

ОСОБЕННОСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ, ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ ВОКРУГ СИЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ, ПОГРУЖЕННЫХ В РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА. ЭФФЕКТ РАЗМЕРА ИОНОВ

© 2019 г. А. И. Долинный*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия*

**e-mail: dolinnyi@mail.ru*

Поступила в редакцию 27.05.2019 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

С привлечением модифицированной теории Пуассона–Больцмана (ПБ), в которую введены ограничения на максимально допустимую концентрацию ионов в растворе C_{\max} определяемую их эффективными размерами, исследованы (в условиях постоянной плотности поверхностного заряда σ_s) распределения электростатического потенциала $\varphi(r)$ и концентрации ионов вблизи сферической наночастицы радиуса a , погруженной в раствор 1 : 1-электролита. Для слабо заряженных частиц профили $\varphi(r)$ практически не зависят от величины C_{\max} и совпадают с профилем, получаемым в стандартной модели ПБ. С ростом $|\sigma_s|$ поверхностный потенциал $|\varphi_s|$ постепенно увеличивается. Вдали от частицы, когда величина потенциала становится меньше его термического значения $\varphi_T = \frac{kT}{e}$ (k – постоянная Больцмана, T – температура, e – элементарный заряд), экспоненциальное падение потенциала происходит независимо от размера противоионов: $\psi(r) = \frac{\varphi(r)}{\varphi_T} = \psi_{\text{eff}} \frac{a}{r} \exp(-\kappa(r-a))$, где r – расстояние от центра частицы, κ – обратный дебаевский радиус. В классической теории ПБ рост поверхностного заряда приводит к насыщению величины $|\psi_{\text{eff}}|$ ($\rightarrow 4$), при этом значение $|\psi_s|$, полученное при решении нелинейного уравнения ПБ, оказывается выше $|\psi_{\text{eff}}|$. В модифицированной теории ПБ, учитывающей в простейшем виде размер ионов электролита, такой эффект насыщения отсутствует. Теперь величина $|\psi_{\text{eff}}|$ зависит как от величины поверхностного заряда, так от и размера противоионов. Более того, при большом размере противоионов величина $|\psi_{\text{eff}}|$ значительно превосходит аналогичную величину, получаемую при решении нелинейного модифицированного уравнения ПБ. Различие в свойствах двойного электрического слоя, получающихся при решении классического и модифицированного уравнений ПБ, является прямым следствием того, что модифицированная теория предсказывает возникновение у поверхности частицы конденсированного слоя, концентрация противоионов в котором равна C_{\max} ; при этом его протяженность растет с увеличением $|\sigma_s|$ (при постоянном размере ионов) и размера ионов (при постоянном σ_s).

DOI: 10.1134/S0023291219060041

1. ВВЕДЕНИЕ

Уравнение Пуассона–Больцмана (ПБ), как известно, устанавливает связь между локальным значением электростатического потенциала и плотностью заряда в некоторой точке системы. Несмотря на многочисленные ограничения, уникальные свойства данного уравнения (математическая простота и легкость модифицирования) продолжают использоваться как при теоретическом рассмотрении (в первом приближении) свойств двойного

электрического слоя (ДЭС), формирующегося на межфазных границах [1–7], так и при анализе результатов разнообразных экспериментов [8–11]. Простейшая из формул в теории ПБ описывает падение приведенного электростатического потенциала $\psi(x)$ в растворе электролита на границе с плоской поверхностью:

$$\psi(x) = \psi_{\text{eff}} \exp(-\kappa x). \quad (1)$$

Удивительным свойством уравнения (1), которое получается при решении линеаризованного уравнения ПБ, является то, что оно полностью совпадает с решением нелинейного уравнения ПБ для дальних расстояний даже от сильно заряженной стенки, хотя и недооценивает величину поверхностного потенциала ψ_s и скорость его изменения на малых расстояниях от нее. (Для слабо заряженных поверхностей $\psi_s = \psi_{\text{эфф}}$, профили потенциала совпадают.)

Эффективный поверхностный потенциал $\psi_{\text{эфф}}$ в формуле (1) выступает в качестве подгоночного параметра при сглаживании данных эксперимента. Как правило, для сильно заряженных частиц величина $|\psi_{\text{эфф}}|$ значительно меньше “реального” поверхностного потенциала $|\psi_s|$, связанного с числом расположенных на их поверхности ионизованных групп. Такое расхождение в значениях ψ_s и $\psi_{\text{эфф}}$ объясняют тем, что за счет электростатических сил ряд противоионов оказывается настолько прочно связан с частицей, что возникший “комплекс” частица–противоионы ведет себя как единое целое с более низким поверхностным зарядом. На основании этого факта исследователи делают вывод о том, что свойства сильно заряженных объектов могут быть описаны посредством линеаризованного уравнения ПБ, в котором реальный поверхностный заряд необходимо заменить эффективным. Смысл такой замены легко выявляется при анализе решения стандартного уравнения ПБ (2) для положительно заряженной плоской поверхности в контакте с раствором 1 : 1-валентного электролита [2–7]:

$$\psi(x) = 2\ln \left[\frac{1 + \exp(-kx) \operatorname{th}(\psi_s/4)}{1 - \exp(-kx) \operatorname{th}(\psi_s/4)} \right]. \quad (2)$$

