

Образование пузырька на гидрофобной поверхности

© С.И. Кошоридзе, Ю.К. Левин

Институт прикладной механики РАН,
125040 Москва, Россия
e-mail: koshoridze-semen@yandex.ru

Поступило в Редакцию 30 апреля 2019 г.
В окончательной редакции 18 декабря 2019 г.
Принято к публикации 15 января 2020 г.

Исследовано образование заряженного равновесного нанопузырька на гладкой гидрофобной поверхности раздела вода–твердое тело. Даны выражения для изменения энергии Гиббса системы с учетом капиллярной формулы Кельвина, электростатической энергии двойного электрического слоя на границе пузырь–вода и поверхностной энергии. Показано, что график зависимости энергии Гиббса от радиуса нанопузырька имеет минимум, что указывает на возможность самопроизвольной генерации данных наноструктур. Исследована зависимость энергии Гиббса от контактного угла, а также солёности и коэффициента поверхностного натяжения воды. Рассчитан поверхностный заряд, необходимый для стабильности нанопузырей.

Ключевые слова: поверхностный нанопузырь, двойной электрический слой, энергия Гиббса, капиллярная формула Кельвина, поверхностное натяжение воды.

DOI: 10.21883/JTF.2020.06.49272.182-19

В мире растёт число экспериментальных исследований поверхностных нанопузырьков в связи с их широким применением в различных областях науки и техники [1], однако до сих пор не ясны ни термодинамика, ни аномально большие времена жизни данных структур.

В [2, 3] была предпринята попытка термодинамического расчёта образования равновесных нанопузырьков на границе раздела вода–гидрофобная поверхность (рис. 1) без учёта заряда. В [4] справедливость данной теории была подвержена критике. В настоящей работе проводится термодинамический анализ образования равновесного пузырька на гидрофобной поверхности и исправлены неточности, допущенные в [2,3].

Будем считать, что образование пузырька в системе воздух–вода–гидрофобная поверхность происходит в изобарно-изотермических условиях. Изменение термодинамического потенциала Гиббса ΔG при образовании заряженного пузырька на гладкой границе раздела твёрдое тело–жидкость (вода) записывается как сумма поверхностной ΔG_s и объёмной ΔG_v составляющих [2,3]. В нашей теории учтём, что пузырь имеет заряд [5], поэтому добавляется составляющая ΔG_e , связанная с энергией двойного электрического слоя:

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

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

Изменение энергии Гиббса при формировании двойного электрического слоя на границе пузырь–вода отрицательно: $\Delta G_e < 0$. Согласно [5], отрицательные ионы гидроксида переходят из воды на пузырь, уменьшая потенциал Гиббса системы. Пузырь приобретает отрицательный заряд, а в воде вокруг него образуется положительная область объёмного заряда, ширина которого

зависит от концентрации солей в воде. Изменение свободной энергии Гиббса ΔG_e при образовании двойного слоя равно интегралу [6]

$$\Delta G_e = -A_{lg} \int_0^{\psi_0} \sigma(\psi) d\psi, \quad (2)$$

где $\sigma(\psi)$ — модуль плотности поверхностного заряда пузырька, ψ — модуль потенциала поверхности раздела пузырька, площадь границы раздела вода–пузырек

$$A_{lg} = 2\pi R_b^2(1 - \cos \omega) = 2\pi R_b^2(1 + \cos \theta), \quad (3)$$

ψ_0 — электрокинетический потенциал пузырька, ω — полярный угол, $\theta = 180^\circ - \omega$ — так называемый характерный контактный угол между гладкой поверхностью и пузырьком (рис. 1).

