

УДК 541.1

ДИФФУЗИОННО-ПУЗЫРЬКОВЫЕ МЕМБРАНЫ:
ТЕРМОДИНАМИКА И МАССОПЕРЕНОС. ОБЗОР© 2023 г. В. В. Белоусов^{1,*}

Поступило 28.08.2022 г.

После доработки 21.10.2022 г.

Принято к публикации 26.10.2022 г.

Пузыри широко используются в современных технологиях от синтеза наноматериалов (ультразвуковая сонохимия и импульсная лазерная абляция в жидкостях) до солнечной геоинженерии (торможение глобального потепления) и биомедицины (доставка лекарств через гематоэнцефалический барьер). В последнее время в ИМЕТ РАН разрабатываются концептуально новые диффузионно-пузырьковые мембраны с комбинированным массопереносом и теоретически бесконечной селективностью, в которых пузыри выполняют функцию переносчиков кислорода. В данном обзоре проанализированы и обобщены экспериментальные и теоретические результаты исследования процессов массопереноса, нуклеации и динамики кислородных пузырей в инновационных диффузионно-пузырьковых мембранах со структурой ядро–оболочка, полученные за последнее пятилетие. Указаны направления дальнейших исследований. Отмечены перспективы использования диффузионно-пузырьковых мембран в сепараторах высококислородного кислорода.

Ключевые слова: мембраны, пузыри, диффузия, нуклеация, динамика, сепарация, кислород

DOI: 10.31857/S2686953522600593, EDN: YRMMRL

НОМЕНКЛАТУРА

A_{MG} – площадь интерфейса между смесью и газом, м ²	t^* – характерное время динамической релаксации пузыря, с
D – коэффициент диффузии, м ² с ⁻¹	T – температура, К, °С
D_i – коэффициент диффузии ионов кислорода, м ² с ⁻¹	V_b – объем пузыря, м ³
D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии, м ² с ⁻¹	\bar{V}_b – средний объем пузырей, м ³
F_i^0 – свободная энергия Гельмгольца, Дж м ⁻³	V_D – объем диффузионного слоя вокруг пузыря, м ³
g – гравитационное ускорение, м с ⁻²	V_I – объем интерфейса, м ³
j'_{O_2} – поток кислорода через оболочку мембраны, моль см ⁻² с ⁻¹	V_G – объем газа, м ³
j''_{O_2} – поток кислорода через ядро мембраны, моль см ⁻² с ⁻¹	Ω – объем молекулы кислорода, м ³
k_s – коэффициент поверхностного обмена, м с ⁻¹	U – скорость пузыря, м с ⁻¹
L – толщина исходного керамического композита, м	\bar{U} – средняя скорость пузырей, м с ⁻¹
L_c – толщина ядра, м	ω – частота нуклеации пузырей, с ⁻¹
L_{ch} – характерная толщина оболочки, м	φ_l – объемная доля жидкой фазы
t – время, с	L_d – толщина диффузионного слоя вокруг пузыря, м
	L_s – толщина оболочки, м

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

*E-mail: vbelousov@imet.ac.ru

L^* – характерное расстояние динамической релаксации пузыря, м

M – молярная масса, кг моль⁻¹

N_b – плотность пузырей, м⁻³

P'_{O_2} – парциальное давление кислорода в подводимой газовой смеси, Па

P''_{O_2} – парциальное давление кислорода в отводимой газовой смеси, Па

R – радиус зародыша, м

R_b – радиус пузыря, м

\bar{R}_b – средний радиус пузырей, м

R_{cr} – критический радиус зародыша, м

φ_D – объемная доля диффузионных слоев

γ – толщина интерфейса, м

τ_e – число переноса электронов

σ – электропроводность, Ом⁻¹ см⁻¹

σ_{MG} – поверхностное натяжение интерфейса между смесью и газом, Дж м⁻²

σ_{LB} – поверхностное натяжение интерфейса между жидкостью и пузырем, Дж м⁻²

η_l – динамическая вязкость жидкости, Па с

θ – краевой угол

ρ_l – плотность жидкости, кг м⁻³

δ – длина Толмена, м

ξ – среднее расстояние между молекулами кислорода, м

I. ВВЕДЕНИЕ

Кислород – второй по объему производства промышленный газ, который используется в энергетике, металлургии, медицине и т.д. [1–6]. Основной объем кислорода производится с помощью криогенной технологии разделения воздуха, обеспечивающей чистоту 96–99% [7]. Однако в высокотехнологичных областях, таких как микро- и наноэлектроника [8], биотехнология [9, 10], фармацевтика [11, 12], биомедицина [13] востребован более чистый кислород ($\geq 99.999\%$). Поэтому в последние десятилетия наиболее интенсивно разрабатывалась мембранная технология выделения кислорода из воздуха, основанная на газоплотных керамических ионно-транспортных мембранах (ИТМ) [14–16]. Первые полупромышленные установки на основе керамических ИТМ для выделения кислорода из воздуха были созданы американской компанией Air Products and Chemicals в партнерстве с компанией Ceramtec. Разработка ИТМ в этих компаниях осуществлялась с середины 1990-х годов [17, 18]. Они владеют более чем 90 патентами, которые охватывают как мембранные материалы [19–21], так и мембранные конструкции [21–24], металлокерамические уплотнения [25–28] и процессы [29, 30]. Тем не менее керамическая мембранная технология выделения кислорода из воздуха не лишена недостатков. В частности, для достижения достаточного (экономически целесообразного) потока кислорода через керамические ИТМ требуются высокие температуры 850–1000°C и, соответственно, большие затраты электроэнергии. При высокой температуре также происходит ускоренная деградация мембранных материалов. Однако понизить температуру функционирования керамических ИТМ не удастся из-за высокой энергии активации миграции ионов кислорода в

твердых оксидных материалах. В этой связи двухфазные расплавно-оксидные материалы с более низким энергетическим барьером для миграции ионов кислорода, демонстрирующие высокую ионную проводимость при более низких температурах 500–850°C, представляют значительный интерес [31–36]. Эти мембранные материалы состоят из электрон-проводящей твердой фазы и ион-проводящей жидкой фазы, которая обеспечивает высокую проводимость ионов кислорода, газоплотность и механическую пластичность [32]. Поэтому, в качестве альтернативы керамическим ИТМ, в России разрабатываются концептуально новые диффузионно-пузырьковые мембраны (ДПМ) со структурой ядро–оболочка и комбинированным массопереносом (рис. 1) [37–42]. Материал ДПМ состоит из электрон-проводящего твердого и ион-проводящего жидкого оксида и легко изготавливается методом одностадийной термообработки в химическом поле [39].

Объемная доля жидкой фазы в оболочке и ядре мембранного материала различна и составляет 10–15 и 40–60% соответственно. Комбинация твердой и жидкой фаз обеспечивает материалу гибкость и позволяет избежать проблем, вызванных несоответствием коэффициентов термического расширения, характерных для керамических ИТМ-материалов. Герметичная оболочка ДПМ обладает высокой смешанной ионно-электронной проводимостью и теоретически бесконечной селективностью по кислороду. В ядре мембраны происходит зародышеобразование (нуклеация), рост и транспорт кислородных пузырей, которые выполняют функцию переносчиков кислорода [40–42]. ДПМ имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с керамическими мембранами, в частности, быстрый комбинированный диффузионно-пузырьковый массоперенос, низкий энергетический барьер для

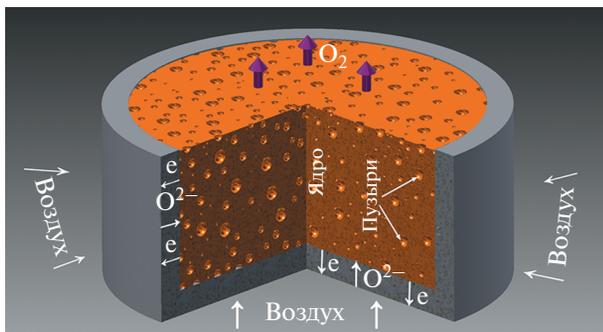


Рис. 1. Схематическое изображение диффузионно-пузырьковой мембраны со структурой ядро-оболочка [40]. Публикуется с разрешения издательства ИОР.

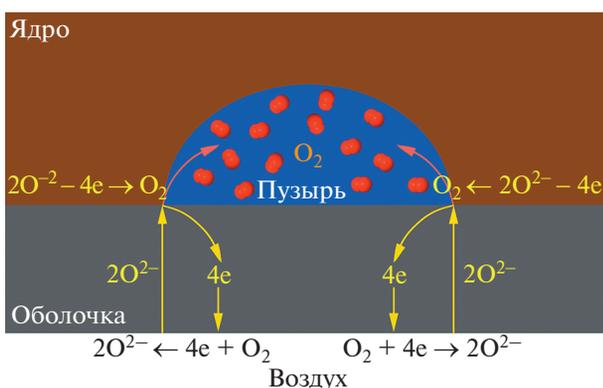


Рис. 2. Схема переноса ионов кислорода и электронов (химическая диффузия кислорода) в оболочке и генерации кислородных пузырей в ядре мембраны [37]. Публикуется с разрешения издательства ACS.

миграции ионов кислорода в жидкой фазе, высокую подвижность кислородных пузырей в качестве переносчиков кислорода, теоретически бесконечную селективность по кислороду, гибкость и герметичность селективной оболочки, простоту и легкость изготовления мембранного материала. К недостаткам ДПМ следует отнести повышенную реакционную способность и высокое давление пара некоторых жидких оксидов металлов.

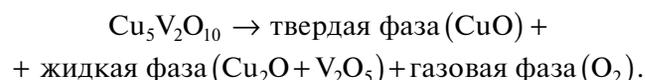
Процесс переноса кислорода через ДПМ включает четыре стадии (рис. 2): (1) реакции поверхностного обмена на границе раздела воздух/оболочка (восстановление кислорода); (2) химическая диффузия кислорода в оболочке мембраны; (3) реакции поверхностного обмена на границе раздела оболочка/ядро (окисление кислорода); (4) нуклеация и транспорт кислородных пузырей в ядре мембраны.

Простота изготовления ДПМ в сочетании с ее уникальными транспортными свойствами открывают широкие перспективы для практического применения. Однако, прежде чем ДПМ будут

применены в технологии, необходимо решить ряд важных фундаментальных задач, связанных с установлением механизмов нуклеации и переноса кислородных пузырей, описанием их динамики, оптимизацией толщины диффузионной мембранной оболочки и др. Нуклеация пузырей играет ключевую роль в ДПМ. Это термодинамический процесс, на который существенно влияет уровень пересыщения кислородом жидкой фазы. Динамика пузырей в мембранном ядре обычно описывается в рамках квазистационарной модели, которая игнорирует влияние нестационарных сил, в частности исторической силы Бассета [43, 44], возникающей при ускоренном движении пузыря в вязкой жидкости. Однако эта сила может оказывать заметное воздействие на динамику пузырей в мембранном ядре, размер которого сопоставим или меньше характерной длины динамической релаксации этих пузырей [42–49]. Другой, не менее важный вопрос, связан с установлением взаимосвязи между потоком кислорода через ДПМ, толщиной, составом, микроструктурой мембранной оболочки, плотностью пузырей в ядре мембраны и градиентом химического потенциала кислорода. В последнее время на этих направлениях достигнут определенный прогресс. В настоящем обзоре обобщены наиболее значимые экспериментальные и теоретические результаты, полученные в этой области за последнее пятилетие.

II. ФОРМИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛА ДПМ

Материал ДПМ формируется в бинарной оксидной системе, где одна из фаз претерпевает перитектическое превращение [39]. Как правило, на первой стадии синтеза спекается исходный двухфазный керамический композит, на второй — производится термообработка этого композита в химическом поле при или выше температуры перитектического превращения. В процессе этого превращения происходит смачивание как внутренней [33], так и внешней поверхностей твердой керамической фазы и образуется расплавно-оксидный материал. Более детально рассмотрим формирование ДПМ со структурой ядро-оболочка на примере системы $CuO-V_2O_5$ [50]. В этой системе расплавно-оксидный мембранный материал со структурой ядро-оболочка, включающий твердую (CuO) и жидкую (расплав $Cu_2O + V_2O_5$) фазы, формируется в процессе термообработки исходного керамического композита $CuO-25 \text{ мас. \% } Cu_5V_2O_{10}$ в химическом поле (под действием градиента химического потенциала кислорода) выше температуры перитектического превращения ванадата меди ($816^\circ C$) [50] по реакции:



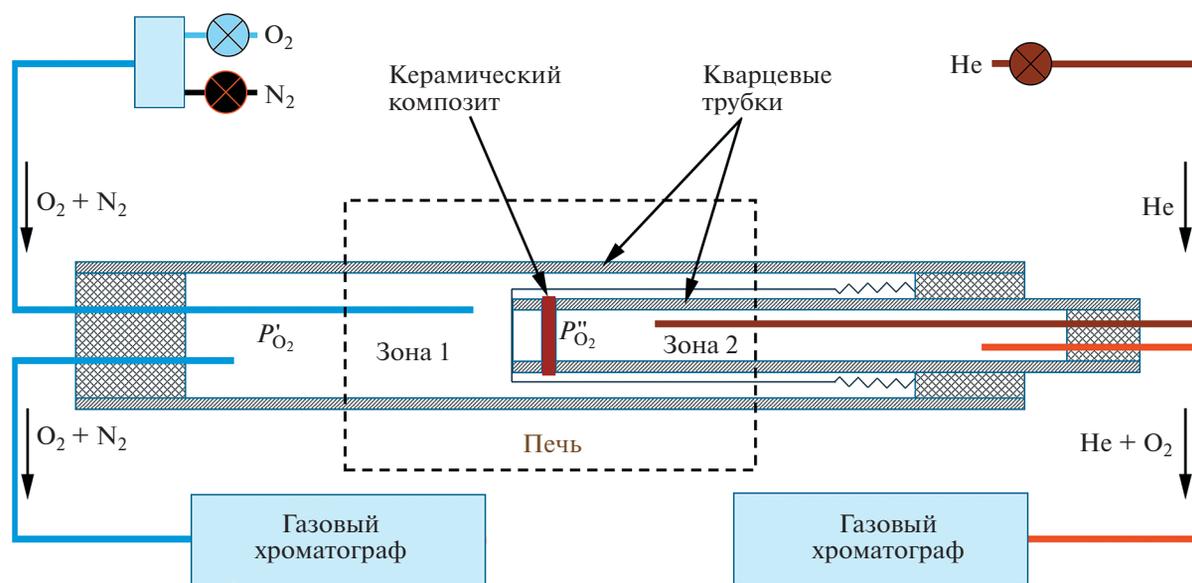


Рис. 3. Схема кварцевого реактора для термообработки исходного керамического композита $\text{CuO}-25 \text{ мас. \% Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ под действием градиента химического потенциала кислорода при $816-830^\circ\text{C}$ [39]. Публикуется с разрешения издательства Wiley.