Для больших поверхностных потенциалов ($\psi_s \gg 1$) $\operatorname{th}(\psi_s/4) \rightarrow 1$ и выражение (2) упрощается:

$$\psi(x) = 2\ln \left[\frac{1 + \exp(-kx)}{1 - \exp(-kx)} \right]. \quad (3)$$

На расстояниях от поверхности, заметно превышающих дебаевскую длину ($x \gg \kappa^{-1}$), потенциал $\psi(x)$ становится полностью нечувствительным к поверхностному потенциалу ψ_s :

$$\psi(x) = 4 \exp(-kx) = \psi_{\text{эфф}} \exp(-kx). \quad (4)$$

Итак, на больших расстояниях от сильно заряженной плоской поверхности электростатический потенциал изменяется по закону, определяемому линеаризованным уравнением ПБ (1) с постоянным, достигшем насыщения значением эффективного потенциала ($\psi_{\text{эфф}} \rightarrow \psi_{\text{эфф}}^{\text{sat}} = 4$).

Идея о концентрировании противоионов вокруг сильно заряженных объектов была первоначально высказана Оосава [12] и Маннингом [13, 14] для обоснования поведения сильно заряженных линейных полиэлектролитов. Суть ее состоит в том, что за счет преобладания электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами (группами) над энтропийным разбрасыванием ионов противоионы концентрируются (конденсируются) у сильно заряженной поверхности в большом количестве, значительно уменьшая исходный заряд до некоторой фиксированной “постконденсационной” величины. Беллони [15] показал, что простые законы, аналогичные сообщенным Маннингом, могут быть выведены из теории ПБ, если определена поверхность, отделяющая конденсированные ионы от свободных. В литературе можно встретить различные теоретические [17–21] и экспериментальные [22–26] подходы, которые применяются для того, чтобы получить доказательства иммобилизации противоионов и оценить величины поверхностного заряда, при которых противоионы оказываются прочно связанными с поверхностью.

Упомянутые эффекты наблюдаются в условиях, когда поверхности различных объектов (сфер, стержней и пр.) сильно заряжены. В таких случаях, согласно стандартной теории ПБ, компенсация поверхностного заряда становится возможной, если концентрация ионов у поверхности значительно превосходит концентрацию, соответствующую их плотной упаковке. Полного понимания влияния исключенного объема ионов на распределение электрического потенциала вблизи заряженного объекта до сих пор не достигнуто. Изучению этого вопроса с привлечением различных подходов уделяется значительное внимание [27–35].

Цель данной работы состоит в исследовании распределений электростатического потенциала и концентрации противоионов как в непосредственной близости, так и на больших расстояниях от сферической наночастицы в условиях постоянной плотности поверхностного заряда и конечного размера ионов. Проведено численное решение модифицированного нелинейного уравнения ПБ, в котором свойственное точечным размерам ионов распределение Больцмана заменено на распределение ленгмюровского типа [30–35], не позволяющее в условиях сильно заряженных поверхностей превосходить концентрацию насыщения, соответствующую плотной упаковке ионов.

2. МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Поместим положительно заряженную сферическую частицу радиуса a в водный раствор электролита. Положим, что заряд равномерно распределен по ее поверхности. Чтобы компенсировать

поверхностный заряд, в условиях термодинамического равновесия противоионы (анионы) из объема раствора притягиваются к поверхности, а коионы (катионы) отталкиваются. Конкуренция между электростатическими взаимодействиями ионов с частицей, с одной стороны, и происходящими при этом потерями трансляционной энтропии ионов, с другой, способствует неоднородному распределению ионов вблизи заряженной поверхности. Примем, что вследствие конечного размера ионов их концентрация у поверхности не должна превышать предельную величину, которая определяется эффективным радиусом ионов b : для простой кубической упаковки $C^{\max} = \frac{1}{(2b)^3 N_A}$ (N_A – число Авогадро). Далее допустим, что в условиях равновесия локальная концентрация $C_i(r)$ ионов i -ого типа в растворе на расстоянии r от центра частицы подчиняется распределению ленгмюровского типа:

$$C_i(\mathbf{r}) = \frac{C_{0i} \exp\left[-\frac{z_i e \varphi(\mathbf{r})}{kT}\right]}{1 + \sum_{i=1}^n \frac{C_{0i}}{C_i^{\max}} \left\{ \exp\left[-\frac{z_i e \varphi(\mathbf{r})}{kT}\right] - 1 \right\}}, \quad (5)$$

