

УДК 533.92:57.083.3

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ. 2. РАЗМЕРЫ И УСТОЙЧИВОСТЬ.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДРС

И. С. Бурханов¹, Л. Л. Чайков^{1,2}, Н. А. Булычев¹,
М. А. Казарян¹, В. И. Красовский^{2,3}

Методом динамического рассеяния света исследованы распределения по размерам частиц оксида вольфрама, полученные в плазменном разряде в жидкой фазе под действием ультразвука. Сравнивались частицы, полученные таким способом при наличии ультразвуковой кавитации (УЗК), в отсутствие кавитации и без кавитации с последующей обработкой ультразвуком. С использованием приближения Рэлея–Ганса–Дебая по данным о размерах частиц и интенсивности рассеяния дана сравнительная оценка поведения концентраций частиц разных размерных групп. Показано, что обработка ультразвуком улучшает агрегативную устойчивость взвеси, а во взвеси частиц, полученных в присутствии УЗК, со временем происходит распад крупных агрегатов на отдельные мелкие частицы.

Ключевые слова: плазменный разряд, ультразвуковая кавитация, оксиды металлов, наночастицы, агрегативная устойчивость.

В нашей предыдущей работе [1] описан метод получения наночастиц оксидов металлов в плазменном разряде в жидкой фазе под действием ультразвуковой кавитации

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т., 53; e-mail: chaikov@mail.ru.

² Научно-исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Россия, Москва, Каширское шоссе, 31.

³ ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

(УЗК). В таком акустоплазменном разряде были синтезированы наночастицы оксидов различных металлов – алюминия, вольфрама, цинка и др. Как было показано ранее, применение ультразвукового поля позволяет активировать поверхность образующихся в суспензии частиц и существенно повлиять на их способность к адгезии и адсорбции [2–5]. Было показано, что эффективное получение функциональных наноразмерных материалов с заданными свойствами может быть осуществлено путем контролируемого диспергирования материалов в ультразвуковой кавитации и направленной модификации поверхностей микро- и наночастиц в гетерофазных системах. Полученные результаты по действию ультразвука на дисперсные системы открывают новые подходы к получению частиц, в том числе с контролируемыми параметрами поверхностных адсорбционных слоев, что имеет большое практическое значение для повышения качества лакокрасочных материалов, паст, полимерных композиционных материалов и т.д. Были также установлены физико-химические закономерности взаимодействия поверхности неорганических и органических микро- и наночастиц с высокомолекулярными соединениями различной структуры в водных дисперсных системах под влиянием ультразвукового воздействия.

В [1] показана разница в спектрах люминесценции частиц, полученных в плазменном разряде при наличии УЗК и без неё. Естественно возникает вопрос о различии таких частиц по химическому составу, поверхностным свойствам и размерам. При этом различие в размерных характеристиках и поверхностных свойствах может существенно влиять на агрегативную и седиментационную устойчивость получаемых взвесей.

Целью настоящей работы являлось исследование распределений по размерам частиц и агрегатов частиц оксидов металлов, полученных в плазменном разряде в жидкой фазе при наличии УЗК и без неё и полученных в отсутствие кавитации, но с последующей обработкой ультразвуком.

Распределение агломератов полученных частиц по размерам исследовалось методом динамического рассеяния света (ДРС). Суть метода ДРС [6] заключается в следующем: биения частотных компонент света создают на квадратичном фотодетекторе флуктуации интенсивности, которые повторяются в токе детектора и анализируются коррелятором.

Временная корреляционная функция поля рассеянного света есть фурье-образ центральной поляризованной рэлеевской линии спектра рассеянного света. Спектр света, рассеянного монодисперсными частицами, имеет форму Лоренциана с полушириной Γ , а временная корреляционная функция поля такого света есть экспонента со скоростью

затухания Γ [7, 8]. Коррелятор анализирует фототок, повторяющий интенсивность света.

С помощью коррелятора определяется время когерентности корреляционной функции интенсивности $\tau_c = 1/\Gamma$ и, по ней, коэффициент диффузии и радиус частиц r_p .

В случае, когда взвесь или эмульсия включают частицы нескольких размеров, временная корреляционная функция оказывается суммой нескольких экспонент. Спектр в этом случае оказывается суммой лоренцианов.

Такие функции либо анализируются специальными программами, разлагающими корреляционную функцию по экспонентам и дающими распределение частиц по размерам (в нашем случае – ДунаLS), либо логарифм функции корреляции раскладывается в ряд по степеням времени задержки:

$$\ln [G(\tau)/I^2 - 1] = -2\Gamma_2^*\tau + C_2\tau^2 + C_3\tau^3. \quad (1)$$

Эта зависимость в случае монодисперсного образца оказывается линейной и искривляется при наличии полидисперсности. Тогда коэффициент Γ_2 при первой степени времени даёт средний радиус частиц (см. ниже форм. (2)), второй коэффициент C_2 даёт информацию о ширине распределения частиц по размерам, а третий коэффициент C_3 – об асимметрии этого распределения. Мы будем называть радиус r_a , полученный таким образом, средним радиусом частиц. И если для получения надёжных результатов анализа распределения по размерам нужно долгое накопление при стабильных внешних условиях, то средний радиус определяется весьма надёжно.

