

浓悬浮液中纳米 SiO₂ 团聚体的渗透率

夏辉 杨伟国

Permeability of nano SiO₂ aggregates in concentrated suspension

Xia Hui Yang Wei-Guo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 144203 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.144203

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.144203>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于飞秒激光微加工的介质膜损伤修复研究

Study on damage mitigation for dielectric mirrors by using femtosecond laser micromachining

物理学报.2015, 64(15): 154207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.154207>

激光辐照对热退火金属/掺氟二氧化锡透明导电薄膜光电性能的影响

Effects of laser irradiation on the photoelectric properties of thermal-annealed metal/fluorine-doped tin oxide transparent conductive films

物理学报.2015, 64(3): 034211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.034211>

毫秒脉冲激光辐照硅基 PIN 的温度场应力场数值分析

Supercontinuum generation in photonic crystal fiber and tapered single-mode fiber

物理学报.2014, 63(19): 194205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.194205>

万瓦级光纤激光焊接过程中小孔内外等离子体研究

Plasma inside and outside keyhole during 10 kW level fiber laser welding

物理学报.2014, 63(10): 104212 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.104212>

金电极的激光组装制备研究

Study on the fabrication of gold electrode by laser assembling

物理学报.2014, 63(7): 074205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.074205>

浓悬浮液中纳米SiO₂团聚体的渗透率

夏辉[†] 杨伟国

(中南大学物理与电子学院, 长沙 410083)

(2016年1月20日收到; 2016年5月15日收到修改稿)

本文基于悬浮液中渗透性颗粒的短时扩散动力学理论, 采用低相干光纤动态光散射方法, 测量了相同粒径的纳米SiO₂团聚体在不同体积分数时的扩散系数, 利用扩散系数随渗透率的变化关系得到纳米SiO₂团聚体的渗透率. 结果表明: 恒温条件下, 具有一定渗透率的团聚体颗粒扩散得比硬球颗粒快. 实验测量得到的团聚体渗透率与采用photoshop CS6对团聚体SEM图像进行处理计算得到的渗透率符合较好.

关键词: 悬浮液, 渗透率, 团聚体, 动态光散射**PACS:** 42.62.-b, 47.57.E-, 47.57.eb**DOI:** 10.7498/aps.65.144203

1 引言

溶剂可渗透性(多孔性)颗粒常见于化学化工及纳米材料的制备等领域. 在纳米材料的制备过程中, 悬浮液中多孔性颗粒的渗透率直接影响其扩散、沉降、黏滞性质, 从而影响到纳米颗粒的分散、吸附、团聚等特性^[1-3]. 目前, 对于多孔性颗粒的研究已成为当今的热点课题. Mora等^[4]采用滴落涂布法将胶体金纳米颗粒与多孔硅混合形成金属复合半导体材料, 研究发现渗透率大小对该材料的光致发光性能起着关键作用. 然而对多孔性颗粒渗透率的实验研究在国内外还鲜有报道. 在化工、合成高分子等领域, 溶剂可渗透性胶体颗粒悬浮液存在于大量的合成材料中, 如在胶体科学中实验合成的绒毛状球体系统, 由大量多孔且相互交联的微凝胶球体组成, 其体积随着温度的变化而发生显著的变化^[5]. 可见, 考虑悬浮液中溶剂可渗透性颗粒的渗透率大小对扩散动力学特性的影响, 不仅具有理论意义, 还将对纳米材料的合成及应用、颗粒分散技术、生物制药、废水废料的处理等许多前沿研究领域产生积极的影响.