где C_i и C_{0i} – локальные концентрации i -го иона (моль/м³) в точке с электрическим потенциалом $\varphi(\mathbf{r})$ и в объеме раствора ($\varphi(\infty) = 0$) соответственно, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, e – элементарный заряд, z_i – валентность иона. Распределение (5) переходит в распределение Больцмана (6), когда эффективный размер ионов стремится к нулю, а предельная концентрация C^{\max} – к бесконечности:

$$C_i = C_{0i} e^{-z_i e \varphi / kT}. \quad (6)$$

Подстановка распределения (5) в уравнение Пуассона приводит к модифицированному уравнению Пуассона–Больцмана (МУПБ), которое для $z_1 : z_2$ -электролита с объемной концентрацией C_0 , принимает вид

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{e N_A}{\varepsilon \varepsilon_0} \times \frac{\sum_{i=1}^2 z_i C_{0i} \exp\left[-\frac{z_i e \varphi(\mathbf{r})}{kT}\right]}{1 + \sum_{i=1}^2 \frac{C_{0i}}{C_i^{\max}} \left\{ \exp\left[-\frac{z_i e \varphi(\mathbf{r})}{kT}\right] - 1 \right\}}. \quad (7)$$

Здесь ∇^2 – оператор Лапласа, ε – диэлектрическая постоянная раствора, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. Считаем, что диэлектрическая постоянная раствора не зависит от его концентрации и остается постоянной вплоть до поверхности частиц. Для симметричного электролита, состоя-

щего из ионов валентности z , МУПБ (7) можно записать в компактном виде, измеряя потенциал в единицах термического потенциала $\varphi_T = kT/e$, а расстояние – в единицах дебаевского радиуса $1/\kappa$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{ze\varphi(\mathbf{r})}{kT} = \frac{z\varphi(\mathbf{r})}{\varphi_T}, \quad (8)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2z^2 e^2 N_A C_0}{kT\varepsilon\varepsilon_0}}. \quad (9)$$

Для раствора 1 : 1-электролита ($z_1 = -z_2 = z = 1$) в условиях, когда эффективные размеры противоионов и коионов равны, т.е. равны максимальные концентрации $C_1^{\max} = C_2^{\max} = C_{\max}$, распределение электрического потенциала вблизи сферической частицы описывается уравнением

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = \frac{2\text{sh}(\psi)}{1 + \frac{2C_0}{C_{\max}} [\text{ch}(\psi) - 1]}. \quad (10)$$

Традиционное уравнение ПБ получается из модифицированного, когда значение параметра C_{\max} стремится к бесконечности.

Будем считать, что плотность заряда σ на поверхности частицы остается постоянной, а на большом расстоянии от частицы электрический потенциал обращается в нуль, т.е. применяем следующие граничные условия:

$$-\frac{d\psi}{dr}\Big|_{r=\kappa a} = \frac{e\sigma}{\varepsilon\varepsilon_0 kT\kappa} = \sigma_s, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \psi(r) = 0. \quad (11)$$

Дискретизацию нелинейного дифференциального уравнения (10) проводили с помощью конечных разностей второго порядка. Узлы располагали на равном расстоянии друг от друга. Численное решение осуществляли методом итераций. Когда в последовательных приближениях отклонение рассчитанного значения потенциала не отличалось от предыдущего более чем на 10^{-9} во всех узлах, итерации останавливали. Шаг между узлами варьировали. Анализируя получаемые результаты, выбирали такой шаг, при котором значения потенциала перестают (в пределах заданной погрешности) зависеть от величины шага.

При расчетах варьировали три параметра модели: 1) радиус частиц ($a = 5, 15, 40$ нм), 2) приведенную плотность поверхностного заряда ($\sigma_s = 1-40$), 3) эффективный размер иона (считали размеры катионов и анионов одинаковыми), т.е. предельную концентрацию электролита вблизи поверхности частиц, обеспечивающую выполнение условия их плотной упаковки ($C_{\max} = 0.5-10, \infty$ моль/л). Концентрацию электролита в растворе вдали от частиц поддерживали постоянной, равной 0.1 М.

