

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ВВЕДЕННЫХ ИОНОВ СЕРЕБРА НА ВЯЗКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА НАНОАЛМАЗА

© 2017 г. А. П. Пузырь¹, А. В. Минаков^{2, *}, А. Е. Буров³,
С. М. Жарков^{2, 4}, Н. Г. Максимов⁵, М. И. Пряжников²

¹Институт биофизики СО РАН

Россия, 660036 Красноярск, ул. Академгородок, 50/50

²Сибирский федеральный университет

Россия, 660041 Красноярск, просп. Свободный, 79

³Специальное конструкторско-технологическое бюро “Наука”

Института вычислительных технологий СО РАН

Россия, 660049 Красноярск, просп. Мира, 53

⁴Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Россия, 660036 Красноярск, ул. Академгородок, 50/38

⁵Институт химии и химической технологии СО РАН

Россия, 660036 Красноярск, ул. Академгородок, 50/24

*e-mail: Aminakov@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 01.04.2016 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния серебра на вязкость и теплопроводность дисперсии наночастиц алмаза. В экспериментах использовали устойчивую дисперсию (5 мас. %) наночастиц алмаза детонационного синтеза. Ионы серебра в дисперсию наночастиц алмаза были введены электролитическим методом. Концентрация серебра не превышала 0.05 мас. %. Показано, что введение ионов серебра существенно влияет на теплопроводность и вязкость дисперсии.

DOI: 10.7868/S0023291217020112

ВВЕДЕНИЕ

Теплопроводность жидкостей играет важную роль при эксплуатации оборудования, выделяющего тепло. Одним из приемов, улучшающих теплопроводность, является введение в жидкость частиц с высокими “теплотехническими” показателями. В настоящее время развиваются исследования, связанные с использованием в теплообменных системах жидкостей с частицами, имеющими микро- и наноразмеры. Способ повышения производительности теплообменных аппаратов, основанный на увеличении теплопроводности жидкости путем добавления частиц металлов миллиметровых и субмиллиметровых размеров, известен уже более ста лет. Однако в практических приложениях такие жидкости не нашли широкого применения из-за ряда отрицательных факторов, таких как седиментация, эрозия, загрязнение, потеря давления. Последние достижения в производстве новых материалов позволяют получать частицы металлов субмикронных размеров. Жидкости с частицами нанометровых размеров называют “наножидкостями” [1]. В настоящее время показано, что наножидкости имеют

коэффициент теплопроводности на десятки процентов выше по сравнению с базовыми жидкостями [1–13]. Однако, несмотря на большое количество работ по данной тематике, остается ряд вопросов, требующих получения ответа. В частности, до сих пор нет окончательной ясности относительно зависимостей коэффициентов теплопроводности и вязкости наножидкостей от таких параметров как концентрация, размер, материал частиц [2–6]. До конца не ясен и сам механизм теплопроводности в наножидкостях. В частности, все еще не прояснен вопрос, является ли он единственным или одновременно действуют несколько факторов. Экспериментальные данные часто противоречивы и даже взаимоисключают друг друга. Например, в работах [2–4] сообщается, что коэффициент теплопроводности наножидкостей растет с уменьшением размера наночастиц. В противоположность этому в [5, 6] показано, что теплопроводность наножидкостей возрастает с увеличением размера частиц. Кроме того, в ряде работ установлено, что существующие теоретические модели в общем случае плохо предсказывают поведение коэффициентов пере-

носа наножидкостей. В частности, в отличие от грубодисперсных суспензий, их вязкость не описывается универсальными соотношениями типа формул Эйнштейна, Бэтчелора и т.п. При равных объемных концентрациях вязкость наножидкостей существенно превосходит вязкость жидкостей с дисперсными частицами миллиметровых и субмиллиметровых размеров. Поэтому для более детального понимания механизмов переноса тепла и импульса нужны дополнительные экспериментальные исследования влияния различных факторов на вязкость и теплопроводность наножидкостей.

Наравне с изучением наножидкостей с частицами металлов (золото, медь), оксидов металлов (оксиды алюминия и меди), карбида кремния [2, 3, 5, 8, 9] ряд научных исследований направлены на использование наноалмазов в качестве частиц, улучшающих теплопроводность таких теплообменных жидкостей как вода [10], масло [11] и этиленгликоль [12, 13].

