

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.72:544.08

ПАРАМЕТРЫ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ КАПЕЛЬ ВОДЫ
И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
В ИНТЕРВАЛЕ ОТ 25 ДО -19°C

© 2020 г. Е. В. Чулкова^{а,*}, А. М. Емельяненко^а, К. А. Емельяненко^а, Л. Б. Бойнович^а

^а Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, 119071, Россия

*e-mail: chulkova_liza@mail.ru

Поступила в редакцию 07.05.2019 г.

После доработки 07.05.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

Представлен новый подход к исследованию свойств сидящих капель, таких как поверхностное натяжение, углы смачивания поверхности жидкостью, работа адгезии капель водной фазы к супергидрофобной поверхности, контактный диаметр и объем капли при низких отрицательных температурах. Изучены температурные зависимости поверхностного натяжения и отношения поверхностного натяжения к плотности для переохлажденных капель водной фазы и 0.5 М водных растворов солей NaCl, KCl, LiCl, CsCl. Изучено влияние типа катиона на поверхностное натяжение перечисленных растворов в интервале температур от $+25$ до -1.5°C . Обнаружено, что отношение поверхностного натяжения к плотности водных растворов хлоридов следует прямой последовательности Хофмайстера для катионов Na^+ , K^+ , Li^+ и Cs^+ .

Ключевые слова: водные растворы хлоридов щелочных металлов, поверхностное натяжение, угол смачивания, специфический ионный эффект

DOI: 10.31857/S0044453720030061

В настоящее время существует множество методов экспериментального изучения поверхностного натяжения водных сред. Такие данные необходимы для более глубокого понимания различных физико-химических явлений и решения многих научных и инженерных задач в области биологии и химии, а также при исследовании атмосферных явлений. Особенно актуальным направлением является изучение физико-химических параметров воды и водных растворов солей, в том числе поверхностного натяжения при низких отрицательных температурах.

Методы измерения поверхностного натяжения и угла смачивания были подробно описаны в литературе [1–3]. Обычные тензиометрические методы не могут быть использованы для измерения в метастабильных условиях переохлаждения, поскольку для измерений требуется значительный объем жидкости. Вероятность образования зародышей кристалликов льда в ходе эксперимента пропорциональна объему жидкости. Таким образом, необходимо, чтобы объем изучаемой жидкости в метастабильных условиях был как можно меньше. Более того, жидкость небольшого объема охлаждается быстрее, что сокращает время проведения эксперимента. Кроме того, для подавления гетерогенного зародышеобразования

необходимо ограничивать контакт жидкости с твердой поверхностью и контролировать чистоту жидкости и отсутствие частиц в капле [4].

Часто для измерения поверхностного натяжения переохлажденной жидкости используют тонкие капиллярные трубки из стекла или плавленого кварца [5–9]. Однако, проведение измерений методом капиллярного поднятия либо ограничивается температурами порядка -12°C , либо сопровождается ухудшением точности при низких отрицательных температурах. Также важно подчеркнуть то, что для успешной реализации метода капиллярного поднятия необходимо, чтобы угол смачивания капилляра жидкостью был близок к 0° .

Существуют бесконтактные методы измерения поверхностного натяжения переохлажденных жидкостей, например, ультразвуковой левитационный метод [10]. Бесконтактность является неоспоримым преимуществом, позволяя переохладить жидкость до низких отрицательных температур порядка -25°C . С другой стороны, минусом этого метода является недостаточный контроль влажности атмосферы, что играет важную роль при измерениях поверхностного натяжения водных сред, особенно в условиях низких температур.

В последнее десятилетие активно развиваются методы, основанные на анализе оптического изображения сидящей капли на подложке [11–13]. Последние достижения в цифровой обработке видеоизображений межфазных поверхностей обеспечивают эффективный инструмент в изучении процессов, происходящих на границе раздела фаз, основанный на анализе осесимметричности формы капли. Такой анализ позволяет определить не только поверхностное натяжение жидкости, но и угол смачивания, контактный диаметр, объем и площадь поверхности капли. Также возможность непосредственного наблюдения эволюции этих величин во времени позволяет детально изучить физико-химические процессы, происходящие на поверхности [14].

