

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК: 544.6.018.42-16

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2024 г. Е. Г. Калинина^{a, b, *}, Д. С. Русакова^a, Т. В. Терзиян^b

^aИнститут электрофизики Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

^bУральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: jelen456@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.01.2024 г.

После доработки 11.03.2024 г.

Принята к публикации 14.03.2024 г.

Представлены результаты исследований электрокинетических свойств и особенностей электрофоретического осаждения (ЭФО) в неводных суспензиях допированного самарием диоксида церия $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) при добавлении в состав суспензии молекулярного йода концентрацией 0–1 г/л. Установлен эффект инверсии дзета-потенциала в суспензии SDC с увеличением концентрации йода. Обнаружено катодное осаждение в условиях ЭФО в суспензии 10 г/л SDC с добавкой йода (1 г/л) при напряжениях выше порогового значения (6 В), несмотря на отрицательное значение дзета-потенциала (–5.9 мВ), полученное электроакустическим методом. Предложена возможная интерпретация возникновения установленных эффектов, связанная с перекомпенсацией заряда частиц в суспензии при высокой концентрации со- и противоионов в составе двойного электрического слоя (ДЭС).

Ключевые слова: допированный CeO_2 , неводная суспензия, дзета-потенциал, электрофоретическое осаждение (ЭФО)

DOI: 10.31857/S0044453724110186, **EDN:** EYGTAG

ВВЕДЕНИЕ

Электрофоретическое осаждение (ЭФО) является перспективной технологией формирования электролитных слоев твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1, 2]. Перспективным материалом твердого электролита для создания среднетемпературных ТОТЭ является допированный самарием диоксид церия $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) [3]. Порошковый материал SDC может быть получен с применением различных химических методов и высокоэнергетическим физическим диспергированием — лазерным испарением и конденсацией (ЛИК) [4]. К наиболее применяемому химическому методу получения порошка SDC можно отнести метод горения растворов и его модификации [5, 6]. Метод ЛИК позволяет получать слабоагрегированные нанопорошки, преимущественно сферической формы частиц (средний диаметр 9–10 нм), с высокой удельной поверхностью (84–94 м²/г). Суспензии нанопорошков, полученных методом ЛИК, являются седиментационно устойчивыми и характеризуются высоким значением дзета-потенциала (более 30 мВ по абсолютной величине) [7]. Для порошков, полученных химическими методами,

характерно образование плотно сцепленных микроразмерных агрегатов неправильной формы (размером до 10 мкм). Суспензии микроразмерных порошков, как правило, агрегативно устойчивые, однако, их дзета-потенциал имеет невысокое значение (менее 15 мВ по абсолютной величине) [8]. На поверхности частиц в суспензии возникает двойной электрический слой (ДЭС), а значение дзета-потенциала является основной характеристикой устойчивости суспензии и определяет ее электрокинетические свойства [9].

Формирование покрытий методом ЭФО с применением микроразмерных порошков, с одной стороны, имеет преимущества за счет возможности достижения необходимой толщины покрытий без применения полимерного связующего, а с другой стороны, в суспензиях микроразмерных порошков осуществление процесса ЭФО в ряде случаев встречает сложности получения сплошных покрытий и требует модификации суспензий внесением, например, молекулярного йода. Основной механизм влияния йода на электрокинетические свойства суспензии, который описан в литературе, обусловлен реакцией йода с компонентами

неводной дисперсионной среды, такими как, ацетилацетон или изопропанол, что вызывает генерацию протонов в объеме суспензии, которые являются потенциалопределяющими и адсорбируются на поверхности частиц, формируя положительный эффективный электрический заряд и увеличивая дзета-потенциал [10–12]. Стоит отметить, что предложенный в литературе [13] механизм модификации суспензии внесением молекулярного йода как зарядового агента требует уточнения. По результатам наших опубликованных работ [8, 14], при внесении в суспензию микроразмерного порошка добавки йода концентрацией 0.4 г/л изменение дзета-потенциала не происходило по отношению к исходным значениям. Вместе с тем, без добавления йода процесс осаждения не происходил, а его добавка привела к инициированию процесса осаждения, а также к увеличению проводимости суспензии [8, 14]. Небольшая добавка нанопорошка в состав суспензии на основе микроразмерного порошка SDC позволяет достигнуть увеличения дзета-потенциала суспензии, а также улучшить однородность и сплошность полученных методом ЭФО покрытий [15].

В настоящей работе мы провели исследование свойств суспензий SDC при добавлении молекулярного йода концентрацией до 1 г/л с определением дзета-потенциала, величины pH, сопротивления суспензии, а также направленности процесса ЭФО и толщины полученных покрытий на модельном электроде Ni-фольга. Полученные результаты экспериментов показали возникновение инверсии знака дзета-потенциала при увеличении концентрации йода в суспензии. Проведено сравнение результатов измерения дзета-потенциала с применением различных методов — электроакустического метода и метода электрофоретического рассеяния света (ЭФРС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микроразмерный порошок электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC-м) был синтезирован методом горения растворов с использованием нитратов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9 мас. %) и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0 мас. %) в качестве исходных реагентов, к которым добавляли лимонную кислоту в качестве хелатного агента и глицин в качестве органического топлива. Все реагенты смешивали с добавлением небольшого количества дистиллированной воды до полного растворения. Затем смесь нагревали до образования ксерогеля с последующим самовоспламенением. Полученный порошок прокаливали на воздухе при температуре 900°C в течение 5 ч, затем проводили помол в среде этанола в планетарной мельнице Pulverisette 7 (Retsch, Германия) в течение 1 ч с использованием циркониевых шаров. Удельная поверхность по методу БЭТ порошка SDC-м

