

01;03

Поверхностные нанопузыри с закрепленными границами

© С.И. Кошоридзе

Институт прикладной механики РАН,
Москва, Россия
E-mail: koshoridze-semen@yandex.ru

Поступило в Редакцию 4 марта 2019 г.
В окончательной редакции 4 марта 2019 г.
Принято к публикации 19 марта 2019 г.

Проведено теоретическое исследование формирования и устойчивости поверхностно заряженных нанопузырьков с фиксированными границами контакта с подложкой (так называемый пиннинг контактных линий). На основе термодинамического анализа показано, что при некоторых размерах нанопузырьков энергия Гиббса системы проходит через минимум, что свидетельствует о существовании равновесных устойчивых нанопузырьков.

Ключевые слова: нанопузырек, капиллярная формула Кельвина, закон Генри, потенциал Гиббса.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.11.47826.17763

В мире растет число экспериментальных и теоретических исследований поверхностных нанопузырьков. Это связано с их широким применением в различных отраслях техники и промышленности. Однако до сих пор нет общепринятой теории, объясняющей термодинамику и аномально большие времена жизни данных структур. Согласно теоретическим оценкам [1], нанопузырьки должны исчезать в течение нескольких микросекунд после рождения, однако вопреки теории они „живут“ сутками и даже неделями.

Можно назвать два основных фактора, обуславливающих стабильность поверхностных нанопузырьков. Первый — это заряд, компенсирующий колоссальное сжимающее лапласовское давление [2–5]. Данный заряд создается предположительно отрицательными ионами гидроксида OH^- [6]. Если бы не их электростатическое давление, давление газа в пузырьке было бы очень большим. Согласно закону Генри, концентрация любого растворенного в воде газа прямо пропорциональна ее парциальному давлению в атмосфере (считается, что вода контактирует с атмосферой). В отсутствие заряда парциальное давление газа в пузырьке значительно больше, чем в атмосфере, т.е. газ внутри пузырька неравновесный относительно того же газа, растворенного в воде. Поэтому газ выходит из нанопузырька. Из-за малости последнего процесс диффузии вещества из пузырька в воду происходит быстро, и пузырь исчезает [1]. Стабильностью могут обладать только те нанопузырьки, у которых лапласовское давление полностью компенсировано электростатическим давлением. В таких нанопузырьках парциальное давление газа равновесное.

Другим не менее важным фактором стабильности поверхностных нанопузырьков является так называемый „pinning“ (пиннинг) — закрепление линии контакта между пузырьком и твердой поверхностью [7–12]. В результате возникает стабилизирующая пузырь отрицательная обратная связь: при увеличении пузырька сжимающие

капиллярные силы растут, а при уменьшении они, наоборот, уменьшаются. Причины пиннинга неясны. В [13] сделано предположение, что этот эффект вызван неоднородностями и вязкоупругими деформациями подложки. В известных термодинамических исследованиях [14–16] эффекты пиннинга и заряда нанопузырьков не учитывались.

Проведем термодинамический анализ возникновения нанопузырька на границе раздела вода–гладкая гидрофобная поверхность с учетом пиннинга и заряда нанопузырька. Изменение термодинамического потенциала Гиббса ΔG при образовании заряженного пузырька на гладкой границе раздела твердое тело–жидкость (вода) (рис. 1) записывается как сумма поверхностной ΔG_s , объемной ΔG_v и электростатической ΔG_e составляющих

$$\Delta G = \Delta D_s + \Delta G_v + \Delta G_e. \quad (1)$$

Образование пузырька будет термодинамически возможно только при выполнении условия $\Delta G < 0$.

