

УДК 544. 638+534.1

© Л. Э. Ермакова, Б. П. Шарфарец, С. П. Дмитриев, В. Е. Курочкин, 2022

РЕАЛИЗАЦИЯ АКУСТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ. 1. ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ СТРУКТУРЫ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены особенности потенциала течения в электролите, значимые при реализации жидкостного акустоэлектрического преобразователя. Рассмотрена электрохимия потенциала течения в электролитах. Отмечена особенность процесса в растворах электролитов, связанная с влиянием ионной силы электролита, и его зависимость от электрокинетического радиуса. Показано, что при малых величинах электрокинетического радиуса возникает эффект перекрытия двойных электрических слоев, ведущий к резкому уменьшению абсолютных величин потенциала течения, а следовательно, и к практической невозможности реализации акустоэлектрического преобразования.

Кл. сл.: потенциал течения, дзета-потенциал, электрокинетический радиус, двойной электрический слой, перекрытие двойных электрических слоев, чувствительность акустоэлектрического преобразования

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в серии работ авторов [1–3] было представлено успешное использование электрокинетического явления "потенциал течения" (потенциал протекания) в воздушной среде при реализации электрокинетического акустоэлектрического преобразователя (ЭАП). Для реализации ЭАП в условиях жидкой среды необходимо проведение дополнительных исследований, учитывающих особенности протекания в ней явления потенциала течения. Так, в жидкой среде, в отличие от воздушной среды, возникает возможность варьирования свойств двойного электрического слоя (ДЭС), в частности, с помощью величины его важнейшей характеристики — ζ -потенциала, которая существенно зависит от концентрации и вида электролита в жидкости. Кроме того, электрокинетические процессы существенно зависят от соотношения толщины диффузного слоя δ и характерного размера пор a пористой структуры.

Настоящая работа посвящена изучению этих зависимостей в конкретном случае пористой структуры, заполненной электролитом.

ФЕНОМЕН ПОТЕНЦИАЛА ТЕЧЕНИЯ

Ниже приводятся некоторые необходимые для дальнейшего изложения дополнительные сведения о явлении "потенциал течения".

Потенциал течения (протекания) — одно из классических электрокинетических явлений, возникающих при наложении на заряженную капиллярно-пористую систему (это может быть диафрагма, мембрана, капилляр или система капилляров) внешних градиентов. Потенциал течения — это разность электрических потенциалов при нулевом суммарном электрическом токе, вызванная протеканием заряженной жидкости под действием градиента внешнего давления и измеряемая между концами капилляров по системе в целом (см., например [4, с. 64–68]; [5, с. 4.25–4.28]; [6, с. 221–225]; [7, с. 45–48]; [8, с. 182–190]). Используемые для измерений электроды должны быть одинаковыми и иметь небольшой (и желательно постоянный) потенциал асимметрии в исследуемом электролите.

Основная причина возникновения всех электрокинетических явлений — это существование ДЭС на границе раздела диэлектрик – раствор электролита. Если рассматривать в качестве модельной капиллярно-пористой системы одиночный капилляр, то наиболее существенным при проведении измерений является учет соотношения радиуса капилляра a и толщины диффузного слоя δ (в русскоязычной литературе используется и термин "приведенная толщина ДЭС", являющийся по смыслу более точным). На рис. 1 — представление границы раздела фаз в рамках классической модели Гуи [7, § 1.3]: плоская эквипотенциальная поверхность, ионы в растворе имеют конечный размер, но их заряд остается точечным.

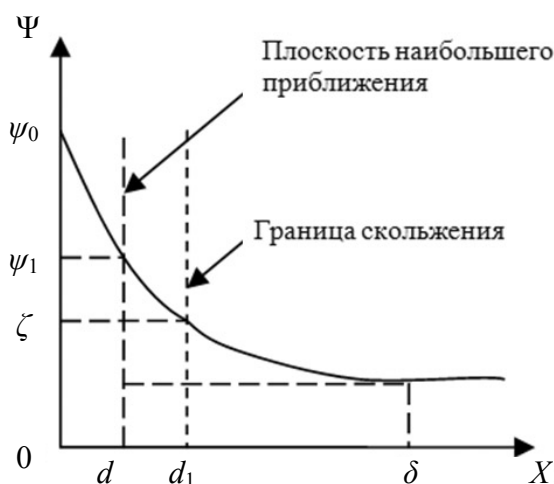


Рис. 1. Зависимость потенциала ДЭС от расстояния от поверхности.
На бесконечном удалении от поверхности потенциал равен нулю

В ДЭС рассматривают 3 электрических потенциала: поверхностный ψ_0 (называемый также термодинамическим потенциалом [8, с. 174]), ψ_1 — потенциал плоскости, в которой располагаются заряды первого, ближайшего к поверхности слоя противоположных (его называют потенциалом плоскости наибольшего приближения, потенциалом плотного слоя, потенциалом штерновского слоя, потенциалом адсорбционного слоя — но смысл понятия в любом случае один), и электрокинетический потенциал ζ , соответствующий границе скольжения — той границе, по которой происходит относительное перемещение жидкости и твердой фазы в электрокинетических явлениях.

В рамках этой модели величина δ — это координата, которая соответствует величине потенциала ψ_1/e (здесь e — число Эйлера). В исходной модели ДЭС Гуи – Чепмена, не учитывающей размера ионов, приведенная толщина ДЭС — это координата, которая соответствует величине потенциала ψ_0/e . Численное значение величины δ можно найти по выражению [9, с. 97]

$$\delta = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R T}{F^2 \sum_{(i)} z_i^2 c_i} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где z_i — заряд иона; c_i — его концентрация; ε — относительная диэлектрическая проницаемость; ε_0 — электрическая постоянная; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — число Фарадея.

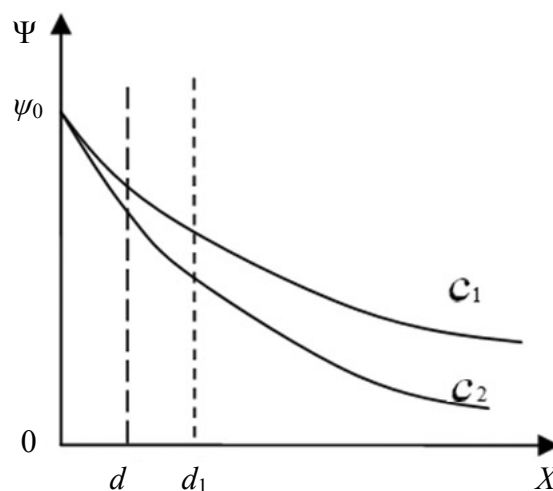


Рис. 2. Зависимость потенциала ДЭС от расстояния от поверхности при различных концентрациях электролита: $c_1 < c_2$

Очевидно, что величина κ , обратная величине параметра Дебая δ : $\kappa = 1/\delta$, — это хорошо известный из теории сильных электролитов Дебая – Хюккеля параметр (обратный радиус ионной атмосферы). Видно также, что рост ионной силы раствора приводит к уменьшению приведенной толщины, этот процесс называют сжатием диффузной части ДЭС. При увеличении концентрации индифферентных электролитов (в случае электрохимически обратимых коллоидов, примерами которых являются ионные кристаллы, заряд и потенциал поверхности остаются практически постоянными) сжатие ДЭС приводит к уменьшению абсолютных значений ψ_1 и ζ -потенциалов (рис. 2).

Если рассчитать величины δ для (1:1)-зарядного электролита при 20 °С, то для растворов с концентрациями 0.0001, 0.001, 0.01 и 0.1 М они будут равны 30.4, 9.6, 3.04 и 0.96 нм соответственно. В реальных системах при высоких концентрациях электролита, когда ДЭС сжимается до плотного слоя, электрокинетический потенциал может быть равным нулю (изоэлектрическая точка) при любом поверхностном заряде и потенциале, и в этом случае электрокинетические явления наблюдаться не будут.