В представленной работе мы применили подход, основанный на цифровой обработке видеоизображений водной капли, сидящей на супергидрофобной подложке, для определения вышеперечисленных параметров капель жидкости с высокой точностью в интервале температур от $+25^{\circ}\text{C}$ до -20°C . А также, с помощью измеренных поверхностного натяжения и угла смачивания, определена температурная зависимость работы адгезии переохлажденных капель к подложке.

В данной работе были получены температурные зависимости поверхностного натяжения жидких капель воды и водного 0.5 молярного раствора NaCl, а также отношение поверхностной энергии к плотности для жидких капель водных 0.5 молярных растворов LiCl, KCl и CsCl в интервале температур от 20°C до -19°C . Также мы впервые представляем результаты исследований работы адгезии воды и характера смачивания супергидрофобных покрытий на алюминиевом сплаве каплями переохлажденной воды и водных растворов солей при различных отрицательных температурах. Показано, что полученные экспериментальные данные для отношения поверхностного натяжения к плотности водных растворов хлоридов образуют прямую последовательность Хофмайстера для катионов Na^+ , K^+ , Li^+ и Cs^+ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В литературе было показано, что точность определения поверхностного натяжения для сидящей капли в значительной мере зависит от формы капли и угла смачивания [13]. При этом наилучшая точность достигается при стремлении угла смачивания к 180° . Поэтому в этой работе мы использовали супергидрофобные покрытия, нанесенные на подложки из алюминиевого сплава AMg2, для которых угол смачивания превышал 160° . Кроме того, супергидрофобные покрытия обладают уникальными свойствами, благодаря которым возможно поддержание переохлажден-

ного состояния жидкости в течение длительного времени [4, 15].

Стратегия создания супергидрофобных покрытий на любом материале включает в себя решение трех основных задач:

- Уменьшение поверхностной энергии материала с помощью обработки поверхности гидрофобными агентами;
- Увеличение угла смачивания Юнга посредством выбора формы элементов текстуры;
- Придание многомодальной шероховатости поверхности с помощью текстурирования.

Для создания на поверхности наших образцов текстуры с многомодальной шероховатостью, необходимой для достижения супергидрофобного состояния поверхности, использовали лазерную обработку с применением лазерного комплекса Аргент-М (ООО «ЦЛТ», Россия). Детальные особенности параметров текстурирования и морфологии получающейся поверхности описаны в нашей работе [16]. Сразу после текстурирования поверхность образцов супергидрофильна – капля воды при соприкосновении с поверхностью мгновенно растекается в тонкую пленку, покрывающую всю текстурированную область.

Для перевода поверхности в супергидрофобное состояние необходимо понизить поверхностную энергию, что традиционно осуществляется нанесением на поверхность слоя молекул вещества с низкой поверхностной энергией – гидрофобизатора. При этом (химическая) стойкость покрытия к различным внешним воздействиям существенным образом зависит от способа связывания гидрофобизатора с текстурированной поверхностью. В данной работе использовалась химическая адсорбция молекул гидрофобизатора, характеризующаяся существенно большей прочностью связи с поверхностью, нежели при физической адсорбции. Перед процедурой гидрофобизации образцы обрабатывались ультразвуком в воде в течение 10 минут и сушились. С целью увеличения поверхностной плотности хемосорбционно-активных мест образцы подвергались обработке в озоне при УФ-облучении в течение 60 мин, которую проводили с использованием озонатора Bioforce Nanosciences (модель UV.PC.220). Такая обработка приводит к увеличению числа хемосорбционно-активных центров в виде гидроксильных или карбоксильных поверхностных групп. Гидрофобизацию текстурированной и обработанной ультрафиолетовым излучением в присутствии плазмы озона подложки осуществляли химическим осаждением из паров гидрофобизатора метокси- $\{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8\text{-пентадекафторооктил})\text{-окси}]\text{-пропил}\}$ -силана $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ при температуре 95°C в течение 1 ч. После этого подложку су-

шили в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 100–130°C.