составила 12 м²/г, измерения проводили с помощью анализатора SORBI N4.1 (Meta, Россия). По данным РФА, образец порошка SDC-м был однофазным, имел кубическую структуру с пространственной группой Fm-3m (225) и параметром решетки $a = 5.431(1)$ Å (дифрактометр XRD-7000, Shimadzu, Япония), рис. 1а. Порошок SDC-м содержал частицы неправильной формы размером 1–3 мкм и их агрегаты (сканирующий электронный микроскоп JSM-6390 LA, JEOL, Япония), рис. 1б.

Нанопорошок электролита SDC-н был получен методом лазерного испарения и конденсации. Керамическая мишень SDC была изготовлена из исходных материалов CeO_2 (99.9 мас. %) и Sm_2O_3 (99.9 мас. %) методом двухстадийного твердофазного синтеза (при температурах 900°C, 10 ч при 1050°C и 10 ч с промежуточным измельчением в течение 1 ч) с последующим прессованием полученного порошка при давлении 300 МПа и спеканием при температуре 1300°C, 3 ч. Испарение керамической мишени осуществляли излучением иттербиевого лазера LS-06 с оптоволоконной системой (IPG Photonics, США) при эффективной выходной мощности 600 Вт, конденсация и образование наночастиц происходило в циклоне. Удельная поверхность по методу БЭТ порошка SDC-н составила 83 м²/г, измерения проводили с помощью анализатора TriStar 3000 (Micrometrics, США). По данным РФА, образец порошка SDC-н был однофазным, имел кубическую структуру с пространственной группой Fm-3m (225) и параметром решетки $a = 5.439(3)$ Å и ОКР=18(2) нм (дифрактометр D8 DISCOVER, Bruker AXS, Германия), рис. 1в. Наночастицы SDC-н имели преимущественно сферическую форму, присутствовали ограниченные частицы со средним размером 9 нм (просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100, JEOL, Япония), рис. 1г.

Приготовление суспензии SDC осуществляли в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон – 90/10 об. % (iPrOH/HAcAc – 90/10 об. %). Порошковый материал SDC готовили в соотношении 95 мас. % SDC-м/5 мас. % SDC-н. Добавка нанопорошка SDC-н в количестве 5 мас. % к микроразмерному порошку SDC-м была нами выбрана на основании результатов, полученных в нашей работе [15], для улучшения однородности и сплошности покрытий, полученных методом ЭФО. Исходную суспензию SDC концентрацией 10 г/л готовили по точной навеске порошка SDC (95 мас. % SDC-м/5 мас. % SDC-н) в среде iPrOH/HAcAc (90/10 об. %) и обрабатывали ультразвуком (ультразвуковая ванна УЗВ-13/150-ТН, Рэлтек, Россия) в течение 125 мин. Осуществляли внесение в суспензию SDC молекулярного йода концентрацией 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 и 1 г/л с последующей ультразвуковой обработкой в течение 25 мин. Электрокинетические измерения дзета-потенциала