Поскольку при анализе результатов электрокинетических измерений важен учет соотношения радиуса капилляра a и толщины диффузного ДЭС δ , то в литературе часто используют термин "электрокинетический радиус" — безразмерный параметр ak ($\kappa = 1/\delta$). Все классические уравнения электрокинетики получены для систем с очень большими электрокинетическими радиусами, когда можно считать, что в середине капилляра

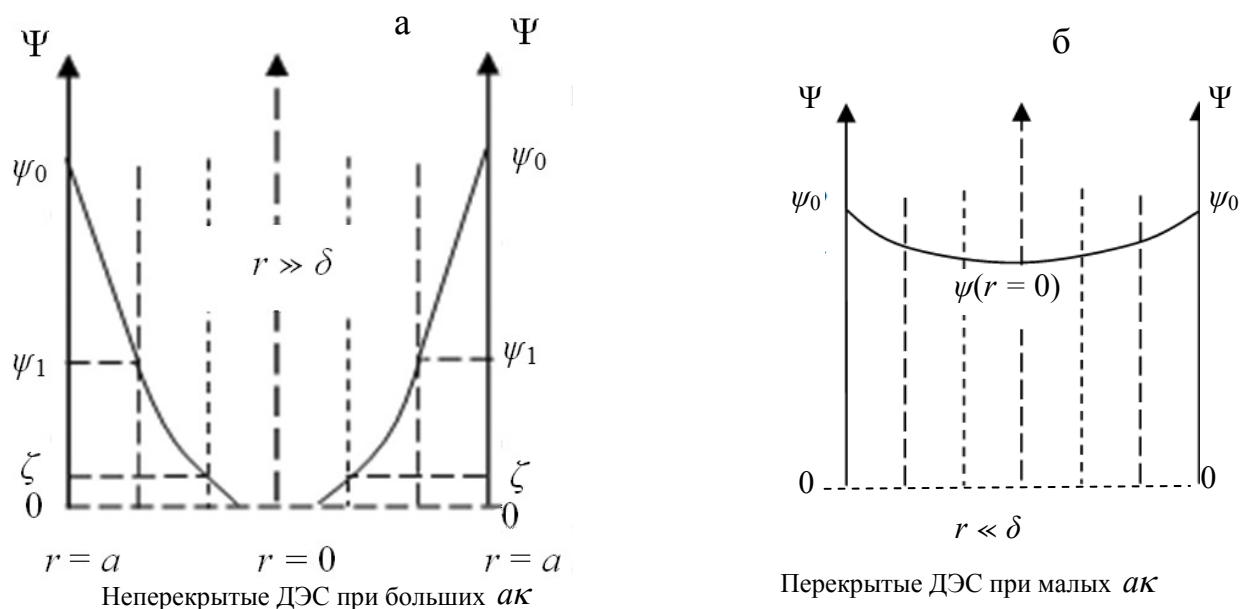


Рис. 3. Структура ДЭС в капиллярах при различных электрокинетических радиусах

электрический потенциал практически равен нулю (например, если $a=10$ мкм, $\delta=10$ нм, то $ak=1000$). Если $ak < 100$, то говорят о перекрытии ДЭС в капиллярах, когда неравенство нулю электрического потенциала в центре поры начинает сказываться на измеряемых величинах электрокинетических параметров (рис. 3).

ОБОЗНАЧЕНИЯ ПРИ ФОРМАЛИЗАЦИИ ОПИСАНИЯ ФЕНОМЕНА

В работах, посвященных электрокинетическим явлениям вообще и потенциалу течения в частности, существует "разнобой" в системе обозначений. Это можно проследить при обращении к соответствующим разделам в работах [4–8]. Здесь будем следовать обозначениям, касающимся явления потенциала течения, принятым в классическом издании [10, с. 534, 535]. А именно: Δp — перепад давления на торцах капилляра; V — объем жидкости, протекающей через капилляр в единицу времени; I — сила тока в капилляре. Для потенциала течения в [10] принято обозначение $\Delta \varphi$. Однако вследствие того что в электрокинетических явлениях электрические потенциалы принято обозначать символом ψ (см., например, [7, с. 10]), для потенциала течения здесь будет принято обозначение $\Delta \psi_s$. В качестве конкретного примера обозначений, приводящих к путанице, приведем

обозначения, принятые, например, в [4, § 3.2]. Так, в формулах, описывающих потенциал течения, вместо акустического давления p фигурирует величина $P = \Delta p / l$, где l — длина капилляра, вместо потенциала течения $\Delta \psi_s$ фигурирует величина E_s .

Важное значение имеет отношение $\Delta \psi_s / \Delta p$ применительно к акустоэлектрическим преобразователям. В случае акустических полей величину Δp можно трактовать как акустическое давление $\Delta p = p_a$, а разность потенциалов $\Delta \psi_s$ равна электрическому напряжению U на электродах на обеих сторонах мембраны. В итоге справедливо равенство $\frac{\Delta \psi_s}{\Delta p} = \frac{U}{p_a}$. Величину U / p_a принято

в акустике называть *чувствительностью акустоэлектрического преобразователя*. Эта величина является важнейшей характеристикой акустоэлектрического преобразователя: микрофона для атмосферных условий и гидрофона для жидкой среды. Она характеризует эффективность преобразования звуковой энергии в электрическую.

Далее будем придерживаться обозначений, принятых в [10], с учетом данного замечания.

АНАЛИТИКА ФЕНОМЕНА

На рис. 4, 5 представлены электрические схемы течения через капилляр.

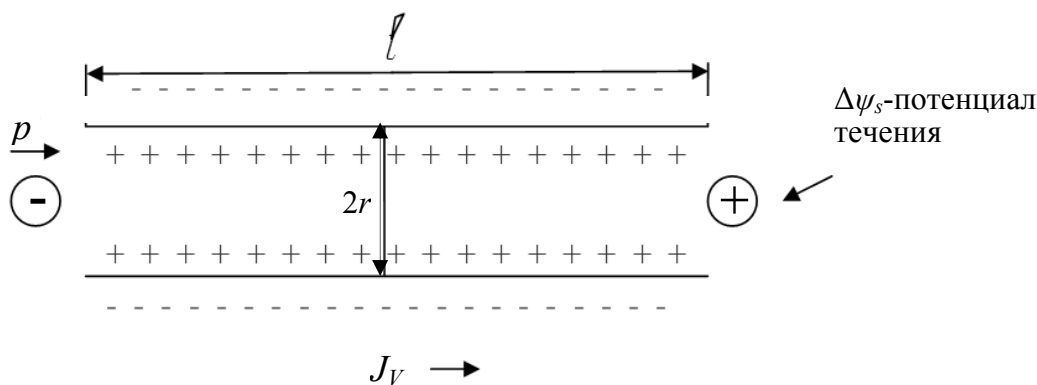


Рис. 4. Схема отрицательно заряженного капилляра в стационарных условиях при наложении внешнего давления p . J_V — объемный поток жидкости

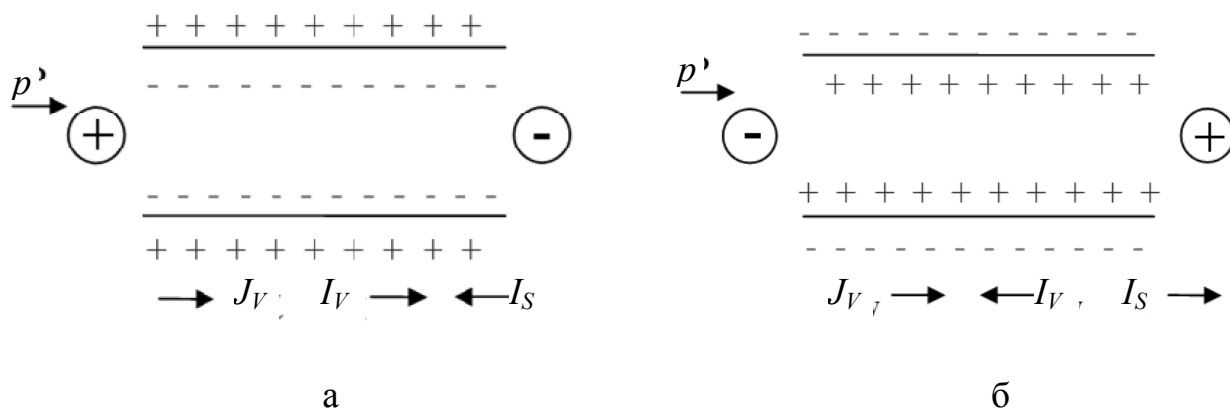


Рис. 5. Потенциал течения в положительно (а) и отрицательно (б) заряженном капилляре. Стрелками показаны направления потоков (пояснения в тексте)

При теоретическом описании величины потенциала течения $\Delta\psi_s$ приняты следующие "договоренности":

1. Потенциал течения $\Delta\psi_s$ считается положительным, если он больше со стороны более высокого давления.