Как было отмечено ранее, предложенный метод измерения параметров капель жидкости основан на цифровой обработке оптического изображения сидящей капли и описании равновесной формы поверхности Лапласовой кривой [11, 13, 14]. В этом методе оптическое изображение капли формируется на чувствительной зоне цифровой камеры, оцифровывается и передается в память компьютера для дальнейшей обработки. Таким образом, границы капель могут быть определены экспериментально с ошибкой, не превышающей половины размера пикселя цифровой камеры. В экспериментальной установке мы использовали цифровую камеру Pixelink PL B686MU с размером пикселя 5.2×5.2 мкм.

Экспериментальная ячейка (рис. 1) для исследования параметров переохлажденной жидкости представляет собой две вложенные друг в друга стеклянные кюветы, которые позволяют наблюдать каплю во времени в условиях 100% влажности атмосферы. Внутри меньшей из ячеек помещается супергидрофобная подложка с каплями. Объем исследуемой капли составлял не более 40 мкл. Рядом во внутренней ячейке размещали термодатчик и дополнительную супергидрофобную подложку с ансамблем ямок, предназначенных для сателлитных капелек жидкости. Здесь важно подчеркнуть, что контроль влажности в кювете необходим, поскольку недосыщение паров вызывает испарение тестовой капли, понижение ее температуры и соответствующее повышение поверхностного натяжения. В нашей установке насыщение внутренней кюветы парами воды при положительных температурах обеспечивается смоченными водой фильтрами, расположенными на боковых поверхностях кюветы и сателлитными каплями воды, размещенными на дополнительной подложке вокруг исследуемой капли. При низких температурах происходит кристаллизация воды на фильтрах и уменьшение давления паров, что способствует испарению и дополнительному охлаждению исследуемой тестовой капли. Поэтому, чтобы избежать дополнительного изменения поверхностного натяжения, вызванного испарением, мы поддерживали высокую влажность с помощью сателлитных капель меньшего размера. Супергидрофобность дополнительной подложки и меньший размер сателлитных капель позволяет поддерживать их в переохлажденном состоянии в течение всего эксперимента.

Оптическая система и экспериментальная ячейка помещается на антивибрационную подставку в климатическую камеру Binder MK53, в которой можно задать необходимый режим охлаждения. В данной работе мы использовали после-

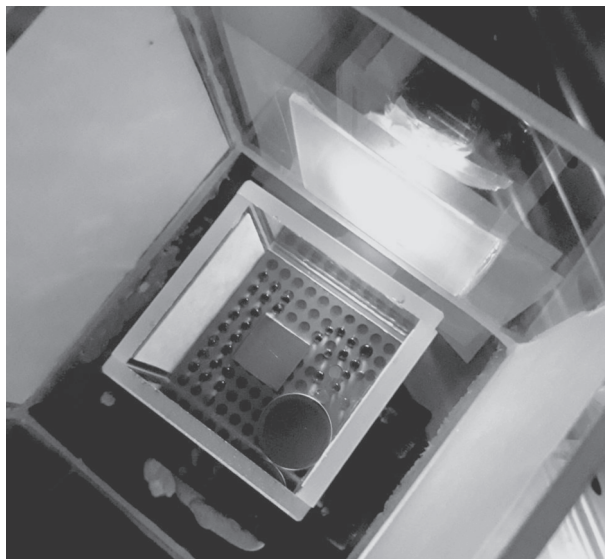


Рис. 1. Экспериментальная ячейка для изучения эволюции параметров капли в атмосфере насыщенных паров в условиях низких отрицательных температур.

довательное ступенчатое охлаждение. Температуру камеры снижали на 1° в течение часа с последующей выдержкой 40 минут для установления равновесных параметров капли и далее процесс повторяли до момента кристаллизации тестовой капли. Такой режим необходим для поддержания равномерного распределения температуры внутри экспериментальных ячеек при измерении параметров переохлажденной тестовой капли. Исследования проводились в интервале температур от +25 до –20°C, температура внутри ячейки контролировалась с помощью температурного датчика с погрешностью не более 0.5°C. Чтобы исключить влияние вибраций на проведение измерений, компрессор климатической камеры программно отключался на несколько секунд на этапах выдержки при постоянной температуре. При этом, по данным температурного датчика, температурный режим внутри камеры не нарушался.