В данной работе представлены результаты изучения теплопроводности и вязкости водных дисперсий, содержащих наночастицы алмаза детонационного синтеза и серебро.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Порошок наночастиц алмаза детонационного синтеза был получен по способу, описанному в патенте [14]. В экспериментах по определению теплопроводности и вязкости использовали устойчивую дисперсию наночастиц (5 мас. % или 1.4 об. %). Дисперсию получали доведением до 300 мл деионизованной водой ("Milli-Q system", Millipore, США) 15 г порошка наноалмазов. Ионы серебра в дисперсию наночастиц алмаза вводили электролитическим методом [15]. Источником Ag^+ являлись серебряные пластины, входящие в комплект ионатора ЛК-27. Роль электролита выполняла дисперсия наночастиц алмаза.

Спектры поглощения дисперсий после их разведения деионизованной водой в 200 раз регистрировали на UV/VIS спектрофотометре UVIKON 943 (Kontron Instruments, Италия).

Определение размеров и электрокинетического потенциала наночастиц в водных дисперсиях осуществляли методом динамического рассеяния света с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания). Концентрация частиц в измеряемых анализатором дисперсиях составляла порядка 0.1 мас. %.

Исследования микроструктуры, фазового и элементного состава частиц дисперсии проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения JEM-2100 (JEOL, Япония), оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Inca X-sight. Содержание серебра определяли по рент-

геновским спектрам с помощью сканирующего микроскопа ТМ 3000 (Hitachi, Япония).

Спектры ЭПР образцов дисперсий регистрировали на спектрометре ELEXYS E-580 (Bruker, Германия) в непрерывном режиме в капиллярах при комнатной температуре и после замораживания дисперсий жидким азотом при температуре 85 К.

Детальное описание установки для регистрации теплопроводности и ее тестирования приведено в работе [16]. Методика измерения коэффициента теплопроводности основана на нестационарном методе нагреваемой проволоки [17]. В эксперименте использовали медную проволоку длиной 150 мм и диаметром 75 мкм, помещенную в термоизолированную емкость диаметром 3 см, содержащую 200 мл исследуемой жидкости. Для балансировки измерительной схемы от лабораторного источника тока GWInstek GPC-3060D в течение короткого периода времени подавалось напряжение 0.1 В. Измерения напряжения проводили с помощью прецизионного вольтметра GWInstek GDM-78261 с временным интервалом 10 мс. Температуру регистрировали при помощи хромель-копелевых термопар, подключенных к измерителю ТРМ-138. Итоговая относительная погрешность измерения коэффициента теплопроводности составляла около 2%.

Вязкость дисперсий измеряли с помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV2T с адаптером для малой вязкости ULA(0). Описание установки и ее апробация для измерения вязкости нанодисперсий приведены в работе [18]. Погрешность измерения коэффициента вязкости была не более 2%. Измерения теплопроводности и вязкости дисперсий проводили при температуре 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Размеры и дзета-потенциал наночастиц алмаза в дисперсиях, содержащих и не содержащих серебро, приведены в табл. 1. Представленные данные являются средними значениями по 20 измерениям в 3-х повторностях, выполненных при температуре 25°C.

Из данных таблицы следует, что нет существенных различий в значениях дзета-потенциала и среднего эффективного размера наночастиц для исследованных образцов дисперсий. Однако представленные на рис. 1 плотности распределения по числу частиц говорят о значительно большем содержании в дисперсии, содержащей серебро, частиц диаметром менее 100 нм.

Данные рентгеноспектрального анализа показали, что дисперсия после введения серебра содержит (мас. %) 72.88 углерода, 27.07 кислорода и 0.05 серебра (рис. 2).