2. Ток течения I_s — электрический ток, возникающий при движении заряженной жидкости при наложении внешнего давления, считается положительным, если он направлен в сторону низкого давления. Направление любого электрического тока, как обычно принято в физике, — это направление движения катионов.

3. Объемный ток I_V — электромиграционный электрический ток, возникающий в электрическом поле потенциала течения $\Delta\psi_s$, положительным

объемный ток также считается в том случае, когда он направлен в сторону низкого давления.

4. В стационарном состоянии $I_V + I_s = 0$ (с учетом знака).

5. При более высоком давлении слева от капилляра (как на рис. 5) $\nabla p < 0$ (сторона П – сторона Л).

Для широких капилляров (не перекрытые ДЭС) выражение для тока течения в круговом цилиндрическом капилляре можно получить (см., например, [8, с. 184]):

$$I_s = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A \zeta}{\eta} \frac{\Delta p}{l}, \tag{2}$$

где A — площадь, через которую течет ток, η — динамическая вязкость жидкости; Δp — разность давлений на торцах капилляра.

Для кругового цилиндрического капилляра (2) приобретает простой вид:

$$I_s = \pi a^2 \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \frac{\Delta p}{l}. \quad (2a)$$

Объемный ток I_V , вызванный потенциалом течения, равен [8, с. 183]

$$I_V = A \sigma \frac{\Delta \psi_s}{l}, \quad (3)$$

где σ — удельная электропроводность раствора в капилляре.

Для положительно заряженного капилляра $I_V > 0$, $I_s < 0$, $\Delta \psi_s > 0$ и, как и должно быть, положительный знак потенциала течения совпадает с положительным знаком электрокинетического потенциала (положительные знаки потенциалов ДЭС для положительно заряженной поверхности следуют из решения уравнения Пуассона – Больцмана при стандартных граничных условиях, состоящих в том, что потенциал на границе раздела фаз это ψ_0 , а на бесконечном удалении от поверхности потенциал равен 0). Соответственно, для отрицательно заряженного капилляра $I_s > 0$, $I_V < 0$, $\Delta \psi_s < 0$ и $\zeta < 0$.

Из уравнений (2), (3) и условия стационарности ($I_s + I_V = 0$) обычно получают приводимое в литературе уравнение Гельмгольца – Смолуховского для потенциала течения (см. [4, с. 66]; [7, с. 10]; [8, с. 184] и др.):

$$\frac{\Delta \psi_s}{\Delta p} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta \sigma}. \quad (4)$$

Здесь σ — удельная электропроводность, состоящая из поверхностной проводимости, обусловленной наличием ДЭС, и объемной проводимости жидкости в капиллярной системе. Из последнего выражения получают выражение для электрокинетического потенциала:

$$\zeta = \frac{\eta \sigma \Delta \psi_s}{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta p}. \quad (5)$$

В том случае, когда влиянием ионов ДЭС на электропроводность раствора в капилляре (поверхностной проводимостью) можно пренебречь, иногда записывают уравнение Гельмгольца – Смолуховского в следующем виде:

$$\zeta^0 = \frac{\eta \sigma_V \Delta \psi_s}{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta p}, \quad (5a)$$

где σ_V — удельная электропроводность свободного раствора, с которым капилляр находится в равновесии, а ζ^0 — электрокинетический потенциал, найденный без учета влияния поверхностной проводимости.

Причиной поверхностной проводимости является отличие состава электролита в заряженном капилляре от состава свободного раствора. Свободный раствор электролита электронейтрален, раствор в капилляре имеет суммарный заряд, равный по модулю суммарному заряду стенок капилляра, причем общее количество ионов в единице объема раствора в заряженном капилляре всегда больше, чем в свободном растворе. Если рассматривать простейший случай — индифферентный электролит, то взаимодействие ионов с заряженной поверхностью считается только кулоновским, и распределение ионов в ДЭС описывается обычным уравнением Больцмана [9, с. 95]:

$$c_i(x) = c_{0,i} \exp(-z_i F \psi(x) / RT). \quad (6)$$

Здесь $c_i(x)$ — распределение концентрации ионов i -го типа; z_i — их валентность; F — число Фарадея; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; $\psi(x)$ — распределение электрического потенциала (ось x нормальна поверхности границы твердого тела и раствора и направлена вглубь раствора).

Тогда для симметричного электролита при $\psi(x) \neq 0$ из (6) следует

$$\begin{aligned} c_+(x) + c_-(x) &= \\ &= c_0 [\exp(-z_+ F \psi(x) / RT) + \exp(z_- F \psi(x) / RT)] = \\ &= 2c_0 \operatorname{ch}(z F \psi(x) / RT) > 2c_0. \end{aligned} \quad (7)$$

Удельная электропроводность свободного раствора может быть записана следующим образом:

$$\sigma_V = \sum_{(i)} z_i^2 c_i u_i, \quad (8)$$

где u_i — подвижность иона ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$).

Для раствора в порах можно записать (пренебрегая конвективным вкладом в электропроводность):

$$\sigma = \sum_i z_i^2 \tilde{c}_i \tilde{u}_i, \quad (9)$$

где \tilde{c}_i , \tilde{u}_i — средние по объему капилляра концентрации и подвижности ионов. Если средняя подвижность ионов в капилляре близка к таковой в свободном растворе, то электропроводность раствора в капилляре должна быть выше, чем в свободном растворе. Такой рост удельной

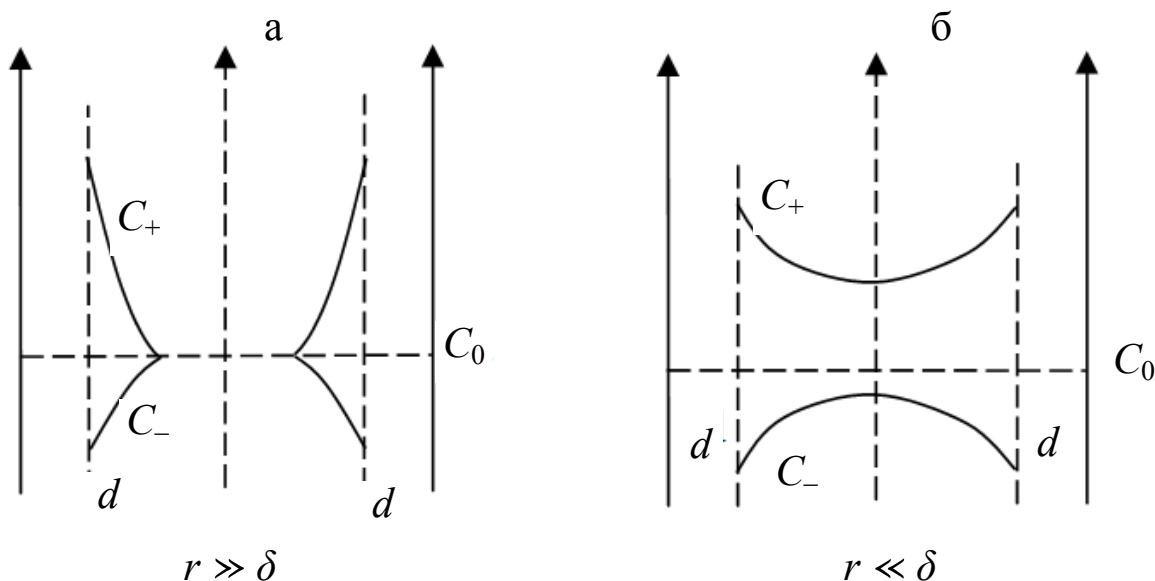


Рис. 6. Схема распределения концентраций противоионов и коионов в отрицательно заряженном капилляре. а — широкий капилляр, не перекрытые ДЭС; б — высокая степень перекрытия ДЭС

электропроводности за счет избыточных ионов ДЭС и называют поверхностной проводимостью.