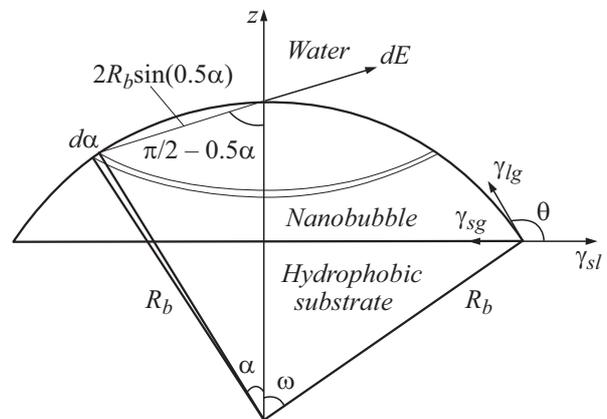


Рис. 1. Нанопузырь на гладкой поверхности раздела вода–твердое тело.

Выражение (2) можно представить как энергию сферического конденсатора:

$$\Delta G_e = -\frac{A_{lg}^2 \sigma^2}{2C}, \quad (4)$$

где $\sigma \equiv \sigma(\psi_0)$. Для простоты расчетов будем считать, что потенциал ψ вокруг пузырька обратно пропорционален радиусу R_b пузырька. Тогда применима формула для емкости сферического конденсатора радиуса R_b (рис. 1):

$$C = \frac{A_{lg}}{R_b^2} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon R_b (R_b + L_D)}{L_D} \quad (5)$$

— электрическая емкость пузыря, представляемого как конденсатор с обкладками в виде шаровых сегментов и расстоянием между обкладками, равным длине Дебая:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{2e^2 N_A c}}, \quad (6)$$

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

Поверхностная составляющая энергии Гиббса ΔG_s вычисляется по формуле [2]

$$\Delta G_s = A_{lg} \gamma_{lg} + A_{sg} (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}), \quad (7)$$

где γ_{lg} , γ_{sg} и γ_{sl} — коэффициенты поверхностного натяжения на границе жидкость–газ, твердое тело–газ и твердое тело–жидкость соответственно

$$A_{sg} = \pi R_b^2 \sin^2 \omega = \pi R_b^2 \sin^2 \theta \quad (8)$$

— площадь границы раздела твердое тело–пузырек. Контактный угол θ между твердым телом и водой удовлетворяет формуле Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}. \quad (9)$$

Формулы (3), (7)–(9) дают

$$\Delta G_s = \pi R_b^2 \gamma_{lg} (2 + 2 \cos \theta + \sin^2 \theta \cos \theta). \quad (10)$$

Газы в пузырьке находятся в равновесии с тем же газом, растворенными в воде, т.е. химический потенциал каждой компоненты (вода, азот, кислород) в газовой фазе и в растворенном состоянии равны. Это означает, что массообмена между водой и пузырьком не происходит. Будем считать, что объемная часть гиббсовского потенциала жидкой фазы при образовании пузырька не меняется [2,3]. Объемную часть изменения потенциала Гиббса газовой фазы (и всей системы) можно записать как разность суммарных химических потенциалов компонентов над плоской (атмосфера) и вогнутой (пузырь)

поверхностями раздела фаз вода–воздух, используя соотношение Кельвина (считается, что вода контактирует с атмосферой, а пузырек находится на малой глубине):

$$\begin{aligned} \Delta G_v &= \sum_{i=1}^3 \Delta G_{vi} = RT \sum_{i=1}^3 n_i \ln \left(\frac{p_{gi}}{p_{ai}} \right) \\ &= -\frac{2\gamma_{lg}}{\rho R_b} \sum_{i=1}^3 M_i n_i < 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь n_i — число молей i -ой компоненты в пузырьке, R — универсальная газовая постоянная, ρ — плотность воды, M_i — молярная масса той же компоненты ($i = 1, 2, 3$ — для воды, азота, кислорода соответственно); p_{gi} — парциальное давление i -ой компоненты в пузырьке, связанное с парциальным давлением той же компоненты в атмосфере p_{ai} соотношением Кельвина:

$$p_{gi} = p_{ai} \exp \left(-\frac{2\gamma_{lg} M_i}{\rho R_b RT} \right). \quad (12)$$

Следует отметить, что в [2] давление внутри пузыря приравнялось к давлению паров воды без учета давления азота и кислорода, а вместо молярного объема воды $\frac{M_i}{\rho}$ фигурировал объем пузырька.

