Письма в ЖЭТФ, том 95, вып. 10, с. 579 – 582 © 2012 г. 25 мая

Наблюдение перехода диспергирования и устойчивость жидкости в нанопористой среде

В. Д. Борман[1)], *А. А. Белогорлов, В. А. Быркин, В. Н. Тронин, В. И. Троян*

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 января 2012 г.

После переработки 10 апреля 2012 г.

В настоящей работе обнаружено, что в узком интервале заполнений и узком интервале температур при снятии избыточного давления происходит переход части нанокластеров несмачивающей жидкости в устойчивое состояние. Это означает, что несмачивающая жидкость становится "смачивающей".

При заполнении нанопористой среды жидкость из объемной фазы превращается в систему нанокластеров. Распределение жидкости в пористой среде и ее устойчивость являются ключевыми фундаментальными вопросами для нанофлюидики и многих разрабатываемых в настоящее время идей в нанотехнологиях. Согласно современным представлениям [1–7] распределение жидкости в системе нанопор и устойчивость жидкости должны определяться перколяционными свойствами пористой среды, распределением пор по размерам и поверхностной энергией $\delta\sigma$ взаимодействия жидкость–пористое тело [1, 7, 8]. Если величина пористости превосходит перколяционный порог и поры образуют связную систему, то при $\delta\sigma < 0$ жидкость смачивает поверхность пористой среды и переходит в устойчивое состояние, заполняя пространство пор [7, 8]. При $\delta\sigma > 0$ жидкость не смачивает поверхность пор и среда может быть заполнена лишь при избыточном давлении, превосходящем давление Лапласа. Состояние жидкости в этом случае является неустойчивым и жидкость должна вытечь из пор при нулевом избыточном давлении.

В настоящей работе обнаружено, что в узком интервале заполнений θ и узком интервале температур при $\delta\sigma > 0$ и при снятии избыточного давления происходит переход части нанокластеров жидкости в устойчивое состояние. Это означает, что несмачивающая жидкость становится "смачивающей".

В опытах в качестве системы неупорядоченная нанопористая среда–несмачивающая жидкость были использованы "Либерсорб-23" (L23), гидрофобизированный силикагель КСК-Г [9] и дистиллированная вода. Удельная поверхность L23 по BET составляла $\sim 200\,\text{м}^2/\text{г}$, удельный объем $V_p \sim 0.56\,\text{см}^3/\text{г}$, средний размер гранул порошка пористой среды $\sim$ 10 мкм. Пористость L23, определяемая как отношение объема пор к объему среды, составляла $\varphi \approx 0.6$. Характеристики пористой среды были измерены на высокоскоростном анализаторе площади поверхности и размеров пор NOVA 1200e (Quantachrome) по адсорбции азота. Установлено, что распределение $f(R)$ по размеру радиуса пор R в пределах погрешности близко к гауссову с $\bar{R} = 6.5$ нм и дисперсией $\langle (R-\bar{R})^2 \rangle = 0.5$ нм. Исследования проводились при температурах $T = (277-293)$ К, что гарантировало незамерзание воды в порах диаметром ~ 13 нм в соответствии с известным эффектом [10] понижения температуры замерзания воды в порах нанометрового размера $2\bar{R} = (2-8)$ нм до 237 К.

В проведенных исследованиях система несмачивающая жидкость–нанопористая среда помещалась в камеру высокого давления. Конструкция камеры позволяла проводить измерения при давлении до 1000 ат. Порошок L23 массой 6 г помещался в камеру в проницаемом для жидкости контейнере. Свободный объем камеры ($\sim 60\,\text{см}^3$) полностью заполнялся несмачивающей жидкостью. Герметичность системы обеспечивалась уплотнениями. Действующая на шток диаметром 10 мм сила F измерялась датчиком силы с фольговыми тензорезисторами (ДС-2С(У)) с пределами измерения 10–2000 кгс, класс точности 0.5. Давление p в камере определялось как $p = F/S$, где S – площадь сечения штока. Изменение внутреннего объема камеры определялось по глубине вхождения в нее штока с помощью реохордного датчика перемещений ползункового типа со свободным ходом 0.1 м как $\delta V = lS$, где l – перемещение штока в камере. Показания датчика силы и перемещения через АЦП регистрировались ЭВМ с частотой $\sim$ 1 кГц. Скорость изменения давления составляла от 1 до 10 атм/мин. Оказалось, что результаты измерений объема системы не зависят от скорости роста давления. Это свидетельствует о квазистатическом режиме заполнения/вытекания и соответствует оценкам скорости заполнения/вытекания [12].