Из схемы, приведенной на рис. 6, понятно, что чем шире капилляр по сравнению с толщиной диффузного слоя, тем меньше влияние ионов ДЭС на электропроводность и тем она ближе к величине электропроводности внешнего равновесного раствора. При теоретическом описании поверхностной проводимости используют два способа. Первый, предложенный в работах кафедры коллоидной химии ЛГУ [6, 11], предполагает использование следующего уравнения, пригодного для любой капиллярно-пористой системы:

$$\sigma = \sigma_V + \sigma_s, \tag{10}$$

где σ_s — поверхностная проводимость, усредненная по всему объему порового канала, которая будет зависеть от электрокинетического радиуса и, следовательно, при постоянной геометрии поры, от толщины диффузного слоя, т.е. от концентрации внешнего раствора электролита. Был также предложен параметр, равный соотношению электропроводностей раствора в капилляре и внешнего равновесного раствора, названный коэффициентом эффективности:

$$\alpha = \sigma / \sigma_V, \tag{11}$$

величина α стремится к 1 с увеличением размера пор и ростом концентрации электролита.

Второй способ описания поверхностной проводимости — с использованием понятия удельной поверхностной проводимости K_s (избыточная электропроводность ионов ДЭС над 1 см² заряженной поверхности) требует знания геометрии системы [4–7]. Так, например, для цилиндрического капилляра

$$K_s = \frac{\sigma_s \cdot V_{ок}}{A_{бок}} = \sigma_s \frac{a}{2} = (\alpha - 1) \sigma_V \frac{a}{2}, \tag{12}$$

где $V_{ок}$ — объем капилляра, $A_{бок}$ — площадь боковой поверхности капилляра.

В современной англоязычной литературе при описании влияния поверхностной проводимости на характеристики границы раздела фаз используют параметр Du , который представляет собой безразмерную величину, характеризующую вклад поверхностной проводимости в различные электрокинетические и электроакустические эффекты (назван в честь С.С. Духина) [5]:

$$Du \equiv K_s / a \sigma_V = (\alpha - 1) / 2. \tag{13}$$

Если анализировать уравнения типа (5), которые связывают электрокинетический потенциал с измеряемыми величинами электрокинетических параметров, в нашем случае с величиной потенциала течения, или с величинами скорости электроосмоса, электрофоретической подвижности

частиц и т.п., то создается впечатление, что электрокинетический потенциал зависит от соответствующего электрокинетического параметра. Но электрокинетический потенциал — это равновесная характеристика конкретной границы раздела фаз, зависящая только от их химического состава. Поэтому те электрокинетические параметры, которые мы измеряем (потенциалы и токи течения, скорость электроосмоса и т.д.), зависят от величины электрокинетического потенциала и других параметров системы, связанных с ее структурой, т.е. с поверхностной проводимостью и степенью перекрытия ДЭС. В этом смысле более строго записывать уравнение для потенциала течения в следующем виде:

$$\frac{\Delta\psi_s}{\Delta p} = f(\alpha\kappa, \zeta, \beta^*) \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\eta\sigma} \zeta, \quad (14)$$

где $f(\alpha\kappa, \zeta, \beta^*) \leq 1$ — функция, учитывающая влияние перекрытия ДЭС на величину потенциала течения, β^* — параметр, включающий свойства конкретного электролита [5, 12].

Поскольку условием стационарности в режиме потенциала течения является равенство по абсолютной величине направленных в противоположные стороны поверхностного тока I_s и объемного тока I_V , то в конкретных условиях возникает такой потенциал течения, который обеспечивает это равенство. При высоких степенях перекрытия ДЭС концентрация коионов в поровом канале, от которой в первую очередь и зависят возникающие при наложении внешнего давления токи, может быть на несколько порядков меньше, чем концентрация противоионов (рис. 6), что приводит к уменьшению электрических токов и, следовательно, измеряемых величин $\Delta\psi_s$. Эта ситуация в нанопористых слабозаряженных системах наблюдается при концентрациях $C < 0.001$ М и согласуется с результатами определения чисел переноса ионов в порах — число переноса противоиона становится практически равным единице. Снижение величин потенциалов течения в условиях перекрытия ДЭС и учитывается функцией $f(\alpha\kappa, \zeta, \beta^*)$, которая уменьшается при стремлении $\alpha\kappa$ к нулю [12].

Уравнение, которое обычно используют для расчета ζ -потенциала в общем случае, записывают, обращая уравнение (14):

$$\zeta = \frac{\Delta\psi_s}{\Delta p} \frac{\eta\sigma}{f(\alpha\kappa, \zeta, \beta^*)\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (15)$$

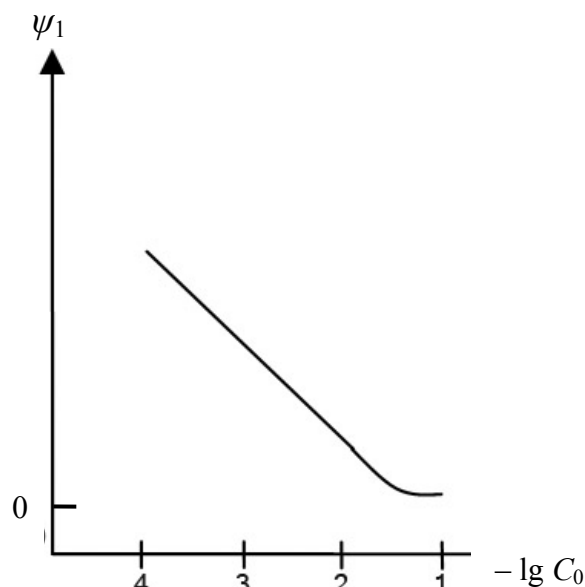


Рис. 7. Зависимость ψ_1 -потенциала от концентрации индифферентного электролита

Если для данной границы раздела фаз величина ζ -потенциала это конкретный численный параметр, то понятно, что, например, при сужении капилляра, которое приведет к росту поверхностной проводимости, т.е. величины α , измеряемая величина $\Delta\psi_s$ должна уменьшиться, чтобы электрокинетический потенциал остался прежним. Чем больше степень перекрытия ДЭС (чем меньше электрокинетический радиус $\alpha\kappa$), тем меньше величина $f(\alpha\kappa, \zeta, \beta^*)$, тем, следовательно, меньше измеряемая величина $\Delta\psi_s$.

Если величины ζ -потенциала рассчитаны правильно, то характер их зависимости от концентрации индифферентного электролита должен быть таким же, какой предсказывается теориями ДЭС для концентрационной зависимости ψ_1 -потенциалов (рис. 7) — линейная зависимость от $\log C$ при больших потенциалах, т.е. в области разбавленных растворов, и зависимость от $C^{1/2}$ при малых потенциалах, т.е. в области растворов более концентрированных (для слабозаряженных систем обычно этот переход типа зависимостей в растворах 1:1 электролитов наблюдается при $0.01 \text{ М} < C < 0.1 \text{ М}$).