Термообработка осуществляется в кварцевом реакторе (рис. 3), где поверхность одной из сторон исходного керамического композита в форме диска (толщина 1–3 мм), а также его боковая поверхность обдуваются воздухом или газовой смесью $\text{O}_2 + \text{N}_2$, в которой парциальное давление кислорода P'_{O_2} может варьироваться в интервале 0.1–0.75 атм (рис. 3, зона 1), в то время как поверхность противоположной стороны этого керамического диска обдувается гелием (рис. 3, зона 2). В процессе 3-часовой термообработки исходного керамического композита $\text{CuO}-25 \text{ мас. \% Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ при 830°C формируется ДПМ со структурой ядро–оболочка, фрагменты микроструктуры которой представлены на рис. 4а–в. Заметим, что оболочка образуется только на поверхности мембраны, которая контактирует с воздухом. На поверхности же мембраны, которая контактирует с гелием (низкое парциальное давление кислорода), оболочка не образуется, что позволяет кислородным пузырькам беспрепятственно преодолевать границу ядро/He (рис. 4г).

Оболочка и ядро мембраны (рис. 4б,в) содержат светлую структурную составляющую (твердая фаза – CuO при 830°C) и темную структурную составляющую (жидкая фаза – расплав ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cu}_2\text{O}$) при 830°C). Объемная доля и состав жидкой фазы в оболочке и ядре мембраны зависят от разности парциального давления кислорода и температуры. Например, при $\Delta P_{\text{O}_2} = P'_{\text{O}_2} - P''_{\text{O}_2} = 0.19 \text{ атм}$, где $P'_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ атм}$ – парциальное давле-

ние кислорода со стороны воздуха (рис. 3, зона 1), $P''_{\text{O}_2} = 0.02 \text{ атм}$ – парциальное давление кислорода со стороны гелия (рис. 3, зона 2), объемная доля жидкой фазы в оболочке и ядре мембраны составляет 12 и 55% соответственно. Жидкая фаза в оболочке мембраны состоит преимущественно из расплава V_2O_5 , в то время как в ядре мембраны преобладает расплав Cu_2O . Средние размеры зерна в оболочке и ядре мембраны отличаются на порядок величины и составляют 141 и 14 мкм соответственно.

В настоящее время механизм формирования мембранной оболочки недостаточно ясен, остается открытым вопрос, каким образом термодинамические факторы и массоперенос комбинируют между собой, формируя толщину оболочки. Тем не менее общие критерии селекции функциональных материалов для ДПМ могут быть сформулированы следующим образом: (1) исходный керамический композит включает простой оксид переходного металла и сложный оксид на его основе; (2) температура перитектического превращения сложного оксида ниже 850°C ; (3) химическая совместимость твердой и жидкой фазы; (4) смачивание поверхности твердой фазы; (5) высокая амбиполярная проводимость ионов кислорода и электронов расплавно-оксидного композита, обеспечивающая интенсивную химическую диффузию кислорода в оболочке мембраны; (6) низкое поверхностное натяжение интерфейса газ/жидкость, способствующее образованию зародыша пузыря с меньшим кри-

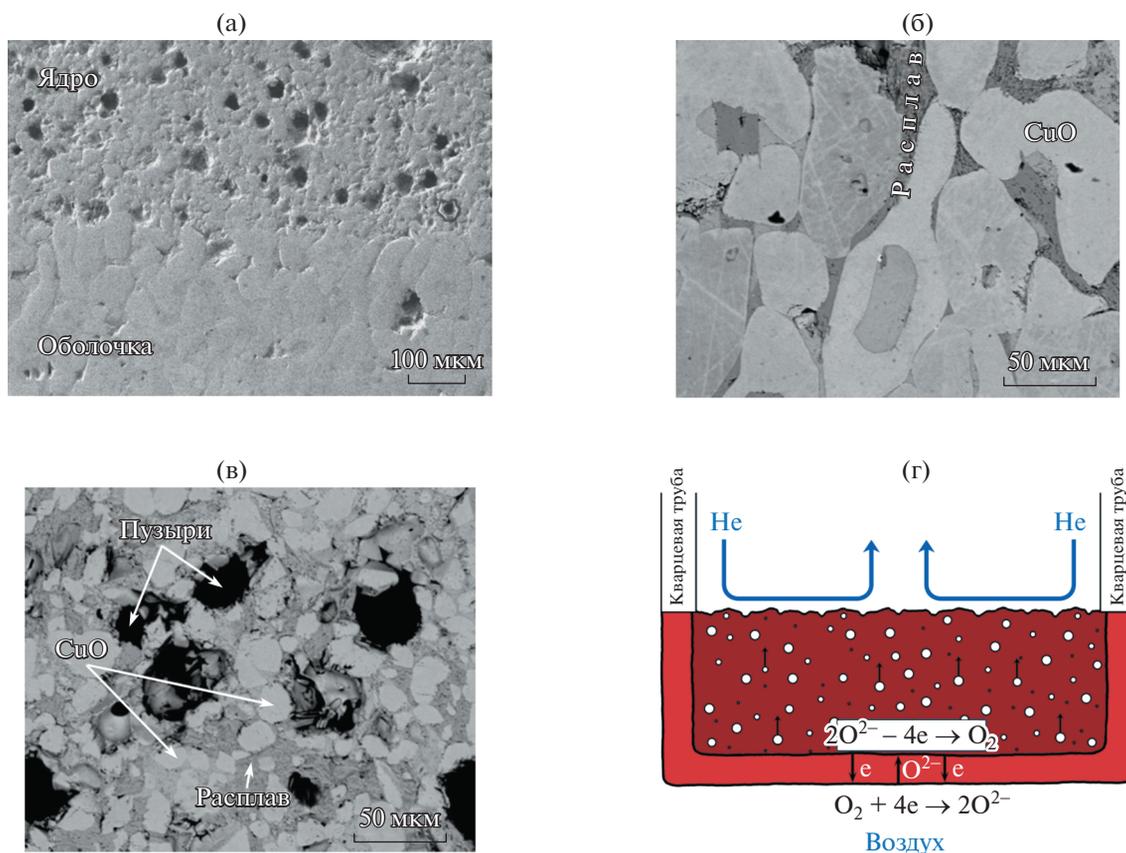


Рис. 4. Фрагменты микроструктуры и схема материала ДПМ: ядро + оболочка (а), оболочка (б), ядро (в), общий вид материала ДПМ в кварцевом реакторе, $\Delta P_{O_2} = 0.19$ атм (г) [39]. Публикуется с разрешения издательства Wiley.

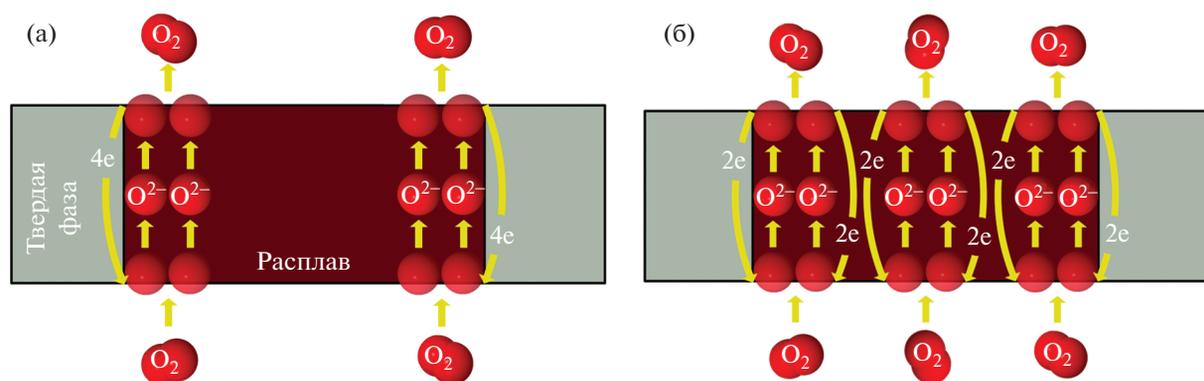


Рис. 5. Возможные механизмы химической диффузии кислорода в оболочке мембраны: оболочка содержит жидкую ион-проводящую фазу и твердую электрон-проводящую фазу (а); оболочка содержит жидкую фазу со смешанной ионно-электронной проводимостью и твердую электрон-проводящую фазу (б) [37]. Публикуется с разрешения издательства ACS.

тическим радиусом (критический радиус зародыша пузыря прямо пропорционален поверхностному натяжению; только зародыши, достигшие критического размера, становятся пузырями; зародыши же, не достигшие этого

размера, исчезают); (7) низкая динамическая вязкость жидкой фазы (скорость движения пузырей в жидкости обратно пропорциональна ее вязкости); (8) низкое давление пара жидкой фазы.

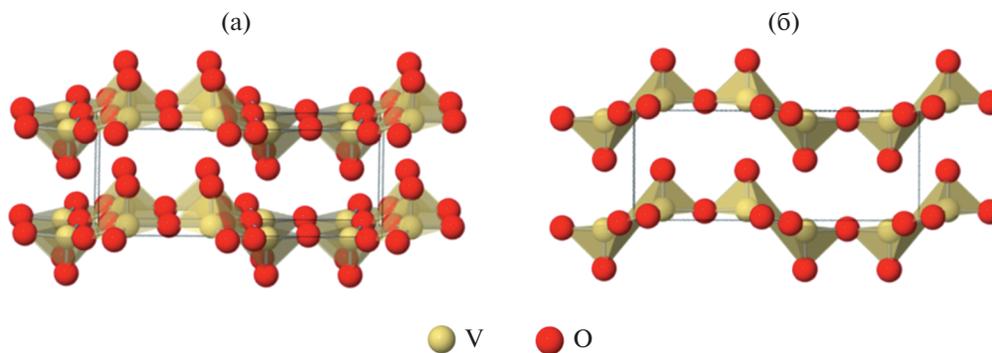


Рис. 6. Структура твердого V_2O_5 (а), расплава V_2O_5 (б) [37]. Публикуется с разрешения издательства ACS.

III. МАССОПЕРЕНОС

III.1. Поток кислорода через оболочку мембраны

Под действием градиента химического потенциала кислорода в оболочке мембраны (рис. 4б) происходит амбиполярный перенос ионов кислорода и электронов (химическая диффузия кислорода). Механизмы химической диффузии схематично показаны на рис. 5. Так как жидкая фаза в оболочке мембраны преимущественно состоит из расплава V_2O_5 , который проводит ионы кислорода [17, 51, 52] и электроны [53, 54], а твердая фаза CuO проводит электроны [55–57], то реализуется

механизм диффузии кислорода, соответствующий рис. 5б.

В соответствии с моделью динамической полимерной цепи [58], перенос ионов кислорода в расплаве V_2O_5 может происходить по стохастическому механизму разрыв–объединение цепей, состоящих из тетраэдров VO_4 (рис. 6б) [59, 60], которые образуются при плавлении твердого V_2O_5 (структура представлена на рис. 6а) [61, 62]. В результате разрыва какой-либо цепи одна из образовавшихся новых цепей содержит концевую вакансию (рис. 7), которая захватывает ближайший свободный ион кислорода. Объединение цепей сопровождается высвобождением концевой вакансии, который захватывается ближайшей вакансией и т.д. Механизмы проводимости электронов в твердых оксидах меди подробно описаны в литературе [53–57].