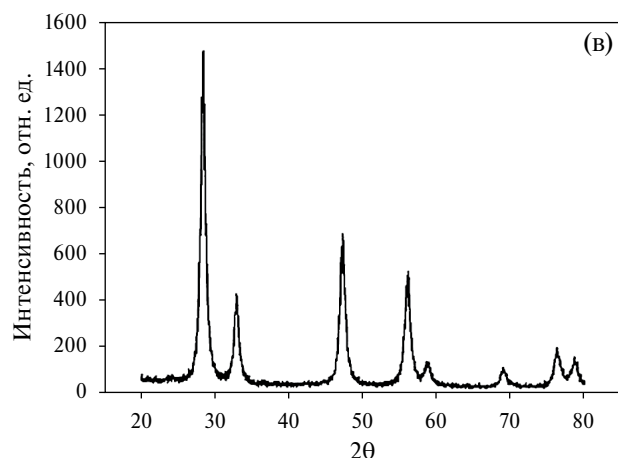
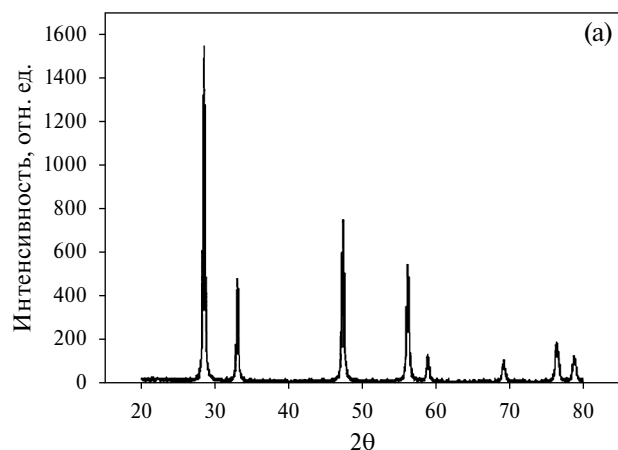
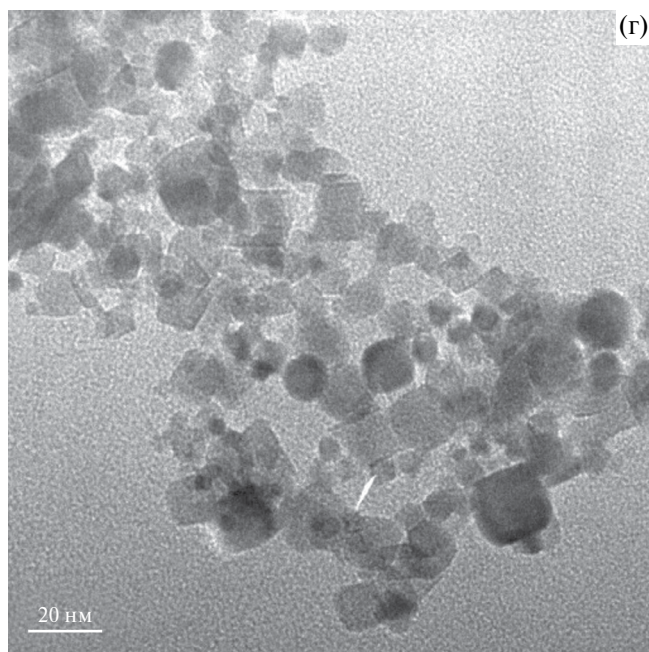
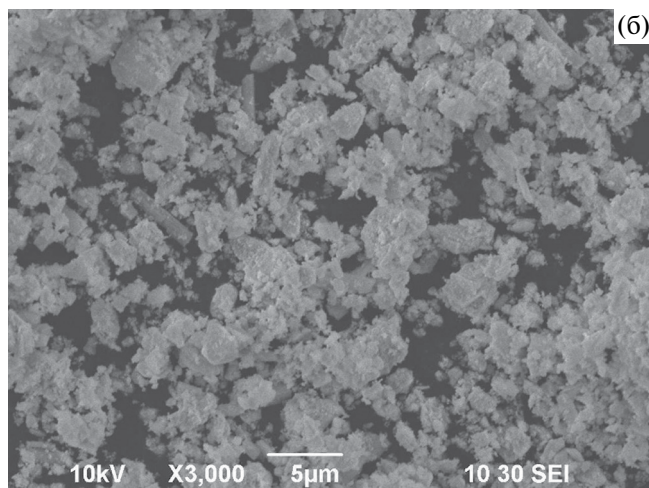


Рис. 1. Рентгенограммы для образцов SDC-м (а) и SDC-н (в); СЭМ-изображение морфологии микроразмерных частиц SDC-м (б); ПЭМ-изображение морфологии наночастиц SDC-н (г).



электроакустическим методом проводили на анализаторе DT-300 (Dispersion Technology, США) на суспензиях SDC с концентрацией 10 г/л при различном содержании йода (0–1 г/л). Измерения дзета-потенциала в суспензиях SDC с концентрацией 0.5 г/л проводили методом электрофоретического рассеяния света (ЭФРС) с помощью анализатора частиц ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation, США). Измерение тока в суспензиях SDC при проведении ЭФО осуществляли при помощи мультиметра UT71E (Uni-Trend Technology Limited, Китай). ЭФО проводили с использованием специализированной установки в режиме постоянного напряжения (ИЭФ УрО РАН, Россия). Процесс ЭФО проводили на вертикально расположенные электроды (Ni-фольга) на расстоянии 10 мм между собой, погруженные в суспензию.

Определение сопротивления суспензии SDC в режиме проведения ЭФО осуществляли вычислением с использованием измеренного значения силы тока и заданного напряжения ЭФО. Морфологические особенности электрофоретически полученных осадков определяли с помощью оптического микроскопа ST-VS-520 (Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение дзета-потенциала суспензий порошка SDC при внесении зарядового агента — молекулярного йода

При внесении молекулярного йода (0–1 г/л) в суспензию 10 г/л SDC в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (90/10 об. %)

