shulga Yu.M.* // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 7573.
25. *Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S.* // J. Power Sources. 1994. V. 48. P. 339.
26. *Volfkovich Yu.M., Blinov I.A., Sakar A.* Pat. 7059175 USA. 2006.
27. *Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., Giesche H., Groen J., Klobes P., Levitz P., Neimark A.V., Rigby S., Skudas R., Sing K., Thommes M., Unger K.* // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. P. 107.
28. *William S., Hummers J.R., Offeman R.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
29. *Shulga Yu.M., Baskakov S.A., Smirnov V.A., Shulga N.Yu., Belay K.G., Gutsev G.L.* // J. Power Sources. 2014. V. 245. P. 33.

30. *Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Lyskov N.V., Dremova N.N., Irzhak A.V., Kumar Y., Michtchenko A., Shulga Y.M.* // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 260. P. 557.
31. *Wenzel R.N.* // *Ind. Eng. Chem.* 1936. V. 28. P. 988.
32. *Shulga Y.M., Melezhik A.V., Kabachkov E.N., Milovich F.O., Lyskov N.V., Irzhak A.V., Dremova N.N., Gutsev G.L., Michtchenko A., Tkachev A.G., Kumar Y.* // *Appl. Phys. A.* 2019. V. 125. P. 460.
33. *Gupta R.K., Malviya M., Ansari K.R., Lgaz H., Chauhan D.S., Quraishi M.A.* // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 236. Article 121727.
34. *Wu C.-K., Nicol M.* // *Chem. Phys. Lett.* 1973. V. 21. P. 153.
35. *Gruger A., Régis A., Schmatko T., Colomban P.* // *Vib. Spectrosc.* 2001. V. 26. P. 215.
36. *Pimenta M.A., Dresselhaus G.* // *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C: Phys. Chem.* 2007. V. 9. P. 1276.
37. *Brown R.G.* // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 40. P. 2900.
38. *Volfkovich Yu.M., Lobach A.S., Spitsyna N.G., Baskakov S.A., Sosenkin V.E., Rychagov A.Yu., Kabachkov E.N., Sakars A., Michtchenko A., Shulga Yu.M.* // *J. Porous Mater.* 2019. V. 26. P. 1111.
39. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* *Adsorption, Surface Area and Porosity.* N.Y.: Academic Press, 1967.
40. *Eikerling M., Kharkats Y.I., Kornyshev A.A., Volfkovich Y.M.* // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. P. 2684.
41. *Bard A.J., Faulkner L.R.* *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.* London: Wiley, 2001.

УДК 544.774

ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ОДНО-, ДВУХ- И ТРЕХЗАРЯДНОГО КАТИОНОВ В ПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ

© 2021 г. Л. Э. Ермакова^{1, *}, А. С. Кузнецова^{1, 2}, Т. В. Антропова²

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Адмирала Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: ermakova3182@yandex.ru, l.ermakova@spbu.ru

Поступила в редакцию 08.12.2020 г.

После доработки 21.12.2020 г.

Принята к публикации 25.12.2020 г.

Исследованы числа переноса противоионов натрия, никеля и лантана в микропористых (средний радиус пор $r = 2\text{--}3.4$ нм) и макропористых ($r = 16\text{--}27$ нм) стеклах, не содержащих и содержащих магнетит в структуре матрицы. Установлено, что соотношение чисел переноса исследованных катионов в случае микропористых стекол определяется, в первую очередь, структурой вторичного кремнезема в поровых каналах. Для мембран из макропористых стекол значения чисел переноса катионов в поровом пространстве зависят от величины поверхностного заряда, а также от структуры двойного электрического слоя.

DOI: 10.31857/S0023291221030034

ВВЕДЕНИЕ

Числа переноса ионов являются важными транспортными характеристиками мембранных систем, знание которых необходимо для понимания взаимосвязи механизмов процессов переноса через мембраны, возникающих при наложении внешних полей, со структурными и электроповерхностными параметрами мембран различного химического состава. Представляет также интерес анализ влияния заряда противоиона на транспортные характеристики пористых стекол (ПС). Эти стекла могут использоваться в качестве мембран для разделения жидких сред и функциональных элементов микроаналитических систем (микрофлюидных чипов, электроосмотических насосов и др.) [1–7], а селективность и другие рабочие характеристики таких мембранных систем связаны с числами переноса и подвижностью ионов в поровом пространстве.

В качестве объектов исследования нами были выбраны ПС, полученные из натриевоборосиликатного стекла, а также ПС, содержащие в своей структуре гематит, для которых ранее были изучены структурные и электрокинетические характеристики в растворах различных электролитов [8–12]. Сопоставление их транспортных характеристик проводили в растворах хлоридов натрия, никеля и лантана. Это позволило проанализировать влияние заряда противоиона (катиона) на свойства та-

ких мембранных систем, обладающих отрицательным зарядом поверхности, при постоянном коионе – ионе хлора.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ПС со средним радиусом пор $r = 1.3$ нм (микропористые, МИП) были получены в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН из монолитных двухфазных стекол путем сквозного кислотного выщелачивания (3 М соляная или азотная кислота, 100°C) термообработанного двухфазного натриевоборосиликатного стекла с двухкаркасной структурой [10]. По условиям синтеза оно имело следующий состав (мол. %): $\text{Na}_2\text{O} - 8$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 22$, $\text{SiO}_2 - 70$. Макропористые (МАП) стекла 8В-НТ со средними радиусами пор 19.7–25.5 нм готовили путем щелочной обработки МИП-стекла 0.5 М раствором КОН при комнатной температуре. Полученные ПС содержали более 95% оксида кремния, т.е. являлись типичными высококремнеземными канальными наноструктурами. Объемная пористость образцов (отношение объема пор к общему объему мембраны) составляла 0.23–0.24 для МИП-стекол и 0.51–0.61 для МАП-стекол.

В ходе проведения измерений чисел переноса средний радиус пор мембраны 8В-НТ МИП возрастал до 2–3.4 нм за счет выхода растворенного

вторичного кремнезема из порового пространства. Для мембраны 8В-НТ МАП увеличение размера поровых каналов происходило за счет небольшого растворения кремнеземного скелета и было невелико – значения r возрасли до 20–27 нм [12].

Гематит вводили в стекло, добавляя оксид железа в шихту при его варке. Полученное монолитное стекло (Fe-4-5), содержащее 11.16 мол. % оксидов железа, подвергали термообработке для достижения фазового разделения, а затем использовали для изготовления микро- и макропористых стекол путем кислотного выщелачивания и щелочной обработки [9, 12]. Содержание железа составляло в среднем по объему 21.1 ± 1 мас. % для свежеприготовленных микро- и макропористых мембран и 15.6 мас. % для мембран, длительное время контактировавших с растворами электролита [12]. Средний радиус пор мембран Fe-4-5 МИП составлял 1.8–1.9 нм, мембран Fe-4-5 МАП – 16.5–18.1 нм. Объемная пористость была равна 0.19 и 0.45 для МИП- и МАП-образцов соответственно. Средний радиус пор железосодержащих мембран при длительном контакте с электролитами увеличивался до 2.4–3 нм для МИП-образцов и до 17–19 нм для МАП-образцов [9, 12].

Мембраны всех типов, использовавшиеся при измерениях чисел переноса ионов, представляли собой диски толщиной около 1 мм и диаметром 30 мм. В маркировке мембран указаны условия их получения.

Обратимый электрод Ag/AgCl	Раствор 1 $a_{\pm(1)}$	Мембрана	Раствор 2 $a_{\pm(2)}$	Обратимый электрод Ag/AgCl
Электродный потенциал	Φ_D^I	Φ_D^{II}	Электродный потенциал	
Диффузионный потенциал в мембране				

Здесь Φ_D^I и Φ_D^{II} – потенциалы Доннана, $a_{\pm(1)}$ и $a_{\pm(2)}$ – средние активности растворов электролитов, контактирующих с мембраной. Измерения обычно проводят при отношении $a_{\pm(1)}/a_{\pm(2)} \approx 2$.

Величина E является суммой мембранного диффузионного потенциала E_M и разности электродных потенциалов. В том случае, когда используются растворы хлоридов в качестве электролитов и обратимые хлорсеребряные электроды, измеряемая разность электродных потенциалов ΔE_E включает концентрационный потенциал E_C и потенциал асимметрии электродов E_{AS} .

Предполагая, что в достаточно узком концентрационном интервале числа переноса ионов в мембране слабо зависят от концентрации элект-

тролита, мы использовали следующее уравнение связи величин E_M и t_- – числа переноса ионов Cl^- (будем считать, что $t_- > 0$), которые для отрицательно заряженных ПС являются коионами [13]:

$$\sum_i n_i = \sum_i z_i t_i = 1, \quad (1)$$

где z_i – заряд иона с учетом знака. Отметим, что для 1 : 1-зарядного электролита величины n_i и t_i совпадают, для анионов – с точностью до знака.

Если считать, что молярные числа переноса ионов обоих знаков – величины положительные, то можно записать:

$$\sum_i |z_i| t_i = 1. \quad (2)$$

Одним из методов экспериментального определения молярных чисел переноса является метод мембранного потенциала. Мембранный потенциал измерялся в концентрационной цепи с переносом, э. д. с. которой равна E . Схема концентрационной цепи с переносом имеет следующий вид:

тролита, мы использовали следующее уравнение связи величин E_M и t_- – числа переноса ионов Cl^- (будем считать, что $t_- > 0$), которые для отрицательно заряженных ПС являются коионами [13]:

$$E_M = -\frac{RT}{z_+ F} \left[\ln \frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} - (z_+ - z_-) t_- \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}} \right]. \quad (3)$$

Разность электродных потенциалов в нашем случае имеет следующий вид:

$$\Delta E_E = E_C + E_{AS} = \frac{RT}{z_- F} \ln \frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}} + E_{AS}, \quad (4)$$

где $a_{+(1)}$, $a_{+(2)}$ – активности противоионов, $a_{-(1)}$, $a_{-(2)}$ – активности коионов, $a_{\pm(1)}$, $a_{\pm(2)}$ – средние активности электролита с разных сторон мембра-

Таблица 1. Степень гидролиза и концентрация гидролизированных форм катионов никеля и лантана

<i>I</i> , моль/л	NiCl ₂			LaCl ₃		
	<i>C</i> , моль/л	<i>h</i>	<i>C_K</i> , моль/л	<i>C</i> , моль/л	<i>h</i>	<i>C_K</i> , моль/л
3 × 10 ⁻¹	1.00 × 10 ⁻¹	1.10 × 10 ⁻⁵	1.10 × 10 ⁻⁶	5 × 10 ⁻²	2.00 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁶
10 ⁻¹	3.33 × 10 ⁻²	1.90 × 10 ⁻⁵	6.32 × 10 ⁻⁷	1.67 × 10 ⁻²	3.46 × 10 ⁻⁵	5.78 × 10 ⁻⁷
10 ⁻²	3.33 × 10 ⁻³	6.01 × 10 ⁻⁵	2.00 × 10 ⁻⁷	1.67 × 10 ⁻³	1.09 × 10 ⁻⁴	1.82 × 10 ⁻⁷
10 ⁻³	3.33 × 10 ⁻⁴	1.90 × 10 ⁻⁴	6.32 × 10 ⁻⁸	1.67 × 10 ⁻⁴	3.46 × 10 ⁻⁴	5.78 × 10 ⁻⁸
10 ⁻⁴	3.33 × 10 ⁻⁵	6.01 × 10 ⁻⁴	2.00 × 10 ⁻⁸	1.67 × 10 ⁻⁵	1.09 × 10 ⁻³	1.82 × 10 ⁻⁸

ны. Предполагая, что в исследованном интервале концентраций $\frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} \cong \frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}} \cong \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}$, можно получить:

$$E_M + E_C = \frac{RT(z_+ - z_-)}{z_+ z_- F} \ln \frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} (1 + z_- t_-). \quad (5)$$

Тогда для $z_+ : z_-$ -электролита выражение для молярного числа переноса катиона приобретает следующий вид:

$$t_+ = \frac{1}{z_+} n_+ = \frac{z_- (\Delta E_E - E_{AS})}{(z_+ - z_-) RT \ln(a_{\pm(2)}/a_{\pm(1)})} F. \quad (6)$$

Используя уравнение (6), для 1 : 1-зарядного электролита получим хорошо известное выражение для числа переноса катионов в мембране:

$$t_+ = n_+ = \frac{\Delta E_E - E_{AS}}{\frac{2RT}{F} \ln(a_{\pm(1)}/a_{\pm(2)})}. \quad (7)$$

Числа переноса также могут быть выражены через ионные эквивалентные электропроводности катиона и аниона λ_i , входящих в состав электролита, или через подвижности ионов U_i ($\lambda_i = F U_i$) [14, 15]:

$$n_i = \lambda_i / \sum_i \lambda_i = U_i / \sum_i U_i. \quad (8)$$

При расчете чисел переноса катионов в области значений ионной силы растворов $I \leq 0.1$ М вместо отношения средних активностей электролита с разных сторон мембраны использовалось отношение удельных электропроводностей этих растворов κ_v , которые определяли на переменном токе с частотой 1 кГц (измеритель иммитанса Е7-21). Измерения мембранных потенциалов (мультиметр Fluke 8846A/Su) проводили в проточной ячейке [16] при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ в нейтральной области рН (5.6–5.7).

Растворы готовили на деионизованной воде ($\kappa_v \leq 1.5 \times 10^{-6}$ Ом⁻¹ см⁻¹, система очистки воды Аквалаб AL Plus) с использованием реактивов

марки “ос. ч.” или “х. ч.”. Погрешность определения величин n_+ не превышала ± 0.02 – 0.03 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование и сопоставление транспортных характеристик микро- и макропористых стекол различного состава в растворах хлоридов натрия, никеля и лантана проводили при одинаковой ионной силе растворов $I = 0.5 \sqrt{\sum_i z_i^2 C_i}$ (10^{-4} – 10^{-1} М). Это обеспечивало постоянство величин приведенной толщины двойного электрического слоя (ДЭС) и практически одинаковые степени перекрытия ДЭС в поровых каналах мембран при близких величинах среднего радиуса пор.

Рассмотрим сначала характеристики исследованных катионов в свободных растворах соответствующих электролитов. Известно, что в растворах электролитов типа NaCl процессы гидролиза практически отсутствуют. В растворах хлоридов никеля и лантана образование гидролизированных форм катионов возможно, поэтому были проведены оценки степени гидролиза h исходя из параметров 1-ой ступени гидролиза – констант диссоциации соответствующих гидроксокомплексов K_D , которые равны $10^{-3.08}$ и $10^{-3.3}$ для никеля и лантана соответственно [17]:

$$h = \sqrt{K_H/C} = \sqrt{K_W/K_D C}, \quad (9)$$

где K_H – константа гидролиза, K_W – ионное произведение воды, C – молярная концентрация электролита. Величины h и концентрации гидролизированных форм катионов никеля – NiOH⁺ и лантана – LaOH²⁺ ($C_K = Ch$) для исследованного интервала значений ионной силы электролитов представлены в табл. 1. Видно, что во всем исследованном диапазоне составов жидкой фазы значения концентрации гидроксокомплексов никеля и лантана на 4–5 порядков меньше, чем концентрации электролитов, и их влиянием на свойства мембранных систем можно пренебречь.

Радиусы исследованных катионов при координационном числе, равном 6, по Гольдшмиту r_G [17], Белову и Бокию r_B [18], Шеннону и

Таблица 2. Структурные и электрохимические характеристики катионов натрия, никеля и лантана

Параметр	Na ⁺	Ni ²⁺	La ³⁺
r_G , нм	0.098	0.078	0.122
r_B , нм	0.098	0.074	0.104
r_{Sh} , нм	0.102	0.069	0.103
λ_0 , Ом ⁻¹ Г-ЭКВ ⁻¹ см ²	50.1	54	69.7
r_{St} , нм	0.184	0.341	0.396
r_{cor} , нм	0.33	0.43	0.46
$(V - V_C)$, нм ³	0.146	0.331–0.332	0.403–0.406
k	5	11	13–14

Превиту r_{Sh} [19], а также их эквивалентные электропроводности при бесконечном разбавлении λ_0 (при 25°C) [20] суммированы в табл. 2. В этой же таблице приведены значения стоксовского радиуса этих ионов

$$r_{St} = \frac{|z_i| F^2}{6\pi\eta N\lambda_0} \quad (10)$$

и радиусы r_{cor} , найденные с учетом поправок к закону Стокса [21].

Величины r_{cor} были использованы для расчета объема гидратированных ионов V и числа молекул воды в гидратной оболочке k :

$$k = (V - V_C)/V_{H_2O}, \quad (11)$$

где V_C – объемы ионов, найденные из величин r_G , r_B и r_{Sh} (приведены интервалы значений $(V - V_C)$), объем молекулы воды V_{H_2O} принимался равным 0.03 нм³ [21]. Полученные результаты представлены в табл. 2. Видно, что метод оценки собственных размеров катионов практически не сказывается на количестве молекул воды в гидратной оболочке.

Результаты расчета чисел переноса катионов из измеренных величин мембранного потенциала в исследованных системах, а также имеющиеся в литературе значения чисел переноса в свободных растворах исследованных электролитов (приведенные на графиках точки для самых разбавленных растворов соответствуют предельному разбавлению) [20] представлены на рис. 1–6.

Поскольку все справочные электрохимические данные для одно- и многозарядных ионов в растворах приводятся при одинаковых значениях эквивалентной концентрации, т.е. в расчете на один заряд, то аналогичные зависимости были построены и для чисел переноса в ПС (рис. 1, 2). Видно, что во всех случаях наблюдаются обычные зависимости n_+ от концентрации электролита – в поровом пространстве числа переноса противоионов с разными величинами заряда возрастают с разбавлением, достигая единицы в самых разбавленных растворах для всех МИП-стекол. Мембраны становятся идеально селективными, поскольку в этом случае степень перекрытия ДЭС в поро-

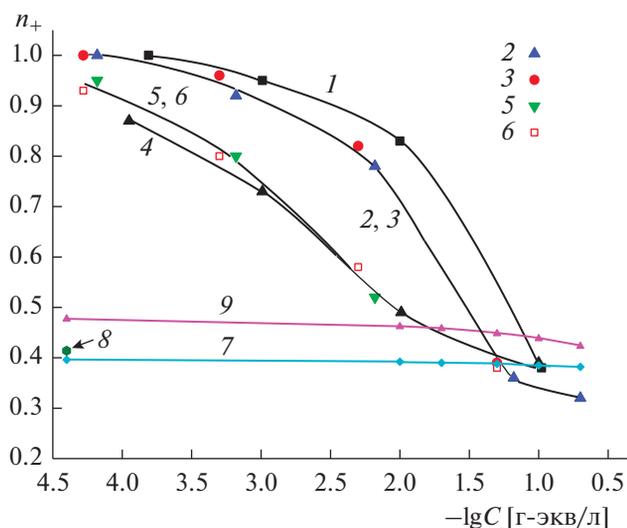


Рис. 1. Зависимости чисел переноса катионов от эквивалентной концентрации электролитов для пористых стекол 8В-НТ. 1 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, NaCl; 2 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, NiCl₂; 3 – 8В-НТ МИП, LaCl₃; 4 – 8В-НТ (3 М ННО₃, 0.5 М КОН) МАП, NaCl; 5 – 8В-НТ (3 М НСl, 0.5 М КОН) МАП, NiCl₂; 6 – 8В-НТ (3 М ННО₃, 0.5 М КОН) МАП, LaCl₃. 7, 8 и 9 – свободные растворы NaCl, NiCl₂ и LaCl₃ соответственно.

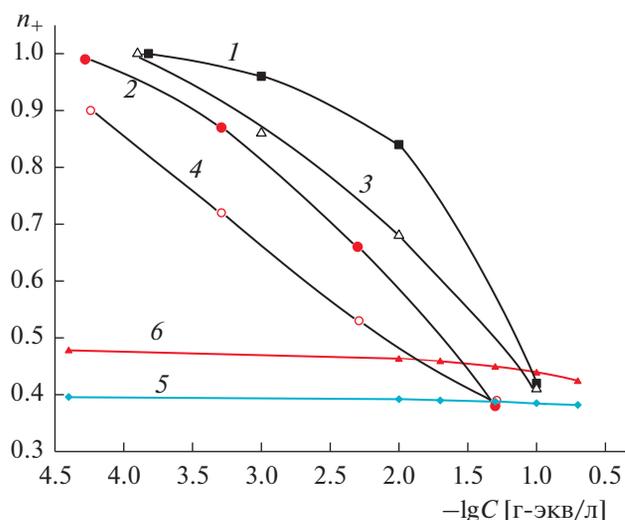


Рис. 2. Зависимости чисел переноса катионов от эквивалентной концентрации электролитов для пористых стекол Fe-4-5. 1 – Fe-4-5 (3 М НСl) МИП, NaCl [9]; 2 – Fe-4-5 (3 М НСl) МИП, LaCl₃; 3 – Fe-4-5 (3 М НСl, 0.5 М КОН) МАП, NaCl [9]; 4 – Fe-4-5 (3 М НСl, 0.5 М КОН) МАП, LaCl₃. 5 и 6 – свободные растворы NaCl и LaCl₃ соответственно.

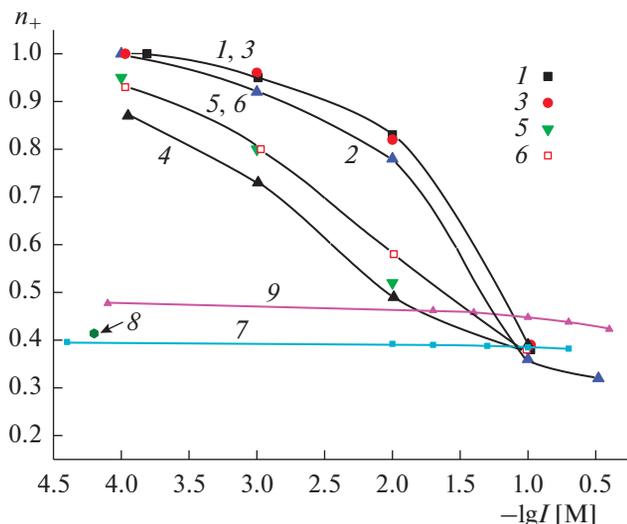


Рис. 3. Зависимости чисел переноса катионов от ионной силы электролитов для пористых стекол 8В-НТ. 1 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, NaCl; 2 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, NiCl₂; 3 – 8В-НТ МИП (3 М НСl), LaCl₃; 4 – 8В-НТ (3 М ННО₃, 0,5 М КОН) МАП, NaCl; 5 – 8В-НТ (3 М НСl, 0,5 М КОН) МАП, NiCl₂; 6 – 8В-НТ (3 М ННО₃, 0,5 М КОН) МАП, LaCl₃. 7, 8 и 9 – свободные растворы NaCl, NiCl₂ и LaCl₃ соответственно.

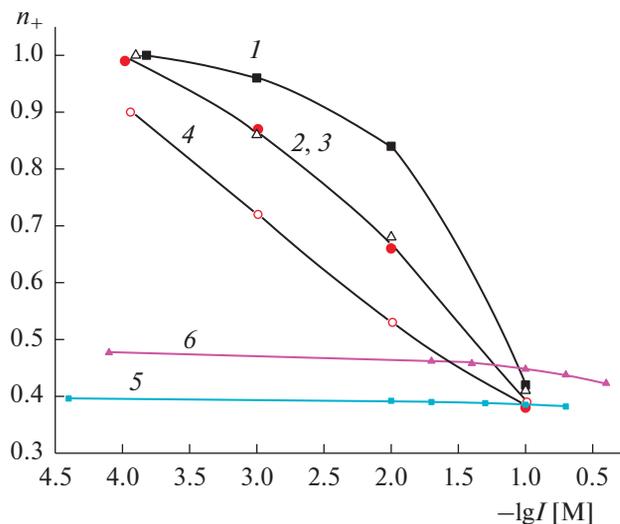


Рис. 4. Зависимости чисел переноса катионов от ионной силы электролитов для пористых стекол Fe-4-5. 1 – Fe-4-5 (3 М НСl) МИП, NaCl [9]; 2 – Fe-4-5 (3 М НСl) МИП, LaCl₃; Fe-4-5 (3 М НСl, 0,5 М КОН) МАП, NaCl [9]; 4 – Fe-4-5 (3 М НСl, 0,5 М КОН) МАП, LaCl₃. 5 и 6 – свободные растворы NaCl и LaCl₃ соответственно.

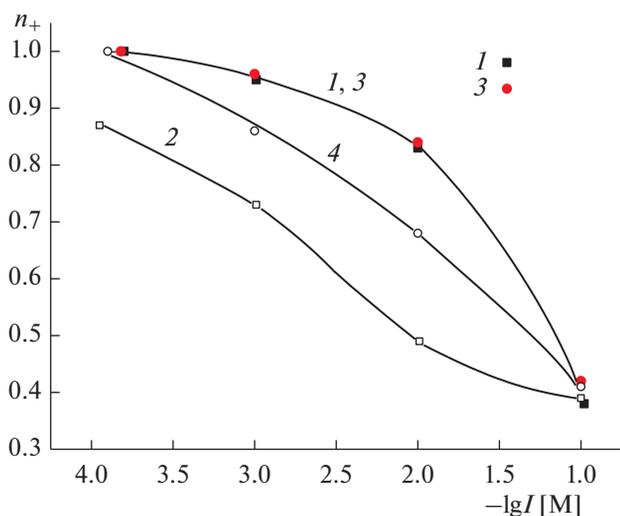


Рис. 5. Зависимости чисел переноса катионов от ионной силы растворов NaCl: 1 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, 2 – 8В-НТ (3 М ННО₃, 0,5 М КОН) МАП, 3 – Fe-4-5 (3 М НСl) МИП [9], 4 – Fe-4-5 (3 М НСl, 0,5 М КОН) МАП [9].

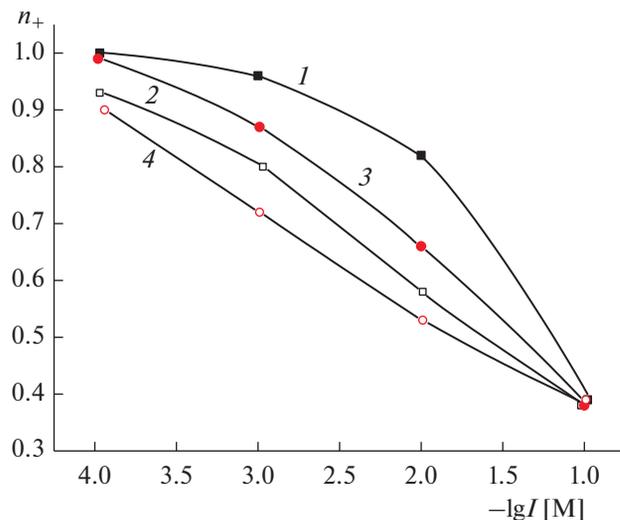


Рис. 6. Зависимости чисел переноса катионов от ионной силы растворов LaCl₃: 1 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, 2 – 8В-НТ (3 М ННО₃, 0,5 М КОН) МАП, 3 – Fe-4-5 (3 М НСl) МИП, 4 – Fe-4-5 (3 М НСl, 0,5 М КОН) МАП.

вом пространстве велика – значения электрокинетического радиуса κr ($\kappa = \left[\frac{F^2 \sum_i z_i^2 C_i}{\epsilon \epsilon_0 RT} \right]^{1/2}$ – параметр Дебая) в исследованных МИП-стеклах лежат в интервале 0.08–0.14. Это означает, что катионы в мембраны практически не входят, и их

концентрация на несколько порядков меньше, чем концентрация противоионов [22].

При одной и той же концентрации равновесного раствора в интервале $1.8 \times 10^{-4} < C < 1 \times 10^{-1}$ г-экв/л максимальные значения n_+ наблю-

даются для ионов Na^+ в МИП-стеклах обоих типов. В самом концентрированном растворе NaCl (0.1 М) числа переноса ионов Na^+ в микро- и макропористых мембранах 8В-НТ практически совпадают со значением, соответствующим свободному раствору, а для мембран Fe-4-5 незначительно превышают таковое (0.41–0.42 против 0.385 в растворе).

В свободных растворах переход от однозарядного иона Na^+ к двухзарядному иону Ni^{2+} приводит к небольшому росту числа переноса (рис. 1), поскольку эквивалентная электропроводность и, следовательно, подвижность иона также почти не изменяются (табл. 1), так как наряду с ростом заряда иона увеличивается размер его гидратной оболочки (величина k возрастает в 2 раза). При дальнейшем увеличении заряда катиона, т.е. при переходе к иону La^{3+} , изменение размеров гидратной оболочки уже не столь значительно, поэтому наблюдается рост значений эквивалентной электропроводности, подвижности и числа переноса, по сравнению с ионами натрия и никеля.

В поровом пространстве мембран 8В-НТ МИП при равновесных концентрациях меньших, чем 1.8×10^{-4} г-экв/л, число переноса ионов натрия больше, чем многозарядных ионов, причем для ионов Ni^{2+} и La^{3+} величины n_+ совпадают в пределах погрешности эксперимента (рис. 1, зависимости 1–3). Это свидетельствует о существенном снижении подвижности ионов Ni^{2+} и La^{3+} , размеры которых больше, чем иона Na^+ , в порах МИП-стекла, содержащих вторичный кремнезем. Отметим также, что при одинаковой эквивалентной концентрации молярная концентрация уменьшается при переходе от 1 : 1 к 2 : 1 и, далее, к 3 : 1 зарядному электролиту, что может приводить к увеличению степени набухания вторичного кремнезема и снижению подвижности многозарядных катионов в порах. По-видимому, играет роль и то, что при примерно одинаковых размерах катионов взаимодействие двух- и трехзарядных ионов с поверхностью поровых каналов сильнее за счет большего кулоновского притяжения к отрицательно заряженной поверхности оксида кремния, что вызывает более значительное снижение подвижности катионов Ni^{2+} и La^{3+} по сравнению с их подвижностью в свободных растворах.

Переход от микропористых стекол 8В-НТ к макропористым приводит к обычно наблюдаемому уменьшению значений n_+ вследствие роста размеров поровых каналов, сопровождающегося снижением степени перекрывания ДЭС и ростом концентрации ионов в поровом пространстве. Селективность МАП-мембран в самом разбавленном растворе достаточно высока — $n_+ = 0.91 \pm 0.4$, поскольку величины электрокинетических радиусов лежат в интервале 0.18–0.28 и

степень перекрывания ДЭС остается большой. Отметим, что для макропористых стекол 8В-НТ, в порах которых тонкодисперсный вторичный кремнезем отсутствует, при $C > 3.2 \times 10^{-4}$ г-экв/л величины n_+ для всех трех электролитов близки между собой. В области меньших концентраций влияние электростатического взаимодействия ионов с поверхностью на их подвижность ослабляется вследствие уменьшения абсолютной величины поверхностного заряда $|\sigma_0|$, что приводит к небольшому росту значений n_+ для ионов никеля и лантана по сравнению с ионами натрия. В случае железосодержащих ПС Fe-4-5, поверхностный заряд $|\sigma_0|$ которых выше, чем ПС 8В-НТ [11], снижение подвижности ионов лантана в МИП-мембране настолько велико, что значения n_+ при радиусе пор 3–3.4 нм становятся меньше, чем в МАП-мембране с радиусом пор 17–19 нм (рис. 2, зависимости 2, 3).

Следует также отметить, что в самых концентрированных растворах, когда абсолютная величина заряда поверхности максимальна, снижение подвижности многозарядных ионов в поровой жидкости для всех исследованных мембран приводит к тому, что числа переноса ионов Ni^{2+} и La^{3+} становятся меньше, чем в соответствующих свободных растворах, чего не наблюдалось для ионов Na^+ .

Зависимости чисел переноса исследованных катионов от ионной силы растворов электролитов I представлены на рис. 3, 4. Это позволяет сравнивать транспортные свойства мембранных систем в условиях постоянства приведенной толщины ДЭС $\delta = 1/k$, т.е. при одинаковой степени перекрывания ДЭС во всех электролитах. Видно, что при $I = \text{const}$ для мембраны 8В-НТ МИП наблюдается совпадение величин n_+ для катионов Na^+ и La^{3+} , а число переноса ионов Ni^{2+} несколько меньше (рис. 3, зависимости 1–3). Проведенные ранее исследования показали, что в МИП-стеклах поверхностный заряд в электролитах, содержащих противоионы с разной величиной заряда, при $I = \text{const}$ также является практически постоянным [23]. Поэтому основными факторами, влияющими на величины чисел переноса, по-видимому, являются снижение подвижности противоионов в порах, содержащих вторичный кремнезем, и электростатическое взаимодействие противоионов с разной величиной заряда с поверхностью при постоянной величине $|\sigma_0|$.

Для МИП-стекла 8В-НТ при одинаковых зарядах поверхности и степенях перекрывания ДЭС характер зависимости числа переноса от заряда катиона становится близким к наблюдаемому в свободных растворах (рис. 3). Особенности, связанные с ионным транспортом в заряженных мембранах, проявляются при $I \leq 3 \times 10^{-3}$ М — чис-

ла переноса ионов Ni^{2+} и La^{3+} становятся практически одинаковыми (рис. 3, зависимости 4–6). Полученные результаты позволяют также сделать вывод о том, что при одинаковой структуре ДЭС в поровом пространстве основное влияние на подвижность и число переноса противоионов оказывает, наряду с зарядом поверхности, определяющим количество ко- и противоионов в порах, наличие (или отсутствие) вторичного кремнезема в поровых каналах.

Результаты определения величин n_+ в железосодержащих мембранах при постоянной ионной силе показывают, что увеличение поверхностного заряда приводит к такому снижению подвижности трехзарядного катиона, что числа переноса ионов лантана в МИП-стекле становятся равными числам переноса ионов натрия в МАП-стекле (рис. 4, зависимости 2, 3).

На рис. 5 и 6 представлены зависимости чисел переноса катионов Na^{2+} и La^{3+} от ионной силы растворов электролитов для микро- и макропористых стекол различного состава. Оказалось, что при постоянной ионной силе и близких величинах среднего радиуса пор (2–2.5 нм и 2.5–3 нм для ПС 8В-НТ МИП и Fe-4-5 МИП соответственно) состав МИП-стекла практически не влияет на число переноса ионов натрия (рис. 5, зависимости 1, 3). Числа переноса ионов La^{3+} в ПС Fe-4-5 МИП меньше, чем в ПС 8В-НТ МИП (рис. 6, зависимости 1, 3), что подтверждает высказанное ранее [12] предположение о разной структуре вторичного кремнезема в порах содержащих и не содержащих магнетит мембран. Более высокий поверхностный заряд и меньшие размеры поровых каналов ПС Fe-4-5 МАП приводят к более высоким, по сравнению с ПС 8В-НТ МАП, значениям чисел переноса ионов Na^+ и La^{3+} (рис. 5 и 6, зависимости 2, 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для микро- и макропористых стекол различного состава исследовано влияние заряда противоионов на примере катионов натрия, никеля и лантана (при постоянном анионе Cl^-) на их числа переноса (n_+) в поровых каналах. Для каждого из электролитов наблюдаются классические закономерности: увеличение концентрации равновесного раствора и размера поровых каналов при постоянном составе стекла приводит к снижению значений n_+ вследствие уменьшения вклада ионов ДЭС в транспортные процессы. В самых разбавленных растворах, при ионной силе $I = 10^{-4}$ М, как макропористые, так и микропористые мембраны обладают высокой селективностью – значения n_+ лежат в интервале 0.87–1.0. Следует отметить, что в случае самых концентрированных растворов ($I \geq 0.1$ М) числа переноса многозаряд-

ных катионов Ni^{2+} и La^{3+} меньше, чем в соответствующих свободных растворах, чего не наблюдается в случае хлорида натрия.

Анализ полученных результатов также показывает, что соотношение чисел переноса противоионов в том или ином микропористом стекле обусловлено влиянием на их подвижность структуры находящегося в порах вторичного кремнезема. Это влияние проявляется как при постоянной ионной силе, обеспечивающей одинаковые величины заряда поверхности и степени перекрытия ДЭС в разных электролитах, так и при переменной структуре ДЭС в условиях постоянства эквивалентной концентрации растворов. Для макропористых стекол, в порах которых нет вторичного кремнезема, соотношение величин n_+ становится при $I < 0.1$ М близким к наблюдающемуся в свободных растворах электролитов. Влияние состава микропористых стекол на число переноса противоиона натрия при постоянной ионной силе (одинаковой степени перекрытия ДЭС в поровых каналах) практически отсутствует. В то же время в железосодержащем ПС Fe-4-5 МИП числа переноса противоионов лантана меньше, чем в ПС 8В-МИП, что связано с различной структурой вторичного кремнезема в этих пористых стеклах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят профессора Н.В. Чежину за полезные консультации и И.Н. Анфимову за помощь при получении стекол. Двухфазные стекла были изготовлены в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (тема № 0097-2019-0015).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-03-00544а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991.
2. Yairi M., Richter C. // Sens. Actuators, A. 2007. V. 137. P. 350.
3. Evstrapov A.A., Esikova N.A., Rudnitskaja G.E., Antropova T.V. // Opt. Appl. 2008. V. 38. P. 31.
4. He F., Liao Y., Lin J., Song J., Qiao L., Cheng Y., Sugio-ka K. // Sensors. 2014. V. 14. P. 19402.
5. Залодаев П.А., Сергеев М.М., Сиверс А.Н., Данилов П.А., Вейко В.П., Кудряшов С.И., Костюк Г.К.,

- Ионин А.А., Анфимова И.Н., Антропова Т.В.* // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 534.
6. *Andreeva Y.M., Sergeev M.M., Zakoldaev R.A., Gabysheva U.E. et al., Veiko V.P., Kudryashov S.I., Ionin A.A., Vocanson F., Itina T.E., Antropova T.V., Medvedev O.S.* // J. Laser Micro/Nanoeng. 2018. V. 13. P. 193.
7. *Veiko V.P., Zakoldaev R.A. Sergeev M.M., Danilov P.A., Kudryashov S.I., Kostiuk G.K., Sivers A.N., Ionin A.A., Antropova T.V., Medvedev O.S.* // Opt. Express. 2018. V. 26. P. 28152.
8. *Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Кашипурина Е.А., Пшенико О.А., Антропова Т.В.* // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. С. 446.
9. *Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Антропова Т.В.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 518.
10. *Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Гринкевич Е.А., Анфимова И.Н.* // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 346.
11. *Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 306.
12. *Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В., Анфимова И.Н.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 310.
13. *Гельферих Ф.* Иониты. Основы ионного обмена. М.: ИЛ, 1962.
14. *Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремич Е.Н. и др.* Курс физической химии. Т. 2. М.: Химия, 1973.
15. *Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина.* Л.: Химия, 1981.
16. *Григоров О.Н., Козьмина З.П., Маркович А.В., Фридрихсберг Д.А.* Электрокинетические свойства капиллярных систем. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1956.
17. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006.
18. *Справочник химика. Т. 1 / Под ред. Б.П. Никольского.* М.—Л.: Химия, 1966.
19. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Cryst. В. 1969. V. 25. P. 925.
20. *Справочник химика. Т. 3 / Под ред. Б.П. Никольского.* М.—Л.: Химия, 1965.
21. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963.
22. *Ермакова Л.Э., Волкова А.В.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 410
23. *Ермакова Л.Э.* Электроповерхностные явления в нанодисперсных системах. Дис. ... докт. хим. наук. СПб.: СПбГУ, 2001.

ВЛИЯНИЕ ГРАВИТАЦИИ НА ФИЛЬТРАЦИЮ СУБМИКРОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. В. А. Кирш^{1, 2, *}, А. А. Кирш¹

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 11907 Россия

*e-mail: va_kirsch@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2020 г.

После доработки 16.12.2020 г.

Принята к публикации 21.12.2020 г.

Исследовано влияние гравитации на осаждение субмикронных аэрозольных частиц с высокой плотностью в волокнистых фильтрах из вертикального и горизонтального (относительно направления вектора силы тяжести) потоков газа при малых числах Рейнольдса, $Re \ll 1$. На основе численного решения уравнений Стокса и конвективной диффузии рассчитаны коэффициенты захвата сферических частиц конечного размера модельными фильтрами с двух- и трехмерным полем течения и реальными фильтрами в зависимости от размера и плотности частиц, скорости и направления потока и с учетом осаждения частиц на обратной стороне волокон в восходящих потоках. Результаты расчетов подтверждаются проведенными экспериментами по осаждению субмикронных сферических серебряных частиц в сетках и волокнистых фильтрах.

DOI: 10.31857/S0023291221030071

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема высокоэффективного улавливания субмикронных аэрозольных частиц с высокой плотностью обусловлена необходимостью соблюдения санитарных норм при работе с аэрозолями металлов. Эта проблема особенно актуальна из-за присутствия таких частиц в воздухе на предприятиях с ядерными технологиями [1, 2]. Фильтрация субмикронных тяжелых аэрозолей исследована недостаточно, поскольку всегда считалось, что они осаждаются эффективно и нерешенных задач в этой области нет. Действительно, при обычной скорости тяжелые частицы осаждаются даже более эффективно, чем частицы с малой плотностью, вследствие дополнительного инерционного механизма осаждения. Однако если средняя скорость течения аэрозоля через фильтрующий материал мала, $\langle u \rangle \ll 1$ см/с, как в случае пассивных аварийных фильтров, в которых прокачка воздуха может осуществляться за счет естественной тяги, то гравитация и направление потока будут определять эффективность осаждения частиц.

Влияние гравитации на улавливание субмикронных частиц было обнаружено при измерении проскока аэрозолей через фильтр при изменении направления потока. Оказалось, что в потоке, на-

правленном через фильтр снизу вверх, проскок мелких броуновских частиц больше, чем в потоке, направленном сверху вниз, причем это различие возрастает с уменьшением скорости потока [3]. Вклад гравитации в эффективность осаждения частиц может быть значительным даже при фильтрации аэрозолей с частицами небольшой плотности [4].

Для учета гравитации были получены аналитические формулы, но только в качестве поправок к коэффициенту захвата частиц конечного размера, без учета диффузии и инерции частиц [5]. Коэффициент захвата η по определению равен доле частиц, осаждающихся из набегающего потока на единице длины волокна. Он связан с эффективностью фильтра E и коэффициентом проскока n/n_0 при осаждении частиц радиуса r_p в фильтре толщиной H и плотностью упаковки α , состоящем из волокон радиуса a , следующей формулой:

$$E = 1 - n/n_0 = 1 - \exp(-2\alpha l H \eta), \quad (1)$$

где n – концентрация частиц в потоке за фильтром, n_0 – их концентрация перед фильтром, $l = \alpha/\pi a^2$ – длина волокон в единице объема фильтра. Коэффициент захвата из вертикального потока с учетом небольшого влияния гравитации

при выполнении условий $R \ll 1$, $G \ll 1$ ($G \ll R^2$) равен [5]

$$\eta_{RG} = \eta_R + \eta_G = R^2/k_1 \pm G(1+R), \quad (2)$$

где знак плюс соответствует течению вниз, а знак минус – течению вверх, $G = U_g/U$ – параметр седиментации (отношение скорости седиментации частицы $U_g = Bmg$ к скорости невозмущенного потока перед фильтром U), $R = r_p/a$ – безразмерный радиус частицы (параметр зацепления). Здесь B – подвижность частицы, $m = (4/3)\pi r_p^3 \rho$ – масса частицы, ρ – ее плотность, g – ускорение силы тяжести, μ – вязкость газа, $C = 1 + 1.246 \text{Kn}_p + 0.42 \text{Kn}_p \exp(-0.87/\text{Kn}_p)$ – поправка Каннингема–Милликена на скольжение газа на частице (значения констант взяты из [3]), $\text{Kn}_p = \lambda/r_p$ – число Кнудсена частицы, λ – средняя длина свободного пробега молекул воздуха, $k_1 = 4\pi/F$ – гидродинамический фактор, F – безразмерная сила сопротивления единицы длины волокна, связанная с перепадом давления в фильтре

$$\Delta p^* = U\mu/HF, \quad (3)$$

где звездочка означает размерную величину. Для горизонтального течения коэффициент захвата равен [5]

$$\eta_{RG} = \eta_R + 0.5G^2(1+R)^2\eta_R^{-1}. \quad (4)$$

Осаждение частиц на волокно с учетом гидродинамического влияния соседних волокон удобно изучать на примере модельного фильтра, представляющего собой изолированный ряд параллельных волокон, расположенных перпендикулярно потоку. Для него известны поле течения и гидродинамическая сила сопротивления волокна, которая незначительно отличается от F в ячеечной модели [6], гидродинамический фактор для которой равен

$$k_1 = \alpha - 0.5 \ln \alpha - 0.25\alpha^2 - 0.75 + \tau(1-\alpha)\text{Kn}, \quad (5)$$

где $\tau = 1.15$ – коэффициент, характеризующий взаимодействие молекулы газа с поверхностью, $\text{Kn} = \lambda/a$ – число Кнудсена волокна.

Основным механизмом улавливания субмикронных аэрозолей при обычной малой скорости потока через фильтр является диффузионное смещение частиц с линий тока вблизи волокон. Коэффициент захвата безынерционных частиц конечного размера с учетом влияния соседних волокон, эффекта зацепления и слабого влияния гравитации можно оценить по формуле [5]

$$\eta = \eta_D + \eta_R + \eta_{DR} + \eta_G, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \eta_D &= 2.9k_1^{-1/3}\text{Pe}^{-2/3}, \quad \eta_R = (2k_1)^{-1}[(1+R)^{-1} - \\ &- (1+R) + 2(1+R)\ln(1+R) + 2\tau\text{Kn}(2+R) \times \\ &\times R(1+R)^{-1}], \quad \eta_{DR} = 1.24k_1^{-1/2}\text{Pe}^{-1/2}R^{2/3}, \\ \eta_G &= \pm G(1+R). \end{aligned}$$

К этой сумме также следует добавить коэффициент захвата за счет притяжения частицы под действием силы молекулярного ван-дер-ваальсового взаимодействия, который был выведен для неброуновской безынерционной частицы в [7] в приближении $R \ll 1$:

$$\eta_w = K(A_7Cr_p^2/a^5U\mu k_1^{5/2})^{2/7}, \quad (7)$$

где A_7 – константа запаздывающего ван-дер-ваальсова взаимодействия, порядок величины которой может изменяться в пределах от 10^{-20} до 10^{-18} эрг см, $K = 56E(\pi/4, 2)/75\pi \approx 0.573$, $E(\pi/4, 2)$ – эллиптический интеграл второго рода. В [8] было показано, что при $R \ll 1$ справедливо аддитивное приближение $\eta = \eta_D + \eta_{DR} + \eta_R + \eta_w$ в области максимума проскока. Формула (6) применима при условии малости инерционного числа Стокса, $\text{Stk} = 2C(\text{Kn}_p)\rho_p r_p^2 U / 9\mu a < 0.1$, т.е. когда инерцией частиц можно пренебречь.

При сильном влиянии гравитации сумма коэффициентов захвата может быть меньше, чем коэффициент захвата за счет гравитации, и тогда частицы из восходящего потока, согласно оценкам по (6), не улавливаются [9–11]. А относительно недавно сообщалось [13], что найдены условия, при которых в результате действия гравитации и инерции осаждения частиц в фильтре из потока вообще не происходит. Авторы [13] не учли эффект зацепления, т.е. собственный размер частиц, и сделали оценки при столь малых значениях числа Стокса (вплоть до $\text{Stk} \sim 10^{-5}$), при которых инерционного смещения частиц с линий тока и, следовательно, инерционного осаждения быть не может. При этом они цитируют монографию [3], в которой Фукс объяснил, почему некорректно рассматривать инерционное осаждение точечных частиц без учета их конечного размера. Добавим, что инерционное осаждение частиц конечного размера в стоковом потоке с учетом влияния гравитации и сил Ван-дер-Ваальса было впервые подробно рассмотрено в [14, 15].

При расчете осаждения безынерционных тяжелых частиц следует учитывать, что при движении по линиям тока вверх и вниз время их пребывания около волокна разное. При движении частиц снизу вверх оно больше, чем при движении сверху вниз и соответственно большим должно быть диффузионное осаждение и заметнее роль сил Ван-дер-Ваальса. Эффективность осаждения при течении снизу вверх, действительно, должна

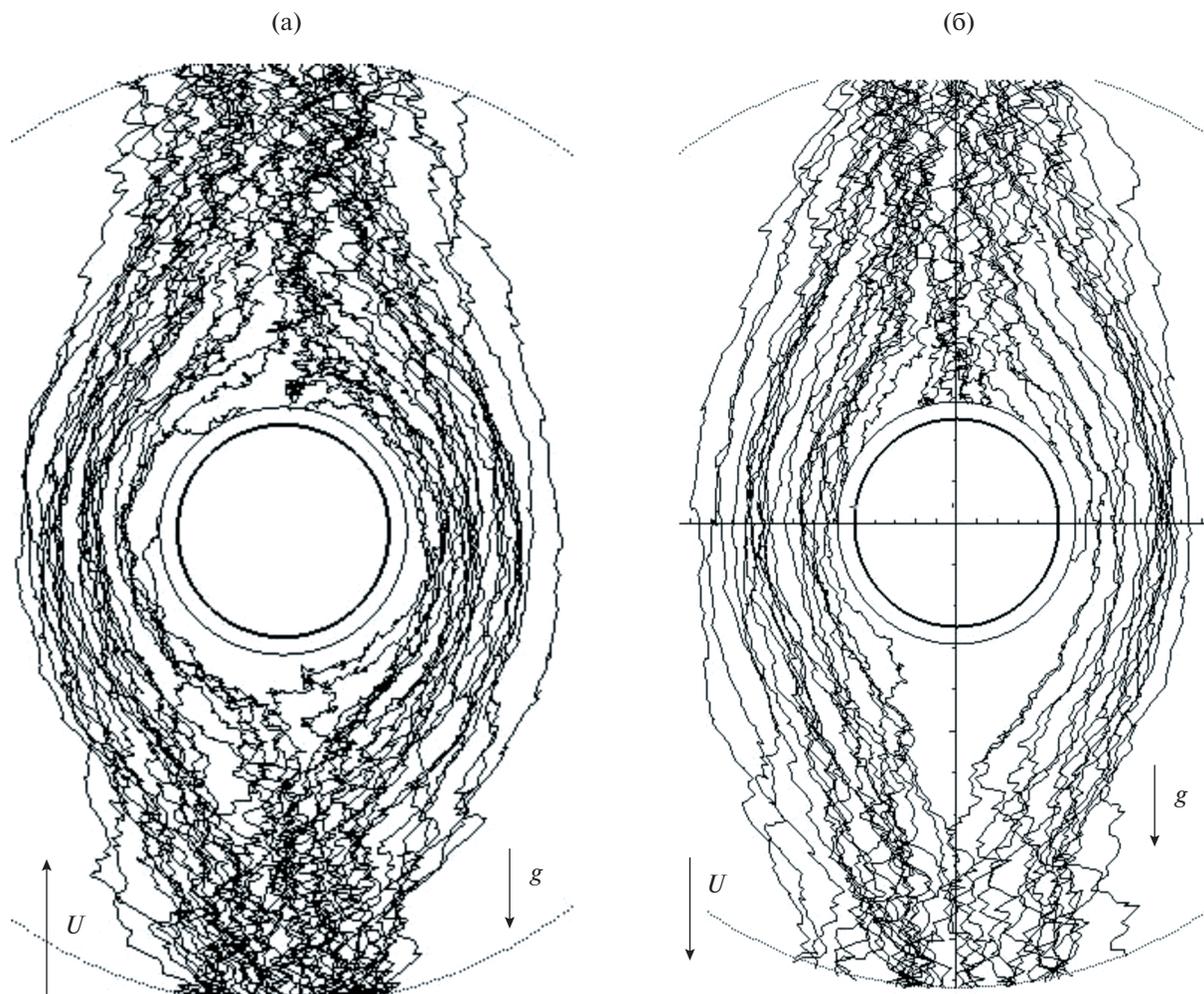


Рис. 1. Траектории частиц в восходящем (а) и нисходящем (б) потоках в ячейке Кувабары при следующих значениях параметров: $r_p = 0.5$ мкм, $a = 5$ мкм, $U = 1$ см/с, $\alpha = 0.05$, $\rho = 10$ г/см³; число траекторий $M = 50$.

резко падать, так как частицы не достигают лобовой поверхности волокна, но некоторая доля частиц, не учитываемая в (б), осаждаются на обратной стороне волокна, что и иллюстрирует рис. 1. На нем показаны траектории тяжелых броуновских частиц около волокна в коаксиальной ячейке, рассчитанные методом броуновской динамики. Количество частиц на входе в ячейку одинаковое. Видно, что в обоих случаях осаждение происходит на верхней половине волокна. При этом частицы в восходящем потоке обходят волокно и осаждаются на него сверху. Подчеркнем, что стохастический метод броуновской динамики пригоден лишь для визуализации траекторий броуновских частиц, но неприменим для точного расчета коэффициента захвата или коэффициента проскока частиц. По этой причине далее в работе мы используем континуальный подход и устойчивую конечно-разностную схему числен-

ного решения уравнения конвекции–диффузии [16].

Данная статья посвящена исследованию гравитационного осаждения субмикронных броуновских частиц в волокнистом фильтре из стокового потока воздуха при малых числах Рейнольдса, $Re \ll 1$. В первой части приводятся результаты численных расчетов осаждения частиц на волокна из вертикальных потоков сверху вниз и снизу вверх. В качестве модельного фильтра используется изолированный эквидистантный ряд параллельных круговых волокон или ячеечная модель, которые отражают основные свойства реального фильтра. Во второй части проведено сравнение результатов расчета для ряда волокон и модельной сетки из скрещенных волокон с данными экспериментов по осаждению субмикронных частиц серебра в реальных стекловолокнистых и сеточных фильтрах при разных направлениях потока.

2. РАСЧЕТ ОСАЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ЧАСТИЦ НА ВОЛОКНО

Осаждение тяжелых частиц будем рассчитывать при малой скорости течения аэрозолей при $G < 1$ и $Stk \ll 1$, т.е. в условиях, когда инерцией частиц можно пренебречь. Это накладывает ограничение на выбор скорости потока U , радиуса волокон a , радиуса частиц r_p и их плотности ρ . Перенос броуновских безынерционных частиц в пространственно неоднородном поле скоростей \mathbf{u} и сил \mathbf{f} включает в себя диффузию частиц, их конвективный перенос и миграцию в поле внешних сил. Соответствующее выражение для вектора плотности потока частиц имеет вид

$$\mathbf{j}^* = -D\nabla n^* + \mathbf{u}n^* + B\mathbf{f}n^*, \quad (8)$$

где $D(r_p)$ – коэффициент броуновской диффузии, ∇ – оператор “набла”, n – концентрация частиц в потоке, \mathbf{u} – вектор скорости конвективного потока, $B = C/6\pi\mu r_p$ – подвижность частицы, \mathbf{f} – равнодействующая внешних сил. Звездочкой отмечены размерные величины. Введем безразмерные переменные, выбирая в качестве характерных масштабов скорость перед фильтром U и радиус волокна a и нормируя концентрацию n на входную концентрацию n_0 . В безразмерных переменных уравнение стационарной конвективной диффузии $\text{div } \mathbf{j} = 0$ принимает следующий вид:

$$2Pe^{-1}\Delta n - \text{div}(\mathbf{v}n) = 0, \quad (9)$$

где $Pe = 2aU/D$ – диффузионное число Пекле, $2a$ – диаметр волокна, $\mathbf{v} = \mathbf{u} + \mathbf{v}_f$ – вектор полной скорости частицы, $\mathbf{v}_f = BU^{-1}\mathbf{f}$ – установившаяся скорость частицы относительно потока в поле внешних сил \mathbf{f} . Примем, что частицы не заряжены и на них действуют только центральные силы Ван-дер-Ваальса f_w и сила тяжести. Действие ван-дер-ваальсовых сил притяжения оказывается заметным на малых расстояниях между частицей и волокном. Эти силы влияют на осаждение субмикронных частиц из потока [7], притягивая их к волокну, и обеспечивают удержание осевших частиц.

В полярных координатах скорость частицы в поле внешних сил равна $v_r = u_r - G \cos(\chi - \theta) + BU^{-1}f_w$, $v_\theta = u_\theta - G \sin(\chi - \theta)$, где χ – угол между векторами скорости потока перед фильтром $U\mathbf{i}$ и скорости седиментации частиц, \mathbf{i} – единичный вектор в направлении оси Ox . Угол $\chi = 0$ соответствует нисходящему, $\chi = \pi$ – восходящему, $\chi = \pi/2$ – горизонтальному потоку.

Для силы ван-дер-ваальсова притяжения используем формулы для шара и плоскости, приме-

нимые при $R < 1$, когда кривизной волокна можно пренебречь [17, 18]:

$$f_6^{(w)} = -\frac{2A_6R^3}{3a\zeta^2}, \quad f_7^{(w)} = -\frac{8A_7R^3(r-1)}{15a^2\zeta^3}, \quad (10)$$

где $\zeta = (r-1)^2 - R^2$, A_6 (эрг) и A_7 (эрг см) – константы незапздывающего и запздывающего ван-дер-ваальсовых взаимодействий макроскопических тел. В расчетах во всем интервале расстояний силу Ван-дер-Ваальса аппроксимируем кусочно-непрерывной функцией

$$F_w = (F_6^w(r_0), r \leq r_0, F_6^w, r \leq \xi, F_7^w, r > \xi), \quad (11)$$

где $r_0 = 1 + \delta + R$, $\delta = \delta^*/a$, $\delta^* = 4 \text{ \AA}$ – зазор между частицей безразмерного радиуса R и волокном, примерно соответствующий минимуму потенциальной кривой межмолекулярного взаимодействия, ξ – расстояние, на котором пересекаются кривые запздывающей и незапздывающей сил.

Стационарные уравнения Стокса

$$\text{grad } p = \Delta \mathbf{u}, \quad \text{div } \mathbf{u} = 0 \quad (12)$$

и конвективной диффузии (9) решались численно методом конечных разностей с помощью схем, приведенных в [16, 19]. В уравнениях (12) $p = p^*a/U\mu$ – безразмерное давление. На входной границе расчетной ячейки ставилось условие невозмущенной скорости $u = 1$ и однородной концентрации $n = 1$. На поверхности волокна задавались условия прилипания или скольжения (в зависимости от величины Kn) и нулевой концентрации при $r = 1 + R$. На боковых границах ячейки ставились условия симметрии для компонент скоростей и для концентрации, а на выходе из ячейки – условия отсутствия вязких напряжений и выравнивания концентрации.