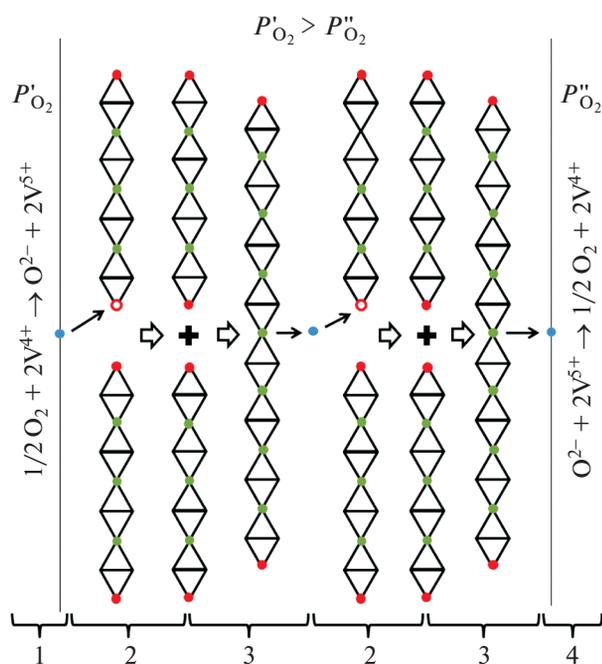


Рис. 7. Схема переноса кислорода в расплаве V_2O_5 (● – свободный кислород, ● – концевой кислород, ● – мостиковый кислород, ○ – вакансия кислорода) [32]. Публикуется с разрешения издательства ACS.

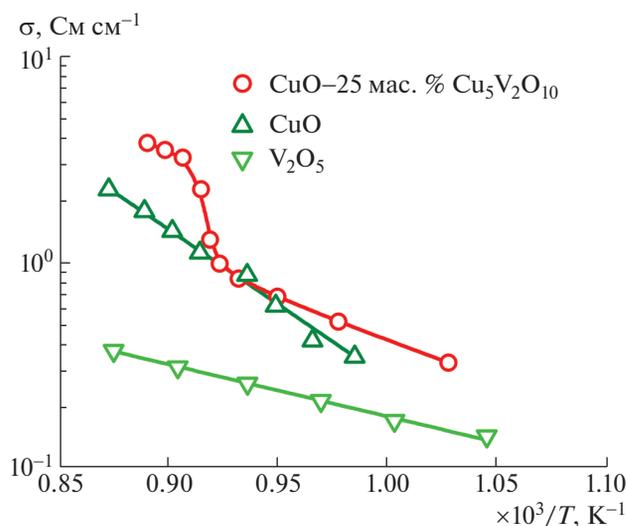


Рис. 8. Температурные зависимости электропроводности CuO –25 мас. % $Cu_5V_2O_{10}$, CuO и расплава V_2O_5 [39]. Публикуется с разрешения издательства Wiley.

Температурные зависимости электропроводности $\text{CuO}-25 \text{ мас. \% Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, CuO и расплава V_2O_5 представлены на рис. 8. Скачок электропроводности композита $\text{CuO}-25 \text{ мас. \% Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ при 816°C связан с перитектическим превращением $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, которое сопровождается образованием жидкой и газовой фазы в объеме этого композита.

Поток кислорода через оболочку мембраны может контролироваться как химической диффузией кислорода (диффузионный режим), так и реакциями поверхностного обмена кислорода (кинетический режим) [63]. Режим функционирования зависит от толщины оболочки L_s . Если $L_s > L_{ch}$,

$$L_{ch} = \tau_e \frac{D_i}{k_s}, \quad (1)$$

где L_{ch} — характерная толщина оболочки, τ_e — число переноса электронов, D_i — коэффициент диффузии ионов кислорода, k_s — коэффициент поверхностного обмена, то реализуется диффузионный режим. В этом случае поток кислорода j'_{O_2} через оболочку мембраны выражается уравнением (2) [17]:

$$j'_{\text{O}_2} = \frac{D_i \varphi_1 \rho_1}{8MN L_s} \ln \frac{P'_{\text{O}_2}}{P''_{\text{O}_2}}, \quad (2)$$

где φ_1 — объемная доля жидкой фазы в оболочке мембраны, M — молярная масса жидкой фазы, ρ_1 — плотность жидкой фазы, N — число структурных элементов в цепи. Если $L_s < L_{ch}$, то реализуется кинетический режим. В этом случае поток кислорода через оболочку мембраны выражается как

$$j'_{\text{O}_2} = \frac{k_s \varphi_1 \rho_1}{8MN \tau_e} \ln \frac{P'_{\text{O}_2}}{P''_{\text{O}_2}}. \quad (3)$$

Мембрана обычно работает в диффузионном режиме, поскольку толщина ее оболочки варьируется в пределах 0.2–0.6 мм, что значительно превышает L_{ch} [37]. Рассчитанный по формуле (2) поток кислорода ($D_i = 5 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ [64], $\rho_1 = 3.4 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$, $L_s = 2.3 \times 10^{-4} \text{ м}$ (рис. 4а), $M = 0.18 \text{ кг моль}^{-1}$, $\varphi_1 = 0.1$ (рис. 4б), $N = 120$ [64, 65], $P'_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ атм}$, $\Delta P_{\text{O}_2} = 0.19 \text{ атм}$.) составляет $4.1 \times 10^{-8} \text{ моль см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, что согласуется с экспериментом (рис. 9).

В отличие от оболочки мембраны, где жидкая фаза преимущественно содержит расплав V_2O_5 , который проводит ионы кислорода, жидкая фаза в ядре мембраны в основном состоит из расплава Cu_2O , который не проводит ионы кислорода, поэтому на границе раздела оболочка/ядро (рис. 2)

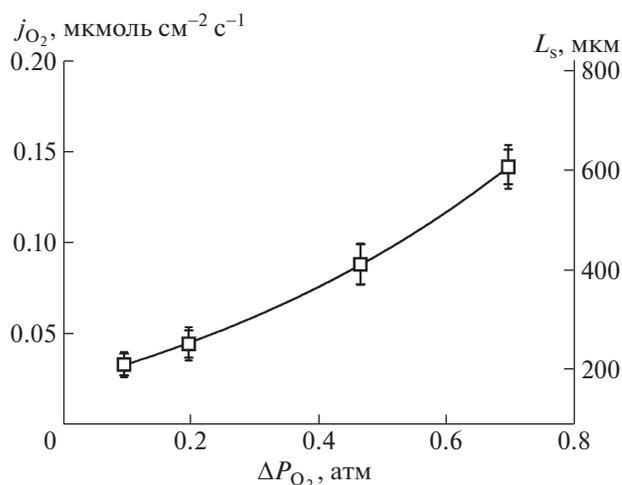


Рис. 9. Зависимость потока кислорода и толщины оболочки от разности парциального давления кислорода [39]. Публикуется с разрешения издательства Wiley.

происходит генерирование кислородных пузырей [66–71].

III.2. Поток кислорода через ядро мембраны

Поток кислорода (j''_{O_2}) через мембранное ядро, в котором пузыри являются переносчиками кислорода, выражается уравнением (4) [42]:

$$j''_{\text{O}_2} = N_b \bar{V}_b \bar{U}_b, \quad (4)$$

где N_b — плотность пузырей, \bar{U}_b — средняя скорость пузырей, \bar{V}_b — средний объем пузырей. Средняя скорость движения пузырей в жидкой фазе ($\text{Re} < 1$, Re — число Рейнольдса) определяется уравнением Адамара–Рябчинского [72]:

$$\bar{U}_b = \frac{g \rho_1 \bar{R}_b^2}{3\eta_1}, \quad (5)$$

где \bar{R}_b — средний радиус пузырей, η_1 — динамическая вязкость жидкой фазы, g — гравитационное ускорение. Таким образом, поток кислорода через ядро мембраны может быть выражен следующим образом:

$$j''_{\text{O}_2} = \frac{4\pi N_b \bar{R}_b^5 g \rho_1}{9\eta_1}. \quad (6)$$

Поток зависит от размера пузырей и их плотности. На рис. 10 представлены распределение пузырей по размеру и кумулятивный поток от разности парциального давления кислорода. Зависимости потока кислорода и плотности пузырей от разности парциального давления кислорода показаны на рис. 11. Поток кислорода через мем-

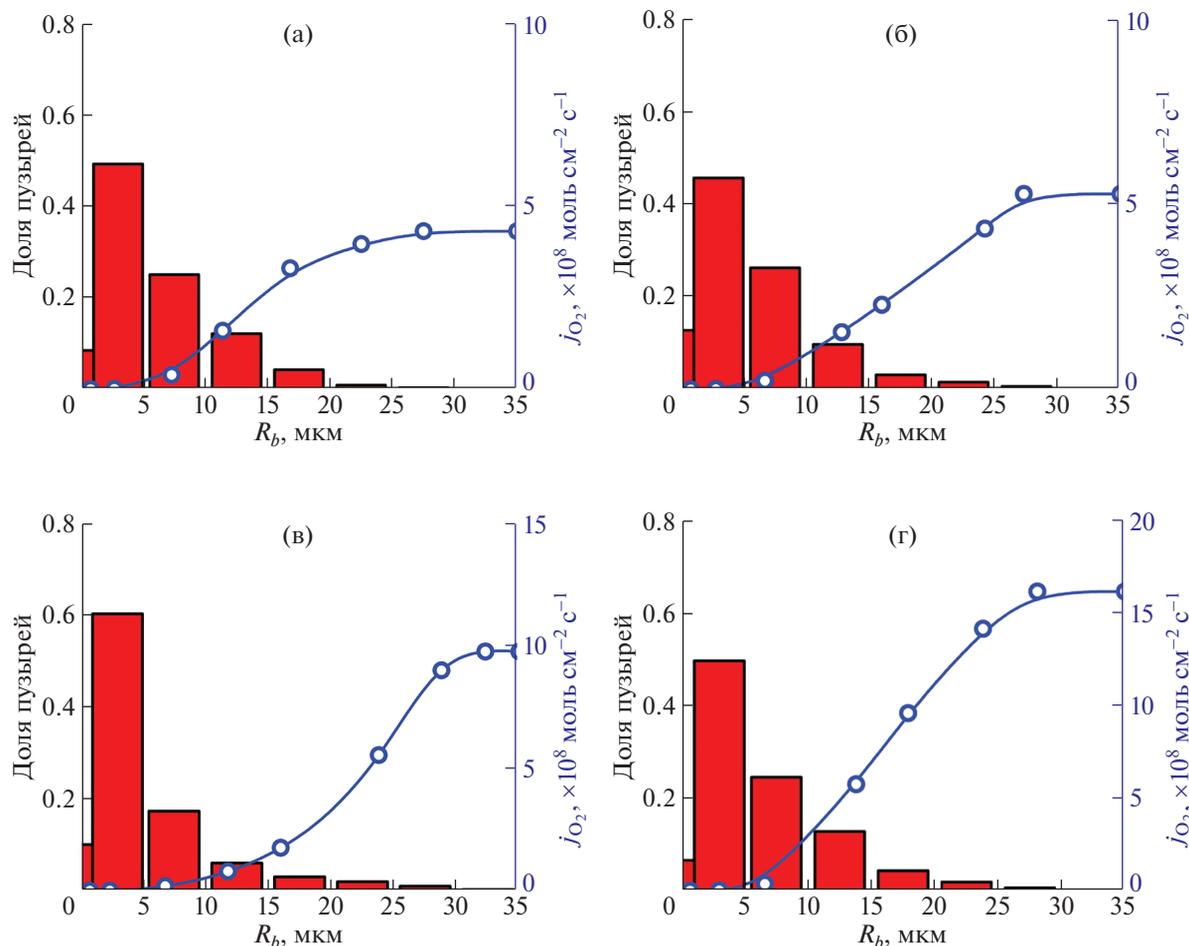


Рис. 10. Распределение пузырей по размеру и кумулятивный поток в зависимости от разности парциального давления кислорода ΔP_{O_2} : 0.1 атм (а), 0.21 атм (б), 0.5 атм (в), 0.75 атм (г) [41]. Публикуется с разрешения издательства RSC.

брану и плотность пузырей в ее ядре изменяются в интервалах от 3.2×10^{-8} до 1.4×10^{-7} моль $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ и от 1.3×10^{13} до $5.8 \times 10^{13} \text{ м}^{-3}$ соответственно при изменении разности парциального давления кислорода от 0.1 до 0.75 атм. Влияние парциального давления кислорода на плотность пузырей можно объяснить следующим образом. Согласно уравнению (2), поток кислорода через оболочку мембраны возрастает с увеличением разности парциального давления кислорода, что приводит к повышению уровня пересыщения жидкой фазы кислородом вблизи границы раздела оболочки/ядро и в конечном итоге росту числа зародышей и, соответственно, плотности пузырей в ядре мембраны.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет поток кислорода через мембрану, функционирующую в воздушной атмосфере: $P'_{O_2} = 0.21$ атм, $L_s = 230$ мкм (рис. 4а), $N_b = 4 \times 10^{13} \text{ м}^{-3}$ (рис. 11). Рассчитанный для этого случая по формуле (6) поток кислорода через ядро

мембраны составляет 2×10^{-6} моль $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ при $R_b = 1.2 \times 10^{-5} \text{ м}$ (рис. 10), $\rho_1 = 5.4 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$, $\eta_1 = 0.02 \text{ Па с}$ [73]. Теоретическая оценка с использованием уравнения (2) показывает, что такое же значение потока кислорода через оболочку мембраны может быть достигнуто при толщине оболочки $L_s = 12$ мкм, $j'_{O_2} = j''_{O_2} = 2 \times 10^{-6}$ моль $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$. Для сравнения, в табл. 1 приведен поток кислорода для керамических ИТМ, керметных ИТМ, расплавно-оксидных ИТМ и ДПМ. По порядку величины поток кислорода через ДПМ с толщиной оболочки 12 мкм сопоставим с наиболее высокопроницаемыми керамическими ИТМ $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, но при этом температура соответственно на 200 и 100°C ниже, чем у керамических ИТМ. В этой связи на данном этапе исследований разработка ДПМ с тонкой селективной оболочкой (10–20 мкм) является актуальной задачей.