在理论上, 硬球模型已经成功应用于研究多种

无孔颗粒在溶液中的扩散动力学过程^[6]. 实验上, 动态光散射方法凭借其无扰、快速、高效、实时、精准等特点而广泛应用于生物制药、物理化学、高分子、聚合物、纳米材料等领域. 动态光散射技术基于光的单散射理论, 通过测定散射光中微小频移及其角度依赖性来得到悬浮液中散射颗粒的动态特性^[7]. 然而对于浓悬浮液, 光在浓悬浮液中传播时复散射占据主要地位, 使得单散射光的检测变得十分困难. 我们利用低相干光源有效地抑制复散射光, 在容器壁附近仅检测到从浓悬浮液中散射回的单次散射光, 从而可利用单散射理论来解析实验数据, 采用低相干干涉计并结合传统的动态光散射法, 建立了一种检测浓悬浮液系统中颗粒的粒径分布及其动态特性的方法^[8-12]. 本文利用光纤型低相干的动态光散射装置, 以团聚体平均尺度(二次粒径)为500 nm, 不同体积分数的SiO₂团聚体悬浮液作为检测样品, 通过对从悬浮液中散射回的背散射光光谱进行检测和分析, 从而得到多孔性颗粒的渗透率. 结果表明, 渗透性颗粒由于内部空隙的存在, 会促使其扩散加速; 实验值跟特定渗透率下的浓悬浮液中渗透性颗粒的短时扩散动力学理论相符合, 从而经实验提出了一种测量浓悬浮液中多孔性颗粒渗透率的方法.

[†] 通信作者. E-mail: xhui73@csu.edu.cn

2 理 论

2.1 浓悬浮液中渗透性颗粒的扩散

对于在单分散悬浮液中的溶剂可渗透性颗粒, 将单个颗粒看作粒径为 R , 渗透率为 k , 各向同性且均匀的球形渗透性颗粒. 利用浓悬浮液中渗透性颗粒的短时扩散动力学数值模拟的结论, 并结合 Cohen-de Schepper 近似和 Percus-Yevick 近似, 得到了有效扩散系数 D_{eff} , 其是关于粒径与流体动力学屏蔽深度比值 β 和悬浮液固相体积分数 ϕ 的函数在短时扩散区域, 表示如下^[13]:

$$\frac{D_{\text{eff}}(\beta, \phi)}{D(\beta)} = 1 + \frac{\lambda_t(\beta)}{1.8315} \left[1 - \frac{(1-\phi)^3}{1-\phi/2} \frac{1}{S(\mathbf{q}R, \phi)} \right], \quad (1)$$

其中 $\beta = R/\sqrt{k}$, $S(\mathbf{q}R, \phi)$ 为静态结构因子, $\mathbf{q} = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda$ 为散射波矢, n 为悬浮液的折射率, θ 为散射角, λ 为光源波长 $D(\beta)$, $\lambda_t(\beta)$ 都是关于 β 的函数.

2.2 纳米团聚体的渗透率

Brinkman^[14] 把悬浮液中的纳米团聚体当成一种多孔结构, 通过计算多孔介质流场中颗粒所受拖拽力的大小, 结合达西定律得到多孔结构渗透率 k' 的表达式为

$$k' = k_0 \left[1 + \frac{3}{4}\varphi \left(1 - \sqrt{\frac{8}{\varphi} - 3} \right) \right], \quad (2)$$

其中, $k_0 = 2R^2/9\varphi$, $\varphi = 1 - \sigma$ 为团聚体内固相体积分数, σ 为孔隙率.

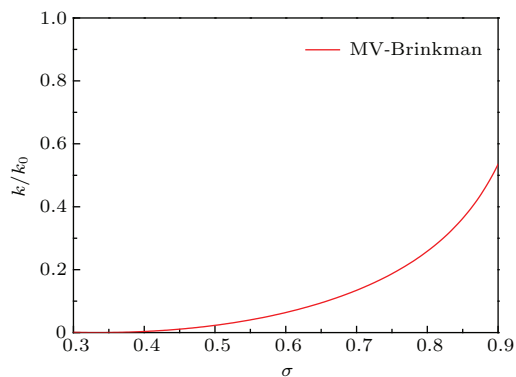


图1 归一化渗透率随孔隙率的变化关系
Fig. 1. The normalized permeability as a function of the porosity σ .

由于团聚体颗粒彼此间相互接触, 考虑颗粒之间的短程力效应^[15], 对渗透率(2)式进行了修正, 得到此种情况下的渗透率 k :

$$k = \frac{k_0}{1 - 0.6 e^{-10\varphi}} \left[1 + \frac{3}{4}\varphi \left(1 - \sqrt{\frac{8}{\varphi} - 3} \right) \right]. \quad (3)$$

根据(3)式, 可得到团聚体的归一化渗透率随孔隙率的变化关系如图1所示. 由图1可见, 随着团聚体孔隙率的增大, 其渗透率也随之增大.