Эффект пиннинга предполагает, что в процессе изменения радиуса нанопузырька R_b площадь поверхности пузырь–твердое тело сохраняется постоянной

$$A_{sg} = \pi R_b^2 \sin^2 \omega = \text{const}. \quad (2)$$

Изменение свободной энергии Гиббса при формировании двойного электрического слоя на границе пузырь–вода отрицательно: $\Delta G_e < 0$. Отрицательные потенциалы, образующие ионы гидроксида OH^- , самопроизвольно переходят из воды на пузырь. В результате потенциал Гиббса системы понижается. Пузырь приобретает отрицательный заряд, а в воде вокруг него образуется положительная область объемного заряда. Изменение свободной энергии Гиббса при образовании двойного слоя ΔG_e равно интегралу от плотности поверхностного заряда пузырька $\sigma(\psi)$ по потенциалу поверхности раздела пузырек–вода ψ (ψ и σ обозначают абсолютные значения отрицательного электростатического потенциала

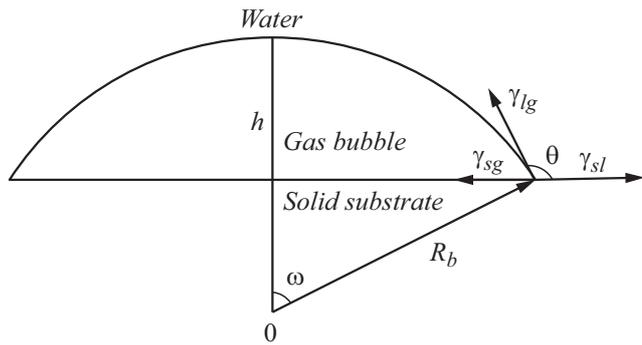


Рис. 1. Нанопузырь на гладкой поверхности раздела вода–твердое тело. h и ω — высота и полярный угол нанопузырька, $\theta = \pi - \omega$ — характерный контактный угол между пузырьком и плоской поверхностью, γ_{lg} , γ_{sg} и γ_{sl} — коэффициенты поверхностного натяжения на границе жидкость–газ, твердое тело–газ и твердое тело–жидкость соответственно.

и отрицательной поверхностной плотности заряда нанопузырька) [17]:

$$\Delta G_e = -A_{lg} \int_0^{\psi_0} \sigma(\psi) d\psi. \quad (3)$$

Здесь

$$A_{lg} = 2\pi R_b^2 (1 - \cos \omega) = 2\pi R_b^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{A_{sg}}{\pi R_b^2}}\right) \quad (4)$$

— площадь границы раздела вода–пузырек, ψ_0 — конечный электростатический потенциал пузырька (так называемый электрокинетический потенциал), ω — полярный угол (рис. 1).

Для нахождения функции $\sigma(\psi)$ решается сферически-симметричное уравнение Больцмана–Пуассона. Для распределения электростатического потенциала $\psi(r)$ в области $r \geq R_b$ имеем

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \psi(r) \right) = \frac{2ce}{\epsilon_0 \epsilon} N_A \operatorname{sh} \left(\frac{e\psi(r)}{k_B T} \right). \quad (5)$$

Граничные условия следующие:

$$\psi(R_b) = \psi_0, \quad \left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r \rightarrow \infty} = 0, \quad (6)$$

плотность заряда на поверхности пузырька σ находится из соотношения

$$\sigma = -\epsilon_0 \epsilon \left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=R_b}. \quad (7)$$

Здесь N_A — число Авогадро, k_B — постоянная Больцмана, c — молярная концентрация солей в воде (для простоты рассматриваем соль NaCl), T — абсолютная температура, ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ — диэлектрическая проницаемость воды, e — элементарный заряд.

Из-за заряда в соотношении Юнга–Лапласа дополнительно фигурирует электростатическое давление p_e , компенсирующее избыточное капиллярное давление:

$$\sum_{i=1}^2 p_{gi} + p_e = p_a + \frac{2\gamma_{lg}}{R_b}. \quad (8)$$

Равенство (8) очень важно для нашей теории. Исходя из экспериментально наблюдаемой стабильности нанопузырьков мы констатируем, что величина заряда на их поверхности достаточна для выполнения равенства (8). Величины p_{g1} и p_{g2} — парциальные давления азота и кислорода в пузырьке соответственно. Согласно формуле Кельвина, давление насыщенного пара в пузырьке меньше, чем в атмосфере над плоской поверхностью. Соотношение Кельвина можно обобщить для любых растворенных в воде газов. Пусть парциальное давление газа в атмосфере (над плоской поверхностью) равно — p_{ai} . Тогда парциальное давление того же газа в пузырьке запишется как (граница раздела вода–твердое тело находится на малой глубине)

$$p_{gi} = p_{ai} \exp \left(-\frac{2\gamma_{lg} M_i}{\rho R_b R T} \right). \quad (9)$$

Здесь M_i — молярная масса i -го компонента, ρ — плотность воды, R — универсальная газовая постоянная.