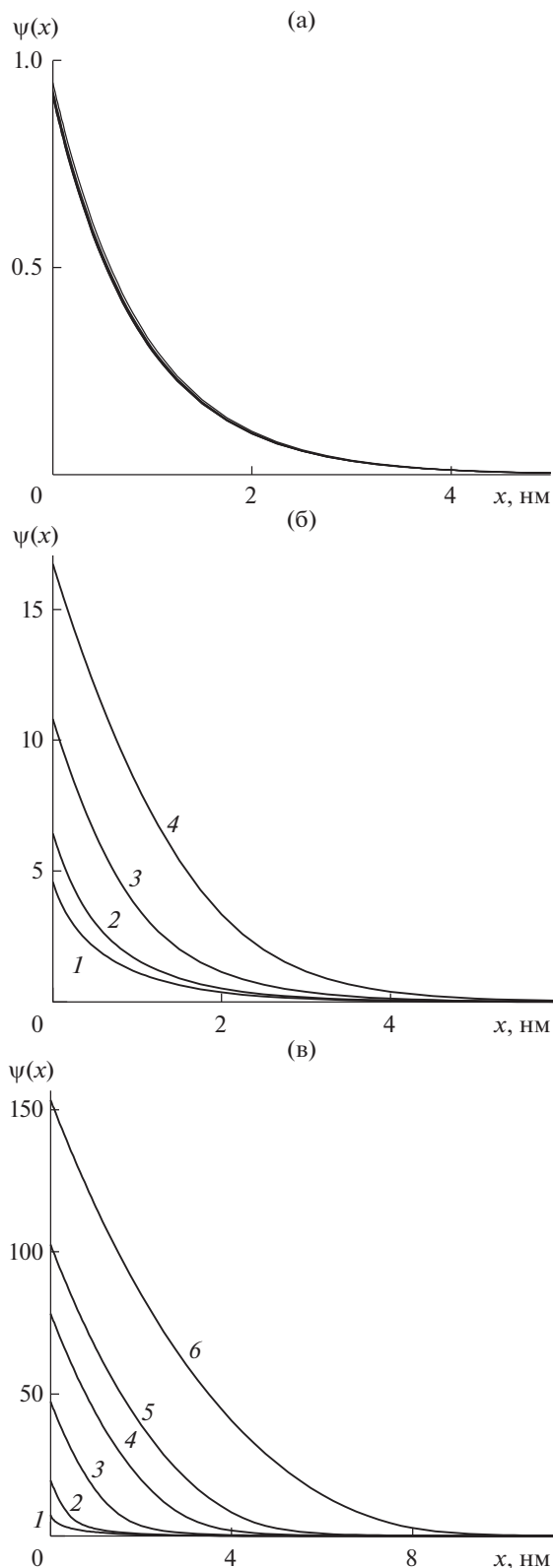


Рис. 1. Изменение электростатического потенциала вблизи сферической 15-нм частицы при плотности поверхностного заряда $\sigma_s = 1$ (а), 10 (б) и 40 (в). Размеры ионов электролита соответствуют (а) $C_{\max} \geq 0.5$ М, (б) $C_{\max} = \infty$ (1), 3 (2), 1 (3) и 0.5 М (4), (в) $C_{\max} = \infty$ (1), 10 (2), 3 (3), 1.5 (4), 1 (5) и 0.5 М (6).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модифицированная теория ПБ, используемая в работе, позволяет проанализировать влияние эффективного размера противоионов на изменение электростатического потенциала и распределение ионов вблизи поверхности одиночной частицы в растворе электролита. Ниже будут приведены данные для сферических частиц радиусом 15 нм.

Результаты расчетов профилей электростатического потенциала $\psi(x)$ представлены на рис. 1 для трех разных значений плотности поверхностного заряда ($\sigma_s = 1, 10$ и 40) при размерах противоионов, соответствующих $C_{\max} \geq 0.5$ М. Полученные данные подтверждают известное утверждение о том, что для слабо заряженных частиц (в нашей модели этому случаю отвечает $\sigma_s = 1$) размер ионов не влияет на падение электростатического потенциала (профили на рис. 1а практически совпадают), причем падение происходит на расстояниях, в основном, 1–2 дебаевских радиуса ($\kappa^{-1} \sim 1$ нм для 0.1 М раствора 1 : 1-электролита). Иная ситуация складывается по мере роста плотности поверхностного заряда. Теперь при решении уравнения (10) получаем профили (кривые 2–6, рис. 1б, 1в) со значениями, существенно превышающими потенциалы из стандартной теории ПБ (кривые 1 на рис. 1б и 1в). Расхождения в профилях тем сильнее, чем больше эффективный размер ионов (меньше предельная концентрация электролита).

Причина такого поведения вполне очевидна и связана с тем, что стерические затруднения, обусловленные эффективными размерами противоионов, не позволяют последним подойти в достаточном количестве к поверхности частицы, чтобы компенсировать ее высокий заряд. В этом случае компенсация осуществляется за счет формирования у поверхности протяженного слоя противоионов, что можно наблюдать по распределениям ионов вблизи частицы, представленным на рис. 2 для значений $\sigma_s = 10$ и 40. Как видим на рис. 2, в стандартной теории ПБ противоионы (в огромном количестве) оказываются сосредоточенными в тонком слое у поверхности, ширина которого примерно равна дебаевскому радиусу (~ 1 нм). В то же время, при размерах ионов, для которых $C_{\max} = 0.5$ М, противоионы сконцентрированы в протяженном слое (рис. 2, кривые 4). Его ширину можно оценить как ~ 2.5 нм для $\sigma_s = 10$ (рис. 2а) и ~ 9 нм для $\sigma_s = 40$ (рис. 2б). С увеличением предельной концентрации, как следует из рис. 2 (кривые 2–4), ширина слоя противоионов уменьшается.

Итак, в растворе электролита, находящегося вблизи поверхности сильно заряженной частицы, четко прослеживаются две области с различными свойствами. К частице прилегает насыщенный

слой противоионов, с концентрацией C_{\max} . Находящиеся в этом слое противоионы достаточно прочно связаны с частицей за счет электростатических взаимодействий. Так, электростатический потенциал в точке перегиба на профиле $C(x)$ для $C_{\max} = 0.5$ М составляет примерно $1kT$, а ближе к поверхности частицы заметно превышает эту величину, что удерживает анионы вблизи положительно заряженных частиц.