Используя описанную выше экспериментальную установку, были выполнены измерения поверхностного натяжения дистиллированной воды и 0.5 М водных растворов хлоридов щелочных металлов (NaCl, LiCl, KCl и CsCl). Для приготовления растворов были использованы реактивы марки “о.с.ч.” компании Acros. Для определения поверхностного натяжения на основе параметров лапласовой кривой необходимы значения плотности исследуемых жидкостей. Для измерения плотности в данной работе использовали вискозиметр-плотномер Штабингера SVM 3001.

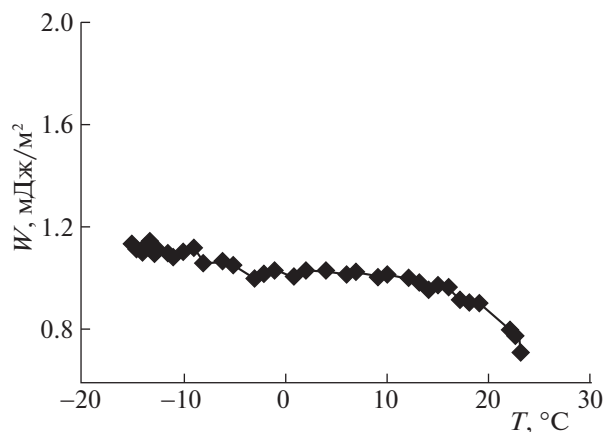


Рис. 2. Температурная зависимость практической работы адгезии переохлажденной капли воды к супергидрофобной поверхности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурная зависимость поверхностного натяжения переохлажденной дистиллированной воды была подробно изучена в литературе [5, 6, 8, 10, 17, 18]. Используя разработанную нами методику, мы воспроизвели температурную зависимость поверхностного натяжения для капли переохлажденной воды на супергидрофобной поверхности. Полученные данные показывают, что в пределах точности измерения наши данные совпадают с литературными, при этом угол смачивания превышает 163° во всем измеренном температурном интервале.

Стоит подчеркнуть, что используя предложенный нами метод определения поверхностного натяжения жидкости, можно также определить угол смачивания жидкостью поверхности и контактный диаметр с хорошей точностью при низких отрицательных температурах. Временные интервалы, в которые контактный диаметр растет или падает, позволяют определять углы натекания или оттеkania соответственно. Отметим, что хотя с понижением температуры и увеличением времени контакта между каплей и супергидрофобным образцом угол смачивания постепенно слабо снижается, не происходит потери супергидрофобного состояния поверхности даже при низких отрицательных температурах.

Используя уравнение Юнга–Дюпре (1) мы рассчитали температурную зависимость практической работы адгезии W на основе экспериментальных значений поверхностного натяжения воды σ_{lv} и угла оттеkania θ_{rec} , измеренных при соответствующих температурах

$$W = \sigma_{lv}(1 + \cos \theta_{rec}). \quad (1)$$

Хотя и поверхностное натяжение, и углы смачивания изменяются с понижением температу-

ры, в целом величина работы адгезии переохлажденной воды к супергидрофобной поверхности меняется незначительно и остается на уровне $0.8\text{--}1.2$ мДж/м² (рис. 2).

Большой объем литературных данных посвящен определению поверхностного натяжения растворов солей хлоридов щелочных металлов NaCl, LiCl, CsCl, KCl [19–24]. Однако большинство работ представляют данные значений поверхностного натяжения в небольшом интервале низких температур, либо выше 0°C . В данной работе были определены температурные зависимости поверхностного натяжения 0.5 М водного раствора NaCl (рис. 3а) и отношения поверхностного натяжения к плотности для водных 0.5 М растворов KCl, LiCl, CsCl в широком интервале температур.

Для получения надежных значений поверхностного натяжения перечисленных растворов, температурные зависимости отношения поверхностного натяжения к плотности были многократно промерены в разных экспериментах. В качестве примера на рис. 3б представлены некоторые полученные данные для температурной зависимости отношения поверхностного натяжения к плотности для 0.5 М водных растворов KCl (разные значки соответствуют различным экспериментам). Как следует из рис. 3, результаты разных серий измерений хорошо согласуются друг с другом.