Найдем электростатическое давление в вершине пузырька p_e . Для этого разобьем шаровой слой на полосы площадью

$$dS = 2\pi R_b^2 \sin \alpha d\alpha. \quad (10)$$

Каждая полоса создает в вершине пузыря электростатическое поле с вертикальной составляющей, равной

$$dE_z = \frac{\cos(0.5\alpha) \sigma d\alpha}{4\epsilon_0}. \quad (11)$$

После интегрирования по углу α от 0 до ω , для электростатического давления в вершине пузырька получим

$$p_e = \sigma E_z = \frac{\sigma^2 \sin(0.5\omega)}{2\epsilon_0}. \quad (12)$$

Строго говоря, электростатическое давление в разных точках пузырька разное (оно зависит от полярного угла α). Учет этого обстоятельства усложняет теорию, так как поверхность пузырька перестанет быть сферической. Для упрощения физической картины ниже допустим, что электростатическое давление p_e однородно по всей поверхности нанопузырька и вычисляется по формуле (12).

Подставив (9) и (12) в (7), можно найти σ и в конечном счете из (2) вычислить электростатическую составляющую ΔG_e .

Для поверхностной составляющей гиббсовского потенциала можно написать выражение [5,16]:

$$\Delta G_s = A_{lg} \gamma_{lg} + A_{sg} (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}). \quad (13)$$

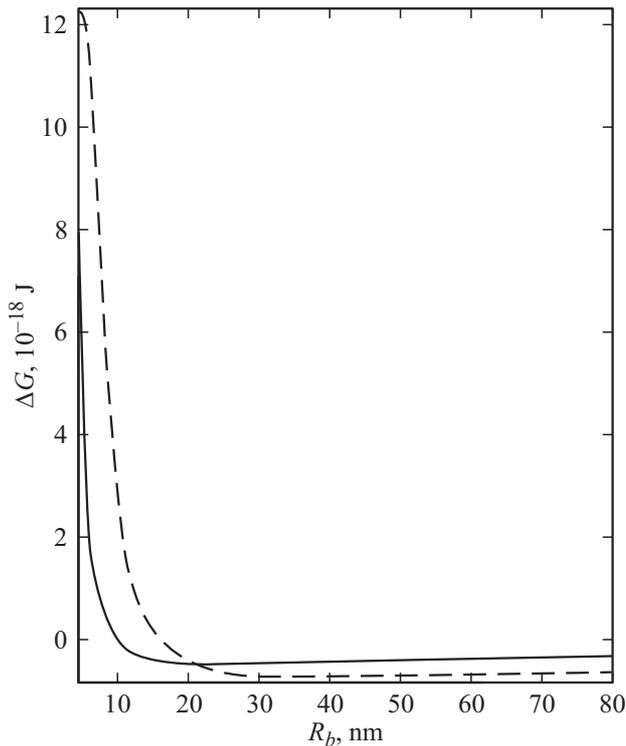


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса образования поверхностного напузырька ΔG от радиуса R_b при фиксированном значении площади контакта твердое тело–пузырь A_{sg} . Сплошная линия — $A_{sg} = 78 \text{ nm}^2$, штриховая линия — $A_{sg} = 156 \text{ nm}^2$. Расчетные параметры: $c = 0.5 \text{ mol/m}^3$, $p_a = 10^5 \text{ Pa}$, $T = 293 \text{ K}$, $p_{a1} = 0.8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $p_{a2} = 0.2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $M_1 = 0.028 \text{ kg/mol}$ (азот), $M_2 = 0.032 \text{ kg/mol}$ (кислород), $\varepsilon = 81$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$, $\gamma_{lg} = 0.072 \text{ J/m}^2$.