Спектр поглощения (рис. 3) дисперсии наночастиц алмаза (кривая 1) отличается от спектра

Таблица 1. Размер и дзета-потенциал кластеров наночастиц

Образец	Эффективный диаметр кластеров, нм	Дзета-потенциал, мВ
Дисперсия наночастиц алмаза	114 ± 3.0	-49.7
Дисперсия наночастиц алмаза с серебром	108 ± 1.1	-51.3

дисперсии наноалмаз/серебро (кривая 2), полученной в результате электролиза. Поскольку наночастицы алмаза при электролизе не осаждались на электроды, о чем свидетельствует их чистая поверхность, то естественно предположить, что изменение оптической плотности дисперсии наноалмаз/серебро вызвано только влиянием серебра, которое слегка изменяет спектр размеров наночастиц (рис. 1). Кроме того, как показывают данные электронно-микроскопических исследований, в подвергнутой электролизу дисперсии присутствуют помимо наночастиц алмаза, имеющих размер от 3 до 8 нм, и наночастицы серебра размером от 5 до 30 нм (средний размер ≈ 15 нм). На ПЭМ-изображении (рис. 4а) наночастицы серебра выглядят как более электронно-плотные образования, в то время как наночастицы алмаза имеют существенно меньший контраст. На вставке на рис. 4а приведена дифрактограмма, полученная от области диаметром примерно 0.15 мкм. Дифракционные рефлексы соответствуют фазам Ag (пространственная группа $Fm-3m$, параметр решетки $a = 4.086 \text{ \AA}$) и алмаза (пространственная группа $Fd-3m$, параметр решетки $a = 3.567 \text{ \AA}$) [19]. На рис. 4б приведено ПЭМ-изображение высокого разрешения, которое свидетельствует, что наночастицы серебра и алмаза являются отдельными структурами. Наночастиц алмаза, полностью покрытых оболочкой из серебра, не наблюдается.

Необходимо отметить наличие несоответствия между данными, приведенными на рис. 3 и 4. Из

данных рис. 3 следует, что в результате проведенного электролиза нет ярко выраженного пика поглощения, регистрируемого в случае дисперсии наночастиц серебра. В соответствующей ему области спектра наблюдается слабо выраженное "плечо". Данные рис. 4 однозначно показывают наличие частиц серебра после электролиза. Это расхождение в результатах можно объяснить низким содержанием частиц серебра по отношению к наночастицам наноалмаза. Поскольку для регистрации оптических спектров поглощения дисперсии разбавляли водой в 200 раз, то вклад в спектр частиц серебра оказался малым, что и не позволило его четко зафиксировать. Разбавление было сделано для обеспечения требуемой оптической плотности дисперсий. Поскольку при приготовлении образцов для электронной микроскопии вследствие испарения воды происходит концентрирование дисперсий, на снимках, полученных в ПЭМ, наблюдаются частицы разной природы.

На рис. 5 приведены симметричные линии сигналов от парамагнитных дефектов, наблюдаемых в спектрах ЭПР образцов дисперсий наночастиц алмаза без серебра и содержащих серебро.

Заметные различия в значениях g -факторов (ошибка их определения составляла менее 0.00003) и ширины линий в спектрах ЭПР для этих образцов (рис. 5) свидетельствуют о наличии катионов (или положительно заряженных частиц) серебра на поверхности наночастиц алмаза. Ранее аналогичные результаты были получены в

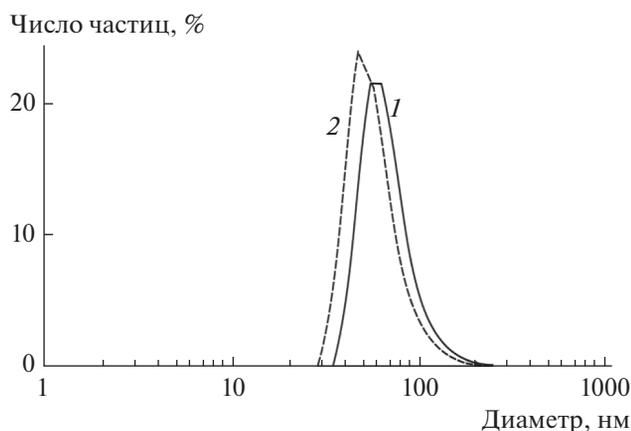


Рис. 1. Распределения относительного числа частиц по размерам: 1 — исходная дисперсия, 2 — дисперсия наночастиц алмаза с серебром.