Число молей n_i определим из уравнения состояния идеального газа

$$n_i = \frac{V_b p_{gi}}{RT}. \quad (13)$$

Здесь

$$V_b = \frac{\pi}{3} R_b^3 (\cos \omega + 2)(1 - \cos \omega)^2 \quad (14)$$

— объем поверхностного нанопузырька.

С учетом (11)–(14) для объемной части изменения гиббсовского потенциала получим

$$\begin{aligned} \Delta G_v &= -\frac{2\gamma_{lg} \pi R_b^2}{3RT\rho} (1 - \cos \omega)^2 (2 + \cos \omega) \sum_{i=1}^3 p_{ai} M_i \\ &\times \exp \left(-\frac{2\gamma_{lg} M_i}{\rho R_b RT} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Как отмечено выше, равновесные пузыри имеют поверхностный заряд, поэтому в соотношении Юнга–Лапласа в отличие, например, от других работ по термодинамике поверхностных нанопузырьков [7,8], в настоящей работе учтено электростатическое давление p_e , компенсирующее избыточное капиллярное давление [9]:

$$\sum_{i=1}^3 p_{gi} + p_e = p_a + \frac{2\gamma_{lg}}{R_b}. \quad (16)$$

Осталось найти связь между радиусом R_b и плотностью σ поверхностного заряда и рассчитать, какой заряд пузырька необходим для установления механического равновесия (16). Для упрощения физической картины

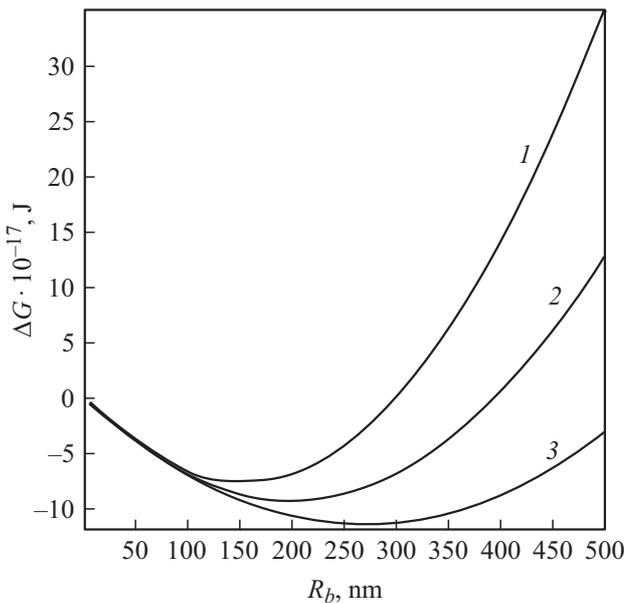


Рис. 2. Изменение потенциала Гиббса при образовании поверхностного нанопузырька ΔG как функция радиуса R_b при различных значениях контактного угла θ . Расчетные параметры: $c = 0.01 \frac{\text{mol}}{\text{л}}$, $M_1 = 0.018 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$, $M_2 = 0.028 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$, $M_3 = 0.032 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$, $p_a = 1 \text{ atm}$, $T = 293 \text{ K}$, $p_{a1} = 0.34 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, $p_{a2} = 0.8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $p_{a3} = 0.2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $\gamma_{lg} = 0.072 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$, $\varepsilon = 81$; 1 — $\theta = 158^\circ$, 2 — $\theta = 160^\circ$, 3 — $\theta = 162^\circ$.

допустим, что заряд равномерно распределен на поверхности пузырька, а электростатическое давление p_e однородно по всей его поверхности. Найдем электростатическое давление в пузырьке p_e . Для этого разобьем шаровой слой на полосы площадью

$$dS = 2\pi R_b^2 \sin \alpha d\alpha. \quad (17)$$

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

$$dE_z = \frac{\cos(0.5\alpha)\sigma d\alpha}{4\pi\varepsilon_0}. \quad (18)$$

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

$$p_e = \sigma E_z = \frac{\sigma^2 \sin(0.5\omega)}{2\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{\sigma^2 \cos(0.5\theta)}{2\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (19)$$

Если подставить (19) в (16), можно посчитать σ и электростатическую энергию ΔG_e (2).