Оценить изменение потенциала внутри насыщенного слоя можно, решая уравнение (10), в правой части которого находится постоянная концентрация, соответствующая плотной упаковке противоионов C_{\max} :

$$\frac{d^2\psi}{d(\kappa x)^2} + \frac{2}{\kappa(a+x)d(\kappa x)} \frac{d\psi}{d(\kappa x)} = \frac{C_{\max}}{C_0}, \quad (12)$$

с граничными условиями

$$-\left. \frac{d\psi}{d(\kappa x)} \right|_{x=0} = \sigma_s, \quad \psi(0) = \psi_0. \quad (13)$$

Решение было впервые получено авторами работы [30]:

$$\psi(x) = \psi_0 - \frac{\sigma_s \kappa a x}{a+x} + \frac{C_{\max} (3a+x) \kappa^2 x^2}{6C_0 (a+x)}. \quad (14)$$

По положению минимума потенциала $\psi(x)$ авторы [30] оценивают из выражения (14) толщину насыщенного (конденсированного) слоя противоионов l_c :

$$l_c = a \left(\sqrt[3]{1 + \frac{C_0 \sigma_s}{2C_{\max} \kappa a}} - 1 \right). \quad (15)$$

Согласно формуле (15), если при фиксированных плотности поверхностного заряда и концентрации плотной упаковки ионов увеличивать радиус частицы $\left(\frac{C_0 \sigma_s}{2C_{\max} \kappa a} \ll 1 \right)$, то толщина конденсированного слоя перестает зависеть от радиуса и стремится к толщине подобного слоя у плоской поверхности [32]: $l_c = \frac{C_0 \sigma_s}{2C_{\max} \kappa}$. Последняя изменяется пропорционально плотности поверхностного заряда, корню квадратному из концентрации объемного раствора ($C_0^{1/2}$) и обратно пропорционально концентрации насыщения.

Наличие конденсированного слоя, как следует из рис. 2, существенно отодвигает диффузную часть ДЭС от поверхности частицы. На рис. 3 в полулогарифмических координатах $\ln \left[\psi(x) \left(1 + \frac{x}{a} \right) \right] = f(x)$ приведены профили электрического потенциала для значений плотности поверхностного заряда $\sigma_s = 1 - 40$ и предельных концентраций

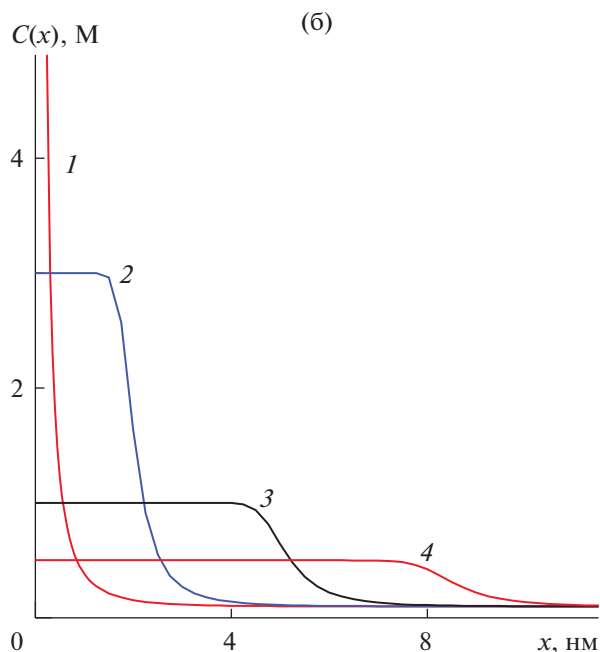
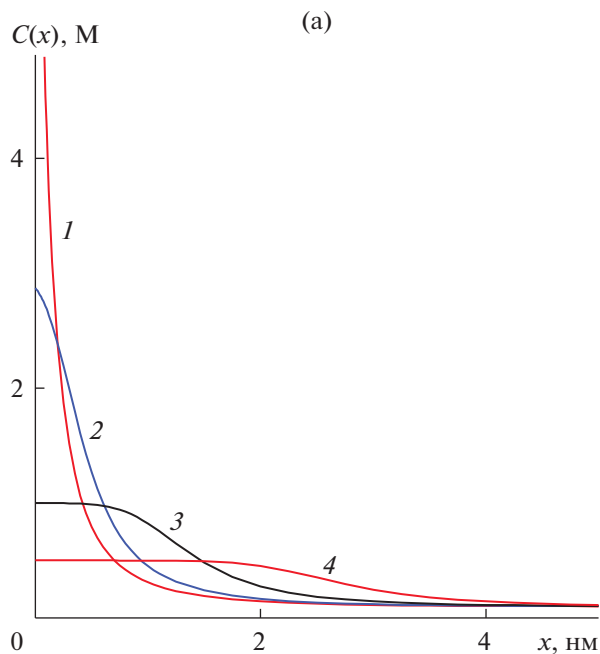


Рис. 2. Изменение концентрации противоионов вблизи сферической 15-нм частицы при плотности поверхностного заряда $\sigma_s = 10$ (а) и 40 (б). Размеры ионов электролита соответствуют $C_{\max} = \infty$ (1), 3 (2), 1 (3) и 0.5 М (4).