Коэффициент захвата частиц волокном определялся как интегральная плотность полного потока частиц на границу осаждения Γ :

$$\eta = \int_{\Gamma} j_N d\Gamma, \quad (13)$$

где j_N – нормальная компонента вектора плотности полного потока частиц (8) вдоль границы осаждения, $d\Gamma$ – элемент длины Γ . Запишем (13) в полярных координатах:

$$\eta = \tilde{r} \int_0^\pi (2Pe^{-1} \partial n / \partial r - v_r n)_{r=\tilde{r}} d\theta, \quad (14)$$

где $\tilde{r} = 1 + \delta + R$. Учитывая определение силы (11), исключая сингулярность в точке контакта, величину δ можно положить равной нулю. Поскольку $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$, значение интеграла (14) должно

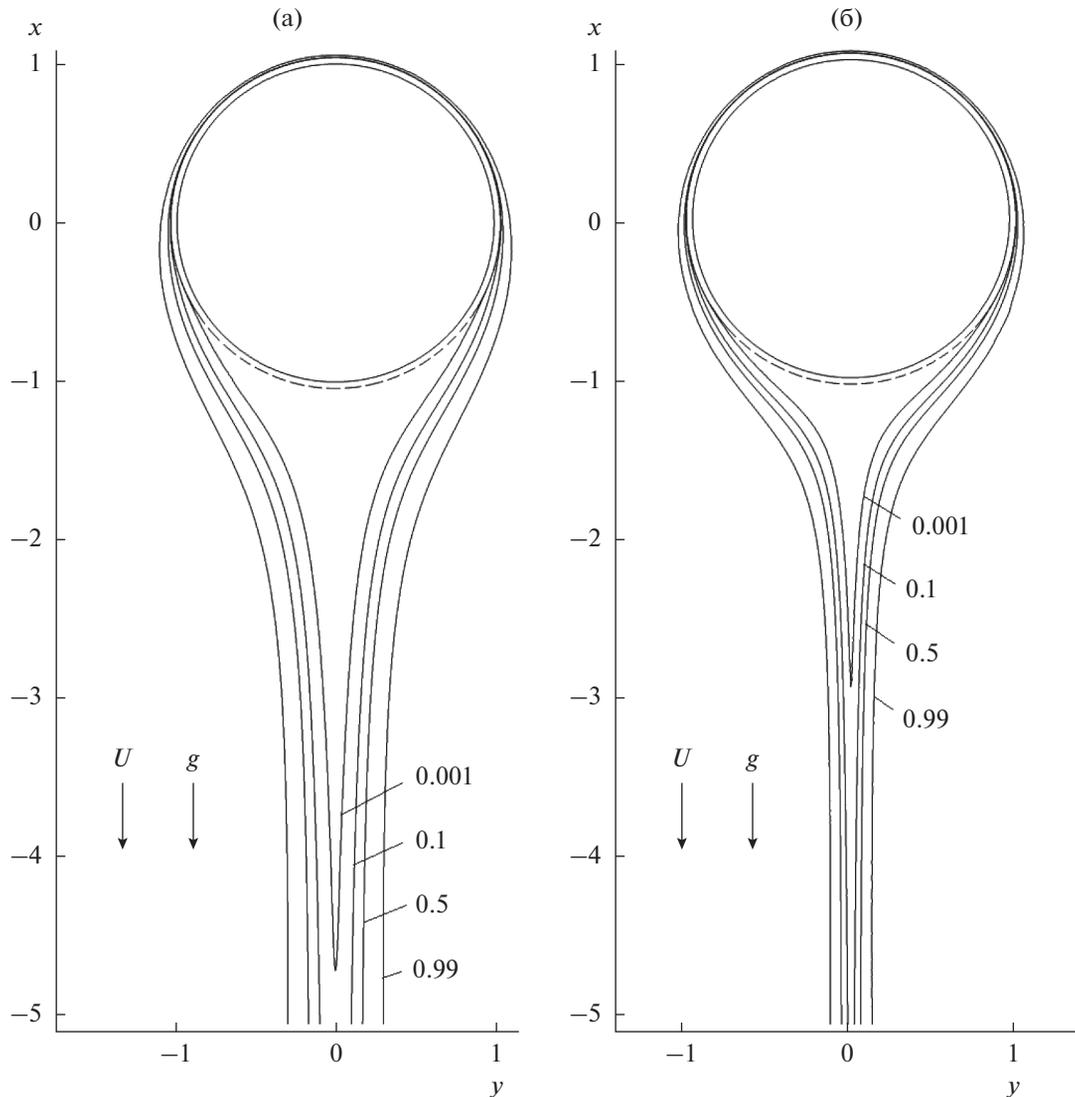


Рис. 2. Изолинии безразмерной концентрации частиц при обтекании нисходящим потоком волокна в ряду волокон при $U = 0.3$ (а) и 1 см/с (б); $b = 0.3$, $\rho = 10.5$ г/см³.

быть постоянно на окружности любого радиуса \tilde{r} внутри расчетной области в ячейке.

Нисходящий поток

На рис. 2 приведены изолинии концентрации частиц у поверхности волокна в ряду волокон, обтекаемого нисходящим потоком (сверху вниз). Здесь $b = a/h = 0.3$ – параметр ряда, где $2h$ – расстояние между осями соседних волокон. Видно, что в случае крупных тяжелых частиц все частицы в верхней зоне волокна подходят вплотную к нему, а в области диффузионного следа за волокном образуется зона, свободная от частиц. При этом за счет дополнительного осаждения сверху гравитация увеличивает эффективность фильтра.

Были рассчитаны зависимости коэффициента захвата тяжелых частиц от их радиуса при фильтрации в нисходящем потоке в ячейечной модели. Они представлены на рис. 3, где для сравнения приведены кривые, рассчитанные без учета гравитации, которые монотонно убывают с ростом r_p из-за уменьшения вклада диффузионного осаждения. Эти кривые не достигают минимума (максимума проскока), поскольку в данном примере при малой скорости потока рассмотрены толстые волокна. Из рисунков следует, что с учетом гравитации величина η резко возрастает, почти на порядок, что нельзя не учитывать, т.к. величина η входит в показатель экспоненты в формуле для эффективности фильтра (1). Прямое численное моделирование осаждения в ячейке и расчет по аддитивному приближению (6) дают

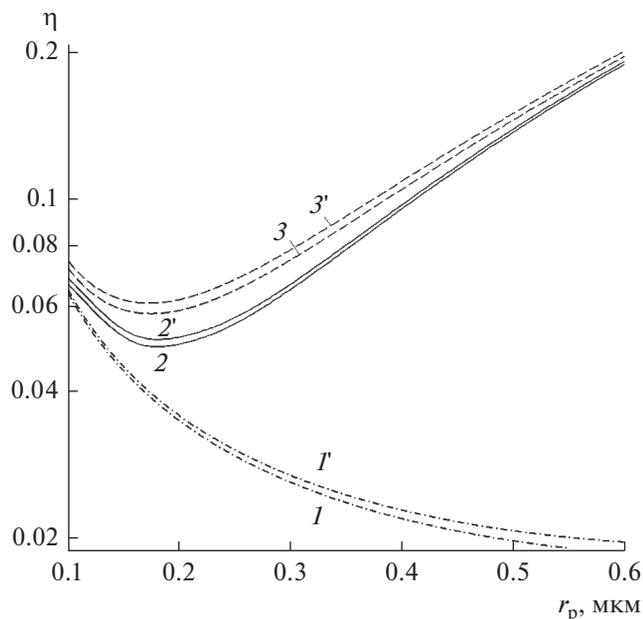


Рис. 3. Зависимости коэффициента захвата частиц в ячейке Кувабары из потока сверху вниз от их радиуса при $U = 0.3$ см/с: 1, 1' — расчет по (6) без учета гравитации, 2, 2' — прямое моделирование по (9), (14), 3, 3' — расчет по (6) с учетом гравитации; 1–3 — без учета сил Ван-дер-Ваальса, 1'–3' — с учетом ван-дер-ваальсова взаимодействия при $A_7 = 10^{-18}$ эрг см; $\alpha = 0.0707$, $a = 15$ мкм, $\rho = 10.5$ г/см³.

довольно близкие значения η и тот же характер зависимости η от r_p .

Восходящий поток

Распределение концентрации при обтекании волокна потоком крупных частиц снизу вверх показано на рис. 4, где явно видно (как и на рис. 1), что перед обтекаемым волокном, а также в боковых зонах частицы отсутствуют. Зона нулевой концентрации тем заметнее, чем тяжелее частицы, но с ростом скорости потока толщина этой зоны убывает. При этом в области задней осевой линии небольшое осаждение все же имеет место — тяжелые частицы диффундируют в область диффузионного следа вдали от волокна и возвращаются к нему благодаря гравитации.

На рис. 5 приводится сравнение зависимостей коэффициента захвата частиц от их радиуса при фильтрации в восходящем потоке с учетом гравитации (кривые 2, 2' и 3, 3') и аналогичных зависимостей без учета гравитации (кривые 1, 1'). Кривые 1, 1' и 3, 3', рассчитанные по формуле (6), резко различаются, откуда следует, что учет гравитации качественно изменяет характер осаждения — с ростом размера частиц коэффициент захвата резко уменьшается. Отметим, что учет действия сил Ван-дер-Ваальса (кривые 1' и 3')

незначительно увеличил коэффициент захвата в данном примере (кривые 1 и 3), поскольку расчеты выполнены для толстых волокон. И совершенно другой вид имеют зависимости $\eta(r_p)$ (кривые 2, 2'), полученные численным методом, когда учитывается осаждение частиц на обратной стороне волокна. На рис. 5 видно что, начиная с $r_p = 0.3$ мкм, η перестает уменьшаться и его значения выходят на плато. Убывание коэффициента захвата с ростом r_p (кривые 1 и 3) происходит в результате уменьшения коэффициента диффузии и, следовательно, уменьшения диффузионного осаждения, причем рост осаждения за счет зацепления не успевает компенсировать это уменьшение, но его компенсирует гравитационное осаждение на обратной стороне волокна. Таким образом, при осаждении тяжелых частиц в условиях доминирующего влияния гравитации коэффициент захвата частиц из восходящего потока не становится исчезающе малым.

Для случая восходящего потока расчетные зависимости коэффициента захвата частиц разной плотности в ряду волокон от радиуса частиц приведены на рис. 6. При всех значениях плотности величина η мелких частиц падает с ростом r_p , так как уменьшается η_D . Кроме того, обратим внимание на то, что эффективность осаждения крупных и самых тяжелых частиц — такая же, как и частиц, на осаждение которых гравитация практически не влияет, поскольку имеет место осаждение на обратную сторону волокон по отношению к потоку. Таким образом, с ростом размера тяжелых частиц коэффициент захвата вначале убывает, а затем, когда начинается осаждение на обратной стороне волокна, он медленно растет в отличие от коэффициента захвата в ячейке, что связано с возможностью расчета в модели ряда волокон диффузии частиц в протяженном диффузионном следе за волокном. Ячеечная модель ограничена радиусом ячейки, а в модели ряда расчетная область может быть выбрана сколь угодно большой по направлению потока, что позволяет рассчитывать эволюцию диффузионного следа.

Горизонтальный поток

Влияние гравитации на осаждение частиц на волокно из горизонтального потока в зависимости от их плотности показано на рис. 7. Видно, что при малой скорости потока крупные тяжелые частицы не осаждаются на нижней стороне волокна. Под волокном образуется свободная от частиц зона. Также видно, что гравитация смещает частицы в гидродинамическом следе, из-за чего диффузионный след за волокном искривляется, становится несимметричным относительно пото-

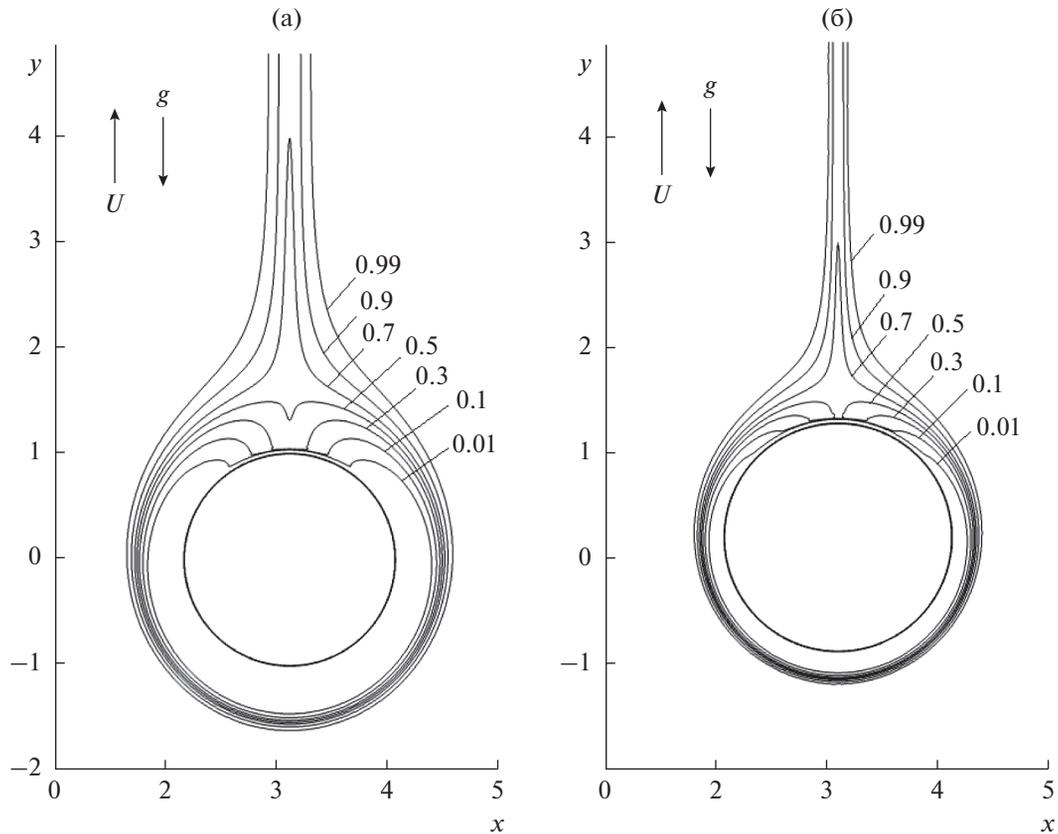


Рис. 4. Изолинии безразмерной концентрации частиц при осаждении из восходящего потока в ряду волокон при $U = 0.3$ (а) и 1 см/с (б); $r_p = 0.6$ мкм, $\rho = 10.5$ г/см³, $a = 15$ мкм, $b = 0.3$.

ка и также смещается вниз. С ростом скорости потока этот эффект уменьшается и исчезает.

Как отмечалось выше, влияние гравитации увеличивает осаждение из горизонтального потока с ростом размера частиц при $r_p > 0.3$ мкм. Начальное уменьшение коэффициента захвата частиц с ростом r_p является следствием того, что падает диффузионная подвижность частиц, но затем начинает сказываться влияние гравитации, которое и ведет к росту осаждения частиц. И очевидно, что влияние гравитации проявляется сильнее с ростом плотности частиц (рис. 8). Если пренебречь вкладом гравитации (кривая I), то осаждение будет идти только за счет эффектов диффузии и зацепления, и монотонное уменьшение коэффициента захвата будет наблюдаться вплоть до области “максимума проскока”.

Осаждение частиц в модельных фильтрах с трехмерным полем течения

Для экспериментального изучения влияния гравитации на осаждение частиц в условиях трехмерного течения, а именно, в области пересечения волокон в фильтре, мы выбрали сетки. При

этом расчеты вели для модельных сеток, состоящих из двух повернутых на 90° соприкасающихся рядов волокон. Величины проскока частиц через сетки были найдены путем совместного численного решения уравнений Стокса и конвективной диффузии. На рис. 9 результаты расчетов для модельной сетки с трехмерным полем течения сравниваются с расчетами проскока частиц через два ряда волокон с двумерным полем течения в восходящем и нисходящем потоках. Сравнение показывает, что учет трехмерности течения не вносит существенных отличий: величины проскока через сетки практически равны произведению проскоков через два изолированных ряда волокон. Также отметим, что в случае восходящего потока кривые, описывающие проскок частиц через сетки, при малой скорости U имеют слабо выраженный максимум.

Таким образом, из полученных данных следует, что осаждение на волокна фильтра тяжелых частиц из восходящего потока происходит и при малой скорости. Этот вывод, как будет показано ниже, подтверждается экспериментально.

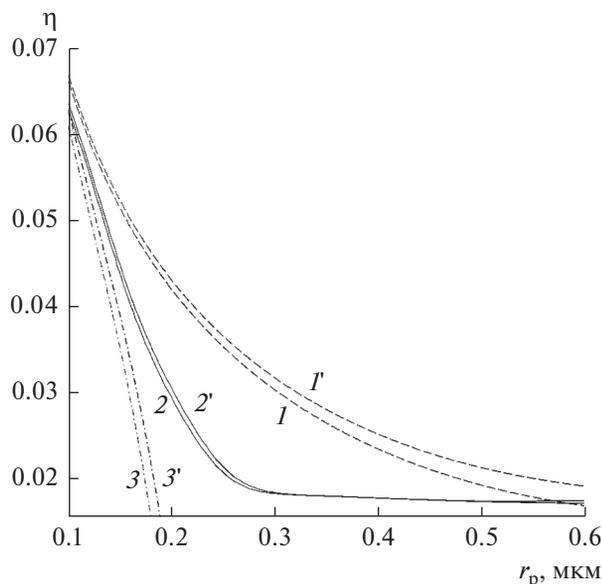


Рис. 5. Зависимости коэффициента захвата частиц волокном в ячейке Кувабары из восходящего потока от их радиуса при $U = 0.3$ см/с: 1, 1' – расчет по (6) без учета гравитации, 2, 2' – прямое моделирование по (14), 3, 3' – расчет по (6) с учетом гравитации; 1–3 – без учета сил Ван-дер-Ваальса, 1'–3' – с учетом ван-дер-ваальсова взаимодействия при $A_7 = 10^{-18}$ эрг см; $\alpha = 0.0707$, $a = 15$ мкм, $\rho = 10.5$ г/см³.

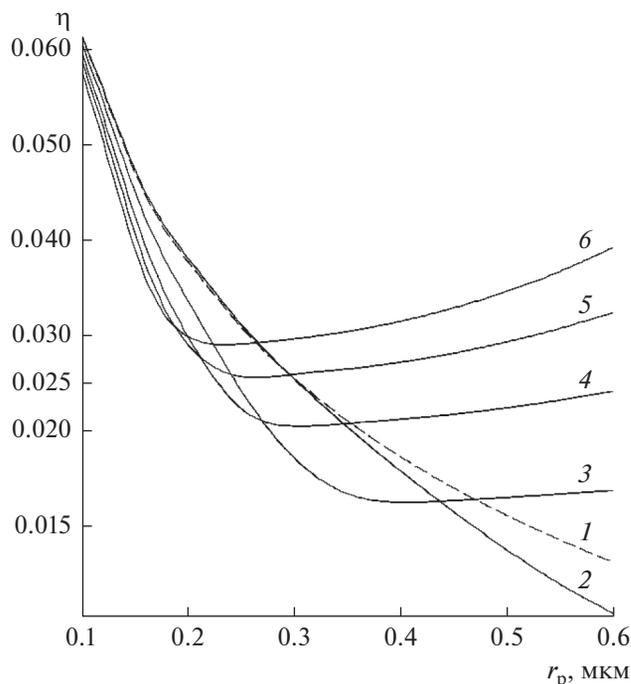


Рис. 6. Зависимости коэффициента захвата частиц от их радиуса в ряду волокон из восходящего потока при $U = 0.3$ см/с для значений плотности частиц $\rho = 1$ (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5), 20 г/см³ (6) и без учета гравитации (1); $a = 15$ мкм, $b = 0.3$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования осаждения в фильтре субмикронных частиц с высокой плотностью были использованы аэрозоли, которые получали диспергированием высокодисперсного порошка серебра в камере объемом 200 л. Образующиеся взвешенные частицы, состоящие из агрегированных наночастиц, имели несферическую форму. Крупные частицы быстро оседали, и в объеме оставались частицы субмикронного размера. На рис. 10 показаны частицы серебра, отобранные на аналитическом фильтре. Во взвешенном состоянии размер частиц определялся с помощью многоканального аэрозольного спектрометра. Для получения сферических частиц серебра поток аэрозоля пропусклся через трубчатую печь при температуре 870°C с расходом 1 л/мин. На выходе получались сферические частицы (рис. 11).

На рис. 12 видно, что некоторые крупные частицы серебра не успевали полностью расплавиться. Они были достаточно компактными и состояли из мелких шариков. Большая часть исходных и расплавленных частиц была заряжена. Заряженные частицы удалялись в конденсаторе, между пластинами которого создавалась разность потенциалов, причем было установлено, что наличие заряда почти не сказывалось на величине проскока частиц диаметром более 0.4 мкм.

Частицы субмикронного размера с трудом улавливаются в фильтрах и, как правило, являются в широком диапазоне скорости наиболее проникающими через волокнистые фильтры с разными параметрами. Поэтому для выяснения специфики фильтрации при малой скорости в качестве фильтров были использованы толстые слои металлических сеток, которые обеспечивали надежное измерение эффективности улавливания при $n/n_0 < 0.5$.

Первая серия измерений проводилась с сетками из проволочек диаметром $2a = 30$ мкм, расстояние между осями которых равно $2h = 100$ мкм. Сетки площадью 10 см² в количестве $N = 100, 200$ и 300 штук помещались в одинаковые фильтродержатели. Особо отметим, что при выборе условий проведения экспериментов необходимо было исключить потери частиц в коммуникациях из-за малых расходов аэрозолей, пропускаемых через фильтр. С этой целью поток, подводимый к сеточному фильтру, разделялся на две части. Маленькая часть потока пропусклась через сетки, а большая отфильтровывалась с помощью параллельного НЕРА-фильтра, и затем на выходе оба потока смешивались и поступали в спектрометр.

Схема установки показана на рис. 13, где видно, как переключаются потоки снизу вверх и сверху вниз, и что параллельно с фильтрами 4 и 5

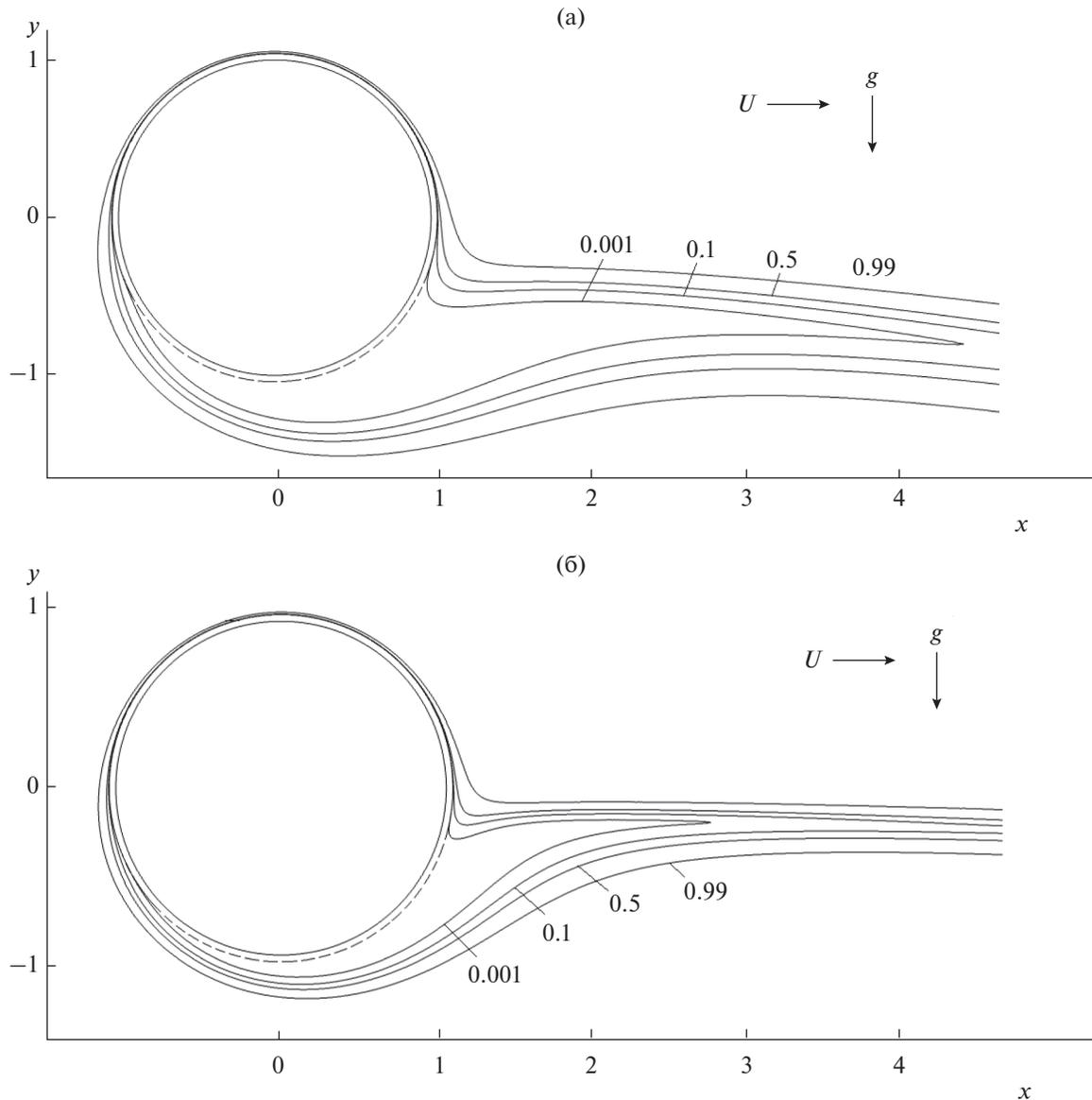


Рис. 7. Изолинии безразмерной концентрации частиц при осаждении из горизонтального потока в ряду волокон при $U = 0.3$ (а) и 1 см/с (б); $r_p = 0.6$ мкм, $\rho = 10.5$ г/см³, $a = 15$ мкм, $b = 0.3$.

находился фильтр-держатель b с одной сеткой (измеряемая концентрация частиц на выходе соответствовала концентрации до фильтра n_0). Для измерения осаждения частиц из горизонтального потока фильтры поворачивали.

Вторая серия измерений при малой скорости проводилась с тонкими стекловолокнистыми материалами. Изменение скорости достигалось за счет увеличения площади фильтра. Подходящие значения проскока подбирались за счет числа слоев. Для измерения размеров и концентрации частиц использовался фотоэлектрический счетчик *И*.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В опытах с одновременным измерением проскока через три фильтра, состоящих из 100, 200 и 300 сеток, при скорости 1 см/с было показано, что при направлении потока снизу вверх зависимость проскока частиц от числа сеток имеет экспоненциальный характер, в том числе, в области размеров частиц, для которых начинает заметно проявляться влияние гравитации. Совпадение значений коэффициента захвата наблюдалось для частиц всех размеров.

Измеренные значения проскока для фильтра, состоящего из 100 сеток, представлены на рис. 14. В этих опытах скорость седиментации крупных

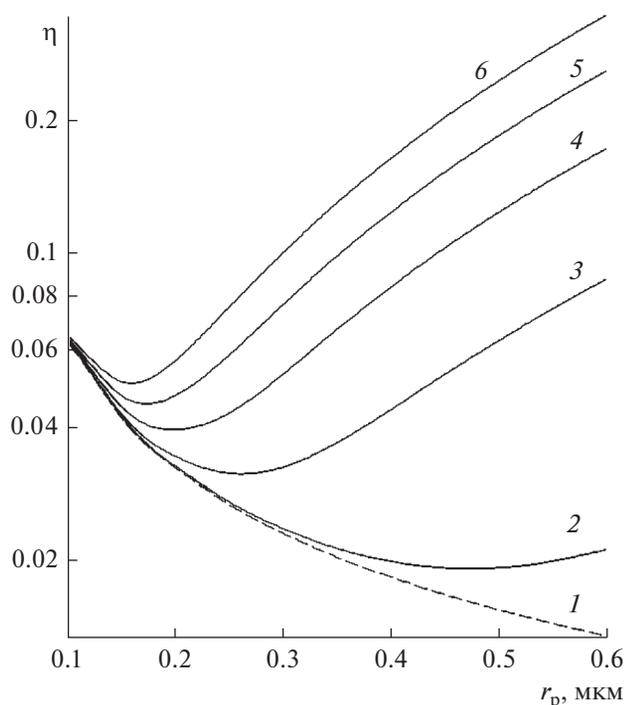


Рис. 8. Зависимости коэффициента захвата частиц от их радиуса в ряду волокон из горизонтального потока при $U = 0.3$ см/с для значений плотности частиц $\rho = 1$ (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5), 20 г/см³ (6) и без учета гравитации (1); $a = 15$ мкм, $b = 0.3$.

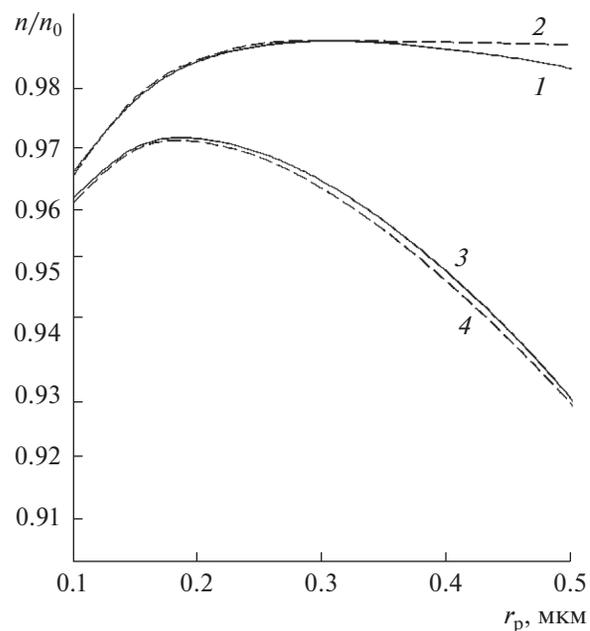


Рис. 9. Расчетные зависимости коэффициента проскока тяжелых частиц через модельную сетку (1, 3) и через два ряда волокон (2, 4) от радиуса частиц: 1, 2 – восходящий поток, 3, 4 – нисходящий поток; $U = 0.3$ см/с, $\rho = 10.5$ г/см³, $a = 15$ мкм, $b = 0.3$.

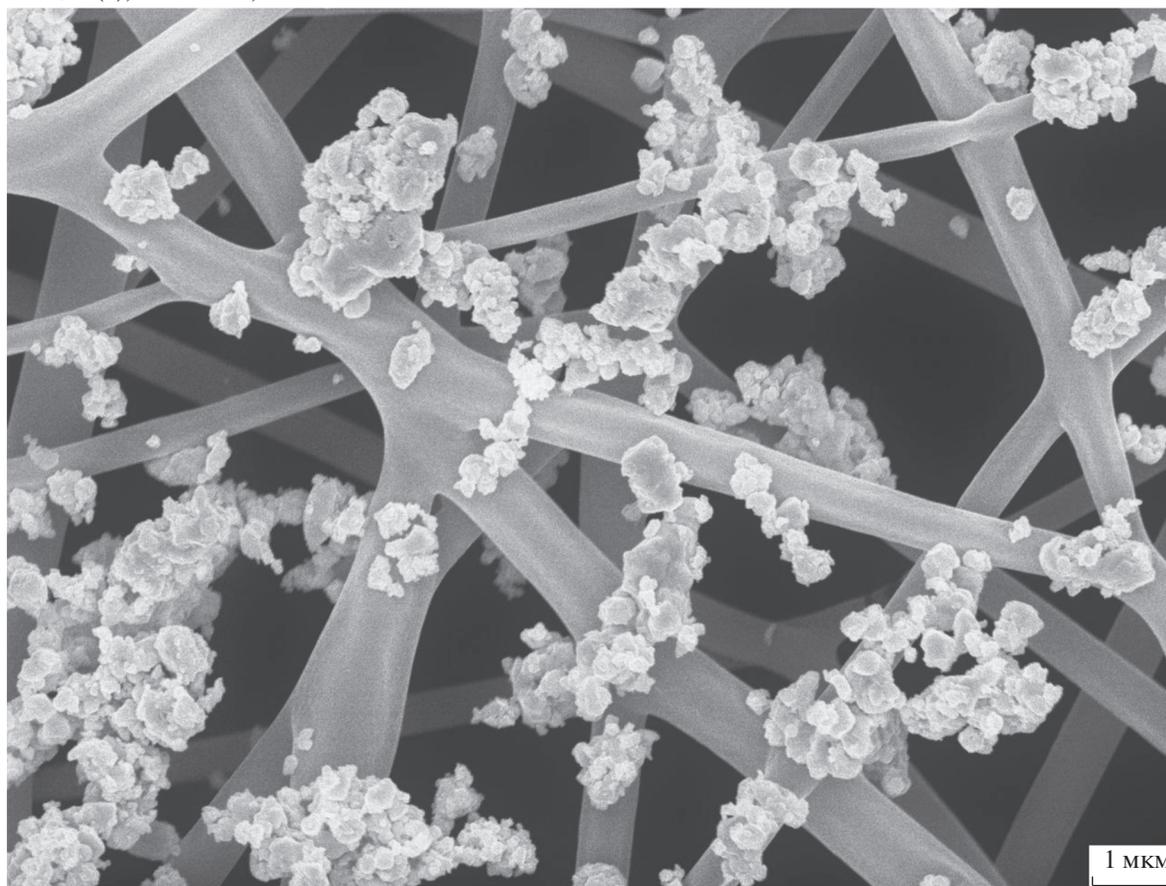


Рис. 10. Аэрозольные частицы, полученные при диспергировании серебряного порошка.

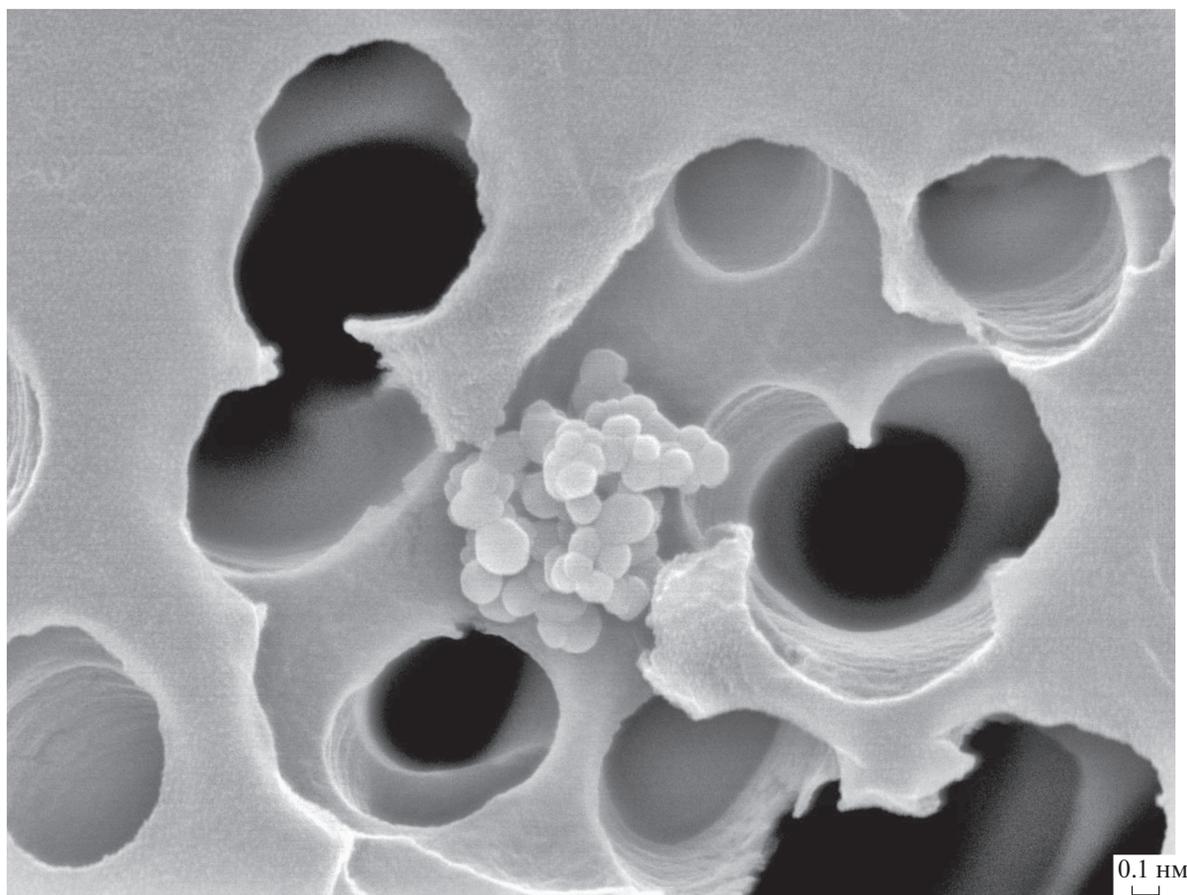


Рис. 11. Серебряная микрочастица из наногранул на ядерном фильтре.

частиц с $r_p = 0.5$ мкм и $\rho = 10$ г/см³ (с учетом поправки Каннингема) составляла 0.035 см/с. Здесь точками показаны результаты измерений проскока при двух значениях скорости, $U = 0.3$ см/с (а) и $U = 1$ см/с (б), а сплошными кривыми – результаты расчета проскока по формуле (1), которая для сеток и рядов имеет вид: $n/n_0 = \exp(-2aL\eta)$, где $L = N/2h$ – длина волокон, приходящаяся на единицу площади фильтра, N – число сеток или рядов параллельных волокон, $2h$ – расстояние между волокнами в ряду. Кривые 1, 3 относятся к сеткам ($N = 100$), кривые 2, 4 – к 200 отдельным рядам волокон (эквивалент 100 сеток). Коэффициенты захвата η для единицы длины волокна были найдены прямым численным моделированием осаждения частиц на сетке, состоящей из двух скрещенных рядов волокон, и в изолированном ряду параллельных волокон. Видно, что влияние гравитационного осаждения начинает проявляться для частиц уже с $r_p > 0.1$ мкм, и при $r_p > 0.2$ мкм проскок частиц из восходящего потока становится почти на порядок больше, чем из нисходящего. Но только при $r_p > 0.3$ мкм, когда гра-

витационный механизм осаждения становится основным, проскок в восходящем потоке больше не растет, а остается почти постоянным. То же самое наблюдается и в случае горизонтального потока (рис. 15).

Для исследования фильтрации при малой скорости реальными фильтрами были выбраны тонкие стекловолоконистые материалы (стекловуаль) со средним диаметром волокон, равным $\langle a \rangle = 2.74$ мкм, $\langle a^2 \rangle^{1/2} = 3.2$ мкм, $\alpha_0 H = 1.72 \times 10^{-3}$, $\alpha_0 = 0.03$ [20]. На рис. 16 приведены результаты измерений эффективности улавливания серебряных частиц в тонковолокнистых фильтрах при скорости $U = 0.3$ см/с. Для достижения заметного осаждения использовались фильтры, состоящие из 5 и 10 слоев волокон. Числа Стокса были малы, $Stk < 0.1$, поэтому даже для самых крупных частиц инерционное осаждение исключалось.

Поскольку структура стекловуали никак не определена, невозможен прямой численный расчет коэффициента захвата и проскока частиц для этого фильтра. Поэтому для сравнения с экспериментом мы рассчитали коэффициент захвата для

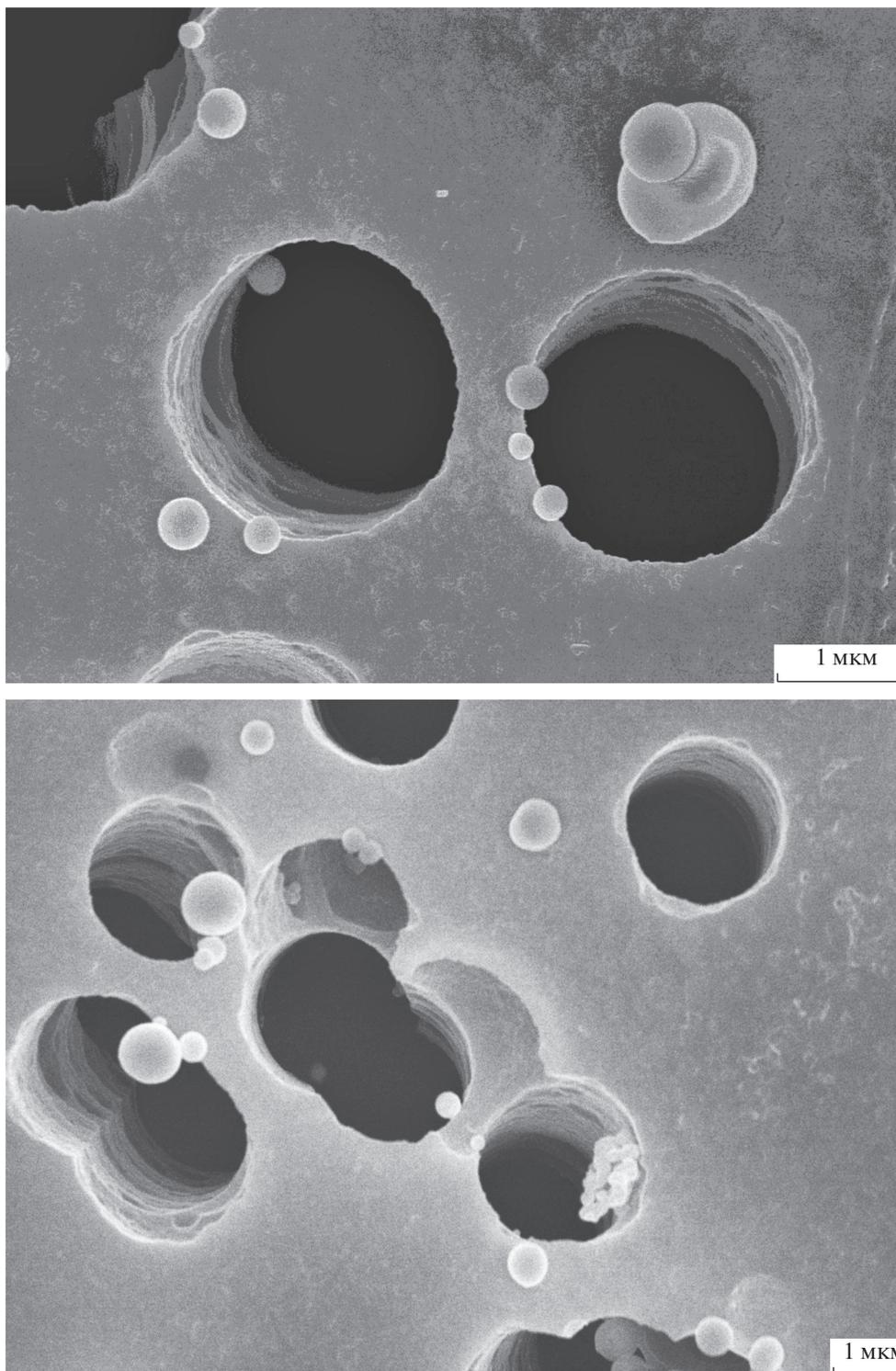


Рис. 12. Оплавленные частицы на ядерных фильтрах с диаметром пор 2 мкм.

изолированного ряда волокон с теми же средним радиусом волокон и параметром $b = 2(\alpha/\pi)^{1/2}$, соответствующим плотности упаковки вуали. Экспериментальные значения коэффициента захвата

определили по формуле для модельного веерного фильтра также для среднего радиуса $\langle a \rangle$ по формуле (6), где $l = \alpha/\pi \langle a^2 \rangle$, и воспользовались тем экспериментальным фактом, что измеренный коэф-

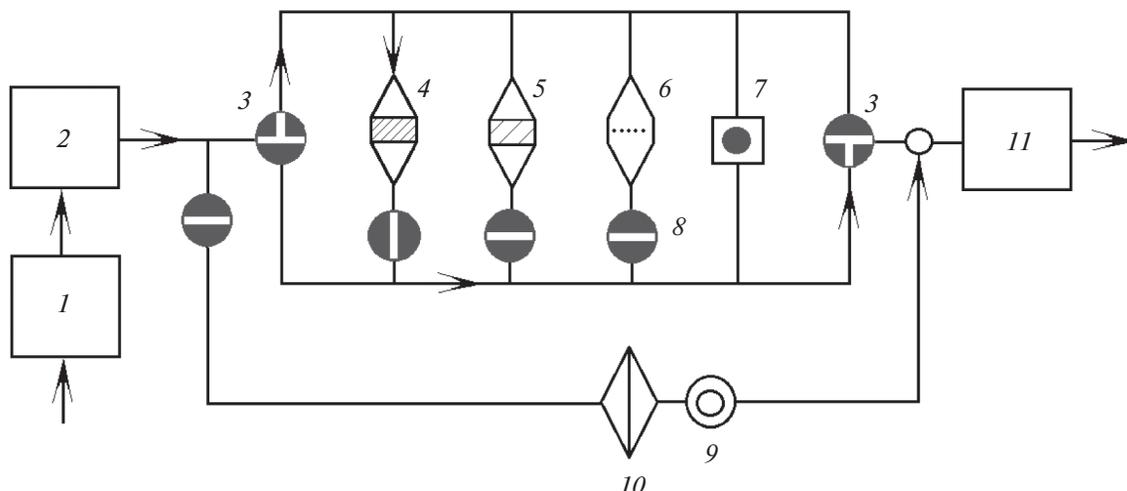


Рис. 13. Схема установки для измерения осаждения частиц: 1 – генератор частиц, 2 – камера с аэрозолем, 3 – краны для переключения направления потока, 4 – стекловолоконный фильтр, 5 – сеточный фильтр, 6 – фильтр-держатель с одной сеткой, 7 – дифференциальный манометр, 8 – запорные краны, 9 – расходомер, 10 – “абсолютный” фильтр, 11 – спектрометр (счетчик) аэрозолей.

коэффициент захвата меньше расчетного для веерной модели во столько раз, во сколько измеренная средняя сила сопротивления F меньше, чем сила F^f для веерной модели [5]. Из измерений перепада давления рассчитали F по формуле (3), а по формуле (5) при $\alpha = \alpha_0/(\pi/2)$ нашли F^f [5]. Перепад давления в фильтре, состоящем из 5 и 10 слоев, измерялся в зависимости от скорости в диапазоне ее значений от 0.3 до 100 см/с. Поскольку величины Δp^* были малы, то сжатия фильтра не наблюдалось, о чем свидетельствовала строгая линейность зависимости $\Delta p^*(U)$ во всем диапазоне скорости. Рассчитанная из $\Delta p^*(U)$ по (4) средняя сила сопротивления стекловолокна равна $F^f = 5.0$, что в 1.7 меньше, чем в эталонном фильтре. Из данных, приведенных на рис. 16, следует, что значения проскока в восходящих потоках значительно больше, чем в нисходящих. При $r_p < 0.3$ мкм экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются с расчетом для 5 и 10 слоев, что свидетельствует о существовании экспоненциальной зависимости проскока частиц от толщины фильтра даже в области существенного влияния гравитации, при этом для частиц большего размера теория переоценивает реальную эффективность фильтра. И важно отметить, что в случае восходящего потока экспериментальные данные не превышают расчетных – эффективность фильтров не стремится к нулю с ростом r_p , как это следует из оценок по (6).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически и экспериментально изучено осаждение частиц в волокнистом фильтре с учетом влияния гравитации. На основе прямого численного решения уравнений Стокса и уравнения конвективной диффузии с учетом конечного размера частиц рассчитаны коэффициенты захвата в модельных фильтрах с двух- и трехмерной структурой в зависимости от параметров фильтров, размера и плотности частиц и условий фильтрации.

Результаты расчетов подтверждаются проведенными экспериментами по осаждению субмикронных сферических серебряных частиц из восходящих и нисходящих потоков в сетках и в фильтрах при малой скорости течения газа. Показано существенное влияние гравитации на осаждение субмикронных частиц с высокой плотностью при малой скорости потока. Особенно заметно ее влияние при осаждении таких частиц из восходящего потока в фильтрах. В этом случае эффективность фильтрации резко падает с ростом размера частиц; при этом она не стремится к нулю, как это следует из оценок по формуле (6). Показано, что хотя средняя скорость потока в фильтре больше скорости седиментации частиц, но при обтекании волокна потоком частицы падают на волокно сверху, так как над волокном, особенно вблизи его поверхности, в области гидродинамического следа скорость восходящего потока меньше скорости седиментации. Это – принципиальный результат, указывающий на то, что влияние гравитации в восходящем потоке не уменьшает эффективность фильтра до нуля.

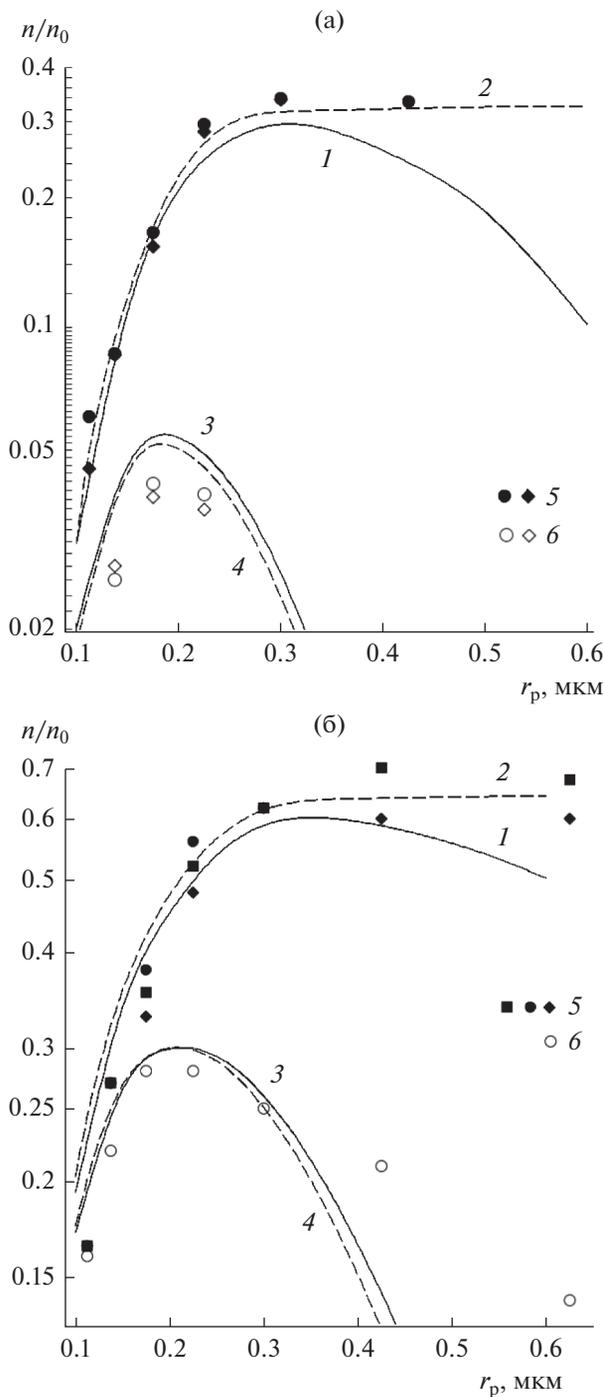


Рис. 14. Зависимости проскока частиц от их радиуса для 100 плетеных сеток (1, 3, 5, 6) и 200 рядов параллельных волокон (2, 4) при $U = 0.3$ (а) и 1 см/с (б): 1–4 – расчет, 5, 6 – эксперимент; 1, 2, 5 – восходящий поток, 3, 4 – нисходящий поток; $\rho = 10.5$ г/см³, $b = 0.3$.

В этом случае эффективность фильтрации много меньше, чем при горизонтальном направлении потока и, тем более, при нисходящем потоке. Этот вывод относится к фильтрации при малых скоростях потока. При обычной скорости, поряд-

ка нескольких см/с, влияние гравитации даже для тяжелых частиц сказывается менее заметно. Это следует учитывать при создании фильтрующих систем для очистки воздуха с очень малым расходом и не устанавливать фильтр в восходящем по-

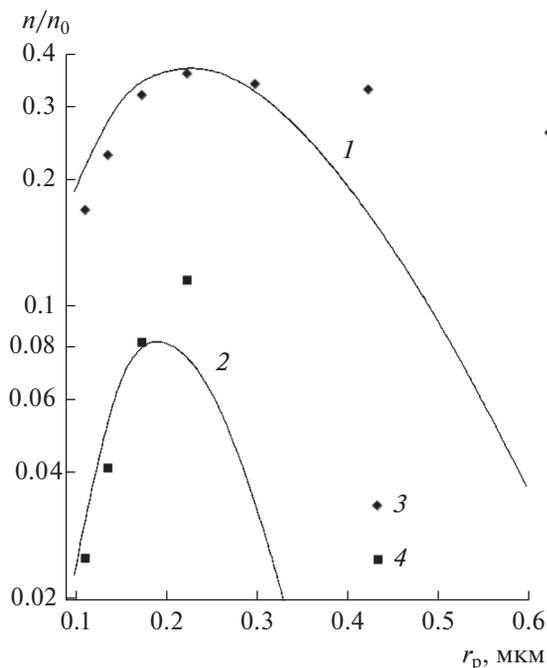


Рис. 15. Зависимости коэффициента проскока частиц через 100 плетеных сеток от радиуса частиц в горизонтальном потоке при $U = 0.3$ (1, 3) и 1 см/с (2, 4): 1, 2 – расчет, 3, 4 – эксперимент; $\rho = 10.5$ г/см³, $b = 0.3$.

токе, в котором осаждение частиц мало. И, наоборот, целесообразно, использовать фильтрующие системы с потоком, направленным сверху вниз, когда гравитационное осаждение увеличивает эффективность фильтра.

Полученные результаты соответствуют начальной стадии работы фильтра. Очевидно, что процесс забивки фильтров тяжелыми частицами будет заметно отличаться от случая, когда гравитация не влияет на осаждение. Заранее неизвестно, как будет изменяться эффективность фильтра по мере забивки, поскольку рост осадка на волокнах приведет к росту скорости потока в зазорах между волокнами. Вклад гравитационного механизма осаждения частиц усложнит задачу расчета ресурса фильтра. Эти вопросы требуют специального рассмотрения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность А.Е. Негину за помощь в проведении экспериментов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана НИЦ “Курчатовский институт” (приказ № 115 от 30.01.2018).

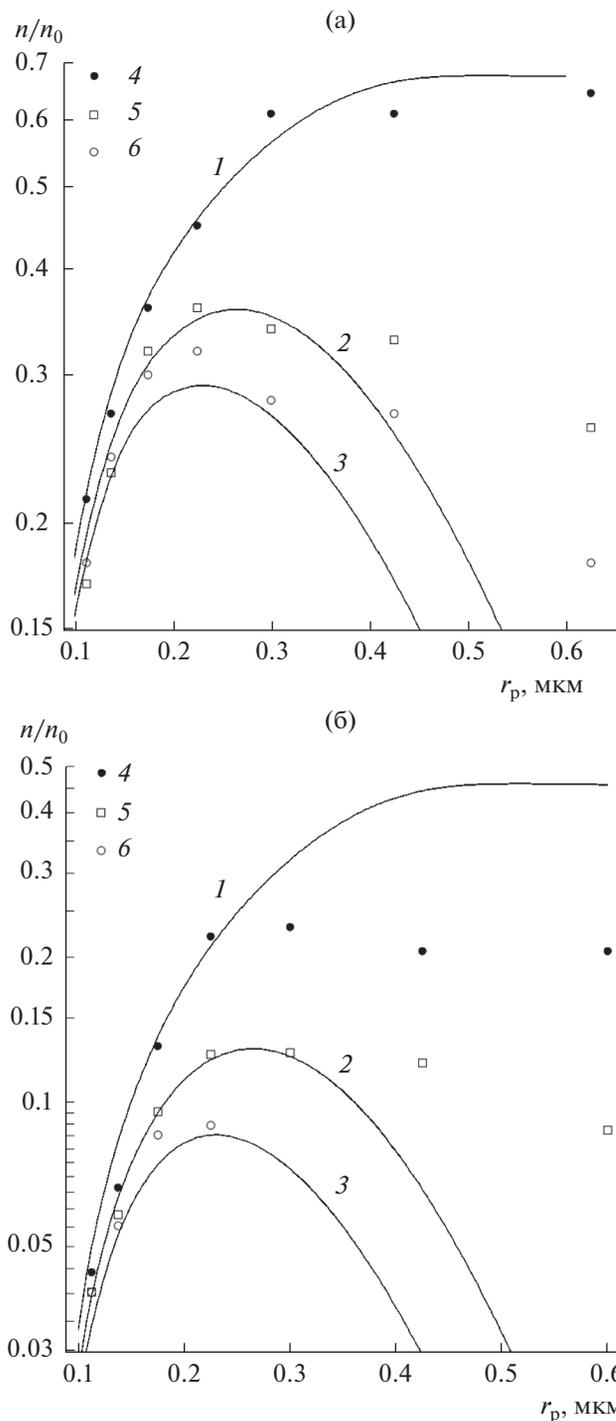


Рис. 16. Коэффициенты проскока частиц через стекловолоконный фильтр из 5 (а) и 10 слоев (б) в восходящем (1, 4), горизонтальном (2, 5) и нисходящем (3, 6) потоках в зависимости от радиуса частиц при $U = 0.3$ см/с. Параметры фильтра приведены в тексте.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lippmann M.* // Aerosols Handbook, Measurement, Dosimetry, and Health Effect. Ed. by Ruser L.S., Harley N.H. Boca Raton: CRC Press, 2013, P. 357.
2. *Dyment J.* // Proc. Int. Colloq. Radioactive Pollution of Gaseous Media, CEN, Saslay, 1963. P. 395.
3. *Fuchs N.A.* Mechanics of Aerosols. Oxford: Pergamon Press, 1964.
4. *Thomas J.W., Rimberg D., Miller T.J.* // J. Aerosol Sci. 1971. V. 2. P. 31.
5. *Kirsch A.A., Stechkina I.B.* // Fundamentals of Aerosol Science. Ed. by Shaw D.T. N.Y.: Wiley-Interscience, 1978. P. 165.
6. *Kuwabara S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1959. V. 14. P. 527.
7. *Кири В.А.* // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. С. 790.
8. *Кири В.А.* // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. С. 497.
9. *Pich J.* // Filtration: Principles and Practices, Ed. by Matteson M. and Orr C. N.Y.: Marcel Dekker, 1987. P. 1.
10. *Davies C.N.* Air Filtration. N.Y.: Academic Press, 1973.
11. *Brown R.C.* Air Filtration. Oxford: Pergamon Press, 1993.
12. *Kanaoka C.* // KONA Powder and Particle J. 2019. № 36. P. 88.
13. *Araujo A.D., Andrade J.S. Jr., Herrmann H.J.* // Phys. Rev. Let. 2006. V. 97. Article 138001.
14. *Кири В.А.* // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. С. 50.
15. *Кири В.А.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 352.
16. *Берковский Б.М., Полевиков В.К.* // Инж.-физ. журн. 1973. Т. 24. С. 842.
17. *Натанер Н.С.* // Physica. 1937. V. 4. P. 1058.
18. *Vouwkamp C.J.* // Physica. 1947. V. 13. P. 501.
19. *Берковский Б.М., Ноготов Е.Ф.* Разностные методы исследования задач теплообмена. Минск: Наука и Техника, 1976.
20. *Черняков А.Л., Кири А.А.* // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 228.

УДК 541.182.213+621.928.95

ВЛИЯНИЕ НАНОИГОЛОЧЕК НА ВОЛОКНАХ И ЧАСТИЦАХ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФИЛЬТРАЦИИ АЭРОЗОЛЕЙ

© 2021 г. В. А. Кириш¹, *, А. А. Кириш²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: va_kirsch@mail.ru

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 06.01.2021 г.

Принята к публикации 08.01.2021 г.

Исследовано осаждение в фильтре аэрозольных частиц на волокнах, покрытых высокопористыми слоями радиально ориентированных иголочек, и осаждение на гладких волокнах частиц, покрытых иголочками. Рассчитано стоково поле течения в модельном ряду параллельных волокон и около отдельной сферической частицы с иголочками. Найдена поправка к силе Стокса на сопротивление слоя иголочек на частице. В рамках аддитивного приближения рассчитаны силы ван-дер-ваальсова взаимодействия иголочек с частицей и волокном, и определены условия, при которых иголочки препятствуют осаждению частиц на волокнах.

DOI: 10.31857/S0023291221030083

1. ВВЕДЕНИЕ

В недавних сообщениях [1, 2], посвященных интенсификации процесса тонкой фильтрации воздуха, была обоснована перспективность создания фильтров из субмикронных волокон, покрытых коаксиальными высокопористыми проницаемыми оболочками (слоями) из нановолокон, в том числе из так называемых нановискеров, или наноиголочек, расположенных перпендикулярно к поверхности волокон (рис. 1). Фильтры из таких модифицированных волокон имеют заметно большую эффективность улавливания частиц, чем фильтры из волокон без оболочек. При этом дополнительное сопротивление потоку самих оболочек мало. Эти фильтры целесообразно применять для тонкой очистки воздуха от субмикронных частиц при небольшой скорости потока, порядка нескольких см/с. Фильтры также могут быть полезны для улавливания более крупных частиц при отборе проб аэрозолей с большой скоростью. В этом случае осаждение внутри оболочки происходит за счет ситового эффекта, и если частица не проникла внутрь оболочки, а касается только вершины острия иголочки, то очевидна возможность ее сдува, и вопрос о неэффективном прилипании частиц требует особого внимания.