IV. ДИНАМИКА ПУЗЫРЕЙ

IV.1. Нестационарное движение

Уравнение (6) адекватно описывает поток кислорода через мембранное ядро только в том случае, если размер (толщина) этого ядра значительно больше, чем характерное расстояние (L^*) динамической релаксации пузырей. В такой мембране движение пузырей описывается в рамках квазистационарной модели, которая игнорирует влияние нестационарных сил, в частности исторической силы Бассета, обусловленной образованием нестационарного слоя вокруг пузыря, который ускоренно движется в вязкой жидкости. Эта сила была обнаружена независимо Буссинеском [80] и Бассетом [81] и зависит от ускорения пузыря и вязкости жидкости. Впоследствии Буссинеск, Бассет и Озен [82] вывели уравнение для нестационарного движения пузыря (в настоящее время используется в форме Макси–Райли [83, 84]). Из-за трудностей, связанных с вычислением интегро-дифференциального члена Бассета в уравнении, эту силу часто игнорируют. Однако результаты многих теоретических и экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что в некоторых случаях сила Бассета может оказывать заметное влияние на динамику пузырей и не должна игнорироваться [42–49]. Особенно это актуально для тонкой ДПМ, размер ядра которой сопоставим или меньше характерного расстояния L^* динамической релаксации пузырей.

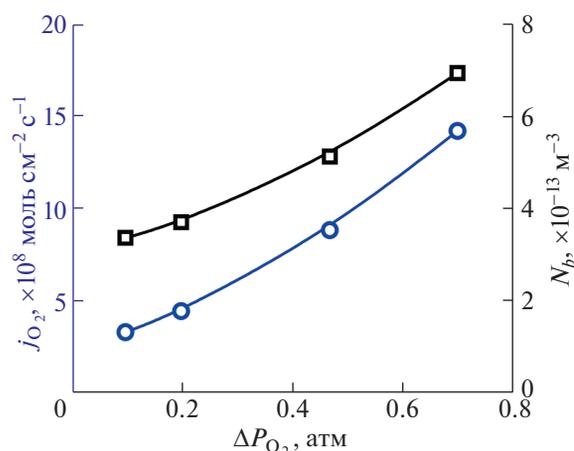


Рис. 11. Зависимости потока и плотности пузырей от разности парциального давления кислорода [41]. Публикуется с разрешения издательства RSC.

Рассмотрим нестационарное движение кислородного пузыря в вязком оксидном расплаве в ядре ДПМ. Пренебрегая взаимодействием между соседними пузырями, опишем вертикальное движение (всплытие) пузыря. При нестационарном движении, со стороны жидкости на пузырь действует сила Архимеда F_B (уравнение (7)), сила F_A (уравнение (8)), связанная с присоединенной массой [85, 86], сила вязкого сопротивления F_D (уравнение (9)) и историческая сила Бассета F_H (уравнение (10)), связанная с нестационарностью вязкого пограничного слоя вокруг пузыря [86, 87]:

Таблица 1. Поток кислорода через керамические ИТМ, керметные ИТМ, расплавно-оксидные ИТМ и ДПМ

Материал мембраны	T , °C	L , мм	j_{O_2} , моль см ⁻² с ⁻¹	P'_{O_2} , атм	P''_{O_2} , атм	Литература
Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} (керамическая ИТМ)	1000	0.07	8.5×10^{-6}	0.21	0.020	[74]
Co ₃ O ₄ –36 мас. % Bi ₂ O ₃ (расплавно-оксидная ИТМ)	850	2.0	1.9×10^{-7}	0.21	0.047	[75]
SrTi _{0,6} Fe _{0,15} Mn _{0,25} O _{3-δ} (керамическая ИТМ)	850	0.03	6.9×10^{-8}	0.21	0.033	[76]
SrTi _{1-x} Fe _x O _{3-δ} (керамическая ИТМ)	950	0.02	1.2×10^{-6}	0.21	–	[77]
Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{1,9} –5.6 об. % Ag (керметная ИТМ)	700	1	4.0×10^{-8}	0.21	0.004	[78]
Ce _{0,85} Sm _{0,15} O _{1,925} – Sm _{0,6} Sr _{0,4} Al _{0,3} Fe _{0,7} O _{3-δ} (керамическая ИТМ)	850	0.5	2.5×10^{-7}	0.21	0.005	[79]
CuO–25 мас. % Cu ₅ V ₂ O ₁₀ (ДПМ)	830	0.61	1.4×10^{-7}	0.75	0.020	[39]
CuO–25 мас. % Cu ₅ V ₂ O ₁₀ (ДПМ)	830	0.012	2.0×10^{-6}	0.21	0.020	данная работа

$$F_B = \frac{4\pi R_b^3 g \rho_l}{3}, \quad (7)$$

$$F_A = \frac{2\pi R_b^3 \rho_l}{3} \frac{dU}{dt}, \quad (8)$$

$$F_D = 4\pi R_b \eta_l U, \quad (9)$$

$$F_H = 6R_b^2 (\pi \eta_l \rho_l)^{1/2} \int_{-\infty}^t \frac{dU}{d\tau} \frac{d\tau}{(t-\tau)^{1/2}}. \quad (10)$$

Уравнение движения пузыря выражается как

$$\frac{dU}{dt} = 2g - \frac{6\eta_l}{R_b^2 \rho_l} U - \frac{9}{R_b} \left(\frac{\eta_l}{\pi \rho_l} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^t \frac{dU}{d\tau} \frac{d\tau}{(t-\tau)^{1/2}}. \quad (11)$$

В случае равномерного движения пузыря ($dU/dt = 0$) уравнение (11) упрощается:

$$2g - \frac{6\eta_l}{R_b^2 \rho_l} U = 0. \quad (12)$$

Скорость равномерно движущегося пузыря выражается уравнением (13):

$$U_0 = \frac{R_b^2 g \rho_l}{3\eta_l}. \quad (13)$$

Без учета силы Бассета уравнение (11) трансформируется в уравнение (14):

$$\frac{dU}{dt} = 2g - \frac{6\eta_l}{R_b^2 \rho_l} U. \quad (14)$$

Решение этого уравнения имеет следующий вид:

$$U = U_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) \right], \quad (15)$$

$$t_0 = \frac{U_0}{2g} = \frac{R_b^2 \rho_l}{6\eta_l}, \quad (16)$$

$$L = L_0 \left[\frac{U}{U_0} + \ln\left(1 - \frac{U}{U_0}\right) \right], \quad (17)$$

$$L_0 = U_0 t_0 = \frac{g \rho_l^2 R_b^4}{18\eta_l^2}. \quad (18)$$

Архипов и соавт. [88, 89], используя подход, предложенный Ландау и Лифшицем [86] для описания нестационарного движения твердого шара в жидкости, оценили силу сопротивления (F_R), действующую на сферический пузырь при его нестационарном движении в вязкой жидкости при $Re < 1$:

$$F_R = -2\pi \rho_l R_b^3 \left[\frac{1}{3} \frac{dU}{dt} + \frac{2\eta_l U}{R_b^2 \rho_l} + \frac{2}{3R_b} \left(\frac{\eta_l}{\pi \rho_l} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^t \frac{dU}{d\tau} \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}} \right]. \quad (19)$$

Первое слагаемое в этом уравнении описывает силу, связанную с присоединенной массой, второе – силу вязкого сопротивления, третье – силу Бассета. С учетом силы сопротивления, силы тяжести и силы Архимеда уравнение нестационарного движения пузыря в вязкой жидкости выражается как

$$\rho_g \frac{dU}{dt} = -\frac{\rho_l}{2} \frac{dU}{dt} - \frac{3\eta_l}{R_b^2} U - (\rho_g - \rho_l) g - \frac{9}{2R_b} \left(\frac{\rho_l \eta_l}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^t \frac{dU}{d\tau} \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}. \quad (20)$$

Решение этого уравнения имеет следующий вид [89]:

$$U(\bar{t}) = \int_0^{\bar{t}} \frac{4gt_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\sqrt{\frac{2\bar{t}x}{3}}\right) \times \left(\cos\sqrt{\frac{10\bar{t}x}{3}} - \frac{1}{\sqrt{5}} \sin\sqrt{\frac{10\bar{t}x}{3}} \right) \exp(-x^2) dx d\bar{t}. \quad (21)$$

Временные и дистанционные зависимости скорости пузыря, рассчитанные с помощью уравнения (21), представлены на рис. 12а, б. Для сравнения на рис. 12в, г представлены аналогичные зависимости, но рассчитанные без учета влияния

силы Бассета. Характерные времена и расстояния динамической релаксации пузырей, полученные с учетом влияния силы Бассета (рис. 12а, б), варьируются в пределах 5–120 мс и 0.22–135 мкм соответственно. Эти значения существенно больше, чем представленные на рис. 12в, г. Таким образом, сила Бассета может оказывать заметное влияние на динамику пузырей в ДПМ, толщина ядра которой сопоставима с характерным расстоянием динамической релаксации пузырей.

IV.2. Модель равноускоренного движения пузыря

Для того чтобы оценить вклад нестационарной силы Бассета F_H (уравнение (22) [86]) и нестационар-

Таблица 2. Динамические параметры пузырей

R , мкм	U^* , мм с ⁻¹	t^* , мс	L^* , мкм	Re
5	0.046	5	0.22	2.6×10^{-4}
8	0.116	13	1.49	1.1×10^{-3}
15	0.41	45	18.2	6.9×10^{-3}
25	1.14	120	134.5	3.2×10^{-2}

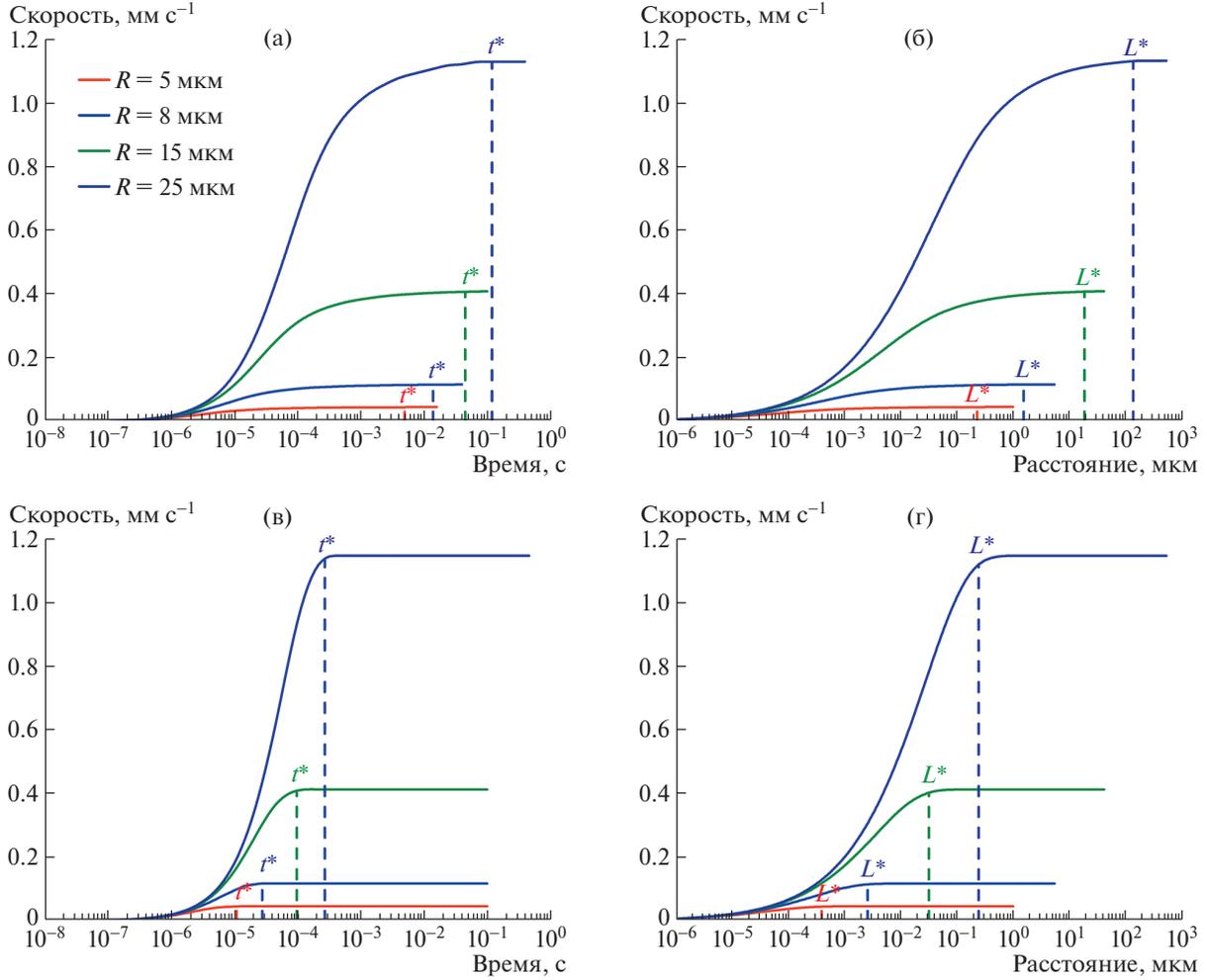


Рис. 12. Зависимости скорости пузырей различного радиуса от времени и расстояния с учетом влияния силы Бассета (а, б), без учета влияния силы Бассета (в, г); t^* – характерное время динамической релаксации пузырей, L^* – характерное расстояние динамической релаксации пузырей [42]. Публикуется с разрешения издательства AIP.