Измерения плотности исследованных растворов выполнялись до температур -1.5°C , т. е. до температур, несколько превышающих тройную точку растворов. Температурные ограничения в данной работе связаны, в первую очередь, с тем, что спонтанная кристаллизация раствора в процессе измерения могла вызвать повреждение прибора. Значения плотности (таблица 1) и поверхностного натяжения, полученные для растворов при комнатной температуре, мы сравнили с данными, представленными в литературе [19–21, 24], и обнаружили согласие в пределах приборной ошибки. Следует отметить, что экспериментальные измерения поверхностных натяжений для растворов LiCl и CsCl при низких температурах в этой работе выполнены впервые.

Усредненные экспериментальные данные для отношения поверхностного натяжения к плотности раствора для всех исследованных растворов представлены на рис. 4а. Для каждого из растворов солей температурная зависимость близка к линейной, при этом линии, относящиеся к разным солям, параллельны друг другу при отрицательных температурах. Анализ данных позволяет заключить, что при одинаковом заряде и отличающихся радиусе и поляризуемости, имеет место специфическое влияние вида катиона на величину отношения σ/ρ . При этом для каждой исследо-

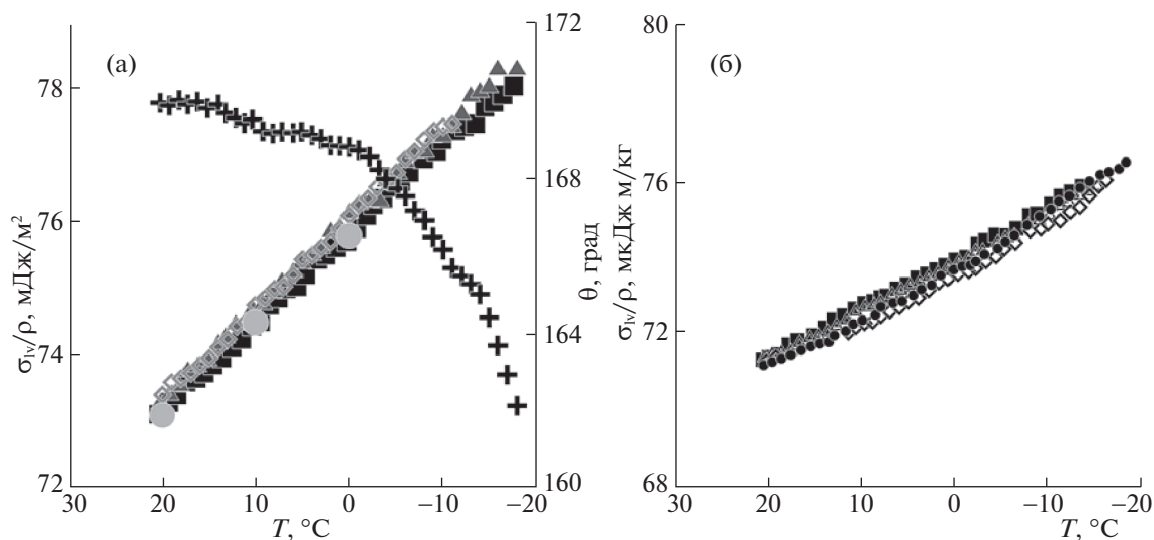


Рис. 3. Температурные зависимости угла смачивания и поверхностного натяжения σ_v/ρ для водного 0.5 М раствора NaCl (а); отношения поверхностного натяжения к плотности для водного 0.5 М раствора KCl (б). На рис. 3а. ● — литературные значения поверхностного натяжения, найденные в [20], + — угол смачивания.

