ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

УДК 538.91; 541.18

САМООРГАНИЗАЦИЯ ЧАСТИЦ ПРИ ИСПАРЕНИИ КАПЕЛЬ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА КВАРЦЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

И. В. Моряков, З. А. Заклецкий, Н. Г. Гусейн-заде, А. М. Анпилов

В статье представлено экспериментальное исследование процессов самоорганизации, которые возникают при испарении капель коллоидного раствора наноуглерода в этаноле с поверхности кварцевого стекла. Обсуждаются вопросы влияния содержания дистиллированной воды в коллоидном растворе и градиента температур на подложке на распределение наночастиц и их агломератов по площади контакта капли с поверхностью. Рассмотрено и описано испарение мультикомпонентной капли с точки зрения массопереноса с помощью определения характерных механизмов движения жидкости в капли, как основную причину движения наноуглеродных наночастиц. Проводится подробный анализ нанесённых с помощью капельного покрытия нанослоев и агломератов наночастиц, определяется оптимальный режим по температуре подложки и содержанию чистой воды, при котором наблюдается наиболее равномерное пространственное распределение наночастиц по площади контакта капли с подложкой, а также дополнительные режимы с пространственно-однородным распределением агломератов наночастиц (более 10 *мкм).*

Ключевые слова: испарение капель коллоидного раствора, наноуглеродное покрытие, самоорганизация.

ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: igor_miw@mail.ru.

Введение. Капельное испарение – достаточно важное направление, в рамках которого было проведено множество как прикладных, так и теоретических исследований. В частности, понимание процесса испарения капель важно в таких направлениях как струйная печать, распылительная сушка, испарительные охладители, медицинская диагностика, впрыск топлива в двигатели внутреннего сгорания, распыление пестицидов в сельском хозяйстве и пр. [1–3].

Диффузное испарение капель – достаточно сложный процесс, сопровождаемый тепло- и массопереносом. Во время данного процесса интенсивность испарения зависит от температуры окружающего воздуха и поверхности, на которой размещена капля. Одно из важнейших направлений при испарении многокомпонентных капель – получение наноструктур путем самоорганизации, индуцированной испарением [4–7].

Имеется большое число работ, в которых приводятся результаты исследований процесса испарения капель этанол–вода, например, [8–16]. В частности, в работе [17] приведена простая численная модель всего процесса испарения капли коллоидного раствора, которая учитывала изменение вязкости и скорости испарения. Показано, как пространственное распределение наночастиц зависит от концентрации добавок к растворителю и скорости испарения. В частности, продемонстрировано первоочередное влияние скорости испарения капли на формирование “кофейного кольца” вдоль контактной линии капли.

В работе [18] показано, что краевой угол смачивания уменьшается при испарении бинарных капель изопропанол–вода на плоской полимерной подложке в режиме постоянной линии контакта. При этом при некотором критическом значении капля становилась нестабильной и распадалась на несколько более мелких капель.

Основная цель настоящей работы состояла в том, чтобы исследовать процесс самоорганизации наночастиц коллоидного раствора наноструктурированного углерода в этаноле при испарении одиночных капель. В этой связи важно было определить характерные типы распределения крупных агломератов частиц (более 10 мкм) в испаренном остатке по поверхности образцов в зависимости от содержания дистиллированной воды и температуры подложки. Коллоидный раствор был получен при помощи импульсного многоискрового разряда в этаноле с инжекцией газа в межэлектродное пространство. Подробно описание разрядной камеры, методики получения коллоидного раствора, а также его параметры приведены в работах [19–22].

Результаты исследований по самоорганизации частиц коллоидного раствора наноуглерода в этаноле особенно востребованы при получении алмазоподобных углеродных

(diamond like carbon, DLC) покрытий и пленок. Данные покрытия ранее применялись для решения широкого спектра прикладных задач: при создании антибактериальных покрытий [19], в СВЧ-технике для снижения вторичной электронной эмиссии [20, 21] и при получении алмазных покрытий плазмохимическим способом [22]. Одна из проблем, возникающих при получении DLC покрытий, состоит в том, чтобы добиться высокой степени их однородности и адгезии, особенно при толщинах ∼1 мкм.