Что же касается распределения частиц по размерам, то при пользовании упомянутыми программами определения распределения по размерам, нужно помнить, что все такие программы изначально дают на самом деле распределение интенсивности рассеянного частицами света по временам τ_{ci} релаксации флуктуаций интенсивности. Далее времена релаксации пересчитываются в радиусы в предположении $\Gamma = 1/\tau = Dq^2 = k_B T q^2 / 6\pi\eta r_p$ или

$$r_{pi} = \tau_{ci} \cdot k_B T q^2 / 6\pi\eta, \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана, D – коэффициент диффузии частиц, $q = |\mathbf{k}_S - \mathbf{k}_L| = (4\pi n \sin \theta/2)/\lambda$; \mathbf{k}_S и \mathbf{k}_L – волновые вектора рассеянного и лазерного света; n – показатель преломления жидкости; λ – длина волны света; θ – угол рассеяния; T – абсолютная температура; η – вязкость дисперсионной среды.

Интенсивность I пересчитывается в концентрацию частиц n_p или в объёмную концентрацию взвешенного вещества частиц C_V . Для мелких частиц

$$I \sim n_p \cdot r_p^6 \cdot \Delta n^2 \sim C_V \cdot r_p^3 \cdot \Delta n^2, \quad (3)$$

(Δn – разность показателей преломления частиц и среды) и многие программы используют эти соотношения для пересчёта. На самом деле, если размер частиц становится сравним с величиной $1/q$, интенсивность рассеяния частицами описывается теорией Ми [9, 10], формулы которой слишком объёмны для того, чтобы приводить их здесь. Интенсивность рассеяния света “оптически мягкими” частицами ($\Delta n/n \ll 1$) хорошо описывается приближением Рэлея–Ганса–Дебая (РГД) (см., напр., [11–13]). Расчёт зависимости интенсивности рассеяния от r_p в приближении РГД в предположении о сферичности частиц приведён на рис. 1.

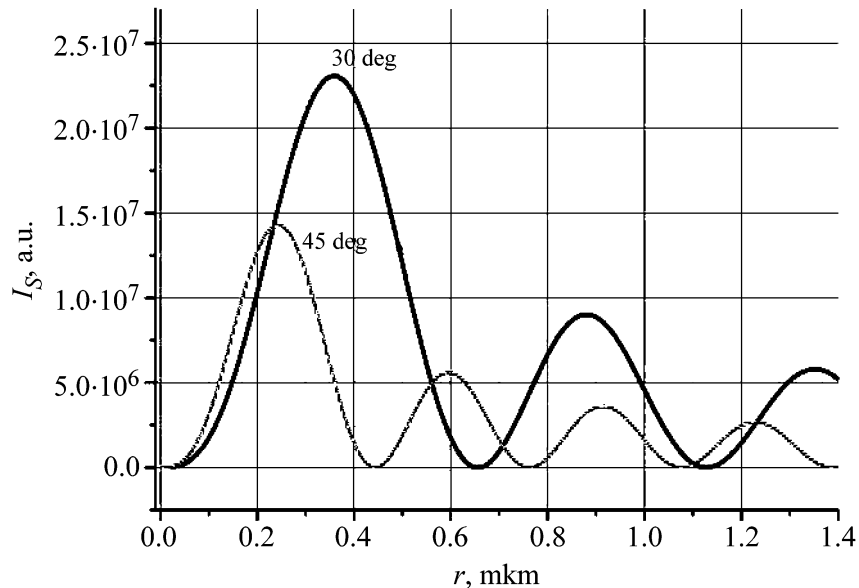


Рис. 1: Интенсивность рассеяния сферическими частицами с $n = 1.58$, взвешенными в воде, в зависимости от их радиуса при постоянном C_V для двух углов рассеяния в приближении Рэлея–Ганса–Дебая. При расчёте концентрация вещества частиц для угла 30° бралась в 2 раза меньше, чем для угла 45° .

Из рисунка видно, что при угле рассеяния 45° уже при $r_p > 150$ нм размерная зависимость интенсивности рассеяния сильно отклоняется от (3), при $r_p > 220$ нм становится убывающей, а при $r_p = 420$ нм интенсивность рассеяния становится нулевой. Для металлических или полупроводниковых частиц зависимость $I(r_p, \theta)$ отличается от

приведённой на рис. 1, но немонотонность и наличие нулей сохраняются. Поэтому при использовании программы для определения распределения частиц по размерам из корреляционной функции обязательно нужно знать, в каких предположениях концентрация частиц или взвешенного вещества пересчитывалась из интенсивности.

