

PACS: 75.50. Gg; 75. 30. Gw
УДК 541.183.4

Электроосмотическое давление в нано – структурированной кристаллической мембране

Ю.И. Бойко, Т. Г. Гарбовицкая, В. М. Гузей, П. В. Сухомлин

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Украина, 61077, г. Харьков, пл. Свободы, 4
E – mail: boyko@univer. Kharkov. ua*

Изучен процесс возникновения электроосмотического давления при движении электролита во внешнем электрическом поле через мембраны, в которых структурным элементом являются микро – метрические ($\approx 1 - 10$ мкм) и нано – метрические ($\approx 10 - 100$ нм) кристаллы Y_2O_3 .

Показано, что уменьшение размера структурного элемента мембраны обуславливает увеличение электроосмотического давления. Анализ экспериментальных результатов позволяет заключить, что с уменьшением размера кристаллов в мембране изменяются не только геометрические параметры капиллярной системы (радиус капилляров и их протяженность), но и другие параметры, в частности, уменьшается степень открытости капиллярной системы и, соответственно, уменьшается степень «проникновения» электролита через мембрану. Изменение указанных параметров обуславливает различное по величине и по знаку изменение электроосмотического давления.

Ключевые слова: электроосмотическое давление, электролит, нано – структурированная мембрана, капиллярная система.

Вивчено процес виникнення електроосмотичного тиску при переміщенні електроліту у зовнішньому електричному полі через мембрани, в яких структурним елементом є мікро – метричні ($\approx 1 - 10$ мкм) і нано – метричні ($\approx 10 - 100$ нм) кристали Y_2O_3 .

Показано, що зменшення розміру структурного елементу мембрани обумовлює збільшення електроосмотичного тиску. Аналіз експериментальних результатів дозволяє зробити висновок, що зі зменшенням розміру кристалів в мембрані змінюються не тільки геометричні параметри капілярної системи (радіус капілярів та їх довжина), а змінюються і інші параметри, зокрема, зменшується ступінь відкритості капілярної системи і, відповідно, зменшується ступінь «проникнення» електроліту крізь мембрану. Зміна вказаних параметрів обумовлює різну по величині і по знаку зміну електроосмотичного тиску.

Ключові слова: електроосмотичний тиск, електроліт, нано – структурована мембрана, капілярна система.

The process of the emergence of electroosmotic pressure is case of electrolyte moving in the external electromagnetic field through membranes, in which micrometric ($1 - 10$ mcm) and nanometric ($10 - 100$ nm) Y_2O_3 crystals are the structural units, has been studied.

It has been shown that reduction of the size of the structural elements of the membrane causes increase of the electroosmotic pressure. The analysis of experimental data allows making a conclusion that not only geometrical parameters of the capillary system (radius of capillaries and their length) but also other parameters change with the alteration of the crystal in membrane. So, the rate of opening of the capillary system decreases, consequently, the degree of «penetration» of electrolyte through the membrane diminishes. Alteration of the parameters stated causes different in magnitude and sign change of electroosmotic pressure.

Key words: electroosmotic pressure, electrolyte, nano – structure membrane, capillary system.

1. Введение

В последнее десятилетие в науке и технике значительно повысился интерес к изучению свойств нано – структурированных мембран, т.е. макроскопических капиллярных систем с линейным размером структурного элемента $r \approx 10 - 100$ нм. Такие

мембраны находят широкое применение в биологии и медицине в процессах фильтрации и сепарации

электрически заряженных молекул или кластеров [1].

Принцип действия такого рода мембран основан на взаимосвязи, существующей между относительным движением двух фаз (чаще всего жидкой и твердой) и электрическими свойствами границы раздела [2]. В результате этой взаимосвязи возникает целый ряд явлений, получивших в научной литературе название электрокинетических эффектов [3].

В данной работе исследован один из таких эффектов, а именно: возникновение давления в жидком электролите при его движении через кристаллическую

мембрану во внешнем электрическом поле.

Схематически суть этого явления заключается в следующем. Если мембрану поместить в жидкий электролит, а затем на противоположных концах мембраны расположить электроды, к которым приложено постоянное электрическое напряжение, то через мембрану наблюдается движение жидкости. Через некоторое время движение жидкости прекращается и наступает равновесие. При этом на противоположных концах мембраны в жидкости устанавливается разность давления (электроосмотическое давление). Физика этого процесса состоит в том, что состояние равновесия наступает тогда, когда электрическая сила, обуславливающая движение электролита в каждом капилляре мембраны, уравнивается силой трения, которая определяется вязкостью жидкости и градиентом скорости течения жидкости в направлении перпендикулярном ее движению. Если записать указанное условие равновесия применительно к мембране, состоящей из упорядоченной системы капилляров цилиндрической формы длиной L и радиусом r , то получается соотношение, которое