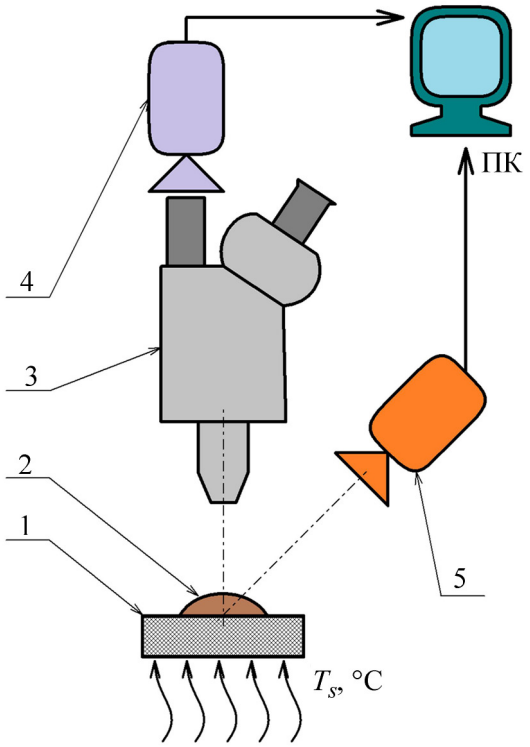


Рис. 1: *Схема эксперимента:* 1 – *предметное стекло,* 2 – *капля коллоидного раствора,* 3 – *оптический микроскоп,* 4 – *цветная камера,* 5 – *ИК-камера.*

Экспериментальная установка. На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки. На подогреваемое предметное стекло (1) наносилась капля коллоидного раствора наноструктурированного углерода в этаноле (2). В качестве оптического микроскопа (3) использовался тринокулярный микроскоп Edmund Optics E-Zoom с общим увеличением от 8x до 50x. Одна из окулярных труб была оснащена цветной камерой с разрешением 8.9 Мп Thorlabs CS895CU (4), позволяющей осуществлять фото- и видеофиксацию изображения. Температура поверхности подложки измерялась при помощи ИК-камеры Optris-640i (5). Изображения с обеих камер выводились на персональный компьютер. Для нагрева подложки использовался контактный метод нагрева, дополнительно тем-

пература контролировалась с помощью термопары, приложенной к нагревающей поверхности.

Капля коллоидного раствора с помощью микролитрового дозатора вертикально осаждалась на очищенном предметном стекле (оптическое стекло ГОСТ 9284-75).

Экспериментальные результаты и обсуждения.

Возникновение стационарных процессов при высыхании капли коллоидного раствора наноструктурированного углерода. Для исследования процесса образования крупных агломератов в капле коллоидного раствора углерода в этаноле проводилась серия экспериментов по схеме, представленной на рис. 1. Капли коллоидного раствора объёмом 4 мкл и 2 мкл наносились на расположенное горизонтально предметное стекло. После этого подложка вводилась в поле зрения объектива микроскопа с помощью поворотного механизма. Процесс испарения проходил при температуре атмосферного воздуха 21° и влажности 25% и фиксировался при помощи камеры, установленной на микроскопе, и ИК-камеры. Процесс высыхания капель занимал до 120 секунд в зависимости от объема капли.

Ансамбль частиц в испаряющейся капле коллоидного раствора наноуглерода в этаноле можно рассмотреть, как пример самоорганизующейся системы. Самоорганизация в капле или тонкой пленке подразумевает переход системы от начального состояния – коллоидный раствор, к конечному состоянию, когда коллоидные частицы образуют агломераты, теряют подвижность, осаждаются на поверхности образца и формируют фиксированные пространственные структуры. Процесс испарения проходит в несколько стадий и является необратимым. Переход системы от исходного в конечное состояние обусловлен испарением этилового спирта во внешнюю среду: объем растворителя непрерывно сокращается, вследствие чего капиллярные силы совершают работу по упорядочиванию системы.