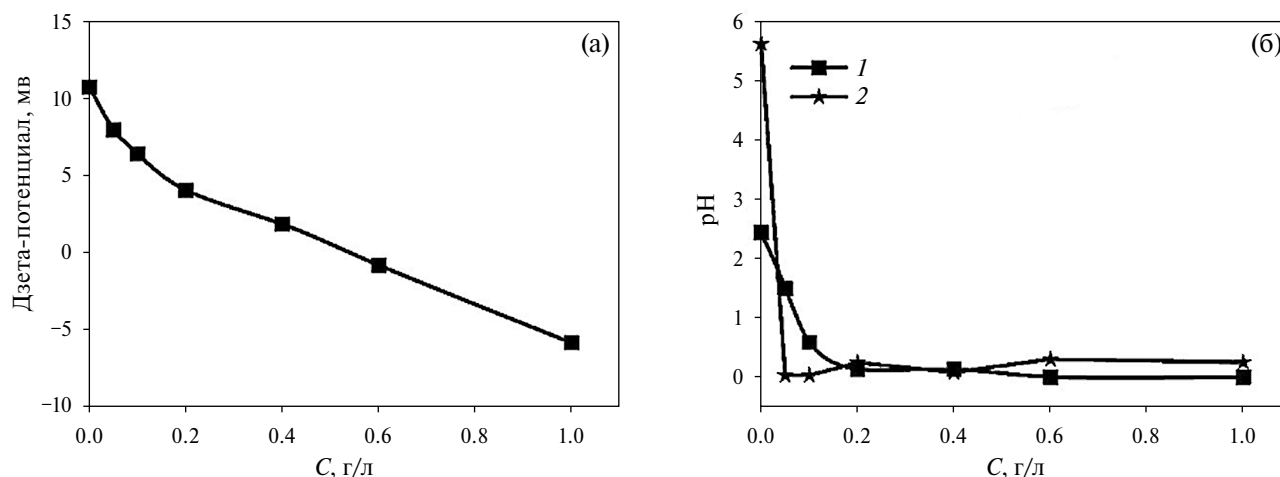


Рис. 2. Зависимости дзета-потенциала (а) и pH (б) от концентрации йода в суспензии 10 г/л SDC (1) и дисперсионной среде iPrOH/НAcAc (90/10 об. %, 2).

происходило изменение дзета-потенциала и pH, соответствующие зависимости представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, при увеличении концентрации йода происходило плавное снижение дзета-потенциала и изменение его знака с исходного значения +10.8 мВ (без йода) до -5.9 мВ (1 г/л йода). Значение pH в суспензии сместилось в кислую сторону с 2.4 до 0.1. Для чистой дисперсионной среды (без частиц SDC) изменение pH происходило с 5.6 до 0.3 при добавлении йода концентрацией до 1 г/л. Изменение знака дзета-потенциала происходило в диапазоне концентраций йода 0.4–0.6 г/л.

В исходной суспензии SDC (без йода) самопроизвольно формируется положительный дзета-потенциал (+10.8 мВ) в кислой среде (pH 2.4). Предполагаемый механизм образования положительного заряда на частицах в исходной суспензии SDC заключается в следующем: на первом этапе происходит растворение остаточного количества нитрата церия на поверхности частиц порошка, с образованием катионов церия и нитрат анионов; на втором этапе образовавшиеся катионы церия гидролизуются с участием остаточной воды в составе изопропилового спирта с образованием положительно заряженных гидратированных ионов церия и протонов, что определяет кислую среду суспензии; далее на поверхности частиц порошка адсорбируются гидратированные положительно заряженные ионы церия, и самопроизвольно формируется положительный дзета-потенциал в суспензии. Данный механизм нами был предложен в работах [7, 16].

Исходное значение pH дисперсионной среды (pH 5.6) лежит выше относительно pH суспензии (pH 2.4). Слабое протонирование дисперсионной среды может быть связано с ионизацией енольной формы ацетилацетона. Известно [17],

что ацетилацетон подвергается кето-енольной таутомерии и преимущественно существует в виде енол-таутамера, проявляющего слабые кислотные свойства. При внесении небольшой концентрации йода (0.05 г/л) pH среды резко падает до значения pH 0.1, при дальнейшем увеличении концентрации йода pH среды находится в интервале 0.1–0.3. То есть, при добавлении йода резко возрастает концентрация протонов, предположительно в ходе взаимодействия йода с компонентами среды [11, 18]. Ацетилацетон, как более реакционно-активный компонент реагирует с йодом в стандартных условиях с образованием йодида водорода и йодзамещенного НAcAc, который, в свою очередь, также подвергается кето-енольной таутомерии. Таким образом, кислотность дисперсионной среды при добавлении молекулярного йода определяется наличием катионов водорода за счет химического взаимодействия компонентов, ионизации исходного ацетилацетона и продуктов его замещения. Для суспензии SDC характерно более плавное снижение величины pH в диапазоне концентраций йода до 0.2 г/л, при увеличении добавки йода величина pH суспензии находится на уровне pH среды (~0.1–0.3).

Известно, что в неводных дисперсионных средах находит применение добавление йода в качестве зарядового агента, что способствует увеличению проводимости суспензий и однородности полученных покрытий методом ЭФО [11, 13]. Внесение молекулярного йода в суспензию частиц может инициировать процесс ЭФО, который без добавления йода в ряде случаев не возникает, как было показано в работе [8]. В качестве механизма, отвечающего за рост эффективности процесса ЭФО при добавлении йода в неводную среду, выделяют

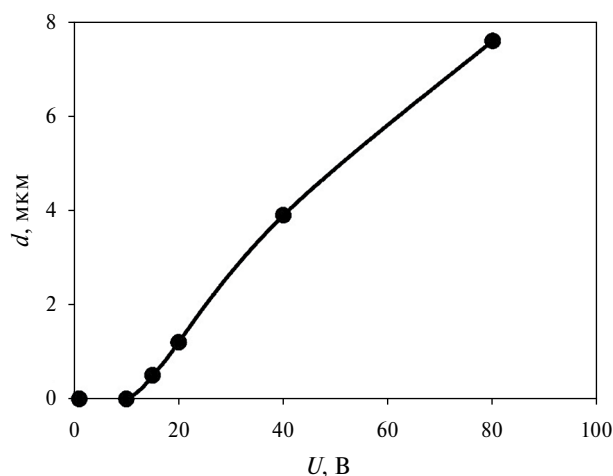


Рис. 3. Зависимость толщины покрытия (d) от напряжения (U) при ЭФО из суспензии 10 г/л SDC без добавления йода (время осаждения 1 мин).