нарной силы, связанной с присоединенной массой F_A (уравнение (23)) в общее сопротивление F_R , рассчитаем величину этих сил в рамках модели равноускоренного движения пузыря [88, 89] $a = dU/dt = U^*/t^*$, $U^* = g\rho_1 R_b^2 / 3\eta_l$ (рис. 13, табл. 2). Для сравнения также рассчитаем силу Архимеда F_B (уравнение 7) и силу вязкого сопротивления F_D (уравнение (9)).

$$F_H = 12aR_b^2 (\pi\eta_l\rho_1 t)^{1/2}, \quad (22)$$

$$F_A = \frac{2\pi R_b^3 \rho_1}{3} a. \quad (23)$$

Уравнение (22) выражает зависимость силы Бассета от времени для равноускоренно движущегося пузыря в вязкой жидкости и может быть использовано для оценки вклада силы Бассета в общее сопротивление, если априори задан закон движения пузыря. Ландау и Лифшиц [86] показа-

ли, что это может быть параболический закон движения $U(t) \sim t^{1/2}$.

На рис. 14 представлены временные зависимости этих сил для пузырей различного радиуса, где можно выделить три временных интервала: начальный $0 < t < t_1$ ($0.01 \text{ мкс} < t_1 < 3.4 \text{ мкс}$), где преобладает сила присоединенной массы ($3.1 \times 10^{-6} \text{ нН} < F_A < 1.8 \times 10^{-3} \text{ нН}$); промежуточный $t_1 < t < t_2$ ($0.04 \text{ мс} < t_2 < 1.2 \text{ мс}$), где доминирует сила Бассета ($3.5 \times 10^{-6} \text{ нН} < F_H < 2.1 \times 10^{-2} \text{ нН}$); конечный $t_2 < t < t^*$ ($5 \text{ мс} < t^* < 0.12 \text{ с}$), где преобладает сила вязкого сопротивления ($2 \times 10^{-4} \text{ нН} < F_D < 3.2 \text{ нН}$). Таким образом, при равноускоренном движении пузыря ($0 < t < t^*$) в вязком оксидном расплаве в ядре мембраны основной вклад в общее сопротивление F_R вносят сила вязкого сопротивления, а также сила Бассета. Вклад силы присоединенной массы пренебрежимо мал. При равномерном

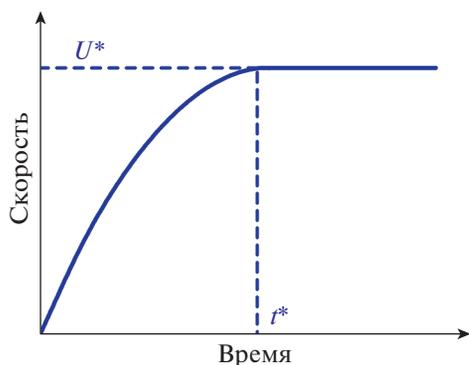


Рис. 13. Модель равноускоренного движения пузыря.

движении пузыря ($t > t^*$), $F_H = F_A = 0$ и $F_B = F_D = 0.03\text{--}3.2$ нН. Вышеизложенные результаты подтверждают возможность влияния силы Бассета на динамику пузырей в тонких ДПМ. Поэтому при разработке таких мембран следует учитывать нестационарные эффекты.

V. НУКЛЕАЦИЯ ПУЗЫРЕЙ

Зародышеобразование или нуклеация пузырей — это термодинамический процесс, обусловленный пересыщением кислородом жидкой фазы в ядре ДПМ. Непрерывное выделение кислорода на границе раздела оболочка/ядро (рис. 2) под-

держивает постоянный уровень пересыщения жидкой фазы в ядре мембраны. Стремление пересыщенной жидкой фазы к равновесию приводит к формированию межфазной границы газ/жидкость и образованию зародыша пузыря (так называемая дегазация расплава) [91, 92]. Зародыши, которые достигают критического размера, становятся пузырями. Критический размер зависит от поверхностного натяжения межфазной границы. Для описания механизмов нуклеации кислородных пузырей в ядре мембраны необходимо учитывать не только пузыри, генерируемые вблизи границы ядро/оболочка (рис. 2) при 830°C , но и кислородные кластеры и пузыри, которые сформировались при перитектическом превращении $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ при 816°C (так называемые перитектические кластеры и пузыри) [41]. Возможны следующие механизмы нуклеации: (1) гомогенная нуклеация в объеме жидкой фазы при высоком уровне пересыщения, (2) гетерогенная нуклеация на твердой поверхности при более низком уровне пересыщения, (3) псевдоклассическая нуклеация с участием перитектических кислородных кластеров. Задача состоит в оценке энергетического барьера нуклеации пузырей в каждом отдельном случае (гомогенная, гетерогенная и псевдоклассическая нуклеация). Основываясь на модели неоднородной системы Кана–Хилларда [93, 94], Вачапарамбил и Эйнарсруд [95] предложили решение этой задачи. Следуя терминологии авто-

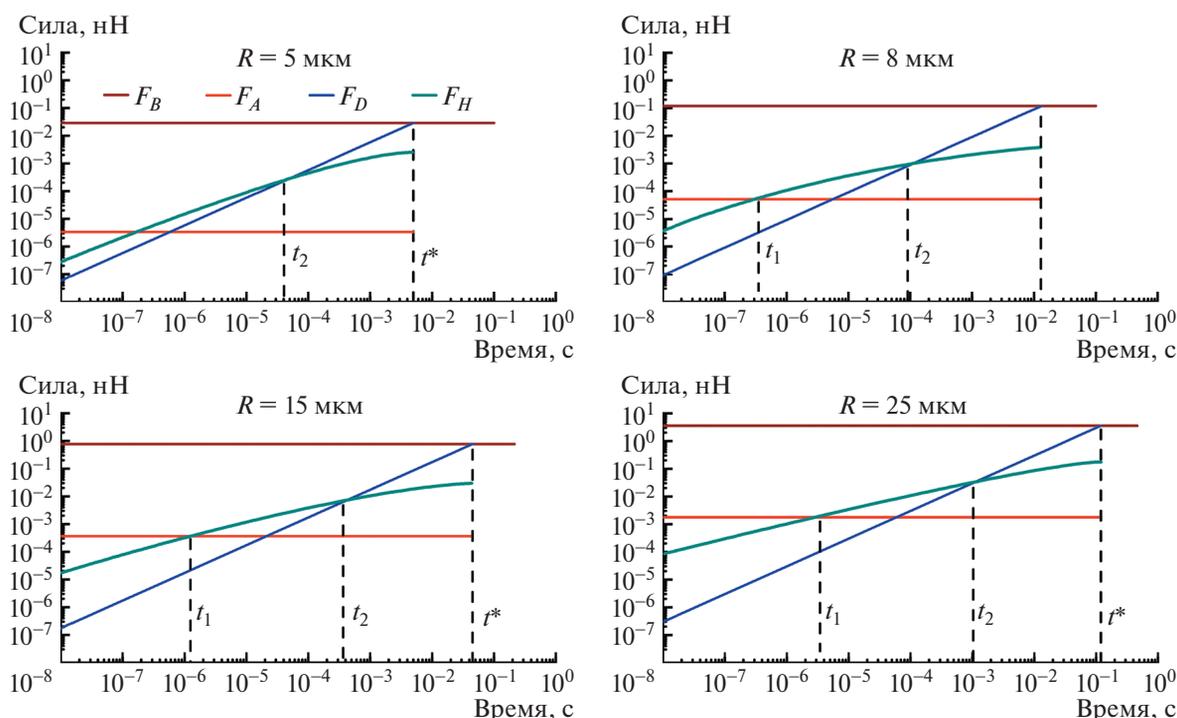


Рис. 14. Временные зависимости сил F_A , F_D , F_H , F_B , действующих на равноускоренно двигающийся пузырь различного радиуса R [42]. Публикуется с разрешения издательства AIP.

ров, обозначим состояния компонентов системы следующим образом: M – смесь жидкой фазы (расплав на основе Cu_2O) и растворенного газа (O_2), G – газ, I – интерфейс между газом и смесью (G/M) (рис. 15), F_i^0 – свободная энергия Гельмгольца на единицу объема для данного состояния i , χ_i – мольная доля компонента в состоянии i . Свободную энергию произвольного объема системы выразим как

$$F_V^0 = F_{\text{mix}}^0 + k_V |\nabla\chi_L|^2, \quad (24)$$

где $\nabla\chi_L$ – пространственный градиент мольной доли жидкой фазы, k_V – постоянная для данной смеси M , F_{mix}^0 – свободная энергия смеси, которая выражается как

$$F_{\text{mix}}^0 = (1 - \chi_L) F_G^0 + \chi_L F_L^0 + \Delta F^0, \quad (25)$$

где F_G^0 – свободная энергия газа, F_L^0 – свободная энергия жидкости, ΔF^0 – изменение свободной энергии из-за смешения жидкости и газа. Свободная энергия интерфейса (F_I^0) выражается как

$$F_I^0 = k_I |\nabla\chi_L|^2 + F_{\text{mix}}^0, \quad (26)$$

где k_I – постоянная для данного интерфейса I .

1.1. Гомогенная нуклеация

При высоком уровне пересыщения кислородом жидкой фазы в ядре мембраны возможна гомогенная нуклеация пузырей. Энергетический барьер (ΔF_1^*) гомогенной нуклеации пузырей может быть оценен из уравнения (36) [95]:

$$\Delta F_1^* = \frac{16\pi\gamma^3 (\overline{F}_I^0 - \overline{F}_M^0)^3}{3(\overline{F}_G^0 - \overline{F}_M^0)^2}. \quad (27)$$

Критический радиус зародыша (R_{cr}) определяется как $\frac{d\Delta F_1^*}{dR} = 0$:

$$R_{\text{cr}} = \frac{2\gamma(\overline{F}_I^0 - \overline{F}_M^0)}{(\overline{F}_M^0 - \overline{F}_G^0)}. \quad (28)$$

Объем интерфейса выражается как

$$V_I = \frac{4\pi[(R + \gamma)^3 - R^3]}{3}, \quad (29)$$

где R – радиус зародыша. Согласно литературным данным [96, 97], толщина интерфейса γ между зародышем пузыря и смесью M очень мала и составляет несколько ангстрем, в то время как радиус зародыша R может быть несколько наномет-

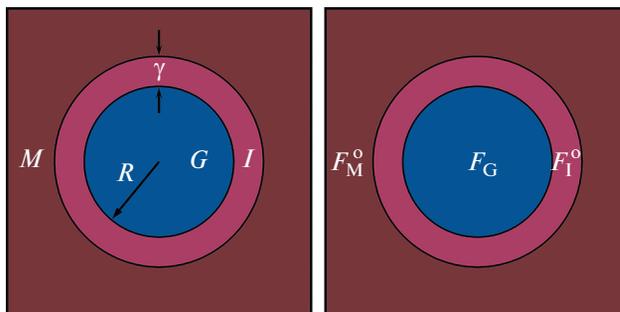


Рис. 15. Схема интерфейса I толщиной γ между газом G и смесью M [41]. Публикуется с разрешения издательства RSC.

ров. Приняв $\gamma \ll R$, уравнение (29) можно представить в упрощенной форме:

$$\lim_{\gamma/R \rightarrow 0} V_I = 4\pi\gamma R^2 = \gamma A_{\text{MG}}, \quad (30)$$

где A_{MG} – площадь интерфейса между смесью M и газом G . В соответствии с классической теорией нуклеации [98], критический радиус зародыша выражается как

$$R_{\text{cr}} = \frac{2\sigma_{\text{MG}}}{\Delta G}, \quad (31)$$

где σ_{MG} – поверхностное натяжение интерфейса, которое определяется как

$$\sigma_{\text{MG}} = \gamma(\overline{F}_I^0 - \overline{F}_M^0). \quad (32)$$

Таким образом, уравнение (27) аналогично классическому уравнению (33) для энергетического барьера гомогенной нуклеации [98]:

$$\Delta F_1^* = \frac{16\pi\sigma_{\text{MG}}^3}{3\Delta G^2}. \quad (33)$$

1.2. Гетерогенная нуклеация

При относительно невысоком уровне пересыщения жидкости может иметь место гетерогенная нуклеация пузырей на твердой поверхности. Энергетический барьер (ΔF_2^*) гетерогенной нуклеации может быть оценен из уравнения (34) [95]:

$$\Delta F_2^* = \frac{4\pi\gamma^3 (\overline{F}_I^0 - \overline{F}_M^0)^3}{3(\overline{F}_G^0 - \overline{F}_M^0)^2} (3\cos\theta - \cos^3\theta + 2), \quad (34)$$

где θ – краевой угол. Геометрические параметры, такие как площадь интерфейса между смесью и газом A_{MG} , площадь интерфейса между твердой поверхностью и газом A_{SG} , объем газа V_G , определяются как [99]:

$$A_{MG} = 2\pi R^2 (1 + \cos \theta), \quad (35)$$

$$A_{SG} = \pi R^2 \sin^2 \theta, \quad (36)$$

$$V_G = \frac{\pi R^3 (3 \cos \theta - \cos^3 \theta + 2)}{3}. \quad (37)$$

Уравнение (34) аналогично классическому уравнению (38) для энергетического барьера гетерогенной нуклеации пузырей [98]:

$$\Delta F_2^* = \frac{16\pi\sigma_{MG}^3}{3\Delta G^2} (3 \cos \theta - \cos^3 \theta + 2). \quad (38)$$

Отношение энергетических барьеров гетерогенной (уравнение (34)) и гомогенной нуклеации пузырей (уравнение (27)) составляет

$$\frac{\Delta F_2^*}{\Delta F_1^*} = \frac{3 \cos \theta - \cos^3 \theta + 2}{4}. \quad (39)$$

При $\theta = 0^\circ$ $\Delta F_2^* = \Delta F_1^*$, твердая поверхность полностью смочена жидкостью и поэтому не контактирует с зародышем пузыря. При $\theta = 180^\circ$ $\Delta F_2^* = 0$, твердая поверхность покрыта тонкой газовой пленкой. При $0^\circ < \theta < 180^\circ$ $\Delta F_2^* < \Delta F_1^*$, твердая поверхность частично смочена жидкостью. Заметим, что прямые измерения θ затруднительны из-за ничтожно малых размеров зародышей и короткого времени их существования [100, 101].

