

УДК 541.18:541.136:66.087

Д.В. Бондарь, В.Г. Нефедов

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ГАЗ–ЖИДКОСТЬ. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Разработана математическая модель, позволяющая оценить удельную электропроводность тонкого слоя водного электролита на границе с газовой фазой. Показано, что в слое толщиной менее 1 мм электропроводность, обусловленная туннелированием протона может на три порядка превышать объёмные значения. Получена хорошая воспроизводимость с экспериментальными данными.

Введение

В предыдущих работах нашей лаборатории [1–4] был описан эффект аномально высокой удельной электропроводности тонких слоев водных электролитов на границе с воздухом при электролитическом генерировании H^+ и OH^- ионов. Изучены факторы, влияющих на эффективную электропроводность тонких слоев водных растворов, в том числе и толщины слоя, однако значения электропроводности непосредственно поверхности раздела фаз газ–жидкость до сегодняшнего дня установлены не были. Именно ее опреде-

лению и посвящена данная работа.

Несмотря на многочисленные исследования [5–12], вопрос о толщине поверхностного слоя жидкости на границе с газовой фазой, в котором наблюдается отличие структуры и физико-химических свойств, в данный момент остается открытым. По причине невозможности проведения прямых измерений, изучение свойств поверхности часто оценивается косвенно на примере более крупных объектов. В этом случае степень проявления уникальных свойств поверхности в макрообъектах (слоях и пленках) напрямую зависит от

размера изучаемого объекта [13–15].

По мнению Русанова, объем воды, который можно считать «поверхностным», должен быть электрически нейтральным [5]. Автор подчеркивает, что именно условие электронейтральности наилучшим образом определяет толщину поверхностного слоя. Такой точки зрения придерживаются многие исследователи [6–10], определяя толщину поверхностного слоя равной 10–20 Å. Эта толщина, по их мнению соответствует плотной и диффузной части ДЭС, образованного ионами вблизи поверхности, однако по мере уменьшения концентрации, толщина поверхностного слоя увеличивается и может достигать одного микрона в совершенно «чистой» воде (т.е. в воде, содержащей только H^+ и OH^- ионы, возникающие при диссоциации молекул воды) [16].

Многие исследователи приходят к выводу о том, что значения плотности, концентрации, входящих в раствор ионов и нейтральных молекул, диэлектрической проницаемости и дипольного момента пограничной воды отличаются от их значений в толще воды на расстоянии менее одного нанометра [6–10] и именно эту толщину слоя следует считать поверхностной.

По результатам работ [11,12], есть веские основания полагать, что приповерхностный слой границы раздела фаз газ–жидкость похож на жидкий кристалл с высокой структурной упорядоченностью слоя. По мере удаления от поверхности раздела фаз газ–жидкость вглубь электролита степень упорядоченности снижается и на некотором расстоянии от поверхности упорядоченность соответствует состоянию жидкости в объемной фазе. Толщина подобного слоя, по мнению авторов, простирается на глубину не менее сотни нанометров.

Похожего мнения на вопрос определения размера толщины поверхностного слоя придерживаются авторы [17–19]. Он считает, что толщина поверхности раздела фаз газ–жидкость определяется размером прилегающих к ней водных кластеров. Размер этих кластеров, по мнению многих исследователей [12,17–21], может достигать до 100–250 нм.

Таким образом, понятие поверхности воды и ее толщины до сих пор не определено и по разным точкам зрения колеблется от 10–20 Å до 100–250 нм при наличии вблизи поверхности раздела фаз газ–жидкость крупных и стабильных кластеров воды.

Экспериментальная часть

Для нахождения предельной толщины слоя жидкости, в котором проявляется эффект увеличения электропроводности, была определена зависимость «коэффициента увеличения» эффективной величины удельной электропроводности от толщины слоя электролита. Для этого в ячейке высотой 1 см были измерены эффективные элект-

тропроводности электролита при изменении толщины слоя жидкости через каждый миллиметр и сравнены с величиной объемной электропроводности исследуемого раствора. Методика проведения экспериментов приведена в работе [1]. Плотность тока в электролите во всех измерениях поддерживалась постоянной и составляла 100, 500 или 1000 А/м². Площадь поверхности электролита, граничащего с газовой фазой, равна 2 см², объем электролита изменялся от 0,2 до 2,0 см³. Для измерений применялся раствор гидроксида натрия с объемной электропроводностью (т.е. измеренной мостовой схемой), равной 28 Ом⁻¹м⁻¹.