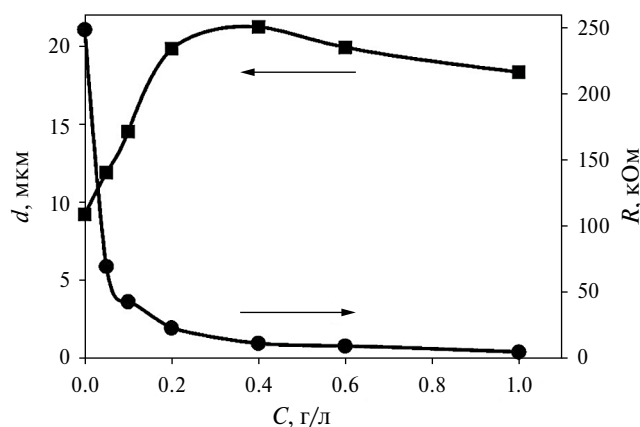


Рис. 4. Изменение толщины ЭФО покрытия SDC (d) и сопротивления суспензии (R) при увеличении концентрации йода при осаждении в режиме постоянного напряжения 80 В, 1 мин.

специфическую адсорбцию протонов на поверхности диспергированных в среде частиц, причем многие исследователи отмечают рост дзета-потенциала в суспензии и толщины осажденных покрытий при концентрации йода до значения ~ 0.4 г/л [10, 11, 13]. Полученная нами зависимость дзета-потенциала от концентрации йода в суспензии 10 г/л SDC имеет характер, отличающийся инверсией дзета-потенциала и, возможная адсорбция протонов на поверхности частиц не является основным определяющим фактором в случае применяемой нами суспензии SDC. Более плавное снижение pH в узком диапазоне концентрации йода до 0.2 г/л в суспензии SDC, по сравнению с чистой дисперсионной средой, можно объяснить конкурирующими

процессами участия протонов и йодид-ионов в образовании ДЭС и миграции протонов и йодид-ионов из объема суспензии в диффузную часть ДЭС вокруг частиц. При концентрации йода в суспензии более 0.2 г/л превалирует достраивание диффузной части ДЭС йодид-ионами, при этом дзета-потенциал снижается и переходит в отрицательную область, а образовавшиеся протоны остаются в объеме суспензии, создавая кислую среду. Выявленный нами эффект инверсии знака дзета-потенциала при концентрации йода 0.4–0.6 г/л и дальнейшее смещение дзета-потенциала в отрицательную область при концентрации йода 1 г/л может быть связано не только с увеличением концентрации йодид-ионов в диффузной части ДЭС, но и с эффектом возникновения перекомпенсации эффективного заряда частиц в суспензии [19–21]. Эффект смены знака дзета-потенциала в неводной суспензии SiO_2 был установлен в работе Fogi и др., в которой было показано изменение дзета-потенциала с исходных отрицательных до положительных значений при увеличении добавки йода [22], в которой, вероятно, основным механизмом установления дзета-потенциала для суспензии порошка SiO_2 являлось участие протонов и их адсорбция на поверхности частиц.

Исследование влияния напряжения при ЭФО из суспензии 10 г/л SDC в среде iPrOH/HAсAc (90/10 об. %) без добавления йода

Были проведены эксперименты по осаждению покрытия SDC из суспензии 10 г/л SDC в среде iPrOH/HAсAc (90/10 об. %) без добавления йода на Ni-фольге, напряжение варьировали в диапазоне от 1 В до 80 В при времени осаждения 1 мин (рис. 3). Как видно из рис. 3, осаждение в суспензии SDC без добавления йода возникает при напряжении более 15 В. Улучшение однородности покрытия возникает только при напряжениях более 40 В, а сплошное и однородное покрытие возникает при напряжении 80 В.

Закономерности роста покрытий при ЭФО (напряжение 80 В) из суспензии 10 г/л SDC в среде iPrOH/HAсAc (90/10 об. %) при увеличении концентрации добавленного йода

Изменение толщины покрытий SDC было исследовано на модельном электроде Ni-фольга при ЭФО из суспензий 10 г/л SDC в среде iPrOH/HAсAc (90/10 об. %) с различной концентрацией йода до 1 г/л. ЭФО проводили в режиме постоянного напряжения 80 В в течение 1 мин. Было установлено, что при всех значениях концентрации йода покрытие SDC было сплошным, зависимости толщины покрытия и сопротивления суспензии SDC от концентрации йода представлены на рис. 4.