5.3. Псевдоклассическая нуклеация

Псевдоклассический механизм нуклеации предполагает участие уже существующих в жидкой фазе перитектических кислородных кластеров [41], размер которых меньше критического. В этом случае энергетический барьер нуклеации пузырей (ΔF_3^*) выражается как [95]:

$$\Delta F_3^* = \left[\frac{4\sigma_{MG}^3}{3(F_G^0 - F_M^0)^2} - R_1^2 \sigma_{MG} - \frac{R_1^3 (F_G^0 - F_M^0)}{3} \right] \times (40) \\ \times \pi (3 \cos \theta - \cos^3 \theta + 2).$$

Геометрические параметры V_1 , V_G , A_{SG} определяются как:

$$V_1 = 2\pi\gamma R_1^2 (1 + \cos \theta), \quad (41)$$

$$V_G = \frac{\pi R_1^3 (3 \cos \theta - \cos^3 \theta + 2)}{3}, \quad (42)$$

$$A_{SG} = \pi R_1^2 \sin^2 \theta. \quad (43)$$

Для сравнения энергетических барьеров псевдоклассической и гетерогенной нуклеации пузырей, вычтем уравнение (34) из уравнения (40):

$$\frac{\Delta F_3^* - \Delta F_2^*}{R_{cr}^3 (F_M^0 - F_G^0)} = \pi (3 \cos \theta - \cos^3 \theta + 2) \left(\frac{R^3}{3} - \frac{R_{cr} R^2}{2} \right). \quad (44)$$

Допустив, что $R = \varepsilon R_{cr}$ ($0 < \varepsilon < 1$), уравнение (44) перепишем как:

$$\frac{\Delta F_3^* - \Delta F_2^*}{R_{cr}^3 (F_M^0 - F_G^0)} = \pi (3 \cos \theta - \cos^3 \theta + 2) \left(\frac{\varepsilon^3}{3} - \frac{\varepsilon^2}{2} \right). \quad (45)$$

При $\varepsilon = 0$ $\Delta F_3^* = \Delta F_2^*$, энергетические барьеры псевдоклассической и гетерогенной нуклеации пузырей эквивалентны. При $\varepsilon \rightarrow 1$ $R \rightarrow R_{cr}$, энергетический барьер псевдоклассической нуклеации пузырей снижается $\Delta F_3^* < \Delta F_2^*$.

Таким образом, в рамках модели Кана–Хилларда [93, 94] рассмотрена термодинамика гомогенного, гетерогенного и псевдоклассического механизмов нуклеации кислородных пузырей, которые могли бы иметь место в ДПМ. Показана важная роль краевого угла для гетерогенной и псевдоклассической нуклеации пузырей. При $\theta = 180^\circ$ (поверхность твердой фазы не смачивается) энергетический барьер для зародышеобразования пренебрежимо мал [102]. При $\theta = 0^\circ$ (полное смачивание) энергетический барьер возрастает [103]. В этом случае реализуется гомогенный механизм нуклеации пузырей. Этот механизм нуклеации кислородных пузырей наиболее вероятен для ДПМ, так как твердая поверхность полностью смочена химически совместимой жидкостью [32, 33, 104–108]. Однако на начальном этапе работы ДПМ, наряду с гомогенной нуклеацией пузырей, возможна и псевдоклассическая нуклеация. Это подтверждается экспериментально полученной временной зависимостью потока кислорода через ДПМ [38, 41]. На начальном этапе работы мембраны (приблизительно в течение двух с половиной часов) поток кислорода уменьшается от 1.8×10^{-7} до 5×10^{-8} моль $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, далее мембрана функционирует в стационарном режиме. По-видимому, уменьшение потока кислорода на начальном этапе работы мембраны связано с понижением доли перитектических кислородных кластеров и пузырей в жидкой фазе до нуля. В дальнейшем происходит только гомогенная нуклеация пузырей.

5.4. Поверхностное натяжение

Частота нуклеации, энергетический барьер и критический радиус зависят от поверхностного натяжения интерфейса σ_{MG} . В частности, критический радиус зародыша (уравнение (31)) прямо пропорционален поверхностному натяжению

интерфейса. С уменьшением поверхностного натяжения вероятность зарождения пузырей возрастает, так как критический радиус зародышей уменьшается (заметим, что пузырями становятся только те зародыши, которые достигли критического радиуса; зародыши же, не достигшие этого размера, исчезают). Поверхностное натяжение интерфейса выражается как

$$\sigma_{\text{MG}} = \frac{\gamma}{V_1} \int \left(k_1 |\nabla \chi_L|^2 + F_{\text{mix}}^0 - F_M^0 \Big|_{r \rightarrow \infty} \right) dV. \quad (46)$$

Частота гомогенной нуклеации кислородных пузырей в ядре мембраны (ω) выражается уравнением (47) [109]:

$$\omega = \omega_0 \exp \left(-\frac{\Delta F_1^*}{kT} \right), \quad (47)$$

где ω_0 – предэкспоненциальный множитель, который определяется как

$$\omega_0 = \frac{2c^2 \Omega D}{\xi} \sqrt{\frac{\sigma_{\text{MG}}}{kT}}, \quad (48)$$

где c – концентрация молекул кислорода в жидкой фазе, ξ – среднее расстояние между молекулами кислорода, D – коэффициент диффузии молекул кислорода, Ω – молекулярный объем кислорода, k – постоянная Больцмана, T – температура. Частота нуклеации пузырей строго контролируется поверхностным натяжением интерфейса. Незначительное изменение (вариации в несколько процентов) в σ_{MG} может привести к изменению ω на порядок величины и больше [110]. Поэтому для надежной оценки частоты нуклеации требуются жесткие ограничения на поверхностное натяжение интерфейса. Уравнение (46) может быть использовано для определения поверхностного натяжения интерфейса, однако это затруднено из-за недостатка в литературе экспериментальных данных по теплофизическим свойствам смесей оксидный расплав–газ, в частности смеси расплав ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cu}_2\text{O}$) + газ O_2 . Тем не менее, для оценки величины межфазного натяжения σ_{MG} и энергетического барьера ΔF_1^* гомогенной нуклеации кислородных пузырей, можно воспользоваться приближением Хаджимирзы и соавт. [101, 111]:

$$\sigma_{\text{MG}} \cong \frac{0.49 \sigma_{\text{LB}}}{1 + 2\delta/R_{\text{cr}}}, \quad (49)$$

где σ_{LB} – поверхностное натяжение интерфейса между жидкой фазой и макроскопическим пузырем [112], δ – длина Толмена [113]. В соответствии с литературными данными [95–103, 109–115], критический радиус зародыша, поверхностное натяжение интерфейса между жидкой фазой и макроскопическим пузырем, а также длина Толмена варьируются в интервалах $R_{\text{cr}} = 1$ –10 нм,

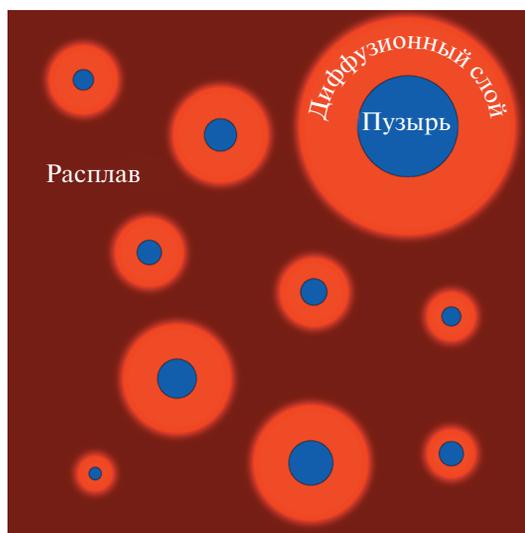


Рис. 16. Схематичное изображение диффузионных слоев вокруг пузырей в жидкой фазе [37]. Публикуется с разрешения издательства ACS.

$\sigma_{\text{LB}} = 0.1$ – 0.3 Дж м⁻², $\delta = 0.1$ – 10 нм соответственно. С учетом этих значений оцененная из уравнения (49) величина поверхностного натяжения σ_{MG} составляет ~ 0.02 Дж м⁻². Энергетический барьер гомогенной нуклеации пузырей в ядре мембраны определяется как

$$\Delta F_1^* = \frac{4\pi \sigma_{\text{MG}} R_{\text{cr}}^2}{3}. \quad (50)$$

Рассчитанные из уравнения (47) и уравнения (50) значения частоты ω и энергетического барьера ΔF_1^* гомогенной нуклеации пузырей в ядре ДПМ ($c = 6 \times 10^{25}$ м⁻³, $D = 1 \times 10^{-8}$ м² с⁻¹, $\Omega = 1.8 \times 10^{-30}$ м³, $l = 2.6 \times 10^{-9}$ м) составляют $\sim 4 \times 10^{29}$ м⁻³ с⁻¹ и ~ 5 кТ соответственно.

5.5. Плотность пузырей

Плотность пузырей в ядре ДПМ может быть оценена в рамках диффузионной модели [116–118]. Эта модель допускает формирование вокруг пузыря диффузионной области с низкой концентрацией кислорода (рис. 16), в которой нуклеация новых пузырей исключается. Объемная доля диффузионных областей (φ_D) в жидкой фазе определяется как

$$\varphi_D(t) = 1 - e^{-\int_0^t \omega(t) V_D(t) dt}, \quad (51)$$

где V_D – объем диффузионного слоя вокруг пузыря. Плотность пузырей выражается как

$$N_b(t) = \int_0^t \omega(t)(1 - \varphi_D(t)) dt. \quad (52)$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$N_b = K \left(\frac{\omega}{D_{\text{eff}}} \right)^{3/5}, \quad (53)$$

где D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии кислорода в жидкой фазе, $K = 3.1 \times 10^{-8}$. Подставляя уравнение (53) в (6), выразим поток кислорода через ядро мембраны как

$$j_{\text{O}_2}'' = \frac{3Kg\rho_1\bar{R}_b^5}{\eta_l} \left(\frac{\omega}{D_{\text{eff}}} \right)^{3/5}. \quad (54)$$

Рассчитанные из уравнений (53) и (54) значения плотности пузырей N_b и потока кислорода j_{O_2}'' составляют $\sim 7.6 \times 10^{13} \text{ м}^{-3}$ (что согласуется с экспериментальными данными (рис. 11)) и $\sim 1.8 \times 10^{-6} \text{ моль см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ соответственно.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диффузионно-пузырьковые мембраны с комбинированным массопереносом – это новый класс мембран, которые исследуются с 2018 г. [37, 38]. За этот период достигнут определенный прогресс в развитии представлений о нуклеации и динамике пузырей в этих мембранах, но ряд важных фундаментальных задач остается нерешенным. Одной из таких задач является установление механизма переноса пузырей в ядре ДПМ. Обычно при описании транспорта пузырей в ядре ДПМ учитывается действие только объемных сил. Действие же поверхностных (капиллярных) сил [119–121] игнорируется. Однако в ДПМ с развитой межфазной поверхностью тангенциальные капиллярные силы, возникающие вследствие неоднородности поверхностного натяжения, могут вовлекать в движение приповерхностные слои жидкости и тем самым инициировать развитие конвективного течения [122]. Неоднородность или, точнее, градиент поверхностного натяжения может быть обусловлен как неоднородностью распределения температуры (термо-капиллярная конвекция) [123–126], так и неоднородностью распределения компонентов в бинарной жидкости (концентрационно-капиллярная конвекция) [127–130]. Неоднородность распределения компонентов в бинарной жидкости ДПМ возникает при ее функционировании в химическом поле (под действием градиента химического потенциала кислорода). В работе [131] показано, что в тонких жидких пленках, а также в жидких слоях, заключенных между твердыми поверхностями (случай ДПМ), термокапиллярная или концентрационно-капиллярная конвекция может по интенсивности преобладать над гравитационной конвек-

цией. Поскольку интенсивность термокапиллярной и термогравитационной конвекции определяется числами Марангони (Ma) и Рэлея (Ra):

$$\text{Ma}_T = \frac{h^2}{\eta_l \alpha} \sigma_T \nabla T, \quad (55)$$

$$\text{Ra} = \frac{\rho_l g \beta_T h^4}{\eta_l \alpha} \nabla T, \quad (56)$$

которые характеризуют отношение термокапиллярной или термогравитационной силы к силе вязкого трения, то для преобладания теплового капиллярного механизма над гравитационным динамическое число Бонда должно быть $\text{Bd} < 1$:

$$\text{Bd} = \frac{\text{Ra}}{\text{Ma}} = \frac{\rho_l g \beta_T h^2}{\sigma_T}, \quad (57)$$

где h – характерный вертикальный размер слоя жидкости, β_T – коэффициент объемного теплового расширения, $\sigma_T = \partial \sigma / \partial T$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения, α – температуропроводность. Это условие ограничивает толщину жидкой пленки до нескольких миллиметров. Интенсивность концентрационно-капиллярной конвекции определяется диффузионным числом Марангони:

$$\text{Ma}_C = \frac{h^2}{\eta_l D} \sigma_C \nabla c, \quad (58)$$

где c – концентрация, $\sigma_C = \partial \sigma / \partial c$ – концентрационный коэффициент поверхностного натяжения. Так как величина коэффициента диффузии в жидкости значительно ниже, чем коэффициента теплопроводности, а σ_C превышает σ_T , то диффузионные числа Марангони и Прандтля могут быть больше тепловых. Следовательно, концентрационно-капиллярная конвекция возможна в объемах жидкости с большим вертикальным размером, чем при термокапиллярной конвекции. Из этого следует, что в ДПМ, которая функционирует под действием градиента химического потенциала кислорода, может происходить интенсивная концентрационно-капиллярная миграция пузырей [132].

