

УДК

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ВВЕДЕННЫХ ИОНОВ СЕРЕБРА
НА ВЯЗКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КОЛЛОИДНОГО
РАСТВОРА НАНОАЛМАЗОВ**

**А.П. Пузырь¹, А.В. Минаков², А.Е. Буров³, С.М. Жарков^{2,4},
Н.Г. Максимов⁵, М.И. Пряжников²**

¹ Институт биофизики СО РАН
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок 50/50

² Сибирский федеральный университет
660000, Свободный пр., 79

³ Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» Института
вычислительных технологий СО РАН
660049, пр-т Мира 53

⁴ Институт Физики им. Л.В. Киренского СО РАН
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок 50/38

⁵ Институт химии и химической технологии СО РАН
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок 50/24

Поступила в редакцию:

В работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния серебра на вязкость и теплопроводность суспензии наноалмазов. В экспериментах использовали 5 массовых % ($\varphi=1.4$ об.%) суспензию частиц наноалмазов детонационного синтеза, обладающих высокой коллоидной стабильностью. Ионы серебра в суспензию наноалмазов были введены электролитическим методом. Концентрация серебра не превышала 0.05 масс.%. Показано, что введение ионов серебра существенно влияет на теплопроводность и вязкость суспензии наноалмазов.

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 нано размеры. 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 ответов. 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 неясен и сам механизм теплопроводности в наножидкостях, является ли он единственным или одновременно действуют несколько процессов. 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, показано, что теплопроводность наножидкостей возрастает с увеличением размера частиц [5, 6]. Кроме того, в ряде работ показано, что существующие теоретические модели в общем случае плохо предсказывают поведение коэффициентов переноса наножидкостей. В частности, в отличие от крупнодисперсных суспензий их вязкость не описывается универсальными соотношениями типа формул Эйнштейна, Бэтчелора и т.п. При равных объёмных концентрациях вязкость наножидкостей существенно превосходит вязкость дисперсных жидкостей с миллиметровыми и субмиллиметровыми размерами. Поэтому для более детального понимания механизмов переноса нужны дополнительные экспериментальные исследования влияния различных факторов на вязкость и теплопроводность наножидкостей.

Наравне с изучением наножидкостей с частицами металлов (золото, медь), оксидов металлов (окись алюминия, окись 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], этиленгликоль [12, 13].

В данной работе представлены результаты по изучению теплопроводности и вязкости водных суспензий, содержащих нанодиамазы детонационного синтеза и серебро.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Порошок нанодиамазов детонационного синтеза был получен по способу, описанному в патенте [14]. В экспериментах по определению теплопроводности и вязкости использовали 5 масс.% ($\varphi=1.4$ об.%) суспензию наночастиц, обладающих высокой коллоидной стабильностью. Суспензию получали доведением до 300 мл деионизованной водой («Milli-Q system», Millipore, USA) 15 г порошка нанодиамазов. Ионы серебра в суспензию нанодиамазов вводили электролитическим методом [15]. Источником Ag^+ являлись серебряные пластины Ср 999.9 Гост 3836-72 входящие в комплект ионатора ЛК-27. Роль электролита выполняла суспензия нанодиамазов.

Спектры поглощения суспензий, после разведения деионизованной водой в 200 раз, регистрировали на UV/VIS спектрофотометре UVIKON 943 (Kontron Instruments, Italy). Определение размеров и электрокинетического (дзета-) потенциала наночастиц в водных суспензиях осуществляли методом динамического рассеяния света с использованием анализатора Zetasizer Nano

ZS (Malvern Instruments, UK). Концентрация частиц в измеряемых анализатором суспензиях, составляла порядка 0.1 масс.%.

Исследования микроструктуры, фазового и элементного состава образцов частиц образующих суспензии проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEM-2100 (JEOL, Япония), оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Inca x-sight. Содержание серебра определяли согласно рентгеноспектральному анализу на сканирующем микроскопе TM 3000 (Hitachi, Япония).