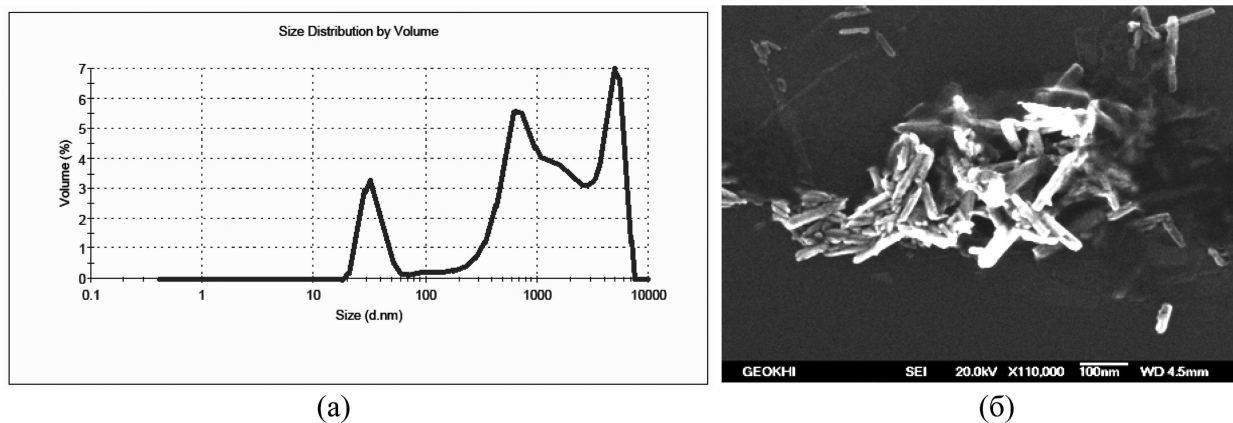


Рис. 2: Распределение по размерам частиц оксида цинка, полученных в плазменном разряде при интенсивности ультразвука $I \sim 0.5 \text{ Вт/см}^2$ (а). Фотографии агломератов частиц оксида цинка, полученные на сканирующем электронном микроскопе (б).

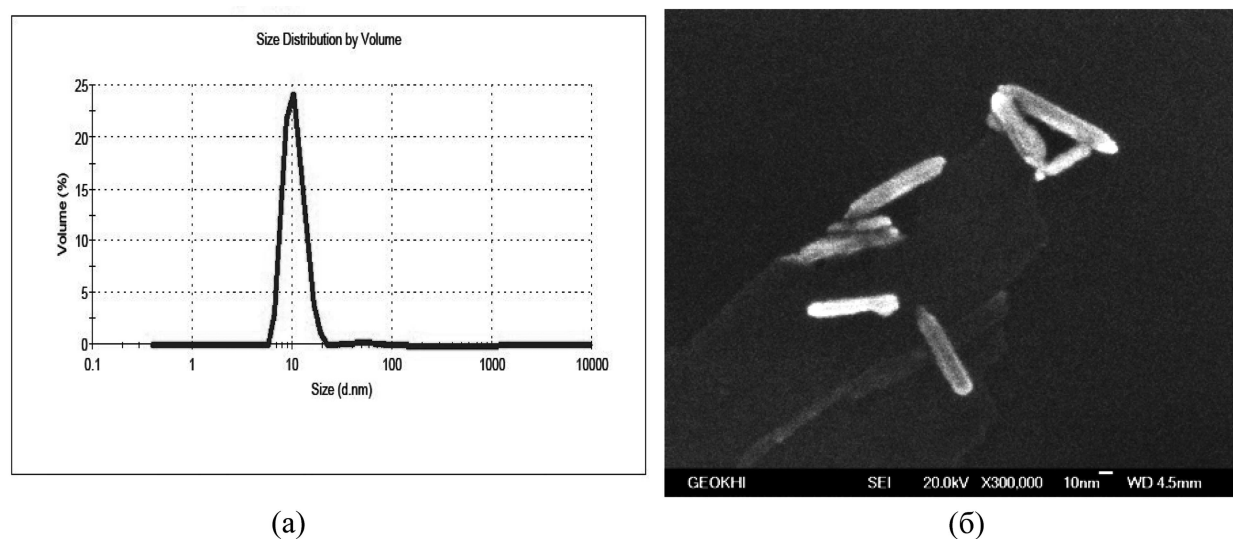


Рис. 3: Распределение по размерам частиц оксида цинка, полученных в плазменном разряде при последующей обработке ультразвуком в течение 2 мин (а). Фотографии наночастиц оксида цинка, полученные на сканирующем электронном микроскопе (б).