описывает связь между величиной электроосмотического давления P_e и другими параметрами системы [2]:

$$P_e = \frac{8EL\epsilon\epsilon_0\zeta\kappa}{r^2} \quad (1)$$

Здесь E – напряженность электрического поля, ϵ и ϵ_0 – диэлектрические проницаемости электролита и вакуума соответственно, а ζ – электрокинетический потенциал или, так называемый, «дзета» потенциал, который определяется величиной электрического потенциала непосредственно на границе «твердая фаза – электролит». Величина потенциала ζ задается плотностью электрического заряда σ на внутренней поверхности капилляра, а также «диффузной» толщиной электрического слоя δ в электролите [4]:

$$\zeta = \frac{\sigma\delta}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2)$$

Коэффициент κ в формуле (1) учитывает пористость мембраны, а также степень открытости капил-

ляров. Количественно этот коэффициент значительно меньше единицы ($\kappa \ll 1$) и является сложной функци-

ей пористости мембраны. Его величина также изменяется при изменении функции распределения радиусов капилляров по размерам [1]. Очевидно, что коэффициент κ одновременно определяет и степень «проникновения» электролита в тело мембраны. Как правило, значение этого коэффициента измеряют экспериментально.

Если учесть формулу (2), а также связь между напряженностью электрического поля E и величиной напряжения U , приложенного к мембране, то соотношение (1) легко преобразуется к виду:

$$P_e = \frac{8U\sigma\delta\kappa}{r^2} \quad (3)$$

Из этой формулы следует, что величина электроосмотического давления в мембране (системе капилляров) определяется следующими основными параметрами: величиной приложенного напряжения, плотностью электрического заряда на поверхности раздела фаз, «диффузной» толщиной заряженного электрического слоя, величиной коэффициента κ и эффективным радиусом капилляров.

Очевидно, что с уменьшением структурного элемента мембраны автоматически уменьшается и эффективный радиус капилляров, что должно способствовать увеличению величины электроосмотического давления. При этом, однако, уменьшение структурного элемента мембраны до нано – метрических размеров может сопровождаться также изменением и других параметров, например, может уменьшиться «диффузная» толщина заряженного слоя, но самое главное, может существенно уменьшиться величина коэффициента κ . Уменьшение последние двух параметров обуславливает не увеличение, а уменьшение величины электроосмотического давления. Таким образом, предсказать априори, как изменится величина этого давления в результате изменения размера структурного элемента мембраны от микро- до нано- метрического, не представляется возможным.

В данной работе проведено измерение величины электроосмотического давления в мембранах, изготовленных из одного и того же материала, характеризующихся, однако, различным размером структурного элемента. Кроме того, в наших опытах мы усилили проникновение электролита в тело мембраны путем использования химической добавки,

интенсифицирующей этот процесс.

2. Эксперимент и его результаты

Экспериментально электроосмотическое давление мы измеряли с помощью устройства, схема которого изображена на рис. 1. Оно состоит из U-образной

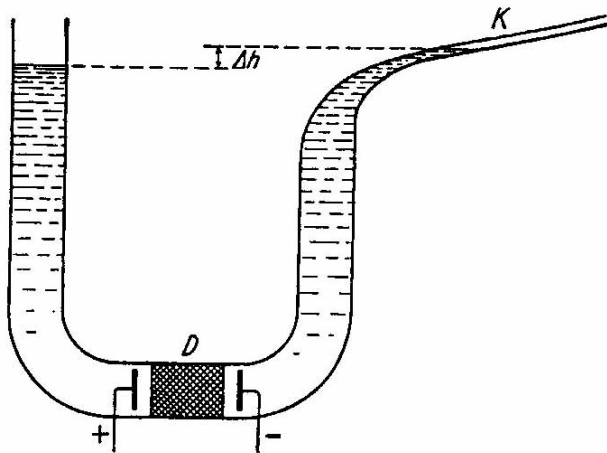


Рис. 1. Схема устройства, с помощью которого было проведено измерение величины электроосмотического в керамических мембранах, изготовленных на основе кристаллов Y_2O_3 .

стеклянной трубки, один конец которой существенно заужен. В середине трубки помещали керамический образец, который, по существу, представлял собой много канальную или много капиллярную систему (мембрану). На противоположных сторонах образца помещали плоские электроды. Трубка вместе с образцом заполнялась электролитом. При приложении к электродам постоянного электрического напряжения наблюдалось движение электролита к одному из электродов, что фиксировалось по смещению мениска в зауженной части трубки. После установления равновесия измеряли величину электроосмотического давления в электролите P_e , которое определяется

разницей уровней менисков на разных концах U-образной трубки.

В качестве объекта исследования были избраны кристаллы Y_2O_3 двух размеров: $\Gamma \approx 1 - 10$ мкм (микрометрические кристаллы) и $\Gamma \approx 10 - 100$ нм (нанометрические кристаллы). Нано-кристаллы были получены с помощью метода осаждения из коллоидного раствора (метод «золь – гель») [6]¹. Из кристаллических частиц указанных размеров изготавливали керамические мембраны с соответствующими

размерами структурного элемента. Образцы в виде цилиндров высотой 1 мм и диаметром 3 мм получали путем прессования исходных кристаллических порошков при давлении $\approx 0,5$ Т/см². Прессование осуществляли при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Плотность прессовок составляла $\approx 60\%$ от плотности монокристалла, что обеспечивало необходимую механическую прочность мембраны и в то же время ее достаточную «проницаемость» по отношению к электролиту. Исходным электролитом служила дистиллированная вода.