Таким образом, получены все слагаемые для изменения энергии Гиббса ΔG (1) при образовании заряженного поверхностного нанопузырька. Надо еще раз подчеркнуть, что нанопузырь равновесный: он соответствует условию динамического равновесия с окружающей средой (16), а давление газа внутри него соответствует равновесному согласно (12).

На рис. 2 представлена зависимость энергии Гиббса образования равновесного нанопузырька ΔG от его радиуса R_b . Минимуму на данной кривой соответствуют радиусы пузырьков $R_{b \min}$ с максимальной вероятностью образования.

Из графиков рис. 2 следует, что с увеличением контактного угла θ значение $R_{b \min}$ и глубина минимума функции $\Delta G(R_b)$ возрастают.

На рис. 3 представлена зависимость $\Delta G(R_b)$ при различных значениях солености воды. С увеличением концентрации солей c уменьшается длина Дебая L_D , растет емкость двойного слоя C и при заданном поверхностном заряде σ , согласно (4), уменьшается доля отрицательной электростатической составляющей энергии Гиббса ΔG_e (см. (1)). В результате графики $\Delta G(R_b)$ смещаются вверх, и условия образования нанопузырьков ухудшаются. На рис. 4 представлена зависимость $\Delta G(R_b)$ при различных значениях коэффициента поверхностного натяжения воды γ_{lg} . Если величина γ_{lg} уменьшается из-за наличия в воде поверхностно-активных веществ, то это вызывает уменьшение сжимающего лапласовского давления p_e и соответственно уменьшение плотности поверхностного заряда σ (см. (6)) и модуля электростатической составляющей энергии Гиббса ΔG_e . Как следствие — глубина минимума функции $\Delta G(R_b)$ уменьшается.

На всех приведенных на рис. 2–4 графиках при изменении радиуса R_b пузырька контактный угол θ остается постоянным. Этим наша теория отличается от так называемой теории пининга [1,10]. Пининг — это за-

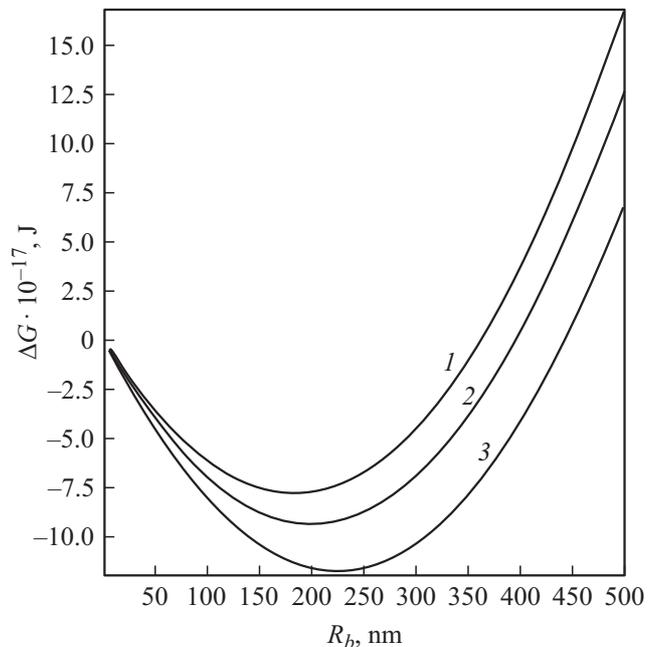


Рис. 3. Изменение потенциала Гиббса при образовании поверхностного нанопузырька ΔG как функция радиуса R_b при разных значениях солености воды c . Расчетные параметры: $\theta = 160^\circ$, остальные такие же, что на рис. 2. 1 — $c = 0.012 \frac{\text{mol}}{\text{л}}$, 2 — $c = 0.010 \frac{\text{mol}}{\text{л}}$, 3 — $c = 0.008 \frac{\text{mol}}{\text{л}}$.