Первые эксперименты были проведены с целью получения наночастиц оксида цинка. Для этого плазменный разряд был инициирован на цинковых электродах. При этом были получены агломераты частиц с широким распределением по размерам.

Результаты исследования распределения агломератов наночастиц оксида цинка по размерам методом ДРС приведены на рис. 2(а). Исследование исходных частиц методом электронной микроскопии показало, что, во-первых, при плазменном синтезе получают частицы палочковидной формы, а во-вторых, при агрегации они не укрупняются в размерах, а образуют составные агрегаты (рис. 2(б)). Это позволило надеяться на то, что после обработки суспензии в поле ультразвука можно получить взвесь отдельных первичных частиц.

После ультразвуковой обработки в течение 2 минут при мощности 2 Вт/см^2 агломераты действительно распадались на первичные частицы, и пик распределения по размерам значительно сужался, т.е. система становилась практически монодисперсной (рис. 3(а)). Это согласуется с результатами, полученными ранее при ультразвуковом воздействии на дисперсные системы оксидов титана и железа [2–5]. Результаты исследований на сканирующем электронном микроскопе подтверждают факт получения стабильной монодисперсной системы наночастиц оксида цинка (рис. 3(б)).

Таким образом, в результате ультразвуковой обработки была получена взвесь практически монодисперсных наночастиц оксида цинка, устойчивая в течение достаточно длительного времени (до 2 месяцев) и со средним размером частиц менее 20 нм.

Для решения главной задачи работы, а именно исследования возможности улучшения параметров наночастиц, полученных в разряде, за счёт присутствия ультразвуковой кавитации, методом ДРС были проведены измерения временных зависимостей радиусов частиц оксида вольфрама, полученных в плазменном разряде без кавитации (БК), с кавитацией (КП), а также в плазменном разряде без кавитации с последующей обработкой взвеси ультразвуком (УЗпП). Одновременно измерялась и интенсивность рассеяния, по которой определялись концентрации частиц. Измерения проводились через 2–3.5, 6–7, 30 часов и через 4 суток после получения частиц, более точно время измерения для каждой суспензии приведено на рис. 4–6. Функции корреляции и интенсивность рассеяния измерялись под углами рассеяния 30, 40 и 60°.

Обработка полученных корреляционных функций проводилась программой разложения функций по экспонентам DynaLS, дающей распределение интенсивности рассеяния по радиусам частиц. Обработка показала наличие в суспензиях нескольких групп