Выдувание осевших частиц из фильтра исследовалось с самого начала развития тонкой очистки газов. Обзор работ в этой области был дан в [3],

где было показано, что сдуву подвержены только микронные частицы при скоростях потока, на один-два порядка превышающих скорости, при которых осуществляется НЕРА-фильтрация субмикронных аэрозолей. Кроме того, отметим, что в последнее время подробно изучался сдвиг частиц с поверхности под действием турбулентной воздушной струи, и были получены примерно такие же результаты [4, 5]. Также в [6, 7] были исключены сомнения, высказанные в [8] относительно эффективного улавливания наночастиц, совершающих интенсивное броуновское движение. В работах [6, 7] было показано, что частицы не прилипают к поверхности, если инерционное число Стокса превышает критическое значение, что в практике тонкой фильтрации не реализуется. Отсутствие отскока наночастиц, в том числе и при высокой температуре, было недавно экспериментально подтверждено в [9]. Таким образом, можно утверждать, что для субмикронных частиц неэффективное улавливание исключено, что и подтверждается на практике: высокоэффективные НЕРА-фильтры обеспечивают уменьшение концентрации частиц на несколько порядков. Однако для рекомендуемых в [2] модифицированных фильтров это может оказаться не всегда выполнимо, малая площадь контакта между выращенными на волокнах тонкими и острыми иголочками и улавливаемыми частицами может явиться причиной неэффективного прилипания.

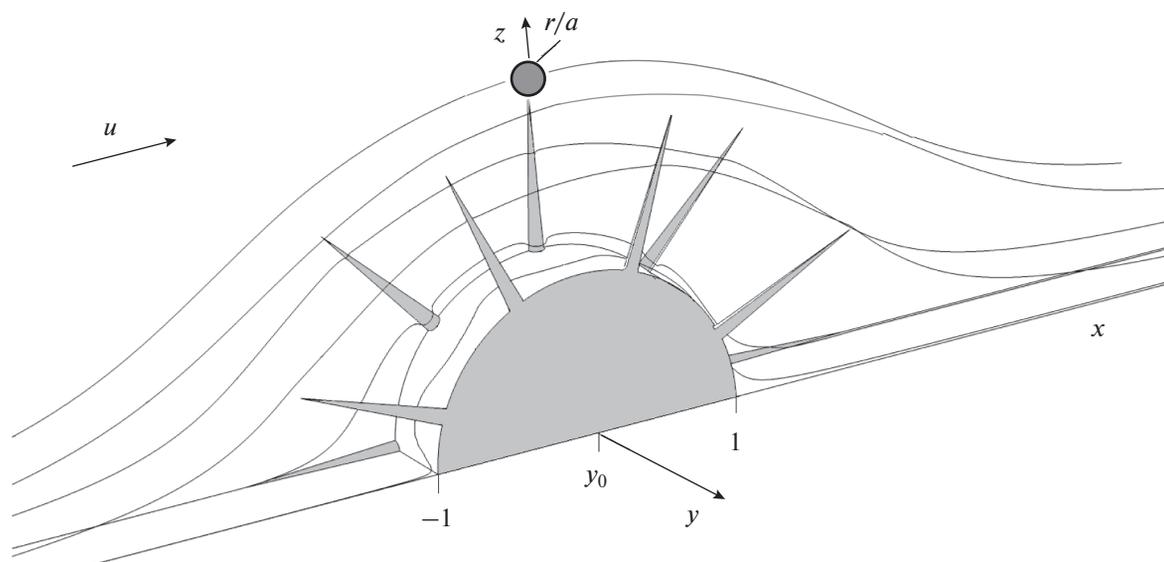


Рис. 1. Расчетная ячейка в задаче об обтекании стоксовым потоком волокон, покрытых иголочками (вискерами). Стрелкой показано направление потока.

Так же неэффективно могут осаждаться и покрытые тонкими иголочками частицы.

В данном сообщении мы оценим силы вандер-ваальсова притяжения сферической частицы к вершине острия иголочки, расположенной на волокне, и сравним ее с силой Стокса, действующей на частицу в точке контакта. Также рассмотрим условие баланса силы Стокса движущейся сферической частицы, покрытой радиально направленными иголочками, и силы вандер-ваальсова притяжения к гладкому волокну. Анализ баланса сил с учетом гидродинамического поля течения в точках контакта пар “частица–иглочка” и “иглочка–волокно” позволит выявить условия неэффективного улавливания частиц.

2. ОСАЖДЕНИЕ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ НА ВОЛОКНО С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ НАНОИГОЛОЧЕК

Ван-дер-ваальсово взаимодействие шара и цилиндра

Формула для силы вандер-ваальсова взаимодействия бесконечно протяженного цилиндра и макроскопической сферической частицы без учета эффекта запаздывания была впервые получена в [10] в аддитивном приближении методом суммирования парных степенных потенциалов. Формула имеет громоздкий вид и здесь не приводится. Для оценки адгезии частицы, находящейся в контакте с волокном, используем простую формулу, которую получим в рамках приближения Дерягина [11]:

$$F_{vw} = -\left(A_6 r / 6d^2\right) [a / (a + r)]^{1/2}, \quad (1)$$

где A_6 – константа Гамакера (10^{-12} – 10^{-13} эрг), r – радиус частицы, a – радиус цилиндра, d – наименьшее расстояние между поверхностями цилиндра и шара. Формула (1) также получается путем разложения формулы из [10] по малому параметру d . Далее будем полагать, что в точке контакта двух тел зазор между ними равен величине, соответствующей минимуму парного потенциала Ленард-Джонса, $d = 0.4$ нм.

Оценки по формуле (1) показывают, что сила притяжения частицы к волокну существенно превышает гидродинамическую силу сопротивления частицы, движущейся со скоростью порядка нескольких см/с, рассчитанную по формуле Стокса

$$F_{St} = 6\pi\mu r u^* C^{-1}, \quad (2)$$

где u^* – локальная скорость потока, звездочка обозначает размерную величину, $\mu = 1.84 \times 10^{-4}$ П – вязкость воздуха при н.у., C – поправка Каннингема–Милликена к силе Стокса [12], $C = 1 + 1.246Kn_p + 0.42Kn_p \exp(-0.87/Kn_p)$, учитывающая скольжение газа на поверхности частицы, $Kn_p = \lambda/r$ – число Кнудсена частицы. Например, частица с радиусом $r = 1$ мкм и малым значением константы Гамакера $A_6 = 10^{-13}$ эрг притягивается в точке контакта к волокну радиусом 1 мкм с силой, равной $F_{vw} = -7.4 \times 10^{-4}$ дин, тогда как сила Стокса для такой частицы при $u^* = 5$ см/с равна $F_{St} = 1.7 \times 10^{-6}$ дин. Если учесть, что вблизи поверхности волокна скорость в несколько раз

меньше, чем средняя скорость в фильтре, то сдува тем более не должно быть.

Формула (1) применима на расстояниях взаимодействия, малых относительно характерной длины спектра поглощения тел $\lambda_0 \sim 100 \text{ \AA}$. На больших расстояниях при расчете ван-дер-ваальсова взаимодействия частица–волокно необходим учет электромагнитного запаздывания [13]. Выражение для силы взаимодействия шара и цилиндра с учетом эффекта запаздывания в аддитивном приближении было получено в [14]. Оно имеет громоздкий вид и здесь не приводится. Как было отмечено в [14], при $r < a$ применима более простая формула для взаимодействия шара с плоскостью [15]

$$F_{vw}^{ret} = -\frac{8A_7 r^3 (d+r)}{15d^3 (d+2r)^3}, \quad (3)$$

где A_7 – константа ван-дер-ваальсова взаимодействия конденсированных тел с учетом эффекта запаздывания. Оценки по (3) показывают, что в случае, когда частица находится на расстоянии от волокна, равном длине иголочек (порядка долей микрона), сила ее ван-дер-ваальсова притяжения к волокну оказывается пренебрежимо малой. И если частица не прошла в оболочку, а находится вблизи острия иголочки, то из-за малой площади контакта с острием она может быть снесена потоком, тем более что скорость потока вблизи внешней границы пористой оболочки (вблизи острия иголочки) заметно больше скорости около гладкого волокна-стержня (рис. 2). В первую очередь это утверждение относится к крупным частицам. Для иголочек малой длины вклад силы притяжения (3), наоборот, может оказаться существенным.

Ван-дер-ваальсово взаимодействие частицы с вершиной конического острия

Сила притяжения иголочки к плоской поверхности в точке контакта определяется зазором между ними и формой острия иголочки. В случае, когда площадь гипотетического контакта соответствует точке, сила будет зависеть только от угла раскрытия конического острия иголочки [16]:

$$F_{vw} = -\frac{A_6 H^3}{6} \frac{\text{tg}^2 \phi}{d(d+H)^3}, \quad (4)$$

где ϕ – половина угла раскрытия конуса, $H = a_w \text{ctg} \phi$ – высота конуса, a_w – радиус основания конуса. Для учета кривизны поверхности субмикронной частицы, касающейся острия иголочки (рис. 1), найдем энергию взаимодействия конической иголочки и сферической частицы интегрированием по объему конуса энергии взаимодействия атома с макрочастицей (без учета эф-

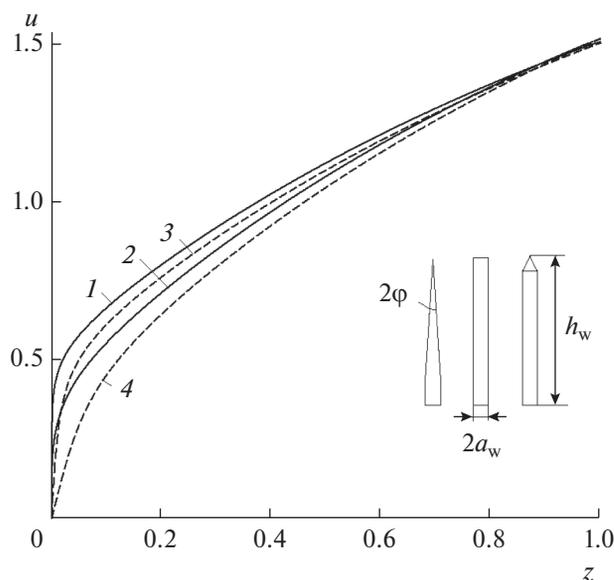


Рис. 2. Профили безразмерной тангенциальной скорости потока вдоль оси, перпендикулярной вершине вискеров конической формы (1, 2) и цилиндрической формы (3, 4), расположенных на волокне при $\theta = 90^\circ$, в зависимости от локальной координаты z с началом в вершине вискера. $a_w = 0.05$, $2\phi = 6^\circ$ (1), 90° (2) (игла в форме “карандаша”); $a_w = 0.01$ (3), 0.05 (4). $h_w = 1$, $y_0 = 0.2$, $b = 0.2$, $a = 1 \text{ мкм}$.

фекта запаздывания) [14]. Из полученного выражения в пределе малого зазора d получим силу ван-дер-ваальсова взаимодействия вершины конуса с частицей в точке контакта:

$$F_{vw} = -\frac{A_6}{6d} f \text{tg}^2 \phi, \quad (5)$$

где

$$f = 1 + \frac{11d}{2r} - \frac{3d}{H} - \frac{3d}{H+2r} + \frac{4dr^2}{3(H+2r)^3} - \frac{3d}{r} \ln \left(\frac{H+2r}{d} \right).$$

Оценки показывают, что сила взаимодействия частицы с острием иголки при $d = 0.4 \text{ нм}$ соизмерима с силой Стокса. Даже для иголки с большим углом раскрытия конического острия $2\phi = 90^\circ$ сила притяжения составит всего $F_{vw} = -4 \times 10^{-7} \text{ дин}$, что сопоставимо с гидродинамической силой, действующей на частицу с радиусом $r = 0.3 \text{ мкм}$ при малой скорости.

Сила Стокса частицы вблизи волокна мала, поскольку мала локальная тангенциальная скорость потока. Однако по мере удаления от поверхности волокна скорость потока возрастает. Далее для расчета гидродинамической силы сопротивления частицы с помощью методов вычис-

лительной гидродинамики найдем трехмерное поле скоростей потока в ряду волокон с иглочками.

Скорость течения на поверхности пористой оболочки на волокне

В качестве примера мы рассчитали поле скоростей Стокса потока при обтекании ряда волокон с поверхностными слоями из радиальных иглочек. Метод расчета поля течения в системе волокон с оболочками из наноцилиндров дан в нашей предыдущей работе [2]. Расчетная ячейка показана на рис. 1. Безразмерные стационарные уравнения Стокса [17]

$$\text{grad}p = \Delta \mathbf{u}, \quad \text{div} \mathbf{u} = 0, \quad (6)$$

где $p = p^*a/U\mu$ – давление, $\mathbf{u} = (u, v, w)$ – вектор скорости потока, решались с граничными условиями прилипания на обтекаемой поверхности волокна с иглочками, $u = v = w = 0$. Здесь и далее линейный масштаб – радиус волокна a , масштаб скорости – скорость потока перед фильтром U . На входе в расчетную ячейку ставилось условие постоянной скорости $u = 1$, на выходе задавалось условие отсутствия вязких напряжений. На гранях ячейки ставились условия симметрии для компонент скоростей и напряжений.

На рис. 2 показаны расчетные профили безразмерной (в единицах U) тангенциальной скорости потока на вершинах конических иглочек с углом раскрытия конуса $2\phi = 6^\circ$ и безразмерными радиусом основания a_w и высотой h_w (кривая 1), а также форму “заточенного карандаша” (кругового цилиндра радиуса a_w с конусом в вершине с $2\phi = 90^\circ$) (2) и кругового цилиндра радиуса a_w (3, 4). Профили построены в зависимости от координаты z при $\theta = \pi/2$, т.е. в случае, когда тангенциальная скорость максимальна. Параметры ряда волокон (рис. 1): $y_0 = 0.2$ – расстояние между слоями нановискеров на волокне, $a/h = 0.2$, где $2h$ – расстояние между осями соседних волокон. Из рис. 2 следует, что скорость вблизи вершины нановискера соизмерима со средней скоростью в модельном фильтре.

Условие сдува частицы с наноиглочки на волокне

В данной работе мы не рассматриваем задачу контактного взаимодействия, учитывающую время контакта, влажность, температуру, деформацию. Нас интересует, осядет ли частица, движущаяся в потоке, после того, как она коснется кончика иглочки. С целью ответа на этот вопрос сравним силу притяжения и гидродинамическую силу сопротивления частицы в потоке вблизи вершины иглочки на волокне. Очевидно, что чем меньше радиус частицы, чем короче иглочка, и

чем меньше локальная скорость потока в точке контакта, тем труднее сдуть частицу. Сравнивая силу ван-дер-ваальсова притяжения F_{vw} сферической частицы радиуса r по формуле (5) с силой Стокса F_{St} (2) в точке контакта, можно оценить скорость перед фильтром U , выше которой частица, приблизившись к острию иглочки на минимальное расстояние, не осядет на волокно:

$$|F_{vw}| < F_{St}. \quad (7)$$

Рассчитанные значения скорости U , при которых возможен сдвиг для частиц с $r < 1$ мкм с вершины конической иглочки, показаны на рис. 3. Из этого рисунка следует, что равенство сил $|F_{vw}|$ и F_{St} для субмикронных частиц наступает уже при обычных для НЕРА-фильтрации скоростях потока газа. Заметим, однако, что мы не учитываем возможное перемещение частицы вдоль иглочки, когда сила адгезии в контакте частицы с боковой поверхностью иглочки на порядок превышает силу Стокса и сдува частицы при обычной скорости не произойдет. Также сдвиг будет затруднен с ростом угла 2ϕ . И, более того, сдвиг частиц полностью невозможен с плоской вершины цилиндрического вискера при характерных для тонкой фильтрации скоростях. В этом случае сила ван-дер-ваальсова притяжения частицы к торцу цилиндра радиусом a рассчитывается по формуле, которую нетрудно получить в аддитивном приближении, интегрируя энергию взаимодействия атома со сферической частицей [14] по объему цилиндра:

$$F_{vw} = -\frac{4A_6a^2r^3}{3d^3(d+2r)^3}. \quad (8)$$

Рассчитанные по этой формуле значения силы взаимодействия цилиндра и частицы имеют такой же порядок, как и вычисленные по (5), и намного превышают гидродинамическую силу Стокса (2).

Все сказанное выше относится к твердым частицам. В случае если частицы не твердые, как например, частицы биологического происхождения, сдвиг, тем более, невозможен. Это подтверждается в работе [18], в которой наблюдалось эффективное улавливание вирусов MS2 при скорости потока до 26 см/с в фильтре с волокнами, покрытыми плотным слоем тончайших алюминиевых наноиглочек диаметром $2a_w < 4$ нм. (При высыхании капелек деионизованной воды, содержащих вирусы диаметром 28 нм, размер взвешенных частиц составлял от 10 до 400 нм.) Также сдвиг частиц невозможен с их осадка, который образуется на волокнах в процессе длительной работы фильтра. Следовательно, сдвиг с острия возможен только для крупных твердых частиц, когда оболочка на волокне состоит из большого числа

твердых и острых наноиголочек и частицы не проникают внутрь оболочки.

3. ОСАЖДЕНИЕ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ С ОБОЛОЧКАМИ ИЗ НАНОИГОЛОЧЕК

Покажем, что неэффективным может быть и осаждение на гладкие волокна частиц, покрытых иголочками. Такие иголочки можно видеть на фотографиях субмикронных частиц оксидов металлов, например оксида цинка [12], или биологических частиц – спор и вирусов (включая коронавирусы).

Поверхностные иголочки влияют на эффективность осаждения частиц, поскольку они увеличивают сопротивление частицы при движении в воздухе. При этом уменьшается коэффициент диффузии и, следовательно, уменьшается коэффициент захвата. Это отмечалось в обзоре [20], в котором авторы обсуждали непонятные в то время экспериментальные результаты. В частности, они отметили расхождение теории с данными по фильтрации аэрозолей бактериофага Т-1 с размером 0.1 мкм фильтрами Whatman GF/A. При малой скорости течения аэрозолей через фильтр измеренная эффективность осаждения была меньше, чем следовало из теории, а при большой скорости – больше. Авторы [20] объяснили это тем, что во взвешенном состоянии частицы были большего размера, и высказали предположение, что капельки, содержащие Т-1, не успели высохнуть. Но тогда не было известно о существовании у фага Т-1 длинного хвостового отростка, соизмеримого с размером фага. При малой скорости из-за этого отростка уменьшался коэффициент диффузии частиц, и эффективность улавливания должна была быть меньше, а при большой скорости возрастала роль эффекта зацепления и эффективность возрастала. Дело в том, что из-за броуновского вращения частиц несферической формы в расчетах их коэффициента захвата берется максимальный размер частиц. Таким образом, наличие длинных отростков объясняет отмеченное расхождение эксперимента с теорией. Отметим, что примерно такие же количественные данные по эффективности улавливания аэрозолей фагов фильтрами GF/A (с проскоком порядка $n/n_0 \sim 10^{-5}$) были приведены недавно в [21]. Обратим внимание, что речь идет об измеряемой кратности очистки воздуха в 10^5 раз, поэтому вопрос о слуде частиц неуместен. (В данном случае мягкий жгутик после касания фага прилипал к волокну, т.е. увеличивал площадь контакта.) Следовательно, можно сделать вывод, что биологические частицы с мягкими жгутиками или иголочками не должны выдуваться из фильтра. Но при осаждении частиц с жесткими иго-

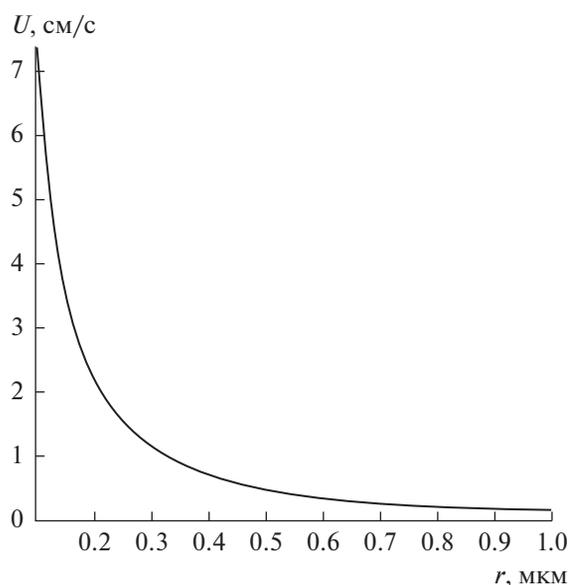


Рис. 3. Скорость перед фильтром U , выше которой частица не осаждается на вершине конической иглы с $2\phi = 90^\circ$, расположенной на волокне при $\theta = 90^\circ$, в зависимости от радиуса частицы, $A_6 = 10^{-13}$ эрг, $a_w = 0.05$, $b = 0.2$, $y_0 = 0.2$, $h_w = 1$, $a = 1$ мкм.

лочками, как будет показано далее, ситуация не столь однозначна.

Гидродинамическая сила сопротивления шара с оболочкой из иголочек

Оценим поправку f к силе Стокса сферической частицы на дополнительное сопротивление покрывающей ее высокопористой оболочки (рис. 4)

$$F = 6\pi\mu r U f. \quad (9)$$

Силу сопротивления частицы с иголочками найдем из численного решения трехмерных уравнений Стокса (6) интегрированием по ее поверхности проекции локального полного напряжения на направление потока [17]

$$F = \int_S T_x dS,$$

где $\mathbf{T} = (-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}')$, $\boldsymbol{\sigma}'$ – тензор вязких напряжений несжимаемой жидкости, \mathbf{I} – единичный тензор, \mathbf{n} – вектор внешней нормали к поверхности, dS – элемент поверхности. Здесь линейный масштаб – радиус частицы r , масштаб скорости – U .

Поскольку движение частицы в неподвижной среде эквивалентно обтеканию неподвижной частицы, рассмотрим последний случай, поместив частицу в расчетную цилиндрическую ячейку (рис. 4). Учитывая симметрию задачи, расчеты ведем для одной четвертой части частицы в секторе цилиндра, как показано на рис. 4. Длина и ра-

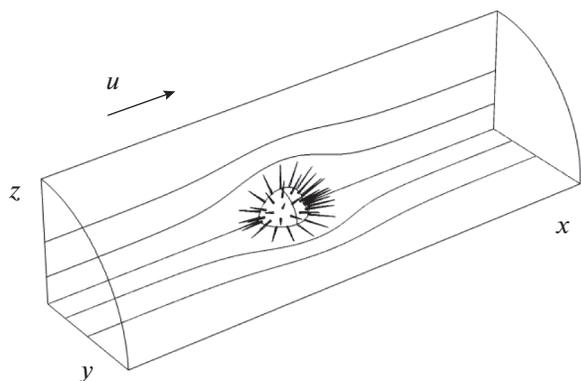


Рис. 4. Расчетная ячейка в задаче об обтекании стоксовым потоком частицы, покрытой слоем иголок.

диус ячейки увеличивались до установления решения в модельной задаче обтекания частицы без иголок и, аналогично, в задаче о частице с иголочками. На входе в расчетную ячейку и на внешней цилиндрической поверхности ячейки ставилось условие однородного потока $u = 1$, на выходе — условие отсутствия вязких напряжений. На гранях ячейки задаем условия симметрии для компонент скоростей и напряжений. На поверхности частицы для компонент скорости задаем условие прилипания. Эффект скольжения газа на иголочках

не учитываем, так как он существенно усложняет решение задачи.

На рис. 5 приводится зависимость поправки к силе Стокса $f = F/F_0$ (9) от толщины пористой оболочки (длины иголок) h_w для разного числа иголок в оболочке N (кривая 1). Здесь F — сила сопротивления шара с иголками, $F_0 = 6\pi\mu rU$ — сила сопротивления ядра (шара без иголок). В этом примере радиально направленные иголочки были аппроксимированы вытянутыми эллипсоидами (рис. 4) с безразмерными осями $2a = 2c = 0.032$ и $2b = h_w$. На рис. 5 приведены также аналогичные зависимости силы сопротивления, нормированной на F_0 , для композитной частицы за вычетом сопротивления пористой оболочки (ядро, экранированное оболочкой, кривая 2) и для непроницаемого шара с радиусом, равным внешнему радиусу пористой оболочки (предельный случай непроницаемой оболочки, кривая 3).

Из этого рисунка следует, что слой иголок заметно увеличивает общее сопротивление частицы только при относительно больших значениях N и h_w . При этом пористый слой экранирует частицу-ядро, заметно уменьшая ее сопротивление. Отметим, что характер зависимости силы сопротивления от радиуса и проницаемости пористой оболочки без учета скольжения газа совпадает с аналитическим решением, полученным для шара

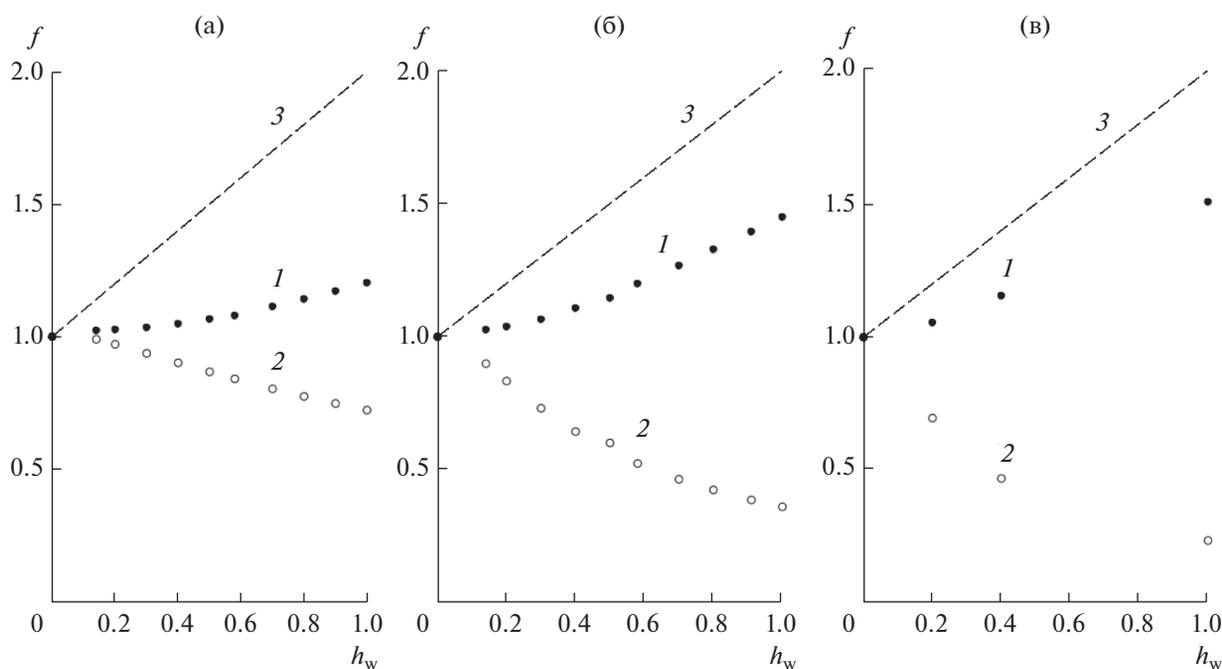


Рис. 5. Отношения сил сопротивления частицы с оболочкой из иголок (1), частицы-ядра, экранированной слоем иголок (2) и непроницаемого шара с радиусом, равным внешнему радиусу пористой оболочки $1 + h_w$ (3), к силе Стокса частицы без иголок F_0 , в зависимости от толщины слоя иголок. Число иголок в оболочке $N = 14$ (а), 64 (б), 256 (в).

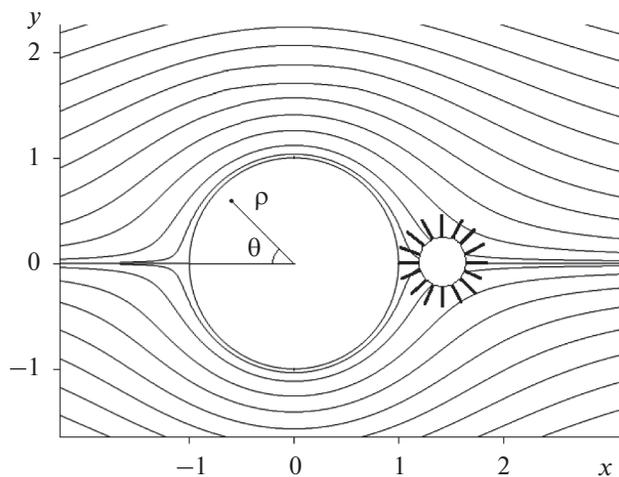


Рис. 6. Частицы с пористыми оболочками из иголок в контакте с гладким волокном, обтекаемым стоковым потоком (ряд волокон, $a/h = 0.2$).

с однородной проницаемой пористой оболочкой в рамках классического подхода, основанного на совместном решении уравнений Стокса и Бринкмана [19].

Условия сдува частицы с оболочкой из наноиголок с гладкого волокна

Для определения скорости, при которой сила F сопоставима с силой адгезии жесткой иголки к гладкому волокну, рассмотрим частицу в точке контакта $\rho = 1 + h_w + r/a$ на осевой линии за волокном при $\theta = \pi$ (рис. 6), где ρ и θ – полярные координаты.

В этом случае баланс сил (6) может быть точно рассчитан, так как силы Стокса и ван-дер-ваальсова притяжения действуют разнонаправленно вдоль одной линии. Для расчета силы Стокса частицы (2) используем формулу для безразмерной радиальной компоненты скорости вблизи волокна в ячейке Кувабары для плотности упаковки волокон $\alpha = 1/36$ из работы [22]:

$$u_\rho = -\cos\theta \left\{ A + B \frac{1}{\rho^2} + C \ln \rho - D\rho^2 \right\},$$

$$A = -0.67 + \frac{2.51\text{Kn}}{1 + 3.66\text{Kn}}, \quad B = \frac{0.692 - 2.51\text{Kn}}{1 + 3.69\text{Kn}}, \quad (10)$$

$$C = \frac{1.43 - 1.72\text{Kn}}{1 + 4.3\text{Kn}}, \quad D = \frac{0.022 - 0.00801\text{Kn}}{1 + 1.44\text{Kn}},$$

где $\text{Kn} = \lambda/a$ – число Кнудсена для волокна. На рис. 7, 8 показаны скорости потока, при которых возможен сдвиг частиц с пористыми оболочками из иголок, рассчитанные на основе (7), (10) в зависимости от высоты иголок в оболочке на

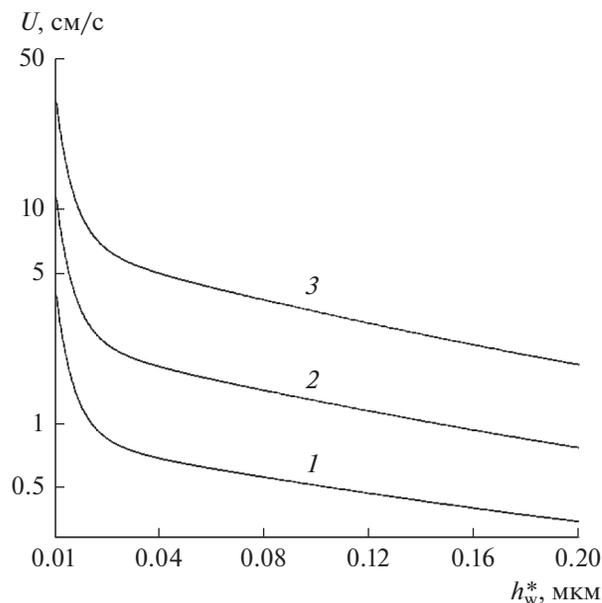


Рис. 7. Скорость потока перед фильтром, выше которой происходит сдвиг частиц со слоем иголок с поверхности гладкого волокна при $\theta = \pi$ (осевая линия за обтекаемым волокном), в зависимости от высоты конических иголок с $2\phi = 15^\circ$ (1), 30° (2), 60° (3); $2a_w = 0.032$, $r = 0.2$ мкм, $a = 1$ мкм, $A_6 = 10^{-13}$ эрг.

частице и от радиуса волокна. Здесь использована аппроксимационная формула для силы Стокса с поправкой на сопротивление пористой оболочки

$$F = 6\pi\mu r U \left(1 + 0.066h_w + 0.587h_w^2 - 0.201h_w^3 \right), \quad (11)$$

предложенная по результатам расчетов в интервале $h_w = 0-1$ для частицы со слоем из $N = 64$ тонких эллипсоидов.

Расчеты показывают, что при уменьшении высоты иголок начинает сказываться влияние запаздывающей силы ван-дер-ваальсова притяжения между частицей и волокном (3), что увеличивает притяжение. В этом случае сдвиг частицы происходит при большей скорости (рис. 7). Очевидно, что скорость сдува будет тем меньше, чем меньше угол раскрытия конического острия иголки, т.е. чем слабее ее ван-дер-ваальсово притяжение к волокну. С увеличением высоты ультратонких иголок h_w частица оказывается в области, где также возрастает локальная скорость потока, а значит, и сила Стокса. Этим объясняется нисходящий характер кривых на рис. 7. Рассматривая ультратонкие иголки с радиусом, сопоставимым со средней длиной свободного пробега молекул воздуха, логично предположить, что их вклад в общее сопротивление частицы пренебрежимо мал. В этом случае можно оценивать сопротивление частицы, отстоящей от волокна на

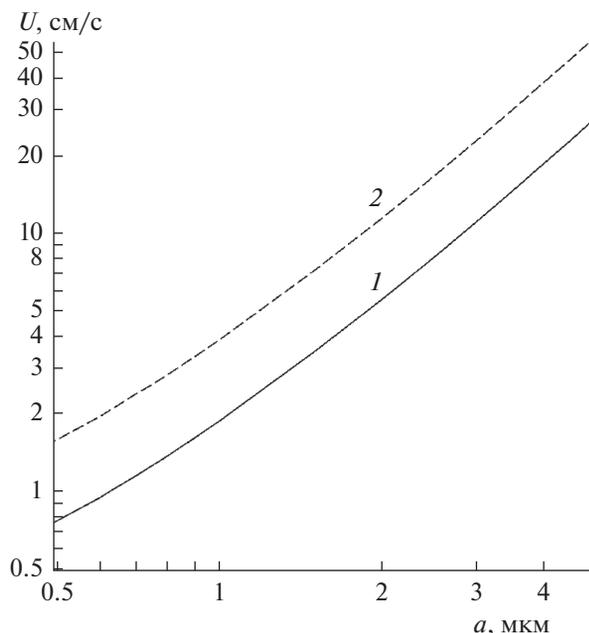


Рис. 8. Скорость потока на входе в фильтр, выше которой происходит сдвиг частицы со слоем из конических иголочек с $2\phi = 30^\circ$ при $\theta = \pi$, в зависимости от радиуса гладкого волокна. 1 – Оценка по силе сопротивления частицы с иголками-эллипсоидами (10); 2 – оценка по (2) без учета вклада в сопротивление оболочки из ультратонких вискероов; $2a_w = 0.032$, $h_w = r = 0.2$ мкм, $A_6 = 10^{-13}$ эрг.

расстоянии $\rho = (a + d + h_w^* + r)/a$, по формуле (2) для силы Стокса с поправкой Каннингема (кривая 2 на рис. 8). Из рис. 8 также следует, что при уменьшении радиуса волокна скорость сдвига будет меньше, поскольку проявляется эффект скольжения газа на субмикронных волокнах – увеличивается локальная скорость потока на волокне.

Таким образом, как показали оценки, существуют условия, при которых частицы с оболочками из иголочек могут не прилипать к волокнам. Это возможно при обычных для режима тонкой фильтрации скоростях потока. В дальнейших исследованиях следует учесть упругие свойства нановискероов, роль внешних условий, таких как влажность и температура, эффект скольжения газа на ультратонких вискероах и выполнить экспериментальную проверку приведенных результатов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована роль высокопористых поверхностных слоев из радиально ориентированных наноиголочек на волокнах фильтра или на частицах на эффективность фильтрации газов при малых числах Рейнольдса. Рассчитано трехмерное поле скоростей в системе волокон с высокопори-

стыми слоями иголочек при их обтекании стоковым потоком. На основе баланса гидродинамических и ван-дер-ваальсовых сил, действующих на частицу в контакте с волокном, предсказаны условия, при которых осаждение субмикронных частиц на волокна с оболочками из иголочек является неэффективным. Показано, что при обычной для режима тонкой фильтрации скорости потока не происходит сдвига твердых недеформирующихся частиц с боковой поверхности тонких жестких иголочек, так как сила адгезии частиц к иголочкам на порядки превышает силу Стокса. Можно считать, что при малых скоростях сдвиг деформирующихся частиц тем более невозможен, поскольку при их деформации увеличивается площадь контакта. Показано, что сдвиг возможен только при касании твердой частицей острия иголочки. Так, крупные твердые частицы могут не улавливаться пористой оболочкой с плотной упаковкой твердых острых иголочек. В связи с этим отметим, что целесообразно создавать высокопористые оболочки с высокой проницаемостью, благодаря которой увеличивается их эффективность и возрастает критерий качества фильтра [2].

Рассмотрено также улавливание в фильтрах аэрозольных частиц, покрытых иголками. Рассчитаны силы сопротивления таких частиц, движущихся в стоковом потоке. Отмечено, что биологические и полимерные частицы с мягкими иголками не должны сдвигаться даже с тонких субмикронных волокон. Однако жесткие частицы, как показано, могут не улавливаться из-за низкой адгезии жесткой иголочки к волокну. Этот эффект следует иметь в виду при отборе проб и расчетах эффективности улавливания аэрозолей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 18-03-00610).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирш В.А., Кирш А.А. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 571.
2. Кирш В.А., Кирш А.А. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 662.
3. Corn M. // Aerosol Science. Ed. by Davies C.N. N.Y: Academic Press, 1965. P. 359.
4. Wainshtein P., Ziskind G., Fichman M., Gutfinger G. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 557.
5. Reeks M.W., Reed J., Hall D. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1988. V. 21. P. 574.

6. *Chernyakov A.L., Kirsch A.A., Kirsch V.A.* // Phys. Rev. E. 2011. V. 83. Article 056303.
7. *Черняков А.Л., Кириш А.А., Кириш В.А.* // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 387.
8. *Wen H.Y., Kasper G.* // J. Aerosol Sci. 1989. V. 20. P. 483.
9. *Кириш А.А., Макавеев П.Ю., Кириш В.А.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 163.
10. *Rosenfeld J.I., Wasan D.T.* // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 47. P. 27
11. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
12. *Fuchs N.A.* Mechanics of Aerosols. Oxford: Pergamon Press, 1964.
13. *Casimir H.B.G., Polder D.* // Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 360.
14. *Kirsch V.A.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. V. 104. P. 311.
15. *Bouwkamp C.J.* // Physica. 1947. V. 13. P. 501.
16. *Sparnaay M.J.* // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 91. P. 307.
17. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1988.
18. *Li H.-W., Wu C.-Y., Tepper F., Lee J.-H., Lee C.N.* // J. Aerosol Sci. 2009. V. 40. P. 65.
19. *Masliya J.H., Neale G., Malysa K., van de Ven T.G.M.* // Chem. Eng. Sci. 1987. V. 42. P. 245.
20. *Kirsch A.A., Stechkina I.B.* // Fundamentals of Aerosol Science. Ed. by *Shaw D.T.* N.Y.: Wiley-Interscience, 1978. P. 165.
21. *Wang M., Brion G.* // Aerosol Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 775.
22. *Ролдугин В.И., Кириш А.А., Емельяненко А.М.* // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. С. 530.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНОРОДНО ЗАРЯЖЕННЫХ ПОЛИПЕПТИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯЖЕННОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2021 г. Н. Ю. Кручинин*

*Центр лазерной и информационной биофизики
Оренбургского государственного университета,
просп. Победы, 13, Оренбург, 460018 Россия*

**e-mail: kruchinin_56@mail.ru*

Поступила в редакцию 13.10.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 30.10.2020 г.

Методом молекулярной динамики исследована индуцированная внешним полем перестройка конформационной структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности противоположно заряженной золотой наночастицы, направление поляризации которой изменялось с частотой, соответствующей сверхвысококачастотному электрическому полю. Рассчитаны зависимости средних угловых распределений атомов и радиальных распределений плотности атомов адсорбированного на поверхности наночастицы полиэлектролита. В ходе моделирования наблюдалось формирование кольцеобразной опушки из звеньев полиэлектролита, опоясывающей золотую наночастицу в ее экваториальной области. Плотность опушки адсорбированной полиэлектролитной макромолекулы на поверхности наночастицы зависела как от величины полного заряда наночастицы, так и от доли заряженных звеньев в макромолекуле.

DOI: 10.31857/S0023291221020063

1. ВВЕДЕНИЕ

Конъюгаты золотых наночастиц с макромолекулами полиэлектролитов находят широкое применение в качестве нанозондов в биохимических и биомедицинских исследованиях, а также используются в разнообразных химических сенсорах и в базовых элементах устройств наноэлектроники [1–7]. Одним из способов управления характеристиками таких наносистем является изменение конформационной структуры адсорбированной полимерной цепи под воздействием как статического электрического поля, так и электромагнитного излучения [8, 9].

В работах [10–12] исследовались конформационные изменения в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов, которые были адсорбированы на однородно заряженной поверхности золотой наночастицы и плоской подложки. Также были рассмотрены изменения конформационной структуры полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхности в целом нейтральной поляризованной золотой наночастицы [12, 13], в том числе в сверхвысококачастотном электрическом поле [14]. В работе [15] был исследован характер перестройки конформации

адсорбированных полиамфолитов на поверхности поляризованного в поперечном направлении золотого нанопровода при вращении вектора поляризующего электрического поля. Во всех случаях наблюдались значительные электрически индуцированные изменения в конформационной структуре адсорбированного полиамфолитного полипептида, в том числе связанного с молекулами красителей и атомарными золотыми кластерами.

Особый интерес вызывает исследование конформационных изменений однородно заряженных полиэлектролитов на поверхности заряженных с противоположным знаком металлических наночастиц под воздействием сверхвысококачастотного электромагнитного излучения. Конформационная структура адсорбированного полиэлектролита будет изменяться в связи с колебаниями плотности индуцированных данным полем зарядов на поверхности наночастицы, и, очевидно, эта структура будет отличаться от ранее рассмотренного случая в целом нейтральной полиамфолитной макромолекулы [14]. В зависимости от величины полного заряда металлической наночастицы, а также числа заряженных звеньев

на единицу длины однородно заряженной макроцепи будет изменяться сила взаимодействия макромолекулы с наночастицей, а, следовательно, также будет изменяться и плотность опушки адсорбированной полиэлектролитной макромолекулы на поверхности наночастицы.

Такие конъюгаты из металлической плазмонной наночастицы и однородно заряженной макромолекулы полиэлектролита, в которых конформационная структура адсорбированной макроцепи будет изменяться под воздействием сверхвысокочастотного электромагнитного излучения и зависеть от величины полного заряда металлической наночастицы, могут быть использованы в сенсорах с управляемыми электрическим полем параметрами. Например, в таких, как сенсоры на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния или поверхностного плазмонного резонанса, а также при создании нанозондов в биомедицине и в элементах различных устройств нанoeлектроники, например, в чувствительном элементе люминесцентно-оптического измерителя концентрации молекулярного (в том числе — синглетного) кислорода [16, 17].

Поэтому целью данной работы является исследование изменений конформационной структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности золотой наночастицы, заряженной с противоположным знаком по отношению к заряду макроцепи, в сверхвысокочастотном электрическом поле.

2. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности золотой наночастицы было произведено с использованием программного комплекса NAMD 2.14 [18].

Были рассмотрены три однородно заряженных полипептида, состоящие из 400 аминокислотных остатков:

1) полипептид A380D20 (суммарный заряд макроцепи $-20e$), состоящий из 380 звеньев Ala (A) с равномерно распределенными 20 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) — $(A_{10}DA_9)_{20}$,

2) полипептид A360D40 (суммарный заряд макроцепи $-40e$), состоящий из 360 звеньев Ala с равномерно распределенными 40 звеньями Asp — $(A_5DA_4)_{40}$,

3) полипептид A320D80 (суммарный заряд макроцепи $-80e$), состоящий из 320 звеньев Ala с равномерно распределенными 80 звеньями Asp — $(A_2DA_2)_{80}$.

Модель золотой наночастицы была получена путем вырезания шара радиусом 1.5 нм из кристалла золота. Для полипептидов было использо-

вано силовое поле CHARMM22 [19]. Нековалентные взаимодействия с золотой наночастицей описывались потенциалом Леннард–Джонса, параметризованным в работе [20]. Потенциал Вандер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимодействия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии использовался метод “частица–сетка” Эвальда [21] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами длиной 20 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [22].

Предварительно были получены стартовые конформационные структуры всех рассмотренных однородно заряженных полипептидов, которые полностью обволакивали золотую наночастицу. Для этого было произведено МД-моделирование, при котором отрицательно заряженная макромолекула полипептида располагалась в виде неравновесного клубка рядом с положительно заряженной поверхностью золотой наночастицы (поверхностная плотность заряда $+3e/\text{нм}^2$). Впоследствии полученные конформационные структуры для каждого рассмотренного полипептида были использованы в качестве стартовых конфигураций для МД-моделирования на поверхности заряженной золотой наночастицы, поляризованной в сверхвысокочастотном электрическом поле.

Далее было произведено МД-моделирование при постоянных значениях температуры 300 и 600 К (термостат Берендсена) для каждого рассмотренного однородно заряженного полипептида на поверхности противоположно заряженной золотой наночастицы с периодическим изменением во времени полярности наночастицы. Золотая наночастица заряжалась путем присваивания положительных парциальных зарядов [23] атомам, расположенным на поверхности. Были получены следующие значения поверхностной плотности заряда для однородно заряженной поверхности наночастицы (нижний индекс означает парциальный заряд одного атома на поверхности наночастицы): $\sigma_{0.02} = 0.4e/\text{нм}^2$, $\sigma_{0.05} = 1.0e/\text{нм}^2$, $\sigma_{0.15} = 3.0e/\text{нм}^2$, которым соответствовали полные заряды наночастицы: $Q_{0.02} \approx 11e$, $Q_{0.05} \approx 28e$, $Q_{0.15} \approx 85e$. Парциальные заряды на поверхности заряженной золотой наночастицы в дальнейшем суммировались с парциальными зарядами, индуцированными внешним электрическим полем.

Во внешнем электрическом поле на поверхности сферической металлической наночастицы заряды распределяются с поверхностной плотностью, пропорциональной косинусу угла между направлением вектора электрического поля и нормали к поверхности. Поэтому поляризация металлической наночастицы в электромагнит-

ном поле задавалась через изменение величины зарядов атомов на поверхности сферической наночастицы по закону косинуса угла ориентации нормали. В процессе МД-моделирования, плотности индуцированных зарядов периодически изменялись во времени по закону синуса с периодом колебаний $T = 2.4$ нс (частота колебаний 416.7 МГц) в течение 3 периодов колебаний. Пиковое значение индуцированного дипольного момента поляризованной наночастицы составляло $p_{\max}^{np} \approx 5.5$ кД. В этом случае на положительно заряженном полюсе наночастицы атомы приобретали индуцированные электрическим полем парциальные заряды равные $+0.5e$. Каждый период колебания был разбит на 8 равных временных отрезков по 0.3 нс, в течении которых поле не изменялось, а значение дипольного момента наночастицы на выбранном отрезке задавалось путем его усреднения по всей длине отрезка. Дипольный момент наночастицы изменялся в следующей последовательности, начиная со стартовой конформации полипептида, полученной на нейтральной наночастице: $+0.69p_{\max}^{np}$ (среднее значение на участке колебаний от $\pi/8$ до $3\pi/8$), $+0.97p_{\max}^{np}$ (от $3\pi/8$ до $5\pi/8$), $+0.69p_{\max}^{np}$ (от $5\pi/8$ до $7\pi/8$), 0 (от $7\pi/8$ до $9\pi/8$), $-0.69p_{\max}^{np}$ (от $9\pi/8$ до $11\pi/8$), $-0.97p_{\max}^{np}$ (от $11\pi/8$ до $13\pi/8$), $-0.69p_{\max}^{np}$ (от $13\pi/8$ до $15\pi/8$), 0 (от $15\pi/8$ до $17\pi/8$).

В результате сложения парциальных зарядов, индуцированных внешним электрическим полем и однородно распределенных по поверхности наночастицы, в ее экваториальной области образовался положительно заряженный пояс из находящихся на поверхности атомов, не изменяющих знак заряда при периодическом изменении полярности наночастицы, который был тем шире, чем больше полный заряд наночастицы.

По полученным результатам были рассчитаны радиальные зависимости плотности атомов и угловые распределения атомов полипептидов, сформированные по окончании всех временных отрезков МД-моделирования на неполяризованной наночастице и временных отрезков, когда наночастица имеет дипольные моменты $+0.97p_{\max}^{np}$ и $-0.97p_{\max}^{np}$. Зависимости угловых распределений атомов полипептидов были построены с шагом в 10° (отрицательно заряженному полюсу соответствует угол 180° , экваториальной области — угол 90° , а положительно заряженному полюсу — угол 0°). При этом зависимости угловых распределений атомов адсорбированной макроцепи были нормированы на амплитудные значения атомной плотности в экваториальной области, с учетом различий площади поверхности сферических по-

ясов, ограниченных окружностями различного радиуса.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По результатам МД-моделирования с периодическим изменением во времени полярности золотой наночастицы при температуре 300 К звенья однородно заряженной макромолекулы полипептида смещались с полюсов наночастицы в ее экваториальную область. Макромолекулярная опухка опоясывала наночастицу при всех рассмотренных значениях полного заряда наночастицы. На рис. 1а изображена стартовая конформационная структура полипептида A360D40, при которой он полностью обволакивает заряженную наночастицу [24]. На рис. 1б и 1в изображены конформационные структуры полипептида A360D40 по окончании МД-моделирования с периодическим изменением во времени полярности заряженной золотой наночастицы с полным зарядом $Q_{0.02}$ и $Q_{0.15}$ соответственно, а на рис. 2а и 2б изображены конечные конформации полипептида A320D80 при таких же значениях полного заряда золотой наночастицы. На этих рисунках видно, что золотую наночастицу в экваториальной области окружает кольцеобразная опухка полиэлектролитной макроцепи. При этом при небольшом значении полного заряда наночастицы $Q_{0.02}$ (рис. 1б и 2а) опухка макроцепи разрежена по сравнению с опухкой полипептида, полученной в результате МД-моделирования на наночастице с полным зарядом $Q_{0.15}$, когда макромолекулярная цепь плотно обволакивает наночастицу в экваториальной области (рис. 1в и 2б). У полипептида A320D80 из-за большего числа заряженных аминокислотных остатков на единицу длины по сравнению с другими рассмотренными полипептидами наблюдаются значительные выбросы петель макроцепи в раствор при низком полном заряде наночастицы (рис. 2а).

В течение последнего третьего периода изменения дипольного момента золотой наночастицы при МД-моделировании при температуре 300 К конформационная структура полиэлектролита сохраняла подобную кольцеобразную форму, незначительно флуктуируя под воздействием электрического поля в экваториальной области наночастицы. На рис. 3 изображены усредненные угловые распределения атомов полипептидов A380D20 (рис. 3а), A360D40 (рис. 3б) и A320D80 (рис. 3в) в течение последнего периода изменения дипольного момента золотой наночастицы при различных значениях ее заряда. Видно, что в сравнении со стартовым угловым распределением (рис. 3, кривые 4) наблюдаются пики максимумов среднего углового распределения атомов всех рассмотренных полипептидов в экваториальной

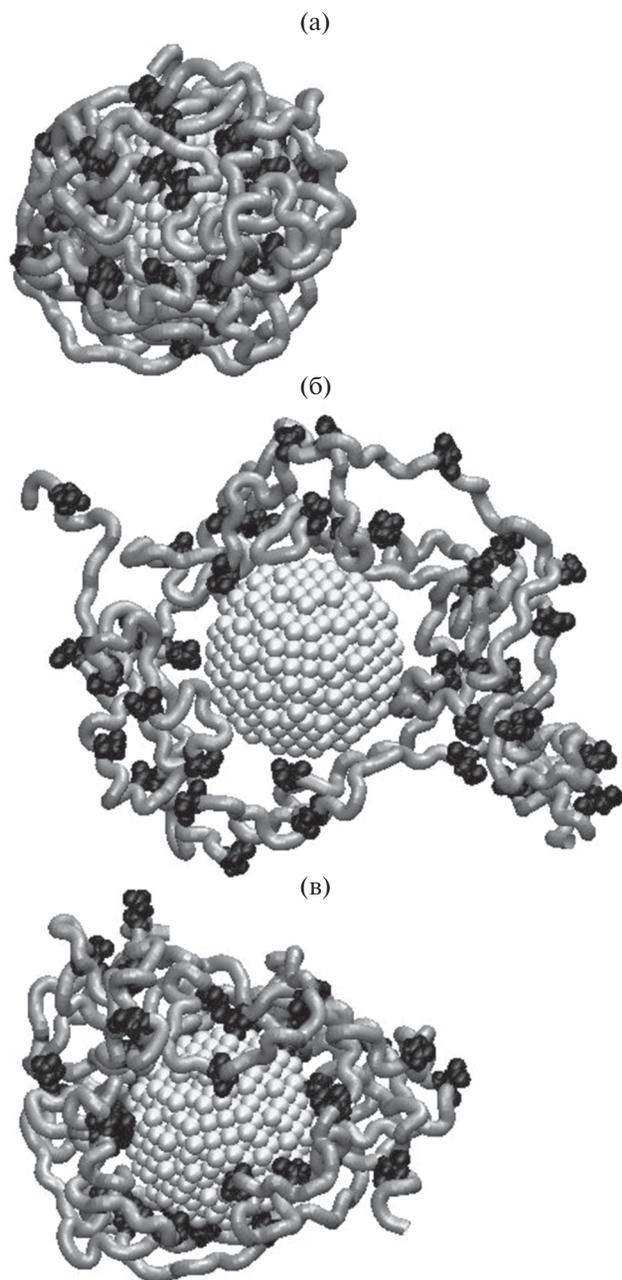


Рис. 1. Конформационные структуры полипептида A360D40 при МД-моделировании (температура 300 К) с периодическим изменением поляризации наночастицы: (а) стартовая конформация, (б) конечная конформация при полном заряде наночастицы $Q_{0,02}$ и (в) при $Q_{0,15}$ (вид со стороны одного из полюсов вдоль изменения дипольного момента наночастицы, серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Asp).

области наночастицы. Для полипептида A360D40 при полном заряде наночастицы $Q_{0,02}$ и $Q_{0,05}$ (рис. 3б, кривые 1 и 2) наблюдаются острые пики максимумов среднего углового распределения

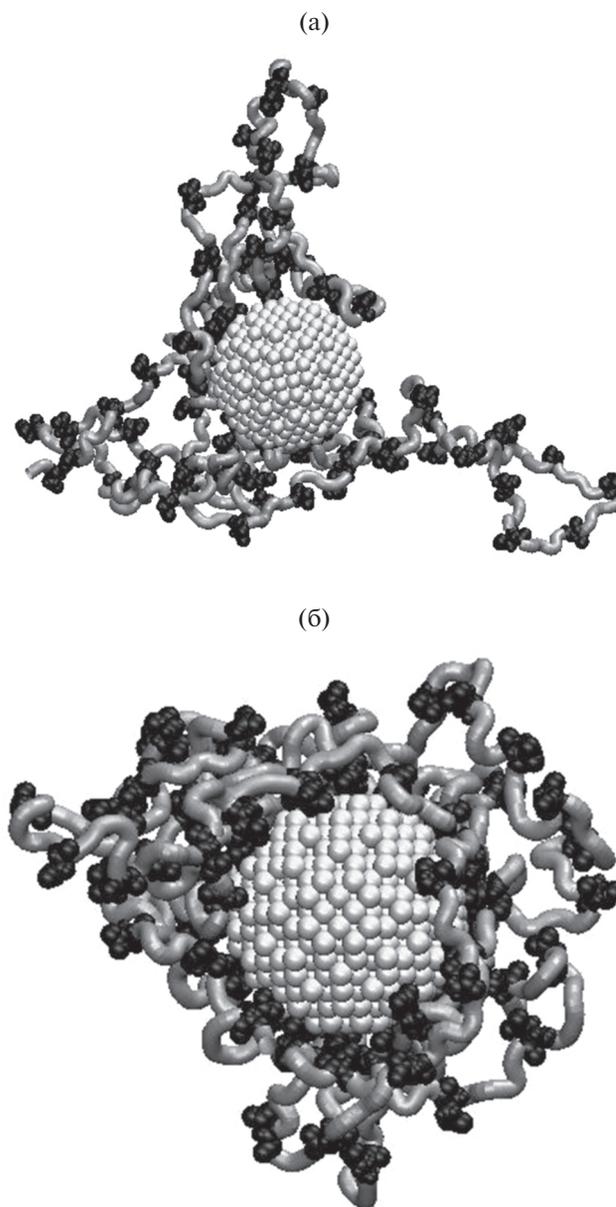


Рис. 2. Конформационные структуры полипептида A320D80 по окончании МД-моделирования с периодическим изменением поляризации наночастицы при температуре 300 К: (а) с полным зарядом наночастицы $Q_{0,02}$ и (б) $Q_{0,15}$ (вид со стороны одного из полюсов вдоль изменения дипольного момента наночастицы, серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Asp).

атомов полипептида в экваториальной области, а при полном заряде наночастицы $Q_{0,15}$ (рис. 3б, кривая 3) этот пик значительно снизился и уширился. Это связано с тем, что при более высоких значениях полного заряда наночастицы все большее количество звеньев полиэлектролита иммобилизуется на поверхности наночастицы из-за более сильного притяжения между заряженными

аминокислотными остатками и противоположно заряженной наночастицей.

Для полипептида A380D20 (рис. 3а) все усредненные угловые распределения атомов были схожи с кривыми 1 и 2 для полипептида A360D40 (рис. 3б), что связано с небольшим количеством заряженных звеньев макроцепи, которые располагаются в положительно заряженной экваториальной области. В то же время для полипептида A320D80 (рис. 3в) все усредненные угловые распределения атомов были схожи с кривой 3 (рис. 3а) для полипептида A360D40, причем пик углового распределения атомов в экваториальной области был всегда хорошо выражен, с последующим убыванием кривой распределения к полюсам. Это связано с большим количеством заряженных звеньев полипептида A320D80, которые не только были иммобилизованы в положительно заряженной экваториальной области наночастицы, но и смещались в сторону полюсов при переполаризации наночастицы.

На рис. 4 изображены усредненные на последнем периоде изменения полярности наночастицы радиальные зависимости плотности атомов полипептидов A380D20 (рис. 4а), A360D40 (рис. 4б) и A320D80 (рис. 4в) на поверхности заряженной наночастицы. На всех рисунках видно, что при увеличении полного заряда наночастицы плотность атомов всех полипептидов у ее поверхности увеличивается. Для полипептида A380D20 (рис. 4а) кривые 2 и 3, соответствующие зарядам наночастицы $Q_{0.05}$ и $Q_{0.15}$, лежат значительно выше, чем при заряде $Q_{0.02}$ (кривая 1). Для полипептидов A360D40 (рис. 4б) и A320D80 (рис. 4в) наиболее сильные изменения происходят при наибольшем рассмотренном полном заряде наночастицы $Q_{0.15}$ (кривая 3), что хорошо видно при анализе их конформационных структур, изображенных на рис. 1 и 2.