На рис. 8 приведен пример расчета электрокинетического потенциала из величин потенциалов

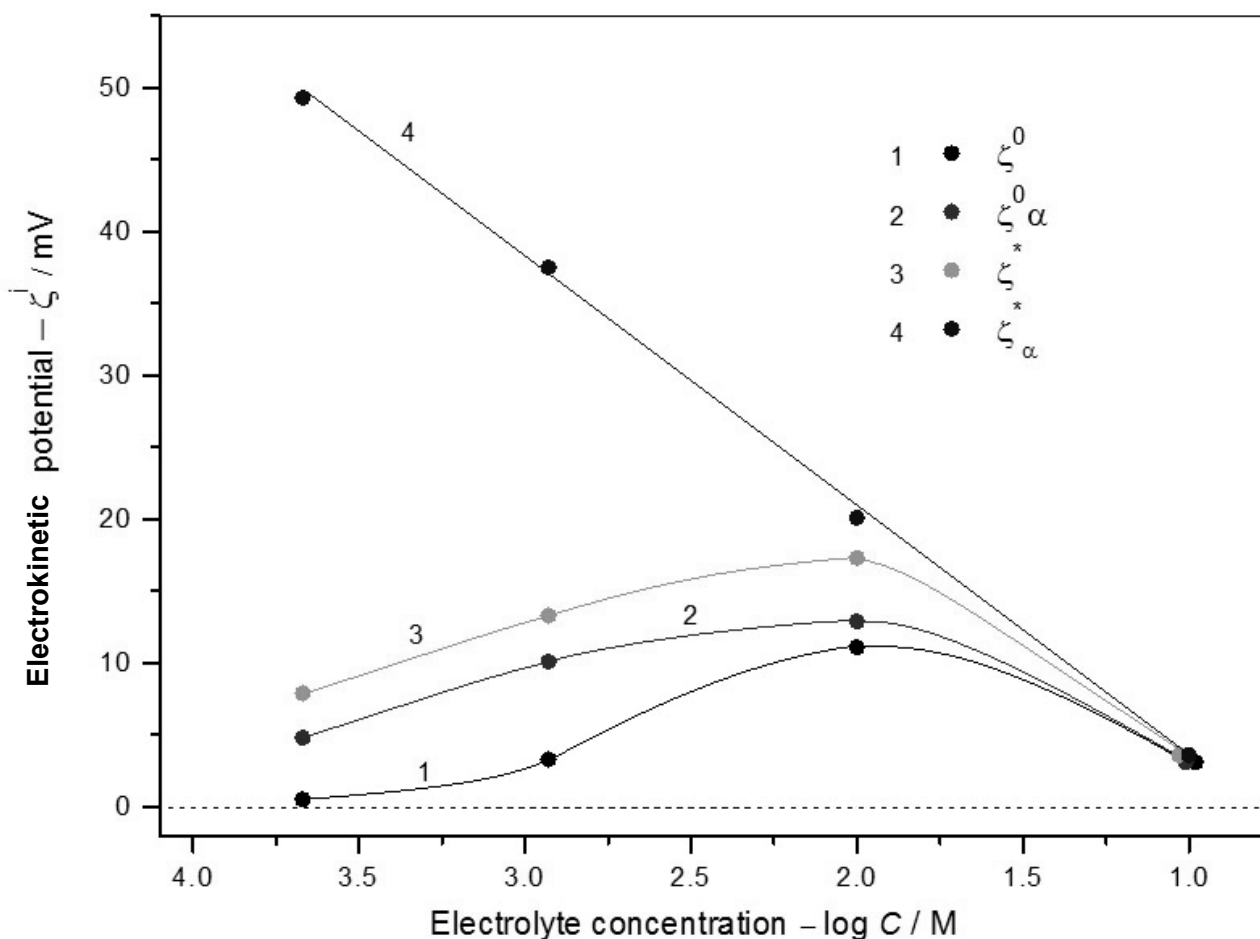


Рис. 8. Из [13]: зависимости электрокинетического потенциала мембраны из пористого стекла в растворах KNO_3 , рассчитанные по различным уравнениям.

Расчет: 1 — по уравнению (5a); 2 — по уравнению (5), $\sigma = \sigma_V \alpha$; 3 — по уравнению (15), при расчете функции f использовали электропроводность объемного раствора σ_V ; 4 — по уравнению (15), при расчете функции f использовали электропроводность раствора в порах σ

течения для пористой стеклянной мембраны, изготовленной из натриевоборосиликатного стекла, со средним радиусом пор 16 нм [13, рис. 15, с. 100]. Видно, что только учет как поверхностной проводимости, так и перекрытия ДЭС позволяет получить согласующуюся с теорией зависимость $\zeta(\log C)$.

Конечно, при переходе от нанодисперсных систем к микрофильтрам с размерами поровых каналов порядка 1 мкм проблемы, связанные с необходимостью учета перекрытия ДЭС, перестают быть актуальными, но, как правило, в разбавленных растворах необходимо проверять соотношение удельных электропроводностей порового и внешнего раствора. Кроме того, при проведении измерений на реальных промышленных образцах

необходимо понимать, насколько изотропны мембраны, т.е. насколько структура мембраны остается постоянной по толщине.

ВЫВОДЫ

В работе приведены особенности протекания процессов, характеризуемых потенциалом течения в электролите, в аспекте реализации жидкостного акустоэлектрического преобразователя. Рассмотрена электрохимия потенциала течения в электролитах. Кроме того, отмечена особенность процесса в растворах электролитов, связанная с влиянием ионной силы электролита, и его зависимость от электрокинетического радиуса. Показано также, что при малых величинах электрокинетического

радиуса возникает эффект перекрытия двойных электрических слоев, ведущий к резкому уменьшению абсолютных величин потенциала течения.

Работа выполнена в ИАП РАН в рамках Государственного задания 075-00761-22-00 Министерства науки и высшего образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарфарец Б.П. Реализация приемной антенны на механизме электрокинетического явления "потенциал течения" // Научное приборостроение. 2019. Т. 29, № 2. С. 103–108.
URL: <http://iairas.ru/mag/2019/abst2.php#abst13>
2. Шарфарец Б.П., Дмитриев С.П., Курочкин В.Е., Сергеев В.А. О методе акустоэлектрического преобразования на основе электрокинетических явлений // Акуст. журн. 2022. Т. 68, № 5. С. 571–578. DOI: 10.31857/S0320791922050112
3. Шарфарец Б.П., Дмитриев С.П., Курочкин В.Е., Лезуша Ф.Ф. Акустоэлектрический преобразователь на основе электрокинетического явления потенциал течения // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47, вып. 24. С. 24–26. DOI: 10.21883/PJTF.2021.24.51794.18970
4. Hunter R.J. Zeta potential in colloid science. Principles and applications. London: Academic Press, 1981. 391 p.
5. Lyklema J. Fundamentals of interface and colloid science. San Diego: Academic Press, 2001, vol. 2. 786 p.
6. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. 4-е изд., испр. и доп. СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2010. 411 с.
7. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М.: Наука, 1976. 328 с.
8. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.
9. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 465 с.
10. Физическая энциклопедия. Т. 5 / гл. редактор А.М. Прохоров. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. 760 с.
11. Григоров О.Н., Козьмина З.П., Маркович А.В., Фридрихсберг Д.А. Электрокинетические свойства капиллярных систем. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1956. 352 с.
12. Levine S., Marriott J.R., Neale G., Epstein N. Theory of electrokinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta-potentials // J. Colloid Interface Sci. 1975. Vol. 52, is. 1. P. 136–149. DOI: 10.1016/0021-9797(75)90310-0
13. Ermakova L.E., Kuznetsova A.S., Volkova A.V., Antropova T.V. Structural and electro-surface properties of iron-containing nanoporous glasses in KNO₃ solutions // Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects. 2019. Vol. 576. P. 91–102. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.05.037

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Петергоф (Ермакова Л.Э.)

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Шарфарец Б.П., Дмитриев С.П., Курочкин В.Е.)

Контакты: Шарфарец Борис Пинкусович, sharb@mail.ru

Материал поступил в редакцию 24.09.2022

IMPLEMENTATION OF AN ACOUSTO-ELECTRIC CONVERTER. 1. DEPENDENCE OF ELECTROKINETIC PHENOMENA ON THE STRUCTURE OF MEMBRANE MATERIALS IN AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS

L. E. Ermakova¹, B. P. Sharfarets², S. P. Dmitriev², V. E. Kurochkin²

¹*Institute of Chemistry of Saint Petersburg State University, Petergof, Russia*

²*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia*

The features of the flow potential in the electrolyte that are significant for implementing a liquid acousto-electric converter are presented. The electrochemistry of the flow potential in electrolytes is considered. The peculiarities of the process in the electrolyte solutions associated with the influence of the ion strength of the electrolyte and its dependence on the electrokinetic radius are noted. It is shown that at small values of the electrokinetic radius, the effect of overlapping the electric double layer occurs, leading to a sharp decrease in the absolute values of the flow potential and, consequently, to the practical impossibility of implementing the acoustoelectric transformation. The results obtained can find wide practical application.