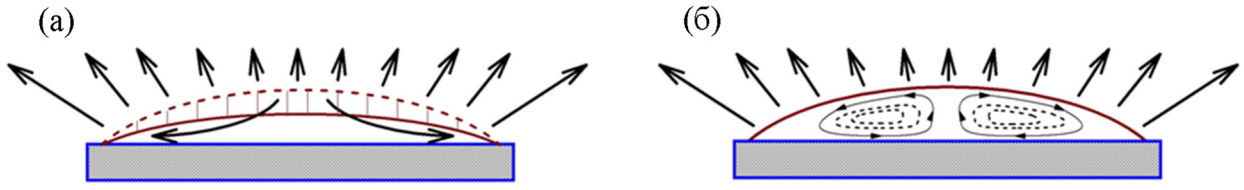


Рис. 2: *Схема высыхания капли: (а) режим с закрепленной контактной линией; (б) течения Марангони.*

Поглощение энергии из окружающей среды происходит в процессе испарения и прекращается по его завершению. Испарение этанола с границы газ–жидкость в капле коллоидного раствора на поверхности стекла происходит неравномерно, вследствие чего в объеме возникает движение жидкости. Можно выделить два типа гидродинамических потоков: капиллярное течение (рис. 2(а)) и течение Марангони (рис. 2(б)) [23]. Капиллярное течение возникает вследствие закрепления и последующего удержания контактной линии капли на подложке. Данный процесс, так называемый режим линии постоянного контакта (CCL), возникает из-за уменьшения высоты капли и контактного угла смачивания. Суть его состоит в том, что по краям капли процесс испарения происходит более интенсивно, чем в центре. Для поддержания удержания контактной линии и компенсации испаренного вещества растворитель начинает перемещаться от центра капли к краям, при этом гидродинамические потоки увлекают взвешенные в жидкости наночастицы углерода. Таким способом формируется характерная кольцеобразная структура, так называемый эффект “кофейного кольца”. Конвекционные потоки (течения Марангони) в объеме капли коллоидного раствора появляются вследствие возникающего градиента температур на поверхности капли (рис. 3) и в ее объеме.

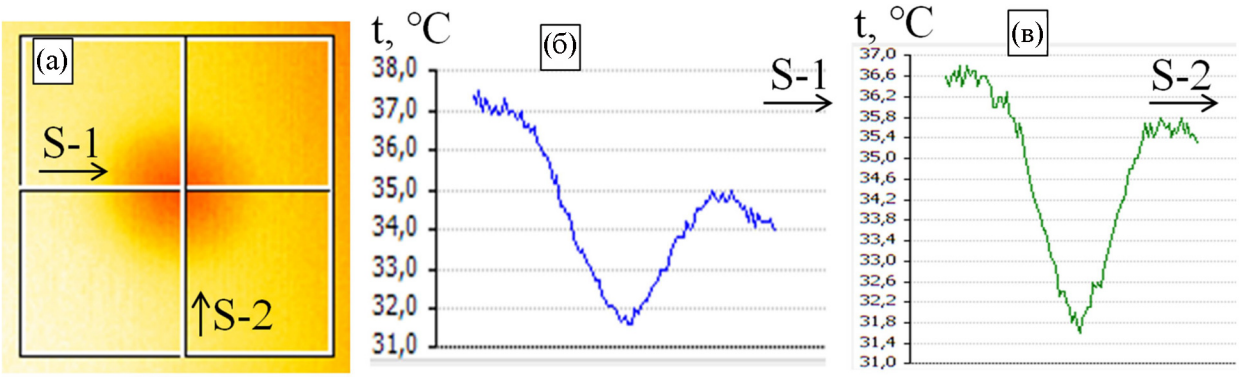


Рис. 3: *Фотография испаряющейся капли коллоидного раствора на поверхности предметного стекла: (а), (б) и (в) – профили температур. Изображения получены с помощью ИК-камеры.*

Рассмотрим процесс высыхания капли коллоидного раствора углерода в этаноле объёмом 4 мкл на поверхности стекла (рис. 4). На первом этапе капля сохнет в режиме с закрепленной границей (рис. 4(а)). В этом режиме вдоль контактной линии формируется “кофейное кольцо”. Затем вследствие быстрого охлаждения верхнего слоя капли и поступления энергии в нижние слои от подложки возникают вихревые потоки. У краевой границы капли образуются вихревые течения – 8 шт (рис. 5). При этом внутри