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

Детальное описание установки для регистрации теплопроводности и ее тестирование приведено в работе [16]. Методика измерения коэффициента теплопроводности основана на нестационарном методе нагреваемой проволоки [17, 18]. 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

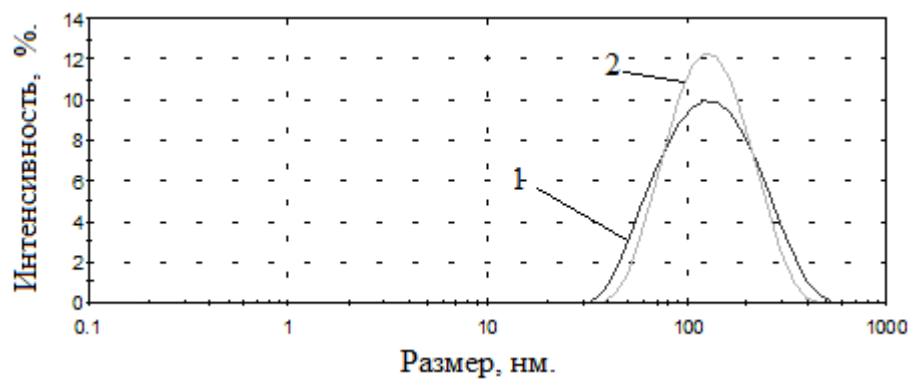
прецизионного вольтметра GWInstek GDM-78261 с временным интервалом 10 мс. Температуру регистрировали при помощи хромель-копелевых термопар, подключенных к измерителю ТРМ-138. Итоговая относительная погрешность измерения коэффициента теплопроводности данной методикой составляет порядка 2 %.