3 实验与讨论

3.1 样品制备

实验中, 采用两步法制备悬浮液样品: 以去离子水为基液, 粉体材料为平均粒径(一次粒径)为 100 nm 的 SiO_2 颗粒(如图2所示). 由于纳米 SiO_2 颗粒尺寸小, 比表面积大, 粒子微孔多而吸附力较强, 使颗粒极易在悬浮液中产生团聚现象. 为了保证悬浮液良好的分散性, 向基液中加入适量分散剂 PVP, 将两者均匀混合, 在中速搅拌分散的条件下加入一定量 SiO_2 颗粒, 分散一定时间后得到体积分数为 0.05 的悬浮液. 以该悬浮液为标准样品, 采用稀释的方法分别配置体积分数为 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 的悬浮液样品. 实验测量前, 用超声波清洗器对每组样品进行一个小时的水浴超声振荡, 破坏纳米团聚体中颗粒间的吸引力, 加速颗粒与分散剂的相互作用, 使纳米颗粒更好地分散在基液中, 改善其稳定性. 测量过程中, 实验温度 $T = 289$ K.

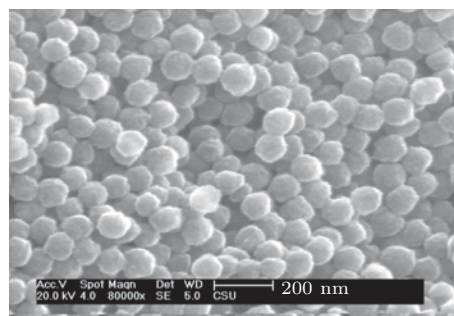


图2 纳米 SiO_2 颗粒扫描电镜 (SEM) 图
Fig. 2. The SEM image of nano SiO_2 particles.

3.2 实验结果与分析

图3为光纤型低相干动态光散射实验装置图. 用超辐射发光二极管作为低相干光源以及光纤型的迈克耳孙干涉仪来组成低相干迈克耳孙干涉仪. 其中, 光源的中心波长为 840 nm, 谱宽为 48 nm,

相干长度为 $6.5 \mu\text{m}$. 通过光纤耦合器将入射的宽带光源分成两束, 一束作为参照光经校准后照射到平面镜上再返回, 另外一束光经过校准后照射到样品上, 利用宽带光源的特性以及干涉仪的基本原理, 只有当两束光所历经的光程差小于或者等于光源的相干长度时, 背散射光才有可能作为干涉信号被检测到, 而宽带光源的相干长度只有几个微米, 因此该装置在溶液中离界面附近的区域能有效地抑制复散射光, 使探测到的干涉信号仅仅包含单散射光的信息. 数值模拟和实验结果均表明在颗粒粒径 $100\text{--}1000 \text{ nm}$ 范围内, 悬浮液固相体积分数为 $1\%\text{--}25\%$ 左右, 在三倍平均自由程的范围内均可探测到单次散射光 [9,11]. 因而从检测到单次散射光的信息可以得到浓悬浮液中的颗粒的大小及扩散系数等. 使用压电致动器对参照光施加频率为 2 kHz , 最大调制振幅为 $0.24 \mu\text{m}$ 的正弦信号进行相位调制, 使得检测到的干涉信号的光场谱与强度谱分离, 从而得到高信噪比的散射光光场谱. 实验中, 将参考光的光程等于样品光到样品槽内壁与溶液交界面处的光程的位置定义为零入射深度 ($l_d = 0$), 采用可调的一维电动平移台改变参考光的光程, 进而改变光在样品介质中的入射深度, 实现光程可分割的测量. 将检测到的散射光信号通过高灵敏度的光电探测器检测, 再经过 A/D 转换器输入到计算机, 利用 LabVIEW 进行数据处理.

