

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОРИСТОГО СТЕКЛА МЕТОДОМ ПОТЕНЦИАЛА ТЕЧЕНИЯ В ПЛОСКОМ КАПИЛЛЯРЕ

© 2023 г. Л. Э. Ермакова¹, А. С. Кузнецова^{1, 2, *}, Т. В. Антропова²¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034 Россия²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. адм. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a_kuznetsova95@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

DOI: 10.31857/S0132665123600164, EDN: OABUXC

Одним из основных экспериментальных методов, позволяющих из измеренных для капиллярно-пористой системы величин рассчитать электрокинетический потенциал, является метод потенциала течения. В том случае, когда течение жидкости происходит в капилляре, стенки которого не являются пористыми (ионопроницаемыми), а радиус капилляра (или полуширина плоского капилляра) намного больше, чем толщина

диффузного слоя δ ($\delta = \left[(\epsilon \epsilon_0 R T) / F^2 \sum_i z_i^2 C_i \right]^{1/2}$, где ϵ , ϵ_0 — диэлектрические проницаемости среды и вакуума соответственно, R — газовая постоянная, T — температура, z_i и C_i — заряды и молярные концентрации ионов, входящих в состав электролита. Для расчета электрокинетического потенциала (ξ) из величин потенциала течения (E_S) можно использовать хорошо известное уравнение Гельмгольца—Смолуховского [1, 2]:

$$\xi = \eta \kappa E_S / \epsilon \epsilon_0 \Delta P, \quad (1)$$

где η — вязкость флюида, κ — удельная электропроводность раствора в капилляре, ϵ , ϵ_0 — относительная диэлектрическая проницаемость среды и диэлектрическая проницаемость вакуума соответственно, ΔP — разность давлений на концах капилляра.

Измерения потенциалов течения проводили в ячейке с регулируемым зазором Sup-PASS 3 для плоских образцов. Плоскопараллельный капилляр, в котором протекал равновесный раствор, формировался из двух пластин пористого стекла (ПС) 8В-НТ (3 М НСl) МИП, полученных путем выщелачивания монолитного натриевоборосиликатного стекла 3 М раствором соляной кислоты [3], размером $20 \times 10 \times 1$ (длина, ширина, толщина) мм. Перед измерениями пластины приводили в равновесие с раствором электролита заданной концентрации (10^{-1} – 10^{-3} М растворы NaCl, pH = 5.5 ± 0.1) и во влажном состоянии закрепляли в ячейке с помощью липкой ленты. В собранной ячейке пластины образуют плоский капилляр длиной 20 и шириной 10 мм. Зазор между пластинами (высота капилляра h), задаваемый микрометрическим винтом ячейки, составлял 100 ± 2 мкм. При такой высоте капилляра влиянием ионов двойного электрического слоя (ДЭС) на электропроводность раствора в капилляре (поверхностной проводимостью) можно пренебречь, так как максимальная толщина диффузного слоя не превышала 10 нм, то есть можно считать, что удельная электропроводность раство-

ра в капилляре k практически равна удельной электропроводности равновесного с капилляром объемного раствора κ_V .

Поскольку пористое стекло, приведенное в равновесие с раствором хлорида натрия, заполнено ионами электролита, оно является проводником, и это необходимо учитывать при анализе результатов измерений потенциалов течения. Учет влияния структуры и электропроводности пористых пластин, из которых состоят стенки плоскопараллельного капилляра, проводили с использованием подхода, развитого в [4, 5]. Сформированный в измерительной ячейке капилляр фактически состоит из трех параллельных проводников (стенки капилляра и разделяющий их слой раствора) одинаковой ширины b , тогда, предполагая, что стенки капилляра идентичны, его проводимость L (Ом^{-1}) можно записать в следующем виде:

$$L = \frac{S_{sol}}{l} \kappa_V + \frac{2S_{PG}}{l} \kappa_{PG}, \quad (2)$$

где l — длина капилляра, $S_{sol} = hb$ — площадь сечения слоя раствора между пластинами, $S_{PG} = h_{PG}b$ — площадь сечения пластины пористого стекла, κ_{PG} — удельная электропроводность пористого стекла.