Вязкость суспензий измеряли с помощью ротационного вискозиметра: Brookfield DV2T с адаптером для малой вязкости ULA(0). Описание установки и ее апробация для измерения вязкости наносуспензий приведены в работе [19]. Погрешность измерения коэффициента вязкости была не более 2 %. Измерения теплопроводности и вязкости суспензий проводили при температуре 25 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

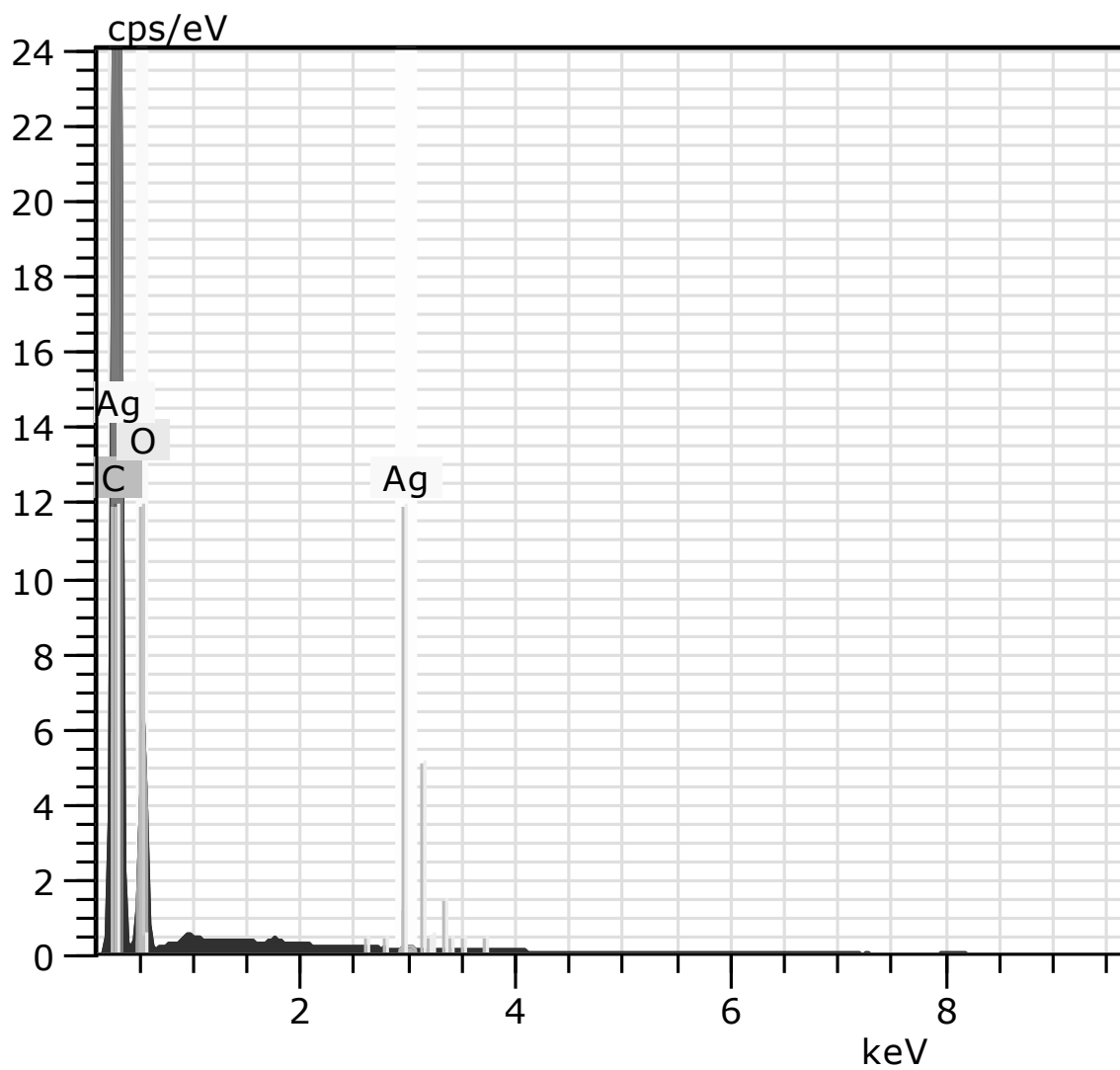
Размеры частиц и дзета-потенциал nanoалмазов в суспензиях содержащих и не содержащих серебро приведены в таблице 1. Представленные данные являются средними значениями по 20 измерениям в 3-х повторностях, выполненных при температуре 25°С.