$C_{\max} \geq 0.5$ М. Данные рис. 3 показывают, что в выбранной системе координат для всех изученных систем наблюдается линейная зависимость в области, где значения потенциала значительно снижены. Угол наклона прямых линий с высокой точностью соответствует обратной дебаевской длине κ . Таким образом, действительно, суще-

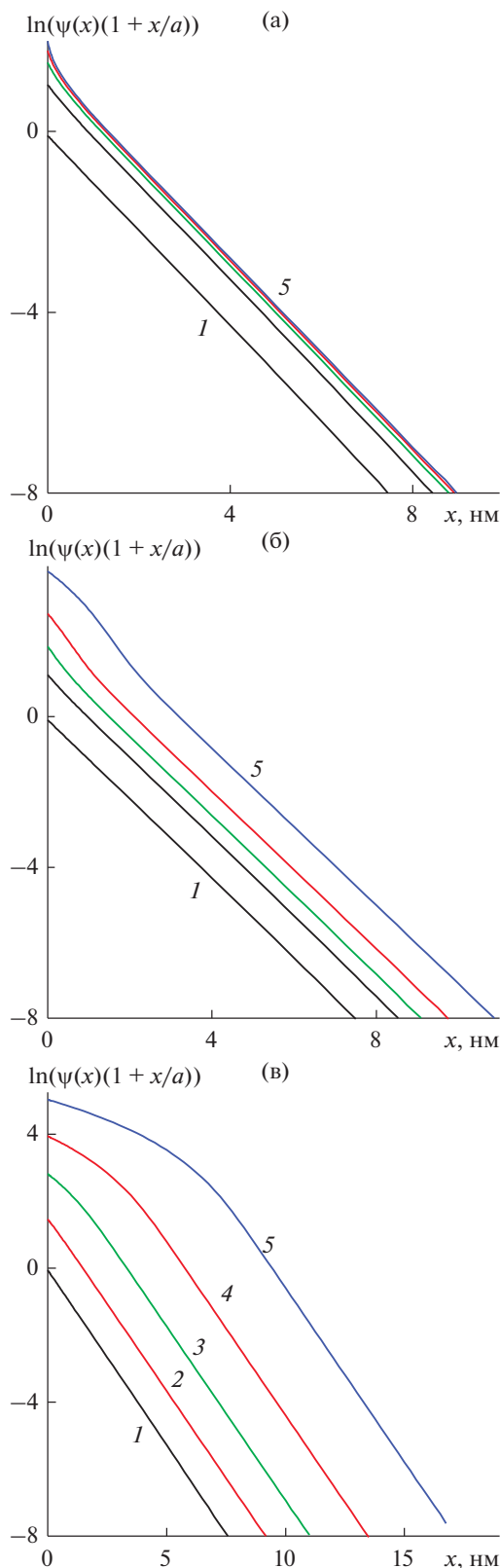


Рис. 3. Изменение электростатического потенциала вблизи сферической 15-нм частицы при плотности поверхностного заряда $\sigma_s = 1$ (1), 4 (2), 10 (3), 20 (4) и 40 (5) и размерах ионов электролита, соответствующих $C_{\max} = \infty$ (а), 3 (б) и 0.5 М (в).

ствует (независимо от размеров противоионов и величины заряда поверхности) область расстояний, в которой профиль электрического потенциала принимает форму

$$\psi(x) = \psi_{\text{eff}} \frac{a}{a+x} \exp(-kx), \quad (16)$$

т.е. описывается линеаризованной теорией ПБ с эффективным значением поверхностного потенциала ψ_{eff} , отличающимся от значений реального поверхностного потенциала ψ_s .

Как видно из представленных на рис. 3 результатов, эффект размера ионов существенным образом сказывается на величине множителя $\psi_{\text{eff}} = \psi(x \rightarrow 0)$. Согласно данным на рис. 3а, имеем, что в рамках стандартной теории ПБ ($C_{\max} \rightarrow \infty, b = 0$) профили потенциала практически не различаются для значений плотности поверхностного заряда $\sigma_s \geq 20$ и спадают по закону (16) при удалении от частицы на расстояния, большие дебаевской длины экранирования. В этом случае для сильно заряженных частиц получаем (независимо от величины поверхностного заряда): $\lim_{x \rightarrow 0} [\ln(\psi(x))] = 1.376$, или $\psi_{\text{eff}} = 3.958$, что близко к значению $\psi_{\text{eff}}^{\text{sat}} = 4$ для плоской поверхности (см. уравнение (4), кривая 1 на рис. 4).