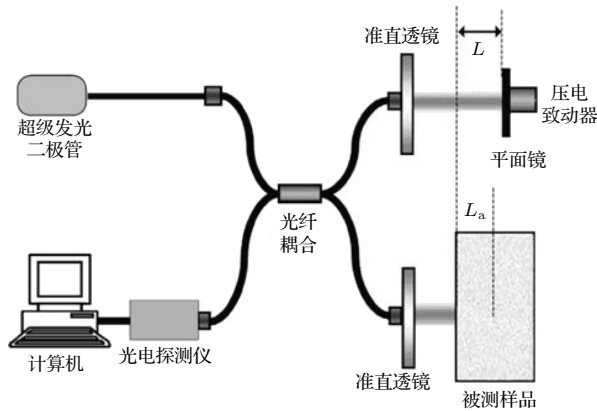


图3 光纤型低相干动态光散射系统装置图

Fig. 3. The experimental set up of low-coherence optical fiber dynamic light scattering.

经过超声振荡后的各组实验样品, 经过扫描电镜及高倍显微镜测试, 发现团聚体平均尺度(二次粒径)均为 500 nm , 如图4所示. 通过解析检测到的单次散射光信号以利用单散射理论来获得浓悬浮液中纳米颗粒的扩散系数, 本实验选择在 $L = 30 \mu\text{m}$ 的入射深度进行测量 [9].

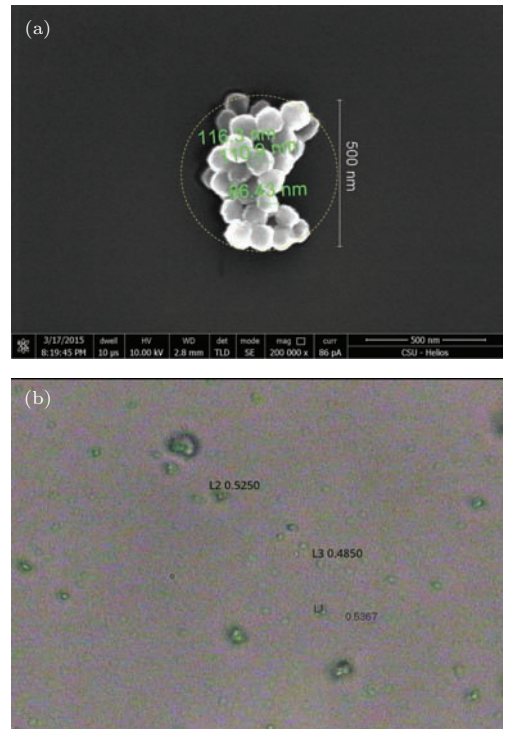


图4 (a) 纳米 SiO_2 团聚体 SEM 图, $d = 500 \text{ nm}$, $\phi = 0.01$; (b) 高倍光学显微镜图, $\phi = 0.01$

Fig. 4. (a) The SEM image of nano SiO_2 aggregates particles with $d = 500 \text{ nm}$, $\phi = 0.01$; (b) the high magnification optical microscope image of nano SiO_2 aggregates particles with $\phi = 0.01$.

对于二次粒径为 500 nm 的纳米 SiO_2 团聚体悬浮液, 体积分数为 $0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ 时, 实验测得对应的颗粒有效扩散系数分别为 $4.14 \pm 0.10, 4.06 \pm 0.06, 3.97 \pm 0.06, 3.90 \pm 0.08, 3.80 \pm 0.10 (\times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s})$. 而按对应的硬球颗粒模型 ($\beta = \infty$) 进行计算, 其扩散系数分别为 $3.70, 3.61, 3.52, 3.42, 3.36 (\times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s})$, 如图5所示. 从图5中可以看出, 五个样品测量值比非渗透性颗粒的理论值大得多, 很显然, 这部分差值是来自渗透率对颗粒扩散的影响, 运用浓悬浮液中渗透性颗粒的短时扩散动力学理论, 发现测量值与 $\beta = 12$ 所对应的曲线符合得非常好, 由此得出颗粒的渗透率 $k = 4.34 \times 10^{-16} \text{ m}^2$.