Рост толщины покрытия при увеличении количества добавленного йода происходил до значения концентрации 0.4 г/л, при дальнейшем увеличении концентрации йода толщина покрытия уменьшалась. В диапазоне концентраций йода 0–0.4 г/л происходило наиболее резкое снижение сопротивления суспензии, а также увеличение толщины покрытия в данном диапазоне концентраций йода. Необходимо заметить, что отмеченный рост толщины покрытия (при концентрации йода $C < 0.4$ г/л) происходил в условиях снижения абсолютного значения дзета-потенциала (рис. 2), а осадок формировался при всех значениях концентрации йода только на катоде, несмотря на отрицательное значение дзета-потенциала при $C > 0.4$ г/л. Суспензия SDC с концентрацией 1 г/л йода имеет отрицательное значение дзета-потенциала, максимальное по абсолютной величине среди рассмотренных, поэтому представляет интерес выявить особенности ЭФО именно из этой суспензии во всем диапазоне напряжений от 1 В до 80 В с определением осажденной массы на катоде и на аноде.

Особенности осаждения из суспензии SDC с высоким содержанием йода (1 г/л) при варьировании напряжения осаждения

Проведенные нами эксперименты показали возникновение эффекта инверсии знака дзета-потенциала суспензии SDC с увеличением концентрации добавленного йода. Измерение электрокинетических свойств, выполненные электроакустическим методом, показали отрицательное значение дзета-потенциала (-5.9 мВ) в суспензии 10 г/л SDC с добавкой йода 1 г/л, в то время как ЭФО при напряжении 80 В происходило на катоде. Отмеченное наблюдение можно объяснить наличием положительного эффективного заряда частиц в условиях проведения ЭФО при напряжении 80 В. Измерение дзета-потенциала электроакустическим методом включает в себя определение динамической подвижности частиц в условиях воздействия ультразвуковой волны, что приводит к возникновению высокочастотного электрического сигнала на электродах измерительного зонда, помещенного в суспензию [23–25]. Коллоидная система в условиях измерений дзета-потенциала электроакустическим методом находится под воздействием значительно меньшей величины электрического сигнала (не более 100 мВ), нежели в условиях проведения ЭФО при напряжении 80 В, на что указывают различие знака дзета-потенциала (меньше нуля) и направленность осаждения (на катод).

Мы провели детальное исследование осаждения из суспензии SDC с максимальным содержанием йода 1 г/л для определения характера и направленности процесса переноса заряженных частиц в суспензии с варьированием напряжения в диапазоне

$U = 1–80$ В при времени осаждения 1 мин. Было установлено, что фрагментарное осаждение частиц SDC на катоде начинается при напряжении более 6 В, а сплошное покрытие на катоде образуется при напряжении более 20 В. При низких значениях напряжения (менее 6 В) на аноде образуются отдельные скопления частиц SDC, а сплошной слой на аноде не образуется во всем диапазоне напряжений (1–80 В), наблюдается осаждение йода на поверхности анода. Характер морфологии покрытий, значение толщины слоя SDC при различных напряжениях ЭФО из суспензии 10 г/л SDC с добавкой йода 1 г/л представлены в табл. 1.

Таким образом, полученные результаты экспериментов (табл. 1) показали присутствие отдельных частиц SDC на аноде при низких значениях напряжения, а при высоких значениях напряжения происходит только катодное осаждение, что говорит о влиянии внешнего электрического поля на эффективный заряд частиц в суспензии. Отмеченный эффект влияния напряжения на направленность процесса ЭФО в суспензии SDC с высоким содержанием йода предположительно связан с миграцией йодид-ионов из сольватной оболочки ДЭС вокруг частиц по направлению к аноду, что вызывало появление положительного эффективного заряда частиц в процессе ЭФО при высоком значении напряжения. Таким образом, можно предполагать возникновение эффектов поляризации ДЭС, нелинейного электрофореза, а также перераспределение со- и противоионов в составе диффузной части ДЭС и в объеме суспензии [26–28]. Стоит отметить, что определенное влияние на наблюдаемое изменение направленности процесса ЭФО при переходе от низких (частичное осаждение на анод) к высоким напряжениям (осаждение только на катод) в суспензии SDC с высокой концентрацией добавленного йода может оказывать электрическое поле пространственного заряда, создаваемого за счет градиента концентрации ионов I^- в объеме суспензии при высоком количестве внесенного йода. Аналогичный эффект изменения и инверсии электрофоретической подвижности обсуждается в работе [29].

Сравнительные исследования зависимости дзета-потенциала от концентрации добавленного йода в суспензии SDC с применением метода электрофоретического рассеяния света

В связи с выявленным влиянием напряжения на эффективный заряд частиц в суспензии при ЭФО нами было проведено измерение дзета-потенциала суспензии SDC с различной концентрацией йода методом ЭФРС. Метод ЭФРС позволяет проводить измерения дзета-потенциала в разбавленных суспензиях (0.5 г/л) при достаточно высокой напряженности электрического поля (28 В/см).