Будем считать, что поровое пространство ПС представляет собой N цилиндрических пор одного радиуса r , расположенных под одинаковым углом к торцевым поверхностям пластин, и что длина пор равна Kl . Тогда величина K в рамках модели цилиндрических пор — это коэффициент извилистости, отражающий удлинение пути электрического тока (или жидкости) по пластине по сравнению с ее геометрической длиной. Количество пор N можно связать с объемной пористостью (отношение объема пор к объему пластины, равному lbh_{PG}) W , поскольку объем одной поры равен $\pi r^2 Kl$:

$$N = \frac{Wbh_{PG}}{\pi r^2 K}. \quad (3)$$

Также можно показать [6], что в рамках рассматриваемой модели $W\beta = K^2$, где β — коэффициент структурного сопротивления пористой пластины, отражающий вклад непроводящего скелета в электрическое сопротивление ПС. Удельная электропроводность пористого стекла κ_{PG} может быть выражена следующим образом:

$$\kappa_{PG} = \kappa_V \alpha / \beta, \quad (4)$$

где $\kappa = \kappa_V \alpha$, κ — удельная электропроводность раствора в порах, α — коэффициент эффективности [3, 7]. Тогда проводимость пористой стенки капилляра ($1/R_{PG}$), представляющей собой параллельное соединение N одинаковых проводников, с учетом уравнений (3, 4), принимает вид:

$$1/R_{PG} = N/R_l = N\kappa\pi r^2/Kl = bh_{PG}\kappa_V\alpha/l\beta. \quad (5)$$

Для проводимости капилляра в целом получим:

$$L = \frac{bh}{l} \kappa_V + \frac{2bh_{PG}\alpha}{l\beta} \kappa_V = \frac{b}{l} \kappa_V \left(h + 2\alpha \frac{h_{PG}}{\beta} \right). \quad (6)$$

Если предполагать, что ток течения I_S проходит только по центральной (растворной) части капилляра [4], то, с учетом проводимости его стенок, уравнение Гельмгольца—Смолуховского преобразуется к следующему виду:

$$\xi_e = \frac{\eta\kappa_V E_S}{\varepsilon\varepsilon_0 P} \left(1 + \frac{2h_{PG}\kappa_{PG}}{h\kappa_V} \right) = \frac{\eta\kappa_V E_S}{\varepsilon\varepsilon_0 \Delta P} \left(1 + \frac{2h_{PG}\alpha}{h\beta} \right) \equiv \frac{\eta\kappa_V E_S}{\varepsilon\varepsilon_0 \Delta P} (1 + B\alpha), \quad (7)$$

где ζ_e — электрокинетический потенциал поверхности пористой пластины, $B \equiv 2h_{PG}/h\beta$. При нулевой электропроводности стенок капилляра, то есть при стремлении β к бесконечности (или стремлении параметра B к нулю), что означает переход от пористого тела к сплошному, уравнение (7) сводится к уравнению (1) при равенстве удельных электропроводностей объемного раствора и раствора в капилляре ($\kappa_V = \kappa$).

Теперь предположим, что течение раствора по плоскопараллельному капилляру с пористыми стенками рассматривается с учетом прохождения тока течения не только по центральной растворной части, но и по поровому пространству стенок капилляра [5]. Ток течения по центральной части капилляра ($I_{S,h}$) и по обеим пористым стенкам ($I_{S,2PG}$) можно записать следующим образом:

$$I_{S,h} = -\varepsilon\varepsilon_0bh\zeta_e\Delta P/\eta\eta_i, \quad (8)$$

$$I_{S,2PG} = -2N\varepsilon\varepsilon_0\pi r^2\zeta_i\Delta P/K\eta = -2\varepsilon\varepsilon_0\zeta_i bh_{PG}\Delta P/\eta\eta\beta, \quad (9)$$

где ζ_i — “эффективный” электрокинетический потенциал поверхности поровых каналов [5]. Представим себе, что мы измеряем потенциал течения на самой пористой стенке плоского капилляра обычным методом — жидкость протекает по порам под действием внешнего давления. Тогда этот “эффективный” электрокинетический потенциал соответствует значению ζ , которое мы бы рассчитали по уравнению Гельмгольца—Смолуховского (1), не учитывающего перекрывания ДЭС в тонких порах, т.е. без учета влияния перекрывания ДЭС на измеряемую величину потенциала течения.

Используя уравнения (6), (8), (9), получим выражение для потенциала течения

$$E_S = \frac{-(I_{S,h} + I_{S,2PG})}{L} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\Delta P[\zeta_e h + 2\zeta_i(h_{PG}/\beta)]}{\eta\kappa_V[h + 2\alpha(h_{PG}/\beta)]}. \quad (10)$$

Используя параметр B , получим выражение для расчета электрокинетического потенциала пористой поверхности плоскопараллельного капилляра:

$$\zeta_e = \frac{\eta\kappa_VE_S}{\varepsilon\varepsilon_0\Delta P}(1 + B\alpha) - B\zeta_i. \quad (11)$$

Анализируя уравнение (11) видим, что при $B \rightarrow 0$ (непористые стенки плоскопараллельного капилляра) оно, так же, как и уравнение (7), сводится к обычному уравнению Гельмгольца—Смолуховского (1).