Из данных таблицы следует, что нет существенных изменений дзета-потенциала и среднего размера наночастиц между исследованными образцами суспензий. Однако, представленные на рис.1 плотности распределения по размерам говорят о том, что после введения серебра дисперсия размеров частиц уменьшилась.



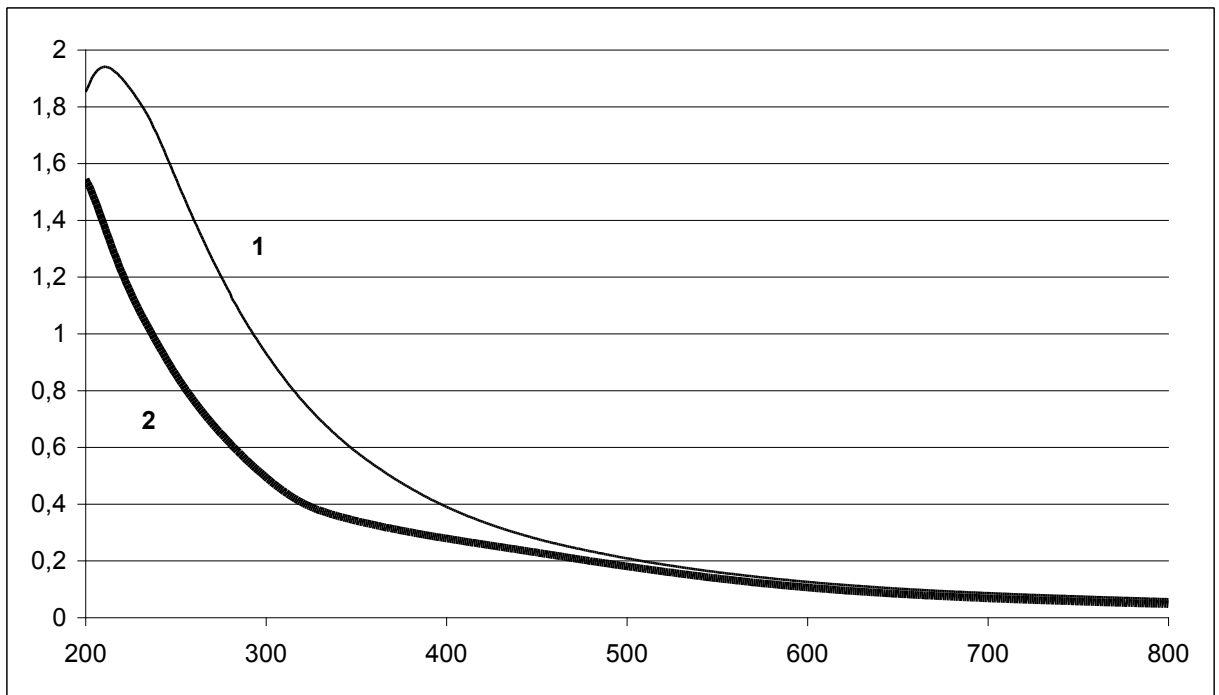
1 Пузырь

Согласно рентгеноспектральному анализу (микроскоп ТМ 3000, Hitachi) суспензия нанодиазозов после введения серебра содержит масс. %: 72.88 углерода, 27.07 кислорода и 0.05 серебра (рис. 2).



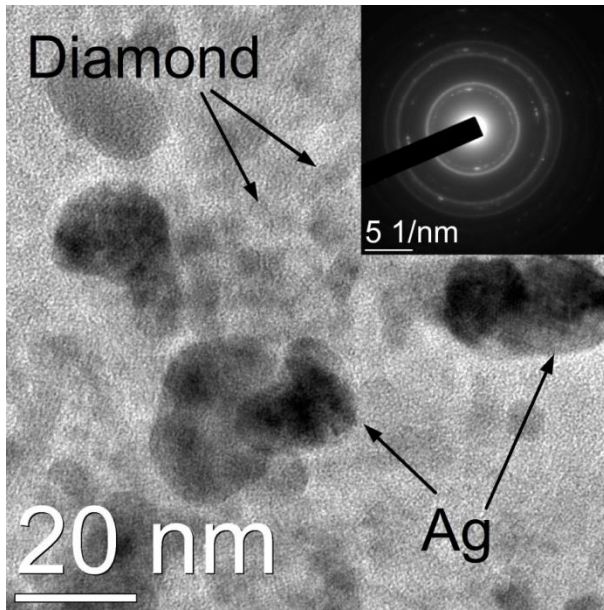
2 Пузырь

Сравнение спектров поглощения (рис. 3) показало, что спектр поглощения суспензии нанодIAMAZOV (кривая 1) отличается от спектра суспензии нанодIAMAZ – серебро (кривая 2), полученной в результате электролиза. Поскольку осадения нанодIAMAZOV на электроды не происходило, о чем свидетельствует чистая поверхность серебряных электродов, то можно предположить, что изменение оптической плотности суспензии нанодIAMAZ – серебро по сравнению с суспензией нанодIAMAZA вызвано изменением размерного фактора за счет уменьшения разброса размеров (см. рис. 1).