ванной температуры хорошо определенное различие в значениях позволяет установить последовательность изменения обсуждаемого отношения $\sigma/\rho_{\text{LiCl}} > \sigma/\rho_{\text{NaCl}} > \sigma/\rho_{\text{KCl}} > \sigma/\rho_{\text{CsCl}}$ при переходе от катиона Li^+ к катиону Cs^+ . Отметим, что обнаруженная нами последовательность согласуется с прямой последовательностью Хофмайстера для катионов [25]. Здесь следует подчеркнуть, что в литературе, как при анализе экспериментальных данных, так и с теоретических позиций, многократно обсуждалось специфическое влияние анионов на поверхностное натяжение электролитов [21, 22]. В то же время, до настоящей работы не удавалось четко выявить специфическое влияние катиона. Наблюдалось нарушение последовательности для Cs^+ и для Li^+ [19, 22, 23]. Одной из основных причин этого является незначительное различие в величинах поверхностного натяжения растворов при недостаточной точности измерения. Предлагаемый нами новый подход позволил с высокой точностью получить величины поверхностного натяжения растворов при различных температурах и надежно определить влияние индивидуальных ионов на поверхностные свойства (рис. 4). И если, для отношения поверхностного натяжения к плотности раствора при одинаковой концентрации растворов данные хорошо согласуются с прямой последовательностью Хофмайстера, то непосредственно для величины поверхностного натяжения эта последовательность нарушается (рис. 4б). У раствора хлорида цезия поверхностное натяжение оказывается выше соответствующих значений для раствора хлорида калия, причем при отрицательных температурах отмеченное различие возрастает.

Представлен новый подход к исследованию поверхностных свойств водных растворов в широком интервале температур, включая отрицательные. Подход позволяет экспериментально определить поверхностное натяжение жидкости, углы смачивания супергидрофобной поверхности жидкостью, работу адгезии.

Измерены температурные зависимости поверхностного натяжения жидких капель воды и водного 0.5 молярного раствора NaCl, отношение поверхностного натяжения к плотности для жидких капель водных 0.5 молярных растворов KCl, LiCl и CsCl в интервале температур от 25°C до минус 19°C, исследована эволюция практической работы адгезии воды и угла смачивания супергидрофобного покрытия на алюминиевом сплаве каплями переохлажденной воды и водных растворов солей при различных отрицательных температурах.

Таблица 1. Значения экспериментально измеренных в данной работе плотностей исследуемых жидкостей при некоторых температурах

$T, ^\circ\text{C}$	0.5 М NaCl	0.5 М LiCl	0.5 М CsCl	0.5 М KCl
20	1.01861	1.00985	1.06324	1.02062
15	1.02028	1.01124	1.06455	1.02215
10	1.02094	1.01169	1.06550	1.02333
5	1.02174	1.01237	1.06617	1.02407
0	1.02224	1.01248	1.06656	1.02435
-1	1.02226	1.01258	1.06660	1.02438
-1.5	1.02228	1.01262	1.06663	1.02438