[1)]e-mail: vdborman@mephi.ru

В опытах измерялась доля θ_1 относительного объема несмачивающей жидкости, оставшейся в пористой среде при равном нулю избыточном давлении. Эта часть жидкости перешла в "смачивающее" состояние после частичного заполнения θ_2 пор пористой среды при избыточном давлении и последующего его уменьшения до нуля.

Доля объема θ_1 не вытекшей из пористого тела жидкости определялась как $\theta_1 = (V_1 - V_2)/V_{\mathrm{por}}$, где V_1, V_2 – объем жидкости, вошедшей в поры пористой среды при первом и повторном заполнении. Устойчивость оставшейся в пористой среде жидкости проверялась серией повторных циклов заполнения. Было установлено, что доля объема невытекшей жидкости при фиксированном частичном заполнении в пределах погрешности остается неизменной при многократном повторении увеличения и последующего уменьшения до нуля избыточного давления. После эксперимента система прогревалась при $T = 323$ К в течение 20 мин. Затем пористая среда высушивалась на атмосфере при $T = 295$ К в течение 5 ч и повторно использовалась в исследованиях.

На рис. 1 представлены зависимости доли объема оставшейся в пористой среде жидкости θ_1 от доли заполненного объема θ_2 для трех температур: 279, 286 и 293 К.

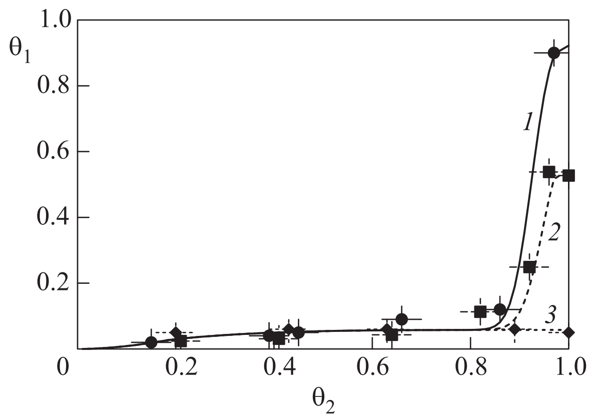

Рис. 1. Зависимости доли θ_1 оставшегося в пористой среде объема жидкости после первого заполнения от доли θ_2 заполненного объема пор в первом цикле заполнения/вытекания для трех температур: *1* – 279 К; *2* – 286 К; *3* – 293 К (точки – экспериментальные данные, линии – расчет)

Как видно из рисунка, для температуры 293 К величина θ_1 не зависит от θ_2 в пределах $\theta_2 = (0.2-1.00)$ и составляет 0.05 ± 0.02 объема пор. Величина θ_1 для температуры 286 К в диапазоне $\theta_1 = (0.20-0.65)$, так же как и при $T = 293$ К, в пределах погрешности измерений не изменяется. Она равна 0.03 ± 0.02. При дальнейшем увеличении θ_2 величина θ_1 начинает расти, при $\theta_2 = 0.95 \pm 0.02$ достигает максимального значения 0.56 ± 0.02 и выходит на насыщение. При этом увеличение θ_1 происходит в узком интервале $\theta_2 = (0.90-0.95)$. Зависимость $\theta_1(\theta_2)$ для температуры 279 К аналогична зависимости $\theta_1(\theta_2)$ при температуре 286 К. В диапазоне $\theta_2 = (0.20-0.65)$ величина θ_1 в пределах погрешности измерений остается постоянной: $\theta_1 = 0.03 \pm 0.02$. Дальнейшее увеличение θ_2 до 0.85 приводит к увеличению θ_1 до 0.1. Затем при $\theta_2 > 0.9$ величина θ_1 достигает максимального значения 0.90 ± 0.02 и выходит на насыщение. Необходимо отметить, что независимость θ_1 от θ_2 наблюдается для всех исследованных температур в диапазоне θ_2 от 0.2 до 0.65. При этом величины θ_1 для всех температур в данном интервале в пределах погрешности совпадают. Таким образом, при температуре системы ниже 293 К наблюдаются рост и выход на насыщение доли невытекшей жидкости θ_1 в узкой окрестности $\theta_2 = (0.90-0.95)$. Дополнительные измерения показали, что зависимости доли θ_1 оставшегося в пористой среде объема жидкости от доли заполненного объема пор θ_2 после уменьшения до нуля избыточного давления для температур до 323 К совпадают в пределах погрешности измерений с зависимостью для температуры 293 К.