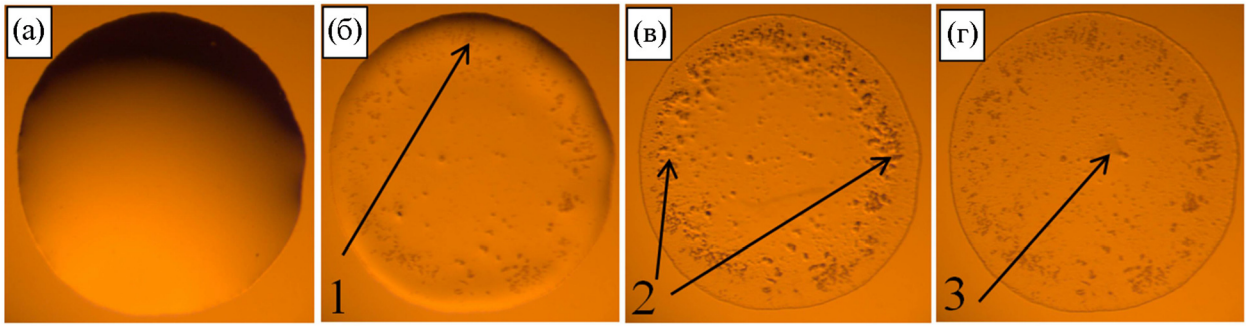


Рис. 4: *Стадии испарения капли коллоидного раствора углерода: (а) высыхание в режиме закрепленной линии контакта; (б) возникновение утолщенной области у границы; (в), (г) стягивание капли к центру. Пояснения* 1–3 *в тексте.*

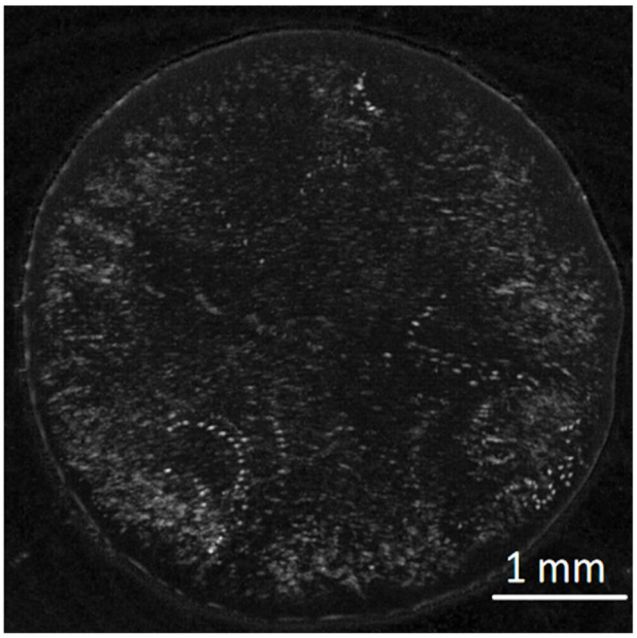


Рис. 5: *Треки крупных (более* 10 *мкм) частиц при испарении капли коллоидного раствора.*

каждого “вихря” существует зона спокойствия, где концентрируются наночастицы и их агломераты. При этом по мере уменьшения толщины капли и увеличения размеров агломератов их скорость уменьшается. На рис. 5 приведены полученные треки наиболее крупных агломератов наночастиц в испаряющейся капле коллоидного раствора углерода в этаноле. Диаметр вихревых течений составлял около 0.5 мм.

На последнем этапе высыхания капли вдоль контактной линии возникает область, толщина которой больше, чем в центре (1) на рис. 4(а). Возникновение данной области вероятно связано с тем, что капиллярные течения помимо наночастиц увлекают к границе капли и молекулы примесных соединений (особенность изготовления коллоидного раствора углерода в этаноле электроискровым методом состоит в том, что в процессе обработки исходного чистого этилового спирта происходит наработка не только твердой фазы – наночастиц, но и других соединений, напр., легкой органики). Данные соединения скапливаются у контактной линии. В процессе испарения растворителя в приграничной области меняется соотношение между этанолом и примесными веществами, что приводит к изменению (увеличению) сил поверхностного натяжения, а, следовательно, и контактного угла смачивания. При некотором значении концентрации примесных веществ (в работе [24] показано, что данное явление может наблюдаться уже при концентрации этанола менее 50%), оставшихся в капле, сила поверхностного натяжения нарастает настолько, что капля "стягивается" к центру (рис. 4(в) и (г).) В дальнейшем высыхание происходит в режиме постоянного угла контакта.