采用 Photoshop CS6 处理 SiO_2 团聚体 SEM 图片, 通过 Photoshop 软件的选区功能选择出团聚体区域, 如图6所示. 通过统计所选区域像素点为 20360 个, 而 SEM 图中圆形区域整体像素点一共有 31416 个, 计算出团聚体区域所占面积比例约为 64.81% , 等效成孔隙率约为 47.82% , 根据 (3) 式计算得到团聚体颗粒渗透率 $k = 4.55 \times 10^{-16} \text{ m}^2$, 与实验测量值比较, 标准误差为 4.87% . 结果表明, 特

定体积分数下粒径一定的团聚体颗粒比硬球颗粒的扩散系数大, 由于团聚体颗粒存在一定的孔隙导致其扩散速率增加. 当外界温度恒定, 颗粒粒径、渗透率一定时, 扩散系数随悬浮液体积分数的增加而减少, 意味着在浓悬浮液介质中颗粒的扩散运动将受到流体力学相互作用的抑制.

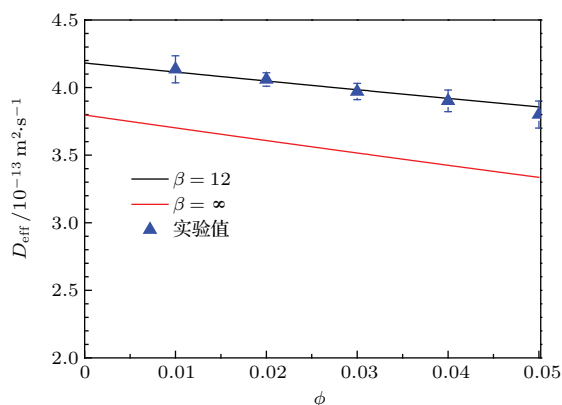


图5 (网刊彩色) 二次粒径 $d = 500 \text{ nm}$ 的 SiO_2 团聚体颗粒扩散系数随悬浮液固相体积分数的变化

Fig. 5. (color online) Variations of the diffusion coefficient of nano SiO_2 aggregates particles with $d = 500 \text{ nm}$ as a function of the volume fraction ϕ .

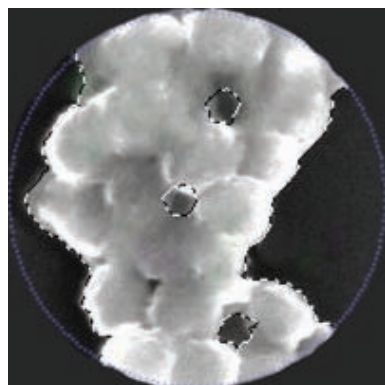


图6 Photoshop CS6 软件选区像素统计图

Fig. 6. The pixels statistical image of nano SiO_2 aggregates particles by Photoshop CS6.

4 结 论

本文利用光纤型低相干的动态光散射装置, 分别测量了不同体积分数的悬浮液中纳米 SiO_2 团聚体的扩散系数, 研究了其随体积分数的变化关系,

并由此测量出颗粒渗透率. 结果表明, 悬浮液中渗透性颗粒的扩散可看成刚性颗粒的自由扩散和球体内部孔隙流变扩散的叠加, 而后者对扩散起促进作用; 外界温度恒定, 颗粒粒径、渗透率一定时, 扩散系数随体积分数的增加而减少. 低相干动态光散射技术可有效测量浓悬浮液中溶剂可渗透性颗粒的渗透率, 为拓宽动态光散射技术在化工及纳米材料制备等领域的应用提供了一种新的思路.

感谢中南大学物理与电子学院马松山博士提供的纳米 SiO_2 颗粒样品及有关讨论.