Результаты и их обсуждение

По нашему мнению аномально высокая электропроводность в поверхностных кластерах воды обусловлена переносом заряда по «крокетному» механизму. Если наши предположения о расположении сверхпроводящих кластеров вблизи поверхности воды справедливы, то измеряемая в ячейке удельная электропроводность должна меняться в зависимости от толщины слоя жидкости. На рис. 1 представлена зависимость коэффициента увеличения электропроводности слоя жидкости $K_S = \kappa_S / \kappa_V$ от толщины слоя электролита в пределах 1–10 мм.

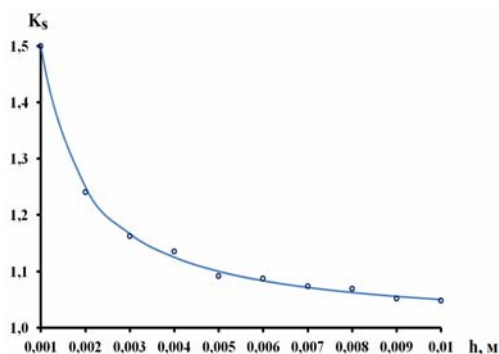


Рис. 1. Влияние толщины слоя электролита на величину «коэффициента увеличения» эффективной величины удельной электропроводности: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – модельный расчет

Из рис. 1 видно, что предельная толщина слоя электролита, при которой наблюдается повышенная электропроводность в процессе электролиза воды, составляет менее 1 см. Кроме того, зарегистрированный прирост электропроводности до 50 См/м не является предельным и при дальнейшем уменьшении толщины пленки удельная электропроводность должна увеличиваться еще больше.

Экспериментальное измерение электропроводности в слоях раствора толщиной менее 100 мкм на сегодняшний день технически не представляется возможным. Определить величину поверхностной проводимости корректно нельзя и методом экстраполяции. Это связано с тем, что тол-

щина слоя, где электропроводность может быть экспериментально определена, более чем на 5 порядков превосходит толщину поверхностного слоя. Единственно возможным методом определения электропроводности поверхностных слоев является метод математического моделирования.

Модельный расчет влияния толщины слоя электролита

Для построения математической модели абстрактно разделим слой электролита толщиной H на более тонкие условные каналы. Примем, что каналы расположены строго параллельно поверхности раздела фаз, а их толщина соответствует толщине поверхностного слоя $h_s=h$. Тогда, при общей толщине слоя жидкости $H=h \cdot n$ и условии, что исследуемая система имеет только одну поверхность раздела фаз газ–жидкость, количество таких же по толщине объемных слоев h_v будет равно $(n-1)$. Поскольку длина как измерительной, так и абстрактной ячейки значительно превышает толщину слоя электролита в ней, будем считать, что ток в каналах распределяется равномерно и только внутри своего канала.

Полагая, что слои h расположены параллельно друг к другу и переносимый ток не выходит за пределы каждого слоя, можно рассчитать эффективное электрическое сопротивление общего слоя электролита любой толщины H :

$$R_{EF} = \frac{R_s \cdot R_v}{R_s + R_v} = \frac{1}{\kappa_{EF}} \cdot \frac{1}{S} = \frac{1}{\kappa_{EF}} \cdot \frac{1}{H \cdot b}, \quad (1)$$

где $R_{EF} = \frac{1}{\kappa_{EF}} \cdot \frac{1}{n \cdot h \cdot b}$ – полное или эффективное сопротивление слоя электролита в ячейке;

$R_s = \frac{1}{\kappa_s} \cdot \frac{1}{S} = \frac{1}{\kappa_s} \cdot \frac{1}{h \cdot b}$ – сопротивление поверхностного слоя жидкости толщиной h ;

$R_v = \frac{1}{\kappa_v} \cdot \frac{1}{S} = \frac{1}{\kappa_v} \cdot \frac{1}{(n-1) \cdot h \cdot b}$ – сопротивление

объемного слоя жидкости толщиной h ; κ_{EF} – удельная электропроводность; κ_v – электропроводность объемного слоя жидкости толщиной h ; κ_s – электропроводность поверхностного слоя жидкости толщиной h ; l – длина ячейки; S – площадь поперечного сечения электролита; H – общая толщина слоя электролита; b – ширина ячейки.