Анализ препарата частиц капли коллоидного раствора углерода в этаноле на предметном стекле. Каждый из описанных выше этапов высыхания капли – высыхание в режиме закрепленной линии контакта, возникновение капиллярных течений, образование утолщенной области вдоль линии контакта, а также стягивание капли к центру – влияют на самоорганизацию наночастиц коллоида на поверхности предметного стекла и на распределение наночастиц и их агломератов по площади контакта капли с подложкой. Так во время режима с закрепленной линией контакта формируется так называемое "кофейное кольцо". Вихревые потоки образуют области со скоплениями агломератов частиц вдоль "кофейного кольца". При возникновении утолщенной области формируется внутреннее кольцо из крупных агломератов частиц, (2) на рис. 4(в). На последнем этапе, во время "стягивания" капли, находящиеся в объёме не закрепившиеся на поверхности частицы переносятся в центр капли. При этом основная доля частиц осаждается на поверхность подложки в области "кофейного кольца" и периферийной зоне вихревых течений.

Для определения влияния температуры и объемной доли дистиллированной воды на самоорганизацию частиц коллоидного раствора углерода в этаноле был проведен ряд экспериментов. Их результаты представлены на рис. 6 и рис. 7.

Из рис. 6(д) и рис. 6(и) видно, что практически все наночастицы осаждаются в зоне "кофейного кольца". Добавление дистиллированной воды в капле влияет на процесс