Результаты измерений параметров равновесных растворов хлорида натрия, электрокинетических характеристик плоскопараллельного капилляра и рассчитанные по обычному классическому уравнению Гельмгольца—Смолуховского величины электрокинетических потенциалов ζ_{AP} (каждое значение является усреднением 5–12 результатов, полученных в конкретной серии измерений на установке SurPASS 3) приведены в табл. 1. Коэффициенты корреляции полученных результатов (линейность зависимостей E_S — P) составляли более 0.99. Интервал температур, при которых проводили измерения, соответствовал $24 \pm 1^\circ\text{C}$. В этой же таблице приведены значения коэффициентов структурного сопротивления, коэффициентов эффективности и электрокинетических потенциалов ζ_i , найденных для мембран из пористого стекла 8В-НТ МИП, полученных из того же стекла, в то же время и в тех же условиях, что и пористые пластины, из которых формировали капилляр для измерений на установке SurPASS 3 [3]. Сопоставление величин электрокинетических потенциалов, найденных для плоскопараллельного капилляра с микропористыми стенками по различным уравнениям, представлено на рис. 1. Видно, что значения $|\zeta_{AP}|$, найденные без учета вклада пористых проводящих стенок капилляра в измеряемые величины потенциалов течения (зависимость 1), уменьшаются с разбавлением, что противоречит теоретическим представлениям о структуре ДЭС. Отметим, что такой же характер зависимости

Таблица 1. Экспериментальные результаты, полученные для плоскопараллельного капилляра и микропористой мембраны 8В-НТ (3 М НСl) МИП в растворах NaCl (объемная пористость образцов ПС W составляла 0.24)

С, М	рН	$\kappa_{\text{ом}}^{-1} \kappa_{\text{м}}^{-1}$	$\eta \times 10^4$, Па с	ϵ	$-E_S/P \times 10^8$, В/Па	$-\zeta_{AP}$, мВ	β из ζ_i	α	$-\zeta_i$, мВ
0.1	5.61	9.210×10^{-1}	9.16	78.80	1.06	12.2	26.68	1.0	1.54
0.1	5.60	9.620×10^{-1}	9.17	78.82	1.01	13.4	26.68	1.0	1.54
0.01	5.44	1.132×10^{-1}	8.95	78.44	8.49	12.4	26.42	1.96	1.71
0.01	5.45	1.214×10^{-1}	8.37	78.20	8.37	12.8	26.42	1.96	1.71
0.001	5.43	1.247×10^{-2}	9.30	79.03	31.34	5.3	24.24	7.16	1.07
0.001	5.45	1.314×10^{-2}	9.06	78.67	31.10	5.3	24.24	7.16	1.07

электрокинетического потенциала от концентрации индифферентного электролита наблюдается и для величин ζ , найденных для мембран из пористого стекла без влияния перекрывания ДЭС в капиллярах и поверхностной проводимости на величины потенциалов течения [8, 9]. Учет проводимости пористых стенок плоскопараллельного капилляра (зависимость 2) приводит к обычно наблюдающемуся для микропористых стекол типу зависимости $\zeta_e - \lg C$. Отметим также, что учет тока течения по пористым стенкам капилляра (зависимость 3) оказывает несущественное влияние на величины электрокинетического потенциала ζ_e , поскольку токи течения в нанопорах стенок и значения электрокинетических потенциалов ζ_i малы (табл. 1). Это связано с высокой степенью перекрывания ДЭС в нанопорах ПС 8В-НТ (3 М НСl) МИП, средний радиус которых составляет 2.3 нм [3], во всей исследованной области концентраций растворов NaCl.