参考文献

- [1] Gustavo C A, Bogdan C, Maria L E, Gerhard N, Eligiusz W 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 084906
- [2] Hijazi A, Atwi A, Khater A 2014 *Inter. J. Comp. Theor. Eng.* **6** 401
- [3] Huang C L, Feng Y H, Zhang X X, Li W, Yang M, Li J, Wang G 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 154402 (in Chinese) [黄丛亮, 冯妍卉, 张欣欣, 李威, 杨穆, 李静, 王戈 2012 物理学报 **61** 154402]
- [4] de la Mora M B, Bornacelli J, Nava R, Zanella R, Reyes-Esqueda J A 2014 *J. Lumin.* **146** 247
- [5] Purnomo E H, van den Ende D, Vanapalli S A, Mugele F 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 238301
- [6] Dhont J K G 1996 *An Introduction to Dynamics of Colloids* (Amsterdam: Elsevier) pp327–329
- [7] Brene B J, Pecora R 1976 *Dynamic Light Scattering* (New York: John Wiley and sons) pp1–6
- [8] Xia H, Ishii K, Iwai T, Li H J Yang B C 2008 *Appl. Opt.* **47** 1257
- [9] Xia H, Miao C X, Cheng J W, Tao S H, Pang R Y, Wu X Y 2012 *Appl. Opt.* **51** 3263
- [10] Xia H, Li H J, Yang B C, Ishii K, Iwai T 2008 *Opt. Commun.* **281** 1331
- [11] Ishii K, Yoshida R, Iwai T 2005 *Opt. Lett.* **30** 555
- [12] Zhong C, Chen Z Q, Yang W G, Xia H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 214207 (in Chinese) [钟诚, 陈智全, 杨伟国, 夏辉 2013 物理学报 **62** 214207]
- [13] Yang W G, Zhong C, Xia H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 214705 (in Chinese) [杨伟国, 钟诚, 夏辉 2014 物理学报 **63** 214705]
- [14] Brinkman H C 1949 *Appl. Sci. Res.* **1** 27
- [15] Vanni M 2000 *Chem. Eng. Sci.* **55** 685

Permeability of nano SiO₂ aggregates in concentrated suspension

Xia Hui[†] Yang Wei-Guo

(School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 20 January 2016; revised manuscript received 15 May 2016)

Abstract

The low coherence optical fiber dynamic light scattering method is used to measure the effective diffusion coefficients of nano SiO₂ aggregates suspensions with different volume fractions. The single scattering component can be detected preferentially from the multiply scattered light which is backscattered from the dense suspensions by the low coherence optical fiber dynamic light scattering. Consequently, the measured single-scattering spectrum enables the analysis of the effective diffusion coefficient by the single scattering theory. The numerical calculation results of short-time diffusion dynamics for permeable particles in dense suspension show that the effective diffusion coefficient is a function of particle size and hydrodynamics shielding depth ratio β , and the volum fraction ϕ . According to the corrected Brinkman theory, the permeability of the nano SiO₂ aggregates is obtained. For the volume fraction $\phi = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ nano SiO₂ aggregate suspensions with the average particle diameter 500 nm, the measured effective diffusion coefficients are $4.14 \pm 0.10, 4.06 \pm 0.06, 3.97 \pm 0.06, 3.90 \pm 0.08, 3.80 \pm 0.10$ ($\times 10^{-13}$ m²/s) respectively. While according to the hard sphere model of impermeable particles, which corresponds to $\beta = \infty$, the calculated effective diffusion coefficients are 3.70, 3.61, 3.52, 3.42, 3.36 ($\times 10^{-13}$ m²/s) respectively. It can be seen that the measured values are much bigger than the theoretical values of impermeable particles: their difference comes from the influence of permeability of porous aggregates on particle diffusion. It is found that the measured values are consistent with that of $\beta = 12$, in which the corresponding permeability of the nano SiO₂ aggregates is $k = 4.34 \times 10^{-16}$ m². The pixel statistic method by Photoshop CS6 is used to deal with the SEM images of SiO₂ aggregates, the calculated permeability of the nano SiO₂ aggregates is $k = 4.55 \times 10^{-16}$ m², compared with the experimental result, the standard error is 4.87%. The results show that under the condition of constant temperature, the particles of permeable aggregates spread faster than the hard sphere particles. For constant temperature, particle size and permeability, the effective coefficient decreases with the increase of the volume fraction. The measured permeability of SiO₂ aggregates in concentrated suspension is consistent with that obtained from the pixel statistics by Photoshop CS6. As a result, the low coherent optical fiber dynamic light scattering can effectively measure the permeability of porous nano particles in concentrated suspension, showing high potential application in the field of chemical engineering and nano materials preparation.

Keywords: suspensions, permeability, aggregates, dynamic light scattering

PACS: 42.62.-b, 47.57.E-, 47.57.eb

DOI: 10.7498/aps.65.144203

[†] Corresponding author. E-mail: xhui73@csu.edu.cn