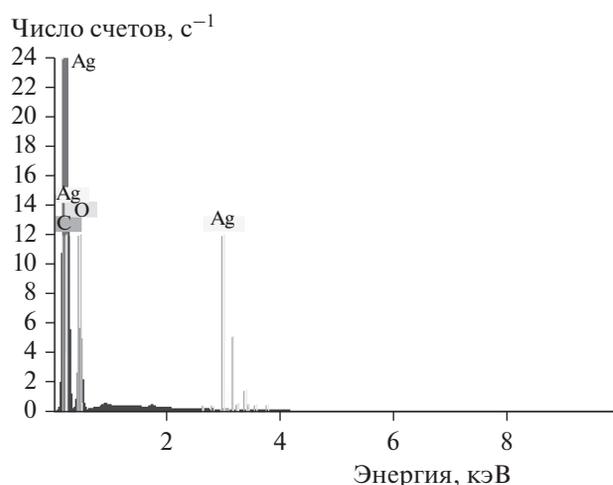


Рис. 2. Элементарный состав образца наноалмаз/серебро.

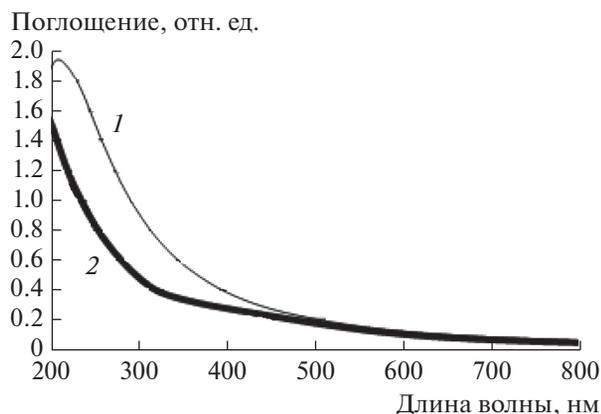


Рис. 3. Спектры поглощения дисперсий: 1 – исходная дисперсия, 2 – дисперсия наночастиц алмаза с серебром.

системе наночастицы гадолиния/наночастицы алмаза [20]. Влияние состояния поверхности на резонансные свойства парамагнитных дефектов в объеме наночастиц алмаза, полученных детонационным синтезом, связано с обменными взаимодействиями между парамагнитными центрами и присутствующими в большой концентрации на поверхности компонентами [21]. Это позволяет рассмотреть вклад в изменение параметров ЭПР-сигналов, полученных от дефектов наночастиц алмаза, в зависимости от состояния серебра, находящегося на поверхности наночастиц. Известно, что с увеличением положительного заряда катионов или катионных форм частиц серебра возрастает значение g -фактора сигнала ЭПР [22]. Поэтому положительный сдвиг g -фактора (табл. 2) свидетельствует о наличии катионов или катион-

ных форм частиц серебра непосредственно на поверхности наночастиц алмаза, т.е. имеет место модифицирование поверхности наночастиц.

Результаты исследования влияния серебра на вязкость дисперсии наночастиц алмаза показаны на рис. 6. Здесь под относительным коэффициентом вязкости понимается отношение вязкостей дисперсии и воды. Методика предполагает измерение вязкости в широком диапазоне скоростей сдвига, от 1 до 200 c^{-1} . Из представленных данных видно, что обе дисперсии при малых скоростях сдвига (менее 20 c^{-1}) являются неньютоновскими жидкостями, поскольку их вязкость зависит от скорости сдвига. При больших значениях скорости сдвига поведение дисперсий является ньютоновским (вязкость перестает зависеть от скорости сдвига). Такое различие в поведении вязкости при малых и больших скоростях сдвига может являться свидетельством того, что в дисперсиях формируются агрегаты из слабо связанных частиц, которые разрушаются при больших скоростях сдвига.

