

УДК 544.33;544.34

ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ОБЪЕМНЫХ НАНОПУЗЫРЕЙ В ВОДЕ

© 2023 г. Ю. К. Левин*

¹Институт прикладной механики РАН (ИПРИМ РАН),
Ленинградский просп., д. 7, стр. 1, Москва, 125040 Россия

*e-mail: iam-ras@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

При анализе характеристик двойного электрического слоя объемных нанопузырей в воде найдены условия существования их слоя Штерна. Учтено, что поверхность пузыря окружена тонким слоем “связанной” воды, поверх которой размещены противоионы слоя Штерна. Устойчивость этого слоя зависит от двух факторов: минимизации энергии Гиббса противоионов в диффузном слое и энергии их теплового движения, способной вырвать противоион из слоя Штерна и вернуть его в область диффузного слоя. Определен заряд нанопузырей, соответствующий как минимальной энергии Гиббса противоионов, так и термической стабильности слоя Штерна. Определена зависимость критического радиуса устойчивого слоя Штерна от концентрации растворенных солей.

DOI: 10.31857/S0023291223600220, EDN: ZQIZCK

ВВЕДЕНИЕ

Анализ нанодисперсных пузырьковых сред актуален в связи с их востребованностью в современных технологиях [1–4]. Понимание свойств нанопузырей важно для широкого применения нанодисперсных газожидкостных сред, полученных только в начале 21-го века, в современных технологиях (медицина, химия и др.). Как известно, нанопузыри в воде имеют заряд, и, подобно коллоидным частицам, на их границе образуется двойной электрический слой (ДЭС) [5, 6]. Несомненно, практически важна глобальная проблема стабильности нанопузырей, которая рассматривалась во многих работах, в том числе [7, 8]. Однако решение глобальных проблем, как показывает практика, невозможно без изучения более узких вопросов. В нашем случае это анализ детальных свойств ДЭС, в том числе его структуры и ее зависимости от размеров, заряда пузырей, а также от характеристик внешней среды. Какое влияние эти свойства окажут на решение глобальной проблемы, покажет будущее. В данной работе решено сосредоточиться на решении частных вопросов, которые могут оказаться полезными в дальнейшем.

Взгляды на структуру ДЭС постепенно уточнялись, что широко нашло свое отражение в литературе. В простой модели [9, 10] заряженный нанопузырь окружен диффузным слоем, в более сложной модели [11–17] заряженная поверхность

пузыря окружена слоем неподвижных противоионов – слоем Штерна и только лишь затем – диффузным слоем взвешенных противоионов. Следующее уточнение модели ДЭС на основе экспериментальных данных состоит в наличии гидратной прослойки между слоем Штерна и поверхностью пузыря [18–20]. Это теоретически поясняется в [21] большей удельной потенциальной энергией водородных связей, формирующих касательную гидратную оболочку, по сравнению с удельной потенциальной энергией радиально ориентированных моментов поляризации диполей молекул воды.

Из приведенного обзора видно, что структура ДЭС объемных нанопузырей неоднократно рассматривалась и уточнялась, однако детального теоретического анализа зависимости структуры ДЭС пузырей от их характеристик и внешней среды не было сделано.

Поэтому уточнение структуры ДЭС, в том числе условий существования слоя Штерна пузырей с учетом его заряда q_{st} , размеров пузырей и концентрации раствора солей углубит понимание их свойств и создаст предпосылки для технологического прогресса в данной области, что полезно и актуально.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В [21] определен заряд нанопузырей, при котором кулоновское притяжение достаточно для удержания

жания противоионов в слое Штерна, не позволяя тепловой энергии вырывать их, переводя в диффузный слой. Однако не только тепловая энергия противоионов является определяющим фактором стабильности ДЭС, но и другие его термодинамические характеристики, в частности энтропия. Заряд слоя Штерна q_{St} формируется противоионами диффузного слоя, которые в ходе броуновского движения закрепляются поверх заряда пузыря и удерживаются кулоновским притяжением в слое Штерна. В данной работе проведен анализ как термического, так и термодинамического равновесия структуры ДЭС. Определены условия формирования слоя Штерна в ДЭС: оценена величина заряда и размеров слоя Штерна, при которых энергия Гиббса ДЭС минимальна. Также учтена тепловая устойчивость слоя Штерна, которая реализуется, если энергия кулоновской связи противоионов слоя Штерна с зарядом пузыря на порядок больше их тепловой энергии. Определено влияние концентрации растворенных солей на критический радиус устойчивого слоя Штерна.

2. АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

В [18] экспериментально обнаружено слоистое структурирование воды вблизи поверхности раздела фаз. Соответственно, структуру ДЭС можно представить в виде сферичных концентрических слоев, вложенных друг в друга:

1. Поверхность нанопузыря радиусом r_0 и с зарядом q_0 .
2. Гидратная оболочка нанопузыря толщиной $\Delta \approx 1$ нм — слой т.н. межфазной воды с относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\Delta) = \epsilon_{St} \approx 3$, уменьшенной за счет взаимодействия диполей воды с поверхностью нанопузыря.
3. Слой Штерна радиусом $r_{St} = r_0 + \Delta$ и зарядом q_{St} — плотный слой противоионов, удерживаемых кулоновским взаимодействием с зарядом нанопузыря q_0 ;
4. Водная среда диффузного слоя вне слоя Штерна — полярный электролит, где относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 80$.

Стабильность противоионов определяется, очевидно, у внешней границы слоя Штерна при $r = r_{St}$, где имеет смысл проводить анализ. Заряд нанопузыря q_0 частично экранирован зарядом противоионов слоя Штерна q_{St} . Поэтому за пределами внешней границы слоя Штерна действует эффективный заряд q :

$$q = q_0 - q_{St}. \quad (1)$$

Оценим заряд слоя Штерна q_{St} , образованного притяжением противоионов диффузного слоя, к

заряду q_0 нанопузыря, но отделенного от него, как отмечалось выше, слоем гидратной оболочки — Δ . Модель ДЭС можно представить в виде сферического конденсатора с радиусом обкладок r_{St} и $r_{St} + L(c)$, зарядом q и емкостью $C(r_{St})$, где

$$C(r_{St}) = 4\pi\epsilon_0\epsilon r_{St} \left(1 + \frac{r_{St}}{L(c)}\right), \quad (2)$$

где c — концентрация растворенной одновалентной соли, длина Дебая:

$$L(c) = \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon k_B T}{2q_e^2 N_A c}}, \quad (3)$$

N_A — число Авогадро, q_e — элементарный заряд, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, T — температура, k_B — постоянная Больцмана.

Энергия такого сферического конденсатора с учетом (1) равна:

$$W = \frac{(q_0 - q_{St})^2}{2C(r_{St})}. \quad (4)$$

Рассмотрим процесс установления термодинамического равновесия ДЭС при формировании заряда слоя Штерна. Пусть в начальный момент пузырь с зарядом q_0 и гидратной оболочкой окружен противоионами диффузного слоя, общий заряд которых равен заряду q_0 пузыря (по условию нейтральности среды), а заряд слоя Штерна $q_{St}^0 = 0$. Постепенно кулоновские силы втягивают часть противоионов диффузного слоя в слой Штерна, и система приходит к некоторому термодинамическому равновесию, при котором установится искомое значение заряда слоя Штерна q_{St} . Этот процесс описывается уравнением Гиббса [22] $dG = dU - TdS$, где dU — изменение внутренней энергии U . В нашем случае электростатической формой dU является dW , а TdS — изменение энтропийной (тепловой) энергии. Таким образом, изменение энергии Гиббса ДЭС dG равно:

$$dG = dW - TdS. \quad (5)$$

Дифференциал энергии (4) имеет вид: $dW = \frac{-2(q_0 - q_{St})dq_{St}}{2C(r_{St})}$, а $TdS = T \frac{S^0}{N_A} \left(-\frac{dq_{St}}{q_e}\right)$, где $S^0 = 58.45$ Дж/К моль — энтропия ионов Na^+ в водном растворе при стандартных условиях и концентрации раствора солей $c_0 = 1$ моль/кг (моль соли в 1 кг воды) [23], что соответствует концентрации 10^{-3} моль/м³. При пересчете справочного значения S^0 к значению $S(c)$ при используемой концентрации c получим: $S(c) = cS^0 \times 10^{-3}$. Поясним также, что $\left(-\frac{dq_{St}}{q_e}\right)$ — число противоионов диффузного слоя, перешедших в слой Штерна при

переносе заряда ($-dq_{St}$). Знак минус здесь отображает уменьшение числа противоионов диффузного слоя, когда их часть переходит в слой Штерна. Из (5) при условии равновесия системы $dG = 0$ получим:

$$q_{St} = q_0 - \frac{C(r_{St}^*)TS^0c10^{-3}}{N_Aq_e}. \quad (6)$$

Убыль энергии (4) конденсатора с ростом радиуса r_{St} постепенно снижает количество противоионов диффузного слоя, захваченных слоем Штерна.