Подставляя значения сопротивлений, получим:

$$\frac{1}{\kappa_{EF}} \cdot \frac{1}{n \cdot h \cdot b} = \frac{\frac{1}{\kappa_s} \cdot \frac{1}{h \cdot b} \cdot \frac{1}{\kappa_v} \cdot \frac{1}{(n-1) \cdot h \cdot b}}{\frac{1}{\kappa_s} \cdot \frac{1}{h \cdot b} + \frac{1}{\kappa_v} \cdot \frac{1}{(n-1) \cdot h \cdot b}}$$

$$\text{или } \frac{1}{\kappa_s} + \frac{1}{\kappa_v} \cdot \frac{1}{(n-1)} = \frac{\kappa_{EF}}{\kappa_s} \cdot \frac{n}{\kappa_v} \cdot \frac{1}{(n-1)}. \quad (2)$$

Заменяя $\frac{\kappa_{EF}}{\kappa_v}$ на величину K_H («коэффициент увеличения» электропроводности слоя электролита толщиной H), а $\frac{\kappa_s}{\kappa_v}$ на величину K_S («ко-

эффициент увеличения» эффективной величины удельной электропроводности слоя электролита толщиной h), получим: $K_S = n \cdot (K_H - 1) + 1$ или

$$K_S = \frac{H}{h} \cdot (K_H - 1) + 1. \quad (3)$$

Из формулы видно, что на величину K_S оказывает влияние не только толщина слоя, но и значение «коэффициента увеличения» эффективной величины удельной электропроводности K_H , соответствующего определенной толщине. Поскольку значение K_H зависит от природы электролита, его концентрации и температуры, то данные параметры косвенно также оказывают воздействие на величину поверхностной проводимости K_S .

Результаты расчета по формуле (3) «коэффициента увеличения» эффективной величины удельной электропроводности для слоев раствора гидроксида натрия представлены в виде сплошной линии на рис. 2 (кривая 2). Там же точками обозначены экспериментальные данные для соответствующих толщин электролита, которые изменялись в интервале значений 1–10 мм.

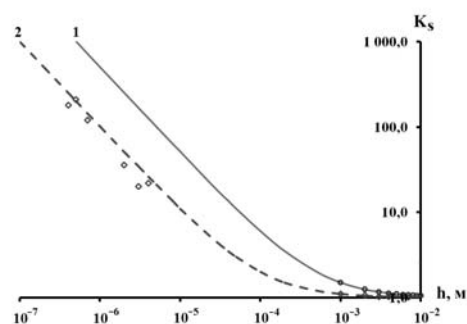


Рис. 2. Влияние толщины слоя электролита на величину «коэффициента увеличения» эффективной величины удельной электропроводности. Линии – расчетные данные; точки – результаты экспериментов:
1 – раствор NaOH без ПАВ, $K_H=1,5$;
2 – раствор NaOH с ПАВ, $K_H=1,1$

Видно, что расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются между собой. Это позволяет сделать утверждение о том, что повышенной электропроводностью обладает только

поверхностный слой водных электролитов определенной толщины на границе с газовой фазой.

Поскольку в ячейке получить толщины слоев менее 1 мм не представлялось возможным (силами поверхностного натяжения электролит собирался в каплю) для экспериментальной оценки электропроводности тонких слоев использовались пленки, стабилизированные натрийлаурилсульфатом в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ). Было показано, что с одной стороны, сорбция ПАВ на поверхности слоя электролита толщиной 1 мм приводит к снижению «коэффициента увеличения» удельной электропроводности с 1,5 до 1,1, а с другой — позволяет снизить поверхностное натяжение и получить пленки толщиной до 800 нм.

На рис. 2 (кривая 2) приведены результаты расчета по разработанной модели для $K_H=1,1$ и экспериментальные точки, приведенные в [22]. Сопоставляя данные на приведенном рисунке, можно отметить хорошее соответствие результатов расчета и эксперимента.

Поскольку экспериментальные и расчетные данные соответствуют друг другу, можно определить электропроводность поверхностного слоя жидкости на границе с газом. Результаты расчетов дают возможность предположить, что в поверхностном слое толщиной 100–250 Å для растворов гидроксида натрия без добавления ПАВ может наблюдаться электропроводность, величина которой в 6000–15000 раз превышает объемные показатели.

Столь существенные величины можно объяснить большой скоростью переноса протона по водородным связям внутри поверхностных кластеров воды [23,24].

Выводы

Соответствие расчетных и экспериментальных данных позволяет утверждать, что эффект увеличения электропроводности наблюдается исключительно в поверхностном слое жидкости конечной толщины на границе с газовой фазой. Повышение электропроводности в тонких слоях водных электролитов обусловлено наличием в поверхностном слое границы раздела фаз газ–жидкость крупных и стабильных кластеров, в которых перенос заряд происходит по «крокетному» механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефедов В.Г., Зюбенко Т.А., Бондарь Д.В. Аномалии электропроводности в тонких пленках электролита при электролизе воды // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2007. — № 3. — С.120-125.
2. Нефедов В.Г., Бондарь Д.В. Оценка факторов, влияющих на аномалии электропроводности тонких слоев жидкости у поверхности воздух–электролит // *Вопр. хи-*

мии и хим. технологии. — 2007. — № 4. — С.121-126.