На рис. 5 показаны усредненные на последнем периоде МД-моделирования при температуре 300 К радиальные распределения плотности атомов всех полипептидов, сгруппированные на одном рисунке при одинаковом значении полного заряда наночастицы. На рис. 5а видно, что при самом низком значении заряда наночастицы $Q_{0.02}$ радиальные зависимости плотности атомов всех рассмотренных полипептидов имеют схожий вид и примерно одинаковые пиковые значения. По мере увеличения заряда наночастицы пиковые значения плотности атомов полипептидов вблизи поверхности увеличиваются. При заряде наночастицы $Q_{0.05}$ (рис. 5б) наибольший пик плотности атомов имеет полипептид A380D20, а наименьший пик – полипептид A320D80. При заряде наночастицы $Q_{0.15}$ (рис. 5в) наблюдается обратная картина: наибольший пик плотности атомов име-

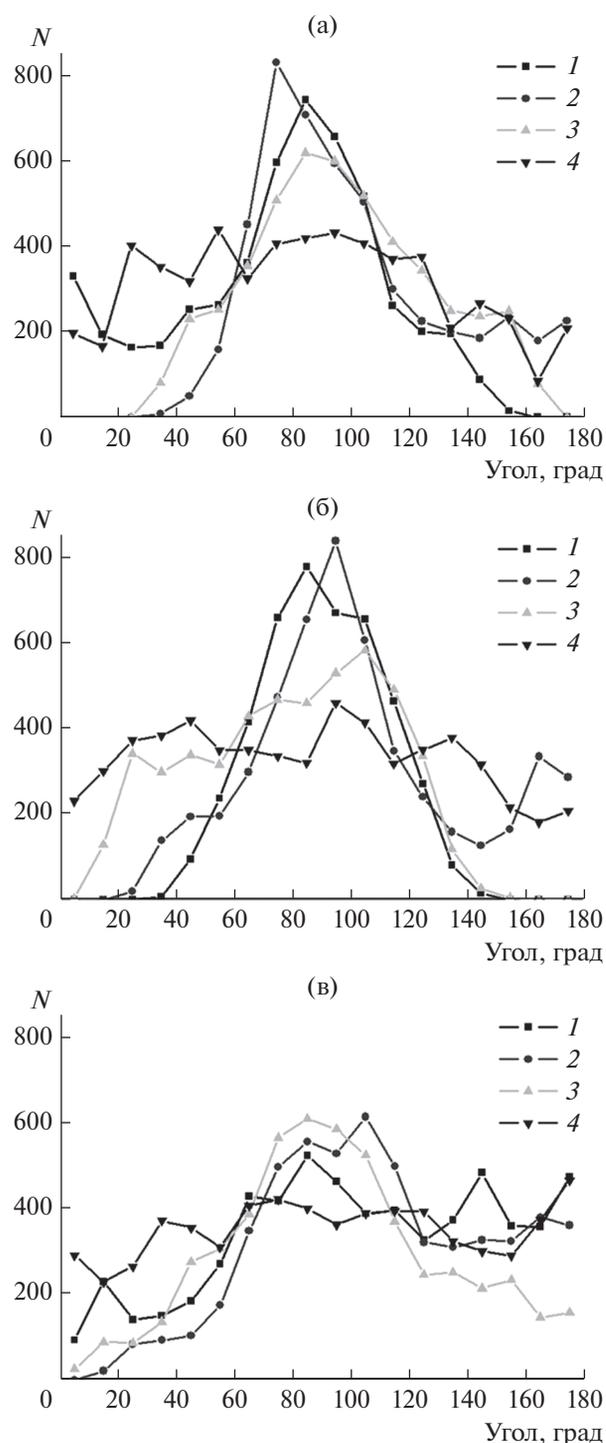


Рис. 3. Усредненные на последнем периоде изменения дипольного момента наночастицы зависимости угловых распределений атомов полипептидов A380D20 (а), A360D40 (б) и A320D80 (в) при МД-моделировании с температурой 300 К (1–3 – кривые, соответствующие различным полным зарядам наночастицы: 1 – $Q_{0.02}$, 2 – $Q_{0.05}$, 3 – $Q_{0.15}$; 4 – стартовое угловое распределение).

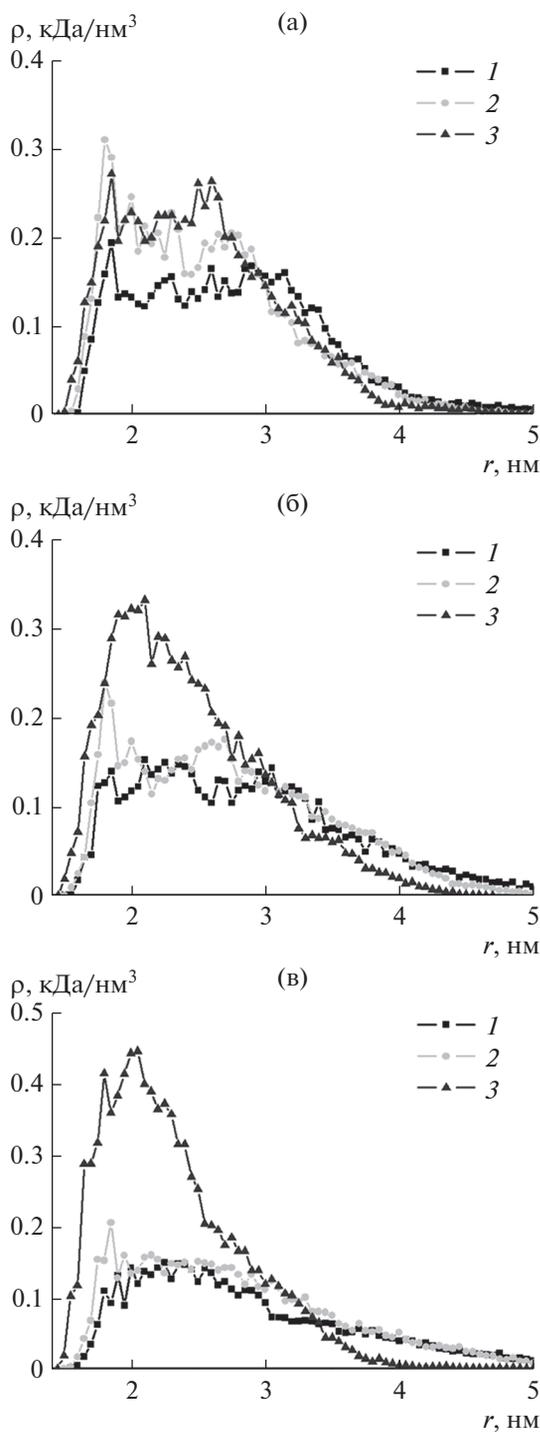


Рис. 4. Усредненные на последнем периоде изменения дипольного момента наночастицы радиальные распределения плотности атомов полипептидов A380D20 (а), A360D40 (б), A320D80 (в) при МД-моделировании с температурой 300 К (цифрами обозначены кривые соответствующие различным полным зарядам наночастицы: 1 – $Q_{0.02}$, 2 – $Q_{0.05}$, 3 – $Q_{0.15}$).

ет полипептид A320D80, а наименьший – полипептид A380D20.

Это связано с тем, что силы притяжения полиэлектролита к противоположно заряженной поверхности наночастицы тем больше, чем больше число заряженных звеньев на единицу длины полиэлектролита. Однако при большем количестве заряженных аминокислотных остатков на единицу длины полиэлектролита между заряженными звеньями возрастают силы отталкивания, которые препятствуют уплотнению опушки макроцепи. Поэтому для однородно заряженного полипептида с малой концентрацией заряженных звеньев A380D20 силы межзвенного отталкивания не являются помехой уплотнению опушки при увеличении полного заряда наночастицы. Однако для полипептида A320D80 с большой концентрацией заряженных звеньев при небольшом увеличении заряда наночастицы $Q_{0.05}$ силы отталкивания между заряженными звеньями значительно препятствуют уплотнению макромолекулярной опушки на поверхности наночастицы. При более высоком значении заряда наночастицы $Q_{0.15}$ силы притяжения полипептида A320D80 к поверхности увеличиваются, преобладая над силами межзвенного отталкивания, и значительно превышают таковые для полипептидов с малой долей заряженных звеньев (рис. 5в).

Также было проведено МД-моделирование с периодическим изменением во времени полярности заряженной золотой наночастицы при температуре 600 К. При малом заряде наночастицы $Q_{0.02}$ наблюдались значительные перемещения звеньев однородно заряженного полипептида между полюсами и выбросы петель макроцепи в раствор, которые в случае полипептидов A360D40 и A320D80 приводили к десорбции большей части звеньев с поверхности.

При значении полного заряда наночастицы $Q_{0.05}$ и температуре 600 К для всех полипептидов наблюдались перемещения звеньев макроцепи из одного полушария наночастицы в другое вслед за изменением направления дипольного момента наночастицы. На рис. 6а показана конформационная структура полипептида A360D40 в момент времени 6.6 нс после МД-моделирования на временном отрезке, когда дипольный момент наночастицы был направлен вниз. В этом случае отрицательно заряженные звенья полипептида сместились в нижнее полушарие, которое в этот момент времени было заряжено положительно, а при этом верхняя часть наночастицы была заряжена отрицательно. На рис. 6в изображены зависимости угловых распределений атомов полипептида A360D40 после МД-моделирования на временном отрезке, когда дипольный момент направлен вверх (кривая 2) и вниз (кривая 4) при значении полного заряда наночастицы $Q_{0.05}$. Вид-

но, что при разных направлениях дипольного момента наночастицы большая часть атомов полипептида находится в положительно заряженном в данный момент времени полушарии. То, что в целом наночастица заряжена положительно, не позволяет звеньям отрицательно заряженного полипептида десорбироваться с поверхности в раствор.

При значении полного заряда золотой наночастицы $Q_{0.15}$ в результате МД-моделирования при температуре 600 К с периодическим изменением во времени ее полярности для всех полипептидов наблюдалось образование макромолекулярного кольца, опоясывающего наночастицу в экваториальной области, схожего с наблюдавшимся в рассмотренных выше случаях при температуре 300 К. На рис. 6б изображена конформационная структура полипептида A360D40 в момент времени 6.6 нс при значении заряда наночастицы $Q_{0.15}$ после МД-моделирования на временном отрезке, когда дипольный момент наночастицы был направлен вниз. Видно, что большая часть звеньев макроцепи опоясывает наночастицу в районе экватора, отсутствуя на полюсах. На рис. 6в изображены зависимости угловых распределений атомов полипептида A360D40 после МД-моделирования на временном отрезке, когда дипольный момент направлен вверх (кривая 3) и вниз (кривая 5) при значении заряда наночастицы $Q_{0.15}$. Видно, что, несмотря на разное направление дипольного момента наночастицы, большая часть звеньев иммобилизована в положительно заряженной экваториальной области наночастицы.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, МД-моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности в целом заряженной с противоположным знаком металлической наночастицы с периодическим изменением во времени ее полярности приводит к значительной перестройке конформационной структуры макроцепи, которая зависит как от величины полного заряда наночастицы, так и от доли заряженных звеньев в макромолекуле полиэлектролита, несущей избыточный заряд.

В экваториальной области наночастицы наблюдалось формирование кольцеобразной опушки из звеньев полиэлектролита, опоясывающей наночастицу. Пик радиального распределения плотности атомов адсорбированного однородно заряженного полипептида находился вблизи поверхности и был тем выше, чем больше полный заряд наночастицы. Также плотность опоясывающей наночастицу макромолекулярной опушки зависела от количества заряженных звеньев в полиэлектролите. С одной стороны, чем больше была доля одинаково заряженных звеньев в макро-

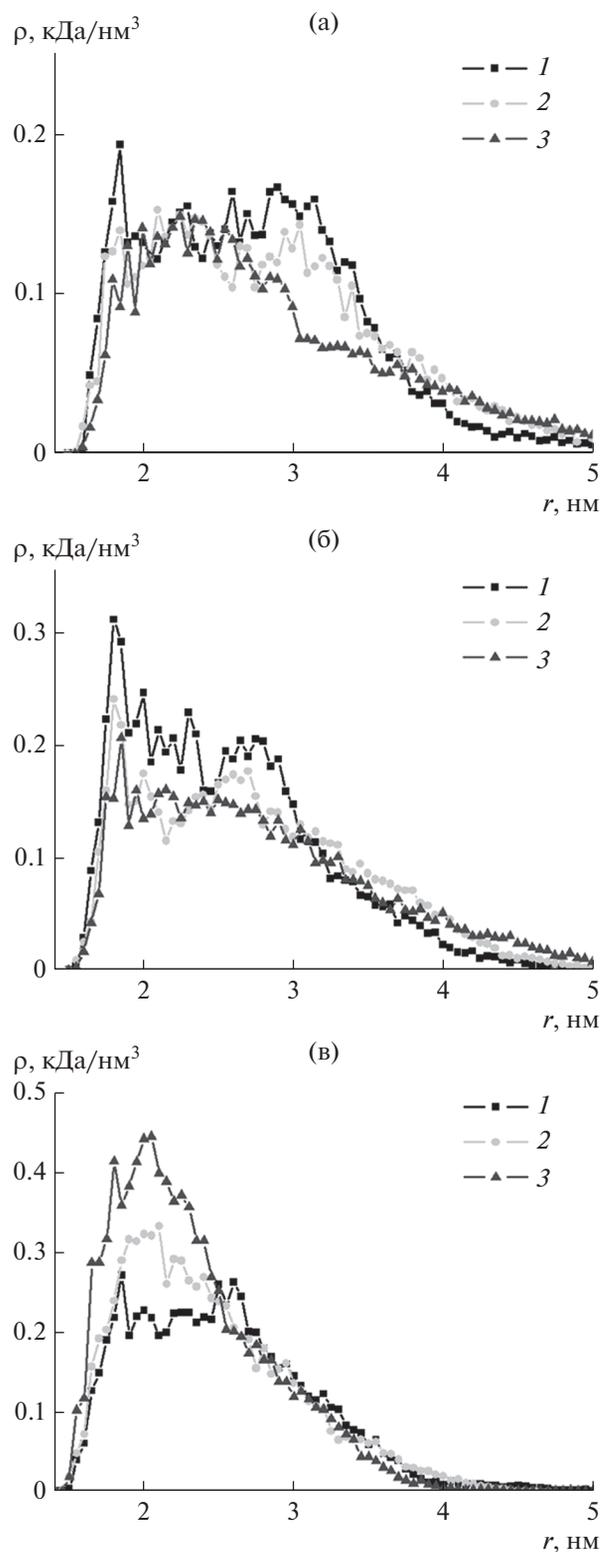


Рис. 5. Усредненные на последнем периоде изменения дипольного момента наночастицы радиальные распределения плотности атомов полипептидов при МД-моделировании (температура 300 К) с различным полным зарядом наночастицы: (а) $Q_{0.02}$, (б) $Q_{0.05}$, (в) $Q_{0.15}$. Цифрами обозначены распределения для разных полипептидов: 1 – A380D20, 2 – A360D40, 3 – A320D80).

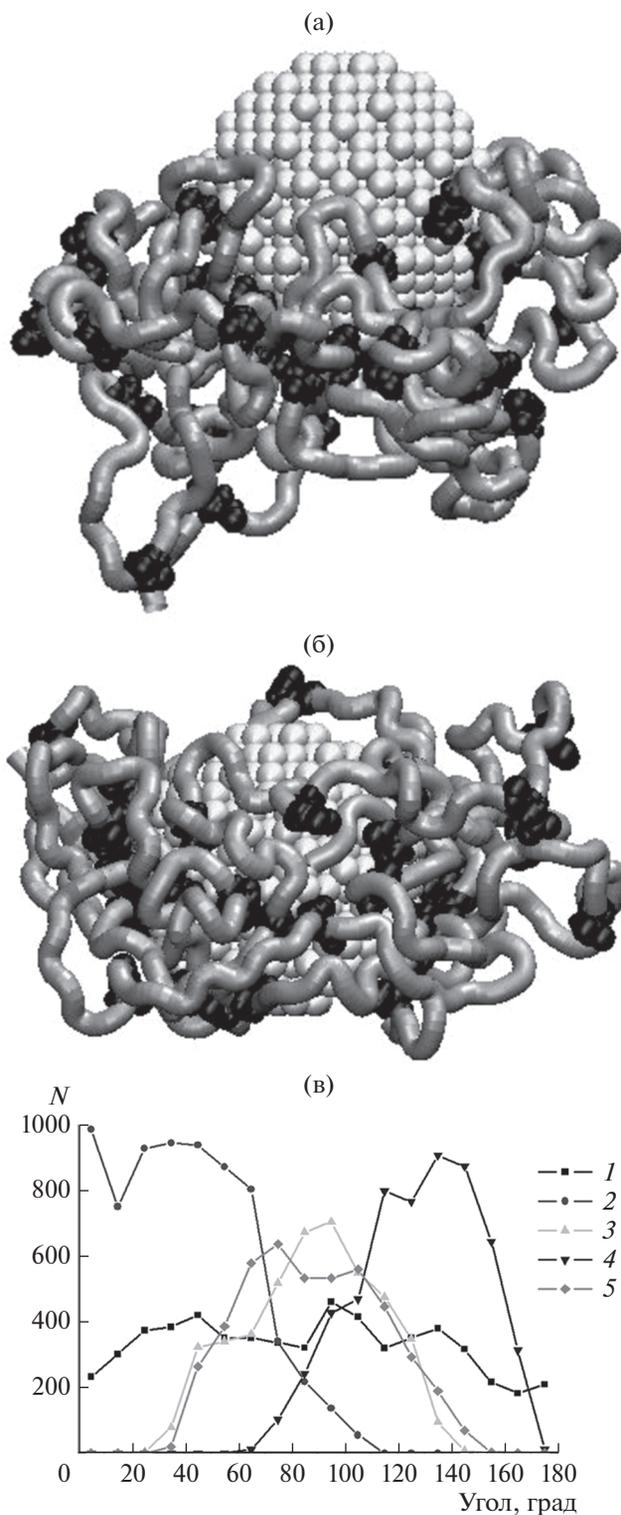


Рис. 6. Конформационные структуры полипептида A360D40 через 6.6 нс (дипольный момент наночастицы направлен вниз) после МД-моделирования с температурой 600 К при полном заряде наночастицы $Q_{0.05}$ (а) и $Q_{0.15}$ (б) (вид сбоку – полюса наночастицы находятся сверху и внизу, посередине – экваториальная область, серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Asp). (в) Зависимости угловых распределений атомов полипептида A360D40 при МД-моделировании с температурой 600 К. Цифрами обозначены: 1 – стартовое распределение, 2 и 3 – в момент времени 5.4 нс (дипольный момент наночастицы направлен вверх) при заряде наночастицы $Q_{0.05}$ и $Q_{0.15}$ соответственно, 4 и 5 – в момент времени 6.6 нс при $Q_{0.05}$ и $Q_{0.15}$ соответственно.

молекуле, тем больше были силы отталкивания между ними, что препятствовало уплотнению макромолекулярной опушки на поверхности наночастицы при увеличении ее полного заряда. С другой стороны, чем больше было количество заряженных звеньев в макроцепи, тем больше были силы притяжения к противоположно заряженной наночастице, что приводило к увеличению плотности атомов макромолекулы. Соотношение данных сил определяло результирующую плотность полиэлектролитной опушки на поверхности наночастицы.

В результате МД-моделирования при более высокой температуре однородно заряженных полипептидов на поверхности противоположно заряженной металлической наночастицы с периодическим изменением во времени ее полярности при низких значениях полного заряда наночастицы наблюдались перемещения звеньев полиэлектролита из одного полушария наночастицы в другое вслед за изменением направления ее дипольного момента. Такие колебания приводили к десорбции большей части звеньев сильно заряженных полиэлектролитов при самых низких значениях полного заряда наночастицы. При больших значениях полного заряда наблюдались лишь слабые смещения звеньев макроцепи в экваториальной области такие же, как и при низкой температуре МД-моделирования. При этом, как и при низкой температуре, образовывалась полиэлектролитная опушка, опоясывающая экваториальную область наночастицы.

Такие изменения конформационной структуры однородно заряженных полиэлектролитов на поверхности золотой наночастицы будут оказывать существенное влияние на фотохимические процессы, протекающие с участием адсорбированной макроцепи. Это может быть использовано в различных химических сенсорах, при создании нанозондов и в элементах устройств нанoeлектроники с управляемыми под воздействием электромагнитного излучения параметрами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2020-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fuller M.A., Köper I. // *Polymers*. 2018. V. 10(1336).
2. Fuller M.A., Köper I. // *Nano Convergence*. 2019. V. 6(11).

3. Zhang P., Chiu Y., Tostanoski L.H., Jewell C.M. // *ACS Nano*. 2015. V. 9(6). P. 6465.
4. Zhang H., Nayak S., Wang W., Mallapragada S., Vaknin D. // *Langmuir*. 2017. V. 33(43). P. 12227.
5. Panicker S., Ahmady I.M., Almeheidi A.M., Workie B., Sahle-Demessie E., Han C., Chehimi M.M., Mohamed A.A. // *Appl Organometallic Chem*. 2019. e4803.
6. Qiu T.A., Torelli M.D., Vartanian A.M., Rackstraw N.B., Buchman J.T., Jacob L.M., Murphy C.J., Hamers R.J., Haynes C.L. // *Anal. Chem*. 2017. V. 89. P. 1823.
7. Marsich L., Bonifacio A., Mandal S., Krol S., Beleites C., Sergio V. // *Langmuir*. 2012. V. 28(37). P. 13166.
8. Cantini E., Wang X., Koelsch P., Preece J.A., Ma J., Mendes P.M. // *Acc. Chem. Res*. 2016. V. 49(6). P. 1223.
9. Chen Y., Cruz-Chu E.R., Woodard J., Gartia M.R., Schulten K., Liu L. // *ACS Nano*. 2012. V. 6. P. 8847.
10. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 175.
11. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020. V. 94. P. 1433.
12. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Biophysics*. 2020. V. 65. P. 186.
13. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. С. 177.
14. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. С. 440.
15. Кручинин, Н.Ю., Кучеренко М.Г. // *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. С. 57.
16. Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Чмерева Т.М., Игнатьев А.А., Кислов Д.А., Кручинин Н.Ю. // *Оптика и спектроскопия*. 2009. Т. 107. С. 505.
17. Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Yu., Chmereva T.M. // *High Energy Chem*. 2009. V. 43. P. 592.
18. Phillips J.C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R.D., Kale L., Schulten K. // *J. Comput. Chem*. 2005. V. 26. P. 1781.
19. MacKerell A.D., Bashford D., Bellott M., Dunbrack R.L., Evanseck J.D., Field M.J., Fischer S., Gao J., Guo H., Ha S., Joseph-McCarthy D., Kuchnir L., Kuczera K., Lau F.T.K., Mattos C., Michnick S., Ngo T., Nguyen D.T., Prodhom B., Reiher III W.E., Roux B., Schlenkrich M., Smith J.C., Stote R., Straub J., Watanabe M., Wiorkiewicz-Kuczera J., Yin D., Karplus M. // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. P. 3586.
20. Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R. // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 17281.
21. Darden T., York D., Pedersen L. // *J. Chem. Phys*. 1993. V. 98. P. 10089.
22. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L. // *J. Chem. Phys*. 1983. V. 79. P. 926.
23. Shankla M., Aksimentiev A. // *Nat. Commun*. 2014. V. 5. P. 5171.
24. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // *J. Mol. Graphics*. 1996. V. 14. P. 33.

УДК 544.774

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НИКЕЛЬ- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. А. С. Кузнецова^{1,2, *}, Л. Э. Ермакова¹, Т. В. Антропова²,
И. Н. Анфимова², А. В. Волкова¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Адмирала Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a_kuznetsova95@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2020 г.

После доработки 08.01.2021 г.

Принята к публикации 13.01.2021 г.

Исследованы химический состав, структура и электрокинетические характеристики различных стеклообразных материалов — базовых силикатных и модифицированных в процессе варки стекла оксидами железа и никеля. Проанализировано влияние химического состава материала и структуры поверхности на положение изоэлектрической точки и величины электрокинетического потенциала для монолитных частиц (двухфазных стекол и кварцоидов) и микропористых образцов, полученных путем кислотного выщелачивания, в растворе индифферентного электролита NaCl. Изучено влияние специфически сорбирующихся ионов никеля на электрокинетические характеристики силикатных и никельсодержащих стеклообразных материалов.

DOI: 10.31857/S0023291221030101

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных технологий ставит задачу получения новых композитных наноструктурированных материалов с практически важными функциональными (магнитными, оптическими, электрическими и др.) характеристиками [1]. Одним из классов таких наноструктур являются обладающие магнитными свойствами монолитные и пористые стеклообразные материалы, которые особенно интересны благодаря низкой стоимости, химической, термической и механической стабильности, а также невысокой кислотности поверхности, обусловленной силанольными и боранольными группами [2–11]. Наноструктурированные стеклообразные композиты могут быть получены путем добавки легирующих компонентов, например оксида железа(III), в шихту при варке щелочноборосиликатных стекол [12–15]. Синтезированное таким способом монолитное стекло содержит включения магнетита, и при его дальнейшей термической и химической обработке получают высококремнеземные пористые магнитные материалы, используемые в качестве сорбентов, компонентов микроэлектронных устройств и сенсоров, базовых матриц для мультiferроиков и т.п. [16–21]. Такого типа пори-

стые материалы с магнитными свойствами могут быть получены и при использовании в качестве легирующего компонента оксида никеля. Пористые стекла являются также прекурсорами для получения монолитных кварцоидных наноструктурированных материалов.

Свойства наноструктурированных систем, в том числе и их функциональные характеристики, в первую очередь определяются параметрами их поверхности и процессами, происходящими на границе фаз. Одним из наиболее важных параметров заряженной поверхности, доступных экспериментальному определению, является электрокинетический потенциал. Поэтому представляет интерес исследовать и сопоставить характеристики исходных монолитных и пористых образцов, изготовленных из базового натриевоборосиликатного стекла, и материалов, полученных из натриевоборосиликатных стекол, модифицированных оксидами железа и никеля.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны базовые натриевоборосиликатные стекла 8В-НТ заводской варки с двухкаркасной структу-

Таблица 1. Химический состав двухфазных и пористых стекол

Стекло	Состав стекла, мол. %						
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	NiO
8В-НТ [29]	6.73	18.28	74.93	0.06	–	–	–
Fe-4-6 [28]	5.19	14.32	70.23	–	5.20	5.06	–
Fe-4-7 [23]	5.27	14.18	70.63	–	5.56	4.36	–
Ni-1	7.40	12.62	65.60	–	–	–	14.38
Ni-2	7.28	19.97	58.14	–	–	–	14.61
8В-НТ МИП [23]	0.48	1.98	97.47	0.07	–	–	–
Fe-4-4 МИП [29]	0.97	4.79	89.18	–	2.35	2.71	–

рой. В лабораторных условиях заводское стекло заново гомогенизировали и подвергали стандартной термообработке при 550°C в течение 144 ч для достижения фазового равновесия [22]. Железосодержащие (Fe-4-6, Fe-4-7) и никельсодержащие (Ni-1, Ni-2) стекла были сварены в лабораторных условиях при температуре 1550°C и также термообработаны при 550°C в течение 144 ч. При варке таких двухфазных стекол в шихту добавляли оксиды железа(III) или никеля(III). Для получения микропористых (МИП) образцов со средними размерами поровых каналов 2.6–4.4 нм двухфазные стекла (диски или пластинки толщиной около 1 мм) выщелачивали растворами азотной (8В-НТ) или соляной (Fe-4-6, Fe-4-7, Ni-1) кислот [22, 23]. Из образцов базового пористого стекла 8В-НТ МИП и стекло Fe-4-6 МИП, Fe-4-7 МИП были также получены монолитные кварцоиды путем спекания материалов при 870°C (КС-8В-НТ) и 815°C (КС-Fe-4-6, КС-Fe-4-7), что обеспечивало схлопывание поровых каналов.

Изучение пористой структуры полученных микро- и макропористых стекол различного состава было проведено с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп Carl Zeiss Merlin).

Содержание компонентов в двухфазном стекле и пористых стеклах (в пересчете на оксиды) определяли как стандартными химико-аналитическими методами [24–27], так и с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС, спектрометр INCAx-act, Oxford Instruments) и рентгенофазового анализа (настольный порошковый дифрактометр с медным и кобальтовым анодами D2 Phaser, Bruker). Идентификация фазы Fe₃O₄ проводилась с использованием базы данных порошковой дифракции Powder Diffraction File (PDF-2, 2011, номера карточек 01-089-0688 и 01-087-2334).

Для изучения электрокинетических характеристик стекол методом доплеровского электрофореза были использованы порошки монолитных и пористых стекол, полученные с помощью

растирания в агатовой ступке. Измерения электрофоретической подвижности (U_e) частиц были проведены на фоне растворов NaCl, NaNO₃ и NiCl₂ с ионной силой 10⁻² М в диапазоне pH от 1 до 9.5 на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern). Эксперименты проводили при температуре 20°C в универсальной капиллярной U-образной поликарбонатной кювете (DTS1060) с интегрированными позолоченными электродами.

Величины электрокинетического потенциала были рассчитаны по уравнению Смолуховского

$$\zeta^S = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} U_e,$$

где η – вязкость, ϵ , ϵ_0 – диэлектрические проницаемости среды и вакуума соответственно.

Измерение pH суспензий проводили с помощью pH-метра Seven Multi S47-K (Mettler Toledo). Погрешность измерений не превышала 0.1 единицы pH. Растворы электролитов готовили с использованием химических реактивов марки “ос. ч.” или “х. ч.” с использованием воды, деионизованной на установке УВОИ-“М-Ф”, с удельной электропроводностью $\kappa_v \leq 1.5 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о химическом составе двухфазных и пористых стекол, полученные аналитическими методами, суммированы в табл. 1. Наличие кристаллической фазы магнетита в двухфазных железосодержащих стеклах было также подтверждено с помощью метода рентгенофазового анализа. Пример дифрактограммы для стекла Fe-4-6 приведен на рис. 1.

Стекло Fe-4-4 МИП получено из двухфазного железосодержащего стекла, близкого по составу к стеклам Fe-4-6 и Fe-4-7. Результаты анализа показывают (табл. 1), что как базовые, так и железосодержащие МИП-стекла, являются типичными высококремнеземными материалами, поскольку в процессе кислотного выщелачивания содержа-

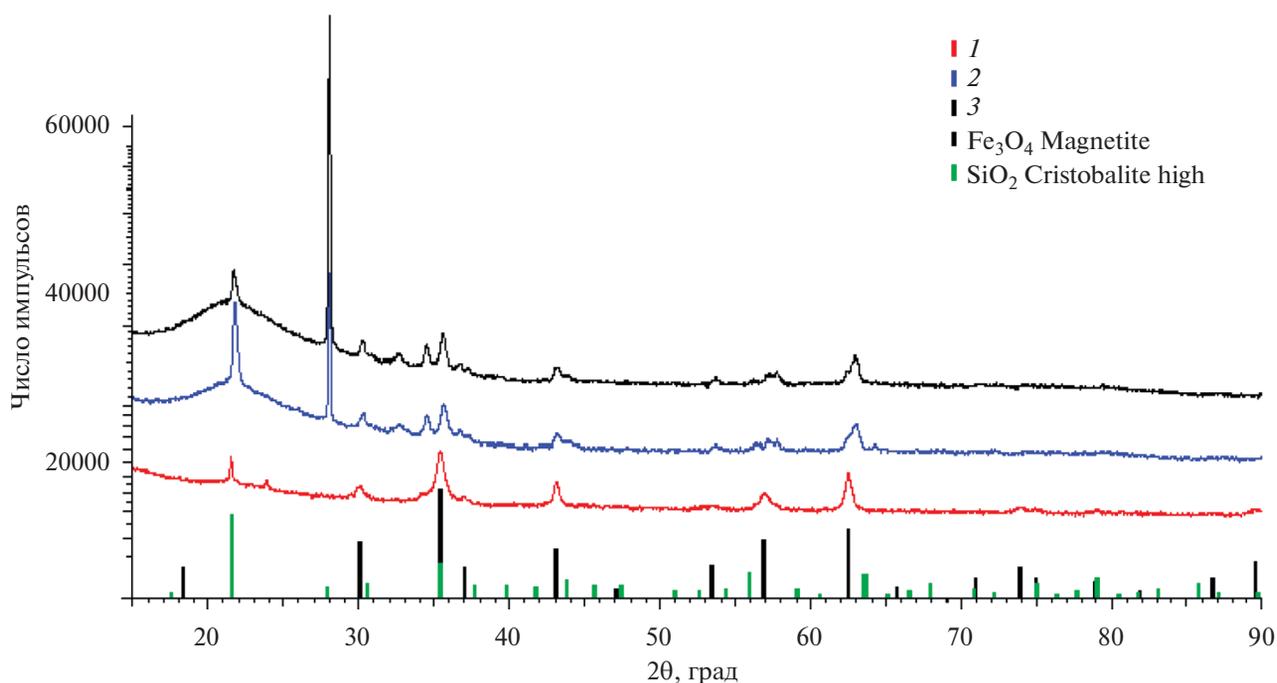


Рис. 1. Дифрактограммы железосодержащих стеклообразных материалов: 1 – Fe-4-6, 2 – КС-Fe-4-6, 3 – КС-Fe-4-7.

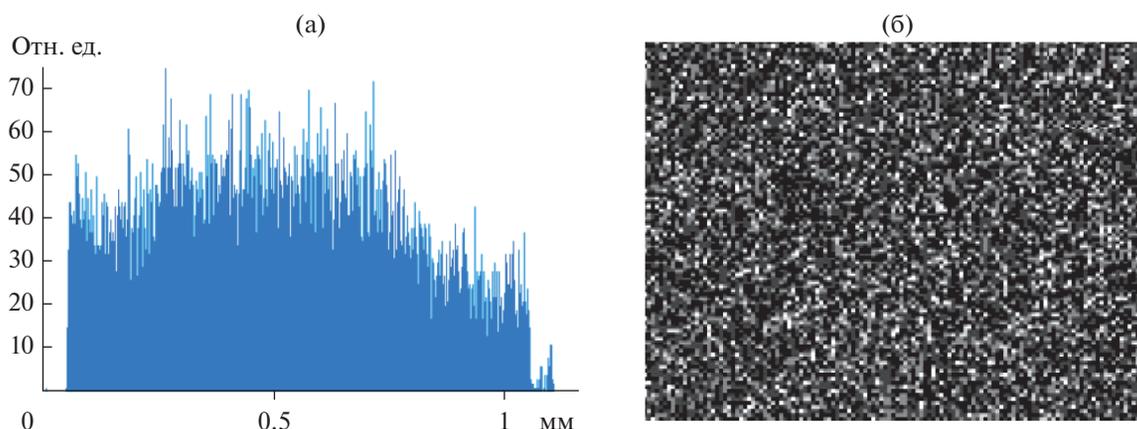


Рис. 2. Распределение железа: (а) по толщине образца Fe-4-6 МИП [28], (б) по поверхности образца Fe-4-7 МИП.

ние кремнезема возрастает более чем до 89 мол. %. Видно также, что пористый образец сохраняет достаточно большое количество железа – суммарное содержание оксидов железа в матрице стекла составляет около 5 мол. %.

Исследования железосодержащих пористых стекол методом ЭДС показали, что распределение железа как по толщине образцов, так и по их поверхности достаточно равномерно, что согласуется с данными, полученными ранее для стекла Fe-4 [30]. Примеры полученных результатов приведены на рис. 2а и 2б (на рис. 2б железу соответствуют светлые точки). В табл. 2 указано найден-

ное методом ЭДС содержание железа в поверхностных слоях образцов (эти величины являются результатом усреднения по нескольким спектрам). Анализ проводили для образца Fe-4-6 МИП, который в течение длительного времени контактировал с раствором электролита, и для образца Fe-4-7 МИП сразу после его получения. Видно, что длительный контакт с раствором приводит к значительному уменьшению содержания железа в поверхностном слое образца.

Примеры изображений содержащих магнетит микропористых стекол, полученные методом СЭМ, представлены на рис. 3. Видно, что для этих об-

Таблица 2. Относительное содержание металлов в исследованных образцах

Содержание металла	Железо		Никель	
	Fe-4-6 МИП	Fe-4-7 МИП	Ni-1	Ni-2
Весовые %	2.59	5.00	14.99	14.72
Атомные %	1.14	1.70	5.07	5.16

разцов характерно наличие в структуре гетерогенных областей округлой формы со средним размером порядка 200–300 нм. Данные неоднородности соответствуют расположению агломератов частиц магнетита (светлые участки). Темные “кратеры”, которые видны на поверхности стекла Fe-4-7 МИП, по-видимому, образовались за счет вымывания железосодержащей фазы при выщелачивании.

Для образцов кварцоидов КС-Fe-4-6, КС-Fe-4-7, полученных из соответствующих МИП-стекол, был выполнен рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рис. 1 (дифрактограммы 2, 3). Видно, что характер дифрактограмм исходного двухфазного стекла Fe-4-6 и кварцоидных материалов полностью совпадает.

Пример ЭДС-спектра двухфазного никельсодержащего стекла Ni-1 приведен на рис. 4. В табл. 2 суммированы усредненные по 11–14 спектрам результаты определения содержания никеля в двухфазных стеклах. Видно, что полученные данные подтверждают результаты прямых аналитических измерений и свидетельствуют о близких характеристиках двух образцов никельсодержащего стекла. Рентгенофазовый анализ стекол Ni-1 и Ni-2 не выявил наличия кристаллической фазы оксида никеля в этих материалах. По-видимому, оксид никеля в синтезированных стеклах мог находиться либо в аморфном состоянии, либо в виде кри-

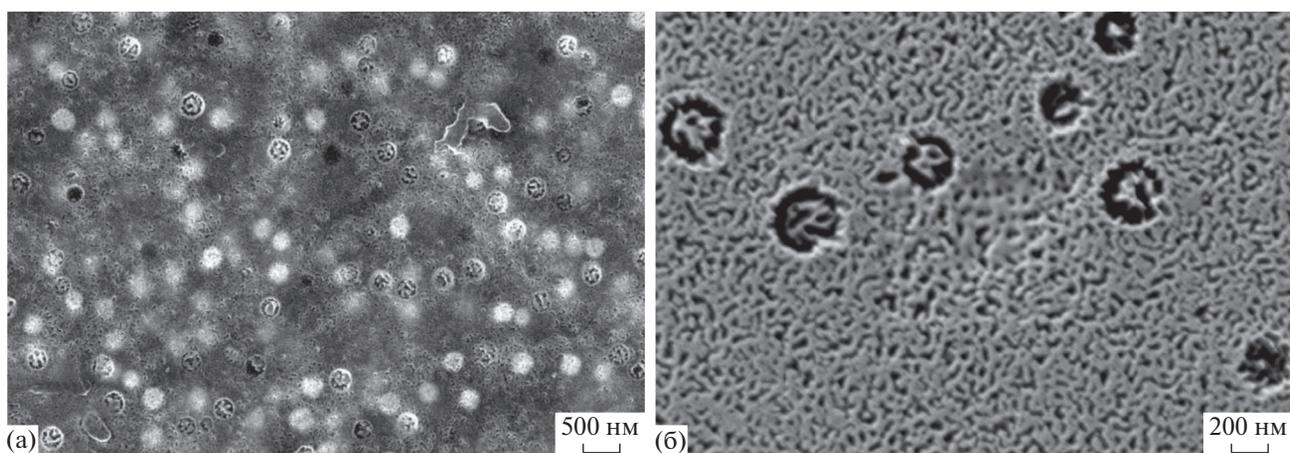
сталлических нестехиометрических соединений оксидов никеля.

Примеры СЭМ-изображений поверхности двухфазного (Ni-1) и микропористого (Ni-2 МИП) никельсодержащих стекол представлены на рис. 5. На поверхности двухфазного стекла видны светлые области, соответствующие агломератам оксида никеля. Поверхность образца Ni-2 МИП имеет обычный для микропористых стекол вид. Темные области справа, так же как и на железосодержащем стекле Fe-4-7 МИП, по-видимому, соответствуют растворившемуся при выщелачивании оксиду никеля.

Определить содержание никеля в образце пористого никельсодержащего стекла с удовлетворительной точностью пока не удалось, однако данные, полученные методом ЭДС, свидетельствуют о достаточно равномерном распределении никеля в этом стекле (рис. 6).

Для пористого образца никельсодержащего стекла методом БЭТ по тепловой десорбции азота была также определена удельная поверхность S_0 , оказавшаяся равной 200 м²/г. Расчет среднего радиуса пор ($r_{s_0} = 2W/(1-W)\rho_s S_0$, W – объемная пористость, ρ_s – плотность силикатного каркаса), если предположить, что величина объемной пористости такая же, как у обычных МИП-стекол 8В-НТ ($W = 0.23–0.24$), дает величину около 1.4 нм, близкую к размерам поровых каналов железосодержащих микропористых образцов.

На рис. 7 приведены результаты измерений электрофоретической подвижности и значения электрокинетического потенциала двухфазных никельсодержащих силикатных материалов на фоне 10⁻² М раствора NaCl. Видно, что их электрокинетические характеристики близки и положение изоэлектрической точки (ИЭТ, $\zeta^S = 0$)

**Рис. 3.** СЭМ-изображения поверхности железосодержащих пористых стеклообразных материалов: (а) Fe-4-6 МИП, (б) Fe-4-7 МИП.

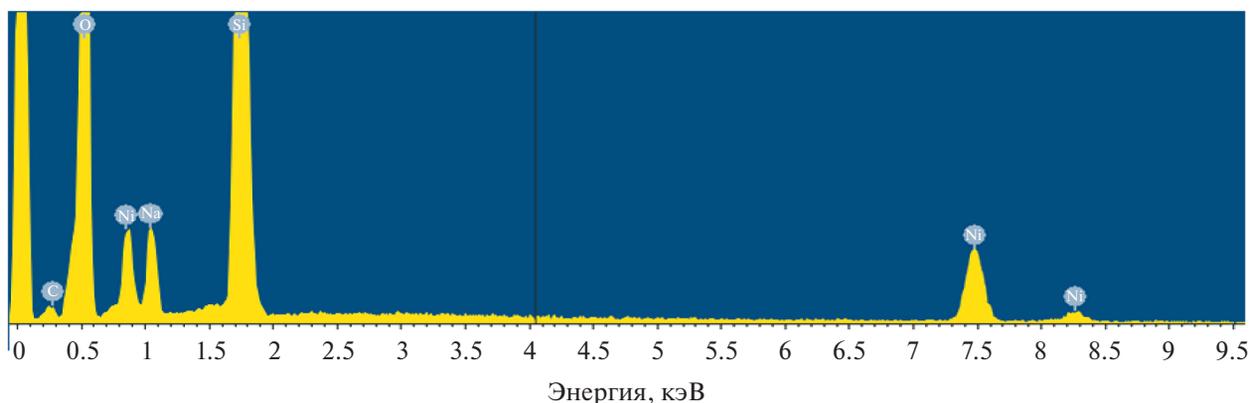


Рис. 4. ЭДС-спектр двухфазного никельсодержащего стеклообразного материала Ni-1.

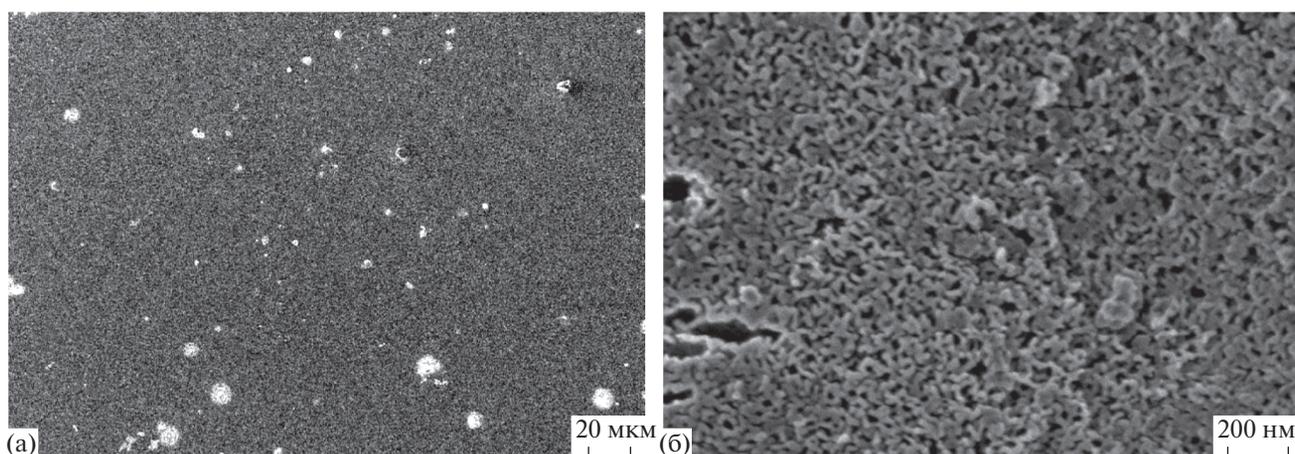


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности никельсодержащих стеклообразных материалов: (а) Ni-1, (б) Ni-2 МИП.

на фоне индифферентного электролита соответствует $pH_{ИЭТ} = 2.30$.

Сопоставление электрокинетических характеристик всех исследованных двухфазных стекол, представленное на рис. 8 (для никельсодержащих стекол приведены значения, усредненные по двум образцам), показывает, что введение магнитных модификаторов в структуру стекла приводит к смещению положения ИЭТ в нейтральную область от величины $pH_{ИЭТ} = 1.75$ для базового стекла 8В-НТ до $pH_{ИЭТ} = 3.19$ для содержащего магнетит стекла Fe-4-6. Отметим, что в исследованной области составов растворов небольшие положительные величины электрокинетического потенциала наблюдаются только для модифицированных силикатных стекол. Полученные результаты также показывают, что в кислой области pH электрокинетические характеристики никельсодержащих стекол близки к таковым для базового стекла, а в нейтральной области pH приближаются к характеристикам стекла Fe-4-6.

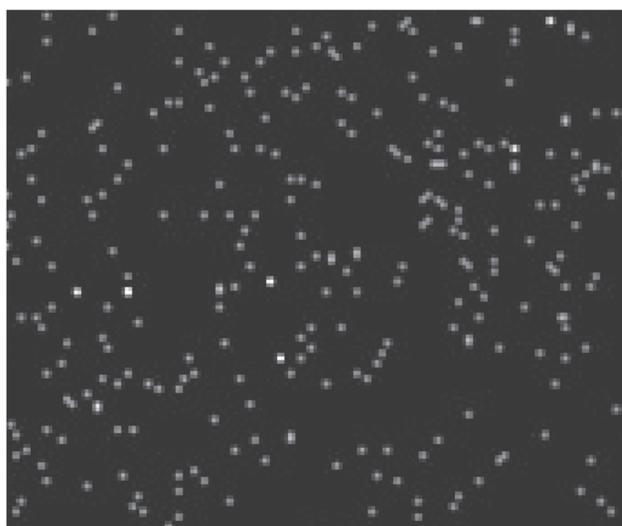


Рис. 6. Распределение никеля по поверхности образца Ni-2 МИП.

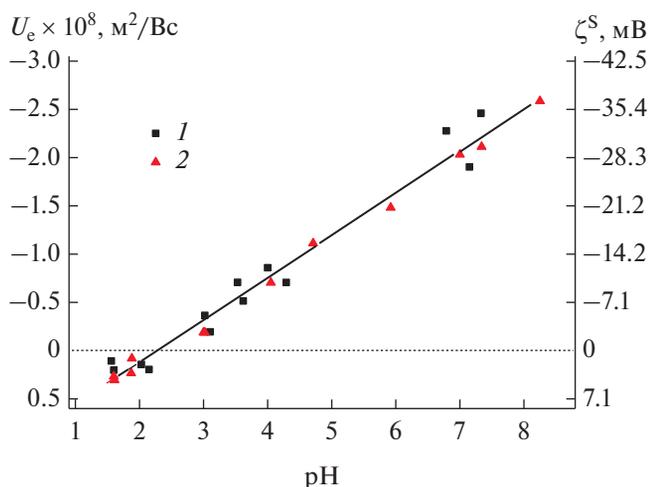


Рис. 7. Зависимость электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц двухфазных никельсодержащих стеклообразных материалов от рН на фоне 10^{-2} М раствора NaCl: 1 – Ni-1, 2 – Ni-2.

Величины электрофоретической подвижности частиц пористых стекол и полученных из них кварцоидов были измерены на фоне 10^{-2} М растворов NaCl и NaNO_3 . Поскольку во всей исследованной области рН силикатные поверхности, в том числе и мозаичные, содержащие вкрапления магнетита, заряжены отрицательно [31], то анионы являются коионами, влияние которых на характеристики поверхности незначительно, что дает нам право рассматривать нитрат натрия в качестве такого же индифферентного электролита, как и хлорид натрия. Анализ полученных результатов показывает (рис. 9), что для исследованных систем наблюдаются только отрицательные величины электрокинетического потенциала, а ИЭТ находятся в кислой области при $\text{pH} < 1.5$, что, по-видимому, связано с изменением химического состава стекол в процессе выщелачивания.

Отметим, что различия в электрофоретической подвижности пористых частиц и монолитных кварцоидных частиц одного химического состава должны быть связаны, в первую очередь, со структурой поверхностного слоя, поскольку влияние собственной проводимости частиц и электроосмоса в порах на электрофоретическую подвижность для аналогичных МИП-стекол (как базовых, так и содержащих магнетит) незначительно [31, 32]. Увеличение значений $|\zeta^S|$ при переходе от стекла 8В-НТ МИП к кварцоиду при $\text{pH} > 3$ может быть связано с изменением структуры межфазной поверхности при высокотемпературной обработке, вызвавшей изменение положения границы скольжения – ее приближение к поверхности частиц за счет спекания вторичного кремнезема, находившегося в поровом простран-

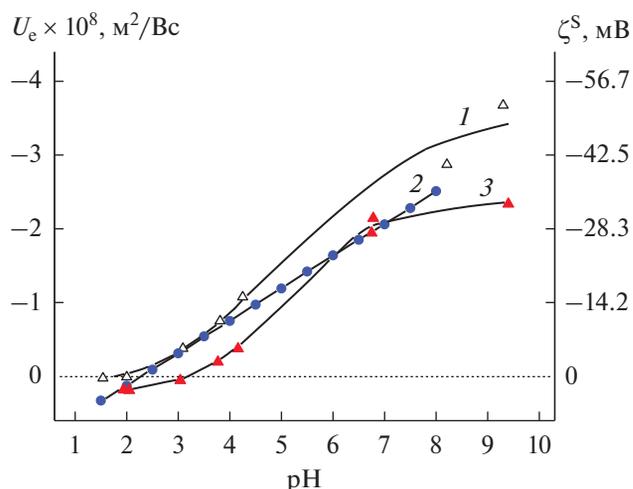


Рис. 8. Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц двухфазных стеклообразных материалов от рН на фоне 10^{-2} М раствора NaCl: 1 – 8В-НТ МИП, 2 – Ni-1(2), 3 – Fe-4-6.

стве. Для материалов, содержащих магнетит, наблюдалась противоположная тенденция – термообработка приводила к уменьшению величин $|\zeta^S|$ и сближению их со значениями электрокинетического потенциала силикатного кварцоида КС-8В-НТ. Возможно, что при термообработке, вследствие “сплавания” лакун, в которых до выщелачивания находился гематит, на поверхности кварцоида оставался преимущественно силикатный компонент материала.

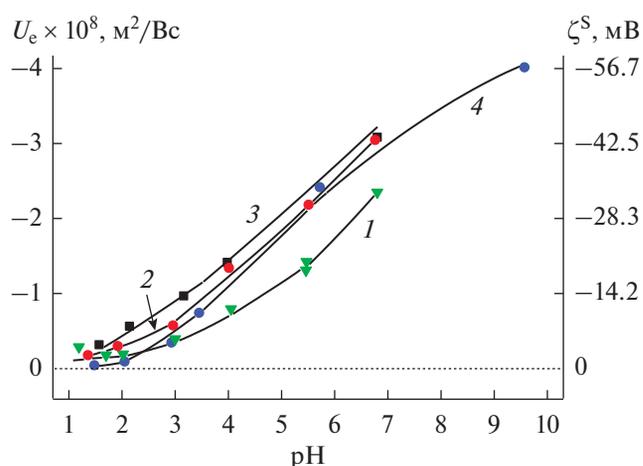


Рис. 9. Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц стеклообразных материалов от рН на фоне 10^{-2} М растворов электролитов. 1 – 8В-НТ МИП, NaNO_3 ; 2 – КС-8В-НТ, NaNO_3 ; 3 – Fe-4-6 МИП, NaCl; 4 – КС-Fe-4-6, NaCl.

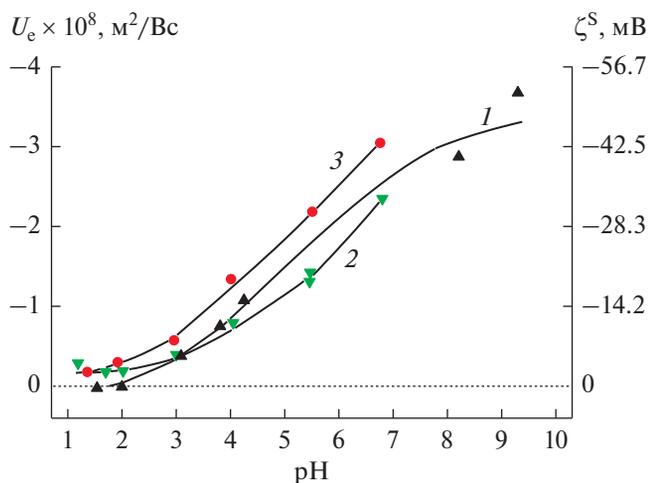


Рис. 10. Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц стеклообразных силикатных материалов от рН на фоне 10^{-2} М растворов электролитов. 1 – 8В-НТ, NaCl; 2 – 8В-НТ МИП, NaNO₃; 3 – КС-8В-НТ, NaNO₃.

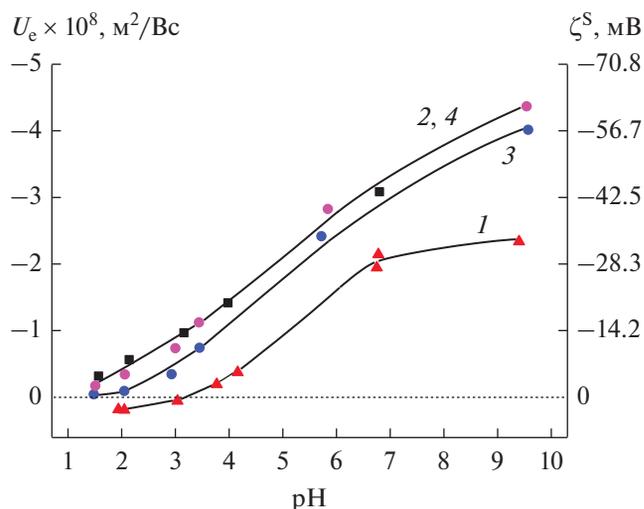


Рис. 11. Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц железосодержащих стеклообразных материалов от рН на фоне 10^{-2} М раствора NaCl: 1 – Fe-4-6, 2 – Fe-4-6 МИП, 3 – КС-Fe-4-6, 4 – КС-Fe-4-7.

На рис. 10, 11 сопоставлены электрокинетические характеристики силикатных и железосодержащих стеклообразных материалов соответственно. Видно, что для силикатных материалов выщелачивание, т.е. изменение состава как материала в целом, так и его поверхностного слоя, приводит к смещению ИЭТ в кислую область, но величины электрокинетического потенциала двухфазного и пористого образцов остаются достаточно близкими во всей исследованной области рН. Термообработка пористого образца при неизменном составе материала приводит к росту абсолютных величин электрокинетического потенциала. Аналогичные изменения происходят и в случае образцов, содержащих магнетит, — после выщелачивания стекла в исследованной области составов электролита исчезает область положительных значений электрокинетического потенциала вследствие смещения ИЭТ в кислую область, а величины $|\zeta^S|$ возрастают при рН = const. Для кварцоидных железосодержащих материалов при постоянном рН соотношение значений $|\zeta^S|$ зависит от количества магнетита (табл. 2) — чем его больше, тем выше абсолютные значения ζ^S .

Исследования электрокинетических характеристик силикатных и никельсодержащих стеклообразных материалов были проведены и в растворе хлорида никеля с ионной силой 10^{-2} М, содержащем специфически сорбирующийся катион Ni²⁺. Постоянство ионной силы в растворах NaCl и NiCl₂ обеспечивает равенство приведенных толщин двойного электрического слоя $\delta = \left[\left(F^2 \sum_i z_i^2 C_i \right) / \epsilon \epsilon_0 R T \right]^{-1/2}$ (z_i — заряды ионов, входящих в состав электролита, C_i — их концентрации,

моль/м³) и позволяет сравнивать характеристики поверхности в присутствии противоионов с разной величиной заряда. Видно (рис. 12), что в присутствии специфически сорбирующихся катионов никеля ИЭТ двухфазного базового стекла смещается в нейтральную область (по сравнению с индифферентным электролитом) на единицу рН — до 2.75. Для никельсодержащих двухфазных стекол, как и в растворе хлорида натрия, наблюдаются близкие величины электрофоретической подвижности частиц, а ИЭТ в растворе NiCl₂ смещается в нейтральную область практически на единицу рН — до 3.26. Такие смещения положения ИЭТ характерны для поверхностей оксидов в присутствии специфически сорбирующихся катионов.

Что касается базового стекла 8В-НТ МИП, то в кислой области рН при малых отрицательных зарядах поверхности двухзарядный противоион ведет себя практически как индифферентный: ИЭТ, как и в растворе NaCl, лежит в области значений рН, близких к 1. С ростом абсолютной величины поверхностного заряда при смещении рН в нейтральную область у поверхности быстро накапливаются двухзарядные положительные ионы, возрастает степень заполнения штерновского слоя, что приводит к появлению второй ИЭТ — при рН 6.46. Появление такой второй ИЭТ следует, по-видимому, ожидать и для никельсодержащих стекол в более щелочной области рН.

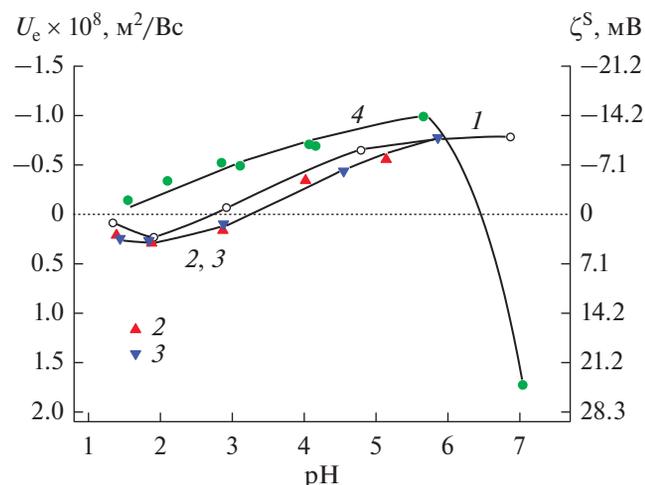


Рис. 12. Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц стеклообразных материалов от рН на фоне 10^{-2} М раствора NiCl_2 : 1 – 8В-НТ, 2 – Ni-1, 3 – Ni-2, 4 – 8В-НТ МИП [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы химический состав, структура и электрокинетические характеристики стеклообразных материалов – базовых силикатных стекол, а также стекол, модифицированных в процессе варки оксидами железа и никеля. Проанализированы зависимости положения ИЭТ и величин электрокинетического потенциала ζ^S для частиц монолитных стеклообразных материалов (двухфазных стекол и кварцоидов) и микропористых образцов, полученных путем кислотного выщелачивания, от состава и структуры поверхности в растворе индифферентного электролита NaCl . Показано, что положительные области ζ^S наблюдаются только для магнитных стеклообразных материалов, причем $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ возрастает в ряду базовое стекло 8В-НТ, никельсодержащие стекла Ni-1 и Ni-2, железосодержащее стекло Fe-4-6. Установлено, что термообработка микропористых образцов в процессе получения кварцоидов приводит к увеличению абсолютных величин электрокинетического потенциала для силикатных стекол и к их уменьшению для стекол, содержащих магнетит. Исследования электрокинетических характеристик двухфазных базового и никельсодержащего стекла в растворах хлорида никеля показали, что в присутствии специфически сорбирующихся двухзарядных катионов наблюдается смещение ИЭТ в нейтральную область рН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Образцы исследуемых материалов и сведения об их составе получены в лаборатории физической химии

стекала ИХС РАН по госзаданию (тема № 0097-2019-0015), за что авторы благодарят сотрудников ИХС РАН Т.Г. Костыреву, Л.Ф. Дикую, Л.Н. Куриленко, Е.А. Семенову и М.А. Гирсову.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Нанотехнологии”, “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Криогенный отдел”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-03-00544а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропова Т.В. Неорганические функциональные стеклообразующие материалы на основе ликвидирующихся щелочноборосиликатных систем // ИХС РАН – 80 лет. Современные проблемы неорганической химии. Под ред. В.Я. Шевченко. СПб.: Арт-Экспресс, 2016. С. 117.
2. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991.
3. Liao M.-H., Chen D.-H. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 3654.
4. Kikukawa T., Kuraoka K., Kawabe K., Yamashita M., Fukumi K., Hirao K., Yazawa T. // J. Membr. Sci. 2005. V. 259. P. 161.
5. Eerenstein W., Mathur N.D., Scott J.F. // Nature. 2006. V. 442. P. 759.
6. Martin J., Vazquez M., Hernandez-Velez M., Mijangos C. // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 175304.
7. Golosovsky I.V., Mirebeau I., Fauth F., Kurdyukov D.A., Kumzerov Yu.A. // Solid State Commun. 2007. V. 141. P. 178.
8. Акбаев А.Р., Кауль А.Р. // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 1211.
9. Cizman A., Antropova T., Anfimova I., Drozdova I., Rysiakiewicz-Pasek E., Radojewska E.B., Poprawski R. // J. Nanoparticle Res. 2013. V. 15. Article 1807.
10. Cizman A., Marcinişzyn T., Rysiakiewicz-Pasek E., Sieradzki A., Antropova T.V., Poprawski R. // Phase Transitions. 2013. V. 86. P. 910.
11. Cizman A., Bednarski W., Antropova T.V., Pshenko O., Rysiakiewicz-Pasek E., Waplak S., Poprawski R. // Composites. B. 2014. V. 64. P. 16.
12. Пшенко О.А., Дроздова И.А., Полякова И.Г., Rogacki K., Cizman A., Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T.V. // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. С. 215.
13. Пшенко О.А., Антропова Т.В., Арсентьев М.Ю., Дроздова И.А. // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. С. 687.