Сопоставление результатов определения электрокинетических потенциалов для различных кремнеземных материалов приведено на рис. 2. Видно, что для микропористого стекла 8В-НТ при концентрациях растворов NaCl $C \leq 10^{-2}$ М значения ζ_e (зависимость 3) близки как к величинам электрокинетических потенциалов, найденных для мембран ПС 8В-НТ (3 М НСl) МИП (зависимость 1), так и к значениям электрокинетических потенциалов, найденным для пористых частиц стекла ПС 8В-НТ (3 М НСl) МИП методом микроэлектрофореза с учетом того, что частица является пористой [10]. Зависимости 4 и 5 получены для плоскопараллельных капилляров, сформированных из различных образцов кварцевого стекла с 14 классом полировки, высоты капилляров составляли 50 [12] и 60 [11] мкм. Более высокие значения $|\zeta|$ -потенциалов для кварцевого стекла, которое контактировало с электролитом в течение непродолжительного времени, обычно связывают с практическим отсутствием на поверхности ионопроницаемого гель-слоя. Для микропористых стекол наличие гель-слоев на поверхности поровых каналов определяется тем, что в порах содержится вторичный кремнезем, наличие которого снижает величины электрокинетически подвижного заряда и, следовательно, значения $|\zeta|$. Кроме того, следует учитывать вероятность уменьшения абсолютной величины поверхностного заряда микропористого материала вследствие влияния перекрывания ДЭС [13], что также приведет к снижению величин $|\zeta|$ в разбавленных растворах. В 0.1 М растворе NaCl оказалось, что величина электрокинетического потенциала пористой поверхности плоскопараллельного капилляра сближается со значениями, найденным для сплошной поверхности. Для проверки наблюдающихся закономерностей необходимы дальнейшие исследования концентрационных зависимостей электрокинетического потенциала при фиксированном смещении от изоэлектрической точки (величины рН при которой величина ζ для данной поверхности равна 0).

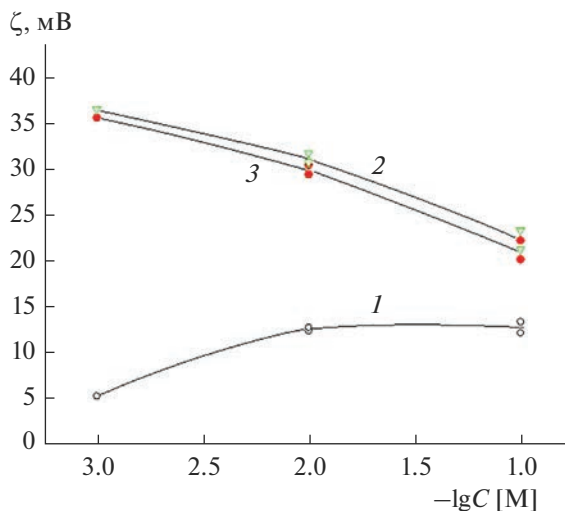


Рис. 1. Зависимости электрокинетического потенциала поверхности пористых пластин 8В-НТ (3 М НСl) МИП в растворах NaCl: 1 – ζ_{AP} ; 2 – ζ_e , рассчитанные по уравнению (7); 3 – ζ_e , рассчитанные по уравнению (11).