3. Бондарь Д.В., Нефедов В.Г. Влияние ионного состава раствора и температуры на аномальную электропроводность тонких слоев электролита при электролизе воды // *Вісник національного технічного ун-ту «ХПІ».* — 2008. — № 16. — С.16-19.

4. Нефедов В.Г., Бондарь Д.В. Процессы переноса H^+ и OH^- -ионов в растворах при электролизе воды // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2007. — № 6. — С.195-200.

5. Русанов А.И. Поверхностные силы и граничные слои жидкостей / Ред. Б.В. Дерягин. — М.: Наука, 1983. — 152 с.

6. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. Поверхностные силы. — М.: Наука, 1986. — 206 с.

7. Тарасевич Ю.И. О строении поверхности жидкой воды // *Химия и технология воды.* — 1989. — № 3. — Т.3. — С.226-228.

8. Ion-specific coalescence of bubbles in mixed electrolyte solutions / C.L. Henry, C.N. Dalton, L. Scruton, V.S.L. Craig // *J Phys Chem.* — 2007. — Vol.111. — P.1015-1023.

9. Garrett B.C. Ions at the air/water interface // *Science* 303: — 2004. — P.1146-1147.

10. Jungwirth P, Winter B. Ions at aqueous interfaces: From water surface to hydrated proteins // *Ann Rev Phys Chem* 59: — 2008. — P.343-366.

11. Surfaces and interfacial water: Evidence that hydrophilic surfaces have long-range impact / Zheng J.-M., Chin W.-C., Khijniak E. et all. // *Adv. Colloid Interface Sci.* — 2006. — Vol.127. — P.19-27.

12. Teschke O., Souza de E.F. Water molecule clusters measured at water/air interfaces using atomic force microscopy // *Phys Chem Chem Phys.* — 2005. — Vol.7. — P.3856-3865.

13. Фурмаков Е.Ф. Диэлектрические явления в каплях, пленках и нитях жидкостей // *Труды отрасли.* — М.: ОЦАОНТИ. — 1988. — Вып.2. — С.

14. Фурмаков Е.Ф. Размерный диэлектрический эффект в тонких пленках полярных жидкостей // *Структурно-динамические процессы в неупорядоченных средах.* — Самарканд: СГУ. — 1992. — Ч.1. — С.

15. Фурмаков Е.Ф. Аномальные свойства тонких пленок и капель полярных жидкостей // *Труды отрасли.* — М.: ОЦАОНТИ. — 1990. — Вып.1. — С.

16. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. — М.: Высш. шк., 1984. — 519 с.

17. Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. Влияние температуры на кластеры воды // *Химия и технология воды.* — 2008. — Т.30. — № 2. — С.150-158.

18. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды / В.В. Гончарук, В.Н. Смирнов, А.В. Сыроешкин, В.В. Маляренко // *Химия и технология воды.* — 2007. — Т.29. — № 1. — С.3-17.

19. Гончарук В.В. Наука о воде. — К.: Наук. думка, 2010. — 512 с.

20. Супранадмолекулярные комплексы воды / Смирнов А.Н., Лапшин В.Б., Бальшев А.В. и др. // *Исследовано в России.* — 2004. — С.413-421.

21. Успенская Е.В. Изучение структуры воды на супрамолекулярном уровне для разработки новых методов стан-

дартизации и контроля качества минеральных вод и жидких лекарственных форм: дис...канд. хим. наук. – М., 2007. – 150 с.

22. *Королянчук Д.Г., Нефедов В.Г., Бондарь Д.В.* Вплив ПАР і товщини плівки на аномальну ефективну електропровідність водних розчинів гідроксиду натрію // Львівські хімічні читання: тези доповідей. – Л. – 2009. – С.42.

23. *Agton N.* Hydrogen bonds, water rotation and proton mobility // *J. of Chemical Physics.* – 1996. – Vol.93 – P.1714-1736.

24. *Marx D.* Proton transfer 200 years after von Grotthuss: insights from ab initio simulations // *Chemphyschem.* – 2006. – Vol.7(9). – P.1848-1870.

25. *Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.С.* Основы физики воды. – К.: Наук. думка, 1991. – 669 с.

26. *Справочник по электрохимии / Ред. А.А. Сухотина.* – Л.: Химия, 1989. – 488 с.

Поступила в редакцию 19.07.2013