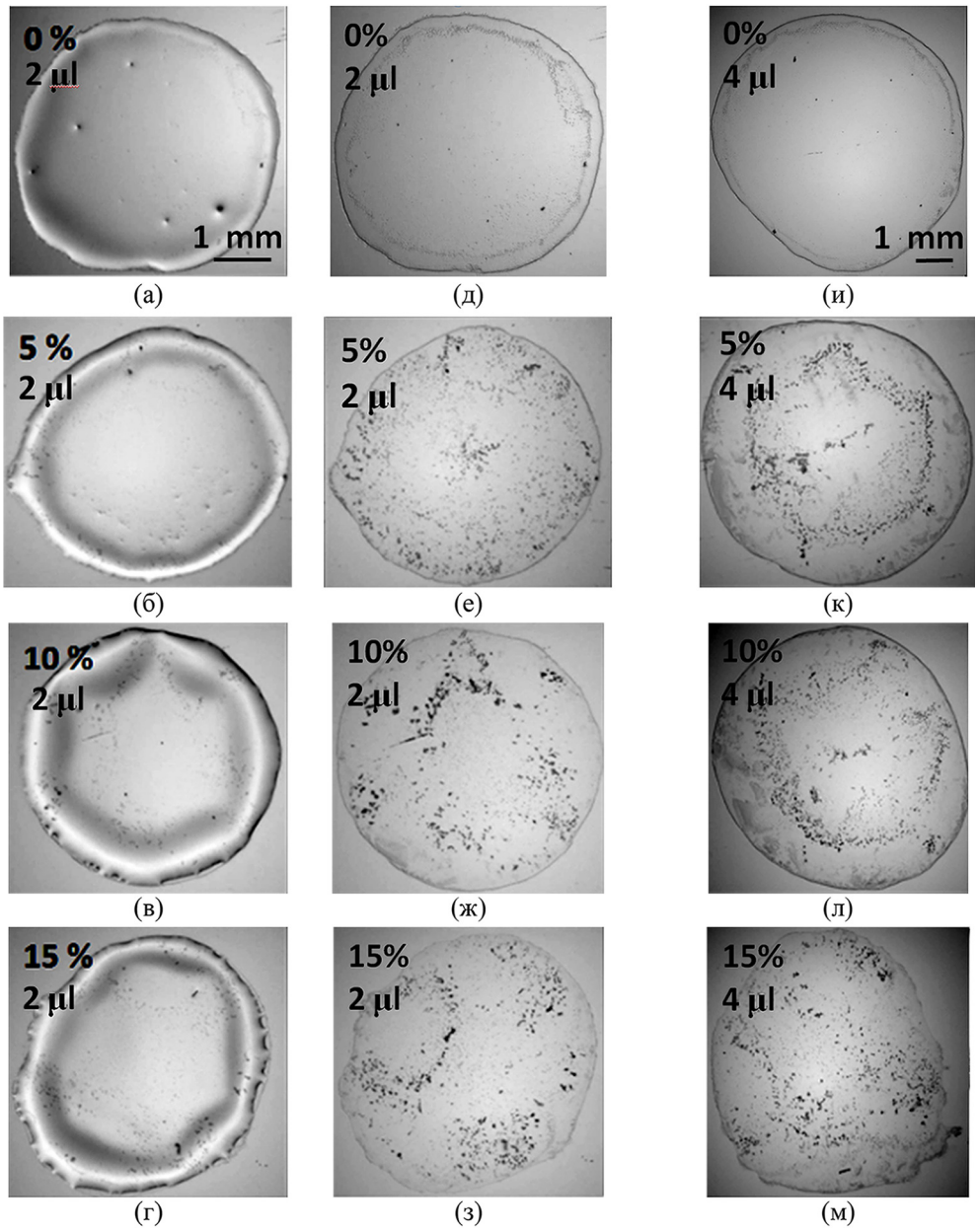


Рис. 6: *(а)–(г) фотографии капли коллоидного раствора в процессе высыхания при возникновении утолщенной области при разном разбавлении дистиллированной водой; (д)–(м) фотография препарата частиц капли коллоидного раствора при разном разбавлении дистиллированной водой. Изображения получены при помощи оптического микроскопа. Объем капли и процент разбавления коллоидного раствора дистиллированной водой указан цифрами на каждом изображении.*