Другой не менее важной задачей является установление состояния поверхности газовых пузырей в ДПМ. Хорошо известно, что поверхность газовых пузырей в водных растворах заряжена [133–135]. Аналогично, поверхность кислородных пузырей в ДПМ также может быть заряжена, потому что оксидный расплав, составляющий мембрану, имеет электрохимическую природу [136, 137]. Наличие заряда на поверхности пузыря инициирует пространственное распределение ионов в расплаве, что в конечном итоге приведет к формированию двойного электрического слоя,

который может оказывать влияние на транспортные свойства пузыря. В этой связи определение дзета-потенциала кислородных пузырей в ДПМ является актуальной задачей. Для измерения дзета-потенциала газовых пузырей в водных растворах обычно используют метод микроэлектрофореза [138–143]. Разработка высокотемпературных методов измерения дзета-потенциала кислородных пузырей в оксидных расплавах представляет научный и практический интерес.

Решение поставленных задач обеспечит развитие технологии создания мембран нового поколения с высокой селективной проницаемостью по кислороду и заложит фундаментальную базу для разработки промышленных сепараторов особо чистого кислорода, который востребован в производстве полупроводников, фотоэлементов, биотехнологии, биомедицине и других сферах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своим коллегам С.В. Федорову и А.А. Климашину, совместные публикации с которыми были использованы в процессе работы над обзором.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00514).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gray H.B., Winkler J.R. // *Acc. Chem. Res.* 2018. V. 51. № 8. P. 1850–1857. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00245>
2. Nemitallah M.A., Rashwan S.S., Mansir I.B., Abdelhamez A.A., Habib M.A. // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. № 2. P. 979–1004. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03607>
3. Zhu X., Imtiaz Q., Donat F., Muller C.R., Li F. // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 13. P. 772–804. <https://doi.org/10.1039/C9EE03793D>
4. Grainge C. // *J. R. Soc. Med.* 2004. V. 97. № 10. P. 489–493. <https://doi.org/10.1177/0141076809701011>
5. Bergthorson J.M., Thomson M.J. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 42. P. 1393–1417. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.10.034>
6. Fu Q., Kansha Y., Song C., Liu Y., Ishizuka M., Tsutsumi A. // *Appl. Energy*. 2016. V. 162. P. 1114–1121. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.039>
7. Cao Y., Swartz C.L.E., Flores-Cerrillo J., Ma J. // *AIChE J.* 2016. V. 62. № 5. P. 1602–1615. <https://doi.org/10.1002/aic.15164>
8. Agrawal R. // *End. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 3947–3955. <https://doi.org/10.1021/ie00038a034>
9. Hua X., Du G., Zhou X., Nawaz A., Hag I., Xu Y. // *Bio- tech. Biofuels* 2020. V. 13. № 13. P. 102. <https://doi.org/10.1186/s13068-020-01741-9>
10. Huang X., Groves J.T. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 5. P. 2491–2553. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00373>
11. Gavrilidis A., Constantinou A., Hellgardt K., Hii K.K., Hutchings G.J., Brett G.L., Kuhn S., Marsden S.P. // *React. Chem. Eng.* 2016. V. 1. № 6. P. 595–612. <https://doi.org/10.1039/C6RE00155F>
12. Ghogare A.A., Greer A. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 17. P. 9994–10034. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00726>
13. Roussakis E., Li Z., Nichols A.J., Evans C.L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 29. P. 8340–8362. <https://doi.org/10.1002/anie.201410646>
14. Chen G., Feldhoff A., Weidenkaff A., Li C., Liu Sh., Zhu X., Sunarso J., Huang K., Wu X.-Y., Ghoniem A. F., Yang W., Xue J., Wang H., Shao Z., Duffy J. H., Brinkman K. S., Tan X., Zhang Y., Jiang H., Costa R., Friedrich K.A., Kriegel R. // *Adv. Funct. Mater.* 2022. V. 32. № 6. P. 2105702. <https://doi.org/10.1002/adfm.202105702>
15. Zhu X., Yang W. // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. № 50. P. 1902547. <https://doi.org/10.1002/adma.201902547>
16. Kiebach R., Pirou S., Aguilera L.M., Haugen A.B., Kaiser A., Hendriksen P.V., Balague M., García-Fayos J., Manuel Serra J., Schulze-Küppers F., Christie M., Fischer L., Meulenber W.A., Baumann S. // *J. Mater. Chem.* 2022. V. 10. P. 2152–2195. <https://doi.org/10.1039/D1TA07898D>
17. Dyer P.N., Richards R.E., Russek S.L., Taylor D.M. // *Solid State Ionics*. 2000. V. 134. № 1–2. P. 21–33. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00710-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00710-4)
18. Anderson L.L., Armstrong P.A., Broekhuis R.R., Carolan M.F., Chen J., Huicheon M.D., Lewinsohn C.A., Miller C.F., Repasky J.M., Taylor D.M., Woods C.M. // *Solid State Ionics*. 2016. V. 288. P. 331–337. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.010>
19. Carolan M.F., Dyer P.N., Motika S.A., Alba P.B. Compositions capable of operating under high carbon dioxide partial pressures for use in solid-state oxygen producing devices. Patent US 5712220. 1998.
20. Carolan M.F., Dyer P.N., Motika S.A., Alba P.B. Fluid separation devices capable of operating under high carbon dioxide partial pressures which utilize creep-resistant solid-state membranes formed from a mixed conducting multicomponent metallic oxide. Patent US 6056807. 2000.
21. Carolan M.F., Dyer P.N., Motika S.A. Compositions capable of operating under high oxygen partial pressures for use in solid-state oxygen producing devices. Patent US 5817597. 1998.
22. Hinklin T.R., Lewinsohn C.A. Solid-state membrane module. Patent US 9067172. 2015.
23. Gordon J.H., Taylor D.M. Solid-state membrane module. Patent US 7955423. 2010.
24. Carolan M.F., Wilson M.A., Ohm T.R., Kneidel K.E., Peterson D., Chen C.M., Rackers K.G., Dyer P.N. Planar ceramic membrane assembly and oxidation reactor system. Patent US 7279027. 2007.

25. *Thorogood R.M., Srinivasan R., Yee T.F., Drake M.P.* Composite mixed conductor membranes for producing oxygen. Patent US 5240480. 1993.
26. *Underwood R.P., Tentarelli S.C.* Seal between metal and ceramic conduits. Patent US 8944437. 2015.
27. *Kang D., Thorogood R.M., Allam R.J., Topham A.K.J.* Integrated production of oxygen and electric power. Patent US 5657624. 1997.
28. *Minford E.* Seal assembly for materials with different coefficients of thermal expansion. Patent 7581765 US. 2009.
29. *Rynders S.W., Minford E., Tressler R.E., Taylor D.M.* Compliant high temperature seals for dissimilar materials. Patent 6302402 US. 2001.
30. *Russek S.L., Knopf J.A., Taylor D.M.* Oxygen production by ion transport membranes with non-permeate work recovery. Patent 5753007 US. 1998.
31. *Emhjellen L.K., Strandbakke R., Haugsrud R.* // *J. Mater. Chem. A.* 2021. V. 9. № 34. P. 18537–18545. <https://doi.org/10.1039/d1ta03750a>
32. *Belousov V.V.* // *Acc. Chem. Res.* 2017. V. 50. № 2. P. 273–280. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00473>
33. *Belousov V.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2017. V. 86. № 10. P. 934–950. <https://doi.org/10.1070/RCR4741>
34. *Belousov V.V., Fedorov S.V.* // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. № 10. P. 103501. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab95c9>
35. *Belousov V.V., Fedorov S.V.* // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 3. P. 565–568. <https://doi.org/10.1039/C6CC007935K>
36. *Xu J., Li Y., Wang J., Bao H., Wang J., Zhu C., Ye L., Xie K., Kuang X.* // *Adv. Electron. Mater.* 2018. V. 4. № 12. P. 1800352. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800352>
37. *Belousov V.V., Fedorov S.V.* // *Langmuir.* 2021. V. 37. № 28. P. 8370–8381. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00709>
38. *Belousov V.V., Fedorov S.V.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. № 26. P. 21794–21798. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05315>
39. *Fedorov S.V., Klimashin A.A., Belousov V.V.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. № 6. P. 4532–4541. <https://doi.org/10.1111/jace.18406>
40. *Belousov V.V., Fedorov S.V., Sedov M.S.* // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166. P. H573. <https://doi.org/10.1149/2.1411912jes>
41. *Belousov V.V., Fedorov S.V.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. № 41. P. 24029–24038. <https://doi.org/10.1039/D1CP03355G>
42. *Belousov V.V., Fedorov S.V.* // *Phys. Fluids.* 2020. V. 32. P. 107103. <https://doi.org/10.1063/5.0023280>
43. *Chen H., Ding W., Wei H., Saxén H., Yu Y.* // *Materials.* 2022. V. 15. P. 5461. <https://doi.org/10.3390/5461>
44. *Van Hinsberg M.A.T., Clercx H.J.H., Toschi F.* // *Phys. Rev. E.* 2017. V. 95. № 2. P. 023106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.95.023106>
45. *Moreno-Casas P.A., Bombardelli F.A.* // *Environ. Fluid Mech.* 2016. V. 16. P. 193–208. <https://doi.org/10.1007/s10652-015-9424-1>
46. *Garbin V., Dollet B., Overvelde M., Cojoc D., Di Fabrizio E., van Wijngaarden L., Prosperetti A., de Jong N., Lohse D., Versluis M.* // *Phys. Fluids.* 2009. V. 21. № 9. P. 092003–1–092003–7. <https://doi.org/10.1063/1.3227903>
47. *Peñas-López P., Moreno Soto A., Parrales M.A., Van Der Meer D., Lohse D., Rodríguez-Rodríguez J.* // *J. Fluid Mech.* 2017. V. 820. P. 479–510. <https://doi.org/10.1017/jfm.2017.221>
48. *Daitche A., Tél T.* // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. P. 244501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.244501>
49. *Takemura F., Magnaudet J.* // *Phys. Fluids.* 2004. V. 16. P. 3247. <https://doi.org/10.1063/1.1760691>
50. *Fleury P.* // *C. R. Acad. Sci. Ser. C.* 1966. V. 263. № 22. P. 1375–1377.
51. *Yarlagadda V.* Conductivity measurements of molten metal oxide electrolytes and their evaluation in a direct carbon fuel cell (DCFC). MS Thesis, University of Kansas, 2011. 111 p.
52. *Esin O.A., Zyazev V.L.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1957. V. 2. № 9. P. 1998–2002.
53. *Babichev A., Filimonov A.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 741. P. 012013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/741/1/012013>
54. *Yu X., Marks T.J., Facchetti T.J.* // *Nat. Mater.* 2016. V. 15. № 4. P. 383–396. <https://doi.org/10.1038/nmat4599>
55. *Živković A., de Leeuw N.H.* // *Phys. Rev. Mater.* 2020. V. 4. № 7. P. 074606. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.074606>
56. *Park J.-H., Natesan K.* // *Oxid. Met.* 1993. V. 39. P. 411–435. <https://doi.org/10.1007/BF00664664>
57. *Jin K., Hu W., Zhu B., Kim D., Yuan J., Sun Y., Xiang T., Fuhrer M.S., Takeuchi I., Greene R.L.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 26642. <https://doi.org/10.1038/srep26642>
58. *Belousov V.V., Klimashin A.A., Fedorov S.V.* // *Ionics.* 2016. V. 22. P. 369–376. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1557-1>
59. *Lambrech W., Djafari-Rouhani B., Lannoo M., Vennik J.* // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1980. V. 13. № 13. P. 2503. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/13/008>
60. *Iordanova R., Dimitriev Y., Dimitrov V., Klissurski D.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1994. V. 167. № 1–2. P. 74–80. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90369-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90369-7)
61. *Jovanović A., Dobrota A.S., Rafailović L.D., Mentus V., Pašti I.A., Johansson B., Skorodumova N.V.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. № 20. P. 13934–13943. <https://doi.org/10.1039/C8CP00992A>
62. *Bhandari C., Lambrecht W.R.L.* // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. № 12. P. 125133. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.125133>