Зависимость от температуры доли объема невытекшей жидкости после первого цикла заполнения/вытекания θ_1 в случае полного заполнения пор пористой среды ($\theta_2 = 1.0$) представлена на рис. 2.

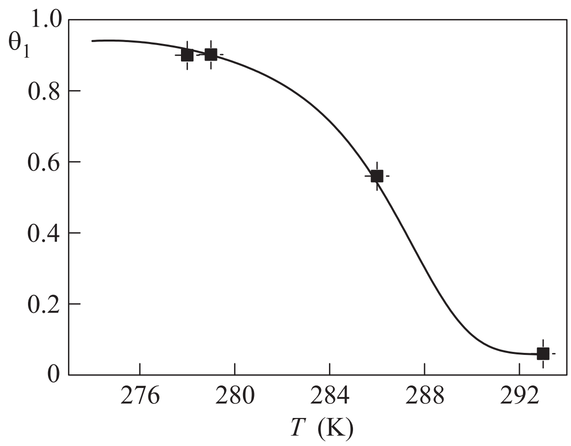

Рис. 2. Зависимость доли невытекшего объема жидкости при полном заполнении пористого тела в первом цикле от температуры системы (точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет)

Как видно из рис. 2, при изменении температуры θ_1 ($\theta_2 = 1.0$) изменяется более чем на порядок (с 0.05 до 0.90) в узком интервале температур от 279 до 293 К. С уменьшением температуры системы при $\theta_2 > 0.90$ наблюдается увеличение θ_1 с 0.05 до 0.90.

Можно предположить, что наблюдаемое невытекание жидкости связано с двумя различными причинами. Наблюдаемое малое невытекание $\theta_1 = 0.05 \pm \pm 0.02$, не зависящее от степени заполнения при $0.2 < < \theta_2 < 1$ для $T = 293$ К, а при $T = 279$ и 286 К не зависящее от степени заполнения при $0.2 < \theta_2 < 0.65$, может быть объяснено таким расположением заполненных пор, при котором нет пути для вытекания жидкости, и, как следствие, формированием при степенях заполнения в окрестности перколяционного порога $\theta_2 = \theta_c \sim 0.2$ отдельных кластеров заполненных пор, не связанных с поверхностью гранул. Наблюдаемое лишь при $\theta_2 > 0.9$ резкое, зависящее от температуры в узком ($\Delta T/T \sim 0.07$) температурном интервале увеличение θ_1 может быть связано с взаимодействием нанокластеров жидкости в пористой среде.

Заполнение всех пор разного радиуса в пористой среде несмачивающей жидкостью может происходить только в том случае, когда поры связаны друг с другом и с поверхностью пористой среды. Это имеет место, если пористость такова, что система пор находится за порогом перколяции: $\varphi > \varphi_c$, где $\varphi_c = (0.16{-}0.3)$ [4] – перколяционный порог, который является характеристикой пористой среды. Связанность пор друг с другом и с поверхностью гранул есть результат возникновения при $\varphi = \varphi_c$ бесконечного (геометрического) кластера, состоящего из связанных друг с другом пор. При $\varphi > \varphi_c$ заполнение неупорядоченной пористой среды представляет собой заполнение перколяционного кластера, состоящего из соединенных между собой пор разного размера. При достижении степени заполнения $\theta = \theta_c$ в пористой среде с $\varphi > \varphi_c$ в бесконечном кластере пустых пор формируется бесконечный кластер из нанокластеров жидкости в заполненных порах.

Вытекание жидкости из поры в такой среде при уменьшении избыточного давления (исчезновение нанокластера жидкости) можно рассматривать как результат опустошения пор, входящих в состав перколяционного кластера заполненных пор разного размера. При этом вытекание жидкости из поры становится возможным, если ее освобождение является энергетически выгодным (работа при вытекании жидкости из поры должна быть отрицательной [7, 8]), и для жидкости есть пути для вытекания. Поэтому невытекание жидкости из неупорядоченной пористой среды может быть обусловлено двумя причинами. Это образование в пористой среде кластеров, содержащих конечное число заполненных пор, для которых отсутствуют пути для вытекания, т.е они не связаны с бесконечным кластером заполненных пор. Кроме того, часть нанокластеров жидкости в порах может остаться в устойчивом состоянии при снятии избыточного давления из-за взаимодействия с соседними нанокластерами жидкости (энергетическая причина) [13]. Устойчивость состояния несмачивающей жидкости в пористом теле определяется добавкой $\Delta F(\theta, T)$ к термодинамическому потенциалу системы несмачивающая жидкость–нанопористая среда вследствие диспергирования жидкости.