Контактный угол между твердым телом и водой θ удовлетворяет формуле Юнга

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}. \quad (14)$$

Подставляя (2), (14) и (4) в (13), для поверхностной составляющей энергии Гиббса получим окончательно

$$\begin{aligned} \Delta G_s &= \pi R_b^2 \gamma_{lg} (2 - 2 \cos \omega - \sin^2 \omega \cos \omega) \\ &= \pi R_b^2 \gamma_{lg} \left(2 - 2 \sqrt{1 - \frac{A_{sg}}{\pi R_b^2}} - \frac{A_{sg}}{\pi R_b^2} \sqrt{1 - \frac{A_{sg}}{\pi R_b^2}} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Газ в пузырьке находится в равновесии с тем же газом, растворенным в воде, т. е. химические потенциалы каждого компонента в газовой фазе и в растворенном состоянии равны. Объемную часть изменения потенциала Гиббса газовой фазы (и всей системы) можно записать как разность суммарных химических потенциалов компонентов (азот, кислород) над плоской (атмосфера) и вогнутой (пузырь) поверхностями раздела фаз вода–

воздух, используя соотношение Кельвина (9) [5,16]:

$$\Delta G_v = \sum_{i=1}^2 \Delta G_{vi} = RT \sum_{i=1}^2 n_i \ln \left(\frac{p_{gi}}{p_{ai}} \right) = -\frac{2\gamma_{lg}}{\rho R_b} \sum_{i=1}^2 M_i n_i. \quad (16)$$

Число молей n_i определим из уравнения состояния идеального газа

$$n_i = \frac{V_b p_{gi}}{RT}. \quad (17)$$

С учетом (2), (9), (16), (17) и (10) для объемной части изменения потенциала Гиббса ΔG_v получим окончательно выражение

$$\begin{aligned} \Delta G_v &= -\frac{2\gamma_{lg} \pi R_b^2}{3RT\rho} (1 - \cos \omega)^2 (2 + \cos \omega) \sum_{i=1}^2 p_{ai} M_i \\ &\times \exp \left(-\frac{2\gamma_{lg} M_i}{\rho R_b RT} \right) = -\frac{2\gamma_{lg} \pi R_b^2}{3RT\rho} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{A_{sg}}{\pi R_b^2}} \right)^2 \\ &\times \left(2 + \sqrt{1 - \frac{A_{sg}}{\pi R_b^2}} \right) \sum_{i=1}^2 p_{ai} M_i \exp \left(-\frac{2\gamma_{lg} M_i}{\rho R_b RT} \right). \end{aligned} \quad (18)$$

На основе приведенного выше анализа на рис. 2 построена зависимость энергии Гиббса образования нанопузырька ΔG от его радиуса R_b в условиях закрепления границы, т. е. при фиксированном значении площади A_{sg} . Как видно из расчета, с ростом радиуса R_b (выпуска газа

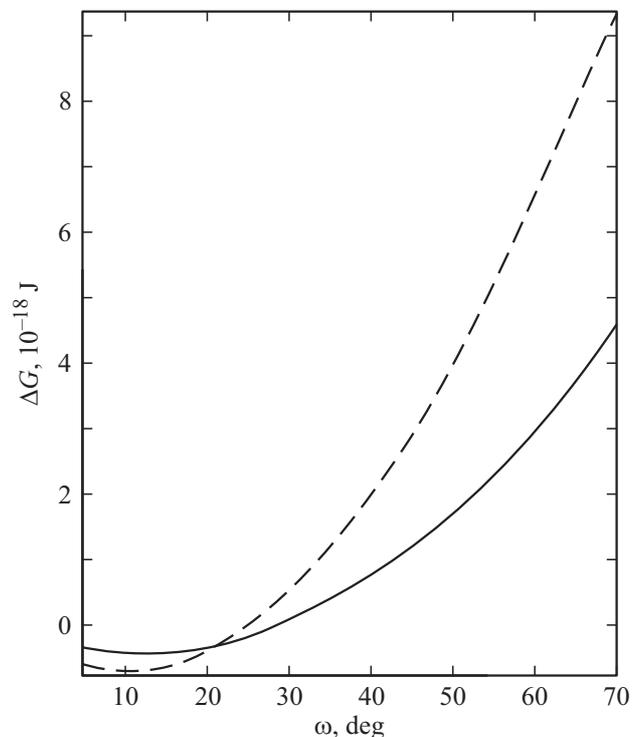


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса образования поверхностного нанопузырька ΔG от полярного угла ω при фиксированном значении площади контакта твердое тело–пузырь A_{sg} . Обозначения и расчетные параметры те же, что для рис. 2.