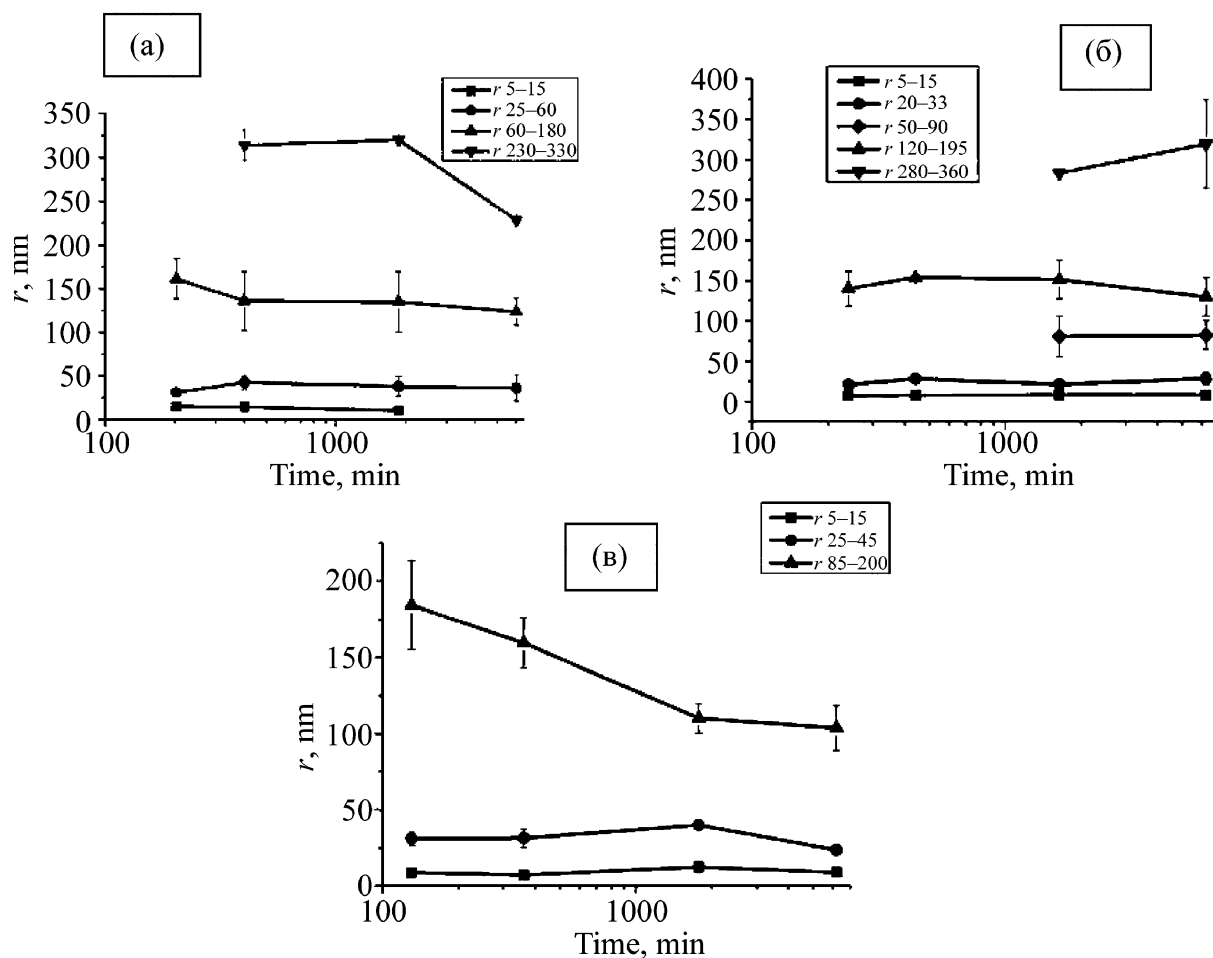


Рис. 4: Изменение средних по группам размеров гидродинамических радиусов частиц со временем: (а) – ВК, (б) – УЗнП, (в) – КП.

частиц различных размеров: 5–15, 20–40 (или 25–60 для образца ВК), 95–170, 230–320 нм. Результаты измерений приведены на рис. 4–6.

Изменение средних по этим группам значений эффективного гидродинамического радиуса частиц со временем показано на рис. 4. Видно, что во всех случаях с самого начала присутствуют частицы самых малых размеров, а также радиусов 20–35 и 95–170 нм. Позже, через 6 часов в образце ВК и примерно через сутки в образце УЗнП, образуются более крупные частицы с радиусом порядка 300 нм, концентрация которых мала и уменьшается со временем, по-видимому, из-за выпадения их в осадок. В образце, полученном в плазменном разряде с кавитацией (КП) такие частицы не наблюдались вообще.

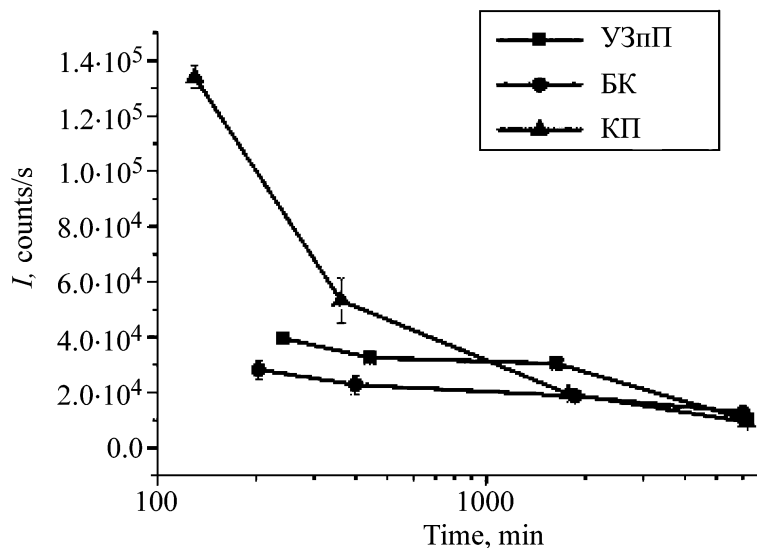


Рис. 5: Временная зависимость интенсивности рассеяния под углом 40° разными образцами.

Что касается появления в образце УЗпП группы частиц с радиусами 50–90 нм, то нужно отметить, что под разными углами проявлялось наличие или этой группы, или группы 120–195 нм.

Важно, видимо, отметить, что в образце БК самые мелкие частицы, радиусом 5–10 нм, через четверо суток пропали совсем, как представляется, образовав более крупные, 20–30 нм, агрегаты. В образцах же КП и УЗпП эти самые мелкие частицы сохранились.