После введения серебра вязкость дисперсии увеличилась примерно в 1.64 раза. Как показано выше (табл. 1, рис. 2), эффективный средний размер дисперсной фазы после введения ионов серебра изменился незначительно, при этом произошло сужение распределения по размерам. Как показано в работе [18], с уменьшением размеров частиц вязкость дисперсии увеличивается. Например, для водной дисперсии частиц SiO_2 при уменьшении среднего размера частиц с 100 до 11.5 нм вязкость повысилась в 1.34 раза. Очевидно, что в нашем случае незначительное изменение среднего размера не могло привести к столь резкому увеличению вязкости, так же как и не могло повлиять на вязкость наличие 0.05 мас. %

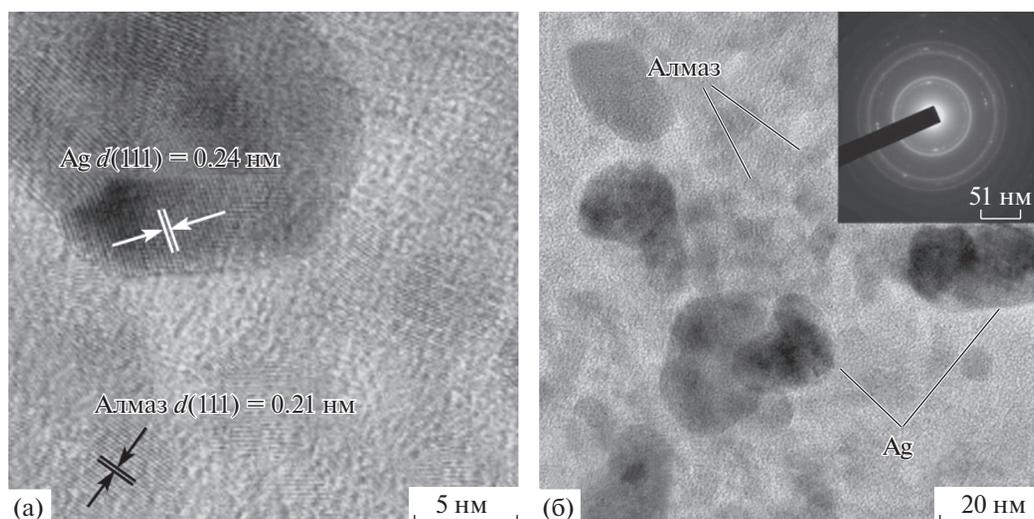


Рис. 4. (а) ПЭМ-изображение образца дисперсии наночастиц алмаза с серебром (на вставке приведена картина дифракции электронов); (б) ПЭМ-изображение высокого разрешения отдельных наночастиц.

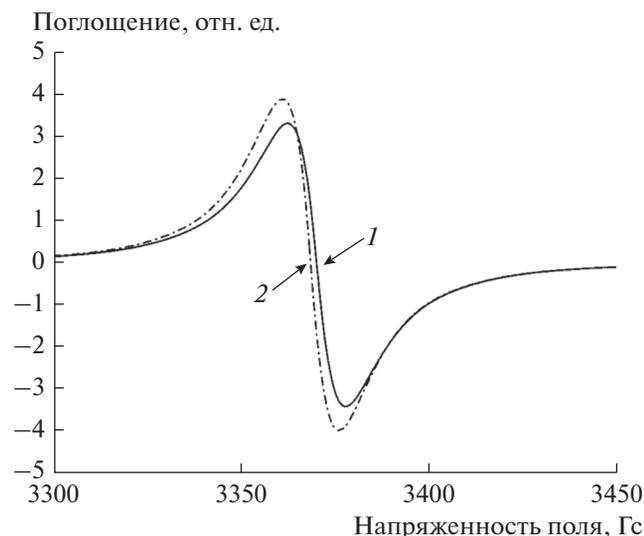


Рис. 5. Спектры ЭПР замороженных дисперсий наночастиц алмаза: 1 – исходный образец, 2 – образец с серебром. Данные получены при температуре 85 К, напряженности модулирующего поля 0.1 мТл и его мощности 0.23 мВт.