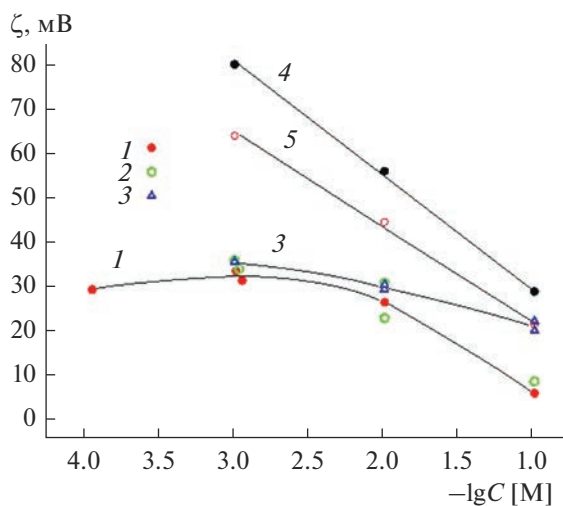


Рис. 2. Электрокинетические потенциалы силикатных материалов в растворах NaCl в нейтральной области pH: 1 – мембрана 8В-НТ (3 М НСl) МИП, метод потенциала течения [3]; 2 – частицы ПС 8В-НТ (3 М НСl), метод микроэлектрофореза – [9] и настоящая работа; 3 – величины ζ_e для пористых пластин 8В-НТ (3 М НСl) МИП, рассчитанные по уравнению (10); 4 – плоскопараллельный капилляр из кварцевого стекла, метод потенциала течения [11]; 5 – плоскопараллельный капилляр из кварцевого стекла, метод потенциала течения [12].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-03-00544а. В части подготовки образцов микропористого стекла 8В-НТ работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hunter R.J. Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications; Academic Press: N.Y., 1981.
2. Lyklema J. Fundamentals of Interface and Colloid Science, vol. 2. San Diego: Academic Press, 2001.
3. Кузнецова А.С., Ермакова Л.Э., Анфимова И.Н., Антропова Т.В. Влияние термической обработки микропористого стекла на его структурные и электроповерхностные характеристики // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 3. С. 262–271. [Kuznetsova A.S., Ermakova L.E., Anfimova I.N., Antropova T.V. Effect of Heat Treatment of Microporous Glass on Its Structural and Electro-surface Characteristics // Glass Physics and Chemistry. 2022. V. 48. № 3. P. 180–186].
4. Yaroshchuk A., Ribitsch V. Role of Channel Wall Conductance in the Determination of ζ -Potential from Electrokinetic Measurements // Langmuir. 2002. V. 18. № 6. P. 2036–2038.
5. Yaroshchuk A., Luxbacher T. Interpretation of Electrokinetic Measurements with Porous Films: Role of Electric Conductance and Streaming Current within Porous Structure // Langmuir. 2010. V. 26. № 13. P. 10882–10889.
6. Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Гринкевич Е.А., Анфимова И.Н. Структурные параметры мембран из пористого стекла в водных растворах электролитов, содержащих однозарядные (Na^+ , K^+) и трехзарядные (Fe^{3+}) катионы // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 346–360. [Ermakova L.E., Antropova T.V., Volkova A.V., Kuznetsova A.S., Grinkevich E.A., Anfimova I.N. Structural Parameters of Membranes from Porous Glass in Aqueous Solutions of Electrolytes, Containing Singly-Charged (Na^+ , K^+) and Triple-Charged (Fe^{3+}) Cations // Glass Physics and Chemistry. 2018. V. 44. № 4. P. 269–278.]
7. Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Муртузалиева Ф.Г. Коллоидно-химические характеристики пористых стекол различного состава в растворах KNO_3 . 1. Структурные и электрокинетические характеристики мембран // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. № 5. С. 594–601. [Ermakova L.E., Volkova A.V., Antropova T.V., Murtuzaliev F.G. Colloido-Chemical Characteristics of Porous Glasses with Different Compositions in KNO_3 Solutions. 1. Structural and Electrokinetic Characteristics of Membranes // Colloid J. 2014. V. 76. № 5. P. 546–552.]
8. Ermakova L.E., Kuznetsova A.S., Volkova A.V., Antropova T.V. Structural and electro-surface properties of iron-containing nanoporous glasses in KNO_3 solutions // Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects. 2019. V. 576. P. 91–102.
9. Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В. Структурные и электроповерхностные свойства железосодержащих пористых стекол в растворах NaCl . II. Поверхностный заряд и электрокинетический потенциал пористых стекол // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 3. С. 306–316. [Ermakova L.E., Grinkevich E.A., Volkova A.V., Kuznetsova A.S., Kurilenko L.N., Antropova T.V. Structural and Electro-surface Properties of Iron-Containing Porous Glasses in NaCl Solutions. II. Surface Charge and Electrokinetic Potential of Porous Glasses // Colloid J. 2019. V. 81. № 3. P. 235–244.]
10. Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Жуков А.Н. Коллоидно-химические характеристики пористых стекол различного состава в растворах KNO_3 . 2. Электроповерхностные характеристики частиц пористого стекла // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 3. С. 302–310. [Ermakova L.E., Volkova A.V., Antropova T.V., Zhukov A.N. Colloido-Chemical Characteristics of Porous Glasses with Different Compositions in KNO_3 Solutions. 2. Electro-surface Characteristics of Porous Glass Particles // Colloid J. 2015. V. 77. № 3. P. 283–291.]
11. Богданова Н.Ф., Сидорова М.П., Ермакова Л.Э., Савина И.А. Электрокинетические характеристики плавленого кварца в растворах 1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1-зарядных электролитов // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 4. С. 452–459. [Bogdanova N.F., Sidorova M.P., Ermakova L.E., Savina I.A. Electrokinetic characteristics of fused quartz in solutions of 1 : 1, 2 : 1, and 3 : 1 electrolytes. Colloid J. of the Russian Academy of Sciences. 1997. V. 59. № 4. P. 418–424.]
12. Ermakova L., Sidorova M., Bogdanova N., Klebanov A. Electrokinetic and adsorption characteristics of (hydr)oxides and oxide nanostructures in 1 : 1 electrolytes // Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects. 2001. V. 192. P. 337–348.
13. Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Сидорова М.П. Адсорбция потенциалопределяющих ионов на пористых стеклах различного состава // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. С. 8. [Volkova A.V., Ermakova L.E., Antropova T.V., Sidorova M.P. Adsorption of Potential Determining Ions on Porous Glasses of Different Compositions // Colloid J. 2010. V. 72. P. 6.]