14. *Конон М.В.* Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Дис. ... канд. хим. наук. СПб.: ИХС РАН, 2016.
15. *Пшенко О.А.* Синтез, структура и свойства диэлектрических и ферромагнитных пористых стекол и композитов со свойствами сегнетоэлектриков и мультиферроиков на их основе. Дис. ... канд. хим. наук. СПб.: ИХС РАН, 2017.
16. *Chang Y.-C., Chen D.-H.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 28. P. 446.
17. *Cheong S.-W., Mostovoy M.* // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 13.
18. *Hua M., Zhang S., Pan B., Zhang W., Lv L., Zhang Q.* // *J. Hazard. Mater.* 2012. V. 211–212. P. 317.
19. *Rybak A., Kaszuwara W.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 648. P. 205.
20. *Cizman A., Rogacki K., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Pshenko O., Poprawski R.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 649. P. 447.
21. *Podoyunitsyn S.N., Sorokina O.N., Kovarski A.L.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 397. P. 51.
22. *Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Гринкевич Е.А., Анфимова И.Н.* // *Физика и химия стекла.* 2018. Т. 44. С. 346.
23. *Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В., Анфимова И.Н.* // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. С. 310.
24. *Полуэктов Н.С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967.
25. *Пирютко М.М., Бенедиктова-Лодочникова Н.В.* // *Журн. аналит. химии.* 1970. Т. 25. С. 136.
26. *Пирютко М.М., Бенедиктова Н.В., Корсак Л.Ф.* // *Стекло и керамика.* 1981. № 8. С. 30.
27. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. М.: Дрофа, 2004.
28. *Ermakova L.E., Kuznetsova A.S., Volkova A.V., Antropova T.V.* // *Colloids Surf. A.* 2019. V. 576. P. 91.
29. *Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Антропова Т.В.* // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 518.
30. *Rysiakiewicz-Pasek E., Cizman A., Antropova T., Gorokhovatsky Y., Pshenko O., Fomicheva E., Drozdova I.* // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 243. Article 122585.
31. *Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.* // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 306.
32. *Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Жуков А.Н.* // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. С. 302.
33. *Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В.* // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИЙ МАГНЕТИТ–БЕНТОНИТ И АДсорбция НА НИХ КАЗКАИНА

© 2021 г. Г. Курмангажи¹, С. М. Тажибаева^{1, *}, К. Б. Мусабеков¹,
И. С. Левин², М. С. Кузин², Л. Э. Ермакова³, В. К. Ю⁴

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
просп. Аль-Фараби, 71, Алматы, 050040 Казахстан

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский просп., 29, стр. 2, Москва, 119071 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

⁴Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,
ул. Валиханова, 106, Алматы, Казахстан

*e-mail: tazhibayeva_s@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2019 г.

После доработки 01.10.2020 г.

Принята к публикации 11.11.2020 г.

Осаждением аммиаком из смешанного водного раствора FeCl_2 и FeCl_3 получены частицы магнетита, а из смешанной дисперсии магнетита и бентонита — частицы композита магнетит–бентонит. Дисперсии исследованы методами рентгенографии, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, динамического рассеяния света и электрофореза. В присутствии магнетита на дифрактограмме бентонита базальный рефлекс при $2\theta = 6.06^\circ$ смещается до 7.14° , что обусловлено обменом ионов K^+ , Na^+ и Mg^{2+} на ионы Fe^{3+} . Кроме того, на дифрактограмме появляются пики, соответствующие соединениям железа, а в ИК-спектре композитных частиц — полоса поглощения при 1405 см^{-1} , отвечающая связи $\text{Fe}-\text{O}$, что может указывать на формирование малых частиц магнетита и между слоями бентонита. Наряду с указанными изменениями при переходе от исходного бентонита к композиту магнетит–бентонит обнаружено повышение ζ -потенциала частиц от -35.1 до -25.7 мВ и уменьшение их размера от 300 до 220 нм. Последний эффект объяснен ионным обменом, удалением воды из межпакетного пространства, а также вкладом более мелких частиц магнетита. Для проверки функциональных возможностей полученных композитных частиц изучена адсорбция на них лекарственного вещества — казкаина, и показано, что его максимальная адсорбция достигает 74.65 мг/г . По результатам анализа кинетики адсорбции казкаина при разной температуре определены термодинамические параметры процесса, и установлено, что его можно описать кинетическим уравнением псевдвторого порядка. Наиболее приемлемой для описания механизма адсорбции является модель Ленгмюра.

DOI: 10.31857/S0023291221030095

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные сорбенты характеризуются простотой получения и возможностью управлять их движением извне с помощью магнитного поля. Они сочетают в себе высокую сорбционную способность благодаря развитой удельной поверхности и магнитные свойства, характерные для оксидов железа. Так, наночастицы магнетита, имеющие удельную поверхность порядка $100 \text{ м}^2/\text{г}$, проявляют высокую сорбционную емкость по отношению к ионам металлов [1, 2]: максимальная адсорбция ионов металлов на поверхности Fe_3O_4 составляет $10\text{--}100 \text{ мг/г}$ [1, 2]. Модификация поверхности наночастиц магнетита с помощью по-

лимеров позволяет получить сорбенты, эффективные при сорбции красителей [3–5]. При этом максимальная адсорбция, рассчитанная по Ленгмюру, превышает 100 мг/г , а адсорбционное равновесие достигается уже через 5 мин после смешения адсорбента с раствором. Композиции на основе гидрогелей сшитого хитозана и магнетита менее эффективны при адсорбции ионов металлов — время достижения адсорбционного равновесия увеличивается до 30 мин [6], что может быть обусловлено уменьшением доступности магнетита в сетке хитозана.

Наиболее широко магнетит как адсорбент используется в композициях с другими соединени-

ями и минералами. Созданы так называемые гибридные материалы на основе магнетита, полимеров и глинистых минералов, которые прошли успешную апробацию в процессах извлечения ионов металлов и красителей из растворов [7, 8]. Вместе с тем, наночастицы Fe_3O_4 и сами могут служить в качестве модификаторов поверхности дисперсных частиц [9, 10]. Для нанесения наночастиц магнетита на поверхность твердых носителей используют способы ультразвуковой и термической обработки [11].

Эффективным путем получения магнитных сорбентов является включение магнетита в структуру глин. Удобство использования в качестве носителей глинистых минералов связано с их пористостью и слоистым строением, что позволяет иммобилизовать или даже синтезировать в них частицы магнетита. Немаловажное значение имеют также доступность и низкая стоимость глин. Опыт показывает [12–15], что монтмориллонитовые глины, модифицированные оксидом железа, являются высокоэффективными адсорбентами ионов металлов и красителей. Необходимо отметить, что магнитные композиты на основе глин, в отличие от индивидуального магнетита, сохраняют лиофильность, а это, в свою очередь, обуславливает устойчивость их суспензий.

Таким образом, создание композитов на основе магнетита и глинистых минералов может способствовать созданию эффективных адсорбентов различных соединений и расширению сферы их применения, в частности, в медицине. Кроме того, до сих пор не выявлен механизм взаимодействия магнетита и слоистых силикатов. Поэтому целью работы является получение композитных частиц магнетит–бентонит, их анализ различными физическими методами и изучение адсорбции на них лекарственного вещества казкаина.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

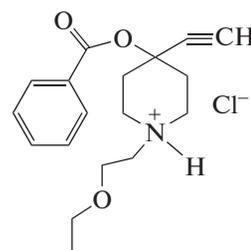
Магнетит получали методом осаждения аммиаком из смешанного водного раствора FeCl_2 и FeCl_3 [16]. Использовали растворы солей с концентрацией 1.0 моль/л в стехиометрическом соотношении 1 : 2. С помощью 15%-ного раствора аммиака pH смеси доводили до 9.3–9.5. Синтез проводили в атмосфере азота при температуре 333 К.

В качестве носителя магнетита использовали бентонитовую глину Таганского месторождения (Казахстан). Глину отделяли от примесей, промывали дистиллированной водой, затем сушили при температуре 383 К в течение 2 ч и измельчали.

Для получения композитов магнетит–бентонит готовили 200 мл 6%-ной водной суспензии бентонита. В суспензию добавляли при переме-

шивании в атмосфере азота 20 мл раствора FeCl_3 с концентрацией 1.0 моль/л и смесь выдерживали в течение 60 мин. Затем при перемешивании добавляли 10 мл раствора FeCl_2 с концентрацией 1.0 моль/л, с помощью раствора NH_4OH доводили pH смеси до 9.3–9.5 и, перемешивая, выдерживали 30 мин при 333 К. Полученный композит отделяли центрифугированием, дважды промывали дистиллированной водой, а затем этанолом и сушили при температуре 313 К.

Казкаин – производное пиперидина с местно-анестезирующей и антиаритмической активностью [17]. Его химическое название – гидрохлорид 1-(2-этоксипропил)-4-этинил-бензоилокси-пиперидина; химическая формула приведена ниже.



Казкаин может быть введен в организм как перорально, так и путем инъекции. И в том и в другом случае для пролонгированного действия лекарства необходимо постепенное его поступление в кровяное русло. Это означает, что весьма перспективно использование твердых биосовместимых носителей, с которыми казкаин связан адсорбционными силами, тогда взаимодействие с биологическими жидкостями организма будет способствовать его постепенному выделению. Мы не говорим сейчас о доставке лекарства на магнитном носителе в зону больного органа путем воздействия внешним магнитным полем, хотя такая возможность тоже не исключается.

2.2. Методы исследования

Рентгеновские дифрактограммы магнетита, бентонита и их композитов получены на установке Rotaflex-RC (Rigaku, Япония), оснащенной вращающимся медным анодом (режим работы источника: 30 кВ, 100 мА, длина волны характеристического CuK_α -излучения $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$), горизонтальным гониометром D-MAX/V и сцинтилляционным детектором.

Размеры частиц магнетита, бентонита и композитов определены методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Zetasizer ZS (Malvern Panalytical, Великобритания). С помощью этого же прибора определяли электрокинетический потенциал и знак заряда частиц. Ошибки измерений размера и ζ -потенциала частиц составляют $\pm 2\%$ и ± 0.12 (мкм см)/(В с⁻¹) соответственно.

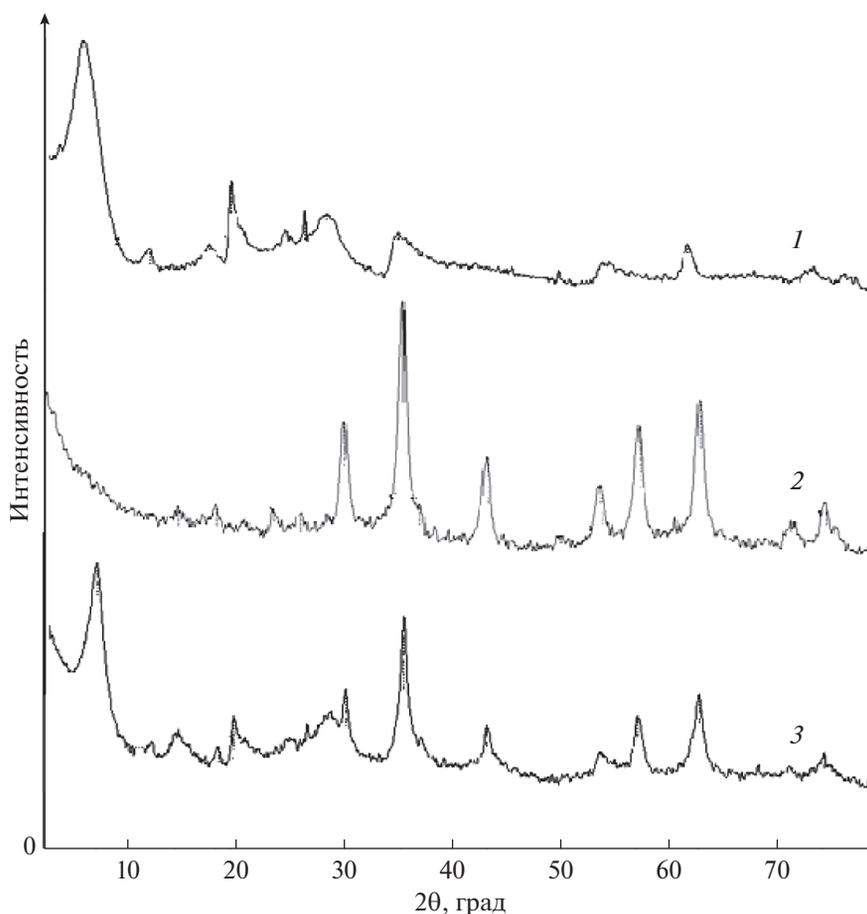


Рис. 1. Дифрактограммы бентонита (1), магнетита (2) и композита магнетит–бентонит (3).

Изображения образцов композита бентонит–магнетит получены в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) LEO 912 AG Omega (Karl Zeiss, Германия).

ИК-спектры образцов магнетита, бентонита и композита магнетит–бентонит регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Nicolet Avatar 370-CsI (Thermo Electron Corp., США) в таблетках с KBr. Измерения проводили в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Опыты по адсорбции казкаина на бентоните и композите магнетит–бентонит проводили следующим образом. Сначала готовили раствор казкаина с концентрацией 1.0×10^{-2} моль/л, затем разбавляли этот раствор до концентрации 1.0×10^{-3} моль/л с шагом $(0.1\text{--}0.2) \times 10^{-3}$ моль/л, получая рабочие растворы объемом 20 мл каждый. В эти растворы вводили по 1 г частиц адсорбента, полученные смеси перемешивали и оставляли на 120 мин при температуре 298 К. Затем надосадочную жидкость отделяли от адсорбента, фильтровали и анализировали на содержание казкаина.

Адсорбцию казкаина рассчитывали по формуле $A = (C_1 - C_2)V/m$, где C_1 и C_2 – исходная и конечная концентрации казкаина (мг/л), V – объем

раствора (л), m – масса адсорбента (г). Концентрацию казкаина находили по зависимости оптической плотности его растворов от концентрации при длине волны 290 нм. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Характеристики композитов магнетит–бентонит

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы бентонита, магнетита и смеси магнетит–бентонит. На дифрактограмме исходного бентонита присутствуют пики при значениях угла $2\theta = 6.06^\circ, 19.78^\circ, 26.57^\circ, 35.18^\circ$ и 61.98° . Среди них наиболее выражены пики при углах дифракции 6.06° и 19.78° , причем первый является базальным рефлексом, характеризующим расстояние между слоями глины, которое оказалось равным 14.57 \AA [8].

На дифрактограмме синтезированного магнетита обнаружены пики при значениях 2θ , равных $30.09^\circ, 35.47^\circ, 43.37^\circ, 53.80^\circ, 57.60^\circ, 62.60^\circ$ и 74.22° .

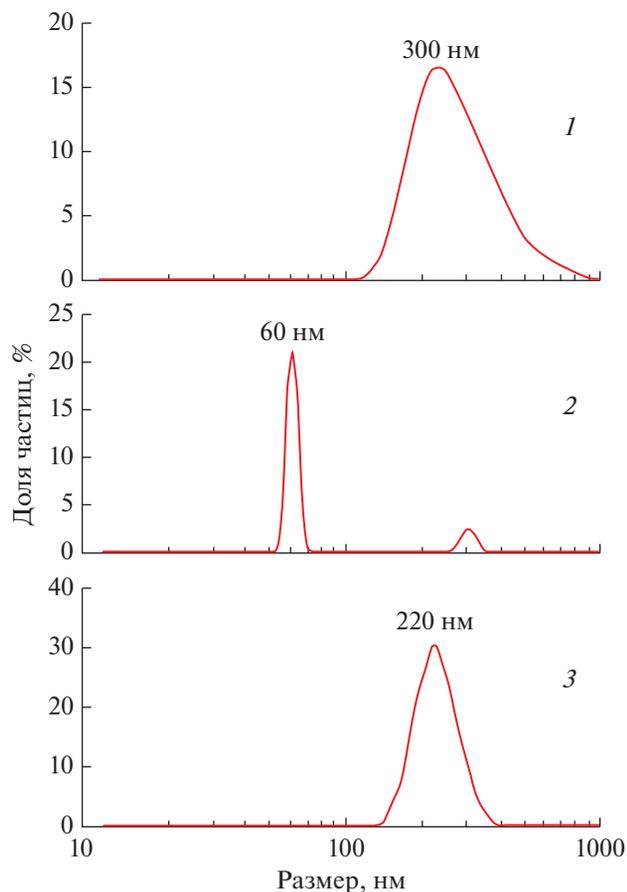


Рис. 2. Кривые распределения по размерам частиц бентонита (1), магнетита (2) и композита магнетит–бентонит (3) в их дисперсиях.

Аналогичные результаты были получены авторами работ [1, 12] и они отнесены к кристаллической структуре Fe_3O_4 .

В случае композиций магнетит–бентонит происходит снижение интенсивности и некоторое изменение углового положения пиков, характерных для силикатов, и проявляются пики, свойственные магнетиту. Поскольку они полностью совпадают с таковыми для исходного магнетита, можно констатировать отсутствие специфического взаимодействия, например формирования магнетитом и глиной смешанных структур. Сдвиг базального рефлекса глины в сторону больших углов (от 6.06° до 7.14°) свидетельствует об уменьшении межпакетного расстояния до 12.37 \AA . Это может быть обусловлено заменой катионов K^+ , Na^+ и Mg^{2+} , стабилизирующих слоевую структуру бентонита, на менее объемные ионы Fe^{3+} при контакте бентонита с раствором FeCl_3 . Согласно [18], радиусы ионов K^+ , Na^+ , Mg^{2+} и Fe^{3+} равны 1.33, 0.98, 0.74 и 0.67 \AA соответственно.

Уменьшение межслоевого пространства монтмориллонита при синтезе в его суспензиях магне-

тита было обнаружено также в работе [14]. Авторы высказали предположение, что обменные катионы замещаются ионами H^+ , хотя никаких серьезных доказательств в пользу такого объяснения не привели. Таким образом, можно полагать, что в смеси магнетит–бентонит происходит частичная интеркаляция свободных ионов Fe^{3+} в межслоевое пространство глины, и, следовательно, есть вероятность образования в них молекул и/или кластеров Fe_3O_4 . Одновременно не исключена адсорбция частиц магнетита на поверхности частиц глины.

Эти процессы должны влиять на размер частиц дисперсной системы. Как следует из кривых распределения частиц по размерам (рис. 2), полученных методом ДРС, наиболее вероятный размер частиц бентонита составляет 300 нм, композитных частиц магнетит–бентонит – примерно 220 нм, частиц магнетита – около 60 нм (оксид Fe_3O_4 склонен к агрегации, поэтому на кривых распределения заметен и пик малой интенсивности при 300 нм, который может быть отнесен к агрегатам).

Эффект агрегации наночастиц магнетита был изучен подробнее. Прежде всего, была исследована эволюция размеров наночастиц во времени. Приготовление образца и первое ДРС-измерение занимают примерно 5 мин, повторные измерения проводили с интервалом 2 мин. На рис. 3 приведены соответствующие экспериментальные данные об изменении интенсивности рассеяния и положения главных пиков.

Как следует из этих данных, частицы магнетита постепенно агрегируют, в результате чего снижается интенсивность пика рассеяния в области малых размеров и он сдвигается вправо (рис. 3а). В то же время пик в области больших размеров становится интенсивнее и уширяется, также сдвигаясь вправо (рис. 3б). Учитывая это обстоятельство, можно считать, что размер частиц магнетита, равный примерно 60 нм, наиболее правдоподобен в качестве начального.

На первый взгляд кажется удивительным то, что размер частиц композита, состоящего из двух компонентов, оказался меньше размера частиц носителя – бентонита. Однако следует учитывать следующие обстоятельства: частичную интеркаляцию в межслоевое пространство бентонита меньших, чем ионы Na^+ , ионов Fe^{3+} , присутствие в системе свободных (не адсорбированных на бентоните) более мелких частиц магнетита, а также перераспределение воды в процессе ионного обмена в структуре бентонита [14]. Эти эффекты могут, по-видимому, вызвать уменьшение размера композитных частиц по сравнению с исходными частицами глины.

С другой стороны, наличие отрицательно заряженных групп $\equiv\text{SiO}^-$ на поверхности элемен-

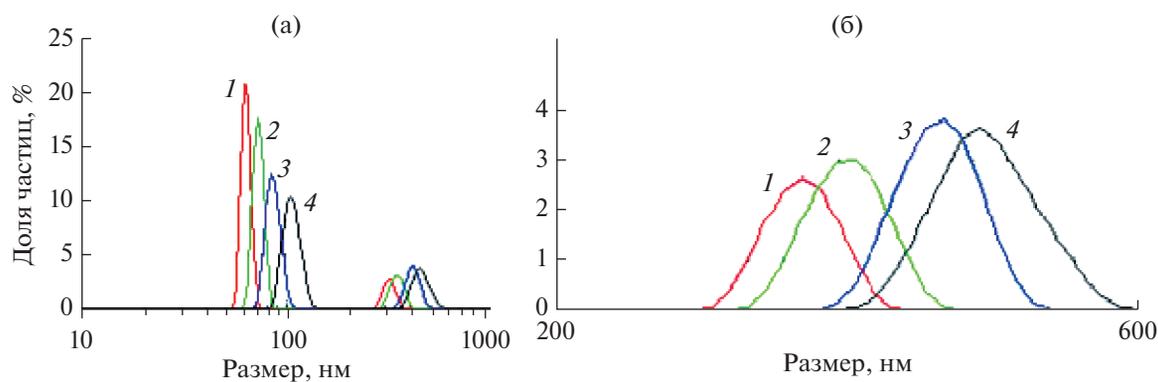


Рис. 3. Распределение по размерам частиц магнетита в водной дисперсии спустя 5 (1), 7 (2), 9 (3) и 11 мин (4) после приготовления образца.

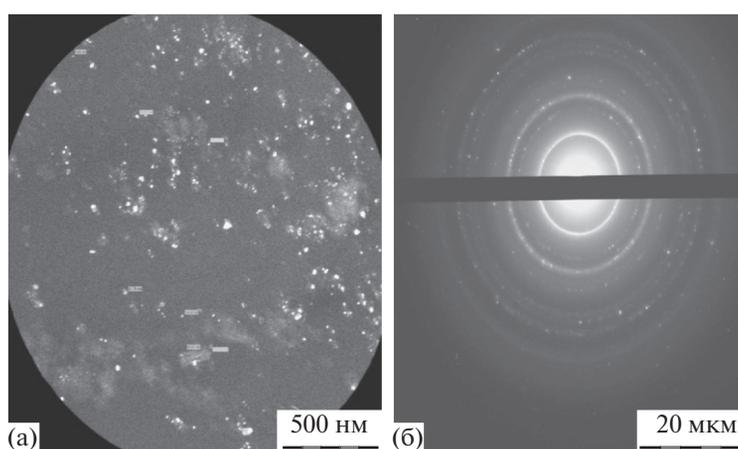


Рис. 4. ПЭМ-изображение (а) и электронограмма (б) системы магнетит–бентонит.

тарных пластин глины может способствовать изменению электростатического взаимодействия и уменьшению взаимного отталкивания силикатных групп в бентоните при изменении состава положительно заряженных ионов вследствие ионного обмена. Доказательством такого изменения могут служить данные по измерению электрокинетического потенциала композитных частиц по сравнению с частицами бентонита (табл. 1). Если ζ -потенциал частиц исходного бентонита равен -35.1 мВ, то в присутствии магнетита его значение повышается до -25.7 мВ.

На рис. 4а приведено ПЭМ-изображение системы магнетит–бентонит. Видно, что в большинстве своем наночастицы магнетита (светящиеся точки) связаны с частицами (агрегатами) глины. При этом, согласно данным электронографии (рис. 4б), наночастицы являются кристаллическими и имеют кубическую сингонию.

Анализ ПЭМ-изображений, в том числе полученных при большем увеличении, позволил сделать вывод, что “связанные” наночастицы магне-

тита присутствуют как внутри частиц бентонита, так и на их поверхности. Очевидно, это результат двух процессов – восстановления ионов Fe в межслоевом пространстве глины и в дисперсионной среде (с последующей гетерокоагуляцией образовавшихся наночастиц магнетита и частиц бентонита). В целом, полученные данные можно трактовать как иммобилизацию частиц магнетита в/на частицах бентонита, т.е. как формирование композита.

Для анализа механизма взаимодействия магнетита и бентонита проведено ИК-спектроско-

Таблица 1. Характеристики исследованных дисперсий по данным ДРС

Система	Размер частиц, нм	ζ -потенциал, мВ
Бентонит	300	-35.1
Магнетит	60	$+18.9$
Магнетит–бентонит	220	-25.7

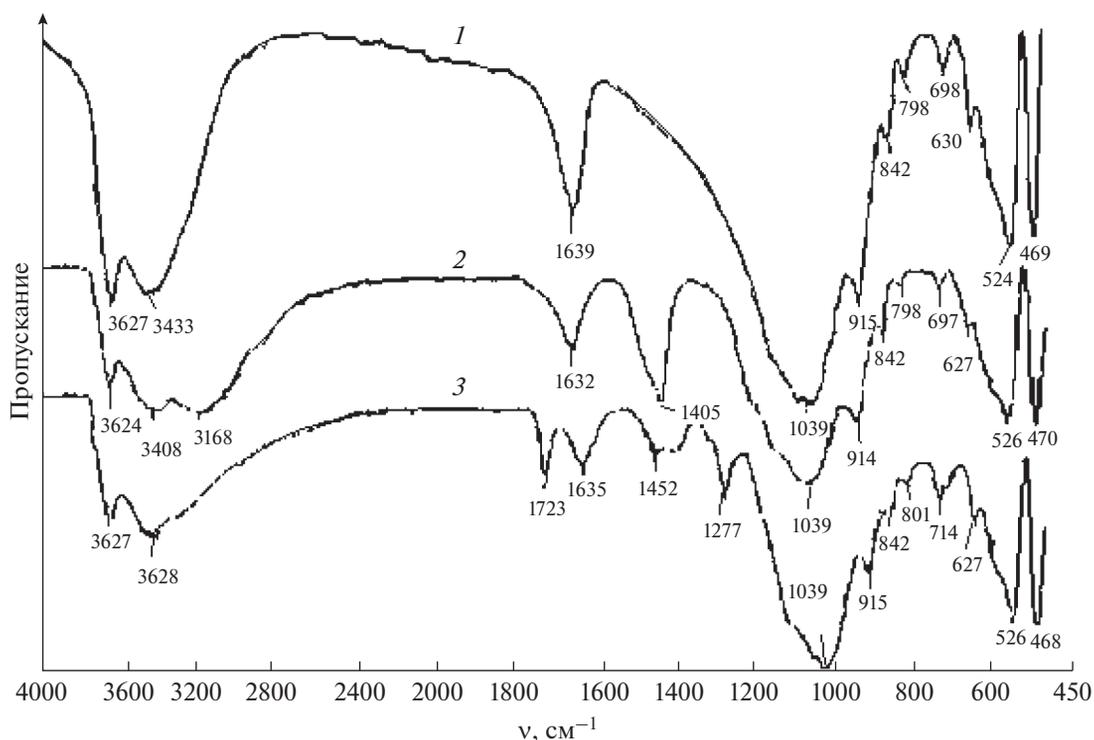


Рис. 5. ИК-спектры бентонита (1), композита магнетит–бентонит (2) и системы магнетит–бентонит–казкаин (3).

пическое исследование исходных компонентов и композита (рис. 5). В ИК-спектре 1 исходного бентонита обнаружены пики, характерные для силикатных групп. Так, полосы поглощения при 1639 и 3433 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям групп O–H молекул адсорбированной воды и SiOH-групп минерала. При 1039 см^{-1} проявляются деформационные колебания связей Si–O–Si [19]. Малоинтенсивные пики при 698 и 630 см^{-1} могут быть отнесены к связям Si–O и Al–O [8], а при 524 и 469 см^{-1} – к связям Al–O–Si [3].

В ИК-спектре 2 композита магнетит–бентонит изменяются интенсивность и положение указанных пиков и, наряду с этим, наблюдаются новые пики при 1632 и 1405 см^{-1} . Появление пика при 1632 см^{-1} можно рассматривать как результат смещения пика при 1639 см^{-1} , соответствующего молекулам адсорбированной на бентоните воды [1, 20]. Снижение его интенсивности подтверждает предположение о потере молекул воды из межслоевого пространства глины при переходе от бентонита к его композиту с магнетитом. В области 400–1400 см^{-1} проявляются деформационные и валентные колебания связи Fe–O [8, 14, 15, 20, 21]. По всей вероятности, заметный пик при 1405 см^{-1} также может быть отнесен к деформационным колебаниям связи Fe–O.

3.2. Адсорбция казкаина на композите магнетит–бентонит

Обсудим сначала изменения в ИК-спектре композита магнетит–бентонит после адсорбции казкаина. Очевидно, что происходит заметное сужение и смещение пиков в области 3600–3100 см^{-1} , соответствующих образованию H-связей (рис. 5, спектр 3). Однако наиболее значительные изменения наблюдаются в диапазоне 1800–1000 см^{-1} . Полоса поглощения, характерная для адсорбированной воды, смещается от 1632 до 1635 см^{-1} , и хотя интенсивность ее неизменна, ширина заметно уменьшается. Кроме того, появляются новые пики при 1723, 1452 и 1277 см^{-1} . Полоса при 1723 см^{-1} относится к поглощению сложноэфирного карбонила (C=O), при 1277 см^{-1} – к валентным колебаниям простой эфирной связи (C–O–C) этоксиэтильного радикала [16], а при 1452 см^{-1} – к деформационным колебаниям фрагмента NH⁺ казкаина [19]. Примечательно также, что возрастает интенсивность пика при 1039 см^{-1} , характеризующего связь Si–O–Si. Полоса поглощения при 1405 см^{-1} , резко изменяет форму, трансформируясь в широкую полосу с двумя слабовыраженными максимумами при 1452 и 1380 см^{-1} . В то же время ИК-спектр системы магнетит–бентонит–казкаин в интервале 1000–450 см^{-1} остается почти неизменным. Изменения в средней части ИК-спектра могут быть свидетельством адсорб-

ции казкаина на композите магнетит–бентонит. Основным механизмом взаимодействия казкаина с поверхностью композита может быть электростатическое притяжение между аминогруппой лекарственного вещества и отрицательно заряженными силикатными группами глины.

3.3. Изотермы адсорбции казкаина и их анализ

Изотермы адсорбции казкаина на бентоните и на композите магнетит–бентонит сильно различаются (рис. 6). Если кривая адсорбции лекарственного вещества на бентоните начинается с резкого подъема уже при самых низких концентрациях, то адсорбция на композите при малых концентрациях незначительна, и сама кривая имеет S-образную форму. Очевидно, наличие большого количества свободных групп $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ в бентоните способствует его электростатическому взаимодействию с аминогруппами казкаина. В то же время наличие на кривой адсорбции казкаина на композите магнетит–бентонит начального участка, почти параллельного оси концентрации, может свидетельствовать о том, что в силу нейтрализации заряда части групп $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ частицами магнетита молекулы казкаина могут связываться только с оставшимися свободными силикатными группами минерала.

Не исключено, что адсорбция осуществляется преимущественно путем взаимодействия молекул казкаина с уже адсорбированными его молекулами. В таком случае процесс адсорбции может протекать в 2 стадии. На первой стадии молекулы казкаина взаимодействуют с поверхностью композита вследствие электростатического притяжения к свободным, не блокированным магнетитом отрицательно заряженным функциональным группам бентонита. На второй стадии они связываются с адсорбированными ранее молекулами за счет гидрофобных взаимодействий.

Однако значения максимальной адсорбции (A_∞), полученные путем линейризации изотерм адсорбции по Ленгмюру, близки для бентонита и его композита с магнетитом и равны 80.65 и 74.65 мг/г соответственно (табл. 2). Что касается константы адсорбции, то в случае бентонита ее значение (0.0590 л/мг) почти в 2 раза больше, чем для композита (0.0314 л/мг). В итоге, хотя значе-

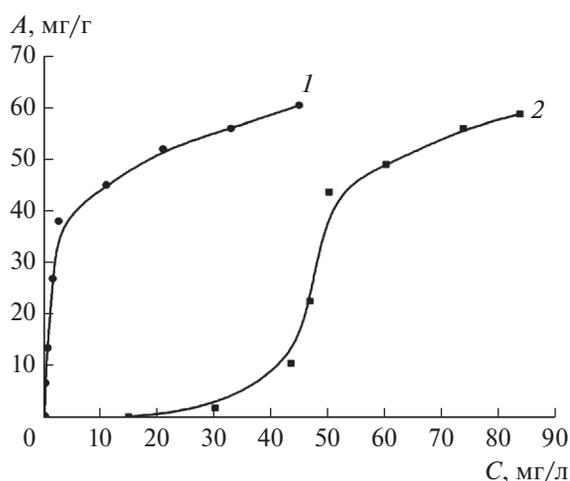


Рис. 6. Изотермы адсорбции казкаина на поверхности бентонита (1) и композита магнетит–бентонит (2) при $T = 298$ К.

ния максимальной адсорбции казкаина на бентоните и композите магнетит–бентонит и близки, адсорбционное сродство гораздо выше в случае бентонита.

Обработка адсорбционных данных по уравнению Фрейндлиха

$$\ln A = \ln K + (1/n)\ln C$$

дает значения K и $1/n$, характеризующие соответственно емкость адсорбента и интенсивность адсорбции. Вопреки ожиданию, емкость оказалась больше для композита, в то же время интенсивность адсорбции выше для бентонита. Согласно [22], адсорбент имеет достаточно высокое сродство к адсорбату, если обратные значения постоянной n находятся в пределах 0.6–0.8. Из двух рассматриваемых адсорбентов более близкое значение этого параметра к указанному интервалу имеет исходный бентонит: величины $1/n$ равны 0.58 для бентонита и 0.49 для композита (табл. 2).

Сравнение двух моделей адсорбции показывает, что модель Ленгмюра более предпочтительна для описания адсорбции казкаина на бентоните и его композите с магнетитом. Приближение значений среднеквадратичной регрессии R^2 к 1.0 в случае модели Ленгмюра также свидетельствует об этом. Однако следует отметить, что в модели

Таблица 2. Параметры адсорбции казкаина на поверхности бентонита и композита магнетит–бентонит, рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Адсорбент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	A_∞ , мг/г	K , л/мг	R^2	K , мг/г	$1/n$	R^2
Бентонит	80.65	0.0590	0.934	1.63	0.58	0.860
Композит магнетит–бентонит	74.65	0.0314	0.995	5.25	0.49	0.866

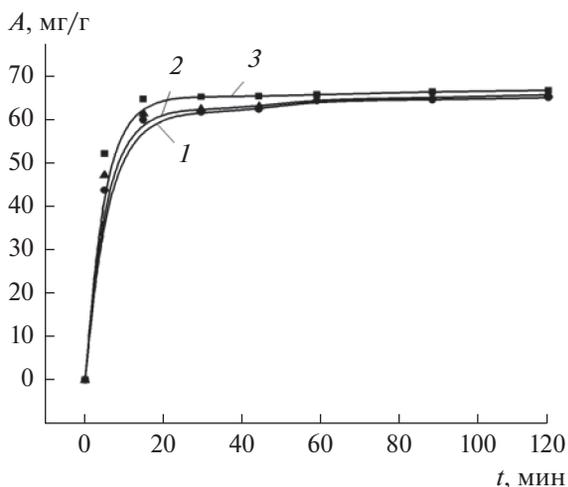


Рис. 7. Кинетические кривые адсорбции казкаина на композите магнетит–бентонит при температуре 298 (1), 303 (2) и 310 К (3).

Ленгмюра адсорбция должна быть мономолекулярной, а взаимодействия между адсорбированными молекулами отсутствуют. В то же время в случае адсорбции на композите нельзя исключать, как уже было сказано выше, возможность взаимодействий между молекулами адсорбата. Из этого следует, что обе модели, Ленгмюра и Фрейндлиха, с определенными допущениями могут быть использованы для описания адсорбции казкаина на бентоните и композите магнетит–бентонит. Однако данные обработки результатов по Ленгмюру лучше согласуются с результатами эксперимента и поэтому более приемлемы.

3.4. Кинетика адсорбции казкаина

Кинетические кривые адсорбции казкаина на композите магнетит–бентонит при разных значениях температуры представлены на рис. 7. Видно, что температура очень слабо влияет на количество адсорбированного вещества, и при времени 15–20 мин изотермы выходят на плато, что свидетельствует о высокой скорости процесса. Кинетика адсорбции рассмотрена в рамках моделей процессов псевдопервого и псевдвторого порядков.

Для описания процесса псевдопервого порядка используют выражение [23]

$$\lg(A_e - A_t) = \lg A_e - k_1 t / 2.303,$$

где A_t и A_e – количество вещества, адсорбированное соответственно за время t и в равновесии, k_1 – константа скорости псевдопервого порядка.

В случае использования кинетического уравнения псевдвторого порядка справедливо выражение

$$t/A_t = 1/k_2 A_e^2 + t/A_e,$$

где k_2 – константа скорости псевдвторого порядка.

Кинетические параметры адсорбции казкаина на бентоните и композите магнетит–бентонит приведены в табл. 3. Сравнение результатов расчета с использованием кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка показывает, что последняя дает значения адсорбции, близкие к данным адсорбции по Ленгмюру (табл. 2) и к экспериментальным данным. Как следует из рис. 7, равновесные значения адсорбции близки к 65.0 мг/г. Можно предположить, что величина адсорбции зависит как от количества функциональных групп на поверхности адсорбента, обеспечивающих электростатическое притяжение положительно заряженного казкаина, так и от концентрации адсорбата.

Следует отметить, что кинетические параметры адсорбции казкаина (табл. 3) близки к значениям, полученным при адсорбции красителя метиленового голубого на поверхности композитов магнетита и хитозана [3] и монтмориллонита, модифицированного магнетитом [15]. Сходство казкаина и метиленового голубого состоит в том, что их молекулы имеют положительный заряд на атоме азота аминогрупп.

3.5 Термодинамика адсорбции казкаина

Исходя из зависимости $\ln K$ от обратной температуры (рис. 8) определены значения термодинамических параметров адсорбции – энтальпии ($-\Delta H^\circ$), энтропии (ΔS°) и изменения энергии Гиббса (ΔG°) – с использованием следующих выражений:

$$\ln K = \Delta S^\circ / R - \Delta H / RT,$$

Таблица 3. Кинетические параметры адсорбции казкаина на бентоните и композите магнетит–бентонит

Система	Модель кинетики псевдопервого порядка			Модель кинетики псевдвторого порядка		
	A_e , мг г ⁻¹	k_1 , мин ⁻¹	R^2	A_e , мг г ⁻¹	k_2 , г мг ⁻¹ мин ⁻¹	R^2
Бентонит	34.8	0.0067	0.878	97.1	0.0019	0.998
Композит магнетит–бентонит	25.7	0.0064	0.857	77.0	0.0024	0.995

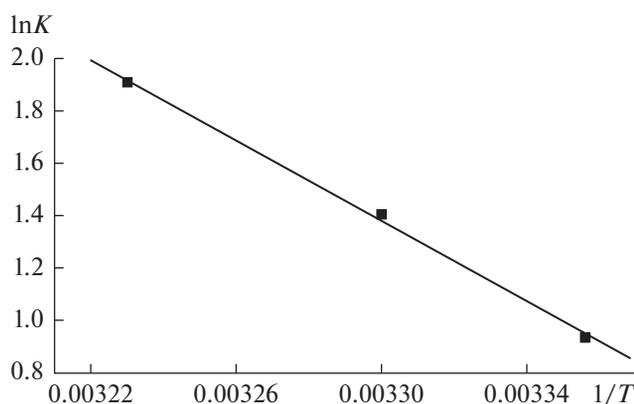


Рис. 8. Зависимость константы адсорбции казкаина от обратной температуры.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,$$

где T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная.

Результаты расчетов приведены в табл. 4. Отрицательный знак изменения энергии Гиббса свидетельствует о самопроизвольности процесса адсорбции казкаина на композите магнетит–бентонит, а положительный знак ΔH° указывает на эндотермичность этого процесса. Такие изменения энтальпии характерны для силикатных адсорбентов [23]. Согласно данным табл. 4, в температурном интервале 298–310 К выполняется условие $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$. Это означает, что в процессе адсорбции определяющим является изменение энтропии, а не энтальпии.

Таким образом, методом осаждения из смешанного водного раствора хлоридов Fe(II) и Fe(III) аммиаком получены частицы магнетита и композита магнетит–бентонит. На основании данных рентгенографии, ПЭМ и ИК-спектроскопии сделан вывод о включении магнетита в состав композита. Оно сопровождается повышением ζ -потенциала частиц глины и уменьшением их размера, по-видимому, в результате нейтрализации отрицательного заряда групп SiO⁻ силиката частицами магнетита и замещением обменных катионов K⁺, Na⁺ и Mg²⁺ в межпакетных пространствах глины ионами Fe³⁺ меньшего размера.

Таблица 4. Термодинамические параметры адсорбции казкаина на композите магнетит–бентонит

ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль	ΔG° , кДж/моль		
		298 К	303 К	310 К
44.67	58.59	-17.46	-17.75	-18.16

Результаты расчета параметров адсорбции казкаина в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха показали, что наиболее приемлемой для описания адсорбции является модель Ленгмюра. По результатам исследования адсорбции казкаина на композите при разной температуре определены термодинамические параметры этого процесса. Показано, что кинетика адсорбции казкаина описывается уравнением псевдвторого порядка.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Программы целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2018–2020 гг., ИРН BR05236419.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН И.Ю. Скворцова и В.Г. Куличихина за обсуждение результатов и полезную дискуссию.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iconaru S.L., Guédan R., Popa C.L., Motelica-Heino M., Ciobanu C.S., Predoi D. // Appl. Clay Sci. 2016. V. 134. P. 128.
2. Линников О.Д., Родина И.В. // Вода: химия и экология. 2016. № 2. С. 71.
3. Cho D.-W., Jeon B.-H., Chon C.-M., Schwartz F.W., Jeong Y., Song H. // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 28. P. 60.
4. Mak S.-Y., Chen D.-H. // Dyes Pigments. 2004. V. 61. P. 93.
5. Inbaraj B.S., Chen B.H. // Bioresour. Technol. 2011. V. 102. P. 8868.
6. Yu Z., Zhang X., Huang Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 11956.
7. Larraza I., López-González M., Corrales T., Marcelo G. // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 385. P. 24.
8. Yang S., Li J., Lu Y., Chen Y., Wang X. // Appl. Radiat. Isotop. 2009. V. 67. P. 1600.
9. Chen R., Zhi C., Yang H., Bando Y., Zhang Z., Suguir N., Golberg D. // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 359. P. 261.
10. Li F., Wu X., Ma S., Xu Z., Liu W., Liu F. // JWARP. 2009. V. 1. P. 35.
11. Zhang W.-B., Deng M., Sun H.X., Wu S.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 333.
12. Kalantari K., Ahmad M.B., Masoumi H.R.F., Shameli K., Basri M., Khandanlou R. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2015. V. 49. P. 192.
13. Peng J.-F., Song Y.-H., Yuan P., Cui X.-Y., Qiu G.-L. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 161. P. 633.
14. Chang J., Ma J., Ma Q., Zhang D., Qiao N., Hu M., Ma H. // Appl. Clay Sci. 2015. V. 119. P. 132.

15. *Cottet L., Almeida C.A.P., Naidek N., Viante M.F., Lopes M.C., Debacher N.A.* // *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 95. P. 25.
16. *Du Y., Fan H., Wang L., Wang J., Wu J., Dai H.* // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 7729.
17. *Пралиев К.Д., Ю В.К., Тараков С.А., Босяков Ю.Г., Утепбергенова Р.К., Шин С.Н., Кадырова Д.М.* Пат. 3137 РК // Б.И. 1996. № 1.
18. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
19. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений / Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 11. http://www.chem.msu.ru/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
20. *Dorigon L., de Almeida de Frota J.P.R., Kreutz J.C., Giorna R.M., Moises M.P., Bail A.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 420. P. 954.
21. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.
22. *Tavengwa N.T., Cukrowska E., Chimuka L.* // *Water SA.* 2014. V. 40. P. 623.
23. *Atia A.A., Donia A.M., Al-Amrani W.A.* // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 150. P. 55.

УДК 541.18

БРОМИРОВАННЫЙ НАНОАЛМАЗ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ИЗОНИАЗИДА

© 2021 г. П. Г. Мингалёв¹, *, А. С. Сурмилло¹, Г. В. Лисичкин¹

¹*Химический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Воробьевы горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: uuk2@mail.ru*

Поступила в редакцию 16.11.2020 г.

После доработки 10.12.2020 г.

Принята к публикации 17.12.2020 г.

Статья посвящена исследованию синтеза бромированного наноалмаза и его реакционной способности по отношению к N-нуклеофилам (противотуберкулезному препарату изониазиду и 2,4-динитрофенилгидразину). Показано, что бромированная поверхность наноалмаза может быть легко получена из гидрированной путем обработки бромом при нагревании и освещении видимым светом. В результате работы получен конъюгат наноалмаза с изониазидом как потенциальное средство для лечения туберкулеза.

DOI: 10.31857/S0023291221030113

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеродные наноматериалы привлекают большое внимание исследователей. Одним из таких материалов является детонационный наноалмаз (ДНА), получаемый при детонации взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде. ДНА находит применение в гальванике, гетерогенном катализе, производстве различных полимеров, в оптоэлектронике, финишном полировании. Однако все чаще внимание исследователей привлекают биологические свойства ДНА [1]. Будучи нетоксичным, ДНА отличается своей превосходной биосовместимостью. Поэтому ДНА представляет интерес как платформа для доставки лекарственных средств в организм, поскольку размер частиц ДНА позволяет им проникать сквозь мембрану клетки [2].

Поверхность частиц исходного ДНА включает большой набор функциональных групп, что препятствует проведению селективного химического модифицирования. Для устранения этого недостатка предложено либо окислять поверхность (с образованием карбоксильного покрова) [3], либо восстанавливать ее (с образованием гидридных групп) [4]. Однако гидрированная поверхность алмаза химически инертна, что затрудняет проведение реакций химического модифицирования. Для проведения таких реакций требуется активация поверхности, и наиболее часто для этого применяют галогенирование.

Опубликованы методики фторирования поверхности ДНА [5, 6]. Фторированная поверхность ДНА способна реагировать с различными нуклеофилами (например, аминами [7]). Однако реакционная способность фторированного наноалмаза не слишком велика, поэтому для прививки различных нуклеофильных агентов к его поверхности предпочитают использовать хлорированные образцы. Синтез их хорошо отработан, а получаемая поверхность способна реагировать с большим количеством нуклеофилов. В то же время методики хлорирования ДНА осложнены необходимостью работы с газообразным хлором или парами хлорсодержащих соединений (например, четыреххлористого углерода [8]), а реакционная способность поверхности в ряде случаев оказывается все-таки недостаточной.

Как известно, активность галогеналканов в реакции нуклеофильного замещения обычно возрастает с увеличением атомной массы галогена. Этот эффект наблюдается и для поверхности ДНА — фторированная поверхность менее реакционноспособна, чем хлорированная. Соответственно, можно было бы ожидать, что бромированный ДНА будет еще более активным, чем хлорированный. С другой стороны, его синтез не связан с необходимостью применения газообразных реагентов, что упрощает аппаратное оформление процесса. Бромированию ДНА посвящены лишь единичные работы, а активность полученной поверхности по отношению к нуклеофилам не исследована вовсе. Так, в работе [9] осуществ-

лено бромирование алмазного микропорошка молекулярным бромом при нагревании до 50°C в течение 8 ч. В работе [10] проведено частичное бромирование гидроксильной поверхности наночастиц алмаза с помощью N-бромсукцинимидов в качестве мягкого бромлирующего агента. Согласно литературным данным, из-за стерических затруднений полное бромирование гидрированной поверхности алмаза невозможно [11]. Также отмечается высокая чувствительность бромированного наноалмаза к гидролизу [12].

Целью настоящей работы была отработка методики жидкофазного бромирования ДНА и исследование реакционной способности ДНА-Br по отношению к различным нуклеофилам. Последнюю оценивали по прививке 2,4-динитрофенилгидразина (DNPhH) и гидразида изоникотиновой кислоты (изониазида, isoniazid). Изониазид является противотуберкулезным препаратом I ряда, обладает высокой активностью, но и чрезвычайной токсичностью [13]. Поэтому его направленная доставка в легкие с использованием частиц ДНА как платформы для закрепления могла бы способствовать уменьшению побочного воздействия на организм [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Содержание галогенов и азота в исследованных образцах наноалмаза определяли на автоматическом анализаторе vario Micro cube (Elementar, Германия). ИК-спектры образцов регистрировали в таблетках бромида калия на спектрометре с фурье-преобразованием Nicolet IR 200 (Thermo Scientific, США).

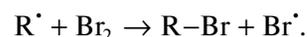
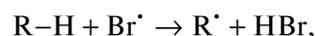
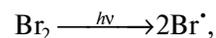
Для получения бромированной поверхности навеску восстановленного ДНА кипятили 4 часа в броме при постоянном перемешивании и облучении двумя лампами накаливания мощностью 200 Вт каждая. Далее полученный продукт промывали гексаном и сушили под вакуумом. Все стадии синтеза осуществлялись без доступа воды.

Для прививки 2,4-динитрофенилгидразина навеску бромированного ДНА кипятили 48 часов с раствором этого нуклеофила в сухом ацетонитриле в присутствии эквимолярного количества сухого диизопропилэтиламина. Полученный продукт отмывали ацетонитрилом (для навески в 0.5 г – 15 раз по 15 миллилитров) и сушили на воздухе. Прививку изониазида к бромированной поверхности частиц ДНА и прививку обоих нуклеофилов к хлорированной поверхности его частиц проводили аналогично. Хлорированный ДНА получали по методике [6]. Помимо этого, изониазид прививали к поверхности галогенированных носителей в *трет*-бутаноле, в качестве основания вместо диизопропилэтиламина использовали *трет*-бутилат натрия. Реакцию в этом случае

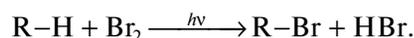
также вели на протяжении 48 ч при кипячении, первые три промывки осуществляли *трет*-бутанолом, а затем ацетонитрилом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были приготовлены образцы галогенированных частиц ДНА, на поверхность которых производили прививку N-нуклеофилов. Бромирование ДНА предположительно происходило по радикальному механизму по следующей схеме:



В общем виде реакцию можно представить в виде:



Возможно присоединение двух атомов брома к одному атому углерода, однако из-за стерических затруднений это маловероятно. В присутствии кислот Льюиса бромирование может осуществляться по ионному механизму, однако в условиях нашего эксперимента реализация этого механизма практически невозможна. Полученный образец по результатам элементного анализа содержал 7.8 мас. % брома, что при удельной поверхности ДНА, равной 260 м²/г, соответствует плотности прививки 2.3 атом/нм². Содержание в ДНА Cl, Br и N после модификации и соответствующие расчетные данные о плотности прививки приведены в табл. 1.

В ИК-спектрах галогенированных образцов традиционно не проявляются связи C-Br и C-Cl, о чем свидетельствует отсутствие характеристичных колебаний в области 500–800 см⁻¹ (рис. 1, спектры 1, 2).

Для выяснения природы связывания брома с поверхностью алмаза был снят рентгеновский фотоэлектронный спектр. На рис. 2 представлено разложение спектра высокого разрешения Br 3d на компоненты с энергиями связи 68.9 и 66.7 эВ и относительными интенсивностями 64 и 122, которые приписаны соответственно бромиду, ковалентно связанному с углеродом, и бромид-иону.

Таким образом, показано, что жидкофазное бромирование ДНА аппаратно проще, чем его хлорирование, и не требует ни дополнительной стадии получения хлора, ни специальных предосторожностей при хранении синтезированного материала. Можно поэтому сказать, что частицы бромированного ДНА являются перспективной платформой для закрепления лекарственных веществ.

Таблица 1. Содержание азота и галогенов в образцах наноалмаза (ND) с предварительно галогенированной поверхностью. Плотность прививки рассчитана исходя из значения удельной поверхности ДНА, равного 260 м²/г

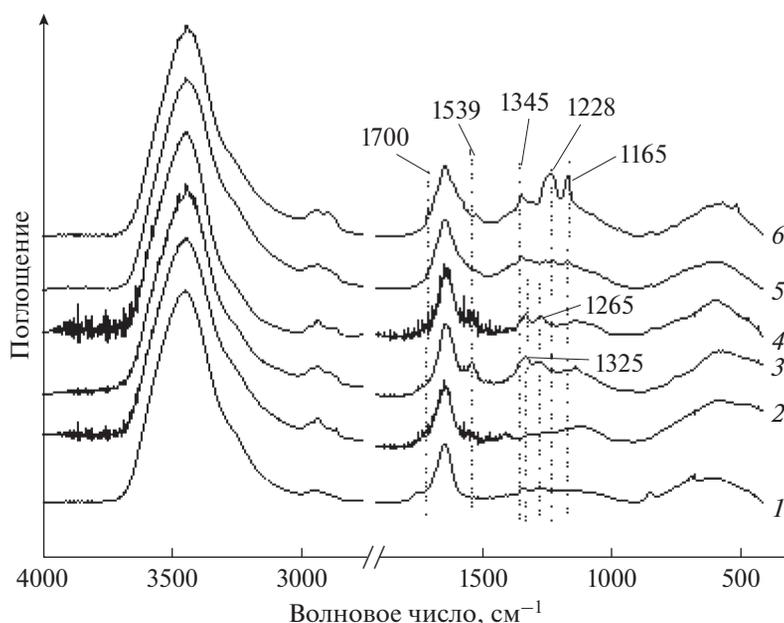
Образец	Содержание элемента, мас. %			Плотность прививки
	Cl	Br	N	
ND–Cl	5.4	–	2.4	3.7 атом/нм ²
ND–Br	–	7.8	2.3	2.3 атом/нм ²
ND–Cl–DNPhH	1.7	–	3.1	0.5 молекула/нм ²
ND–Br–DNPhH	–	0	3.1	0.5 молекула/нм ²
ND–Cl–isoniazid	<0.2	–	2.5	<0.1 молекула/нм ²
ND–Br–isoniazid	–	<0.2	3.1	0.5 молекула/нм ²

Как известно, стандартным методом, позволяющим установить содержание того или иного элемента в образце, является элементный анализ. Однако в случае углеродных материалов определять полноту их модификации по содержанию углерода в образце не представляется возможным. В то же время одним из наиболее широко применяемых в органическом синтезе классов нуклеофилов являются соединения азота. Поэтому для исследования реакционной способности бромированного ДНА логично было бы использовать N-нуклеофил, содержащий в составе молекулы большое количество атомов азота. В качестве такого реагента нами был выбран DNPhH.

Было обнаружено, что DNPhH успешно прививается на бромированную поверхность ДНА, плотность прививки по данным элементного ана-

лиза составляет 0.5 молекула/нм². ИК-спектр этого образца приведен на рис. 1 (кривая 4). В ИК-спектре хорошо видны полосы поглощения динитрофенилгидразильной группы при 1265, 1325 и 1539 см⁻¹, которые смещены относительно соответствующих полос в спектре нативного DNPhH (максимумы при 1222, 1336 и 1557 см⁻¹). Реакция DNPhH с хлорированной поверхностью ДНА приводит практически к тем же результатам. В ИК-спектре DNPhH, привитого на такую поверхность, присутствуют аналогичные полосы поглощения (рис. 1, кривая 3).

Как было отмечено во введении, ДНА является удобным носителем для создания лекарственных форм пролонгированного действия. Большой интерес такие формы представляют при лечении туберкулеза. В то же время один из наиболее широ-

**Рис. 1.** ИК-спектры модифицированных образцов ДНА. Нумерация спектров соответствует порядку образцов в табл. 1.

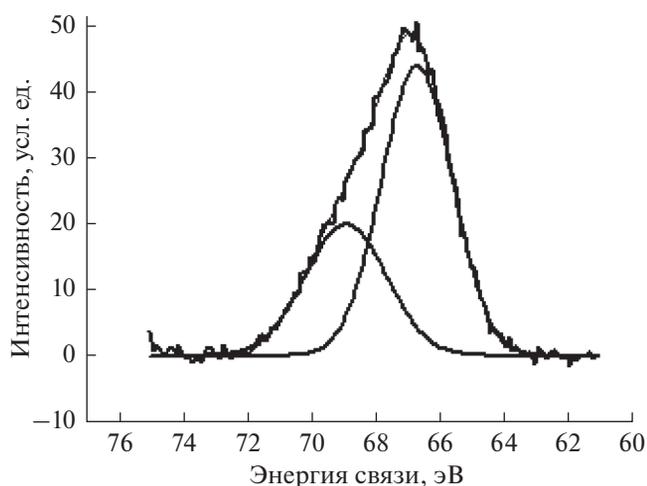


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр Br 3d образца бромированного ДНА.

ко применяемых противотуберкулезных препаратов, гидразид никотиновой кислоты (изониазид, тубазид), содержит в составе молекулы 3 атома азота, вследствие чего является удобным объектом для прививки на поверхность наночастиц алмаза. Эксперименты по прививке изониазида из ацетонитрила в присутствии диизопропилэтиламина, однако, не увенчались успехом. Это можно объяснить двумя причинами. Во-первых, изониазид очень плохо растворим в апротонных растворителях; использование же протонных растворителей (воды, спирта) нежелательно, поскольку галогенированный наноалмаз может с ними взаимодействовать. Во-вторых, можно предположить, что активным в нуклеофильном замещении является N-анион. Образование такого аниона в случае изониазида менее вероятно, чем в случае DNPhG, поскольку его стабилизация должна достигаться одной только карбонильной группой, а не ароматическим кольцом с двумя нитрогруппами, как в случае с DNPhG. Сопряжения с пиридильной группой в данном случае нет, и возможна только индуктивная стабилизация аниона пиридиновым кольцом. Это подтверждается тем фактом, что 2,4-динитрофенол является более сильной кислотой, чем даже протонированная по пиридиновому азоту никотиновая кислота (сравнение с чистой никотиновой кислотой невозможно, поскольку она существует в цвиттер-ионной форме).