частиц серебра. Для проверки этого предположения были проведены измерения вязкости раствора коллоидного серебра с содержанием частиц 1 мас. %, что в 20 раз выше, чем в исследуемой нами дисперсии наноалмаза/серебро. Зарегистрированный относительный коэффициент вязкости коллоидного серебра оказался равен $\mu/\mu_0 = 1.11$. Здесь μ – вязкость дисперсии, μ_0 – вязкость дисперсионной среды (воды). Таким образом, наличие 0.05 мас. % серебра в дисперсии наночастиц алмаза не могло само по себе привести к увеличению вязкости дисперсии в 1.64 раза.

$$\lambda/\lambda_0 = (\lambda_p + 2\lambda_0 + 2\varphi(\lambda_p - \lambda_0))/(\lambda_p + 2\lambda_0 - \varphi(\lambda_p - \lambda_0)),$$

где λ_p – теплопроводность частиц, λ_0 – теплопроводность дисперсионной среды. Для $\varphi = 1.4\%$ получаем, что λ/λ_0 равно 1.043.

Измерения коэффициента теплопроводности после введения в дисперсию ионов серебра показали, что коэффициент теплопроводности дисперсии заметно повысился (см. табл. 3). Отметим, что значение коэффициента теплопроводности модифицированной дисперсии значительно превосходит предсказываемое теорией Максвелла. Влияние серебра на вязкость дисперсии наноалмазов значительно меньше, чем на теплопроводность.

Для оценки влияния частиц серебра на теплопроводность дисперсии было проведено независимое измерение коэффициента теплопроводности



Рис. 6. Зависимости относительной вязкости от скорости сдвига: 1 – исходная дисперсия, 2 – дисперсия наночастиц алмаза с серебром.

Необходимо также отметить, что классическое уравнение Эйнштейна для вязкости дисперсий $\mu = \mu_0(1 + 5/2\varphi)$, где φ – объемная доля частиц, при $\varphi = 1.4\%$ дает относительный коэффициент вязкости, равный $\mu/\mu_0 = 1.035$. Как видно, это намного ниже значений, полученных в эксперименте: для дисперсии алмаза $\mu/\mu_0 = 1.95$, а для дисперсии наноалмаза с серебром $\mu/\mu_0 = 3.19$. Представленные данные еще раз подтверждают, что классическая теория некорректно описывает вязкость наножидкостей.

Результаты измерений коэффициента теплопроводности дисперсии наночастиц алмаза с серебром и без серебра приведены в табл. 3. Отношение коэффициента теплопроводности исходной дисперсии к коэффициенту теплопроводности воды составляет $\lambda/\lambda_0 = 1.035$, что согласуется с данными измерений [10, 13], а также близко к значению, предсказываемому классической теорией Максвелла

сти раствора коллоидного серебра с содержанием частиц 1 мас. %. Наличие 1 мас. % серебра привело к увеличению теплопроводности дисперсии менее чем на 1% (см. табл. 3). Из этого следует, что присутствие 0.05 мас. % частиц серебра в дисперсии наночастиц алмаза само по себе не могло привести к увеличению коэффициента теплопроводности на 4%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния электролитически введенного серебра на вязкость и теплопроводность водных дисперсий наночастиц алмаза. Показано, что введение 0.05 мас. % серебра сказывается на коэффициенте теплопроводности

Таблица 2. Параметры ЭПР-сигнала собственных дефектов наночастиц алмаза

Образец	T, К	ΔH , Гс	g-фактор
Дисперсия наночастиц алмаза	85	15.4	2.00315
	300	11.6	2.00258
Дисперсия наночастиц алмаза, содержащая серебро	85	14.9	2.00324
	300	11.4	2.00267

Таблица 3. Отношения коэффициентов теплопроводности дисперсий и воды

Образец	Экспериментальные данные	Расчет по модели Максвелла
Дисперсия наночастиц алмаза	1.035	1.043
Дисперсия наночастиц алмаза с серебром	1.075	—
Дисперсия наночастиц серебра (1 мас. %)	1.009	1.003

и, особенно, вязкости дисперсии наночастиц алмаза. После введения серебра вязкость дисперсии увеличилась в 1.64 раза, несмотря на незначительное его содержание. Хорошо известно [18], что вязкость дисперсий зависит от размера частиц, с уменьшением которого она возрастает. Однако измерения показали, что эффективный средний размер наночастиц в дисперсии после введения ионов серебра практически не изменился. Установлено, что наночастицы алмаза и серебра образуют кластеры со средним размером около 115 нм. Таким образом, можно предположить, что увеличение вязкости дисперсии произошло в основном вследствие влияния серебра на структуру кластеров, образующихся в дисперсии. Наличие катионов или катионных форм кластеров серебра, связанных непосредственно с поверхностью наноалмазов, подтверждается положительным сдвигом g-фактора ЭПР-сигнала.