Наконец, при некотором значении r_{St}^* радиуса слоя Штерна (назовем его критическим) противоионы диффузного слоя перестают закрепляться на пузыре и $q_{St} = 0$, когда сниженный электростатический фактор перестает уравнивать энтропийный. Слой Штерна не образуется. С учетом этого из (6) найдем нижнюю границу зависимости заряда пузыря с критическим радиусом слоя Штерна $q_0(r_{St}^*)$ от этого радиуса при термодинамическом равновесии ДЭС:

$$q_0(r_{St}^*) = \frac{C(r_{St}^*)TS}{N_Aq_e}. \quad (7)$$

Однако стабильность слоя Штерна может нарушаться, если тепловая энергия kT вырывает противоионы из него. Условие термической стабильности слоя Штерна имеет вид [21]:

$$q_{0T}(r_{St}) \geq \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon(\Delta)r_{St}10k_BT}{q_e}, \quad (8)$$

с учетом критерия термической стабильности [24]: $W_q > 10k_BT$, где энергия электростатической связи заряда q_e противоионов диффузного слоя с зарядом q_0 пузыря $W_q = \frac{q_0q_e}{4\pi\epsilon_0\epsilon(\Delta)r_{St}}$.

На рис. 1 показана нижняя граница зависимости (7) заряда пузыря $q_0(r_{St}^*)$ от критического радиуса его слоя Штерна при различных концентрациях c растворенной соли, а также (пунктиром) — линейная зависимость (8) заряда пузыря $q_{0T}(r_{St})$ от радиуса термически стабильного слоя Штерна, причем значения заряда нанопузыря должны одновременно удовлетворять условиям (7) и (8).

Обсудим смысл полученного графика на рис. 1. Согласно (7), $q_0(r_{St}^*)$ — заряд пузыря со слоем Штерна с зарядом $q_{St} = 0$ и такого радиуса, при котором этот слой термодинамически равновесен для соответствующей концентрации c . Одновременно при анализе (8) получим, что $q_{0T}(r_{St})$ — нижняя граница заряда пузыря с термически стабильным слоем Штерна. Поэтому в общем случае $q_{St} > 0$ стабильному слою Штерна соответствуют только

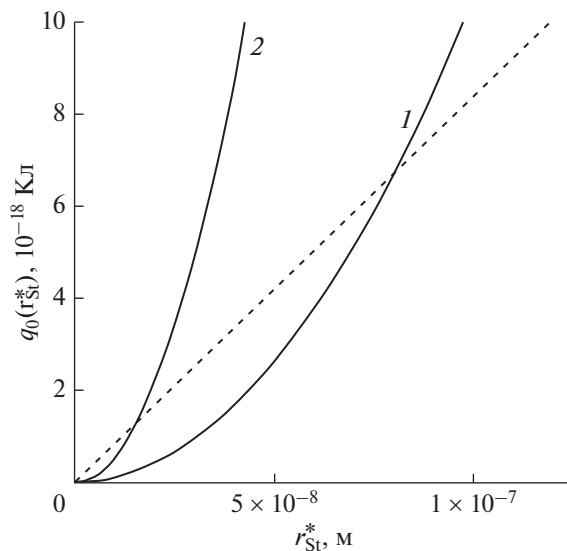


Рис. 1. Графики зависимости заряда нанопузыря $q_0(r_{St}^*)$ от критического радиуса его слоя Штерна при концентрациях растворенной соли $c_1, c_2 = 3, 8$ моль/м³ (сплошные кривые: слоя Штерна при концентрациях растворенной соли $c = 3$ (кривая 1) и 8 моль/м³ (кривая 2). Штриховая линия: зависимость заряда объемного нанопузыря с термически устойчивым слоем Штерна $q_{0T}(r_{St})$ от его радиуса r_{St} .