По этой причине иммобилизация изониазида на поверхности ДНА была проведена в присутствии *трет*-бутилата натрия, который является несравнимо более сильным основанием, чем диизопропилэтиламин, и равновесная концентрация N-аниона в этом случае должна быть существенно выше. В то же время *трет*-бутанол, служащий растворителем, по стерическим причинам

обладает весьма слабыми нуклеофильными свойствами. В результате этого эксперимента было обнаружено, что изониазид прививается на бромированную поверхность наночастиц алмаза и плотность прививки составляет 0.5 молекула/нм², тогда как прививка изониазида на хлорированную поверхность наночастиц алмаза очень мала (табл. 1).

ИК-спектр образца бромированного ДНА с привитым изониазидом приведен на рис. 1 (кривая б). На нем хорошо видны полосы поглощения при 1165, 1228 и 1345 см⁻¹, соответствующие колебаниям связей в молекуле изониазида. Отметим, что ИК-спектр нативной молекулы изониазида в этой области спектра имеет максимумы поглощения при 1147, 1226 и 1333 см⁻¹. Данные элементного анализа изониазида, привитого на хлорированную поверхность ДНА, не позволяют утверждать, что в этом случае прививка действительно произошла (изменение содержания азота находится в пределах ошибки измерения), однако в ИК-спектре этого образца видны слабые полосы поглощения изониазида (рис. 1, кривая 5), что позволяет оценить плотность прививки как не превышающую 0.1 молекула/нм².

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что бромирование гидрированного ДНА по радикальному механизму проходит вполне успешно, а получающийся в результате бромированный ДНА можно использовать для иммобилизации на поверхности его частиц N-нуклеофилов. Активность бромированного ДНА не уступает активности хлорированного, а в некоторых случаях превосходит ее. Подобранные условия прививки на бромированный ДНА противотуберкулезного препарата изониазида, что позволит в дальнейшем изучать этот конъюгат как потенциальное средство для лечения туберкулеза.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Р.Ю. Яковлеву за помощь в съемке и интерпретации ИК-спектров.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nanodiamond // Ed. by Williams O.A. Cambridge: Royal Soc. Chem., 2014.
2. Karpukhin A.V., Avkhacheva N.V., Yakovlev R.Y., Kulakova I.I., Yashin V.A., Lisichkin G.V., Safronova V.G. // Cell Biol. Int. 2011. V. 35. P. 727.
3. Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. // Nat. Nanotechnol. 2012. V. 7. № 1. P. 11.

4. *Yakovlev R.Y., Osipova A.S., Solomatin A.S., Kulakova I.I., Murav'eva G.P., Avramenko N.V., Lisichkin G.V.* // *Russ. J. General Chem.* 2015. V. 85. P. 1565.
5. *Liu Y., Khabashesku V.N., Halas N.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 3712.
6. *Lisichkin G.V., Kulakova I.I., Gerasimov Y.A., Karpukhin A.V., Yakovlev R.Y.* // *Mendeleev Commun.* 2009. V. 19. P. 309.
7. *Liu Y., Gu Z., Margrave J.L., Khabashesku V.N.* // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 3924.
8. *Spitsyn B.V., Davidson J.L., Gradoboiev M.N., Galushko T.B., Serebryakova N.V., Karpukhina T.A., Kulakova I.I., Melnik N.N.* // *Diam. Relat. Mater.* 2006. V. 15. P. 296.
9. *Ikeda Y., Saito T., Kusakabe K., Morooka S., Maeda H., Taniguchi Y., Fujiwara Y.* // *Diam. Relat. Mater.* 1998. V. 7. P. 830.
10. *Martin, R., Heydorn, P.C., Alvaro, M., Garcia, H.* // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 4505.
11. *Tiwari A. K., Goss J.P., Briddon P.R., Wright N.G., Horsfall A.B., Rayson M.J.* // *Phys. Status Solidi. A.* 2012. V. 209. P. 1703.
12. *Krueger A.* // *Nanodiamonds.* Ed. by *Arnault J.-C.* *Elsevier*, 2017. P. 183.
13. *Wang P., Pradhan K., Zhong X.B., Ma X.* // *Acta Pharm. Sin. B.* 2016. V. 6. P. 384.
14. *Yakovlev R.Y., Solomatin A.S., Leonidov N.B., Kulakova I.I., Lisichkin G.V.* // *Rus. J. General Chem.* 2014. V. 84. P. 379.

ПРОТОМИЦЕЛЛЫ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В СИЛЬНО РАЗБАВЛЕННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ КРАУНЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА МАГНИЯ

© 2021 г. Т. Г. Мовчан^{1, *}, А. И. Русанов^{1, 2}, Е. В. Плотникова¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

²Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: movchan_tamara@mail.ru

Поступила в редакцию 01.01.2021 г.

После доработки 07.01.2021 г.

Принята к публикации 10.01.2021 г.

Протомицеллы — новое понятие коллоидной науки, относящееся к мицеллоподобным агрегатам ПАВ в растворах. В отличие от обычных мицелл протомицеллы не требуют критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и образуются постепенно путем адсорбции молекул или ионов ПАВ на солюбилизационном ядре при концентрациях значительно ниже ККМ. Полностью сформировавшаяся протомицелла выглядит как обычная мицелла с солюбилизатором. Протомицеллы могут образовываться на мономерах и димерах фталоцианинов. В настоящей работе спектrophотометрически исследовалась роль протомицелл в процессе мономеризации краунзамещенного фталоцианината магния (I) при концентрациях 0.38 и 1.2 мкМ в водном растворе додецилсульфата натрия (II). Разработаны эмпирические методы нахождения нового параметра — концентрации мономеризации (концентрации II, необходимой для запуска мономеризации I), и показано, что с увеличением концентрации I концентрация мономеризации уменьшается. Еще один новый параметр — концентрация II, отвечающая практическому завершению мономеризации I, — изучен в сравнении с ККМ II, для чего впервые произведено измерение ККМ (кондуктометрическим методом) в присутствии протомицелл. Последнее, как показано, приводит к понижению ККМ. Одновременно установлено, что концентрация завершения мономеризации в исследованной системе практически совпадает с ККМ.

DOI: 10.31857/S0023291221030125

ВВЕДЕНИЕ

В классическом опыте по исследованию адсорбции из раствора адсорбент обычно используется в мелкораздробленном состоянии с целью увеличить поверхность адсорбента и облегчить измерение адсорбции. Если частица адсорбента находится в наноразмерном диапазоне, а растворенным веществом и адсорбатом является ПАВ, то при полном монослойном заполнении поверхности молекулами ПАВ такая частица напоминает мицеллу с солюбилизатором. Аналогия усиливается в случае, когда в роли такой частицы выступает просто крупная молекула какого-то вещества или ее ассоциаты. Термин “протомицелла” использовался в работе [1] (см. также [2–5]) применительно к димеру краунзамещенного фталоцианината магния (I), покрытого ионами додецилсульфата натрия (II). Такая структура образуется при концентрациях значительно ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) II и как

бы предшествует образованию обычных мицелл (отсюда и название “протомицелла”).

Подобных структур в природе и коллоидной науке множество, и они вполне заслуживают отдельного классифицирующего названия. Поэтому понятие протомицеллы можно расширить как относящееся к мицеллоподобной структуре (самопроизвольного агрегата ПАВ в жидком растворе), обладающей следующими особенностями. (1) Постепенное формирование, не требующее ККМ и начинающееся при концентрациях значительно ниже ККМ (если речь идет о коллоидных ПАВ). (2) Наличие в растворе некоторого ядра, с которого и начинается построение протомицеллы. Если говорить о фталоцианинах, то в таком расширительном толковании в роли подобного ядра может выступать не только димер, но и мономер фталоцианина. Теперь мы будем придерживаться этой трактовки, и, поскольку речь пойдет о домицеллярной концентрационной

области ПАВ, предметом рассмотрения будут именно протомицеллы.

Поскольку благодаря гидрофобному эффекту фталоцианины находятся в водном растворе в агрегированном состоянии (в основном, в виде димеров), а для их практического использования должны приводиться к мономерной форме, большой интерес вызвало использование ПАВ для этой цели с привлечением мицеллярных систем [6–13]. Явление мономеризации фталоцианинов в растворах ПАВ представляет большой интерес и для коллоидной науки. Совсем недавно, в частности, это выразилось в создании отдельной теории данного явления [5], включающей и рассмотрение протомицелл. Можно сказать, что роль последних весьма существенна в процессе мономеризации фталоцианинов.

В данном сообщении мы продолжим исследование системы I–II–вода, начатое в работах [1, 3], но теперь вместо условия постоянства химического потенциала I будет применяться закрепление концентрации фталоцианина. При изучении той же системы аналогичное условие использовалось в экспериментах работы [6], но упор делался на ККМ и ее связь с мономеризацией I. Мы же обратимся к малым концентрациям. Описанию результатов будет предшествовать небольшая теоретическая часть. Это связано с тем, что в работе [5], направленной в значительной мере на интерпретацию результатов работ [1, 3, 4], теория строилась в предположении постоянства химического потенциала фталоцианина. Теперь мы работаем в условиях постоянства концентрации фталоцианина, что требует некоторого обобщения теории.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Ранее мы искали взаимосвязь между концентрациями I (c_2) и II (c_1), но, поскольку концентрация c_2 теперь фиксирована, эта задача утрачивает смысл. Остается установить зависимость числа агрегации ПАВ n в протомицелле от концентрации ПАВ в растворе c_1 в этих условиях, чем мы сейчас и займемся.

Обратимся к нашей системе I–II–вода. В условиях равновесия при постоянстве температуры и давления химические потенциалы ПАВ (μ_1), фталоцианина (μ_2) и воды (μ_3) связаны уравнением Гиббса–Дюгема

$$c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 + c_3 d\mu_3 = 0. \quad (1)$$

Поскольку вода у нас в огромном избытке, изменением ее химического потенциала можно пренебречь (можно и строго закрепить величину μ_3 , наложив, например, условие равновесия с воздухом заданной влажности). Тогда третье слагаемое в (1) можно опустить, что приводит к соотношению

$$d\mu_2 = -\frac{c_1}{c_2} d\mu_1. \quad (2)$$

Используем известное выражение для разбавленного раствора (в расчете на одну молекулу)

$$\mu_1 = \mu_{1s} + kT \ln c_1, \quad (3)$$

где μ_{1s} – стандартный химический потенциал (при $c_1 = 1$), k – постоянная Больцмана и T – температура. Подстановка (3) в (2) дает

$$d\mu_2 = -\frac{kT}{c_2} dc_1. \quad (4)$$

Для μ_2 возьмем выражение (снова применительно к разбавленному раствору) из арсенала статистической механики:

$$\mu_2 = \mu_2^v + w_2 + kT \ln(c_2 \Lambda_i^3), \quad (5)$$

где μ_2^v – химический потенциал молекулы фталоцианина с покоящимся центром масс в вакууме, w_2 – работа ее переноса из фиксированного положения в вакууме в фиксированное положение в чистом растворителе и Λ_i – средняя длина волны де-Бройля той же молекулы (зависит только от температуры) [14]. В работе [5] выражение (5) использовалось для нахождения связи между w_2 и c_2 при постоянстве μ_2 . Теперь же химический потенциал μ_2 – величина переменная, а в правой части (5) при постоянстве c_2 остается лишь одна переменная w_2 , так что

$$d\mu_2 = dw_2. \quad (6)$$

Из сравнения (4) и (6) находим

$$dw_2 = -\frac{kT}{c_2} dc_1. \quad (7)$$

В [5] также приводилось соотношение

$$w_2 = w_2^0 - un, \quad (8)$$

где w_2^0 – значение w_2 в чистой воде (без ПАВ) и u – работа отрыва молекулы ПАВ от гидрофобной поверхности фталоцианина.

Теперь из (7) и (8) находим искомое соотношение

$$\frac{d(un)}{dc_1} = \frac{kT}{c_2}. \quad (9)$$

Работа u сама зависит от n , ведь по мере заполнения поверхности фталоцианина молекулы ПАВ начинают взаимодействовать друг с другом. Лишь при малых n , когда латеральными взаимодействиями можно пренебречь, работа u становится постоянной, и соотношение (9) принимает форму

$$\frac{dn}{dc_1} = \frac{kT}{uc_2}. \quad (10)$$

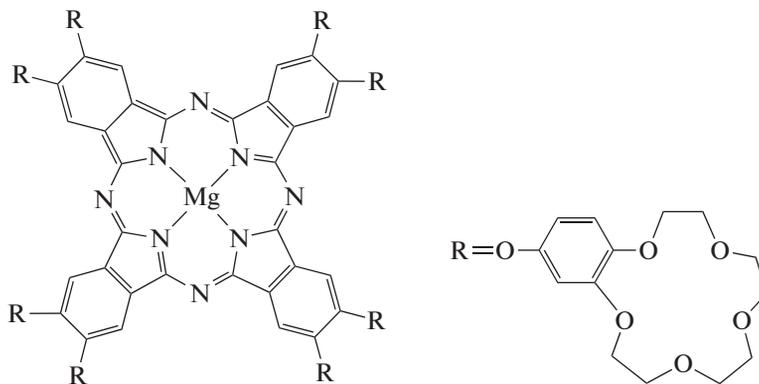


Рис. 1. Структурная формула молекулы I.

Ввиду того, что концентрация c_2 фталоцианина постоянна по условию задачи, вся правая часть (10) постоянна. Таким образом, здесь мы имеем дело с линейной зависимостью n от c_1 , как и в классической теории адсорбции ПАВ при малых концентрациях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методики

Использовались те же реактивы, что в работах [1, 3]. Главной методикой по-прежнему была спектрофотометрия — измерение оптической плотности A раствора в зависимости от длины световой волны λ и наблюдение за характерными длинами волн для мономеров и димеров фталоцианина. Ранее было установлено, что в диапазоне λ 550–900 нм димерам I соответствует максимум A при $\lambda = 634$ нм [1, 3, 9], а мономерам I (структурная формула показана на рис. 1) — максимум A при $\lambda = 682$ нм, часто сопровождающийся пиком небольшой интенсивности при $\lambda = 616$ нм [1, 3, 10]. Измерения проводились при задании двух концентраций I — 0.38 и 1.2 мкМ и изменении концентрации II в диапазоне 0.69–15 мМ.

В методическом отношении небольшим дополнением является лишь определение ККМ II стандартным методом кондуктометрии. Измерение удельной электропроводности водных растворов II как в отсутствие, так и присутствии I проводилось с помощью кондуктометра Seven Easy Cond (Швейцария) с высокочувствительным датчиком InLab 710 при 25°C (подробное описание методики дано в работе [15]).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены электронные спектры поглощения системы I–II–вода при постоянной концентрации I $c_2 = 0.38$ мкМ и изменяющейся концентрации II (c_1). Спектры для той же систе-

мы, но при концентрации I $c_2 = 1.2$ мкМ изображены на рис. 3. Для удобства обсуждения каждый из рис. 2 и 3 разделен на три части. Часть “а” соответствует самым малым концентрациям ПАВ, когда возможно сосуществование мономеров и димеров I в растворе, и иллюстрирует плавный переход от преобладания димеров к преобладанию мономеров с ростом концентрации ПАВ (как уже отмечалось, теория этого явления сформулирована в [5]). Видно, что на обоих рисунках кривая I для минимальной концентрации ПАВ указывает на наличие димеров I (максимум экстинкции при $\lambda = 634$ нм) и отсутствие мономеров. С ростом концентрации ПАВ появляется характерный максимум мономеров I (при $\lambda = 683$ нм), который растет, сравнивается с максимумом для димеров, а на кривых 5 (рис. 2) и 4 (рис. 3) уже превосходит его. Заметим, что, поскольку все это происходит в растворах ПАВ, речь идет не просто о мономере и димере I, а о соответствующих протомицеллах на их основе.

Часть “б” рис. 2 и 3 отвечает той концентрационной области ПАВ, где спектрофотометрически идентифицируются только мономер I, а концентрация ПАВ все еще ниже ККМ. Иными словами, в растворе присутствуют лишь протомицеллы II на основе мономеров I, а настоящих мицелл II еще нет (строго говоря, они есть, но их концентрация неощутима). Наконец, часть “в” рис. 2 и 3 связана с переходом системы через ККМ. Данные спектрофотометрии свидетельствуют о сохранении мономеров I (т.е. протомицелл на основе мономеров I), но в условиях замедления роста их числа. Кроме того, появляется новый небольшой и лишь слабо варьируемый максимум экстинкции при $\lambda = 615$ нм. Сказать точно к чему он относится, мы затрудняемся. Принципиально область “в” отличается тем, что в ней происходит массовое образование обычных (солюбилизационно “пустых”, т.е. не содержащих ядер I) мицелл II, которые слабо влияют на экстинцию системы. Однако нужно отметить, что

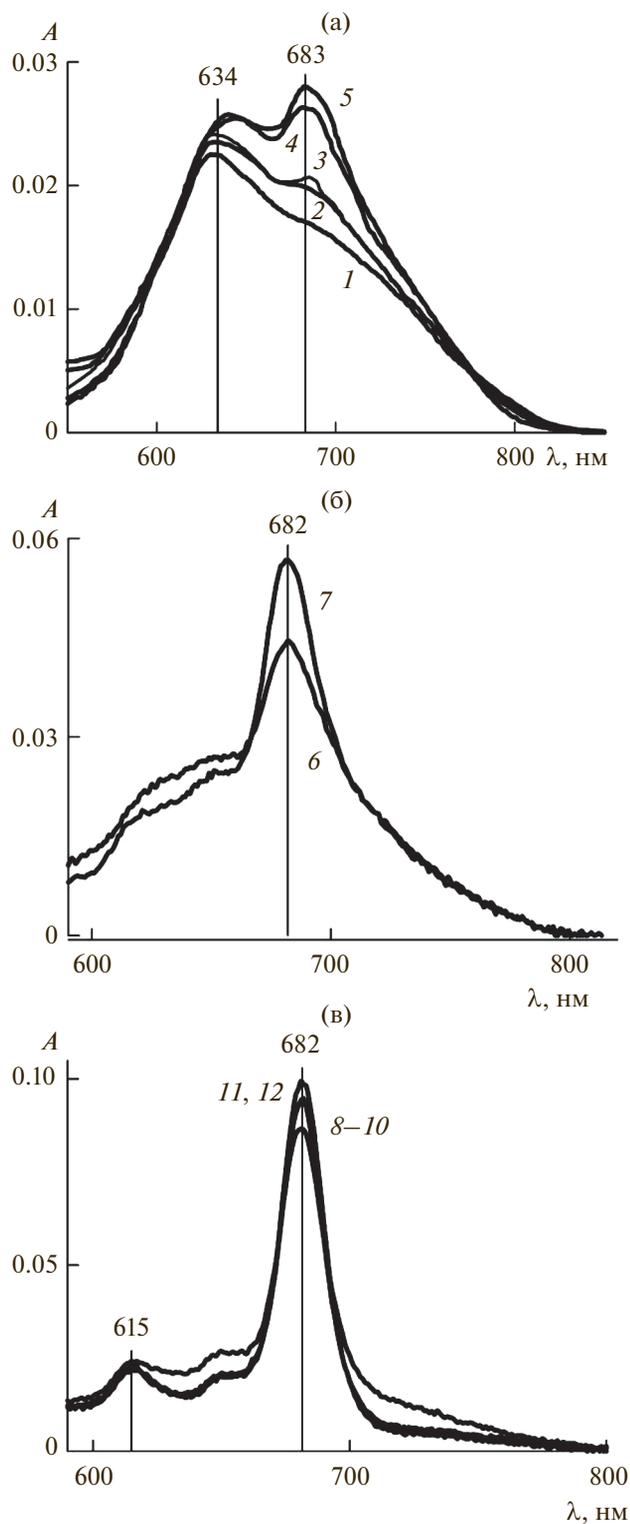


Рис. 2. Электронные спектры поглощения системы I–II–вода в диапазоне длин волн 550–900 нм при концентрации I 0.38 мкМ. (а) В области перехода от димеров к мономерам I при концентрации II (мМ) 1 (1), 1.66 (2), 2.6 (3), 3.5 (4) и 3.86 (5); (б) в домицеллярной области доминирования мономеров при концентрации II (мМ) 5.2 (6) и 5.63 (7); (в) в области перехода системы через ККМ при концентрации II (мМ) 6.98 (8), 8.19 (9), 9.2 (10), 12.8 (11) и 15.1 (12). Длина оптического пути $l = 1$ см.

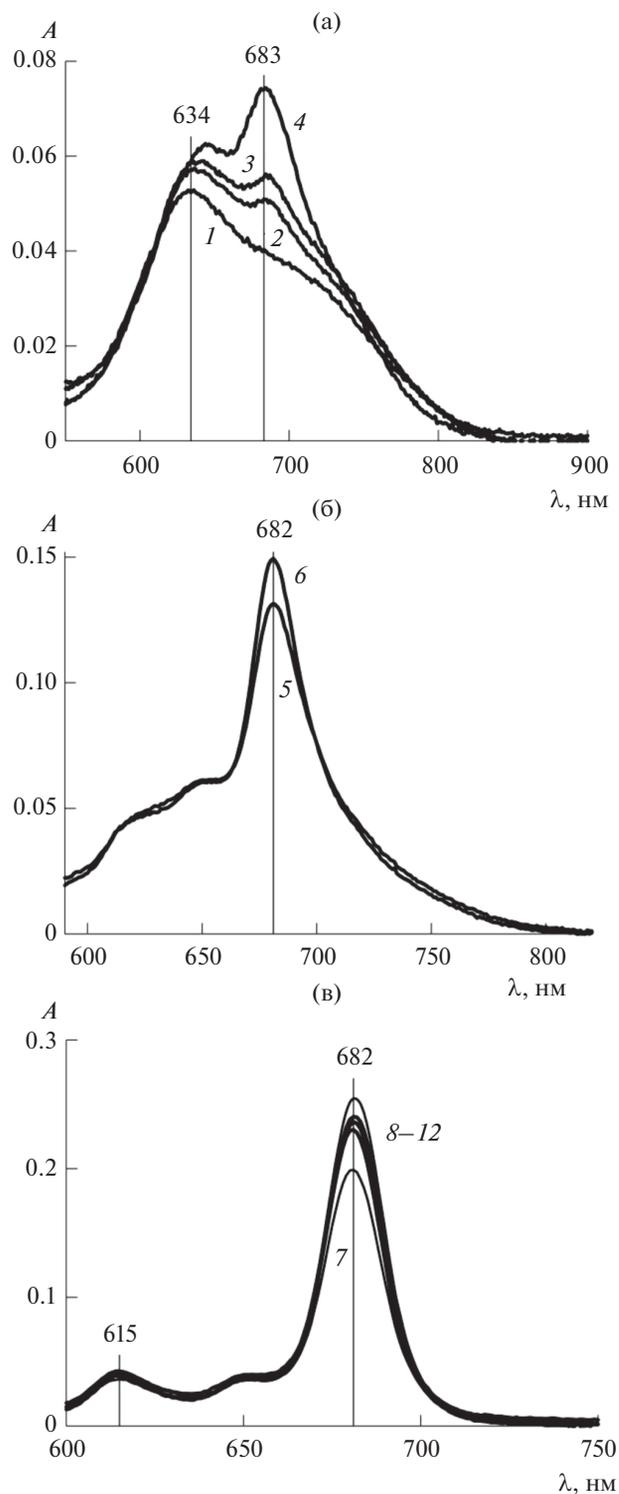


Рис. 3. Электронные спектры поглощения системы I–II–вода в диапазоне длин волн 550–900 нм при концентрации I 1.2 мкМ. (а) В области перехода от димеров к мономерам I при концентрации II (мМ) 0.69 (1), 1.8 (2), 2.23 (3) и 3.62 (4); (б) в домицеллярной области доминирования мономеров при концентрации II (мМ) 4.39 (5) и 5.27 (6); (в) в области перехода системы через ККМ при концентрации II (мМ) 6.24 (7), 6.84 (8), 8.19 (9), 9.2 (10), 12.8 (11) и 15.1 (12). Длина оптического пути $l = 1$ см.

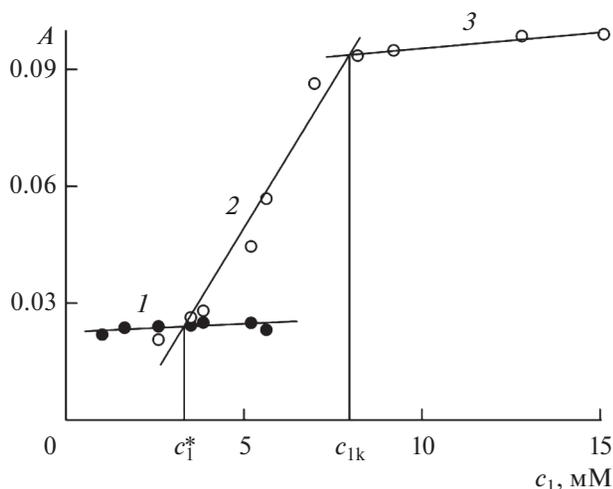


Рис. 4. Зависимость оптической плотности (A) в максимумах поглощения для димеров I (черные кружки) и мономеров I (белые кружки) от концентрации II (c_1) по спектроскопическим данным рис. 2 при концентрации I 0.38 мкМ.

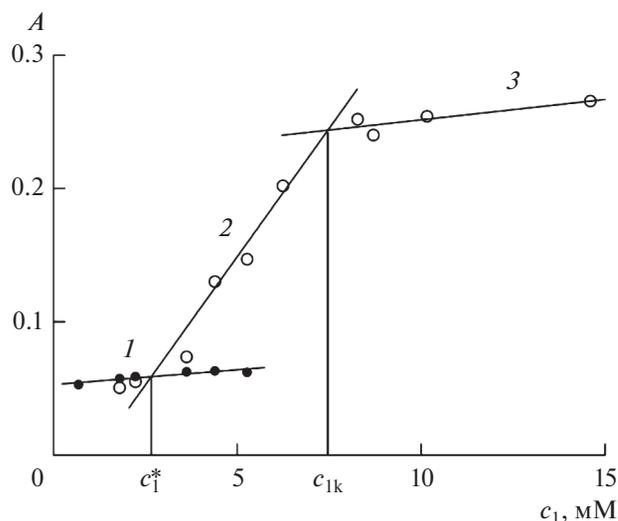


Рис. 5. Зависимость оптической плотности (A) в максимумах поглощения для димеров (черные кружки) и мономеров (белые кружки) от концентрации II (c_1) по спектроскопическим данным рис. 3 при концентрации I 1.2 мкМ.

данный небольшой пик ранее наблюдался и в домицеллярной области [1].

На основе приведенных спектральных данных можно построить (отдельно для димеров и мономеров I) графики зависимости оптической плотности (A) от концентрации II (c_1) при постоянной концентрации I (c_2). Это показано на рис. 4 (при $c_2 = 0.38$ мкМ) и рис. 5 (при $c_2 = 1.2$ мкМ) соответственно рис. 2 и 3. Точки, отвечающие димерам, изображены черными кружками, а мономерам — белыми. Представление материала в такой форме наиболее удобно для обсуждения.

Начнем с димеров I в области малых концентраций ПАВ. На обоих рис. 4 и 5 видно, что при самых малых концентрациях II, когда момеры I практически отсутствуют и господствуют димеры, их число слабо возрастает с прибавлением II, проходит через максимум и далее падает. Первоначальный рост концентрации димеров наблюдался и в работах [1, 3]. Однако там наши опыты проводились в условиях постоянства химического потенциала I и, следовательно, открытости системы. Компонент I непрерывно поступал в раствор из находящейся с ним в равновесии твердой фазы I, а потому вопрос “откуда берутся дополнительные димеры?” не возникал. Теперь же он просто повисает в воздухе, ибо количество (практически и концентрация) I строго фиксировано, и система закрыта в отношении этого компонента. Очевидно, единственным источником дополнительных димеров могут быть только агрегаты I более высоких порядков в процессе их распада под влиянием ПАВ (пока такие агрегаты существуют, и не развился процесс распада самих ди-

меров). Заметим, что в работе [1] мы взяли под сомнение осязательность в растворе агрегатов I выше димеров при столь малой брутто-концентрации I. Теперь мы должны смягчить эту позицию и признать, что агрегаты I крупнее димеров находятся хоть и в малом, но все же настолько осязательном числе, что проявляют себя в эксперименте. Итак, возвращаясь к черным точкам на рис. 4 и 5, можем сказать, что слабое возрастание концентрации димеров I при самых малых концентрациях II происходит в результате распада более крупных агрегатов I. Слабое же понижение концентрации димеров I после прохождения максимума связано с началом распада самих димеров.

Обратимся теперь к белым точкам на рис. 4 и 5. Их появление означает переход к мономеризации I. Еще в работах [1, 3] мы писали о возможности введения специального параметра “концентрация мономеризации” как значения концентрации ПАВ, знаменующего “запуск” процесса мономеризации фталоцианинов в растворах ПАВ. В работе [5] было дано теоретическое обоснование этой концепции и выведено уравнение, дающее определение концентрации мономеризации (обозначена как c_1^*). Хотя решить это уравнение пока невозможно, оно принципиально важно как подтверждение существования такой величины и открывает возможность ее эмпирического поиска, чем мы сейчас и займемся.

Укажем два простейших способа с использованием рис. 4 и 5. Первый — по кривой из черных точек, максимум на которой обеспечивается распадом димеров и, следовательно, соответствует

началу мономеризации I. Не утруждаясь построением плавной кривой и анализом экстремума (такая точность нам пока не нужна), возьмем в качестве c_1^* абсциссу черной точки с максимальным значением оптической плотности. Для рис. 4 это будет $c_1^* = 5.2$ мМ, а для рис. 5 – $c_1^* = 4.39$ мМ.

Другой способ состоит в следующем. Ввиду пологости максимума через черные точки можно провести прямую линию (методом наименьших квадратов, это и показано на рис. 4 и 5) и, проделав то же самое с белыми точками, искать c_1^* по точке пересечения двух прямых. Поскольку компьютер дает уравнения для обеих линий, задача решается аналитически. Так, для прямой I, относящейся к черным точкам на рис. 4 и 5, имеем соответственно уравнения

$$A = 0.0004c_1 + 0.0225 \quad (11)$$

$$(R^2 = 0.3178, \quad c_2 = 0.38 \text{ мкМ}),$$

$$A = 0.0022c_1 + 0.0529 \quad (12)$$

$$(R^2 = 0.8964, \quad c_2 = 1.2 \text{ мкМ}).$$

Квадрат смешанной корреляции R^2 отражает качество подбора линии для группы точек (в идеале $R^2 = 1$). Значение 0.3178 в (11) столь низко, что относится к числу неприемлемых. Нам в данном случае следовало бы соединить черные точки на рис. 4 прямолинейными отрезками, т.е. перейти к ломаной линии и искать ее точку пересечения с линией белых точек. Забегая вперед, заметим, что пересечение с линией белых точек 2 происходит на отрезке между третьей и четвертой черными точками, но они как раз оказываются на линии I. Благодаря этому случайному совпадению можно оставить уравнение (11) как есть.

Возвращаясь к белым точкам на рис. 4 и 5, прежде всего, отметим, что использование для них единой прямой линии привело бы к такой же ситуации как с уравнением (11). Однако достаточно разбить линию на два участка (линии 2 и 3), чтобы их уравнения выглядели приемлемо. Особенно это касается линии 2, для которой получаем хорошие аппроксимации

$$A = 0.015c_1 - 0.0257 \quad (13)$$

$$(R^2 = 0.9384, \quad c_2 = 0.38 \text{ мкМ}),$$

$$A = 0.036c_1 - 0.0299 \quad (14)$$

$$(R^2 = 0.9555, \quad c_2 = 1.2 \text{ мкМ}),$$

отображающие интенсивную мономеризацию I. Теперь, решая совместно уравнения (11) и (13), находим значение концентрации мономеризации $c_1^* = 3.3$ мМ для рис. 4. Аналогично из уравнений (12) и (14) получаем $c_1^* = 2.5$ мМ для рис. 5.

Итак, мы грубо апробировали два эмпирических метода нахождения концентрации мономеризации I в растворах ПАВ. Полученные чисто прикидочные значения для обоих методов, естественно, не совпадают, но уже на таком уровне проглядывает одна закономерность. Концентрация мономеризации I (т.е. определенная концентрация ПАВ) зависит от самой концентрации I, причем с ее уменьшением концентрация мономеризации возрастает. Это можно понять из самых общих соображений. Вспоминая химическую кинетику и закон действия масс, заключаем, что поддержка любого процесса (у нас это развал димеров I под влиянием ПАВ) требует определенного значения произведения концентраций взаимодействующих веществ (у нас это фталоцианин и ПАВ) с соответствующими показателями степеней. Поэтому уменьшение концентрации одного из них требует увеличения концентрации другого.

Продолжая обсуждение рис. 4 и 5, обратим теперь внимание на точку пересечения линий 2 и 3. Очевидно, она отражает еще один характеристический параметр, смысл которого также необходимо установить. Заметим, что график такого вида уже исследовался в литературе, а точка излома интерпретировалась как ККМ [6]. С позиций коллоидной науки такая интерпретация не встречает возражений, поскольку выше ККМ ПАВ состояние мицеллярной системы как бы затормаживается: химический потенциал и концентрация мономеров ПАВ хоть и возрастают с брутто-концентрацией ПАВ в соответствии с требованиями условий устойчивости, но настолько медленно, что их можно считать постоянными. С другой стороны, мы имеем дело с графиками оптической плотности, непосредственно связанной с состоянием фталоцианина (конкретно, его мономерами), а не ПАВ. Обрыв быстрого возрастания концентрации мономеров I за счет распада димеров (линия 2) может означать истощение димеров (тем более, при столь малой исходной концентрации I) и практическое завершение процесса мономеризации фталоцианина. Данное объяснение очевидно и действует всегда при фиксированном количестве фталоцианина в системе.

Таким образом, существуют два варианта интерпретации точки пресечения линий 2 и 3, связанные с двумя независимыми явлениями: один с ККМ II, другой с дефицитом димеров I. Какое явление случится раньше при прибавлении ПАВ к системе, такой вариант и вступит в силу. Если еще до ККМ практически кончатся димеры (строго говоря, какое-то малое число их всегда остается), то между абсциссой точки пересечения (она обозначена как $c_{1к}$) и ККМ существует пробел. Этот случай тривиален. Если же ККМ достигается еще до истощения димеров I (тогда $c_{1к} = \text{ККМ}$), то процесс мономеризации продолжа-

ется и выше ККМ. Здесь уже протомицеллы можно трактовать как обычные мицеллы с солюбилизатором в виде крупного мономера I. Посмотрим, какой из вариантов реализуется в нашем случае.

Рассчитаем сначала концентрационную координату $c_{1к}$ на рис. 4 и 5. Линия 3 аппроксимируется уравнениями

$$A = 0.0008c_1 + 0.0872 \quad (15)$$

$$(R^2 = 0.945, \quad c_2 = 0.38 \text{ мкМ}),$$

$$A = 0.0031c_1 + 0.2209 \quad (16)$$

$$(R^2 = 0.7176, \quad c_2 = 1.2 \text{ мкМ}).$$

Решая совместно уравнения (13) и (15), получаем $c_{1к} = 7.95 \text{ мМ}$ для рис. 4. Аналогично из уравнений (14) и (16) находим $c_{1к} = 7.6 \text{ мМ}$ для рис. 5. Как известно, протомицеллы не имеют ККМ. Для обычных же мицелл II (в отсутствие I) ККМ составляет около 8.3 мМ (см., например, [16]), а при наличии солюбилизатора еще меньше (солюбилизатор всегда понижает значение ККМ ПАВ [17–20]). ККМ же в присутствии протомицелл еще никто не измерял, и мы попытались это сделать.

Поскольку II – ионное ПАВ, в качестве метода определения ККМ была выбрана кондуктометрия, а для измерений использовалась система I–II–вода при температуре 25°C и значениях концентрации I, равных 0 (контрольный опыт для проверки методики) и 0.38 мкМ. Результаты измерений электропроводности κ представлены на рис. 6, где белые точки относятся к водному раствору только ПАВ (в отсутствие фталоцианина), черные точки – к системе с $c_2 = 0.38 \text{ мкМ}$. ККМ находится по точке излома на зависимости $\kappa(c_1)$. Видно, что, к сожалению, излом выражен довольно слабо, что не позволяет рассчитывать на высокую точность нахождения ККМ. Чтобы по возможности повысить точность, мы провели расчет аналитически.

Зависимость $\kappa(c_1)$ разбивалась на два линейных участка, для которых в отсутствие I (для белых точек на рис. 6) получены уравнения

$$\kappa = 0.00653c_1 + 0.00226 \quad (17)$$

$$(R^2 = 0.998, \quad c_1 < 8 \text{ мМ}),$$

$$\kappa = 0.00256c_1 + 0.03536 \quad (18)$$

$$(R^2 = 0.9986, \quad c_1 > 8 \text{ мМ}).$$

Решение системы уравнений (17), (18) дает величину ККМ = 8.34 мМ, что полностью согласуется со справочными данными и подтверждает надежность методики расчета. В присутствии же I (при $c_2 = 0.38 \text{ мкМ}$) двум прямолинейным участкам для черных точек отвечают уравнения

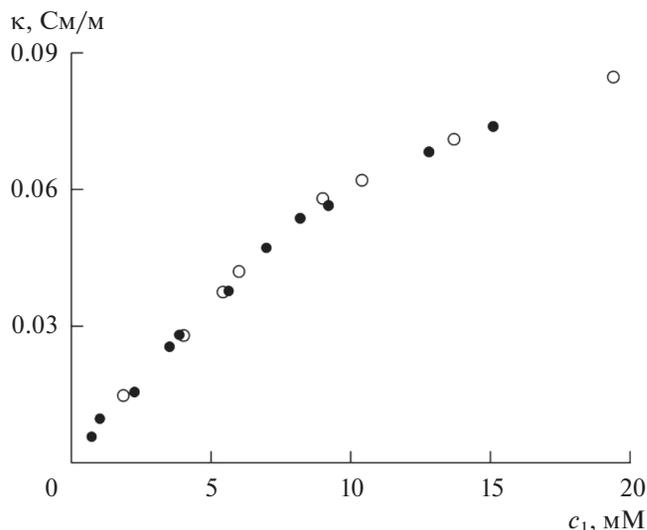


Рис. 6. Экспериментальная зависимость удельной электропроводности (κ) водного раствора II от его концентрации c_1 при $c_2 = 0$ (белые точки) и $c_2 = 0.38 \text{ мкМ}$ (черные точки) при 25°C.

$$\kappa = 0.0065c_1 + 0.0019 \quad (19)$$

$$(R^2 = 0.9958, \quad c_1 < 8 \text{ мМ}),$$

$$\kappa = 0.003c_1 + 0.0293 \quad (20)$$

$$(R^2 = 0.9967, \quad c_1 > 8 \text{ мМ}).$$

Их совместное решение дает ККМ' = 7.83 мМ. Эта величина меньше указанного выше значения 8.34 мМ, так что мы можем заключить, что присутствие протомицелл, как и наличие солюбилизатора, приводит к снижению ККМ. Рисунок 7 – графическая иллюстрация приведенного выше аналитического способа определения ККМ. Прямые линии 1, 2, 3 и 4 – это графики функций (17), (18), (19) и (20) соответственно. ККМ находится как точка пересечения линий 1 и 2, а ККМ' – линий 3 и 4.

Итак, в результате сделанных оценок мы пришли к значениям $c_{1к} = 7.95 \text{ мМ}$ и ККМ' = 7.83 мМ для растворов II при минимальном содержании I ($c_2 = 0.38 \text{ мкМ}$). Проведенный выше анализ рис. 4 и 5 привел нас к заключению, что при сравнении значений $c_{1к}$ и ККМ возможны только два случая: $c_{1к} < \text{ККМ}$ (если димеры I истощаются раньше достижения ККМ) и $c_{1к} = \text{ККМ}$ (если, наоборот, ККМ достигается еще до истощения димеров I). Но у нас $c_{1к}$ немного больше ККМ, и это можно объяснить тем, что на самом деле они равны, а разница их значений обусловлена погрешностью (тем более что не такая уж она существенная). Таким образом, наш анализ подтверждает трактовку точки излома в работе [6] как ККМ.

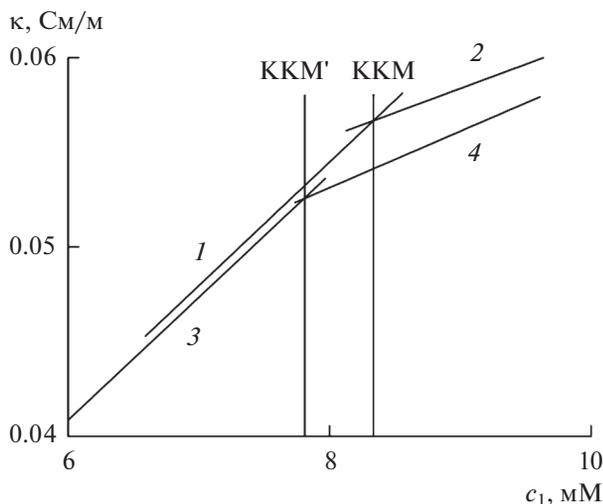


Рис. 7. Графическая иллюстрация аналитического определения ККМ. Прямые линии 1–4 соответствуют функциям (17)–(20). ККМ находится как точка пересечения линий 1 и 2, а ККМ' — линий 3 и 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное исследование показывает, что концентрация мономеризации I в растворе ПАВ c_1^* зависит от самой концентрации I c_2 . Самым грубым методом (по одной черной точке на рис. 4 и 5) мы нашли $c_1^* = 5.2$ мМ для $c_2 = 0.38$ мкМ и $c_1^* = 4.39$ мМ для $c_2 = 1.2$ мкМ. Тоже грубым методом, но с использованием уже целого ряда точек, мы определили $c_1^* = 3.3$ мМ для $c_2 = 0.38$ мкМ и $c_1^* = 2.5$ мМ для $c_2 = 1.2$ мкМ. Ранее мы условно приняли $c_1^* = 1.7$ мМ для $c_2 = 8.2$ мкМ [1]. Разной полученной величин связан, прежде всего, с тем, что разные методы по существу подразумевают разные определения (в смысле дефиниций) параметра c_1^* . Такая проблема всегда возникает, когда область изменения какого-то состояния необходимо определить как точку. Напомним, что аналогичное положение касается и ККМ. В [17–19] проанализировано более 20 определений ККМ и получен довольно широкий разброс значений. А уж если вспомнить, что некоторые величины (взять хотя бы химический потенциал — центральную величину всей химической термодинамики) вообще определяются с точностью до постоянной, становится ясным, почему не так важны конкретные значения параметров, как установление законов их изменения. В данном сообщении мы показали, что увеличение содержания фталоцианина в растворе ПАВ приводит к снижению концентрации мономеризации. Кстати, такой же эффект, как известно, характерен и для ККМ.

В нашей работе поднят вопрос и о второй характерной точке $c_{1к}$ процесса мономеризации фталоцианина в растворе ПАВ. Если c_1^* отмечает начало процесса, то $c_{1к}$ как-то связано с его завершением. Интересно, что $c_{1к}$ может совпадать с ККМ, и в конкретной исследованной системе I–II–вода именно это и происходит. Но будет ли такое положение типичным для других систем, пока не ясно. Сейчас наступает период накопления экспериментальных данных такого рода, и многие наши прикидочные результаты открывают дорогу для исследований в этом направлении.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят В.Е. Баулина, любезно предоставившего фталоцианинат магния.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер темы НИОКТР АААА-А19-119031490082-6) и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00641).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И., Мовчан Т.Г., Плотникова Е.В. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 425. С. 60.
2. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 127.
3. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 75.
4. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 187.
5. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 205.
6. Гольдшлегер Н.Ф., Черняк А.В., Калашникова И.П., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Журн. общей химии. 2012. Т. 82. С. 856.
7. Гольдшлегер Н.Ф., Черняк А.В., Лобач А.С., Калашникова И.П., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. С. 160.
8. Гольдшлегер Н.Ф., Гак В.Ю., Калашникова И.П., Баулин В.Е., Иванчихина А.В., Смирнов В.А., Ширяев А.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. Приложение. С. S3.
9. Гольдшлегер Н.Ф., Гак В.Ю., Лапшина М.А., Баулин В.Е., Ширяев А.А., Цивадзе А.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 12. С. 2205.

10. Мовчан Т.Г., Аверин А.А., Баулин Д.В., Плотникова Е.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 528.
11. Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Аверин А.А., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 694.
12. Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 750.
13. Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 26.
14. Куни Ф.М. Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981.
15. Усъяров О.Г., Плотникова Е.В., Мовчан Т.Г. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 340.
16. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Соболева И.В., Хлебунова Н.Р., Плотникова Е.В., Щёкин А.К. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 511.
17. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
18. Rusanov A.I. Micellization in Surfactant Solutions. Chemistry Reviews, Vol'pin, M.E., Ed.; Vol. 22, Part 1; Reading: Harwood Academic Publ., 1996. ISBN 90-5702-297-4.
19. Русанов А.И., Щёкин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ, 2-е изд., доп. СПб.: Лань, 2016.
20. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 98.

УДК 544.032.1

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИНАРНЫХ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 И N_2/CH_4

© 2021 г. А. А. Сизова¹, *, С. А. Гринцевич¹, М. А. Кочурин¹,
В. В. Сизов¹, Е. Н. Бродская¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: shapovalovaaa@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 28.12.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

Моделирование методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле было проведено с целью изучения заполнения многокомпонентных газовых гидратов структуры I бинарными газовыми смесями CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 и N_2/CH_4 различного состава при температуре 270 К и значениях давления до 70 атм. Присутствие азота в газовой смеси позволяет увеличить как селективность гидратного каркаса по отношению к CO_2 , так и количество углекислого газа, заключенного в полостях гидрата, по сравнению с гидратом CO_2/CH_4 . Несмотря на то, что гидрат N_2/CH_4 демонстрирует селективность к молекулам CH_4 , азот может конкурировать с метаном, если газовая смесь содержит, по крайней мере, 70% N_2 .

DOI: 10.31857/S0023291221030149

ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты представляют собой кристаллические твердые тела, состоящие из молекул газа, заключенных в полостях решетки, образованной водой. В природе наиболее распространены гидраты метана [1]. Известно, что метан образует гидраты структуры I (sI), элементарная ячейка которой состоит из 46 молекул воды и 8 молекул газа, расположенных в 6 больших ($5^{12}6^2$) и 2 малых (5^{12}) полостях [2, 3].

Захоронение CO_2 в гидратах признано потенциально привлекательной технологией улавливания углекислого газа [4]. Среди других возможных методов масштабного производства гидратов CO_2 рассматривают внедрение углекислого газа в природные месторождения гидратов метана. В процессе внедрения происходит замещение метана углекислым газом в полостях клатрата. Это повышает эффективность добычи метана и приводит к формированию стабильных гидратов CO_2 [5, 6]. Однако введение чистого CO_2 , скорее всего, является нецелесообразным, поскольку для этого требуется предварительное отделение его от других компонентов топочного газа с последующим сжатием. Решить эту проблему можно, если вместо чистого углекислого газа использовать его смесь с азотом [7], которая является основной составляющей топочного газа. Более того, экспериментальные исследования показали, что ис-

пользование смеси CO_2/N_2 приводит к более эффективному выделению метана в сравнении с внедрением чистого CO_2 [7–9]. Эти выводы были недавно проверены в промышленном масштабе [10].

Механизм замены в гидратах метана углекислым газом или азотом во многом опирается на конкуренцию молекул газов в занятии различных полостей клатрата. Согласно экспериментальным данным для чистых и смешанных гидратов, молекулы метана способны занимать как малые (5^{12}), так и большие ($5^{12}6^2$) полости, хотя заполнение больших полостей, как правило, несколько выше, особенно при более высоких температурах [11]. Молекулы углекислого газа заметно больше молекул метана, вследствие чего они хуже подходят для занятия малых полостей. В ранних исследованиях предполагалось, что в чистых гидратах CO_2 структуры I малые полости остаются незанятыми [11, 12], однако в более поздних экспериментальных работах сообщалось о 70%-ом заполнении малых полостей углекислым газом [13, 14]. Молекулы азота имеют наименьший размер из трех представленных газов, что потенциально позволяет им успешно конкурировать при занятии малых полостей.

Экспериментальные исследования состава и распределения газов по полостям различного типа в смешанных гидратах фокусируются, в основ-

ном, на свойствах гидратов CO_2/CH_4 и, в меньшей степени, CO_2/N_2 , в то время как другие смеси изучены намного меньше. В случае гидрата CO_2/CH_4 метан проигрывает в конкуренции за большие полости углекислому газу, что проявляется в уменьшении отношения заполнений метаном больших и малых полостей при формировании смешанных гидратов [6]. Согласно рамановским спектрам гидратов CO_2/N_2 [15], молекулы азота могут находиться как в малых, так и в больших полостях независимо от состава газовой смеси. Углекислый газ занимает преимущественно большие полости, и количество CO_2 в этих полостях увеличивается с ростом его содержания в газовой смеси. В исследованиях методом ядерного магнитного резонанса часто возникают проблемы при фиксации сигнала от CO_2 в малых полостях, на основании чего также можно предположить, что углекислый газ концентрируется в больших полостях [16, 17]. В тройных гидратах $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ азот преобладает над двумя другими газами при занятии малых полостей, в то время как CO_2 аналогично ведет себя относительно больших полостей [18]. Показано, что метан в большей степени занимает малые полости, чем большие [19].

На молекулярном уровне информация о механизмах конкуренции газов при занятии полостей в гидратах может быть получена с помощью молекулярного моделирования. Однако, несмотря на успешное применение методов молекулярной динамики и Монте-Карло при изучении однокомпонентных гидратов, включая гидраты CH_4 , CO_2 и N_2 , известно очень ограниченное число работ, посвященных моделированию свойств смешанных гидратов [20–22]. Сравнение данных молекулярно-динамического моделирования однокомпонентных гидратов CH_4 и CO_2 и смешанных CH_4/CO_2 показывает, что смешанные гидраты могут быть более стабильными относительно любого однокомпонентного гидрата [23]. Оценки свободной энергии замены метана молекулами CO_2 или N_2 , полученные с помощью молекулярно-динамических расчетов, показывают, что она оказывается отрицательной только при замене метана углекислым газом в больших полостях гидрата sI [24]. Поэтому, в согласии с экспериментальными исследованиями [6], полная замена метана в гидратах другим газом неосуществима, так как некоторое количество молекул CH_4 с большой долей вероятности останется в малых полостях. При молекулярно-динамическом моделировании замещения метана углекислым газом в гидрате sI наблюдали образование аморфного гидрата CO_2 на поверхности гидрата CH_4 , происходящее одновременно с разрушением последнего [25]. Моделирование методом Монте-

Карло однокомпонентных и смешанных гидратов метана и углекислого газа проводилось в [26]. Согласно полученным данным, малые полости преимущественно заняты метаном; большие полости не демонстрируют предпочтения к какому-либо газу, за исключением случая высоких давлений (больше 100 атм.), когда наблюдается их предпочтительное заполнение молекулами CH_4 . Наконец, энергетические барьеры для диффузии газа через кольца молекул воды между соседними полостями в гидрате sI были рассчитаны в [27]. Данные моделирования предполагают, что азот способен легче, чем углекислый газ, диффундировать в большие полости, уже занятые метаном, хотя эффект является довольно слабым.

В настоящей работе моделирование методом Монте-Карло применено для изучения природы конкурентного заполнения полостей в смешанных sI-гидратах CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , и N_2/CH_4 . При описании результатов будут использованы полные и парциальные изотермы заполнения, на основании которых будет выявлено влияние состава газовых смесей и их давления на состав бинарных гидратов, получено распределение молекул газов по полостям различного типа и рассчитана селективность гидратного каркаса к компонентам газовой смеси.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Метод и модели

Моделирование проводилось методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле с использованием авторского программного обеспечения. Дисперсионные взаимодействия в системе описывались леннард-джонсовским потенциалом, а электростатические взаимодействия между эффективными атомными зарядами учитывались с помощью кулоновского потенциала. Трехмерные периодические граничные условия накладывались на систему для моделирования объемной фазы гидрата. Энергии взаимодействия рассчитывались в приближении ближайшего образа.

Для проведения моделирования были выбраны полноатомные жесткие модели воды и газов, а именно, TIP4P/ice для H_2O [28], OPLS-AA для метана [29] и TraPPE для диоксида углерода и азота [30].

Гидратный каркас был представлен $4 \times 4 \times 4$ элементарными ячейками структуры I с 2944 молекулами воды (рис. 1). В целом, ячейка гидрата содержала 512 полостей, доступных для молекул газов, включая 128 малых и 384 больших полостей. Гидратный каркас был полностью жестким и не изменялся в ходе моделирования.

Заполнение гидрата было изучено при 270 К и значениях давления от 1 до 50–70 атм в зависимости от системы. Были рассмотрены три бинарные

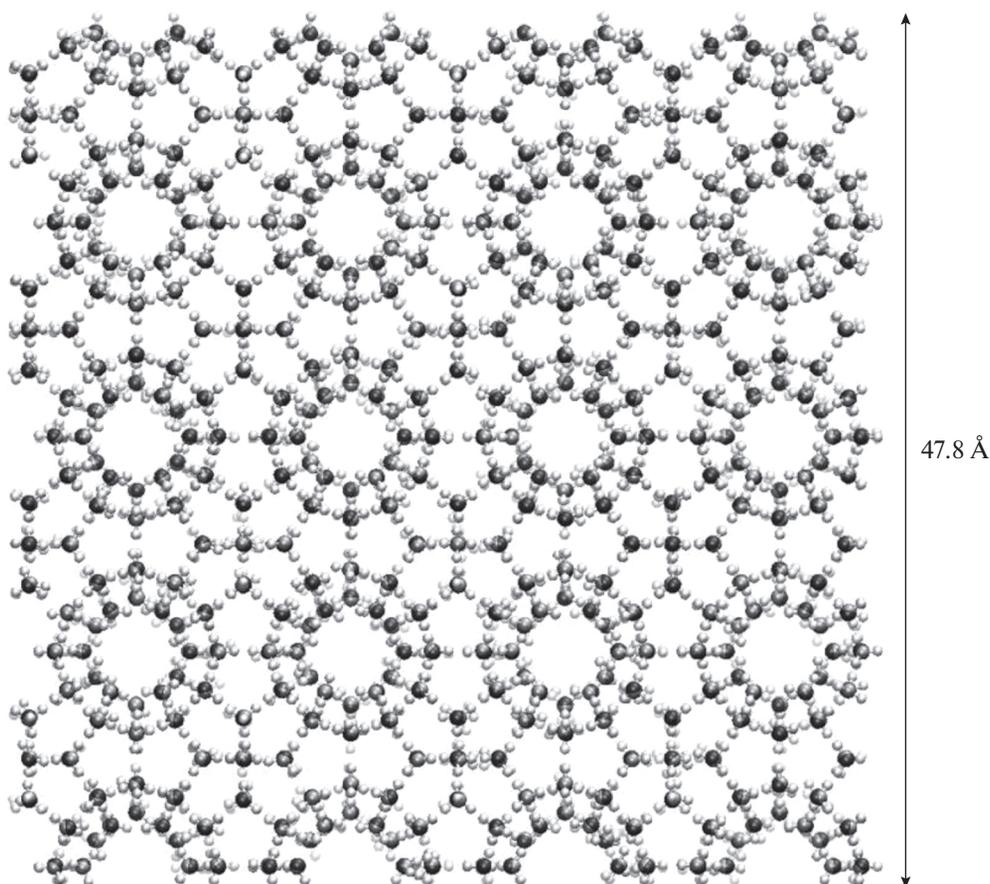


Рис. 1. Структура кубического гидратного каркаса sI, использованная в моделировании.

смеси: CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , N_2/CH_4 , содержащие 10, 30, 50, 70, 90 мол. % первого компонента.

С методологической точки зрения, моделирование заполнения гидрата напоминает моделирование адсорбции газа методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле, т.е. количество газа в твердой фазе определяется его химическим потенциалом. Значения химических потенциалов, обеспечивающих необходимый состав газовой смеси в заданном интервале давлений, были получены на основе большого количества предварительных расчетов объемных газовых смесей без гидратного каркаса. Продолжительность моделирования методом Монте-Карло варьировалась от 15–20 млн шагов для предварительных расчетов объемного газа до 30 млн шагов при моделировании гидратов. Все рассчитанные свойства усреднялись по равновесной части траектории, которая составила не менее 15 млн шагов.

Заполнение

Количество газа, содержащегося в гидрате, описывается заполнением Θ , которое определя-

ется как число молекул газа, отнесенное к числу полостей:

$$\Theta = \frac{N_{\text{gas}}}{N_{\text{cages}}}.$$

При расчете общего заполнения N_{gas} определяется числом всех молекул газа в системе, тогда как для парциальной емкости используется число молекул газа одного сорта. Аналогично, для расчета заполнения всего гидрата используется число всех полостей каркаса (в настоящей работе 512), а при оценке заполнения определенного типа полостей N_{cages} равно количеству соответствующих полостей в ячейке моделирования (128 малых и 384 больших полостей).

Селективность

Селективность гидратного каркаса относительно какого-либо компонента бинарной газовой смеси определяется так же, как и в адсорбционных расчетах, и описывается коэффициентом селективности S_i , который равен отношению мольных долей газов в гидрате и в газовой фазе:

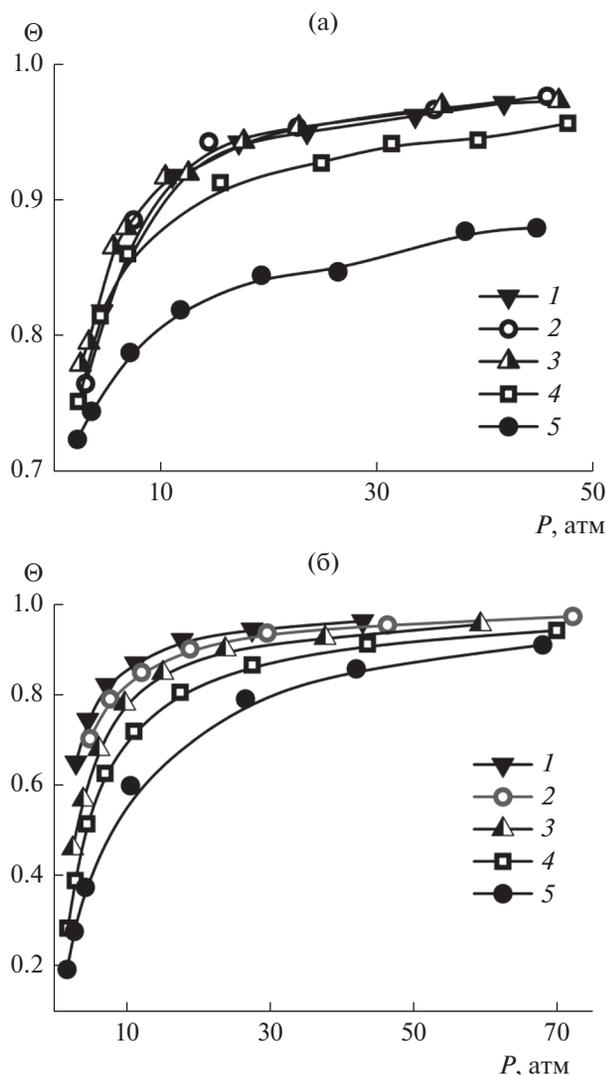


Рис. 2. Общее заполнение гидратного каркаса для смесей CO_2/CH_4 (а) и N_2/CH_4 (б). Содержание CH_4 в смесях: 1 – 90%, 2 – 70%, 3 – 50%, 4 – 30%, 5 – 10%.

$$S_i = \frac{(x_i/x_j)_{\text{hydrate}}}{(x_i/x_j)_{\text{bulk}}},$$

где S_i – коэффициент селективности по отношению к компоненту i , x_i и x_j – мольные доли i -ого и j -ого компонентов газовой смеси. Рассчитывались коэффициенты селективности к углекислому газу S_{CO_2} (гидраты CO_2/CH_4 и CO_2/N_2) и к метану S_{CH_4} (гидрат N_2/CH_4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общее заполнение и селективность гидратного каркаса

Изотермы заполнения бинарного гидрата CO_2/CH_4 до давления 50 атм приведены на рис. 2а.