Таким образом, можно предположить, что взаимодействие наночастиц в кластерах оказывает существенное влияние на вязкость и теплопроводность нанодисперсий. Поскольку размер кластеров практически не изменяется, такое сильное влияние введенного серебра нельзя описать в рамках известных моделей. Обнаруженный эффект можно использовать на практике для создания наножидкостей с управляемыми свойствами.

Авторы выражают благодарность канд. техн. наук Е.В. Мазуровой (ИХХТ СО РАН) за проведение электронно-микроскопических исследований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта №16-48-243061.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Choi S.U.S.* // *Developments and Applications of Non-Newtonian Flows* / Ed. by Siginer D.A., Wang H.P. New York: ASME, 1995. V. 231. P. 99.
2. *Chopkar M., Das P.K., Manna I.* // *Scripta Mater.* 2006. V. 55. P. 549.
3. *Kim S.H., Choi S.R., Kim D.* // *J. Heat Transfer.* 2007. V. 129. P. 298.
4. *Hong K.S., Hong T.K., Yang H.S.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 031901-1.
5. *Chen G., Yu W., Singh D., Cookson D., Routbort J.* // *J. Nanopart. Res.* 2008. V. 10. P. 1109.
6. *Beck M.P., Yuan Y., Warriar P., Teja A.S.* // *J. Nanopart. Res.* 2009. V. 11. P. 1129.
7. *Ahuja A.S.* // *J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. P. 3408.
8. *Mintsa H.A., Roy G., Nguyen C.T., Doucet D.* // *Int. J. Therm. Sci.* 2009. V. 48. P. 363.
9. *Eastman J.A., Choi S.U.S., Li S., Yu W., Thompson L.J.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 718.
10. *Yeganeh M., Shahtahmasebi N., Kompany A., Goharshadi E.K., Youssefi A., Siller L.* // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2010. V. 53. P. 3186.
11. *Ghazvini M., Akhavan-Behabadi M.A., Rasouli E., Raisia M.* // *Heat Transfer Eng.* 2012. V. 33. P. 525.
12. *Yu W., Xie H., Li Y., Chen L., Wang Q.* // *Colloids Surf. A.* 2011. V. 380. P. 1.
13. *Sundar L.S., Singh M.K., Ramana E.V., Singh B., Gracio J., Sousa A.C.M.* // *Scientific Reports.* 2014. V. 4. P. 4039.
14. *Пузырь А.П., Бондарь В.С.* Патент RU 2252192 С2. МПК С01 В36/06 // БИ. 2005. С. 15.
15. *Кульский Л.А.* Серебряная вода. Киев: Наукова думка, 1987.
16. *Минаков А.В., Рудяк В.Я., Гузей Д.В., Пряжников М.И., Лобасов А.С.* // *Инженерно-физический журнал.* 2015. Т. 88. С. 148.
17. *Платунов Е.С., Баранов И.В., Буравой С.Е., Курепин В.В.* Теплофизические измерения: учебное пособие / Под ред. Платунова Е.С. СПб.: СПбГУНиПТ, 2010.
18. *Рудяк В.Я., Минаков А.В., Сметанина М.С., Пряжников М.И.* // *Докл. АН.* 2016. Т. 467. С. 289.
19. <https://www.icdd.com/products/PDF-4+>, 2014.
20. *Осинов В.Ю., Алексенский А.Е., Такай К., Вуль А.Я.* // *Физика твердого тела.* 2015. Т. 57. С. 2245.
21. *Солматова А.А., Ильин И.В., Шахов Ф.М., Кудалов С.В., Мамин Г.В., Орлинский С.Б., Баранов П.Г.* // *Письма в журн. эксперим. теор. физ.* 2010. Т. 92. С. 106.
22. *Michalik J., Kevan L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 4247.