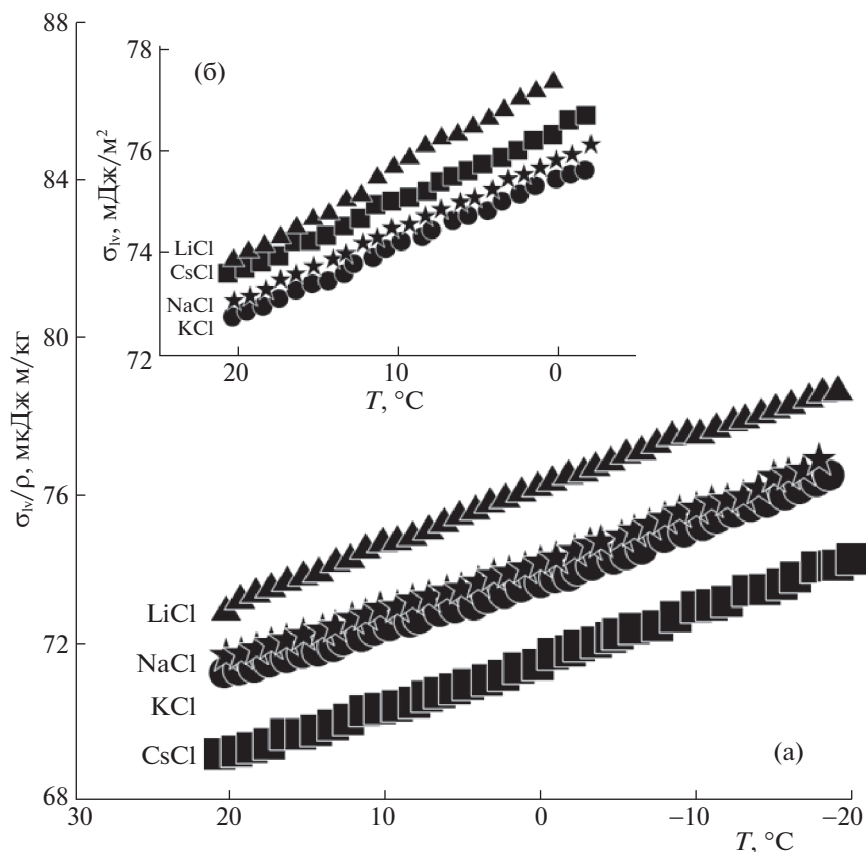


Рис. 4. Температурные зависимости отношения поверхностного натяжения к плотности (а) и поверхностного натяжения (б) для водных 0.5 М растворов хлоридов щелочных металлов.

Показано, что полученные экспериментальные данные для отношения поверхностного натяжения к плотности для водных растворов хлоридов образуют прямую последовательность Хофмайстера в растворах с катионами Li^+ , Na^+ , K^+ и Cs^+ . В то же время, непосредственно величины поверхностного натяжения растворов хлоридов цезия превышают соответствующие величины у растворов хлоридов калия и натрия для всех исследованных температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и программы президиума РАН П55 “Арктика – научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития”. В работе использовано оборудование центра коллективного пользования ЦКП ФМИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
2. *Neumann A.W., Good R.J.* // Surf. Colloid Sci. 1979. V. 11. P. 31.
3. *Русанов А.И., Прохоров В.А.* Межфазная тензиометрия. С-Пб.: Химия, 1994. 400 с.
4. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Korolev V.V. et al.* // Langmuir. 2014. V. 30 (6). P. 1659.
5. *Mares R., Kalova J.* // EPJ Web of Conferences. 2014. V. 67. Article No. UNSP 02072.
6. *Vins V., Franssen M., Hykl J. et al.* // J. Phys. Chem. 2015. № 119. P. 5567.
7. *Mares R., Kalova J.* // EPJ Web of Conferences. 2015. V. 92. Article No. 02050.
8. *Hruby J., Vins V., Mares R. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. № 5. P. 425.
9. *Gittens G.J.* // J. Colloid. Interface. Sci. 1969. V. 30. № 3. P. 406.
10. *Trinh E.H., Ohsaka K.* // Intern. J. Thermophysics. 1995. V. 16. № 2. P. 545.
11. *Emelyanenko A.M., Ermolenko N.V., Boinovich L.B.* // Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 239. P. 25.
12. *Drelich J.* // Surface Innovations. 2013. V. 1. P. 248.
13. *Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* // Colloids Surf. 2001. V. 189. P. 197.
14. *Emel'yanenko A.M., Boinovich L.B.* // Inorg. Mater. 2011. V. 47. P. 1667.
15. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* // Mendeleev Commun. 2013. V. 23. P. 3.

16. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A. et al.* // ACS Nano. 2019. № 13(4). P. 4335.
17. *Hacker P.T.* // NACA TN 2510; NASA Technical Report. 1951.
18. *Floriano M.A., Angell C.A.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 4199.
19. *Matubayasi N., Yamamoto K., Yamaguchi S. et al.* // J. Colloid Interface. Sci. 1999. V. 214. P. 101.
20. International Critical Tables; Washburn, E.W., Ed. / McGraw-Hill: New York, 1928. V. 4.
21. *Weissenborn, P.K., Pugh R.J.* // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 184. P. 550.
22. *Bostrom M., Williams D.R., Ninham B.W.* // Langmuir. 2001. V. 17. P. 4475.
23. *Kunz W., Belloni L., Bernard O. et al.* // J. Phys. Chem. 2004. V. 108. № 7. P. 2398.
24. *Mironenko M.V., Boitnott G.E., Grant S.A. et al.* // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. № 41. P. 9909.
25. *Kunz W.* // Curr. Op. Colloid & Interface Sci. 2010. V. 15. P. 34.