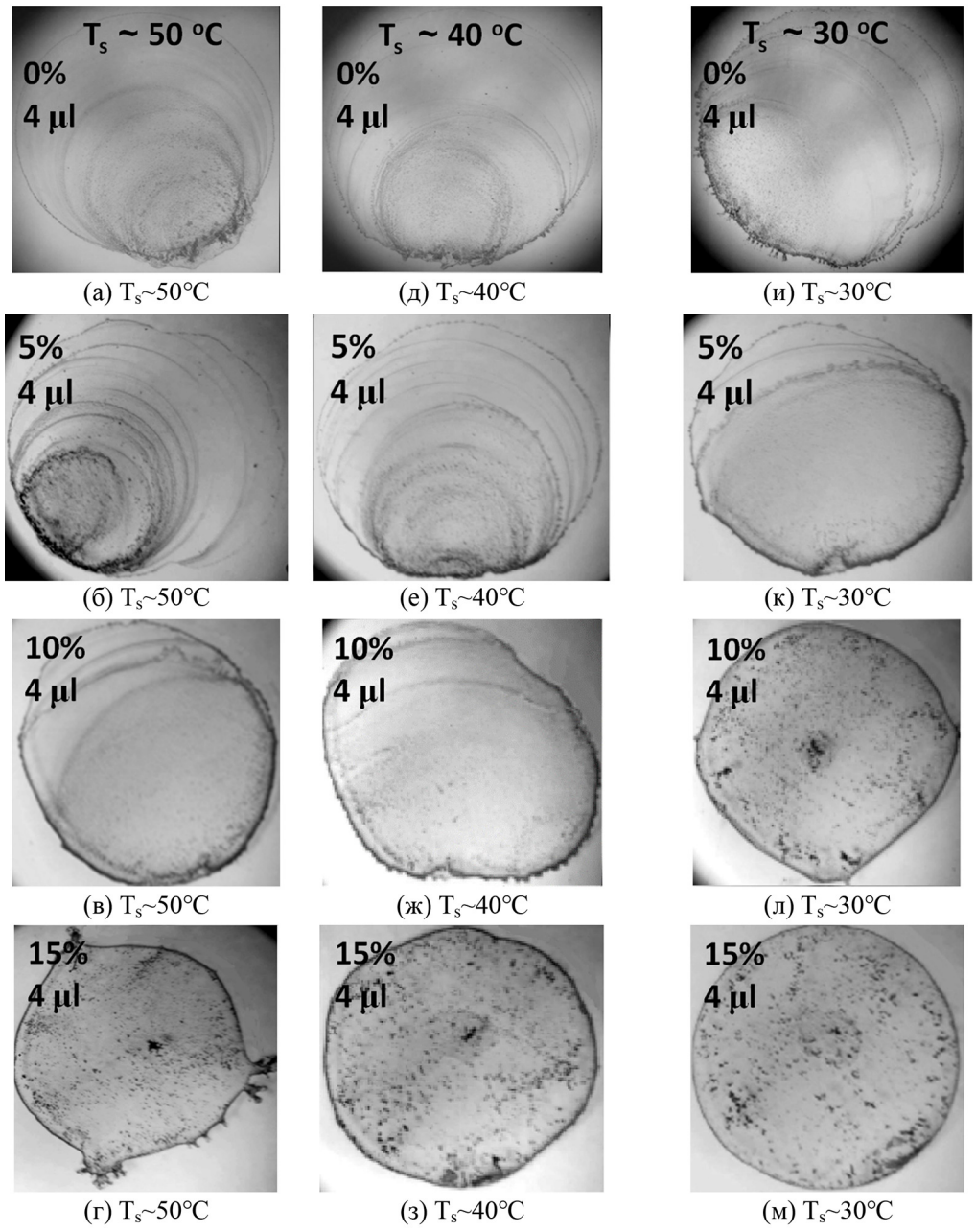


Рис. 7: *Фотографии препарата частиц капли коллоидного раствора углерода в этаноле объемом* 4 *мкл при разном разбавлении дистиллированной водой и температуре подложки* T_s. *Изображения получены при помощи оптического микроскопа. Объем капли и процент разбавления коллоидного раствора дистиллированной водой указан цифрами на каждом изображении.*

самоорганизации частиц коллоидного раствора. Так с увеличением концентрации дистиллированной воды увеличивается и размер утолщенной области вдоль контактной линии капли. Тем самым расширяется зона, в которой осаждаются агломераты наночастиц. В целом, добавление дистиллированной воды приводит к тому, что крупные агломераты наночастиц осаждаются на подложку более равномерно (рис. 6(е)–(з) и рис. 6(к)–(м)).

На рис. 3 изображена карта распределения температуры подложки и капли. Отметим, что в эксперименте из-за закрепления подложки на поворотном механизме распределение температур было неоднородным, максимальный перепад температур составил до 3 °C. В случае нагрева подложки (рис. 7) на испарение капли существенное влияние оказывает градиент температур. При нагреве поверхности после осаждения капля начинает движение в сторону увеличения температуры. Это связано с тем, что поверхностное натяжение зависит от температуры [25]. В данном случае сила поверхностного натяжения для капли уменьшается с ростом температуры, в результате этого возникает градиент этой силы вдоль подложки.

Из рис. 7((а), (д), (и)) видно, что нагрев подложки приводит к перемещению границы “кофейного кольца”. При этом не возникает утолщенная область вдоль линии контакта. По сравнению со случаем, когда нагрев поверхности не производился (рис. 6(д), (и)), в испаренном остатке видны частицы в центральной области. Увеличение концентрации воды приводит к тому, что движение капли по поверхности образца не возникает (рис. 7(г), (з), (л), (м)). Это связано с выравниванием силы поверхностного натяжения за счет перемещения воды к границе раздела в капле. При этом время испарения капель с данной концентрацией воды для температуры подложки 50 °C вдвое меньше, чем для подложки с температурой 30 °C. В целом, сочетая нагрев подложки и добавление дистиллированной воды, можно значительно улучшить равномерность осаждения наночастиц и их агломератов по всей площади контакта капли.

Заключение. Для создания материалов методом “снизу-вверх” при помощи испарительной самоорганизации капель коллоидных растворов важно определить условия, при которых основной материал, в данном случае наночастицы углерода, не будут выноситься преимущественно на периферию, а будут формировать относительно равномерный осадок по всей площади контакта капли с подложкой.

В работе выделены основные этапы процесса высыхания капли коллоидного раствора наноструктурированного углерода в этаноле: высыхание в режиме закрепленной линии контакта, возникновение капиллярных течений, образование утолщенной области вдоль линии контакта, а также стягивание капли к центру.

Показано, что на процесс самоорганизации наночастиц можно оказать влияние при помощи разбавления исходного коллоидного раствора дистиллированной водой. Так уже при разбавлении исходного коллоидного раствора на 5% можно добиться ослабления эффекта “кофейного кольца” – крупные агломераты наночастиц будут распределяться по всей площади контакта капли с подложкой.