При конечных размерах противоионов модифицированная теория ПБ приводит к совершенно иной ситуации (рис. 4). Прежде всего, отмечаем, что при высоком поверхностном заряде частиц никакого насыщения эффективного поверхностного потенциала не наблюдается. С увеличением σ_s растет и ψ_{eff} , и тем сильнее, чем меньше предельная концентрация насыщения C_{\max} (рис. 4, кривые 2–5). Практическое совпадение кривых (близость значений эффективного потенциала) наблюдается только для малых σ_s , что отмечалось выше и при анализе данных на рис. 1а. Далее, для $C_{\max} = \infty$ потенциал насыщения, наблюдаемый на рис. 3а, не превосходит реальный поверхностный электростатический потенциал: $\psi_{\text{eff}} < \psi_s$. Аналогичное поведение характерно и для ионов конечного размера в диапазоне предельно допустимых концентраций электролита $C_{\max} \geq 3$ М, (рис. 3б), но без насыщения ψ_{eff} (при изученных нами значениях параметров модели). В то же время для $C_{\max} = 0.5$ М эффективный потенциал значительно превосходит реальный (рис. 3в) при $\sigma_s \geq 10$. Для $C_{\max} = 1.5$ М соотношение $\psi_{\text{eff}} > \psi_s$ возникает только при $\sigma_s = 40$.

Рис. 5 демонстрирует, что по мере роста размеров ионов (т.е. при уменьшении их предельно допустимой концентрации) эффективный поверхностный электростатический потенциал отклоняется от значений, свойственных стандартной

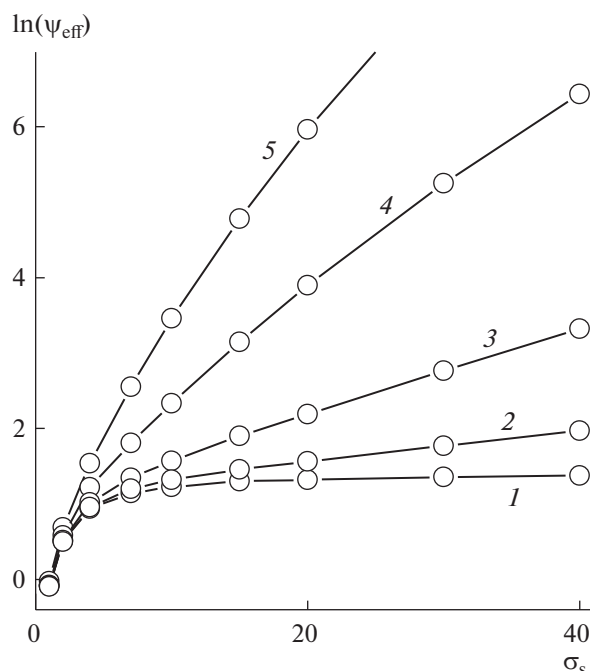


Рис. 4. Зависимость величины ψ_{eff} в уравнении (16), описывающем изменение электростатического потенциала по мере удаления от поверхности сферической 15-нм частицы, от плотности поверхностного заряда σ_s для размеров ионов электролита, соответствующих $C_{\text{max}} = \infty$ (1), 10 (2), 3 (3), 1 (4) и 0.5 М (5).

модели ПБ с нулевыми размерами ионов. Отклонение, как видно на рис. 5, тем сильнее, чем выше плотность поверхностного заряда σ_s частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицированная теория ПБ с ограничениями на максимально допустимую концентрацию ионов в растворе, C_{max} , определяемую их конечными размерами, применена для исследования (в условиях постоянной плотности поверхностного заряда, σ_s) распределения электростатического потенциала вблизи сферической частицы в растворе 1 : 1-электролита. Установлено, что для слабо заряженных частиц профили потенциала практически не зависят от величины C_{max} и совпадают с профилем, получаемым в стандартной модели ПБ. По мере роста σ_s наблюдается постепенное увеличение поверхностного потенциала. Вдали от заряженной частицы, когда величина потенциала становится меньше его термического значения, наблюдается экспоненциальное падение потенциала для всех исследованных размеров ионов. В отличие от классической теории ПБ, в которой рост поверхностного заряда приводит к насыщению величины $|\psi_{\text{eff}}| \rightarrow 4$, в модифицированной теории ПБ, учитывающей в простейшем