Таблица 1. Особенности морфологии и толщина осадка SDC при различном напряжении ЭФО, формируемого на катоде/аноде из суспензии 10 г/л SDC с содержанием йода 1 г/л

Напряжение, В	Электрод	Особенности морфологии осадка	Толщина, мкм
1	Катод	—	—
1	Анод	Единичные частицы SDC, йод	—
2	Катод	—	—
2	Анод	Скопление частиц SDC, йод	—
4	Катод	—	—
4	Анод	Единичные частицы SDC, йод	—
6	Катод	Фрагментарный осадок SDC	1.7
6	Анод	Скопление частиц SDC, йод	—
8	Катод	Фрагментарный осадок SDC	0.8
8	Анод	йод	—
10	Катод	Фрагментарный осадок SDC	2.2
10	Анод	йод	—
15	Катод	Фрагментарный осадок SDC	1.3
15	Анод	йод	—
20	Катод	Сплошное покрытие SDC	5.8
20	Анод	йод	—
40	Катод	Сплошное покрытие SDC	11.2
40	Анод	йод	—
80	Катод	Сплошное покрытие SDC	20
80	Анод	йод	—

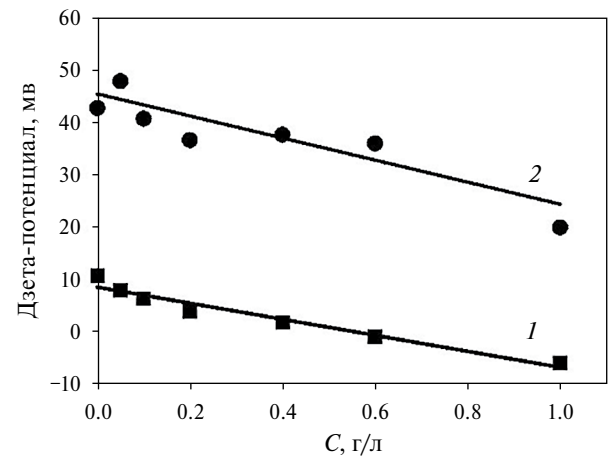


Рис. 5. Зависимости дзета-потенциала суспензии SDC от концентрации добавленного йода, измеренные электроакустическим методом (1) и методом ЭФРС (2).

Исходную суспензию 10 г/л SDC с различным содержанием йода (0–1 г/л) разбавляли до содержания по твердой фазе 0.5 г/л и проводили измерения дзета-потенциала методом ЭФРС, полученная зависимость дзета-потенциала от концентрации

йода в сравнении с электроакустическим методом представлена на рис. 5. Как видно из рис. 5, значения дзета-потенциала, определенные методом ЭФРС, являются положительными и достаточно высокими при всех значениях концентрации добавленного йода в суспензию SDC. Вместе с тем, видна тенденция понижения дзета-потенциала с увеличением концентрации йода при измерениях методом ЭФРС, что соответствует тенденции снижения дзета-потенциала, полученной электроакустическим методом. Более высокие значения дзета-потенциала, полученные методом ЭФРС, в сравнении со значениями, полученными электроакустическим методом, обусловлены наличием постоянной составляющей в полученных значениях. Эффекта увеличения дзета-потенциала при добавлении I_2 нами не было обнаружено, тем самым можно сделать предположение об основной роли йодид-ионов в диффузной части ДЭС, что определяло понижение дзета-потенциала, а адсорбция протонов достигла своего насыщения. Тенденция понижения дзета-потенциала, вероятно, обуславливалась совместными эффектами перекompенсации эффективного заряда частиц и сжатием ДЭС при увеличении концентрации ионов в суспензии. Стоит отметить, что примененная для измерений методом ЭФРС суспензия (концентрация по

твердой фазе 0.5 г/л) получена разбавлением жидкой средой из исходной суспензии с йодом. Таким образом, разбавленная суспензия содержала такое же количество йода по отношению к содержанию твердой фазы в сравнении с концентрированной суспензией, тем самым, разбавление суспензии не изменяло этого соотношения (йод/твердая фаза). В условиях измерения электроакустическим методом присутствует смена знака в значениях дзета-потенциала, в отличие от измерений методом ЭФРС, когда подвижность частиц регистрируется при высокой напряженности электрического поля 28 В/см. Различные условия измерений дзета-потенциала электроакустическим методом и методом ЭФРС обусловлены не только напряженностью электрического поля, но и содержанием твердой фазы в суспензии. Тенденция снижения дзета-потенциала с увеличением доли твердой фазы в составе суспензии была показана нами в работе [30], что связано с влиянием межчастичного взаимодействия и перекрыванием диффузных частей ДЭС. Таким образом, данные, полученные как электроакустическим методом, так и методом ЭФРС, указывают на определяющее влияние на систему йодид-ионов, встраивающихся в ДЭС. Это приводит к снижению дзета-потенциала, а в случае концентрированной суспензии, изменению его знака. Сопоставление результатов измерений дзета-потенциала электроакустическим методом и методом ЭФРС для суспензий с высоким содержанием йода соотносится с нашим выводом о возможности изменения эффективного заряда частиц в суспензии в процессе электрофореза при изменении напряжения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния молекулярного йода на электрокинетические свойства суспензий SDC и направленность электрофоретического осаждения при постоянном напряжении (1–80 В). Было установлено, что зависимость дзета-потенциала от концентрации йода является убывающей, а величина дзета-потенциала и эффективный заряд частиц в суспензии зависят от напряженности внешнего электрического поля. Различные условия измерения дзета-потенциала, с использованием электроакустического метода (концентрированная суспензия 10 г/л и переменное электрическое поле напряженностью менее 100 мВ/см) и метода ЭФРС (разбавленная суспензия 0.5 г/л и постоянное электрическое поле напряженностью 28 В/см) приводят к различию измеренных значений на постоянную составляющую при наличии общей тенденции понижения дзета-потенциала с увеличением концентрации йода. Выявлен эффект инверсии знака дзета-потенциала, измеренного электроакустическим методом, а также продемонстрировано

изменение направленности процесса ЭФО при изменении напряжения осаждения. Установлена необходимость уточнения интерпретации механизмов ЭФО и изменения электрокинетических свойств суспензий при высокой концентрации протонов и йодид-ионов в ее объеме.