Изменение во времени полной интенсивности света, рассеянного образцами под углом 40° , приведено на рис. 5. Из рисунка видно, что изначально интенсивность рассеяния образцом КП (частицы, полученные в разряде с кавитацией) заметно больше, чем остальными образцами. Однако со временем интенсивность рассеяния в этом образце падает быстрее, чем в остальных, сравнивается с ними и становится даже несколько меньше. Это может означать либо уменьшение числа частиц (например, за счёт выпадения крупных частиц в осадок), либо их измельчение (за счёт распада агрегатов). Чтобы прояснить этот вопрос, мы рассмотрели интенсивность рассеяния частицами различных размеров во всех трёх образцах. Эти временные зависимости, усреднённые по рассеянию под углами в 30 , 40 и 60° с учётом угла рассеяния, приведены на рис. 6.

Видно, что в то время как в образце, приготовленном в плазменном разряде без кавитации и без последующей обработки ультразвуком (БК), интенсивность рассеяния на

частицах наименьших размеров со временем падает, а затем (через 3–4 суток) и совсем пропадает. Последующая обработка ультразвуком позволяет сохранить во взвеси такие частицы дольше (УЗпП, рис. 6(б)), а при приготовлении частиц в плазменном разряде с кавитацией (КП, рис. 6(в)) интенсивность рассеяния на самых мелких частицах со временем даже растёт и уже через 30–40 часов превышает такую интенсивность в образце УЗпП. Это может быть связано с изменением поверхностных свойств наночастиц оксида вольфрама при синтезе в плазменном разряде из-за присутствия кавитации.

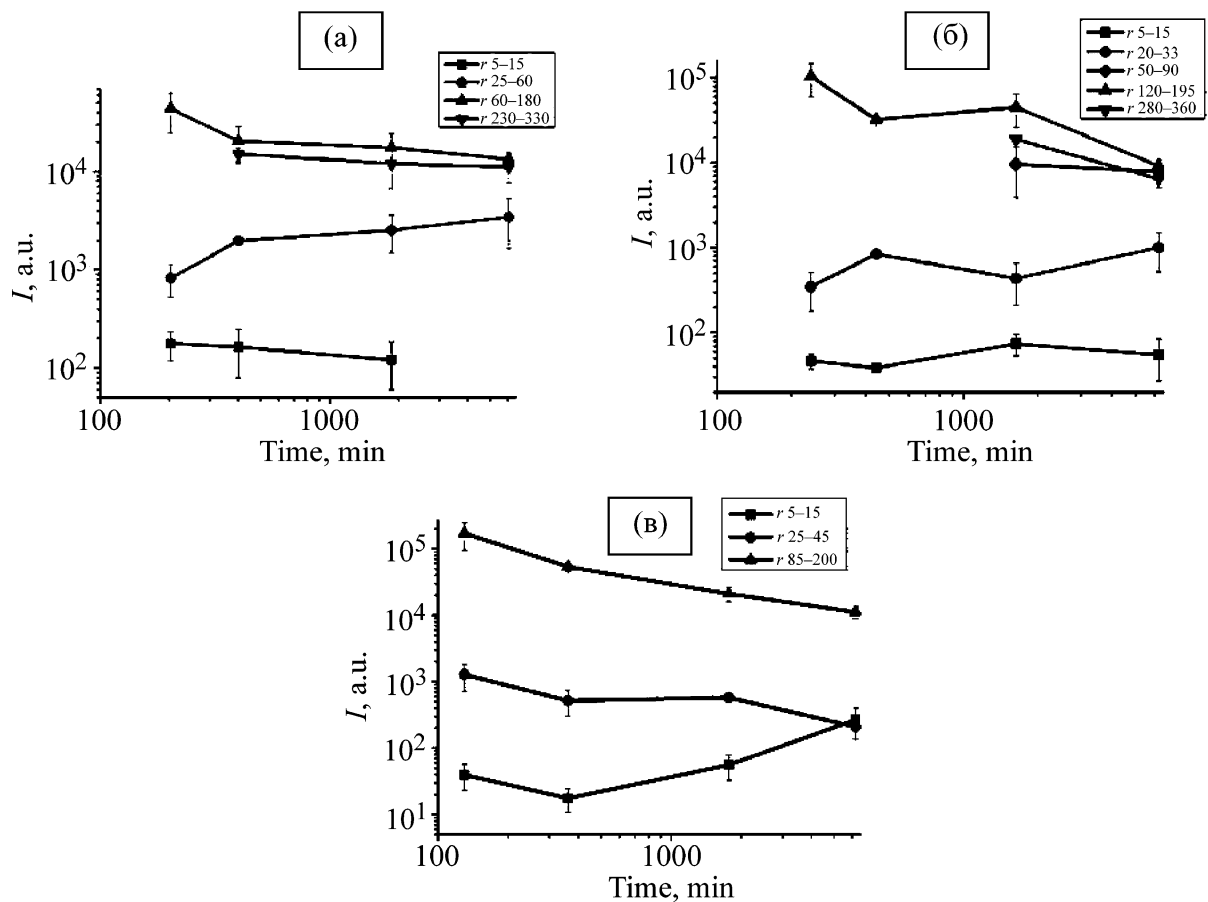


Рис. 6: Изменение со временем интенсивности рассеяния частицами различных групп размеров в образцах: (а) – БК, (б) – УЗпП, (в) – КП.