Результаты проведенных измерений приведены на рисунке 2 и заключаются в следующем. В соответствии с уравнением (3), наблюдается линейная зависимость величины электроосмотического давления от величины приложенного напряжения для мембран обоих сортов: и микро- и нано- структурированных. При этом вопреки ожиданию, величина давления в нано-кристаллической мембране оказалась меньшей по сравнению с величиной давления, возникающего в микро-кристаллической мембране. Очевидно, что уменьшение электроосмотического давления не соответствует изменению этой величины из формулы (3) если учитывать только уменьшение эффективного радиуса капилляров. Этот результат свидетельствует о том, что в нано-структурированной мембране проявляются факторы не только способствующие, но и препятствующие возникновению электроосмотического давления. Наиболее вероятным фактором такого рода является уменьшение коэффициента K , что должно

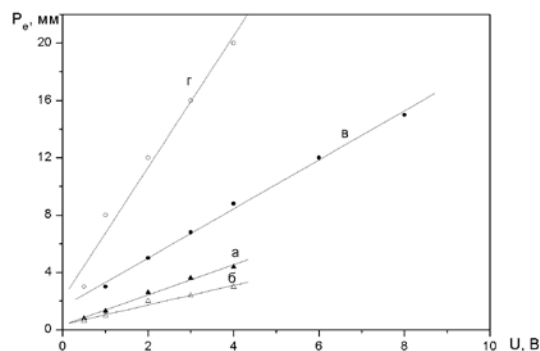


Рис. 2. Зависимость величины электроосмотического давления от величины приложенного напряжения.

а — мембрана на основе микро-кристаллов, электролит: дистиллированная вода;
б — мембрана на основе нано-кристаллов, электролит: дистиллированная вода;
в — мембрана на основе микро-кристаллов, электролит: 2% раствор NH_4OH ;
г — мембрана на основе нано-кристаллов, электролит: 2% раствор NH_4OH .

¹-Благодарим сотрудников ИСМА АН Украины Ю.Н. Велихова и И.И. Ганину за предоставленные кристаллы для наших исследований.

приводить к уменьшению величины давления. Суммарное действие обоих факторов и наблюдается в эксперименте. Для того чтобы убедиться в правильности высказанного предположения мы провели опыты с другим (более проникающим) электролитом. Вместо дистиллированной воды в качестве электролита был взят 2 % водный раствор NH_4OH . Этот электролит обладает большим смачиванием кристалла Y_2O_3 по сравнению с дистиллированной водой, и, следовательно, должен характеризоваться большей степенью проникновения через соответствующую мембрану. Как свидетельствуют результаты проведенных измерений с этим электролитом, величина электроосмотического давления в нано - структурированной мембране, как и ожидалось (см. формулу (3)), существенно увеличилась. В то же время изменение электролита незначительно сказалось на величине электроосмотического давления в микро - метрической мембране (см. рис. 2).

(1983), 191 стр.

3. Выводы

Проведенное нами исследование свидетельствует о том, что нано - структурированные мембраны характеризуются большим электроосмотическим давлением по сравнению с микро - метрическими мембранами. При этом полный ресурс, а значит и большая эффективность таких мембран в процессах сепарации и фильтрации, могут быть достигнуты при максимальной степени открытости капиллярной системы по отношению к электролиту. Повысить степень открытости капилляров и, соответственно степень «проникновения» электролита можно путем оптимизации расположения капилляров в мембране. Кроме того, протекание электролита через нано - структурированную мембрану можно также усилить с помощью химических добавок. В качестве таких добавок могут быть использованы вещества, повышающие смачивание поверхности кристаллического тела мембраны (поверхностно - активные вещества [7]).

1. Брук М. Т., Энциклопедия мембран, Киев, «Киево - Могилянская академия», (2005), 656 стр.
2. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия, Москва, «Высшая школа», (1975), 568 стр.
3. Духин С. С., Сидорова М. П., Ярошук Ф. Э., Электрохимия мембран и обратный осмос, Ленинград, «Химия», (1991), 180 стр.
4. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, Ленинград, «Наука», (1975), 592 стр.
5. Kemery P. J., Steehler J. K., Bohn P. W., Electric Field Mediated Transport in Nanometer Diameter Channels, Langmuir, 14, 2884 – 2889, (1998).
6. Kakihana M., Yoshimura M., Masaki H., Yasuoka H., Bojersson L., J. Appl. Phys., 71, (1992), p.3904.
7. Быховский А.И., Растекание, Киев, “Наукова думка”