Авторы благодарят зав. лабораторией химии соединений редкоземельных элементов ИХТТ УрО РАН, к.х.н. Журавлева В.Д. за предоставленный микроразмерный порошок SDC.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kalinina E.G., Pikalova E. Yu.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 12. P. 1179.
<https://doi.org/10.1070/RCR4889>
[Калинина Е.Г., Пикалова Е.Ю. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 12. С. 1179.]
2. *Hu S., Li W., Finklea H., Liu X.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 276. P. 102102.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102102>
3. *Pikalova E. Yu., Kalinina E.G.* // Russ Chem Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 703.
<https://doi.org/10.1070/rcr4966>
[Пикалова Е.Ю., Калинина Е.Г. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 703.]
4. *Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G. et al.* // Laser Phys. 2006. V. 16. № 1. P. 116.
<https://doi.org/10.1134/S1054660X06010105>
5. *Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Ermakova L.V., Lobachevskaya N.I.* // Phys. At. Nucl. 2015. V. 78. № 12. P. 1389.
<https://doi.org/10.1134/s1063778815120169>
6. *Wain-Martin A., Morán-Ruiz A., Vidal K. et al.* // Solid State Ion. 2017. V. 313. P. 52.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.08.021>
7. *Kalinina E.G., Samatov O.M., Safronov A.P.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 8. P. 858.
<https://doi.org/10.1134/S0020168516080094>
8. *Kalinina E.G., Pikalova E. Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 9. P. 1942.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421090077>
[Калинина Е.Г., Пикалова Е.Ю. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 9. С. 1426]
9. *Lyklema J.* // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2011. V. 376. № 1–3. P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.021>
10. *Ishihara T., Shimose K., Kudo T. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 8. P. 1921.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01491.x>
11. *Khanali O., Rajabi M., Baghshahi S., Ariaee S.* // Surf. Eng. 2017. V. 33. № 4. P. 310.
<https://doi.org/10.1080/02670844.2016.1259730>

12. *Ahmadi M., Aghajani H.* // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 9. P. 7321.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.035>
13. *Chen F., Liu M.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. V. 21, № 2. P. 127.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00195-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00195-3)
14. *Kalinina E., Shubin K., Pikalova E.* // *Membranes.* 2022. V. 12. № 3. P. 308.
<https://doi.org/10.3390/membranes12030308>
15. *Pikalova E., Osinkin D., Kalinina E.* // *Membranes.* 2022. V. 12. № 7. P. 682.
<https://doi.org/10.3390/membranes12070682>
16. *Safronov A.P., Kalinina E.G., Smirnova T.A. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 84. № 12. P. 2122.
<https://doi.org/10.1134/S0036024410120204>
[Сафронов А.П., Калинина Е.Г., Смирнова Т.А. и др. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2319.]
17. *Murthy A.S.N., Balasubramanian A., Rao C.N.R., Kasturi T.R.* // *Can J Chem.* 1962. V. 40. № 12. P. 2267.
<https://doi.org/10.1139/v62-351>
18. *Ishihara T., Shimose K., Kudo T. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. № 8. P. 1921.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01491.x>
19. *Quesada-Pérez M., González-Tovar E., Martín-Molina A. et al.* // *ChemPhysChem.* 2003. V. 4. № 3. P. 234.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200390040>
20. *De Vos W.M., Lindhoud S.* // *Colloid Interface Sci.* 2019. V. 274. P. 102040.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102040>
21. *Lyklema J.* // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2006. V. 291. № 1–3. P. 3.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.06.043>
22. *Fori B., Taberna P.L., Arurault L., Bonino J.P.* // *Colloid Interface Sci.* 2014. V. 413. P. 31.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.011>
23. *Dukhin, A.S., Goetz P.J., Truesdail S.* // *Langmuir.* 2001. V. 17. № 4. P. 964.
<https://doi.org/10.1021/la001024m>
24. *Müller E., Mann C.* // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1144. № 1. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.11.103>
25. *Delgado A.V., González-Caballero F., Hunter R.J. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 309. № 2. P. 194.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.075>
26. *Stotz S.* // *Colloid Interface Sci.* 1978. V. 65. № 1. P. 118.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(78\)90264-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(78)90264-3)
27. *Neirinck B., Van Der Biest O., Vleugels J.A.* // *J. Phys. Chem. B.* 2013. V. 117. № 6. P. 1516.
<https://doi.org/10.1021/jp306777q>
28. *Khair A.S.* // *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* 2022. V. 59. P. 101587.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101587>
29. *Tricoli V., Corinaldesi F.F.* // *Langmuir.* 2022. V. 38. P. 11250.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01316>
30. *Kalinina E.G.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. № 9. P. 2032.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422090163>
[Калинина Е.Г. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 9. P. 1347.]