Некоторые несоответствия суммы приведённых на рис. 6 интенсивностей полной интенсивности рассеяния под углом в 40° , приведённой на рис. 5, объясняются тем, что иногда, как уже говорилось, под разными углами рассеяния видны разные группы частиц.

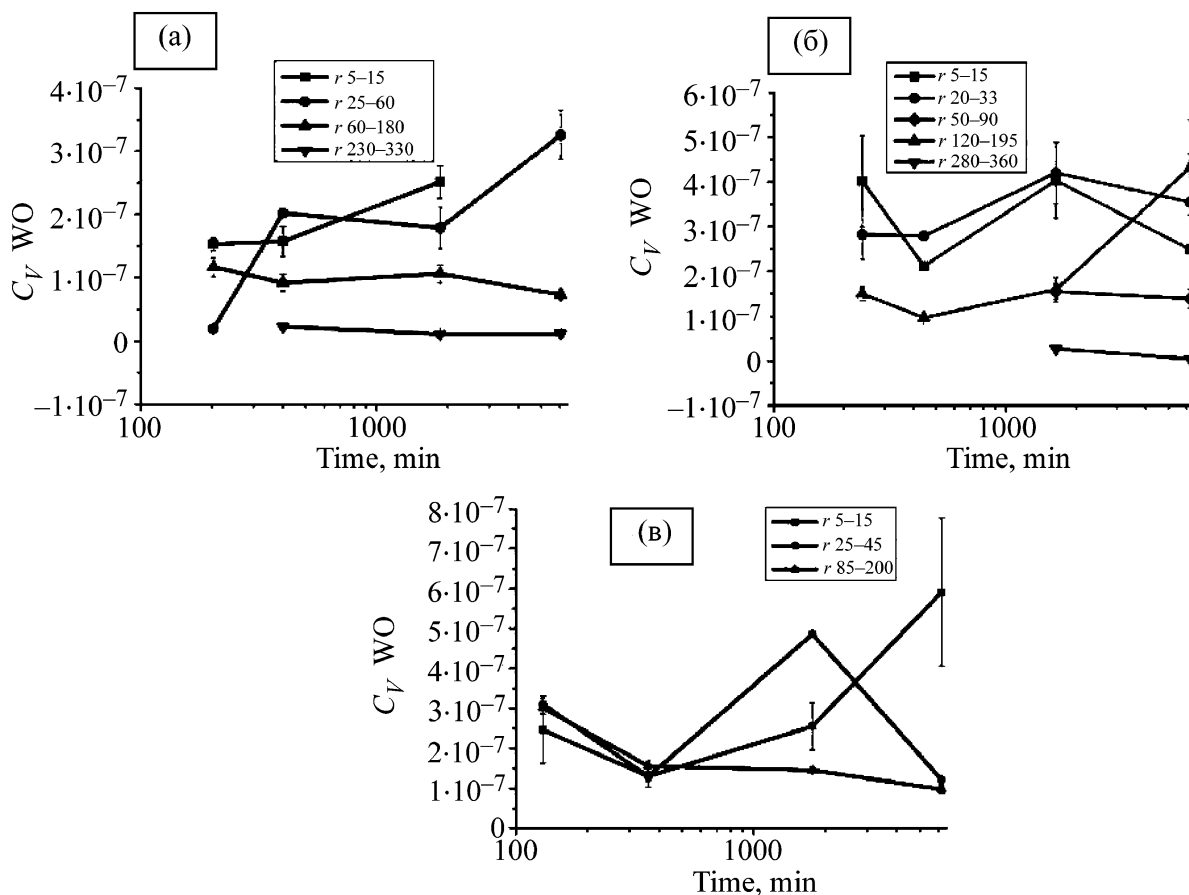


Рис. 7: Изменение со временем объёмной концентрации C_V оксида вольфрама в частицах различных размерных групп: (а) – БК, (б) – УЗнП, (в) – КП.

Заметим также, что в образце КП не обнаруживались самые большие и сильно рассеивающие, радиусом ~ 300 нм, частицы, а интенсивность рассеяния, тем не менее, почти всё время превосходила интенсивность в остальных образцах, а в остальное время была к ней близка. Ясно, что эти особенности интенсивности рассеяния обусловлены изменениями концентрации частиц различных размеров. С практической точки зрения также именно поведение концентраций разных частиц наиболее интересно для приложений, например, для подготовки сырья для метаматериалов и других нужд.