значения левее и выше параболических кривых заряда пузыря над штриховой прямой, поскольку ниже нее происходит отрыв противоионов из слоя Штерна за счет их термической энергии.

Остановимся на применимости (7) и (8). Равенство (7) изначально получено при условии $q_{St}(r_{St}) = 0$. С неравенством (8) ситуация сложнее. Заряд $q_{St}(r_{St})$ слоя Штерна экранирует заряд пузыря q_0 , согласно (1). Для определенности в [21] был принят заряд $q_{St} = 0$ из-за неизвестности его реального значения. Однако там же было показано, что величина q_{St} на стабильность слоя Штерна не влияет. Поэтому неравенство (8) остается справедливым и при условии $q_{St}(r_{St}) = 0$. Это делает возможным совместное применение (7) и (8).

Из приведенных на рис. 1 графиков видно, что крутизна зависимости заряда пузыря с термодинамически стабильным слоем Штерна от радиуса этого слоя возрастает с повышением концентрации раствора. При этом минимальные размеры критического радиуса слоя Штерна пузыря с повышением концентрации уменьшаются.

3. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЕЙ НА РАЗМЕР СЛОЯ ШТЕРНА

Понятно, что зона заряда пузыря с устойчивым слоем Штерна (термодинамически и терми-

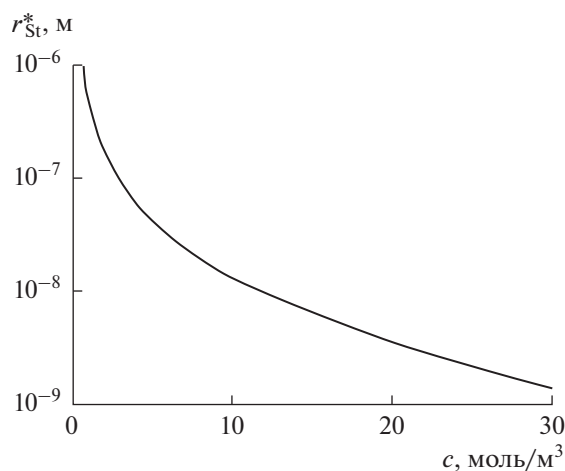


Рис. 2. График зависимости критического радиуса r_{St}^* слоя Штерна нанопузыря от концентрации c раствора соли.

чески) зависит от концентрации солей и лежит выше графиков, соответствующих уравнениям (7) и (8), одновременно. Приравняв эти функции и из полученного уравнения $q_0(r_{St}^*) = q_{0T}(r_{St}^*)$ определим с учетом (2) и (3) зависимость критического радиуса r_{St}^* слоя Штерна от концентрации c растворенной соли:

$$r_{St}^*(c) = \left(\frac{10\epsilon(\Delta)k_B N_A}{\epsilon S(c)} - 1 \right) L(c). \quad (9)$$

График зависимости (9) приведен на рис. 2.

Поскольку при критическом радиусе r_{St}^* слоя Штерна пузыря его заряд $q_{St} = 0$, то для общего случая $q_{St} > 0$ зона реальных значений r_{St}^* ограничена сверху графиком на рис. 2.

В качестве примера укажем, что в пресной воде ($c = 0.01$ М) стабильны пузыри с радиусом слоя Штерна $r_{St}^*(c) < 13$ нм, что близко к результату авторов [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показал, что общего ответа о наличии или отсутствии слоя Штерна у объемных нанопузырей в воде нет. Этот слой формируется при определенных условиях: заряде и размере нанопузырей, а также концентрации раствора соли. Физическая основа этого следующая:

— стабильность слоя Штерна нанопузырей обеспечивается, когда энтропийная составляющая энергии Гиббса противоионов диффузного слоя уравновешивается кулоновской энергией противоионов, достаточной для термической устойчивости слоя Штерна;