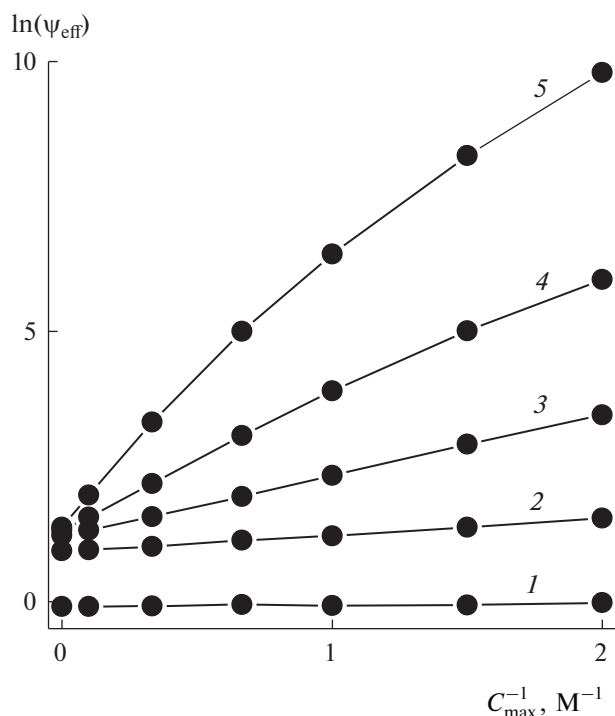


Рис. 5. Зависимость величины ψ_{eff} в уравнении (16), описывающем изменение электростатического потенциала по мере удаления от поверхности сферической 15-нм частицы, от предельно допустимой концентрации электролита при плотности поверхностного заряда $\sigma_s = 1$ (1), 4 (2), 10 (3), 20 (4) и 40 (5).

виде размер ионов электролита, подобный эффект насыщения отсутствует. Теперь величина ψ_{eff} зависит (согласно данным проведенных расчетов) как от величины поверхностного заряда, так и размера противоионов. Более того, в случае противоионов большого размера эффективный потенциал значительно превосходит аналогичную величину, получаемую при решении нелинейного МУПБ. Наблюдаемое различие в характеристиках ДЭС, полученных при решении классического и модифицированного уравнений ПБ, является прямым следствием того, что модифицированная теория предсказывает возникновение у поверхности частицы конденсированного слоя, концентрация противоионов в котором равна C_{max} ; при этом его протяженность растет с увеличением плотности поверхностного заряда (при постоянном размере ионов) и размера ионов (при постоянной плотности заряда на поверхности частицы).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G.* Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. New York: Elsevier, 1948.
2. *Делахей П.* Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967.
3. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
4. *Andelman D.* Handbook of Biological Physics / Ed. by Lipowsky R., Sackmann E. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1995. V. 1. Chapter 12.
5. *Levin Y.* // Rep. Prog. Phys. 2002. V. 65. P. 1577.
6. *Lyklema J.* Fundamentals of Interface and Colloid Science. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2005. V. 4. Chapter 3.
7. *Ohshima H.* Nanolayer Research: Methodology and Technology for Green Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2017. Chapter 2.
8. *Gisler T., Schulz S.F., Borkovec M., Sticher H., Schurtenberger P., D'Aguanno B., Klein R.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 9924.
9. *Evers M., Garbow N., Hessinger D., Palberg T.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. P. 6774.
10. *Fernandez-Nieves A., Fernandez-Barbero A., de las Nieves F.J.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 4090.
11. *Quesada-Perez M., Callejas-Fernandez J., Hidalgo-Alvarez R.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2002. V. 95. P. 295.
12. *Oosawa F.* Polyelectrolytes. New York: Dekker, 1971.
13. *Manning G.S.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 924.
14. *Manning G.S.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 909.
15. *Belloni L.* // Colloids Surf. A. 1998. V. 140. P. 227.
16. *Alexander S., Chaikin P.M., Grant P., Morales G.J., Pincus P.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 5776.
17. *Manning G.S.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 8554.
18. *Ramanathan G.V.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 3887.
19. *Attard P.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 14174.
20. *Levin Y., Barbosa M.C., Tamashiro M.N.* // Europhys. Lett. 1998. V. 41. P. 123.
21. *Bocquet L., Trizac E., Aubouy M.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 8138.
22. *Crocker J.C., Grier D.G.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 352.
23. *Palberg T., Monch W., Bitzer F., Piazza R., Bellini T.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 4555.
24. *Quesada-Perez M., Callejas-Fernandez J., Hidalgo-Alvarez R.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. P. 574.
25. *Quesada-Perez M., Callejas-Fernandez J., Hidalgo-Alvarez R.* // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 233. P. 280.
26. *Gutsche C., Keyser U.F., Kegler K., Kremer F., Linse P.* // Phys. Rev. E. 2007. V. 7. 031403.
27. *Antypov D., Barbosa M.C., Holm C.* // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. 061106.
28. *Biesheuvel P.M., van Soestbergen M.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 316. P. 490.
29. *Lue L., Zoeller N., Blankschtein D.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 3726.
30. *López-García J.J., Aranda-Rascon M.J., Horno J.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 316. P. 196.
31. *López-García J.J., Aranda-Rascon M.J., Grosse C., Horno J.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 7548.
32. *Borukhov I.* // J. Polym. Sci. B. 2004. V. 42. P. 3598.
33. *Borukhov I., Andelman D., Orland H.* // Electrochim. Acta. 2000. V. 46. P. 221.
34. *Lopez-Garcia J.J., Horno J., Grosse C.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2016. V. 24. P. 23.
35. *Долинный А.И.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 663.