Приводятся результаты, показывающие, что данный эффект можно усилить за счёт нагрева поверхности. В дальнейшем полученные результаты будут использованы для проведения экспериментов с капельными наноуглеродными покрытиями в биологических и электрофизических задачах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

[1] D. Zang, S. Tarafdar, Yu. Yu. Tarasevich, et al., Phys. Rep. **804**, 1 (2019). EDN: HMEGXP. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2019.01.008.

[2] H. Y. Erbil, Adv. Colloid Interface Sci. **170**, 67 (2012). DOI: 10.1016/j.cis.2011.12.006.

[3] K. S. Kolegov, L. Yu. Barash, Adv. Colloid Interf. Sci. **285**, 102271 (2020). EDN: BEBGWV. https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102271.

[4] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, Adv. Mater. **11**, 579 (1999). DOI: 10.1557/mrs2004.183.

[5] C. J. Brinker, MRS Bulletin **29**, 631 (2004). https://doi.org/10.1557/mrs2004.183.

[6] Y. Lu, H. Fan, A. Stump, et al., Nature **398**, 223 (1999). DOI: 10.1038/18410.

[7] П. В. Лебедев-Степанов, Р. М. Кадушников, С. П. Молчанов и др., Российские нанотехнологии **8**(3-4), 5 (2013). EDN: PXWTKZ.

[8] S. M. Rowan, G. McHale, M. I. Newton, M. Toorneman, J. Phys. Chem. B **101**, 1265 (1997). https://doi.org/10.1021/jp962795v.

[9] K. Sefiane, L. Tadrist, M. Douglas, Int. J. Heat Mass Transf. **46**, 4527 (2003). https://doi.org/10.1016/S0017-9310(03)00267-9.

[10] A. K. Cheng, D. M. Soolaman, H. Z. Yu, J. Phys. Chem. B **110**, 11267 (2006). https://doi.org/10.1021/jp0572885.

[11] C. Liu, E. Bonaccurso, H. J. Butt, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 7150 (2008). DOI: 10.1039/b808258h.

[12] M. Parsa, R. Boubaker, S. Harmand, et al., J. Nanopart. Res. **19**, 268 (2017). DOI: 10.1007/s11051-017-3951-2.

[13] K. Sefiane, Fluid Dyn. Mater. Process. **1**, 267 (2005). DOI: 10.3970/FDMP.2005.001.267.

[14] Y. Hamamoto, J. R. Christy, K. Sefiane, J. Therm. Sci. Technol. **7**, 425 (2012). DOI: 10.1299/jtst.7.425.

[15] Z. Wang, X. F. Peng, A. S. Mujumdar, et al., Dry. Technol. **26**, 806 (2008). https://doi.org/10.1080/07373930802046526.

[16] L. Shi, P. Shen, D. Zhang, et al., Surf. Interface Anal. **41**, 951 (2009). DOI: 10.1002/sia.3123.

[17] K. Ozawa, E. Nishitani, M. Doi, Jpn. J. Appl. Phys. **44**(6A), 4229 (2005). DOI: 10.1143/JJAP.44.4229.

[18] A. A. Pahlavan, L. Yang, C. D. Bain, H. A. Stone, Phys. Rev. Lett., Jul 9;127(2):024501 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevLett.127.024501. PMID: 34296918.

[19] E. M. Barkhudarov et al., Nanomaterials **10**, 2130 (2020). DOI: 10.3390/nano10112130.

[20] A. M. Anpilov et al., Applied Physics, № 4, 11 (2014).

[21] A. M. Anpilov et al., Journal of Physics: Conf. Series, № 1328, 012052 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1328/1/012052.

[22] A. M. Anpilov et al., J. Phys.: Conf. Ser. **1094**, 012030 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/1094/1/012030.

[23] H. Hu, R. G. Larson, Langmuir (2005), Apr 26;21(9):3972-80. DOI: 10.1021/la0475270. PMID: 15835963.

[24] K. Sefiane, L. Tadrist, M. Douglas, International Journal of Heat and Mass Transfer **46**(23), 4527 (2003). ISSN 0017-9310, https://doi.org/10.1016/S0017-9310(03)00267-9.

[25] M. E. Shanahan, K. Sefiane, Sci Rep. **4**, 4727 (2014). DOI: 10.1038/srep04727. PMID: 24740256; PMCID: PMC3989560.

Поступила в редакцию 26 марта 2024 г.
После доработки 2 мая 2024 г.
Принята к публикации 3 мая 2024 г.