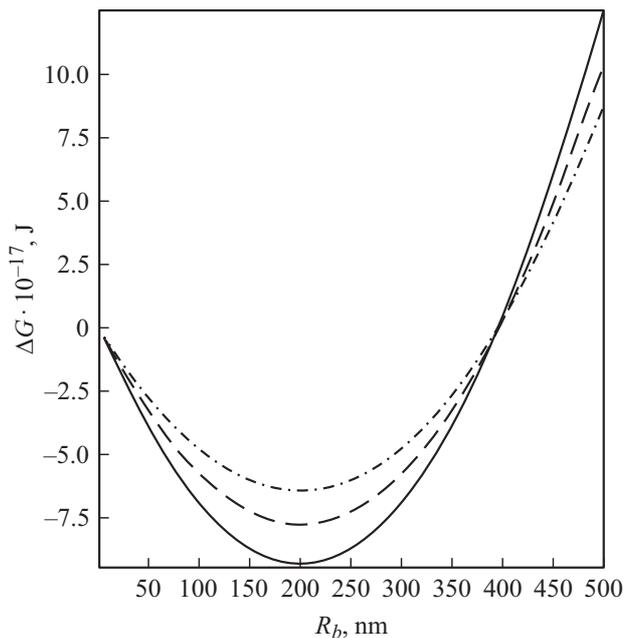


Рис. 4. Изменение потенциала Гиббса при образовании поверхностного нанопузырька ΔG как функция радиуса R_b при разных значениях коэффициента поверхностного натяжения воды γ_{lg} . Расчетные параметры: $\theta = 160^\circ$, остальные такие же, что на рис. 2. Сплошная линия — $\gamma_{lg} = 0.072 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$, штриховая линия — $\gamma_{lg} = 0.060 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$, штрихпунктирная линия — $\gamma_{lg} = 0.050 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$.

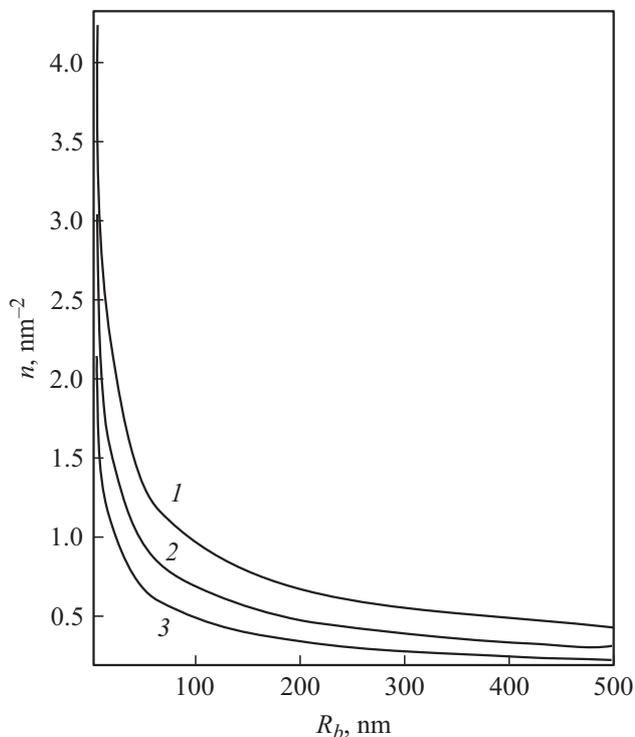


Рис. 5. Зависимость количества элементарных зарядов, приходящихся на единицу площади поверхностного нанопузырька n от его радиуса R_b , для различных значений контактного угла θ . Расчетные параметры такие же, как на рис. 2. 1 — $\theta = 170^\circ$, 2 — $\theta = 160^\circ$, 3 — $\theta = 140^\circ$.

крепление границы между подложкой и поверхностным нанопузырьком: при росте пузырька контактный угол уменьшается, лапласовское давление растет и пузырь стабилизируется. Пиннинг нанопузырька обеспечивается за счет шероховатости подложки. В изложенной выше теории устойчивость пузырька достигается его поверхностным зарядом.