63. *Bouwmeester H.J.M., Kruidhof H., Burggraaf A.J.* // Solid State Ionics. 1994. V. 72. Part 2. P. 185–194. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90145-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90145-7)
64. *Klimashin A.A., Belousov V.V.* // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. P. H5353. <https://doi.org/10.1149/2.0531708jes>
65. *Мастихин В.М., Лапина О.Б., Симонова Л.Г., Бальжинимаев Б.С.* // Расплавы. 1990. № 2. С. 21–30.
66. *Perez Sirkin Y.A., Gadea E.D., Scherlis D.A., Molinero V.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 27. P. 10801–10811. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b04479>
67. *Liu Y., Edwards M.A., German S.R., Chen Q., White H.S.* // Langmuir. 2017. V. 33. № 8. P. 1845–1853. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04607>
68. *Ren H., German S.R., Edwards M.A., Chen Q., White H.S.* // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. № 11. P. 2450–2454. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00882>
69. *Gadea E.D., Perez Sirkin Y.A., Molinero V., Scherlis D.A.* // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. № 16. P. 6573–6579. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c01404>
70. *Edwards M.A., White H.S., Ren H.* // ACS Nano. 2019. V. 13. № 6. P. 6330–6340. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b01015>
71. *Soto Á.M., German S.R., Ren H., van der Meer D., Lohse D., Edwards M.A., White H.S.* // Langmuir. 2018. V. 34. № 25. P. 7309–7318. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01372>
72. *Golovin A.M., Ivanov M.F.* // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 1971. V. 12. P. 91–94. <https://doi.org/10.1007/BF00853987>
73. *Chen M., Zhao B., Jak E.* Viscosity measurements of high Cu₂O containing slags in the Cu₂O–SiO₂–Al₂O₃ system in equilibrium with metallic Cu // Proceedings of the Ninth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts. Beijing, China, 27–30 May, 2012. Paper W082.
74. *Baumann S., Serra J.M., Lobera M., Escolastico S., Schulze-Küppers F., Meulenberg W.A.* // J. Membr. Sci. 2011. V. 377. № 1–2. P. 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.050>
75. *Belousov V.V., Kulbakin I.V., Fedorov S.V., Klimashin A.A.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 34. P. 22324–22329. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06357>
76. *Xing W., Fontaine M.-L., Li Z., Polfus J.M., Larring Y., Denonville C., Nonnet E., Stevenson A., Henriksen P.P., Bredsen R.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 548. P. 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.042>
77. *Schulze-Küppers F., Baumann S., Meulenberg W.A., Bouwmeester H.J.M.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 596. P. 117704. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117704>
78. *Ruiz-Trejo E., Boldrin P., Lubin A., Tariq F., Fearn S., Chater R., Cook S.N., Atkinson A., Gruar R.I., Tighe C.J., Darr J., Brandon N.P.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 13. P. 3887–3895. <https://doi.org/10.1021/cm501490n>
79. *Li C., Li W., Chew J.J., Liu S., Zhu X., Sunarso J.* // Separ. Purif. Tech. 2020. V. 235. P. 116224. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116224>
80. *Boussinesq J.* // C. R. Acad. Sci. Paris. 1885. V. 100. P. 935–937.
81. *Basset A.B.* Treatise on hydrodynamics. V. 2. Deighton, Bell and Co., Cambridge University Press, 1888. 368 p.
82. *Oseen C.W.* // Ark. Mat. Astron. Fys. 1910. V. 6. P. 1–20.
83. *Maxey M.R., Riley J.J.* // Phys. Fluids. 1983. V. 26. P. 883–889. <https://doi.org/10.1063/1.864230>
84. *Michaelides E.E.* // Phys. Fluids A. 1992. V. 4. P. 1579. <https://doi.org/10.1063/1.858430>
85. *Michaelides E.E.* Particles, bubbles and drops – their motion, heat and mass transfer. World Scientific Publishing, Singapore, 2006. P. 424.
86. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика, Серия: Теоретическая физика. Т. 6. М.: Наука, 1988. С. 736.
87. *Нигматуллин Р.И.* Динамика многофазных сред, Ч. 1. М.: Наука, 1987. С. 464.
88. *Архипов В.А., Васенин И.М., Ткаченко А.С., Усанина А.С.* // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2015. № 1. С. 86–94.
89. *Архипов В.А., Васенин И.М., Усанина А.С., Шрагер Г.Р.* Динамическое взаимодействие частиц дисперсной фазы в гетерогенных потоках. Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2019. С. 159–179.
90. *Лаврентьев М.А., Шабат Б.В.* Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1987. С. 688.
91. *Gonnermann H.M., Gardner J.E.* // Geochem. Geophys. Geosyst. 2013. V. 14. № 11. P. 4758–4773. <https://doi.org/10.1002/ggge.20281>
92. *Shea T.* // J. Volcan. Geotherm. Res. 2017. V. 343. P. 155–170. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.06.025>
93. *Cahn J.W., Hilliard J.E.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 2. P. 258–267. <https://doi.org/10.1063/1.1744102>
94. *Cahn J.W., Hilliard J.E.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 688–699. <https://doi.org/10.1063/1.1730447>
95. *Vachaparambil K.J., Einarsrud K.E.* // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. № 10. P. E504–E512. <https://doi.org/10.1149/2.1031810jes>
96. *Cipcigan F.S., Sokhan V.P., Jones A.P., Crain J., Martyrta G.J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 14. P. 8660–8669. <https://doi.org/10.1039/C4CP05506C>
97. *Proussevitch A., Sahagian D., Anderson A.* // J. Geophys. Res. 1993. V. 98. № B12. P. 22283–22307. <https://doi.org/10.1029/93JB02027>
98. *Kelton K.F., Greer A.L.* Nucleation in condensed matter: Applications in materials and biology. Pergamon Materials Series, Amsterdam, 2010. 743 p.
99. *Xu W., Lan Z., Peng B., Wen R., Ma X.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 2. P. 812–818. <https://doi.org/10.1039/C4RA12352B>
100. *Hurwitz S., Navon O.* // Earth Planet. Sci. Lett. 1994. V. 122. № 3–4. P. 267–280. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(94\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(94)90001-9)

101. *Hajimirza S., Gonnermann H.M., Gardner J.E., Giachetti T.* // J. Geophys. Res. 2019. V. 124. № 3. P. 2395–2416.
<https://doi.org/10.1029/2018JB015891>
102. *Kadyk T., Bruce D., Eikerling M.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 38780.
<https://doi.org/10.1038/srep38780>
103. *Yang J., Duan J., Fornasiero D., Ralston J.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 25. P. 6139–6147.
<https://doi.org/10.1021/jp0224113>
104. *Belousov V.V., Fedorov S.V.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 1. P. 44–64.
<https://doi.org/10.1070/RC2012v081n01ABEH004209>
105. *Belousov V.V.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 12. P. 3459–3467.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.01.014>
106. *Belousov V.V.* // JETP Letters. 2008. V. 88. № 4. P. 259–260.
<https://doi.org/10.1134/S0021364008160078>
107. *Fedorov S.V., Sedov M.S., Belousov V.V.* // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. № 9. P. 6860–6865.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01330>
108. *Belousov V.V.* // Ionics. 2016. V. 22. P. 451–469.
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1656-7>
109. *Hirth J.P., Pound G.M., Pierre G.R.S.* // Metall. Trans. 1970. V. 1. P. 939–945.
<https://doi.org/10.1007/BF02811776>
110. *Mangan M.T., Sisson T.* // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. № B1. P. B01202.
<https://doi.org/10.1029/2004JB003215>
111. *Hajimirza S., Gonnermann H.M., Gardner J.E.* // Nat. Commun. 2021. V. 12. P. 283.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-20541-1>
112. *Bagdassarov N., Dorfman A., Dingwell D.B.* // Amer. Mineral. 2000. V. 85. № 1. P. 33–40.
<https://doi.org/10.2138/am-2000-0105>
113. *Tolman R.C.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 333–337.
<https://doi.org/10.1063/1.1747247>
114. *German S.R., Edwards M.A., Ren H., White H.S.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 11. P. 4047–4053.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b13457>
115. *Ikemiya N., Umemoto J., Hara S., Ogino K.* // ISIJ International. 1993. V. 33. № 1. P. 156–165.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.33.156>
116. *Колмогоров А.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1937. Т. 1. № 3. С. 355–359.
117. *Чернов А.Н., Кедринский В.К., Давыдов М.Н.* // ПМТФ. 2004. Т. 45. № 2. С. 162–168.
118. *Kedrin V.* // Shock Waves. 2009. V. 18. P. 451–464.
<https://doi.org/10.1007/s00193-008-0181-7>
119. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
120. *Yoshioka J., Sakikawa T., Ito Y., Fukao K.* // Phys. Rev. E. 2022. V. 105. № 1. P. L012701.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.105.L012701>
121. *Zheng L., Zhang X.* Modeling and Analysis of Modern Fluid Problems. Elsevier, 2017. P. 468.
122. *Alhendal Y., Turan A., Kalendar A., Abou-Ziyan H., Elshiaty R.* // Microgravity Sci. Technol. 2018. V. 30. P. 561–569.
<https://doi.org/10.1007/s12217-018-9643-4>
123. *Liao Y.-C., Li Y.-C., Chang Y.-C., Huang C.-Y., Wei H.-H.* // J. Fluid Mech. 2014. V. 746. P. 31–52.
<https://doi.org/10.1017/jfm.2014.117>
124. *Tripathi M.K., Sahu K.C.* // Comput. Fluids. 2018. V. 177. P. 58–68.
<https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2018.10.003>
125. *Saifi A.H., Mundhada V.M., Tripathi M.K.* // Phys. Fluids. 2022. V. 34. P. 032112.
<https://doi.org/10.1063/5.0082389>
126. *Madruga S., Mendoza C.* // Appl. Energy. 2022. V. 306A. P. 117966.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117966>
127. *Зуев А.Л., Космаев К.Г.* // УФН. 2008. Т. 178. № 10. С. 1065–1085.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0178.200810d.1065>
128. *Kumar R., Lin Y.-C., Lin C.-W., Lin M.-C., Hsu H.-Y.* // Appl. Sci. 2022. V. 12. № 9. P. 4355.
<https://doi.org/10.3390/app12094355>
129. *Werner T., Becker M., Baumann J., Xiao X., Pickmann C., Sturz L., Brillo J., Kargl F.* // Acta Mater. 2022. V. 224. P. 117503.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117503>
130. *Зуев А.Л., Космаев К.Г.* // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. № 2. С. 363–370.
<https://doi.org/10.1134/S1063776106080140>
131. *Birikh R.V.* Liquid interfacial systems: Oscillations and instability. Boca Raton, CRC Press, 2003. 392 p.
<https://doi.org/10.1201/9780203911228>
132. *Bratukhin Y.K., Kostarev K.G., Viviani A., Zuev A.L.* // Exp. Fluids. 2005. V. 38. № 5. P. 594–605.
<https://doi.org/10.1007/s00348-005-0930-7>
133. *Paluch M.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2000. V. 84. № 1–3. P. 27–45.
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00014-7)
134. *Hunter R.J.* Zeta potential in colloid science: Principles and applications. Ottewill R.H., Rowell R.L. (Eds.). London: Academic Press, 1981. P. 398.
135. *Schechter R.S., Gracia A., Lachaise J.* // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 204. № 2. P. 398–399.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5548>
136. *Есин О.А., Гельд П.В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Metallurgy. 1966. С. 703.
137. *Добрынина Н.Ю., Барбина Т.М., Ватолин А.Н.* Электрохимия расплавов. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2018. С. 104.
138. *Yang C., Dabros T., Li D., Czarnecki J., Masliyah J.H.* // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 243. № 1. P. 128–135.
<https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7842>
139. *Yoon R.-H., Yordan J.J.* // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 113. № 2. P. 430–438.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90178-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90178-5)

140. *Bhattacharyya I., Maze J.T., Ewing G.E., Jarrold M.F.* // *J. Phys. Chem A.* 2011. V. 115. № 23. P. 5723–5728.
<https://doi.org/10.1021/jp102719s>
141. *Fedkin M.V., Zhou X.Y., Kubicki J.D., Bandura A.V., Lvov S.N., Machesky M.L., Weslowski D.J.* // *Langmuir.* 2003. V. 19. № 9. P. 3797–3804.
<https://doi.org/10.1021/la0268653>
142. *Bendzko P., Strauss M.* // *Anal. Lett.* 1981. V. 14. № 15. P. 1233–1239.
<https://doi.org/10.1080/00032718108081454>
143. *Zhou X.Y., Wei X.J., Fedkin M.V., Strass K.H., Lvov S.N.* // *Rev. Sci. Instr.* 2003. V. 74. P. 2501–2506.
<https://doi.org/10.1063/1.1556957>

DIFFUSION-BUBBLING MEMBRANES: THERMODYNAMICS AND MASS-TRANSPORT. A REVIEW

V. V. Belousov^{a,#}

^a*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: vbelousov@imet.ac.ru*

Bubbles are present in a large variety of emerging applications, from advanced nanomaterials to solar geoengineering (global warming inhibition) and biomedicine (drug delivery across the blood-brain barrier). IMET RAS is developing the conceptually new diffusion-bubbling membranes with fast combined mass transport and theoretically infinite selectivity, where bubbles act as oxygen carriers. This review covers the latest developments in oxygen mass transport and bubble nucleation and dynamics in innovative core-shell structured diffusion-bubbling membranes. The directions for future research are indicated. A high potential of diffusion-bubbling membranes for efficient oxygen separation from air is noted.

Keywords: membranes, bubbles, diffusion, nucleation, dynamics, separation, oxygen