По данным о размерах и интенсивности рассеяния мы попытались дать сравнительную оценку поведения концентраций частиц разных размерных групп в разных образцах. Точнее, оценивалась объёмная концентрация C_V оксида вольфрама, содержащейся в частицах каждого размера. Использовалось приближение Рэля–Ганса–Дебая. При этом считалось, что самые мелкие частицы состоят только из оксида вольфрама

и имеют показатель преломления $n = 2.2$, а более крупные частицы, в соответствии с рис. 3(б), содержат 26% оксида вольфрама и 74% воды и имеют показатель преломления 1.606. Понятно, что для точного определения концентраций нужно иметь сведения о настоящей форме частиц, которых у нас нет, и использовать теорию Ми однако и в сферическом РГД-приближении можно сделать оценки концентраций, позволяющие сравнить поведение концентраций частиц разных групп в разных образцах.

Результаты такой оценки приведены на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что в образце БК самые мелкие частицы, моночастицы оксида вольфрама, через 2–3 суток пропадают, по-видимому, образуя более крупные агрегаты и “переходя” в другую размерную группу (“увеличение” оценочной величины C_V для мелких частиц через 30 часов после приготовления может быть связано с образованием ди- и тримеров и с несоответствием их сферической модели). Соответственно растёт количество вещества в частицах с радиусом 25–60 нм, а более крупные, ~ 100 –300 нм, постепенно агрегируют и выпадают в осадок, и количество вещества в них уменьшается. Обработка ультразвуком после получения частиц в плазменном разряде (УЗпП, рис. 3(б)) позволяет стабилизировать объёмную концентрацию WO_3 и замедляет как образование самых крупных агрегатов, так и выпадение их в осадок, удерживая практически постоянной величину C_V для мелких и средних частиц.

В то же время образец КП, приготовленный в присутствии кавитации, показывает не только отсутствие падения, но даже рост со временем концентрации WO_3 , содержащегося в самых мелких, как мы предполагаем, моночастицах оксида вольфрама. В то же время в этом образце не возрастает C_V для частиц среднего размера, а частицы с радиусами 85–200 нм, по-видимому, распадаются на “элементарные” или “первичные” моночастицы оксида. При этом через 4 суток полное количество WO_3 во взвеси в 1.5–2 раза больше, чем в образце БК и несколько больше, чем в образце УЗпП.

Таким образом, в результате исследований, проведенных пока на частицах одного оксида, уже можно тем не менее заключить, что, во-первых, ультразвуковая обработка суспензии частиц оксида металла, полученных в акустоплазменном разряде, улучшает дисперсность и стабилизирует дисперсную систему. Во-вторых, применение мощного ультразвука, создающего кавитацию, при синтезе наночастиц оксида вольфрама позволяет получить более высокодисперсную и более стабильную суспензию наночастиц по сравнению с суспензией, полученной в отсутствие кавитации, что согласуется с данными наших предыдущих работ [2–5].

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Н. А. Булычев, М. А. Казарян, Л. Л. Чайков и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **41**(9), 33 (2014).
- [2] R. F. Ganiev, N. A. Bulychev, V. N. Fomin, et al., Doklady Chemistry **407**, 54 (2006).
- [3] N. A. Bulychev, E. V. Kisterev, I. A. Arutunov, and V. P. Zubov, Journal of the Balkan Tribological Association **1**(14), 30 (2008).
- [4] N. A. Bulychev, Inorganic Materials **46**(4), 393 (2010).
- [5] N. Bulychev, B. Dervaux, K. Dirnberger, et al., Macromolecular Chemistry and Physics **9**(211), 971 (2010).
- [6] *Photon correlation and light beating spectroscopy*. Ed. by H. Z. Cummins, E. R. Pike (Plenum Press, New York London, 1974). Перевод: Камминс Г., Пайк Э., перевод Божкова А.И., Власова Д.В. *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов* (М., Мир, 1978) - 500с.
- [7] N. A. Clark, J. H. Lunachek, and G. B. Benedek, Amer. J. of Phys. **38**(4), 575 (1970).
- [8] T. Palberg, H. Reiber, T. Köller, et al., *Super-heterodyne light scattering on interacting colloidal suspensions: theory and experiment*. ArXiv.org>cond-mat>arXiv:0811.2321 (2008).
- [9] G. Mie, Ann. d. Phys. 377 (1908).
- [10] M. Kerker, *The scattering of light and other electromagnetic radiation* (New York Academic Press, 1980).
- [11] I. M. Tiginyanu, Appl. Phys. Lett. **78**, 1074 (2001.)
- [12] К. Ф. Борен, П. Р. Хафмен, *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М., Мир, 1986).
- [13] Ван де Хюлст, *Рассеяние света малыми частицами* (М., Изд-во иностр. литер., 1961).

Поступила в редакцию 29 сентября 2014 г.