Keywords: flow potential, zeta potential, electrokinetic radius, electric double layer, electric double layers overlap, sensitivity of acoustoelectric, transformation of electrokinetic effects

INTRODUCTION

Previously, in a series of papers by the authors [1–3], the successful use of the electrokinetic phenomenon "flow potential" in air was presented with regard to the implementation of an electrokinetic acoustoelectric transducer (EAT). To implement the EAT in a liquid medium, it is necessary to conduct additional studies that take into account the peculiarities of the flow potential phenomenon in it. Thus, in a liquid medium, in contrast to an air medium, it becomes possible to vary the properties of the electric double layer (EDL), in particular, with the help of the value of its most important characteristic — ζ -potential, which significantly depends on the concentration and type of electrolyte in the liquid. In addition, electrokinetic processes significantly depend on the ratio of the diffuse layer thickness δ and the characteristic pore size a of the porous structure.

The present work is devoted to the study of these dependences in the specific case of a porous structure filled with an electrolyte.

FLOW POTENTIAL PHENOMENON IN ELECTROLYTE

Some additional information about the phenomenon of flow potential in an electrolyte, necessary for further presentation, is given below.

The flow potential is one of the classic electrokinetic phenomena that occur when external gradients are applied to a charged capillary-porous system (it can be a diaphragm, membrane, capillary, or system

of capillaries). The flow potential is the difference in electric potentials at zero total electric current, caused by the flow of a charged liquid under the action of an external pressure gradient and measured between the ends of the capillaries in the system as a whole (see, for example, [4, pp. 64–68]; [5, pp. 4.25–4.28], [6, pp. 221–225], [7, pp. 45–48], [8, pp. 182–190]). The electrodes used for measurements should be identical and have a small (and preferably constant) asymmetry potential in the electrolyte under study.

The main reason for the occurrence of all electrokinetic phenomena is the existence of an EDL at the dielectric – electrolyte solution interface. If we consider a single capillary as a model capillary-porous system, then the most important thing in carrying out measurements is to take into account the ratio of the capillary radius a and the diffuse layer thickness δ (in the Russian-language literature, the term "reduced EDL thickness" is also used, which is more accurate in meaning). Fig. 1 shows the phase boundary in the framework of the classical Gouy model [7, § 1.3]: flat equipotential surface, ions in solution have a finite size, but their charge remains point.

Fig. 1. Dependence of the EDL potential on the distance from the surface.
At an infinite distance from the surface, the potential is zero

In regard to EDL, 3 electric potentials are considered: the surface potential ψ_0 (also called the thermodynamic potential [8, p. 174]), ψ_1 is the potential

of the plane in which the charges of the first counterion layer closest to the surface are located (it is called the potential of the plane of closest approximation / the potential of the dense layer / the potential of the Stern layer / the potential of the adsorption layer — but the meaning of the concept is the same in any case), and the electrokinetic potential ζ corresponding to the slip boundary, i.e., the boundary along which the relative movement of the liquid and the solid phase occurs in electrokinetic phenomena.

Within this model, the value of δ is the coordinate that corresponds to the value of the potential ψ_1 / e (here e is the Euler number). In the original Gouy – Chapman EDL model, which does not take into account the size of ions, the reduced thickness of EDL is a coordinate that corresponds to the potential value ψ_0 / e . The numerical value of δ can be found by the expression [9, p. 97]

$$\delta = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R T}{F^2 \sum_{(i)} z_i^2 c_i} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

where z_i is the ion charge; c_i is its concentration; ε is the relative permittivity; ε_0 is the electrical constant; R is the gas constant; T is the absolute temperature; F is the Faraday number.

Obviously, the value κ , reciprocal of the Debye parameter δ : $\kappa = 1 / \delta$, is a well-known parameter from the Debye – Hückel theory of strong electrolytes (the reciprocal radius of the ion atmosphere). It can also be seen that an increase in the ion strength of the solution leads to a decrease in the reduced thickness; this process is called compression of the diffuse part of the EDL. With an increase in the concentration of indifferent electrolytes (in the case of electrochemically reversible colloids, examples of which are ion crystals, the charge and surface potential remain practically constant), the compression of the EDL leads to a decrease in the absolute values of ψ_1 and ζ -potentials (Fig. 2).

Fig. 2. Dependence of the EDL potential on the distance from the surface at various electrolyte concentrations: $c_1 < c_2$

If we calculate the values of δ for a (1:1)-charged electrolyte at 20 °C, then for solutions with concentrations of 0.0001, 0.001, 0.01, and 0.1 M, they will be 30.4, 9.6, 3.04, and 0.96 nm, respectively. In real systems at high electrolyte concentrations, when the EDL is compressed to a dense layer, the electrokinetic potential can be zero (isoelectric point) for any surface

charge and potential, and in this case, electrokinetic phenomena can not be observed.

Since, it is important to take into account the ratio of the capillary radius a and the diffuse EDL thickness δ when analyzing the results of electrokinetic measurements, the term “electrokinetic radius” — a dimensionless parameter $a\kappa$ ($\kappa = 1 / \delta$) — is often used in the literature. All classical equations of electrokinetics are obtained for systems with very large electrokinetic radii, when we can assume that in the middle of the capillary the electric potential is practically zero (for example, if $a = 10 \mu\text{m}$, $\delta = 10 \text{nm}$, then $a\kappa = 1000$). If $a\kappa < 100$, then one speaks of the overlapping of the EDL in capillaries, when the inequality of electric potential at the center of the pore to zero begins to affect the measured values of the electrokinetic parameters (Fig. 3).

Fig. 3. EDL structure in capillaries at different electrokinetic radii.
a — non-overlapped EDLs at large $a\kappa$
b — overlapped EDLs at low $a\kappa$

NOTATION FOR FORMALIZED DESCRIPTION OF THE PHENOMENON

In works devoted to electrokinetic phenomena in general and to the flow potential in particular, there is a “discrepancy” in the system of notation. This can be traced when referring to the relevant chapters in [4–8]. Here we follow the notation concerning the phenomenon of the flow potential adopted in the classical edition [10, pp. 534, 535]. Specifically: Δp — pressure drop at the ends of the capillary; V — the volume of liquid flowing through the capillary per unit time; I — is the current strength in the capillary. For the flow potential the designation $\Delta\phi$ is given in [10]. However, due to the fact that electric potentials are usually denoted by a symbol ψ (see, for example, [7, p. 10]) in electrokinetic phenomena, the designation $\Delta\psi_s$ for the flow potential is adopted here. As an example of notation that leads to confusion, we can mention the notation used, for example, in [4, § 3.2]. So, in the formulas describing the flow potential, instead of the acoustic pressure p , the value $P = \Delta p / l$ appears where l is the length of the capillary, and instead of the flow potential $\Delta\psi_s$, the value E_s appears.

The ratio $\Delta\psi_s / \Delta p$ is of great importance with regard to acoustoelectric transducers. In the case of acoustic fields, the value Δp can be interpreted as

acoustic pressure $\Delta p = p_a$, and the potential difference $\Delta\psi_s$ is equal to the electrical voltage U on the electrodes on both sides of the membrane. As a result, equality $\frac{\Delta\psi_s}{\Delta p} = \frac{U}{p_a}$ is true. In acoustics the value

U/p_a is usually called *the sensitivity of the acoustoelectric transducer*. This value is the most important characteristic of an acoustoelectric transducer, such as a microphone for atmospheric conditions or a hydrophone for a liquid medium. It demonstrates the efficiency of converting sound energy into electrical energy.

Further, we will adhere to the notation adopted in [10], taking into account this remark.

