ПОВЕДЕНИЕ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ В УСЛОВИЯХ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПУЛЬСАЦИОННОГО ЭЛЕКТРОТОКА

Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков, А.Ю. Прохорова, И.Ю. Лебедева

В настоящей работе рассматривается математическая модель формирования гелевой мембраны на основе электрофоретической модели геля. Приводятся данные эксперимента (измерения самопроизвольного тока, вызываемого поляризованным двойным электрическим слоем геля (ДЭС)), которые позволяют утверждать, что данная модель не противоречит эксперименту. На основе экспериментальных данных и вычислений модели делается вывод, что в поле постоянного магнитного поля изменяет характер взаимодействия фрагментов геля друг с другом, что сказывается на величине измеряемого в эксперименте тока.

Введение

Ранее [1] показано появление пульсационного тока в вытянутой оксигидратной гелевой системе, например, гидратированного оксигидрата циркония (ГОЦ), как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения тока. В [2] показано, что причинами возникновения токовых пульсаций является самоорганизация геля во времени, точнее особенности поляризации ДЭС его фрагментов, разрушение поляризации, а также последующий выплеск ионов в поле сил Ван-дер-Ваальса [3].

Известно также [4] влияние магнитного поля на жидкие кристаллы (эффект ориентации молекул жидкого кристалла в силовом поле, а так же флексо-эффект для спиралеподобных молекул [5]).

Гели оксигидратов тяжелых металлов обладают мезофазоподобием, поэтому интересно рассмотреть влияние магнитного поля на изучаемые системы. Тем более интересно рассмотреть влияние данного параметра на характер тока поляризации (самоорганизации геля). Так как это с одной стороны позволит лучше понять природу данного явления, а с другой — проследить за изменением строения геля под влиянием постоянного магнитного поля на определенном временном промежутке. Последнее становится тем более интересным ввиду того, что гели оксигидрата циркония являются системами эволюционирующими, то есть изменяющимися с течением времени.

1. Экспериментальная часть

Гели оксигидрата циркония синтезировали из солей оксихлорида циркония путем добавления в систему раствора едкого натра или аммиака при определенных условиях: pH=9,25; количество вводимого циркония n=0,00094 моль.

Прибор для измерения импульсного поляризационного тока состоял из полой ячейки, на концах которой закрепляли круглые платиновые электроды ($R=0,4\,\mathrm{cm}$). Контакты электродов подключали к электронному регистрирующему блоку. Расстояние между электродами принимали равным 7,0 см. При этом ячейка, содержащая свежеприготовленный гель, замыкалась накоротко, то есть выходное сопротивление приближалось к нулю. Электроток, возникающий в системе, замерялся на специальном электронном оборудовании с частотой опроса 5 раз в секунду. Эксперимент проводили в течение 6 часов.

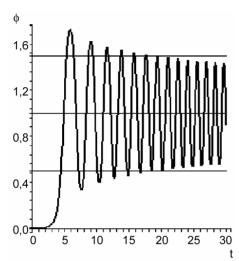
Ячейку с оксигидратом помещали в систему круговых постоянных магнитов (напряженность поля магнитов системы A была равна $H_A = 900$ Э, система магнитов $B - H_B = 600$ Э), а затем закрепляли на механической качающейся мешалке для предотвращения расслоения гелевой системы. Процесс термостатировали (T=303 K).

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

В ходе эксперимента получены кривые изменения тока выплеска гелевой системы ГОЦ во времени (рис. 1).

Для образцов, помещенных в магнит наибольшей напряженности, отмечается рост поляризационного тока. Образцы ГОЦ, помещенные в магнит меньшей напряженности, имеют тот же характер выплеска (роста) тока, однако ток поляризации после достижения некоторого максимального значения начинает экспоненциально уменьшаться. При этом идет смена знака тока, то есть

созданное в капилляре, T — период переворота, l — часть асимметричного капилляра, представляющая собой плечо силы (проекция капилляра на направление, перпендикулярное внешнему полю). Следовательно, частота будет определяться так: $\Omega^2 = \frac{2E_0^2Tl}{l}$, или, учитывая связь периода с частотой, $\Omega^3 = \frac{4\pi E_0^2l}{l}$. Для более точного определения этих величин следует построить не-



линейное дифференциальное уравнение.

Рис. 4. Изменение угла поворота диполя от времени, где ϕ – угол (рассчитан в единицах пи радиан), t – безразмерное время; решение построено в предположении, что в начальный момент отклонение от нормального положения составляет 0,01 радиана, а скорость равна нулю

Дрейф диполя во внешнем поле будет происходить следующим образом: «перевернувшийся» диполь будет какое-то время дрейфовать по полю, пока в нем не «рассосётся» накопившийся заряд. После этого может начаться обратное движение.

Выводы

Пульсационный характер свойств ОГЦ определяется конформационными перестройками оксигидратной матрицы. Следствием конформационной нестабильности является изменение поляризации ДЭС гелевых частиц, что проявляется в виде периодических выплесков электротока.

Гели оксигидрата циркония, облучаемые магнитным полем, характеризуются большим выплеском электротока, что вероятно связано с поли-

меризационной синхронизацией мезофазоподобных фрагментов матрицы.

Разработана математическая модель, описывающая линейное движение гелевых фрагментов в электрохимической ячейке, а также их вращение.

Литература

- 1. Электрофоретические исследования периодических сорбционных характеристик оксигидрата иттрия и циркония/ Ю.И. Сухарев, И.Ю. Сухарева, А.М. Кострюкова, А.Г. Рябухин// Известия ЧНЦ УрО РАН. -2003. -№ 4(21). -ℂ. 121–125.
- 2. Теоретическое рассмотрение электрофоретических периодических характеристик гелей оксигидрата иттрия и циркония/ Ю.И. Сухарев, И.Ю. Сухарева, А.М. Кострюкова, Б.А. Марков// Известия ЧНЦ УрО РАН. -2003. N $\underline{0}$ $\underline{0}$
- 3. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю. Самоорганизация гелей в потенциале Леннард–Джонса// Известия ЧНЦ УрО РАН. 2004. № 3(24). С. 86–91.
- 4. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Сухарева И.Ю. Влияние электрического и магнитного полей на оптические свойства гелей оксигидрата иттрития // Известия ЧНЦ УрО РАН. 2002. № 4. С. 127–132.
- 5. Эффект дилатансии в оксигидратных гелевых системах/ Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков, В.В. Авдин, И.Ю. Сухарева// Известия ЧНЦ УрО РАН. 2003. № 2. С. 58–69.
 - 6. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. М.: Наука, 1974. С. 378.
- 7. Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Сухарева И.Ю. Периодическая пульсация ионов в гелевой оксигидратной системе// Известия ЧНЦ УрО РАН. 2004. № 3. С. 77–82.

Поступила в редакцию 19 августа 2005 г.