Для всех рассмотренных составов смеси общая степень заполнения гидрата достаточно высока (более 0.7) даже при низком давлении и быстро увеличивается с его ростом. При давлениях выше 25–30 атм гидратный каркас практически полностью заполнен. Если смесь содержит менее 70% CO_2 , предельное заполнение близко к 1 (0.97 и более). Для смесей, содержащих более 70% углекислого газа, наблюдается заметное снижение предельного заполнения. Зависимость заполнения от давления для смеси CO_2/N_2 в целом аналогична полученной для смеси CH_4/CO_2 , хотя абсолютные значения Θ становятся несколько ниже.

В случае смеси N_2/CH_4 (рис. 2б) заполнение гидрата при давлениях ниже 10 атм заметно меньше, чем для смесей CO_2/CH_4 или CO_2/N_2 . Изотермы заполнения достигают предела при более высоких значениях давления, чем для двух других смесей (около 30–40 атм).

Наряду с общим заполнением, были получены парциальные заполнения по компонентам для всех трех смесей. Зависимости парциальных заполнений от давления показаны на рис. 3 для смесей со схожим составом (70% углекислого газа для CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 , 70% азота для N_2/CH_4). В смесях, содержащих углекислый газ, его количество в гидрате значительно превышает количество второго компонента и слабо изменяется с давлением. Заметная зависимость от давления наблюдается только для парциального заполнения метана. В случае смеси N_2/CH_4 с 70% азота парциальные заполнения для обоих газов очень близки, т.е. смешанный гидрат содержит больше метана в сравнении с исходным составом газовой фазы.

Разность в составах гидрата и исходной газовой смеси удобно характеризовать коэффициентом селективности S_i , который рассчитывается как отношение мольных долей газа в гидрате и объемной газовой фазе.

На рис. 4 приведена зависимость от давления коэффициента селективности гидрата к CO_2 для смесей CO_2/CH_4 различного состава. Для большинства рассмотренных условий гидратный каркас демонстрирует селективность к углекислому газу ($S_{\text{CO}_2} > 1$), что означает повышенное его содержание в гидрате относительно равновесной газовой фазы. В случае смеси с 90% CO_2 гидрат становится селективным к метану ($S_{\text{CO}_2} < 1$), т.е. количество метана в гидрате больше, чем в газе. Увеличение давления приводит к небольшому уменьшению коэффициентов селективности, которые становятся почти постоянными при высоких давлениях.

Для смеси CO_2/N_2 поведение селективности к CO_2 качественно схоже с поведением смеси

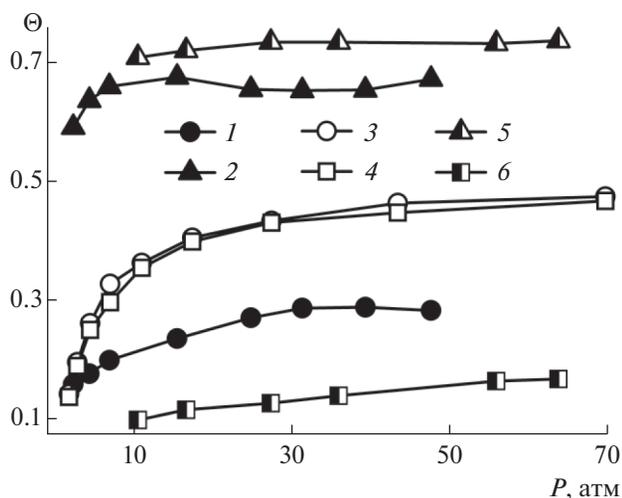


Рис. 3. Парциальные заполнения гидратных каркасов для смесей CO_2/CH_4 (70% CO_2) – закрашенные символы, CO_2/N_2 (70% CO_2) – полужакрашенные символы и N_2/CH_4 (70% N_2) – незакрашенные символы: 1, 3 – метан, 2, 5 – углекислый газ, 4, 6 – азот.

CO_2/CH_4 . Однако значения коэффициента селективности S_{CO_2} для гидратов CO_2/N_2 в два раза выше, и ни при каких условиях гидрат не становится селективным к азоту. Следует отметить, что только большие полости гидрата демонстрирует селективность к углекислому газу, а в малых полостях значения коэффициента селективности S_{CO_2} на два порядка ниже, чем в больших. Распределение молекул по полостям гидратного каркаса будет детально обсуждаться в следующем разделе.

Селективность гидратного каркаса к метану для смеси N_2/CH_4 практически не зависит от ее состава и давления. Значения коэффициента селективности S_{CH_4} в рассмотренных условиях находятся в пределах 2.3–2.6.

Полученные результаты качественно и количественно хорошо согласуются с доступными экспериментальными данными [6, 16]. Сравнение рассчитанных и экспериментально измеренных [31] коэффициентов селективности S_{CO_2} для смеси CO_2/CH_4 приведено в табл. 1.

Максимальное расхождение между рассчитанными и экспериментальными значениями составляет около 35%, что хотя бы отчасти может быть объяснено разницей в температуре и составе смесей, использованных в моделировании и эксперименте. Хотя основные тенденции в обоих случаях схожи, данные моделирования показывают более заметное увеличение значений S_{CO_2} с ростом давления и уменьшением мольной доли углекислого газа.

Наблюдаемое различие в поведении смеси N_2/CH_4 и смесей, содержащих CO_2 , обусловлено

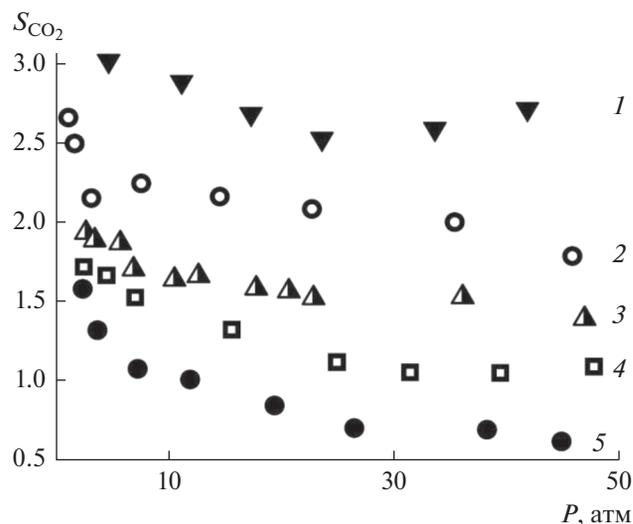


Рис. 4. Коэффициенты селективности гидрата к CO_2 для смесей CO_2/CH_4 различного состава. Содержание CH_4 в смесях: 1 – 90, 2 – 70, 3 – 50, 4 – 30, 5 – 10%.

природой углекислого газа. Углекислый газ, который обладает заметным квадрупольным моментом, взаимодействует с молекулами воды намного сильнее, чем неполярные молекулы азота и метана. Вследствие этого, углекислый газ имеет преимущество в процессе заполнения полостей гидрата, что можно видеть на барических зависимостях парциальных заполнений (рис. 3) и коэффициентов селективности (рис. 4). Более того, даже при низких давлениях заполнение гидрата молекулами CO_2 достаточно близко к предельному заполнению каркаса. Более слабые взаимодействия воды с молекулами CH_4 и N_2 приводят к низким заполнениям при давлениях ниже 15 атм. (рис. 2а и 2б). Как видно на рис. 2б, наиболее “нежелательным” газом для заполнения гидрата sI является азот. Таким образом, разница в заполнении гидрата, вызванная взаимодействиями молекул-гостей с водой, более выражена при низких давлениях, тогда как при высоких давлениях заполнение в основном зависит от размера молекул.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений коэффициентов селективности гидрата sI к углекислому газу (S_{CO_2}) в смеси CO_2/CH_4

Эксперимент, 277.15 К [31]			Моделирование, 270.00 К (настоящая работа)		
P , атм.	% CO_2	S_{CO_2}	P , атм.	% CO_2	S_{CO_2}
23.3	64	1.88	23.3	70	1.20
25.2	52	1.96	25.2	50	1.53
27.6	36	2.09	27.6	30	2.06
35.0	11	2.15	35.0	10	2.59

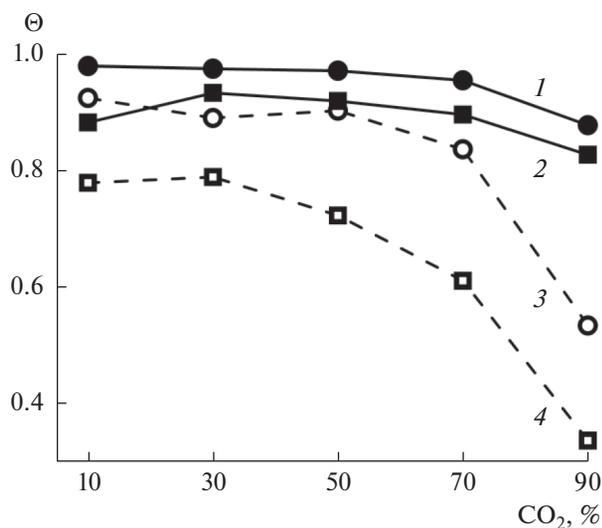


Рис. 5. Пределное общее заполнение гидратного каркаса (закрашенные символы) и заполнение малых полостей (незакрашенные символы) для смесей CO₂/CH₄ (1, 3) и CO₂/N₂ (2, 4) при 50 атм.

Хотя участок низких давлений на изотермах заполнения важен для получения полного описания поведения моделируемых систем, он расположен вне области стабильности гидрата, наблюдаемой экспериментально. Область стабильности гидрата CO₂/CH₄ при 273.7 К расположена выше 14 и 25 атм для смесей, содержащих 79 и 10% CO₂ соответственно [32]. Для смеси CO₂/N₂ (25% CO₂) при 274 К гидраты наблюдаются при 59 атм, однако было обнаружено, что это давление значительно снижается с понижением температуры и увеличением содержания углекислого газа в смеси [33]. Предел устойчивости смеси N₂/CH₄ при 273 К возрастает от 35 до примерно 140 атм при увеличении количества азота в смеси [34], но при температуре 270 К, при которой были проведены расчеты в настоящей работе, давление также должно быть ниже. Следует отметить, что приведенные экспериментальные значения давления не могут быть напрямую применены в моделировании в качестве точных условий устойчивости гидратов, поскольку значения давления, полученные экспериментально и с помощью моделирования, могут существенно различаться. Однако точное расположение нижнего предела устойчивости не является высокоприоритетной задачей для данного конкретного исследования, и дальнейшее обсуждение будет опираться в основном на данные моделирования, которые получены для высоких заполнений и давлений, т.е. при условиях, в которых гидрат должен быть гарантированно устойчив.

Заполнения полостей

Как показано на рис. 2, общая степень заполнения достигает предельного значения при высоких давлениях, а именно, примерно при 50 атм для гидратов CO₂/CH₄ и CO₂/N₂ и примерно при 70 атм для гидратов N₂/CH₄. Это позволяет оценить максимальное заполнение для каждого состава смеси. Кроме того, можно также рассчитать максимальные заполнения отдельно для больших и малых полостей. Результат представлен на рис. 5.

Было получено, что предельные общие заполнения гидратного каркаса для смесей CO₂/CH₄ и N₂/CH₄ имеют самые высокие значения и близки между собой. Предельное заполнение для смешанного гидрата CO₂/N₂ имеет более низкие значения из-за невыгодности размещения в малых полостях. Большие полости практически полностью заполнены при всех условиях. Заполнение малых полостей значительно ниже и уменьшается с увеличением доли CO₂ в смеси.

Полученные результаты могут быть объяснены с учетом парциальных заполнений (рис. 6). Парциальные заполнения малых полостей углекислым газом почти равны нулю, таким образом, все молекулы CO₂ заключены в больших полостях (рис. 6а, 6б). Заполнение малых полостей углекислым газом увеличивается при 90%-ном его содержании в смеси, что сопровождается резким снижением содержания второго компонента в малых полостях. При таком составе смеси (90% CO₂) количество молекул второго компонента в больших полостях пренебрежимо мало. В гидратах CO₂/N₂ и CO₂/CH₄ азот и метан заполняют как большие, так и малые полости, причем количество молекул N₂ в полостях меньше, чем метана. Очевидно, молекулы углекислого газа слишком большие, чтобы занимать малые полости в заметном количестве. Молекулы азота и метана меньше по размерам и могут занимать полости обоих типов. Итак, в гидрате sI поведение азота больше напоминает поведение метана, а не углекислого газа, что и является причиной схожести свойств гидратов CO₂/N₂ и CO₂/CH₄.

Для гидратов CO₂/N₂ аналогичное полученному в моделировании распределение молекул по различным полостям наблюдалось экспериментально [15]. Как показано в [6] для гидрата CO₂/CH₄, отношение равновесных заполнений различных полостей ($\Theta_{\text{large}}/\Theta_{\text{small}}$) для метана изменяется от 1.26 (чистый CH₄) до 0.23 (очень низкое содержание CH₄), что сравнимо со значениями, полученными в настоящей работе (0.7 для 90% CH₄ и 0.1 для 10% CH₄).

Результаты моделирования смешанного гидрата N₂/CH₄ (рис. 6в) показывают, что все полости заняты в основном метаном, за исключением

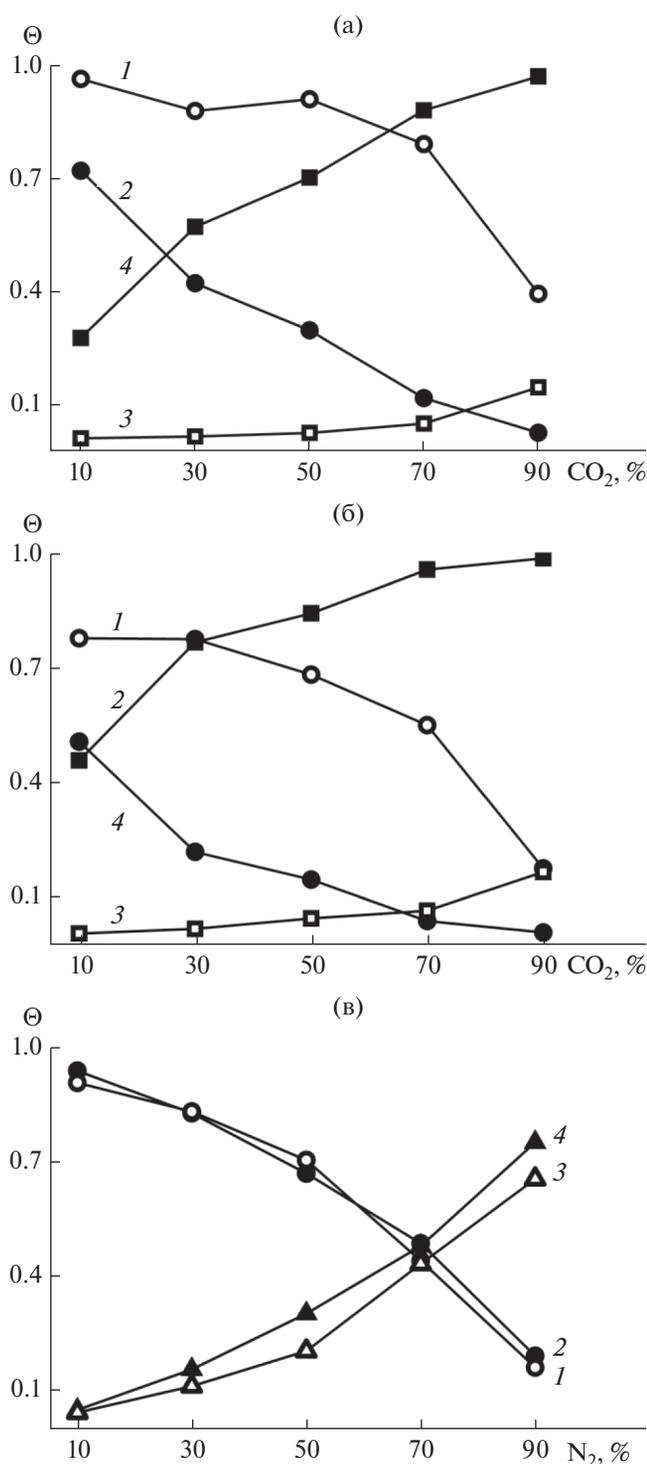


Рис. 6. Парциальная емкость малых (1, 3) и больших (2, 4) полостей при примерно 50 атм для смесей CO₂/CH₄ (а) и CO₂/N₂ (б) и для смесей N₂/CH₄ при примерно 70 атм (в).

смесей с наиболее высоким содержанием азота (70% или более). Различия в заполнении больших и малых полостей обоими компонентами не наблюдается.

Следует отметить, что предельные значения общего заполнения гидратов CO₂/CH₄ и N₂/CH₄ очень близки, но поведение парциальных емкостей принципиально различается.

ВЫВОДЫ

Моделирование методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле проведено с целью сравнения заполнения гидратного каркаса структуры I тремя бинарными газовыми смесями, CO₂/CH₄, CO₂/N₂ и N₂/CH₄, при 270 К и значениях давления до 70 атм.

Смешанные гидраты CO₂/CH₄ и CO₂/N₂ селективны к углекислому газу, причем коэффициенты селективности S_{CO_2} в случае смеси CO₂/N₂ почти в два раза выше. Углекислый газ в смешанных гидратах занимает преимущественно большие полости и только незначительную часть малых полостей ($\Theta_{small} < 0.1$). Азот и метан не демонстрируют предпочтения относительно размера полостей и с равной вероятностью могут быть обнаружены как в малых, так и в больших полостях. Гидрат N₂/CH₄ оказывается селективен к метану.

Анализ результатов моделирования позволяет сделать вывод о малой вероятности полного замещения метана только внедрением чистого углекислого газа, поскольку заполнение малых полостей молекулами CO₂ является невыгодным. Добавление смеси CO₂/N₂ должно приводить к лучшим результатам, так как метан в малых полостях может быть замещен азотом, если его содержание в смеси будет достаточно высоким, более чем 70%, что близко к типичному составу топочного газа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00654а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hester K.C., Brewer P.G. // Annu. Rev. Mar. Sci. 2009. V. 1. P. 303.
2. Koh C.A. // Chem. Soc. Rev. 2002. V. 31. P. 157.
3. Sloan E.D. Jr. // Nature. 2003. V. 426. P. 353.
4. Brewer P.C., Friederich C., Peltzer E.T., Orr F.M. Jr. // Science. 1999. V. 284. P. 943.
5. Ohgaki K., Takano K., Sangawa H., Matsubara T., Nakano S. // J. Chem. Eng. Jpn. 1999. V. 29. P. 478.

6. Lee H., Seo Y., Seo Y.-T., Moudrakovski I.L., Ripmeester J.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. P. 5048.
7. Park Y., Kim D.-Y., Lee J.-W., Huh D.-G., Park K.-P., Lee J., Lee H. // *PNAS*. 2006. V. 103. P. 12690.
8. Mu L., von Solms N. // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 3338.
9. Zhou X., Liang D.-Q., Liang S., Yi L.-Z., Lin F.-H. // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 1099.
10. Boswell R., Schoderbek D., Collett T.S., Ohtsuki S., White M.D., Anderson B.J. // *Energy Fuels*. 2016. V. 31. P. 140.
11. Sum A.K., Burruss R.C., Sloan E.D. Jr. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 7371.
12. Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. P. 1259.
13. Ripmeester J.A., Ratcliffe C.I. // *Energy Fuels*. 1998. V. 12. P. 197.
14. Udachin K.A., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105 P. 4200.
15. Petuya C., Damay F., Desplanche S., Talaga D., Desmedt A. // *Chem. Comm.* 2018. V. 54. P. 4290.
16. Seo Y.-T., Lee H. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 530.
17. Cha M., Shin K., Lee H., Moudrakovski I.L., Ripmeester J.A., Seo Y. // *Environ. Sci. Technol.* 2015. V. 49. P. 1964.
18. Sun Y., Li S.-L., Zhang G.-B., Guo W., Zhu Y.-H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 8133.
19. Lee H.-H., Ahn S.-H., Nam B.-U., Kim B.-S., Lee G.-W., Moon D., Shin H.J., Han K.W., Yoon J.-H. // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 4184.
20. Tsimpanogiannis I.N., Economou I.G. // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 134. P. 51.
21. Tsimpanogiannis I.N., Kastanidis J.C.P., El Meragawi S., Michalis V.K., Papadimitriou N.I., Karozis S.N., Diamantoni N.I., Moulitos O.A., Romanos G.E., Stubos A.K., Economou I.G. // *Mol. Phys.* 2018. V. 116. P. 2041.
22. Qiu N., Bai X., Sun N., Yu X., Yang L., Li Y., Yang M., Huang Q., Du S. // *J. Phys. Chem. B*. 2018. V. 122. P. 9724.
23. Geng C.-Y., Wen H., Zhou H. // *J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 113. P. 5463.
24. Dornan P., Alavi S., Woo T.K. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 127. P. 124510.
25. Bai D., Zhang X., Chen G., Wang W. // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 7033.
26. Glavatskiy K.S., Vlught T.J.H., Kjelstrup S. // *J. Phys. Chem. B*. 2012. V. 116. P. 3745.
27. Waage M.H., Trinh T.T., van Erp T.S. // *J. Chem. Phys.* 2018. V. 148. 214701.
28. Abascal J.L.F., Sanz E., Fernández García R., Vega C. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. 234511.
29. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 11225.
30. Potoff J.J., Siepmann J.I. // *AIChE J.* 2001. V. 47. P. 1676.
31. Herri J.-M., Bouchemoua A., Kwaterski M., Fezoua A., Ouabbas Y., Cameirao A. // *Fluid Phase Equilib.* 2011. V. 301. P. 171.
32. Adisasmito S., Frank III R.J., Sloan Jr. E.D. // *Chem. Eng. Data*. 1991. V. 36. P. 68.
33. Jarrhian A., Nakhaee A. // *Fuel*. 2019. V. 237. P. 769.
34. Jhaveri J., Robinson D.B. // *Can. J. Chem. Eng.* 1965. V. 43. P. 75.

ОЦЕНКА КОНСТАНТЫ ИОНООБМЕННОГО РАВНОВЕСИЯ ПО ДАННЫМ МЕМБРАННОЙ КОНДУКТОМЕТРИИ

© 2021 г. И. В. Фалина¹, *, Н. А. Кононенко¹, О. А. Демина¹,
Е. В. Тицкая¹, С. А. Лоза¹

¹Кубанский государственный университет,
Ставропольская ул., 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: irina_falina@mail.ru

Поступила в редакцию 24.11.2020 г.

После доработки 25.12.2020 г.

Принята к публикации 29.12.2020 г.

Изучена возможность расчета ионного состава мембраны и константы ионообменного равновесия в системе ионообменная мембрана–раствор, содержащей два сорта противоионов и общий коион, на основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах. Расчет выполнен для мембран МФ-4СК и МК-40 в смешанном растворе хлоридов кальция и натрия, и показано удовлетворительное согласие полученных значений с представленными в литературе. Данный подход применен для оценки константы ионообменного равновесия после модифицирования мембран МФ-4СК и МК-40 полианилином, и показана корреляция между результатами кондуктометрических исследований и оценки потоков противоионов при электродиализе смешанных растворов.

DOI: 10.31857/S0023291221030058

ВВЕДЕНИЕ

Проблема описания ионообменного равновесия актуальна не только в связи с широким использованием ионного обмена для целей водоподготовки, но и для оценки селективности ионитов в системах, содержащих два и более сорта противоионов. Информация о константе ионообменного равновесия также необходима при моделировании неравновесных потоков в электромембранной системе с несколькими противоионами. Хорошо известно, что коэффициент распределения, найденный непосредственно из эксперимента по изучению ионообменного равновесия, позволяет получить информацию об избирательной проницаемости мембраны в процессе электродиализного разделения двух сортов противоионов [1–4]. Кроме того, достаточно часто при описании электропереноса в системе, состоящей из ионообменной мембраны и контактирующих с ней растворов, содержащих различные противоионы, в качестве граничного условия используется наступление ионообменного равновесия [5].

Количественными характеристиками ионообменного равновесия являются изотерма ионного обмена, коэффициент равновесного распределения и константа ионного обмена (константа Никольского), для расчета которых необходима информация о составе равновесного раствора,

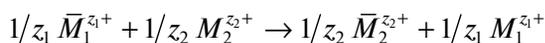
содержащего два сорта противоионов, и содержания каждого из них в мембране. Традиционным методом изучения ионообменного равновесия являются эксперименты по определению состава раствора до и после контакта с мембраной [6, 7]. При этом используют различные методы расчета константы ионного обмена на основании сорбционного эксперимента. Так, например, авторы [5] определяют константу равновесия из логарифмической формы представления изотермы ионного обмена.

Достаточно широко используется способ оценки коэффициента распределения на основании изучения неравновесных характеристик мембраны, таких как удельная электропроводность в индивидуальных и смешанных растворах, содержащих два сорта противоионов и общий коион, при допущении о том, что подвижность катиона в фазе мембраны не зависит от ее ионного состава [2, 8–11]. Авторами работы [2] при изучении проводимости мембран на основе сульфированного полиэфирэфиркетона (SPEEK) и Neosepta CMX в смешанных ионных формах с различным соотношением ионов Na^+/K^+ и $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ показано, что данные зависимости имеют линейный вид, что указывает на возможность использования кондуктометрии для оценки доли противоионов в мембране.

Оригинальный способ определения ионного состава мембраны в состоянии равновесия с растворами, содержащими два сорта противоионов, предложен в работах [8, 9] на основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах. Его отличительной чертой является использование эквимольных растворов двух электролитов, содержащих общих коион. Этот подход является развитием двухфазной микрогетерогенной модели и базируется на представлении мембраны как микрогетерогенной системы, состоящей из фаз геля и межгелевого раствора. Достоинством данного метода является возможность оценить не только ионный состав гелевой фазы мембраны, но и такие транспортно-структурные параметры, как объемные доли проводящих фаз и коэффициенты диффузии противоионов в геле. Авторами [8, 9] показана возможность расчета константы ионообменного равновесия в системе катионообменная мембрана МК-40—раствор, содержащий хлорид щелочного металла и соляную кислоту. Однако применимость данного метода для оценки константы ионообменного равновесия в системах, содержащих двухзарядные противоионы, а также для модифицированных мембран ранее не исследовалась. В то же время именно эти вопросы в настоящее время являются наиболее актуальными, поскольку модифицированные мембраны все чаще применяются для обработки смешанных растворов, содержащих многозарядные ионы. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение возможности расчета константы ионообменного равновесия в системе ионселективная мембрана/растворы хлоридов кальция и натрия или хлорида кальция и соляной кислоты из концентрационных зависимостей удельной электропроводности сульфокатионитовых мембран разных структурных типов, в том числе модифицированных полианилином (ПАНИ).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для реакции ионного обмена



уравнение Никольского имеет вид [12]

$$K_1^2 = \frac{\bar{a}_2^{1/z_2} a_1^{1/z_1}}{a_1^{1/z_1} \bar{a}_2^{1/z_2}}, \quad (1)$$

где \bar{a}_i^{1/z_i} , a_i^{1/z_i} — активности ионов сорта i в фазе мембраны и в растворе соответственно, z_i — заряды противоионов, K_1^2 — константа ионообменного равновесия.

Принимая коэффициенты активности ионов в мембране равными 1, а также учитывая, что кон-

центрация противоионов в мембране определяется главным образом ее обменной емкостью (Q), константу Никольского K_1^2 можно записать в виде

$$\frac{\theta_2^{1/z_2} \bar{C}^{1/z_2-1/z_1}}{\theta_1^{1/z_1}} = K_1^2 \frac{C_2^{1/z_2} \gamma_2^{1/z_2}}{C_1^{1/z_1} \gamma_1^{1/z_1}}, \quad (2)$$

где θ_i — доля обменной емкости мембраны, занятой противоионами сорта i , $\theta_i = \bar{C}_i/\bar{C}$, \bar{C}_i — концентрация противоионов сорта i в мембране, \bar{C} — общая концентрация противоионов в мембране, γ_i — коэффициенты активности противоионов в растворе. Для бинарных растворов 1 : 1-электролитов уравнение Никольского принимает вид

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = K_1^2 \frac{C_2 \gamma_2}{C_1 \gamma_1}. \quad (3)$$

Полагая, что в исследуемой области концентраций выполняется первое приближение теории Дебая—Хюккеля, уравнение (3) можно записать в виде

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = K_1^2 \frac{C_2}{C_1}. \quad (4)$$

Данная форма уравнения Никольского традиционно используется для описания состояния ионообменного равновесия.

Для расчета константы равновесия основным экспериментальным затруднением является необходимость оценки ионного состава мембраны. Предлагаемый подход заключается в оценке соотношения противоионов в гелевой фазе мембраны из концентрационных зависимостей ее удельной электропроводности в индивидуальных растворах и их эквимольной смеси.

Согласно микрогетерогенной модели, ионообменный материал может быть представлен как разупорядоченная смесь двух псевдофаз: гелевой фазы, включающей полимерные цепи и гидратированные фиксированные группы, и фазы внутреннего равновесного раствора, идентичного по свойствам раствору за пределами мембраны. Электропроводность такой системы может быть выражена через электропроводности ее отдельных фаз с помощью уравнения [13]

$$\kappa_m = \bar{\kappa}^{f_1} \kappa_{sol}^{f_2}, \quad (5)$$

где κ_m , $\bar{\kappa}$, κ_{sol} — удельные электропроводности мембраны, ее гелевой фазы и равновесного раствора, f_1 , f_2 — объемные доли фаз геля и межгелевого раствора. Логарифмическая форма данного уравнения позволяет рассчитать значения параметров f_1 , f_2 и $\bar{\kappa}$ на основании концентрационной зависимости удельной электропроводности мембраны. При этом предполагается, что величины f_1 и f_2 не зависят от ионной формы мембраны.

В таком случае электропроводность мембраны в индивидуальных растворах можно записать в виде

$$\kappa_{m,1} = \bar{\kappa}_1^f \kappa_{sol,1}^{f_2}, \quad \kappa_{m,2} = \bar{\kappa}_2^f \kappa_{sol,2}^{f_2}.$$

В смешанном растворе электропроводность мембраны зависит от концентрации и подвижности каждого сорта противоионов в геле. Подобное допущение использовалось также авторами [10] при изучении электропроводности гетерогенной мембраны МК-40 в смешанном растворе, содержащем соляную кислоту и хлорид щелочного металла. В таком случае электропроводность мембраны в смешанном растворе описывается уравнением вида

$$\kappa_{\Sigma} = \bar{\kappa}_{\Sigma}^f \kappa_{sol,\Sigma}^{f_2}.$$

Проводимость гелевой фазы мембраны в гетеро-ионной форме, равная ее проводимости в смешанном растворе в точке изоэлектропроводности, может быть описана формулой

$$\bar{\kappa}_{\Sigma} = \bar{\kappa}_1 \beta_1 + \bar{\kappa}_2 \beta_2, \quad (6)$$

где $\bar{\kappa}_{\Sigma}$, $\bar{\kappa}_1$, $\bar{\kappa}_2$ – электропроводность гелевой фазы ионита в смешанном и индивидуальных растворах, содержащих ионы сорта 1 и 2, β_i – эквивалентная доля противоионов сорта i в геле: $\beta_i = \theta_i = Q_i/Q$. При отсутствии доннановской сорбции $\beta_1 + \beta_2 = 1$, и можно получить выражение для расчета эквивалентной доли в мембране одного из противоионов, например, β_2 :

$$\beta_2 = \frac{\bar{\kappa}_1 - \bar{\kappa}_{\Sigma}}{\bar{\kappa}_1 - \bar{\kappa}_2}. \quad (7)$$

Тогда константа ионообменного равновесия для смеси 1 : 1-валентных катионов принимает вид

$$K_1^2 = \frac{1/\alpha_2 - 1}{1/\beta_2 - 1}, \quad (8)$$

где $\alpha_i = C_i/C$ – эквивалентная доля катионов сорта i в растворе, C – общая концентрация катионов в растворе. Данная формула была ранее получена в работе [8], где показана ее применимость для оценки константы ионообменного равновесия в смеси 1 : 1-валентных электролитов путем сопоставления значений константы Никольского, рассчитанных по формуле (8) и полученных из независимых сорбционных экспериментов.

Для реакции обмена с участием одно- и двухвалентных катионов уравнение Никольского принимает вид

$$\frac{\bar{C}_2^{1/2}}{\bar{C}_1} = K_1^2 \frac{C_2^{1/2} \gamma_2^{1/2}}{C_1 \gamma_1}. \quad (9)$$

В литературе для расчета константы Никольского используется упрощенная форма уравнения (9)

$$\frac{\theta_2^{1/2}}{\theta_1 Q^{1/2} \rho^{1/2}} = K_1^2 \frac{C_2^{1/2}}{C_1}. \quad (10)$$

где ρ – плотность мембраны. Учитывая, что $\beta_i = \theta_i$, получим выражение для константы ионообменного равновесия:

$$K_1^2 = \frac{(1/\sqrt{\alpha_2} - \sqrt{\alpha_2}) C^{1/2} \gamma_1}{(1/\sqrt{\beta_2} - \sqrt{\beta_2}) Q^{1/2} \rho^{1/2} \gamma_2^{1/2}}. \quad (11)$$

В связи с указанными выше допущениями, данный метод применим в области разбавленных растворов в районе точки изоэлектропроводности, значения которой для различных электролитов необходимы для расчета величины β_i . Использование значений электропроводности мембран в растворах с концентрацией менее 0.1 М, что соответствует области изопроводимости, позволяет пренебречь доннановской сорбцией электролита мембраной.

Таким образом, основными допущениями предлагаемого подхода являются: выполнение показательного уравнения (5) для смешанных растворов, независимость объемной доли гелевой фазы мембраны от ее ионной формы, зависимость электропроводности гелевой фазы только от концентрации и подвижности каждого сорта противоионов, отсутствие коионов в гелевой фазе мембраны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили катионообменные мембраны МК-40 (ОАО “Щекиноазот”, Щекино) и МФ-4СК (ОАО “Пластполимер”, Санкт-Петербург), а также эти мембраны, модифицированные полианилином. Мембрана МК-40 изготавливается из сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола (ионообменная смола КУ-2), полиэтилена в качестве инертного связующего и капроновой армирующей сетки. Мембрана МФ-4СК является аналогом мембраны Нафион и представляет собой сульфированный сополимер перфторвинилового эфира и тетрафторэтилена. Физико-химические характеристики мембран МК-40 и МФ-4СК в Na^+ -форме, такие как обменная емкость в расчете на единицу массы набухшей мембраны (Q), влагосодержание (W), плотность (ρ) и удельная влагоемкость (n), представлены в табл. 1.

Мембраны перед исследованием кондиционировали по методике, описанной в [14], и отмывали дистиллированной водой с контролем сопровитвления воды над мембраной. Модифицирование мембран МК-40 и МФ-4СК полианилином осуществляли непосредственно в электродиализном аппарате согласно методике, предложенной в [15]. Для этого была собрана электродиализная

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых катионообменных мембран

Мембрана	Q , ммоль/г	W , %	ρ , г/см ³	n , моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻
МК-40	1.54 ± 0.04	37	1.17	13
МФ-4СК	0.68 ± 0.04	20	1.70	16

ячейка, состоящая из 6 парных камер, образованных катионо- и анионообменными мембранами. В камеру обессоливания подавали раствор сернокислого анилина, а в камеру концентрирования — персульфата аммония в присутствии серной кислоты. Модифицирование проводилось при плотности тока 2 А/дм² в течение 10 мин, а затем 1 А/дм² в течение 120 мин.

Массообменные характеристики мембран изучали на лабораторном электродиализаторе, состоящем из 5 парных камер, каждая из которых состоит из камеры обессоливания и камеры концентрирования. Размеры рабочей области мембран — 5 × 20 см², расстояние между мембранами — 0.1 см, линейная скорость потока раствора — 1.3 см/с. Опыты проводили в потенциостатическом режиме при падении напряжения на парной камере 0.75–6 В. Для изучения конкурентного переноса ионов через базовые и модифицированные полианилином катионообменные мембраны использовали два раствора. Первый раствор содержал по 0.1 моль-экв/л хлоридов натрия и кальция, второй — по 0.1 моль-экв/л соляной кислоты и хлорида кальция. Содержание соляной кислоты в пробах анализировали титриметрически, ионов кальция и натрия — на ионном хроматографе “Стайер”.

Удельную электропроводность мембран определяли на основании их сопротивления, изме-

ренного ртутно-контактным методом, как активную часть импеданса ячейки, которая соответствует частоте переменного тока более 100 кГц. Использование тока высокой частоты при измерении электросопротивления отвечает малому отклонению системы от состояния равновесия. Перед измерением мембраны приводили в равновесие с раствором индивидуального электролита заданной концентрации или эквимольной (здесь и далее в моль-эквивалентах) смеси двух электролитов. Кондуктометрические измерения проводили при температуре 25°C. Погрешность эксперимента не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования возможности расчета соотношения одно- и двухзарядных противоионов в мембране на основании кондуктометрических измерений экспериментально получены концентрационные зависимости удельной электропроводности гетерогенной МК-40 и гомогенной МФ-4СК мембран в растворах хлоридов натрия и кальция и соляной кислоты, а также их эквимольной смеси, которые представлены на рис. 1. Видно, что зависимость проводимости мембраны в смешанных растворах находится между соответствующими кривыми для индивидуальных растворов.

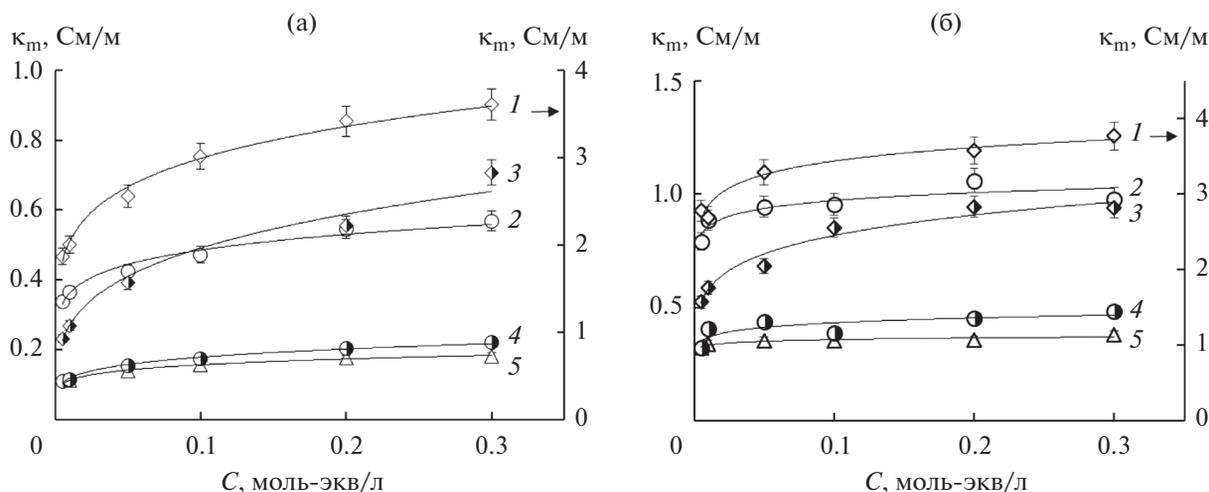


Рис. 1. Экспериментальные концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МК-40 (а) и МФ-4СК (б) в растворах HCl (1), NaCl (2), CaCl₂ (5) и их эквимольных смесей HCl + 1/2 CaCl₂ (3), NaCl + 1/2 CaCl₂ (4).

Таблица 2. Транспортно-структурные параметры исследованных мембран

Электролит	МК-40		МФ-4СК		МК-40/ПАНИ		МФ-4СК/ПАНИ	
	$\bar{\kappa}$, См/м	f_2						
NaCl	0.43	0.14	0.98	0.05	0.35	0.18	0.62	0.09
HCl	2.82	0.17	3.37	0.08	1.86	0.30	0.65	0.10
CaCl ₂	0.11	0.16	0.34	0.03	0.065	0.23	0.14	0.08
½CaCl ₂ + NaCl	0.12	0.19	0.43	0.05	0.10	0.22	0.32	0.09
½CaCl ₂ + HCl	0.26	0.27	0.67	0.16	0.070	0.30	0.17	0.03

Таблица 3. Транспортные и равновесные характеристики исследованных мембран в смешанных растворах

Мембрана	Ca ²⁺ /H ⁺			Ca ²⁺ /Na ⁺			
	$\frac{\bar{u}_{Ca^{2+}}}{\bar{u}_{H^+}}$	β_2	$K_{H^+}^{Ca^{2+}}$	$\frac{\bar{u}_{Ca^{2+}}}{\bar{u}_{Na^+}}$	β_2	$K_{Na^+}^{Ca^{2+}}$	$K_{Na^+}^{Ca^{2+}}$ [5]
МК-40	0.039	0.94	1.09	0.26	0.97	2.33	2.75
МФ-4СК	0.10	0.90	1.10	0.36	0.91	1.62	1.56
МК-40/ПАНИ	0.036	0.99	10.3	0.19	0.89	0.45	—
МФ-4СК/ПАНИ	0.22	0.92	1.48	0.23	0.63	0.29	—
Смешанный раствор	0.17	—	—	1.18	—	—	—

Данные концентрационные зависимости использовали для расчета объемной доли межгелевого раствора f_2 и электропроводности гелевой фазы мембраны. Полученные на основании логарифмической формы уравнения (5) значения представлены в табл. 2. Видно, что для солевых форм ионообменных мембран объемная доля фазы геля практически не зависит от ее ионной формы. В растворе кислоты наблюдается завышенное значение объемной доли межгелевого раствора. Авторами [16] на основании анализа значений параметра f_2 , рассчитанного из кондуктометрических и сорбционных экспериментов, показано, что это завышение является кажущимся и обусловлено особым механизмом переноса протона. Таким образом, предположение о постоянстве объемных долей фаз геля и межгелевого раствора являются достаточно корректными в случае солевых форм мембраны.

На основании анализа значений электропроводности мембран в точке изоэлектропроводности ($\bar{\kappa}$) в индивидуальных растворах электролитов можно оценить отношение подвижностей ионов в гелевой фазе мембраны, позволяющее судить о селективности мембраны. Отношения подвижностей противоионов в геле, рассчитанные как отношения $\bar{\kappa}$ для различных ионных форм, представлены в табл. 3. В этой же таблице приведено отношение подвижностей противоионов в растворе. Как следует из табл. 3, отношение подвижностей катионов Ca²⁺/Na⁺ и Ca²⁺/H⁺ в мем-

бране существенно меньше, чем в растворе, что обусловлено более сильным электростатическим взаимодействием двухзарядных противоионов с фиксированными группами по сравнению с однозарядными противоионами. При этом данный эффект более выражен для гетерогенной мембраны, чем для гомогенной.

Значения $\bar{\kappa}$ использовали для расчета значений β_2 по формуле (7) и констант ионообменного равновесия по формуле (11), значения которых также приведены в табл. 3. Значения α_2 во всех случаях составляли 0.5, т.к. в эксперименте использовали смешанные растворы с одинаковым содержанием катионов в моль-эквивалентах. В этой же таблице представлены результаты независимого определения константы равновесия в системе мембрана МК-40/раствор смеси хлоридов натрия и кальция на основании сорбционных экспериментов, найденные в литературе [5]. Согласно данным табл. 3, наблюдается удовлетворительное согласие между значениями констант Никольского в системе Na⁺/Ca²⁺, полученными из данных мембранной кондуктометрии и имеющимися в литературе. Уменьшение значений констант равновесия при переходе от Na⁺ к H⁺ соответствует более высокой селективности сульфокатионитовых мембран по отношению к катиону водорода по сравнению с катионом натрия. На основании сорбционных экспериментов изученные катионы можно расположить в ряд Ca²⁺ > H⁺ > Na⁺, который согласуется с рядом селек-

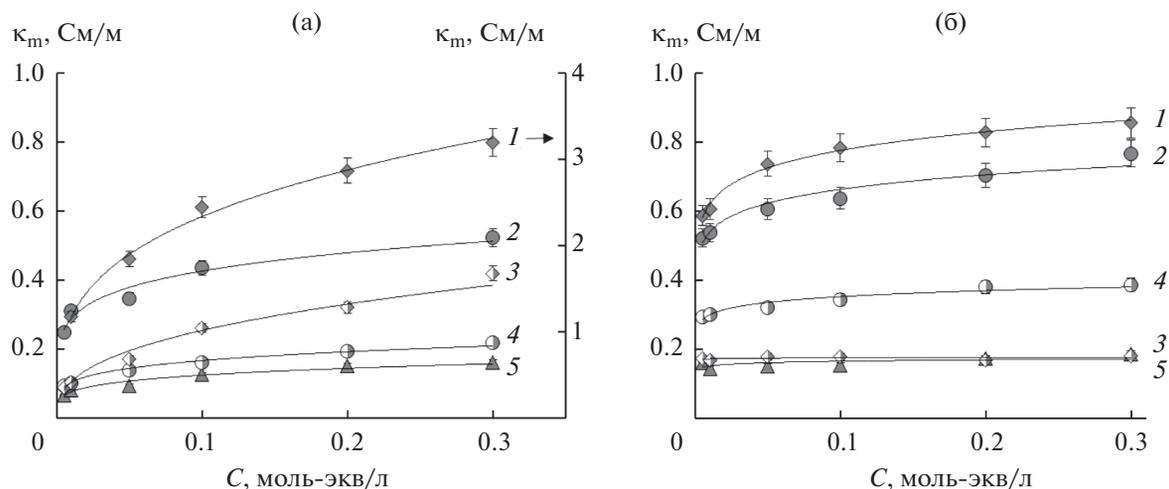


Рис. 2. Экспериментальные концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МК-40/ПАНИ (а) и МФ-4СК/ПАНИ (б) в растворах HCl (1), NaCl (2), CaCl₂ (5) и их эквимольных смесей HCl + 1/2 CaCl₂ (3), NaCl + 1/2 CaCl₂ (4).

тивности сульфокатионитовых мембран к этим катионам, полученным в работе [2] при электродиализном разделении растворов, содержащих два катиона и общий анион.

Таким образом, на примере гомогенной и гетерогенной сульфокатионитовых мембран показана возможность расчета константы ионообменного равновесия из концентрационных зависимостей удельной электропроводности этих мембран в гомо- и гетероионной формах, позволяющей судить об избирательности мембраны по отношению к ионам определенного сорта. В связи с этим данный подход был применен для оценки константы равновесия указанных мембран, модифицированных полианилином. Модифицирование ионообменных мембран путем нанесения на их поверхность слоя модификатора, имеющего заряд, противоположный заряду базовой матрицы, широко используется для уменьшения селективности мембран по отношению к многозарядным противоионам [1, 17–19]. Хорошо известны работы [1, 18, 19], в которых для этих целей на поверхность мембраны наносят слой сопряженного полимера.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности модифицированных полианилином мембран, МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ, в растворах HCl, NaCl, CaCl₂ и их эквимольных смесях, полученные в данной работе. Как следует из рисунка, синтез слоя полианилина на поверхности мембран приводит к снижению электропроводности МК-40 примерно на 20–50% во всех электролитах, а МФ-4СК – в 1.3–2 раза в солевых растворах и в 4–5 раз в кислых растворах, что наблюдалось ранее для мембран, полученных в сходных условиях [15, 20]. Для обеих модифицированных мем-

бран наиболее существенное снижение электропроводности наблюдается в смешанном растворе, содержащем хлорид кальция и соляную кислоту.

Оценка отношения подвижностей катионов кальция и натрия в фазе мембраны показала, что модифицирование сульфокатионитовых мембран полианилином, как и ожидалось, приводит к дополнительному снижению подвижности двухзарядных катионов в мембране. Это позволяет предположить, что в процессе электродиализа с использованием модифицированных мембран поток двухзарядных ионов будет меньше, чем в случае немодифицированных. При этом происходит снижение констант равновесия для мембран в солевых растворах. В то же время в смешанном растворе хлорида кальция и соляной кислоты соотношение подвижностей противоионов практически не изменяется для гетерогенной мембраны МК-40 и возрастает для МФ-4СК после их модифицирования. Аномально высокое значение константы ионообменного равновесия для модифицированных мембран в смешанном растворе, содержащем кислоту, может быть обусловлено дополнительным переносом ионов водорода по цепям полианилина. Таким образом, для мембран, модифицированных полианилином, требуется учет природы модификатора при расчете константы равновесия указанным способом в растворах, содержащих кислоту.

Изменение ионного состава мембраны должно влиять на соотношение потоков противоионов через мембрану при электродиализе. Известно, что селективность мембраны по отношению к определенному сорту противоионов в присутствии других противоионов в условиях электромиграции описывается коэффициентом избирательной проницаемости (P_i^2) [1, 2, 21]:

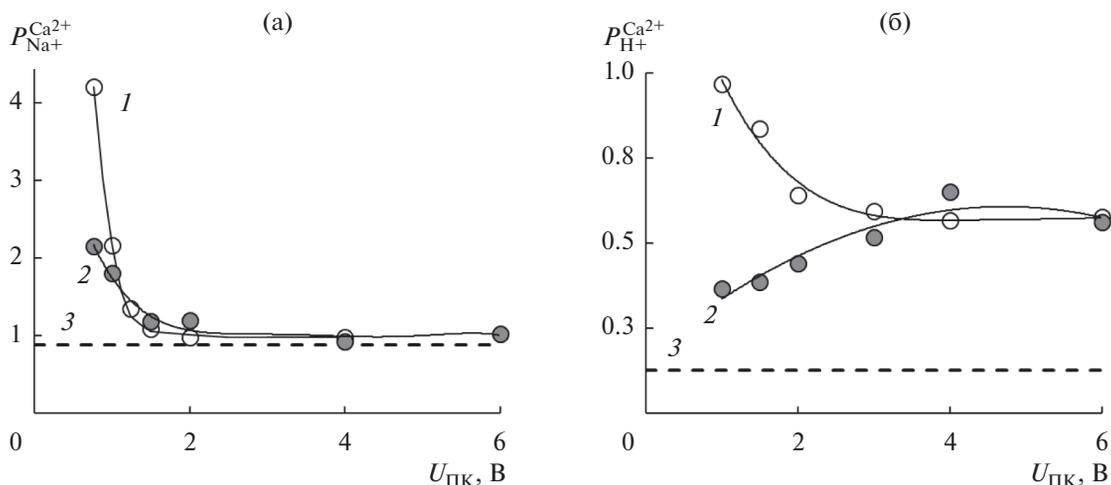


Рис. 3. Экспериментальные зависимости коэффициентов избирательной проницаемости мембран (точки и сплошные кривые) от падения напряжения на парной камере в процессе электродиализного концентрирования раствора, содержащего эквимольную смесь $1/2\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ (а) и $1/2\text{CaCl}_2 + \text{HCl}$ (б): 1 – МК-40, 2 – МК-40/ПАНИ, 3 – теоретический расчет для идеально селективной мембраны.

$$P_1^2 = \frac{\bar{i}_2/\bar{i}_1}{C_2/C_1}, \quad (13)$$

где \bar{i}_i – число переноса противоионов сорта i в мембране, C_i – молярная концентрация эквивалентов противоионов сорта i у поверхности мембраны со стороны камеры концентрирования.

В то же время взаимосвязь между коэффициентом избирательной проницаемости и коэффициентом распределения в пренебрежении влиянием диффузионных слоев на межфазной границе мембрана–раствор электролита описывается формулой [1, 2, 5, 22]

$$P_1^2 = \frac{\bar{u}_2}{\bar{u}_1} T_1^2. \quad (14)$$

Коэффициент равновесного распределения можно рассчитать на основании значений β_2 , зная соотношение противоионов в растворе, по формуле

$$T_1^2 = \frac{\beta_2/(1-\beta_2)}{\alpha_2/(1-\alpha_2)}. \quad (15)$$

В данной работе выполнено сравнение значений коэффициентов избирательной проницаемости, определенных непосредственно из эксперимента по электродиализному обессоливанию смешанного раствора, содержащего одно- и двухзарядные противоионы, с результатами оценки константы ионного обмена для мембран после их модифицирования полианилином. Величину P_1^2 определяли из экспериментальных данных по электродиализному обессоливанию смешанных растворов как отношение потоков соответствующих катионов, нормированных на их эквивалент-

ные концентрации в растворе на входе в камеру обессоливания:

$$P_1^2 = \frac{j_2/j_1}{C_2/C_1}. \quad (16)$$

На рис. 3 представлены коэффициенты избирательной проницаемости мембран по отношению к двухзарядным и однозарядным ионам при электродиализном обессоливании раствора, содержащего эквимольную смесь хлоридов натрия и кальция или хлорида кальция и соляной кислоты с использованием исходной и модифицированной полианилином мембран МК-40, в зависимости от падения напряжения на парной камере ($U_{ПК}$). На графике также показано пунктирной линией теоретическое значение P_1^2 , рассчитанное в соответствии с [22], при конкурентном электропереносе в условиях наступления предельного состояния на идеально селективной мембране, т.е. без учета переноса коионов.

Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 3, показал, что при низких значениях падения напряжения на парной камере (0.75–1.5 В) в смеси $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ преимущественно переносятся ионы Ca^{2+} , в то же время в смеси хлорида кальция и соляной кислоты преимущественно переносятся ионы H^+ . С увеличением разности потенциалов на парной камере значение P_1^2 уменьшается и выходит на постоянное значение, которое для смеси хлоридов кальция и натрия соответствует теоретической величине. Данный эффект связан с наступлением предельного, а затем и сверхпредельного состояния на катионообменных мембранах и потерей ими селективности при падении напряжения на парной

камере, превышающем 2 В [22]. Анализ результатов электродиализного обессоливания показывает, что поверхностное модифицирование гетерогенной мембраны МК-40 полианилином приводит к уменьшению коэффициента избирательной проницаемости как для смеси $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$, так и для смеси $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ при низких значениях падения напряжения на парной камере ($U_{\text{пк}} < 2$ В), что соответствует снижению потока двухзарядных катионов. Однако при увеличении напряжения выше 2 В значения P_1^2 для модифицированного образца становятся близкими к таковым для исходной мембраны. Это позволяет выбрать оптимальный режим использования сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином, в электродиализе.

Совместный анализ результатов, полученных из кондуктометрических измерений, и данных рис. 3 показывает, что они хорошо согласуются на качественном уровне: снижение значения константы ионообменного равновесия сопровождается возрастанием потока однозарядных противоионов при электромиграции. Исключение составляют модифицированные мембраны в смешанном растворе, содержащем, хлорид кальция и соляную кислоту. Одной из причин наблюдаемого эффекта может быть формирование внутренней биполярной границы между модифицирующим слоем и поверхностью самой ионообменной мембраны [23], что приводит к возрастанию потока катионов водорода через мембрану.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена возможность оценки ионного состава мембраны в растворах, содержащих два сорта противоионов и общий коион, на основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах. Выполненные расчеты константы ионообменного равновесия для мембран МК-40 и МФ-4СК в растворах хлоридов натрия и кальция показали удовлетворительное совпадение с ее величиной, полученной из результатов сорбционных экспериментов.

Изучено влияние модифицирования гетерогенной мембраны полианилином на величину константы ионного обмена и показано, что нанесение слоя полимера-модификатора приводит к снижению селективности мембраны к двухзарядным катионам в растворах солей. Это сопровождается возрастанием потока однозарядных противоионов через мембрану при электродиализе смешанных растворов. В случае растворов, содержащих кислоту, вопрос о возможности расчета константы ионообменного равновесия для мембраны, модифицированной полианилином, остается открытым.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-38-20069).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sata T., Yang W.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. P. 31–60.
2. *Luo T., Roghmans F., Wessling M.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 597. 117645.
3. *Luo T., Abdu S., Wessling M.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 429.
4. *Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Пенринцева С.Л., Никоненко В.В.* // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 1124.
5. *Zabolotsky V.I., Achoh A.R., Lebedev K.A., Melnikov S.S.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 608. Article 118152.
6. *Золотухина Е.В., Кравченко Т.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 83. С. 934.
7. *Mahmoud A., Hoadley A.F.A.* // Water Res. 2012. V. 46. P. 3364.
8. *Гнусин Н.П., Карпенко Л.В., Демина О.А., Березина Н.П.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 1697.
9. *Karpenko-Jereb L.V., Berezina N.P.* // Desalination. 2009. V. 245. P. 587.
10. *Караванова Ю.А., Ярославцев А.Б.* // Неорг. материалы. 2010. Т. 46. С. 880.
11. *Караванова Ю.А., Федина К.Г., Ярославцев А.Б.* // Неорг. материалы. 2011. Т. 47. С. 380.
12. *Helferich F.* Ionenaustauscher. Weinheim: Verlag Chemie, 1959.
13. *Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V.* // J. Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 181.
14. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
15. *Лоза Н.В., Лоза С.А., Кононенко Н.А., Магальянов А.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. С. 202.
16. *Демина О.А., Фалина И.В., Кононенко Н.А., Заболоцкий В.И.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 148.
17. *Golubenko D., Yaroslavtsev A.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 612. Article 118408.
18. *Tan S., Tieu J.H., Belanger D.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 14085.
19. *Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K., Trivedi G.S., Rangarajan R.* // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 277. P. 162.
20. *Шкирская С.А., Сенчихин И.Н., Кононенко Н.А., Ролдугин В.И.* // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 89.
21. *Golubenko D.V., Karavanova Yu.A., Melnikov S.S., Achoh A.R., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 777.
22. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996.
23. *Кононенко Н.А., Долгополов С.В., Лоза Н.В., Шельдешов Н.В.* // Электрохимия. 2015. Т. 51. С. 23.

УДК 541.12+532.5+544.638

ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ. ЭЛЕКТРОДИФфуЗИОННЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ И ДИФфуЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

© 2021 г. А. Н. Филиппов*

*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина,
Ленинский просп., 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: filippov.a@gubkin.ru*

Поступила в редакцию 24.11.2020 г.

После доработки 30.11.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

В рамках термодинамики неравновесных процессов, на основе предложенной автором ранее ячеечной модели заряженной мембраны, вычислены электродиффузионный коэффициент и диффузионная проницаемость ионообменной мембраны, рассматриваемые как кинетические коэффициенты матрицы Онзагера. Предполагается, что мембрана состоит из упорядоченной совокупности пористых заряженных частиц сферической формы, помещенных в сферические оболочки, заполненные раствором бинарного электролита. Аналитически решены краевые задачи для определения диффузионной проницаемости и электродиффузионного коэффициента такой мембраны в случае граничного условия Кувабары на поверхности ячейки. Рассмотрение ведется в рамках малого отклонения параметров системы от их равновесных значений при наложении внешних полей. Исследованы различные частные случаи полученных точных аналитических формул, в том числе бинарного симметричного электролита и идеально селективной мембраны. Показано, что электродиффузионный коэффициент катионообменной мембраны, который определяет плотность диффузионного тока при заданном перепаде концентрации электролита или плотность потока соли при заданном перепаде электрического потенциала, с увеличением концентрации электролита может, как и удельная электропроводность, монотонно расти от нуля (с точкой перегиба графика или без нее), а может и уменьшаться, достигая максимума при невысоких концентрациях электролита. Поведение интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (при отсутствии тока) с ростом концентрации электролита зависит от соотношения между физико-химическими и геометрическими параметрами системы и может варьироваться от монотонного роста или монотонного падения во всем диапазоне концентраций до экстремальной зависимости с достижением максимума или минимума. Такое поведение находит свое подтверждение в экспериментах.