ANALYSIS OF THE PHENOMENON

Figs. 4 and 5 show electrical diagrams of the flow through the capillary.

Fig. 4. Scheme of a negatively charged capillary in stationary conditions with the application of external pressure p . J_V is the bulk liquid flow

Fig. 5. Flow potential in a positively (a) and negatively (б) charged capillary. The arrows show the directions of the flows (explanations in the text)

In the course of the theoretical description of the value of the flow potential $\Delta\psi_s$, the following "arrangements" are adopted.

1. The flow potential $\Delta\psi_s$ is considered positive if it is greater on the side of higher pressure.

2. Flow current I_s is an electric current that occurs when a charged liquid moves and external pressure is applied, is considered positive if it is directed towards low pressure. The direction of any electric current, as is usually accepted in physics, is the direction of the movement of cations.

3. Bulk current I_V is an electromigration electric current arising in the electric field of the flow potential $\Delta\psi_s$, bulk current is also considered positive when it is directed towards low pressure.

4. $I_V + I_s = 0$ in a stationary state (taking into account the sign).

5. At a higher pressure to the left of the capillary (as in Fig. 5) $\nabla p < 0$ (side right – side left).

For wide capillaries (not overlapped by EDL), the expression for the flow current in a circular cylindrical capillary can be obtained (see, for example, [8, p. 184]):

$$I_s = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A \zeta}{\eta} \frac{\Delta p}{l}, \quad (2)$$

where A is the area through which the current flows, η is the dynamic viscosity of the liquid; Δp is the pressure difference at the ends of the capillary.

For a circular cylindrical capillary (2) it takes a simple form:

$$I_s = \pi a^2 \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \zeta}{\eta} \frac{\Delta p}{l}. \quad (2a)$$

The bulk current I_V , caused by the flow potential is [8, p. 183]

$$I_V = A\sigma \frac{\Delta\psi_s}{l}, \quad (3)$$

where σ is the specific electrical conductivity of the solution in a capillary.

For a positively charged capillary $I_V > 0$, $I_s < 0$, $\Delta\psi_s > 0$ and, as it should be, the positive sign of the flow potential coincides with a positive sign of the electrokinetic potential (the positive signs of the EDL potentials for a positively charged surface follow from the solution of the Poisson-Boltzmann equation under standard boundary conditions, which consist in the fact that the potential at the interface is ψ_0 , and at an infinite distance from the surface the potential is equal to 0). Accordingly, $I_s > 0$, $I_V < 0$, $\Delta\psi_s < 0$ and $\zeta < 0$ for a negatively charged capillary.

Equations (2), (3) and the stationarity conditions ($I_s + I_V = 0$) usually give the Helmholtz – Smoluchowski equation for the flow potential (see [4, p. 66]; [7, p. 10]; [8, p. 184] and others):

$$\frac{\Delta\psi_s}{\Delta p} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \zeta}{\eta\sigma}. \quad (4)$$

Here σ is the electrical conductivity, consisting of the surface conductivity due to the presence of EDL, and the bulk conductivity of the liquid in the capillary system. From the last expression we can obtain an expression for the electrokinetic potential:

$$\zeta = \frac{\eta\sigma \Delta\psi_s}{\varepsilon\varepsilon_0 \Delta p}. \quad (5)$$

In the case when the influence of EDL ions on the electrical conductivity of the solution in the capillary (surface conductivity) can be neglected, the Helmholtz – Smoluchowski equation is sometimes written in the following form:

$$\zeta^0 = \frac{\eta \sigma_V \Delta \psi_s}{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta p}, \quad (5a)$$

where σ_V is the specific electrical conductivity of the free solution with which the capillary is in equilibrium, and ζ^0 is the electrokinetic potential found without taking into account the effect of surface conductivity.

The cause of surface conductivity is the difference between the composition of the electrolyte in a charged capillary and the composition of a free solution. A free electrolyte solution is electrically neutral, the solution in the capillary has a total charge equal in absolute value to the total charge of the capillary walls, and the total number of ions per unit volume of the solution in a charged capillary is always greater than in a free solution. If we consider the simplest case — an indifferent electrolyte, then the interaction of ions with a charged surface is considered to be only Coulomb, and the distribution of ions in the EDL is described by the usual Boltzmann equation [9, p. 95]:

$$c_i(x) = c_{0,i} \exp(-z_i F \psi(x) / RT). \quad (6)$$

Here $c_i(x)$ is the distribution of the concentration of ions of the i -th type; z_i is their valency; F is the Faraday number; R is the gas constant; T is the absolute temperature; $\psi(x)$ is the distribution of the electric potential (the x axis is normal to the surface of the interface between the solid and the solution and is directed deep into the solution).

Then it follows for a symmetric electrolyte from (6), if $\psi(x) \neq 0$,

$$\begin{aligned} c_+(x) + c_-(x) &= \\ &= c_0 [\exp(-z_+ F \psi(x) / RT) + \exp(z_- F \psi(x) / RT)] = \\ &= 2c_0 \operatorname{ch}(z F \psi(x) / RT) > 2c_0. \end{aligned} \quad (7)$$

The electrical conductivity of a free solution can be written as follows:

$$\sigma_V = \sum_{(i)} z_i^2 c_i u_i, \quad (8)$$

where u_i is the ion mobility ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$).

For a solution in pores, we can write (neglecting the convective contribution to the electrical conductivity):

$$\sigma = \sum_i z_i^2 \tilde{c}_i \tilde{u}_i, \quad (9)$$

where \tilde{c}_i , \tilde{u}_i are the concentrations and mobility of ions averaged over the volume of the capillary. If the average mobility of ions in the capillary is close to that in the free solution, then the electrical conductivity of the solution in the capillary should be higher than in the free solution. Such an increase in the specific electrical conductivity due to excess EDL ions is called surface conductivity.

Fig. 6. Scheme of distribution of concentrations of counter- and coions in a negatively charged capillary. a — wide capillary, not blocked by EDL; б — case of high degree of overlapping EDL

The diagram in Fig. 6 shows that it is clear that the wider the capillary compared to the thickness of the diffuse layer, the less the effect of EDL ions on the electrical conductivity and the closer the latter is to the value of the electrical conductivity of the external equilibrium solution. In the theoretical description of surface conductivity, two methods are used. The first, proposed in the works of Leningrad State University's Department of Colloidal Chemistry [6, 11], involves the use of the following equation, which is applicable to any capillary-porous system:

$$\sigma = \sigma_V + \sigma_s, \quad (10)$$

where σ_s is the surface conductivity averaged over the entire volume of the pore channel, which will depend on the electrokinetic radius and, therefore, at a constant pore geometry, on the thickness of the diffuse layer, i.e., on the concentration of the external electrolyte solution. A parameter was also proposed, equal to the ratio of the electrical conductivities of the solution in the capillary and the external equilibrium solution, called the efficiency factor:

$$\alpha = \sigma / \sigma_V. \quad (11)$$

As the pore size increases and the electrolyte concentration increases, the value of α tends to 1.

The second way to describe surface conductivity implies the concept of specific surface conductivity K_s (excessive electrical conductivity of EDL ions over 1 cm^2 of a charged surface), requires knowledge of the geometry of the system [4–7]. So, for example, for a cylindrical capillary

$$K_s = \frac{\sigma_s \cdot V_{\text{ок}}}{A_{\text{пбок}}} = \sigma_s \frac{a}{2} = (\alpha - 1) \sigma_V \frac{a}{2}, \quad (12)$$

where $V_{\text{ок}}$ is the volume of the capillary, $A_{\text{пбок}}$ is the area of the lateral surface of the capillary.