Приведенные рассуждения позволяют построить физическую модель наблюдаемых явлений, которая позволяет описать экспериментальные данные. Результаты расчета по этой модели представлены на рис. 2 сплошными линиями.

При расчете $\Delta F(\theta, T)$ системы нанокластеров в порах необходимо учесть поверхностную энергию границы жидкость–пористая среда и поверхностную энергию нанокластеров в порах, контактирующих как с соседними нанокластерами, так и с пустыми порами. Число таких пор определяется перколяционными свойствами среды.

Оценки $\Delta F(\theta, T)$ при температурах $T = 279$, 286 и 293 К показывают, что добавка к свободной энергии системы вследствие диспергирования несмачивающей жидкости для системы L23–вода мала: $\Delta F(\theta = 1, T = 293\,\text{К}) \approx 3 \cdot 10^{-2}$ эВ в расчете на одну пору при температурах выше критической ($T_c \sim 300$ К). Это соответствует полному вытеканию жидкости из пористого тела для рассматриваемой системы L23–вода. При $T < T_c$ имеем $\Delta F(\theta = 1, T = 286\,\text{К}) \approx \approx 0.3$ эВ, $\Delta F(\theta = 1, T = 279\,\text{К}) \approx 1.6$ эВ. Таким образом, при $T < T_c$ несмачивающая жидкость в нанопористом теле может переходить в устойчивое диспергированное состояние, т.е. она становится "смачивающей". Энергетическая невыгодность вытекания возникает для тех кластеров заполненных пор, для которых в конечном состоянии после вытекания жидкости число образующихся менисков превышает начальное число менисков. В этом случае при вытекании жидкости должна увеличиваться энергия поверхности жидкости. Поэтому невытекание может быть интерпретировано как притяжение нанокластеров жидкости соседних пор.

Притяжение нанокластеров возникает [13] как следствие разницы поверхностной энергии жидкости двух не контактирующих кластеров заполненных пор и двух кластеров заполненных пор, контактирующих друг с другом через не имеющее объема горло.

Можно ожидать, что близкое по сути явление может наблюдаться для смачивающей пористое тело жидкости, для которой $\delta\sigma \to -\delta\sigma$: в определенном температурном интервале возможны ситуации, при которых смачивающая жидкость будет полностью или частично вытекать из нанопористого тела.

Авторы благодарны Г. В. Лисичкину, в лаборатории которого был синтезирован Либерсорб-23. Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы, Аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2012 годы)” и задания Минобрнауки России на проведение научных исследований по тематическому плану # 1.14.0, 01200963227.

1. Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк, *Многофазные процессы в пористых средах*, М.: Химия, 1982.
2. П. С. Гринчук, О. С. Рабинович, ЖЭТФ **123**, 341 (2003) [JETP **96**, 301 (2003)].
3. M. Sahimi, Rev. Mod. Phys. **65**, 1393 (1993).
4. M. B. Isichenko, Rev. Mod. Phys. **64**, 961 (1992).
5. A. G. Hunt, Phil. Mag. **85**, 3409 (2005).
6. A. G. Hunt and R. Ewing, Lect. Notes Phys. **771**, Berlin: Springer, 2009.
7. V. D. Borman and V. N. Tronin, *Nanoporous Materials: Types, Properties and Uses*, Nova Scince, 2010.
8. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, А. М. Грехов и др., ЖЭТФ **127**, 431 (2005) [JETP **100**, 385 (2005)].
9. Г. В. Лисичкин, *Химия привитых поверхностных соединений*, М.: Физматлит, 2003.
10. E. Mamontov, Yu. A. Kumzerov, and S. B. Vakhrushev, Phys. Rev. E **71**, 061502 (2005).
11. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, В. А. Быркин и др., ЖЭТФ **139**, 446 (2011) [JETP **112**, 385 (2011)].
12. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, Г. В. Лисичкин и др., ЖЭТФ **135**, 446 (2009) [JETP **108**, 389 (2009)].