DOI: 10.31857/S002329122103006X

ВВЕДЕНИЕ

Для исследования концентрированных дисперсных систем, в том числе мембран, широко и эффективно применяется ячеечный метод, подробно изложенный Хаппелем и Бреннером в их известной монографии [1]. Ячеечная модель, например, ионообменной мембраны предполагает, в частности, замену реальной системы хаотически расположенных зерен ионита периодической решеткой одинаковых пористых заряженных сфер, заключенных в концентрические сферические оболочки, заполненные электролитом и образующую пористый слой. В ячеечном методе воздействие соседних частиц учитывается с помощью задания специальных граничных условий на поверхности жидкой оболочки. При этом предполагается, что градиенты действующих на

пористый слой внешних сил совпадают с локальными градиентами на ячейке. Преимущество описанного подхода состоит в том, что все входящие в уравнения переноса через пористый слой величины — термодинамические потоки и силы — можно непосредственно измерить в экспериментах. В работе [2] была построена ячеечная модель ионообменной мембраны, поставлена и решена в общем виде задача нахождения кинетических коэффициентов, а также впервые получена точная алгебраическая формула для гидродинамической проницаемости L_{11} заряженной мембраны. В работе [3] с помощью разработанной в [2] модели были определены электроосмотическая проницаемость и удельная электропроводность катионообменной мембраны. В работах [4, 5] ячеечная модель была успешно верифицирована на приме-

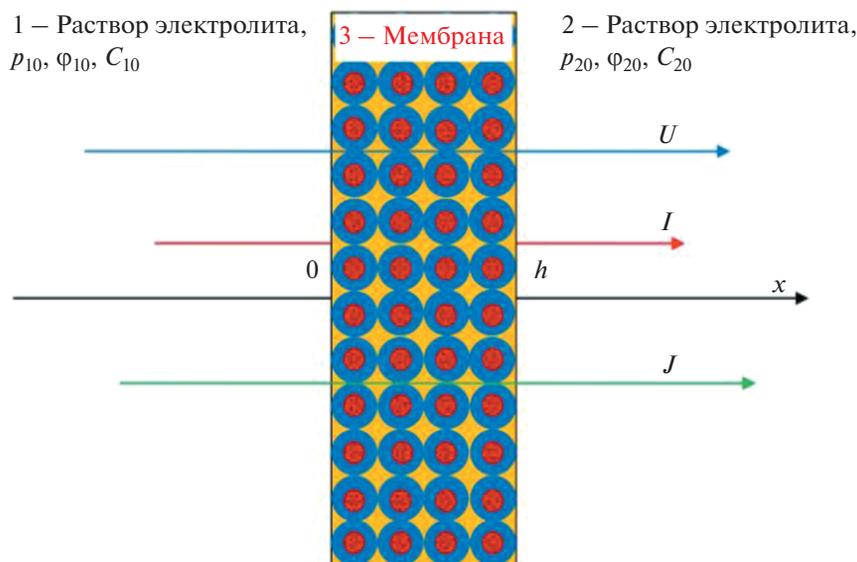


Рис. 1. Мембранная ячейка для исследования неравновесных процессов: 1 и 2 – отдающая и принимающая камеры, 3 – мембрана.

ре экспериментальных данных, полученных для литой перфторированной мембраны МФ-4СК и ее модификаций нанотрубками галлуазита, функционализированными наночастицами платины и железа, в водных растворах HCl, а также для экструзионной мембраны МФ-4СК и ряда 1 : 1-электролитов (HCl, NaCl, KCl, LiCl, CsCl). Для определения физико-химических и геометрических параметров модели были созданы специальный алгоритм и программа в вычислительной среде Mathematica® для одновременной оптимизации по экспериментальным зависимостям удельной электропроводности и электроосмотической проницаемости.

В данном исследовании в качестве независимых термодинамических сил, задаваемых в процессе проведения эксперимента, выберем градиенты давления, электрического потенциала и химического потенциала $\mu(C) = \mu_0 + RT \ln(C/C_0)$, соответственно: $\Phi_1 = \nabla p \approx (p_{20} - p_{10})/h$, $\Phi_2 = \nabla \varphi \approx (\varphi_{20} - \varphi_{10})/h$, $\Phi_3 = \nabla \mu(C) \approx RT(C_{20} - C_{10})/(C_0 h)$. Здесь C_0 – эквивалентная концентрация равновесного с мембраной электролита, μ_0 – стандартный химический потенциал, h – толщина мембраны, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, а индексы “1” и “2” указывают на левую и правую стороны мембраны, находящейся в измерительной ячейке, заполненной раствором бинарного электролита (рис. 1). Для корректного вывода формул для кинетических коэффициентов, связанных с наличием перепада концентрации на мембране, в отличие от работ [2–5], вместо градиента концентрации

здесь используется градиент химического потенциала.

В качестве зависимых термодинамических параметров, определяемых в эксперименте, возьмем плотности потоков: U – растворителя (воды, например), I – подвижных зарядов (плотность электрического тока), J – растворенного вещества (плотность диффузионного потока электролита). Тогда феноменологические транспортные уравнения в случае изотермических процессов могут быть записаны в виде следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} U = -(L_{11}\nabla p + L_{12}\nabla \varphi + L_{13}\nabla \mu) \\ I = -(L_{21}\nabla p + L_{22}\nabla \varphi + L_{23}\nabla \mu) \\ J = -(L_{31}\nabla p + L_{32}\nabla \varphi + L_{33}\nabla \mu). \end{cases} \quad (1)$$

В соответствии с теоремой взаимности Онзагера, матрица кинетических коэффициентов является симметричной: $L_{ik} = L_{ki}$ ($i \neq k$). Здесь мы будем обсуждать вычисление коэффициентов электродиффузии L_{23} и диффузионной проницаемости L_{33} ионообменной мембраны, которые могут быть найдены по формулам, вытекающим из (1):

$$L_{23} = - \left. \frac{I}{\nabla \mu} \right|_{\nabla p=0, \nabla \varphi=0}, \quad (2a)$$

$$L_{33} = - \left. \frac{J}{\nabla \mu} \right|_{\nabla p=0, \nabla \varphi=0}. \quad (2b)$$

Соотношения (2) означают, что корректное измерение коэффициентов L_{23} и L_{33} возможно только

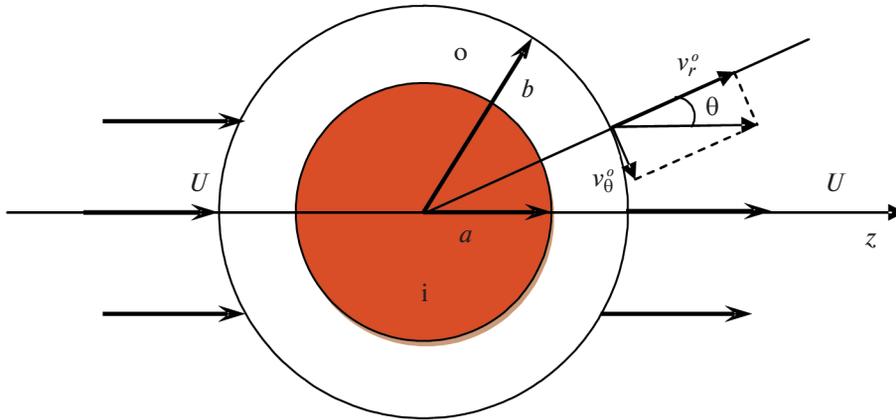


Рис. 2. Единичная ячейка мембраны: о – внешняя область (раствор электролита), i – внутренняя область (заряженная пористая частица).

при отсутствии перепадов давления и электрического потенциала и заданном постоянном перепаде химического потенциала $\mu_{20} - \mu_{10} \approx \approx h\nabla\mu = \text{const}$ на мембране.

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Будем моделировать заряженную мембрану периодической решеткой пористых заряженных сферических частиц одного и того же радиуса a , заключенных в жидкие сферические оболочки радиуса b , который выбирается таким образом, чтобы отношение объема частицы к объему ячейки равнялось объемной доле частиц в дисперсной системе:

$$\gamma^3 = (a/b)^3 = 1 - m_0, \quad (3)$$

где m_0 – макроскопическая пористость, зависящая от способа упаковки пористых частиц в заряженном слое (мембране), см. рис. 2.

Математическая постановка задачи дана в работе [2] и здесь для краткости не повторяется. Обозначения переменных и параметров полностью совпадают с таковыми в [2]. Движение несжимаемой жидкости (электролита) во внешней области ($a < r < b$) описывается векторным дифференциальным уравнением Стокса при малых числах Рейнольдса (“ползущее течение”), дополненным пространственной электрической силой. Движение жидкости во внутренней области ($0 \leq r < a$) подчиняется векторному дифференциальному уравнению Бринкмана [6], осложненному такой же пространственной электрической силой. Традиционно “жидкость Бринкмана” предполагается несжимаемой [7]. Электрический потенциал удовлетворяет уравнению Пуассона внутри и вне частиц, а для плотности потоков

ионов используется представление Нернста–Планка. При этом в системе отсутствуют источники и стоки зарядов, а задача рассматривается в стационарной постановке. Пусть, как и ранее [2], $-\rho_v$ – объемная плотность фиксированного заряда пористого скелета. Для определенности примем заряд частицы отрицательным (моделируем катионообменную мембрану), тогда $\rho_v > 0$. Для удобства анализа используем те же безразмерные переменные и величины, что и в [2]:

$$\begin{aligned} \tilde{r} &= r/a, \quad \tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v}/U_0, \quad \tilde{p} = p/p_0, \quad \tilde{\sigma}_{r\theta} = \sigma_{r\theta}/p_0, \\ \tilde{\sigma}_{rr} &= \sigma_{rr}/p_0, \quad \tilde{C}_{\pm} = C_{\pm}/C_0, \quad \tilde{\phi} = \frac{\Phi F_0}{RT}, \quad \tilde{\mathbf{j}}_{\pm} = \frac{\mathbf{J}_{\pm}}{U_0 C_0}, \\ v_{\pm} &= D_0/D_{\pm}, \quad v_{m\pm} = D_0/D_{m\pm}, \quad \text{Pe} = \frac{aU_0}{D_0}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\rho_v}{F_0 C_0}, \quad p_0 = RTC_0, \quad U_0 = ap_0/\mu^o, \quad \delta = d/a, \\ m &= \mu^i/\mu^o, \quad s^2 = a^2 k/\mu^i, \quad s_0^2 = ms^2 = a^2/R_b^2, \end{aligned}$$

где $R_b = \sqrt{\mu^o/k}$ – характерная толщина фильтрационного слоя (радиус Бринкмана), D_0 – масштаб коэффициентов диффузии, $d = \left(\frac{C_0 F_0^2}{\epsilon \epsilon_0 RT} \right)^{-1/2}$ –

дебаевский радиус, Pe – число Пекле, F_0 – постоянная Фарадея. В дальнейшем тильда над безразмерными переменными будет для удобства опущена. Предполагая дебаевский радиус исчезающе малым по сравнению с радиусом частицы, наличие двойных электрических слоев (ДЭС) эффективно заменим скачками электрического потенциала и концентраций ионов при переходе через геометрическую межфазную границу $r = 1$ [2, 3]. При отсутствии внешних сил Φ_i ($i = 1, 2, 3$) каждая ячейка мембраны находится в состоянии

равновесия с окружающим ее покоящимся раствором электролита, т.е. скорости, давление и плотности потоков ионов в этом состоянии равны нулю. При этом в системе устанавливаются равновесные распределения концентраций ионов $C_{e\pm}^o, C_{e\pm}^i$ и электрического потенциала ϕ_e^o, ϕ_e^i . Задача нахождения равновесных концентраций и потенциала была решена нами ранее (см. формулы (28)–(32) в [2]). Предполагая, что наложение внешнего поля приводит к малому отклонению искомых функций от их равновесных значений, и линеаризуя все уравнения и граничные условия краевой задачи на ячейке по этим малым отклонениям (имеют нижний индекс 1), приходим к справедливому всюду в ячейке уравнениям Лапласа для неизвестных потенциала и эквивалентной неравновесной концентрации электролита $C_1 = Z_+C_{1+} = Z_-C_{1-}$ [2]:

$$\Delta\phi_1 = 0, \quad \Delta C_1 = 0. \quad (5)$$

Общее решение уравнений (5) представлено в работе [2]:

$$\phi_1^o = \left(G^o r + \frac{H^o}{r^2} \right) \cos \theta, \quad C_1^o = \left(L^o r + \frac{M^o}{r^2} \right) \cos \theta \quad (6)$$

при $1 < r \leq 1/\gamma$,

$$\phi_1^i = G^i r \cos \theta, \quad C_1^i = L^i r \cos \theta, \quad \text{при } 0 \leq r < 1, \quad (7)$$

где константы интегрирования $G^{o,i}, L^{o,i}, H^o, M^o$ подлежат определению из граничных условий.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИОННОГО КОЭФФИЦИЕНТА

Сформулируем сначала граничные условия на единичной ячейке для этой краевой задачи. Линеаризация условий равенства электрохимических потенциалов ионов на межфазной границе позволяет записать [2, 3]:

$$C_1^o = \alpha^o (\phi_1^i - \phi_1^o), \quad C_1^i = \alpha^i (\phi_1^i - \phi_1^o) \quad \text{при } r = 1, \quad (8)$$

где

$$\alpha^o = \frac{Z_+ \beta_+ + Z_- \beta_-}{\sigma}, \quad \alpha^i = \frac{Z_+ + Z_-}{\sigma} \beta_+ \beta_-, \quad (9)$$

$$\beta_{\pm} = \frac{\exp(\mp Z_{\pm} \phi_e^i)}{\gamma_{\pm}},$$

а γ_{\pm} – коэффициенты равновесного распределения ионов в зерне ионита (геле), ϕ_e^i – равновесный безразмерный электрический потенциал в нем, который находится из уравнения $\beta_+ - \beta_- = \sigma$ [2].

На межфазной границе $r = 1$ должны выполняться условия равенства радиальных составляющих потоков ионов, которые приводят к следую-

щей системе уравнений относительно неизвестных констант (см. (43а) в [2]):

$$\text{Re}u_{11}(\beta_+ - 1) = \frac{L^i + Z_+ \beta_+ G^i}{v_{m+}} - \frac{L^o - 2M^o + Z_+ (G^o - 2H^o)}{v_+}, \quad (10)$$

$$\text{Re}u_{11}(\beta_- - 1) = \frac{L^i - Z_- \beta_- G^i}{v_{m-}} - \frac{L^o - 2M^o - Z_- (G^o - 2H^o)}{v_-}.$$

Здесь, с учетом вида общего решения для радиальной компоненты скорости u_1 , обозначено

$$u_{11} \equiv \frac{u_1|_{r=1}}{\cos \theta}. \quad (11)$$

Ячеечный градиент давления Φ_1 был ранее определен как $\nabla p = -F/V$, где $V = 4\pi b^3/3$ – объем ячейки, а $F = -4\pi B a \mu^o U_0$ – сила, действующая со стороны жидкости на пористую заряженную частицу [1, 2, 8, 9], что приводит к формуле

$$\nabla p = 3B\gamma^3 \frac{\mu^o U_0}{a^2}. \quad (12)$$

Ячеечный градиент электрического потенциала Φ_2 был определен в [3]:

$$\nabla \phi = \frac{RT}{aF_0} \frac{\phi_1^o|_{r=1/\gamma; \theta=0} - \phi_1^o|_{r=1/\gamma; \theta=\pi}}{2/\gamma}. \quad (13)$$

Аналогичным образом введем ячейный градиент химического потенциала Φ_3 на ячейке [10]:

$$\nabla \mu(C) = \frac{RTZ_0}{a} \frac{C_1^o|_{r=1/\gamma; \theta=0} - C_1^o|_{r=1/\gamma; \theta=\pi}}{2/\gamma}, \quad (14)$$

где $Z_0 = (Z_+ + Z_-)/Z_+Z_-$. При вычислении электродиффузионного коэффициента L_{23} , как это следует из (2а), градиенты электрического потенциала и давления на мембране должны отсутствовать, а градиент химического потенциала быть постоянным,

$$\Phi_3 = \frac{RTZ_0}{a} \text{const}_3, \quad (15)$$

Первое условие $\Phi_2 = 0$ с учетом (13) приводит к обнулению электрического потенциала на поверхности ячейки:

$$\phi_1^o = 0 \quad \text{при } r = 1/\gamma. \quad (16)$$

Подставляя общее решение (6) для потенциала в уравнение (16), имеем

$$G^o = -\gamma^3 H^o. \quad (17)$$

Второе условие $\Phi_1 = 0$ с учетом (12) дает $B = 0$, что позволяет из системы алгебраических уравнений (45а) и (47а), полученной в работе [2] при задании на поверхности ячейки условия Кувабары (отсутствия завихренности), определить часть констант, необходимых для построения решения гидродинамической задачи – см. соотношения (23), (24) в [2]:

$$A = B = D = E = 0, \quad C = F = -\frac{\sigma G^i}{ms^2} = u_{11}. \quad (18)$$

Третье условие (15) с учетом (14) дает граничное условие на концентрацию:

$$C_1^o|_{r=1/\gamma} = \frac{\text{const}_3}{\gamma} \cos \theta, \quad (19)$$

которое при подстановке в (6) приводит к соотношению

$$L^o = \text{const}_3 - \gamma^3 M^o. \quad (20)$$

Граничные условия (8), (17) и (19) с учетом вида решений (6) и (7) приводят к двум алгебраическим уравнениям для констант интегрирования:

$$\begin{aligned} G^i &= \frac{\text{const}_3}{\alpha^o} + (1 - \gamma^3)(H^o + M^o/\alpha^o), \\ L^i &= \frac{\alpha^i}{\alpha^o} (\text{const}_3 + (1 - \gamma^3)M^o). \end{aligned} \quad (21)$$

Подставляя (17), (18), (20) и (21) в систему (10), находим явные выражения для постоянных H^o , M^o :

$$H^o = -\frac{3\text{const}_3}{\alpha^o \Delta_0} h^o, \quad M^o = -\frac{\text{const}_3}{\alpha^o \Delta_0} m^o,$$

где

$$\begin{aligned} h^o &= \frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} + \alpha^i \left(\frac{1}{v_- v_{m+}} - \frac{1}{v_+ v_{m-}} \right), \\ m^o &= (1 - \gamma^3) \left(\alpha^i \left(\frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) - \alpha^o \left(\frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) \right) + \\ &+ (2 + \gamma^3) \left(\frac{Z_- \delta_+}{v_-} - \frac{Z_+ \delta_-}{v_+} + \alpha^i \left(\frac{Z_+}{v_+ v_{m-}} + \frac{Z_-}{v_- v_{m+}} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\alpha^o}{v_+ v_-} (Z_+ + Z_-) \right), \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \Delta_0 &= (2 + \gamma^3)(1 - \gamma^3) \times \\ &\times \left(\frac{1}{\alpha^o} \left(\frac{Z_- \delta_+}{v_-} - \frac{Z_+ \delta_-}{v_+} \right) + \left(\frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) \right) + \\ &+ \frac{(Z_+ + Z_-)(2 + \gamma^3)^2}{v_- v_+} + \frac{\alpha^i}{\alpha^o} (1 - \gamma^3) \times \\ &\times \left((1 - \gamma^3) \left(\frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) + (2 + \gamma^3) \left(\frac{Z_+}{v_+ v_{m-}} + \frac{Z_-}{v_- v_{m+}} \right) \right). \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь и далее обозначено:

$$\begin{aligned} \delta_{\pm} &= \frac{Z_{\pm} \beta_{\pm}}{v_{m\pm}} \pm \frac{\sigma \text{Pe} (\beta_{\pm} - 1)}{ms^2}, \quad v = \frac{Z_+ v_- + Z_- v_+}{v_+ - v_-}, \\ Z &= \frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-}. \end{aligned} \quad (24)$$

Плотность ячеечного электрического тока определим стандартным способом [3]:

$$I = C_0 F_0 U_0 \frac{i_{ir}^o|_{r=1/\gamma}}{\cos \theta}, \quad (25)$$

где $i_{ir}^o = Z_+ j_{ir+}^o - Z_- j_{ir-}^o$ – радиальная компонента безразмерной локальной плотности электрического тока, которую на поверхности ячейки найдем из выражений (34а) для плотности потоков ионов, приведенных в работе [2], с учетом (6), (17) и (20):

$$\begin{aligned} \frac{i_{ir}^o|_{r=1/\gamma}}{\cos \theta} &= \frac{1}{\text{Pe}} \left(\left(\frac{1}{v_-} - \frac{1}{v_+} \right) \frac{\partial C_1^o}{\partial r} \Big|_{r=1/\gamma} - \left(\frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) \times \right. \\ &\times \left. \frac{\partial \Phi_1^o}{\partial r} \Big|_{r=1/\gamma} \right) = -\frac{Z}{\text{Pe}} \left(3\gamma^3 \left(\frac{M^o}{v} - H^o \right) - \frac{\text{const}_3}{v} \right). \end{aligned} \quad (26)$$

Из соотношений (26), (15), (22), (23), (25) и (26) следует точная формула для электродиффузионного коэффициента:

$$L_{23} = \frac{C_0 F_0 D_0}{RT} \frac{1}{Z_0} \left(\frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) \left(1 + 3 \frac{\gamma^3}{\alpha^o \Delta_0} (m^o - 3v h^o) \right), \quad (27)$$

из которой видно, что он равен нулю при совпадающих коэффициентах диффузии ионов в бесконечно разбавленном растворе электролита.

АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОДИФфуЗИОННОГО КОЭФФИЦИЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Переход к важным частным случаям позволяет упростить полученную точную формулу для электродиффузионного коэффициента (27), одинаково применимую как для пористой заряженной мембраны, так и для концентрированной дисперсии заряженных частиц. Этот коэффициент определяет величину электрического тока, воз-

никающего в системе при наложении на нее внешнего перепада концентраций, а также поток соли, возникающий при наложении внешнего перепада электрического потенциала. В случае высококонцентрированной дисперсии пористых заряженных частиц выражение для электродиффузионного коэффициента (27) существенно упрощается:

$$L_{23}|_{\gamma=1} = \frac{C_0 F_0 D_0}{RT Z_0} \left(\frac{\alpha^i}{\alpha^o} \left(\frac{1}{v_{m+}} - \frac{1}{v_{m-}} \right) + \frac{\delta_+ + \delta_-}{\alpha^o} \right) \quad (28)$$

или

$$L_{23}|_{\gamma=1} = \frac{C_0 F_0 D_0}{RT Z_0 (Z_+ \beta_+ + Z_- \beta_-)} \times \left(\frac{Pe \sigma^2}{ms^2} (\beta_+ - \beta_-) + \frac{Z_+ \beta_+}{v_{m+}} \left(\sigma + \beta_- \left(\frac{1}{v_{m+}} - \frac{1}{v_{m-}} \right) \right) + \frac{Z_- \beta_-}{v_{m-}} \left(\sigma + \beta_+ \left(\frac{1}{v_{m+}} - \frac{1}{v_{m-}} \right) \right) \right) \quad (29)$$

В случае 1 : 1-электролита и идеально селективных зерен ионита ($\gamma_m = +\infty$) выражение (29) дает в размерном виде электродиффузионный коэффициент дисперсии, не зависящий от концентрации электролита:

$$L_{23}|_{\gamma=1} = \frac{D_{m+}}{2RT} \rho_V + \frac{k_D}{2\mu^o F_0} \rho_V^2, \quad (30)$$

где $k_D = \mu^o/k$ – удельная гидродинамическая проницаемость ионитового зерна по Бринкману.

Симметричный 1 : 1-электролит

Это – наиболее интересный случай, так как в эксперименте чаще всего используют именно 1:1-электролит. Тогда из формул (32а) работы [2], соотношений (9) и (24) получим:

$$\alpha^o = \frac{\sqrt{\sigma^2 + 4/\gamma_m^2}}{\sigma}, \quad \alpha^i = \frac{2}{\sigma \gamma_m^2}, \quad v = \frac{v_+ + v_-}{v_+ - v_-},$$

$$Z = \frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-}, \quad \delta_{\pm} = \frac{\beta_{\pm} \pm \frac{\sigma Pe (\beta_{\pm} - 1)}{ms^2}}{v_{m\pm}}, \quad (31)$$

$$\beta_{\pm} = \frac{\sqrt{\sigma^2 + 4/\gamma_m^2} \pm \sigma}{2}.$$

Подставляя выражения (31) в формулу (27), с учетом определения (23) и (24) после преобразований, имея в виду обозначения (3) и (4), приходим к выражению

$$L_{23} = \frac{C_0 F_0 D_0}{RT 2} \left(\frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) \times \left(1 + 3(1 - m_0) \frac{m^o - 3vh^o}{\alpha^o \Delta_0} \right), \quad (32)$$

где

$$m^o - 3vh^o = (3 - m_0) \times \left[\frac{\delta_+}{v_-} - \frac{\delta_-}{v_+} + \alpha^i \left(\frac{1}{v_+ v_{m-}} + \frac{1}{v_- v_{m+}} \right) - \frac{2\alpha^o}{v_+ v_-} \right] - 3 \frac{v_- + v_+}{v_+ - v_-} \left(\frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} + \alpha^i \left(\frac{1}{v_- v_{m+}} - \frac{1}{v_+ v_{m-}} \right) \right) + m_0 \left[\alpha^i \left(\frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) - \alpha^o \left(\frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) \right], \quad (33)$$

$$\alpha^o \Delta_0 = (3 - m_0) m_0 \left(\frac{\delta_+}{v_-} - \frac{\delta_-}{v_+} + \alpha^o \left(\frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) \right) + \frac{2\alpha^o (3 - m_0)^2}{v_- v_+} + \alpha^i m_0 \left(m_0 \left(\frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) + (3 - m_0) \left(\frac{1}{v_+ v_{m-}} + \frac{1}{v_- v_{m+}} \right) \right). \quad (34)$$

Идеально селективная катионитовая мембрана (случай исключенных коионов). В этом случае имеем

$$\gamma_m = +\infty, \quad \beta_- = 0, \quad \beta_+ = \sigma, \quad \alpha^o = 1, \quad \alpha^i = 0,$$

$$\delta_+ = \frac{\sigma}{v_{m+}} + \frac{\sigma Pe (\sigma - 1)}{s_0^2}, \quad \delta_- = \frac{\sigma Pe}{s_0^2}. \quad (31a)$$

При этом выражения (32)–(34) существенно упрощаются и дают в размерном виде следующую формулу для коэффициента L_{23} :

$$L_{23} = \frac{F_0 D_+ C_0}{RT (3 - m_0)} \left(m_0 \left(1 - \frac{D_-}{D_+} \right) + \frac{\frac{9}{2} (1 - m_0) \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \bar{\rho}}{m_0 \bar{\rho} \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) C_0} \right), \quad (35)$$

где учтено, что $\sigma Pe = \frac{s_0^2 \bar{\rho}}{v_+ \bar{\rho}_0}$, $\bar{\rho} = \frac{\rho_V}{F_0}$, а $\bar{\rho}_0 = \frac{\mu^o D_+}{k_D RT}$ – характерный масштаб обменной емкости. В отсутствие макропористости ($m_0 = 0$) из (35) получаем постоянное значение для электродиффузионного коэффициента $L_{23}|_{m_0=0} = \frac{F_0}{2RT} \left(D_{m+} + D_+ \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \bar{\rho}$, совпадающее с (30).

Отметим, что выражение для удельной электропроводности, которое было получено для рассматриваемого случая в работе [3] (формула (34)), имеет структурно схожий с (35) вид:

$$L_{22} = \frac{F_0^2 D_+ C_0}{RT(3 - m_0)} \left(2m_0 \left(1 + \frac{D_-}{D_+} \right) + \frac{9(1 - m_0) \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \bar{\rho}}{m_0 \bar{\rho} \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) C_0} \right). \quad (36)$$

Выражение для электродиффузионного коэффициента (35), так же как и удельная электропроводность (36), состоит из двух слагаемых: первое определяет величину диффузионного тока, переносимого через макропоры за счет разности коэффициентов диффузии ионов электролита, а второе – диффузионный и конвективный токи, переносимые через гранулы ионита. Последнее хорошо видно из формулы (30) в случае, когда макропористость отсутствует.

На рис. 3 показаны характерные кривые поведения электродиффузионного коэффициента идеально селективной катионообменной мембраны. Все кривые имеют две прямолинейные асимптоты – при малых концентрациях электролита

$$L_{23}|_{C_0 \rightarrow 0} \approx \frac{F_0 D_+}{RT(3 - m_0)} \times \left(m_0 \left(1 - \frac{D_-}{D_+} \right) + \frac{9(1 - m_0)}{2m_0} \right) C_0 \equiv b_0 C_0, \quad m_0 \neq 0 \quad (37)$$

и при больших концентрациях

$$L_{23}|_{C_0 \rightarrow \infty} \approx \frac{F_0 D_+}{RT(3 - m_0)} \left(\frac{9(1 - m_0) \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \bar{\rho}}{2 \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right)} + m_0 \left(1 - \frac{D_-}{D_+} \right) C_0 \right) \equiv a_\infty + b_\infty C_0. \quad (38)$$

Из выражений (37) и (38) видно, что тангенс угла наклона второй прямой всегда меньше, чем первой, т.е. $b_0 > b_\infty$, причем оба могут быть отрицательными. В частности, если коэффициент диффузии аниона больше коэффициента диффузии катиона, то асимптота (38) имеет отрицательный наклон (кривая 3), и в этом случае при больших концентрациях коэффициент L_{23} может стать отрицательным. В то же время величина $a_\infty > 0$, если $\bar{\rho}/\bar{\rho}_0 < 3/m_0 - 1$ (кривая 1), и $a_\infty < 0$, если $\bar{\rho}/\bar{\rho}_0 > 3/m_0 - 1 > 2$ (кривая 2).

Неидеальность ионообменной мембраны несколько “деформирует” зависимость $L_{23}(C_0)$, од-

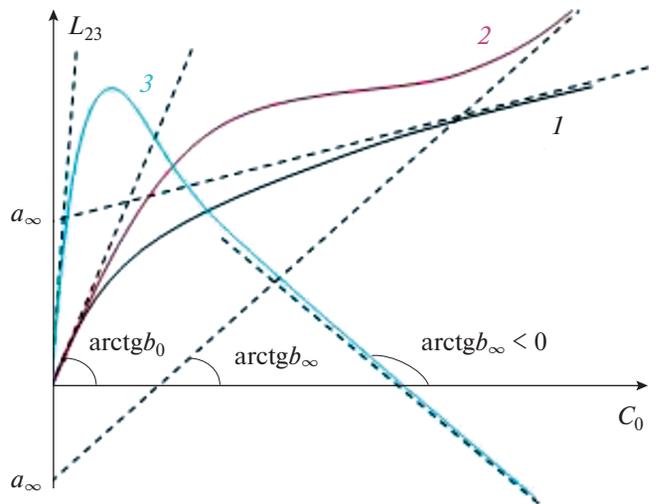


Рис. 3. Схематичное поведение электродиффузионного коэффициента идеально селективной катионообменной мембраны в зависимости от равновесной эквивалентной концентрации 1 : 1-электролита.

нако ее форма, представленная кривыми на рис. 3, остается неизменной. На рис. 4 показано поведение электродиффузионного коэффициента $L_{23}(C_0)$, вычисленного по точной формуле (32) (кривая 1, $\gamma_m = 0.527$) и по приближенной формуле (35) (кривая 2, $\gamma_m = +\infty$) для идеальной мембраны при одних и тех же значениях физико-химических параметров, характерных для мембраны МФ-4СК, исследованной в нашей недавней работе в растворе NaCl [11]: $D_{m+} = D_{m-} = 23.68$ мкм²/с, $\bar{\rho} = 1.08$ моль/дм³, $\bar{\rho}_0 = 2.18$ моль/дм³, $m_0 = 0.2$. Видно, что при $C_0 = 1.5$ моль/дм³ происходит смена знака электродиффузионного коэффициента (кривая 1). Это означает изменение направления диффузионного тока в системе при концентрациях электролита, превышающих указанную, что связано со значительным (в полтора раза) превышением подвижности аниона хлора над подвижностью катиона натрия. В то же время, если бы существовала такая же по свойствам идеально селективная мембрана, то падение L_{23} и выход его на отрицательные значения были бы существенно замедленными (кривая 2).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФFUЗИОННОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

При вычислении диффузионной проницаемости L_{33} , как это следует из (2б), градиенты электрического потенциала и давления также должны отсутствовать, а градиент химического потенциала поддерживаться постоянным. Это приводит к той же самой краевой задаче для ячейки, решение

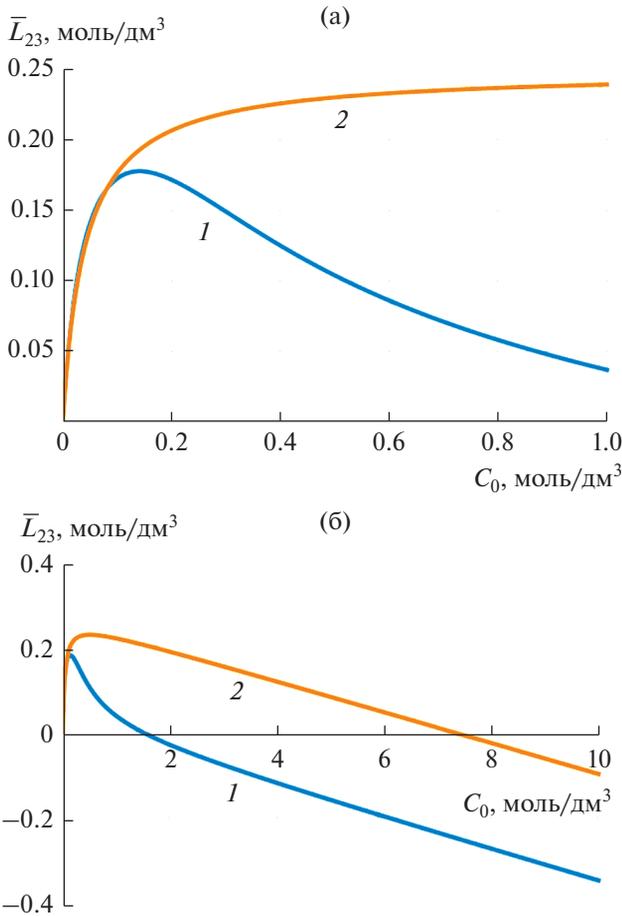


Рис. 4. Расчетные зависимости приведенного электродиффузионного коэффициента $\bar{L}_{23} = L_{23} RT / (F_0 D_+)$ (моль/дм³) для мембраны МФ-4СК от концентрации C_0 (моль/дм³) водного раствора NaCl при $\gamma = 0.527$ (1), $\gamma = \infty$ (2) – идеальная катионообменная мембрана. Остальные параметры приведены в тексте.

которой было найдено выше при вычислении коэффициента L_{23} и которым теперь можно воспользоваться для вычисления коэффициента L_{33} . Плотность ячеечного потока соли определим стандартным способом [10]:

$$J = C_0 U_0 \frac{j_{ir}^o|_{r=1/\gamma}}{\cos \theta}, \quad (39)$$

$$L_{33}|_{\gamma=1} = \frac{D_0 C_0}{RT} \frac{1}{\alpha^o Z_0^2} \left[\frac{\text{Pe} \sigma Z_0}{ms^2} + (\alpha^o - 1) \left(\frac{1}{v_+ Z_+} + \frac{1}{v_- Z_-} \right) + \frac{1}{(Z_+ + Z_-)} \left(\frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) \right. \\ \left. \left(\delta_+ v_+ + \delta_- v_- + \alpha^i \left(\frac{v_+}{v_{m+}} - \frac{v_-}{v_{m-}} \right) \right) + \left(\frac{1}{v_+ Z_+} + \frac{1}{v_- Z_-} \right) \right] \cdot \\ \left[\frac{1}{\alpha^o (Z_+ + Z_-)} \left((Z_- \delta_+ v_+ - Z_+ \delta_- v_-) + \alpha^i \left(\frac{Z_+ v_-}{v_{m-}} + \frac{Z_- v_+}{v_{m+}} \right) \right) \right]. \quad (42)$$

где $j_{ir}^o = \frac{1}{Z_0} (j_{ir+}^o + j_{ir-}^o)$ – радиальная компонента безразмерной локальной плотности потока соли, которую на поверхности ячейки найдем из выражений (34а) для плотности потоков ионов, приведенных в работе [2], с учетом (6), (11), (17), (18), (20) и (21):

$$\frac{j_{ir}^o|_{r=1/\gamma}}{\cos \theta} = u_{11} - \frac{1}{\text{Pe}} \left(\left(\frac{1}{v_+ Z_+} + \frac{1}{v_- Z_-} \right) \frac{\partial C_1^o}{\partial r} \right)_{r=1/\gamma} + \\ + \left(\frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) \frac{\partial \Phi_1^o}{\partial r} \bigg|_{r=1/\gamma} = - \frac{\sigma}{ms^2} \left(\frac{\text{const}_3}{\alpha_0} + (1 - \gamma^3) \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{M^o}{\alpha_0} + H^o \right) \right) - \frac{1}{Z_0 \text{Pe}} \left(3\gamma^3 H^o \left(\frac{1}{v_-} - \frac{1}{v_+} \right) + \right. \\ \left. + (\text{const}_3 - 3\gamma^3 M^o) \left(\frac{1}{v_- Z_-} + \frac{1}{v_+ Z_+} \right) \right). \quad (40)$$

Из соотношений (26), (15), (22), (23), (39) и (40) следует точная формула для диффузионной проницаемости:

$$L_{33} = \frac{D_0 C_0}{RT} \frac{1}{\alpha^o Z_0^2} \times \\ \times \left[\frac{\text{Pe} \sigma Z_0}{ms^2} + \alpha^o \left(\frac{1}{v_+ Z_+} + \frac{1}{v_- Z_-} \right) - \right. \\ \left. - 3 \frac{h^o}{\Delta_0} \left((1 - \gamma^3) \frac{\text{Pe} \sigma Z_0}{ms^2} - 3\gamma^3 \left(\frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) \right) - \right. \\ \left. - \frac{m^o}{\alpha^o \Delta_0} \left((1 - \gamma^3) \frac{\text{Pe} \sigma Z_0}{ms^2} - 3\gamma^3 \left(\frac{1}{v_+ Z_+} + \frac{1}{v_- Z_-} \right) \right) \right]. \quad (41)$$

Перейдем теперь к важным частным случаям, что позволит несколько упростить формулу (41), одинаково применимую как для пористой заряженной мембраны, так и для концентрированной дисперсии пористых заряженных частиц. Коэффициент диффузионной проницаемости определяет величину плотности потока соли, возникающей в системе при наложении на нее внешнего перепада химического потенциала (концентрации электролита). В случае высококонцентрированной дисперсии пористых заряженных частиц выражение (41) принимает вид

В случае 1 : 1-электролита из (42) получаем

$$L_{33}|_{\gamma=1} = \frac{D_0 C_0}{4RT} \frac{1}{\alpha^0} \times \left[\frac{2Pe\sigma}{ms^2} + (\alpha^0 - 1) \left(\frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) \right] \times \left[\delta_+ v_+ + \delta_- v_- + \alpha^i \left(\frac{v_+}{v_{m+}} - \frac{v_-}{v_{m-}} \right) + \left(\frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-} \right) \right] \times \left[\frac{1}{2\alpha^0} \left((\delta_+ v_+ - \delta_- v_-) + \alpha^i \left(\frac{v_-}{v_{m-}} + \frac{v_+}{v_{m+}} \right) \right) \right].$$

Если, к тому же, зерна ионита (гель) идеально селективны ($\gamma_m = +\infty$) выражение (42) с учетом (31а) дает в размерном виде диффузионную проницаемость дисперсии, не зависящую от концентрации электролита:

$$L_{33}|_{\gamma=1} = \frac{1}{4RT} \left(D_{m+} + D_+ \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \bar{\rho} = \frac{1}{4} \frac{D_{m+}}{RTF_0} \rho_V + \frac{1}{4} \frac{k_D}{\mu^0 F_0^2} \rho_V^2. \quad (43)$$

Таким образом, выражения (22), (23) (41) позволяют найти явно коэффициент диффузионной проницаемости L_{33} катионообменной мембраны по любому бинарному электролиту, в том числе несимметричному. В данной работе для вычисления L_{23} и L_{33} мы снова использовали граничное условие Кувабары на поверхности жидкой оболочки, поскольку исследователями указывалось [12], что эта модель больше подходит при изучении электрокинетических явлений. Другие граничные условия (Хаппеля, Квашнина и Мехты–Морзе/Каннингэма) на поверхности ячейки в случае течения неэлектролитов неоднократно обсуждались ранее, например в [9], и дают не сильно различающиеся между собой результаты, кроме модели Мехты–Морзе/Каннингэма с самым “жестким” граничным условием.

Симметричный 1 : 1-электролит

Как правило, в эксперименте используют именно 1 : 1-электролит. Тогда из формулы (41) с учетом (31а) и (3), а также $\frac{\sigma Pe}{ms^2} = \frac{\bar{\rho}}{v_+ \bar{\rho}_0}$, $\bar{\rho}_0 = \frac{\mu^0 D_+}{k_D RT}$,

$k_D = \frac{\mu^0}{k}$ после преобразований, имея в виду обозначения (4), приходим к выражению для диффузионной проницаемости:

$$L_{33} = \frac{D_0 C_0}{RT} \frac{1}{4\alpha^0} \times \left[\frac{2Pe\sigma}{ms^2} \left(1 - \frac{m_0}{\Delta_0} \left(3h^0 + \frac{m^0}{\alpha^0} \right) \right) + \alpha^0 \left(\frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-} \right) + \right. \quad (44) \\ \left. + 3 \frac{(1-m_0)}{\Delta_0} \left(3h^0 \left(\frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) + \frac{m^0}{\alpha^0} \left(\frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-} \right) \right) \right].$$

Здесь использованы следующие обозначения для сокращения записи:

$$3h^0 + \frac{m^0}{\alpha^0} = m_0 \frac{\alpha^i}{\alpha^0} \left(\frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) + 3\alpha^i \left(\frac{1}{v_- v_{m+}} - \frac{1}{v_+ v_{m-}} \right) + (3-m_0) \left(\frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) + \frac{1}{\alpha^0} \left(\frac{\delta_+}{v_-} - \frac{\delta_-}{v_+} \right) + \frac{\alpha^i}{\alpha^0} \left(\frac{1}{v_+ v_{m-}} + \frac{1}{v_- v_{m+}} \right) - \frac{2}{v_+ v_-}, \quad (45)$$

$$3h^0 \left(\frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) + \frac{m^0}{\alpha^0} \left(\frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-} \right) = \left(3 \frac{\delta_+}{v_-} + 3 \frac{\delta_-}{v_+} + 3\alpha^i \left(\frac{1}{v_- v_{m+}} - \frac{1}{v_+ v_{m-}} \right) \right) \left(\frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) + \left(\frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-} \right) \times \quad (46) \\ \times \left[m_0 \left[\frac{\alpha^i}{\alpha^0} \left(\frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) - \left(\frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) \right] + (3-m_0) \right] \\ \times \left[\frac{1}{\alpha^0} \left(\frac{\delta_+}{v_-} - \frac{\delta_-}{v_+} \right) + \frac{\alpha^i}{\alpha^0} \left(\frac{1}{v_+ v_{m-}} + \frac{1}{v_- v_{m+}} \right) - \frac{2}{v_+ v_-} \right],$$

$$\alpha^0 = \sqrt{1 + \frac{4}{\sigma^2 \gamma_m^2}} > 1, \quad \alpha^i = \frac{2}{\sigma \gamma_m^2}, \quad (47)$$

а другие параметры могут быть найдены из формул (31), (34).

Идеально селективная катионитовая мембрана (случай исключенных коионов). В этом случае формулы (44)–(47) с учетом (31а) дают простое выражение

$$L_{33} = \frac{D_+ C_0}{RT (3-m_0)} \left[\frac{m_0}{2} \left(1 + \frac{D_-}{D_+} \right) + \frac{3m_0 \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} + \frac{9(1-m_0)}{4} \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right)}{m_0 \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left(3-m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) \frac{C_0}{\bar{\rho}}} \right]. \quad (48)$$

Из формулы (48) видно, что зависимость $L_{33}(C_0)$ является возрастающей от нуля монотонной функцией, асимптотически приближающейся к прямой, имеющей положительный наклон:

$$L_{33}^{\infty} = \frac{D_+}{RT(3 - m_0)} \left[\frac{m_0}{2} \left(1 + \frac{D_-}{D_+} \right) C_0 + \frac{3m_0\bar{\rho} + \frac{9(1 - m_0)}{4} \left(\bar{\rho}_0 \frac{D_{m+}}{D_+} + \bar{\rho} \right) \bar{\rho}}{\left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) \bar{\rho}_0} \right].$$

Характер поведения функции $L_{33}(C_0)$ в целом аналогичен характеру поведения удельной электропроводности $L_{22}(C_0)$, исследованному в нашей работе [3] и для краткости здесь не обсуждается.

При отсутствии макроскопической пористости из выражения (48) получаем постоянное, не зависящее от концентрации электролита значение диффузионной проницаемости:

$$L_{33}|_{m_0=0} = \frac{\bar{\rho}}{4RT} \left(D_{m+} + D_+ \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right), \quad (49)$$

которое отражает диффузионный характер переноса катионов через зерна ионита.

Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости. В экспериментах по определению характеристик мембран традиционно принято измерять так называемый *интегральный коэффициент* P диффузионной проницаемости при задании постоянного перепада концентрации электролита на мембране и отсутствии электрического тока [13], который следующим образом выражается через кинетические коэффициенты матрицы Онзагера:

$$P = \frac{RT}{C_0} \left(L_{33} - \frac{L_{23}^2}{L_{22}} \right). \quad (50)$$

В общем случае неидеальной мембраны в выражение (50) следует подставить формулы для электродиффузионного коэффициента (27) и диффузионной проницаемости (41), а для удельной электропроводности L_{22} использовать формулы (27) и (29) из работы [3].

Для того, чтобы провести предварительную верификацию упомянутой точной формулы для коэффициента интегральной диффузионной проницаемости, мы использовали собственные экспериментальные данные для чистой мембраны МФ-4СК, отлитой из раствора полимера по методу, описанному в нашей работе [11], в растворах соляной кислоты разной концентрации. Минимизация расхождения между экспериментальными и теоретическими значениями интегральной диффузионной проницаемости P проводилась автоматически по трем параметрам (D_{m+} , D_{m-} , $\bar{\rho}_0$) при ручном подборе коэффициента равновесного

распределения γ_m . Значение обменной емкости $\bar{\rho} = 1.08$ моль/дм³ было известно из независимого эксперимента, а макроскопическая пористость $m_0 = 0.107$ была определена ранее методом эталонной контактной порометрии [14]. В результате расчетов были получены следующие значения физико-химических параметров системы: $\bar{\rho}_0 = 75.1$ моль/дм³, $D_{m+} = 2189$ мкм²/с, $D_{m-} = 292.5$ мкм²/с, $\gamma_m = 0.089$. На рис. 5 кружками показаны экспериментальные значения коэффициента P , а кривыми – рассчитанные зависимости $P(C_0)$. Видно, что имеется хорошее соответствие теории и эксперимента. Неожиданным является резкий рост проницаемости в области малых концентраций ($C_0 < 0.1$ М) при ее стремлении к нулю. При этом наблюдается значительный максимум на кривой $P(C_0)$ в области очень малых концентраций электролита ($C_0 < 0.01$ М) (рис. 5б). Это, с одной стороны, может быть связано с ограничениями модели, которая надежно работает только при $C_0 > 0.1$ М. С другой стороны, подобное поведение интегральной диффузионной проницаемости наблюдалось и другими исследователями. Например, монотонно убывающие с ростом концентрации экспериментальные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости анионообменных мембран, в том числе АМХ и МА-41, в случае гидротартрата калия и натриевых солей угольной и фосфорной кислот (NaHCO_3 и NaH_2PO_4) приведены в недавней статье Письменской с соавторами [15].

Отметим, что при расчете приведенных на рис. 4 и 5 кривых были использованы взятые из монографии [16] коэффициенты диффузии ионов электролитов NaCl и HCl в разбавленном растворе: $D_{\text{Na}^+} = 1350$ мкм²/с, $D_{\text{H}^+} = 9610$ мкм²/с, $D_{\text{Cl}^-} = 2030$ мкм²/с.

Требуется обсуждения вопрос существования однозначного набора параметров задачи D_{m+} , D_{m-} , $\bar{\rho}_0$, γ_m при минимизации расхождения между экспериментальными значениями и теоретическими кривыми диффузионной проницаемости. При значительном наборе экспериментальных точек и наличия на зависимости изучаемой величины хотя бы одного экстремума проблема решается довольно успешно. В случае же монотонного поведения исследуемой зависимости и/или небольшого набора экспериментальных значений (в сравнении с количеством определяющих параметров) могут возникнуть ситуации, когда в пределах ошибки измерения существуют несколько наборов определяющих параметров, при которых описание экспериментальных данных является адекватным и примерно одинаковым. В этом случае требуется либо уменьшить количество параметров, либо одновременно оптимизировать по

тем же параметрам зависимость другой физической величины. Коэффициенты диффузии ионов в мембране невозможно определить надежно экспериментальными методами, удельную гидродинамическую проницаемость зерна ионита — тоже. Можно экспериментально определить коэффициент равновесного распределения γ_m , как это было сделано в нашей работе [17], — при этом число параметров уменьшится до трех. Второй метод был успешно применен нами в работе [4], в которой предложен алгоритм одновременной оптимизации удельной электропроводности и электроосмотической проницаемости по формулам

ячеечной модели. Что касается диффузионной проницаемости, то здесь также можно осуществить одновременную с ней минимизацию отклонения теоретической зависимости электропроводности или электроосмотической проницаемости от их экспериментальных значений. Это предполагается сделать в следующей работе.

В случае идеальной катионитовой мембраны и 1:1-электролита выражение для интегрального коэффициента диффузионной проницаемости получается при подстановке в формулу (50) выражений (35), (36) и (48), что приводит к следующему результату:

$$P = \frac{m_0 D_+}{(3 - m_0)} \left[\frac{2 \frac{D_-}{D_+} + \frac{3 \bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}}{m_0 \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) \frac{C_0}{\bar{\rho}}} - \frac{4 m_0 \left(\frac{D_-}{D_+} \right)^2 \left[m_0 \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) \frac{C_0}{\bar{\rho}} \right]}{\left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \left[2 m_0^2 \left(1 + \frac{D_-}{D_+} \right) + 9(1 - m_0) \right] + 2 m_0 \left(1 + \frac{D_-}{D_+} \right) \left[3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right] \frac{C_0}{\bar{\rho}}} \right]. \quad (51)$$

Отметим, что формула (51) справедлива только при ненулевой макропористости ($m_0 > 0$). Если же в (51) положить $m_0 = 0$, то автоматически получаем тождество $P \equiv 0$, чего быть не может, исходя из физического смысла задачи: даже при нулевой макропористости в пористых зернах ионита (геля) остаются каналы переноса электролита. Обнаруженный математический эффект связан с наличием особой точки функции $P(C_0, m_0)$ в нуле. А она есть следствие вырождения краевой задачи, так как при $m_0 = 0$ пропадает слой электролита, окружающий пористую частицу ($a = b$). Действительно, полагая в формуле (51) $C_0 = 0$, получим для интегрального коэффициента диффузионной проницаемости следующую зависимость от макропористости:

$$P|_{C_0=0} = \frac{D_+}{(3 - m_0)} \left[\frac{3 \bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} + \frac{2(2m_0^2 + 9(1 - m_0)) \frac{D_-}{D_+}}{2m_0^2 \left(1 + \frac{D_-}{D_+} \right) + 9(1 - m_0)} \right], \quad (52)$$

которая дает ненулевое значение этого коэффициента при $m_0 = 0$:

$$P|_{C_0=0, m_0=0} = \frac{D_+}{1 + \frac{D_{m+} \bar{\rho}_0}{D_+ \bar{\rho}}} \neq 0 = P|_{m_0=0, C_0=0}. \quad (53)$$

Таким образом, из неравенства (53) следует, что предельное значение P в нуле зависит от траектории достижения этой особой точки в первом квадрате координатной плоскости (C_0, m_0) , и поэтому, исходя из физического смысла задачи, следует пользоваться формулой (53), что подтверждается также и формулой (49). Переходя в формуле (51) к пределу при больших концентрациях электролита, получаем, что интегральный коэффициент диффузионной проницаемости идеально селективной катионообменной мембраны стремится к постоянному значению, не зависящему от обменной емкости:

$$P|_{C_0 \rightarrow \infty} = \frac{m_0}{(3 - m_0)} D = P|_{\bar{\rho}=0}, \quad (54)$$

где $D = 2D_+ D_- / (D_+ + D_-)$ — коэффициент диффузии молекул электролита при бесконечном разбавлении раствора. Таким образом, при росте концентрации электролита интегральный коэффициент диффузионной проницаемости идеально селективной катионообменной мембраны с нулевой макропористостью будет изменяться от значения (53) до нуля. Т.е., на этой кривой возможно появление максимума, что подтверждается его наличием на теоретической зависимости

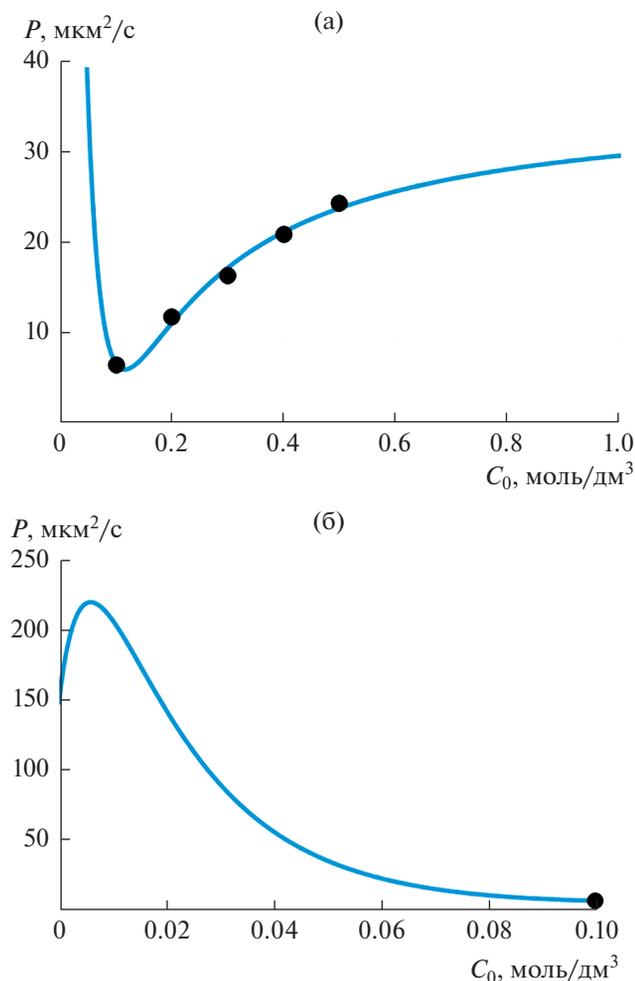


Рис. 5. Расчетные и экспериментальные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости $P = \frac{RT}{C_0} \left(L_{33} - \frac{L_{23}^2}{L_{22}} \right)$ литой мембраны МФ-4СК от концентрации C_0 водного раствора HCl: $\bar{\rho} = 1.08$ моль/дм³, $\bar{\rho}_0 = 75.1$ моль/дм³, $D_{m+} = 2189$ мкм²/с, $D_{m-} = 292.5$ мкм²/с, $\gamma_m = 0.089$, $m_0 = 0.107$.

$P(C_0)$ при очень малых концентрациях электролита (рис. 5б).

Следует подчеркнуть, что при очень малых значениях концентрации электролита, когда толщины внешнего и внутреннего ДЭС, примыкающих к межфазной границе, становятся сравнимыми с радиусом зерен ионита, формулы, полученные здесь и ранее для кинетических коэффициентов L_{ij} , могут давать неточные результаты. В нашем исследовании мы пренебрегали толщинами ДЭС на зернах ионита ввиду сложности аналитического решения математической задачи для отдельной ячейки. Такой подход вполне оправдан при анализе работы ионообменной

мембраны в допредельных токовых режимах, когда концентрация электролита вблизи межфазной границы не является предельно низкой. В случае проведения электролиза в интенсивных токовых режимах, когда внутри диффузионного слоя возникает область пространственного заряда и необходимо учитывать сопряженные эффекты электроконвекции и диссоциации молекул воды, задача в точной постановке может быть решена только численно.

Отметим также, что для того чтобы получить формулы для электродиффузионного коэффициента и диффузионной проницаемости анионообменной мембраны, необходимо в формулах для этих величин заменить знак σ (или $\bar{\rho}$) на противоположный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе в рамках термодинамики необратимых процессов, на основе разработанной нами ранее ячеечной модели ионообменной мембраны, рассчитаны ее электродиффузионный коэффициент и диффузионная проницаемость. Мембрана рассматривается как упорядоченная совокупность пористых заряженных частиц сферической формы, помещенных в сферические оболочки, заполненные раствором бинарного электролита. Рассмотрение ведется в рамках малого отклонения параметров мембранной системы от их равновесных значений при наложении внешнего электрического поля и поля давления. На поверхности жидких ячеек ставится граничное условие Кувабары (отсутствие завихренности жидкости). Течение в пористой частице описывается уравнением Бринкмана, а вне ее — уравнением “ползущего течения” Стокса с учетом пространственной электрической силы.

Исследованы различные предельные случаи, в частности случаи симметричного 1 : 1-электролита и идеально селективной катионообменной мембраны. Показано, что электродиффузионный коэффициент может расти с ростом концентрации электролита, причем форма этой кривой зависит от соотношения физико-химических параметров, а может и достигать максимума, уменьшаясь с ростом концентрации и достигая отрицательных значений. Последняя ситуация имеет место, когда подвижность противоиона превышает подвижность коиона. Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости в зависимости от коэффициента равновесного распределения молекул электролита в порах и разницы между отношениями коэффициентов диффузии ионов в разбавленном растворе и мембране может монотонно расти или увеличиваться с выходом на плато, или достигать максимума при росте концентрации электролита. Возможны варианты, когда этот коэффициент имеет кроме мак-

симум и минимум, а затем снова начинает расти с концентрацией.

Результаты данного исследования могут быть использованы не только для анализа процессов электродиализа и электрофильтрации на заряженных мембранах, но также и для учета переноса воды в топливных элементах, который определяет продолжительность работы этих устройств. Разработанная модель применима к любым мембранам, несущим объемный заряд (в частности, обратноосмотическим, нано-, ультра- и микрофильтрационным).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00661 – теоретические исследования, грант № 19-08-00925 – расчеты с использованием экспериментальных данных).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ханпель Д., Бреннер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.
2. *Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 745.
3. *Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 758.
4. *Филиппов А.Н., Шкирская С.А.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 650.
5. *Филиппов А.Н., Шкирская С.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. С. 325.
6. *Brinkman H.C.* // Appl. Sci. Res. A1. 1947. P. 27.
7. *Saffman P.G.* // Stud. Appl. Math. 1971. V. 50. P. 93.
8. *Васин С.И., Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 32.
9. *Vasin S.I., Filippov A.N., Starov V.M.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 83.
10. *Жарких Н.И., Борковская Ю.Б.* // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. С. 652.
11. *Filippov A., Petrova D., Falina I., Kononenko N., Ivanov E., Lvov Y., Vinokurov V.* // Polymers. 2018. V. 10. Article 366.
12. *Zholkovskiy E.K., Shilov V.N., Masliyah J.H., Bondarenko M.P.* // Can. J. Chem. Eng. 2007. V. 85. P. 701.
13. *Filippov A.N., Shkirskaya S.A.* // Petrol. Chem. 2018. V. 58. P. 774.
14. *Petrova D.A., Filippov A.N., Kononenko N.A., Shkirskaya S.A., Timchenko M.O., Ivanov E.V., Vinokurov V.A., Lvov Yu.M.* // J. Membr. Sci. 2019. V. 582. P. 172.
15. *Pismenskaya N., Sarapulova V., Nevakshenova E., Kononenko N., Fomenko N., Nikonenko V.* // Membranes. 2019. V. 9. Article 170.
16. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. Т. 2. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
17. *Filippov A.N., Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B.* // J. Membr. Sci. 2014. V. 471. P. 110.