In modern English-language literature, when describing the effect of surface conductivity on the cha-

racteristics of the phase boundary, a parameter Du is used that is a dimensionless value characterizing the contribution of surface conductivity to various electrokinetic and electroacoustic effects (named after S.S. Duhin) [5]:

$$Du \equiv K_s / a\sigma_v = (\alpha - 1) / 2. \quad (13)$$

If we analyze equations of type (5), which relate the electrokinetic potential with the measured values of electrokinetic parameters, in our case — with the value of the flow potential, or with the values of the electroosmosis velocity, electrophoretic mobility of particles, etc., then it seems that the electrokinetic potential depends on the corresponding electrokinetic parameter. But the electrokinetic potential is an equilibrium characteristic of a particular phase boundary, depending only on phase chemical composition. Therefore, the electrokinetic parameters that we measure (potentials and flow currents, electroosmosis rate, etc.) depend on the magnitude of the electrokinetic potential and other system parameters related to its structure, i.e., surface conductivity and degree of EDL overlap. It is more rigorous to write the equation for the flow potential in the following form:

$$\frac{\Delta\psi_s}{\Delta p} = f(\alpha\kappa, \zeta, \beta^*) \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\eta\sigma} \zeta, \quad (14)$$

where $f(\alpha\kappa, \zeta, \beta^*) \leq 1$ is a function that takes into account the effect of EDL overlap on the value of the flow potential, β^* is a parameter that includes the properties of a particular electrolyte [5, 12].

Since the condition of stationarity in the regime of the flow potential is the equality in absolute value of the surface current I_s and bulk current I_v , directed in opposite directions, then, under specific conditions, a flow potential arises that ensures this equality. At high degrees of EDL overlap, the concentration of coions in the pore channel, on which the currents arising upon application of external pressure primarily depend, can be several orders of magnitude lower than the concentration of counterions (Fig. 6), which leads to a decrease in electric currents and, consequently, measured values $\Delta\psi_s$. This situation in nanoporous weakly charged systems is observed at concentrations $C < 0.001$ M and is consistent with the results of determining the transport numbers of ions in pores — the transport number of the counterion becomes almost equal to 1. The decrease in the values of the flow potentials under the conditions of the overlapping of the EDL is taken into account by the function $f(\alpha\kappa, \zeta, \beta^*)$, which decreases as it tends to zero [12].

The equation that is usually used to calculate the ζ potential in the general case is written by inverting equation (14):

$$\zeta = \frac{\Delta\psi_s}{\Delta p} \frac{\eta\sigma}{f(\alpha\kappa, \zeta, \beta^*)\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (15)$$

If, for a given phase boundary, the value of the ζ -potential is a specific numerical parameter, then it is clear that, for example, when the capillary narrows, which will lead to an increase in surface conductivity, i.e., value, the measured value must decrease so that the electro-kinetic potential remains the same. The greater the degree of overlap of the EDL (the smaller the electrokinetic radius), the smaller the value, therefore, the smaller the measured value.

If the values of the ζ -potential are calculated correctly, then the nature of their dependence on the concentration of an indifferent electrolyte should be the same as that predicted by EDL theories for the concentration dependence of ψ_1 -potentials (Fig. 7) — a linear dependence on $\log C$ at high potentials, i.e., in the region of dilute solutions, and a dependence on $C^{1/2}$ at low potentials, i.e. in the region of more concentrated solutions (for weakly charged systems, this dependence type transition in 1:1 solutions of electrolytes is usually observed at $0.01 \text{ M} < C < 0.1 \text{ M}$).

Fig. 7. Dependence of the ψ_1 -potential on the concentration of an indifferent electrolyte

Fig. 8 shows an example of calculating the electrokinetic potential based on the values of the flow potentials for a porous glass membrane made of sodaborosilicate glass, with an average pore radius of 16 nm [13, Fig. 15, p. 100].

Fig. 8. From [13]: Dependences of the electrokinetic potential of a porous glass membrane in KNO_3 solutions, calculated using various equations.

Calculation: 1 — according to equation (5a); 2 — according to equation (5) $\sigma = \sigma_v\alpha$; 3 — according to equation (15), when calculating the function f , the electrical conductivity of the bulk solution σ_v was used; 4 — according to equation (15), when calculating the function f , the electrical conductivity of the solution in pores σ was used

It can be seen that only taking into account both the surface conductivity and the EDL overlap makes it possible to obtain a dependence $\zeta(\log C)$ consistent with the theory.

Of course, in the transition from nanodispersed systems to microfilters with pore channel sizes of about 1 μm , the problems associated with the need to take into account the overlapping of EDL cease to be

relevant, but, as a rule, in dilute solutions, it is necessary to check the ratio of the specific electrical conductivities of the pore and external solution. In addition, when carrying out measurements on real industrial samples, it is necessary to understand how isotropic membranes are, i.e., the extent to which the structure of the membrane remains constant in thickness.

CONCLUSIONS

The paper presents the features of the processes, characterized by the flow potential in the electrolyte, in the context of the implementation of a liquid acoustoelectric transducer. The electrochemistry of the flow potential in electrolytes is considered. In addition, a feature of the process in electrolyte solutions, associated with the influence of the ion strength of the electrolyte and its dependence on the electrokinetic radius. It is also shown that at small values of the electrokinetic radius, the effect of the overlapping of double electric layers arises, leading to a sharp decrease in the absolute values of the flow potential, and, consequently, to the practical impossibility of implementing acoustoelectric conversion.

REFERENCES

1. Sharfarets B.P. [Implementation of receiving antenna using mechanism of electrokinetic phenomenon "flow potential"]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2019, vol. 29, no. 2, pp. 103–108. DOI: 10.18358/np-29-2-i103108 (In Russ.).
2. Sharfarets B.P., Dmitriev S.P., Kurochkin V.E., Sergeev V.A. [About the method of acoustoelectric transformation based on electrokinetic phenomena]. *Akusticheskij zhurnal* [Acoustic journal], 2022, vol. 68, no. 5, pp. 571–578. DOI: 10.31857/S0320791922050112 (In Russ.).
3. Sharfarets B.P., Dmitriev S.P., Kurochkin V.E., Legusha F.F. [Acoustoelectric transducer based on electrokinetic phenomenon flow potential]. *Pis'ma v ZhTF* [Technical Physics Letters], 2021, vol. 47, no. 24, pp. 24–26. DOI: 10.21883/PJTF.2021.24.51794.18970 (In Russ.).
4. Hunter R.J. *Zeta potential in colloid science. Principles and applications*. London, Academic Press, 1981. 391 p.
5. Lyklema J. *Fundamentals of interface and colloid science*. San Diego, Academic Press, 2001, vol. 2. 786 p.
6. Fridrikhsberg D.A. *Kurs kolloidnoi khimii. 4-e izd., ispr. i dop* [Colloidal chemistry course. 4th ed., rev. and add]. Saint Petersburg, Moscow, Krasnodar, Lan' Publ., 2010. 411 p. (In Russ.).
7. Dukhin S.S., Deryagin B.V. *Ehlektroforez* [Electrophoresis]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 328 p. (In Russ.).
8. Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004. 445 p. (In Russ.).
9. N'yumen Dzh. *Ehlektrokhimicheskie sistemy* [Electrochemical systems]. Moscow, Mir Publ., 1977. 465 p. (In Russ.).
10. Prohorov A.M., ed. *Fizicheskaya ehnciklopediya T. 5* [Physical encyclopedia]. Vol. 5. Moscow, Bol'shaya Rossiiskaya ehntsiklopediya Publ., 1998. 760 p. (In Russ.).
11. Grigorov O.N., Koz'mina Z.P., Markovich A.V., Fridrikhsberg D.A. *Ehlektrokineticheskie svoistva kapillyarnykh sistem* [Electrokinetic properties of capillary systems]. Moscow, Leningrad, AN SSSR Publ., 1956. 352 p. (In Russ.).
12. Levine S., Marriott J.R., Neale G., Epstein N. Theory of electrokinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta-potentials. *J. Colloid Interface Sci.*, 1975, vol. 52, is. 1, pp. 136–149. DOI: 10.1016/0021-9797(75)90310-0
13. Ermakova L.E., Kuznetsova A.S., Volkova A.V., Antropova T.V. Structural and electro-surface properties of iron-containing nanoporous glasses in KNO₃ solutions. *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, vol. 576, pp. 91–102. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.05.037

Contacts: *Sharfarets Boris Pinkusovich*,
sharb@mail.ru

Article received by the editorial office on 24.09.2022