— с ростом концентрации раствора граница стабильности смещается в сторону меньших размеров и зарядов пузыря.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № 121112200122–7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chaplin M. Water Structure and Science, Web site: www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html (2018).
2. Nazary S., Hassanzadeh A., He Y., Khoshdast H., Kowalczyk P.B. Recent developments in generation, detection and application of nanobubbles in flotation // Minerals. 2022. V. 12. № 4. P. 462. <https://doi.org/10.3390/min12040462>
3. Nirmalkar N., Pacek A.W., Barigou M. On the existence and stability of bulk nanobubbles // Langmuir. 2018. V. 34. № 7. P. 10964–10973. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01163>
4. Singh S.B., Shukla N., Cho C.H., Kim B.S., Park M.H., Kim K. Effect and application of micro- and nanobubbles in water purification // Toxicology and Environmental Health Sciences. 2021. V. 13. P. 9–16. <https://doi.org/10.1007/s13530-021-00081-x>
5. Гамаюнов Н.И. Воздействие постоянного магнитного поля на движущиеся растворы и суспензии // Коллоидный журнал. 1994. Т. 56. № 2. С. 290–298.
6. Kelsall G.H., Tang S., Yurdakult S., Smith A.L. Electrophoretic behaviour of bubbles in aqueous electrolytes // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. № 20. P. 3887–3893.
7. Meegoda J.N., Hewage S.A., Batagoda J.H. Stability of nanobubbles // Environmental Engineering Science. 2018. V. 35. № 11. P. 1216–1227. <https://doi.org/10.1089/ees.2018.0203>
8. Koshoridze S.I., Levin Yu.K. Comment on “Can bulk nanobubbles be stabilized by electrostatic interaction?” by S. Wang, L. Zhou and Y. Gao // Physical Chemistry Chemical Physics. 2022. V. 24. P. 10622–10625.
9. Chan D.Y.C., Mitchell D.J. The free energy of an electrical double layer // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 95. № 1. P. 193–197. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90087-5)
10. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. Бабстонная структура воды и водных растворов электролитов // Успехи физических наук. 2016. Т. 186. № 9. С. 933–952. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.05.037796>
11. Hewage S.A., Kewalramani J., Meegoda J.N. Stability of nanobubbles in different salts solutions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 609. P. 125669. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125669>

12. *Meegoda J.N., Hewage S.A., Batagoda J.H.* Application of the diffused double layer theory to nanobubbles // *Langmuir* 2019. V. 35. № 37. P. 12100–12112. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01443>
13. *Lopez-Garsia J.J., Moya A. A., Horno J., Delgado A. Lez-Caballero F.G.* A network model of the electrical double layer around a colloid particle // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 183. P. 124–130. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0525>
14. *Ma X., Li M., Pfeiffer P.* Ion adsorption stabilizes bulk nanobubbles // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 606. P. 1380–1394. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.101>
15. *Wang H., Varghese J., Pilon L.* Simulation of electric double layer capacitors with mesoporous electrodes: Effects of morphology and electrolyte permittivity // *Electrochim. Acta.* 2011. V. 56. P. 6189–6197. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.140>
16. *Kyzas G.Z.* From bubbles to nanobubbles // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 10. P. 2592. <https://doi.org/10.3390/nano11102592>
17. *Leroy P.* A double layer model of the gas bubble/water interface // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 388. № 1. P. 243–256. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.029>
18. *Brown M.A., Goel A., Abbas Z.* Effect of electrolyte concentration on the Stern layer thickness at a charged interface // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 3790–3794. <https://doi.org/10.1002/anie.201512025>
19. *Fumagalli L., Esfandiar A., Fabregas R., et al.* Anomalous low dielectric constant of confined water // *Science*. 2018. V. 360. № 6395. P. 1339–1342. <https://doi.org/10.1126/science.aat41>
20. *Velasco-Velez J.-J.* The structure of interfacial water on gold electrodes studied by X-ray absorption spectroscopy // *Science*. 2014. V. 346. № 6211. P. 831–834. <https://doi.org/10.1126/science.1259>
21. *Левин Ю.К.* Условия стабильности слоя Штерна объемных нанопузырей в воде // *Изв. вузов. Физика*. 2022. Т. 65. № 12. С. 55–59.
22. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов / под ред. Стромберга А.Г. 4-е изд., испр. М.: Высшая школа, 2001.
23. *John A. Dean.* Lange's Handbook of Chemistry Tennessee, Knoxville Fifteenth Edition, McGraw-hill, Inc. 1999.
24. *Lipus L.C., Kroppe J., Crepinsek L.* Dispersion destabilization in magnetic water treatment // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 236. № 1. P. 60–66. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7392>