На рис. 5 представлена зависимость числа элементарных зарядов e на единицу площади нанопузырька $n = \sigma/e$ от радиуса R_b при различных значениях контактного угла θ . С ростом контактного угла, согласно (19), электростатическое давление p_e падает, и для сохранения давления нужно увеличивать плотность поверхностного заряда σ . При типичной концентрации ПН в воде [5] 10^{14} m^{-3} , имеющих диаметр $R_b = 100 \text{ nm}$, получим, что для стабилизации ПН требуется примерно 10^{18} ионов гидроксида на 1 m^3 воды. Если учесть, что нейтральному показателю кислотности $pH = 7$ при комнатной температуре соответствует концентрация ионов гидроксида $6 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$, можно сделать вывод, что для обеспечения стабильности поверхностных нанопузырьков адсорбированными ионами OH^- , вода должна быть нейтральной или щелочной.

Следует отметить, что дополнительными факторами, обеспечивающими стабильность поверхностных нанопузырьков, могут являться:

1. Отрицательное значение линейного натяжения на границе раздела твердой, газообразной и жидкой фаз [11];

2. Отрицательное расклинивающее давление, возникающее внутри пузырька вблизи границы трех фаз, вызванное ван-дер-ваальсовым взаимодействием молекул воды и подложки, увеличивающее контактный угол θ [12].

В последующих работах авторов предполагается провести учет влияния зарождения и стабильности нанопузырьков.

Основные результаты

1. На гладкой гидрофобной поверхности возможно спонтанное образование поверхностных нанопузырьков, стабилизированных электрическим зарядом. Показано, что зависимость изменения энергии Гиббса нанопузырька от его радиуса $\Delta G(R_b)$ имеет минимум.

2. С ростом характерного контактного угла между нанопузырьком и гидрофобной подложкой θ и уменьшением солености воды c увеличивается вероятность образования нанопузырька и диапазон допустимых значений его радиуса R_b .

3. Уменьшение коэффициента поверхностного натяжения воды γ_{lg} понижает вероятность образования заряженных равновесных нанопузырей.

4. С увеличением контактного угла θ нанопузырька возрастает необходимая для его стабилизации плотность заряда σ . Показано, что водная среда должна быть нейтральной или щелочной.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Sun Y, Xie G, Peng Y, Xia W, Sha J // Colloid. Surface. A. 2016. Vol. 495. P. 176–186.
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.01.050
- [2] Colaco R., Serro A.P., Saramago B. // Surf. Sci. 2009. Vol. 603. P.2870–2873. DOI: 10.1016/j.susc.2009.07.034
- [3] Colaco R., Serro A.P., Saramago B. // Surf. Sci. 2010. Vol. 604. P. 478–479. DOI: 10.1016/j.susc.2009.12.002
- [4] Seddon J.R.T., Zandvliet H.J.W. // Surf. Sci. 2010. Vol. 604. P. 476–477. DOI: 10.1016/j.susc.2009.11.030
- [5] Chaplin M. Water structure and science [Электронный ресурс]. Режим доступа:
www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html
- [6] Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G. Theory of the stability of lyophobic colloids. Elsevier, 1948. 205 p.
- [7] Yarom M., Marmur A. // Langmuir. 2015. Vol. 31. P. 7792–7798. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00715
- [8] Zargarzadeh L., Elliott J.A.W. // Langmuir. 2016. Vol. 32. P. 11309–11320. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01561
- [9] Koshoridze S.I., Levin Yu.K. // Nanosci. Technol. 2019. Vol. 10. N 1. P. 21–27.
DOI: 10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2018028801
- [10] Lohse D., Zhang X. // Phys. Rev. E. 2015. Vol. 91. 031003.
DOI: 10.1103/PhysRevE.91.031003
- [11] Kameda N., Sagashi S., Nakabayashi S. // Surf. Sci. 2008. Vol. 602. P. 1579–1584.
- [12] Svetovay V.B., Devičl, Snaeijer J.H., Lahse D. // Langmuir. 2016. Vol. 32. P. 1188–11196.
DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01812