из него — уменьшения пузырька) величина ΔG уменьшается, становится отрицательной и дальше наблюдается слабый минимум. Аналогично, согласно рис. 3, при сдувании пузырька, т.е. уменьшении полярного угла ω , энергия Гиббса пузырька уменьшается и проходит через минимум.

Следует особо подчеркнуть, что полученные результаты справедливы только для заряженного нанопузырька, создающего отрицательное (отталкивающее) давление внутри пузырька, в котором газ находится в равновесии с тем же газом, растворенным в воде (8). Необходимое для этого число ионов гидроксида на единицу площади нанопузырька меняется от $\sigma/e = 1.6 \text{ nm}^{-2}$ (при $R_b = 10 \text{ nm}$) до $\sigma/e = 0.5 \text{ nm}^{-2}$ (при $R_b = 80 \text{ nm}$).

Таким образом, в условиях пиннинга равновесный заряженный нанопузырек при определенных значениях радиуса R_b и полярного угла ω обладает минимумом свободной энергии Гиббса и стабилен.

Список литературы

- [1] *Ljunggren S., Eriksson J.C.* // *Colloids Surface A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1997. V. 129–130. P. 151–155.
- [2] *Koshoridze S.I., Levin Yu.K.* // *Nanosci. Technol.* 2019. V. 10. N 1. P. 21–27. DOI: 10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2018028801
- [3] *Кошоридзе С.И., Левин Ю.К.* // *Письма в ЖТФ.* 2019. Т. 45. В. 1. С. 61–62. DOI: 10.21883/PJTF.2019.01.47161.17521
- [4] *Бошеняттов Б.В., Кошоридзе С.И., Левин Ю.К.* // *Изв. вузов. Физика.* 2019. Т. 61. № 10. С. 149–155.
- [5] *Кошоридзе С.И., Левин Ю.К.* // *Инж. физика.* 2019. № 2. С. 14–18. DOI: 10.25791/infizik.02.2019.477
- [6] *Chaplin M.* *Water structure and science.* 2018. Accessed: www.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html
- [7] *Sun Y., Xie G., Peng Y., Xia W., Sha J.* // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2016. V. 495. P. 176–186. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.01.050
- [8] *Lohse D., Zhang X.* // *Phys. Rev. E.* 2015. V. 91. N 3. P. 031003 (1–5). DOI: 10.1103/PhysRevE.91.031003
- [9] *Liu Y., Zhang X.* // *Chin. Phys. B.* 2018. V. 27. N 1. P. 014401 (1–9). DOI: 10.1088/1674-1056/27/1/014401.
- [10] *Zhang X., Chan D.Y.C., Wang D., Maeda N.* // *Langmuir.* 2013. V. 29. N 4. P. 1017–1023. DOI: 10.1021/la303837c
- [11] *Xiao Q., Liu Y., Guo Z., Liu Z., Zhang X.* // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. N 13. P. 131601. DOI: 10.1063/1.5000831
- [12] *Xiao Q., Liu Y., Guo Z., Liu Z., Frenkel D., Dobnika J., Zhang X.* // *Eur. Phys. J. E.* 2017. V. 40. N 12. P. 114 (1–6). DOI: 10.1140/epje/i2017-11604-7
- [13] *Attard P.* // *Langmuir.* 2016. V. 32. N 43. P. 11138–11146. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01563
- [14] *Yarom M., Marmur A.* // *Langmuir.* 2015. V. 31. N 28. P. 7792–7798. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00715
- [15] *Zargarzadeh L., Elliott J.A.W.* // *Langmuir.* 2016. V. 32. N 43. P. 11309–11320. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01561
- [16] *Colaco R., Serro A.P., Saramago B.* // *Surf. Sci.* 2009. V. 603. N 18. P. 2870–2873. DOI: 10.1016/j.susc.2009.07.034
- [17] *Verwey E.J., Overbeek J.T.G.* *Theory of the stability of lyophobic colloids.* Elsevier Inc., 1948. 216 p.