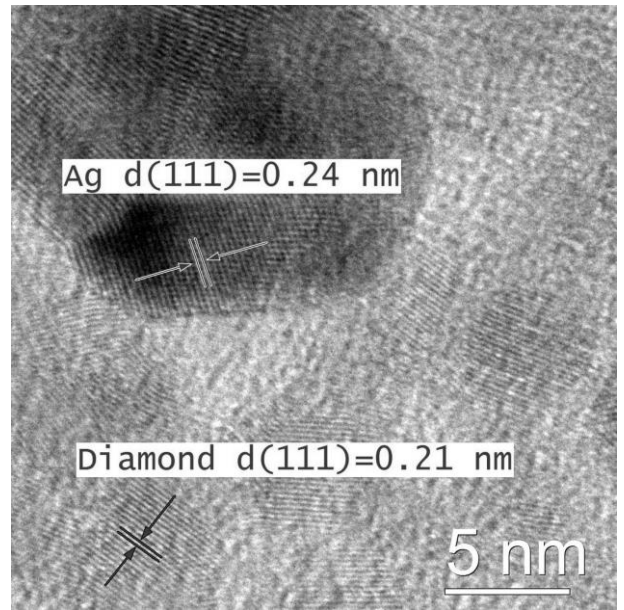


3 Пузырь

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям в образце суспензии наноалмазов с серебром присутствуют наночастицы алмаза размером от 3 до 8 нм и 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 наноалмазы имеют существенно меньший контраст. На вставке к рис. 4а приведена картина дифракции электронов, полученная методом микродифракции от области диаметром примерно $0.15 \mu\text{m}$. Дифракционные рефлексы соответствуют фазам: Ag (пространственная группа Fm-3m, параметр решетки $a=4.086 \text{ \AA}$, PDF 4+ card #00-004-0783), и, C (алмаз, пространственная группа Fd-3m, параметр решетки $a=3.567 \text{ \AA}$, PDF 4+ card #00-006-0675) [21]. 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. Однако это не исключает возможность присутствия отдельных атомов серебра на поверхности наноалмазов, поскольку электронная микроскопия показывает отдельные частицы высушенной суспензии, а в жидкости эти наночастицы образуют кластеры.



а

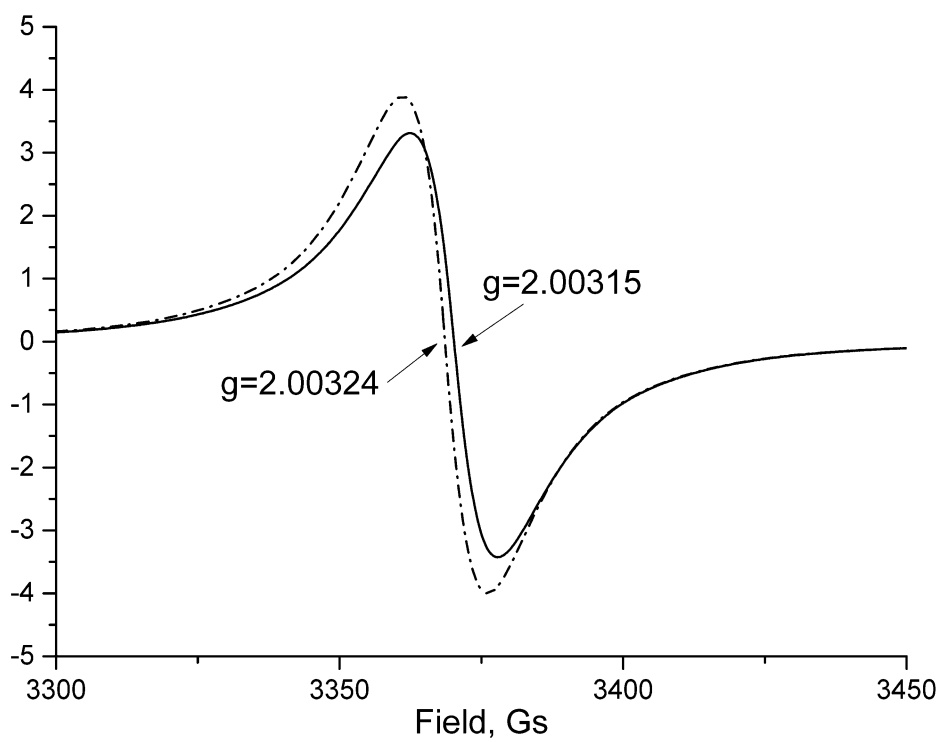


б

4 Пузырь

Необходимо отметить существование несоответствия между данными, приведенными на рис. 3 и рис. 4. Из данных рис. 3 следует, что в результате проведенного электролиза нет выраженного пика, регистрируемого при образовании частиц серебра. В данной 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 частицам наноалмазов. Поэтому когда для регистрации спектров поглощения образцы были разведены в 200 раз, то вклад в спектр частиц серебра был не существенным, что и не позволило зарегистрировать характерный для них спектр. Разведение было сделано с целью регистрации спектра в области 200-800 нм и в рабочем диапазоне спектрофотометра равного 2 оптическим единицам. Приготовление образцов для электронной микроскопии сопровождается испарением воды, а силы поверхностного натяжения дисперсионной среды «концентрируют» частицы дисперсной фазы и в результате наблюдаются все имеющиеся в суспензии частицы.

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



5 Пузырь

Заметные отличия в значениях g - факторов и ширин линий в спектрах ЭПР для этих образцов рис.5 свидетельствуют о наличии катионов или катионных форм частиц серебра—на поверхности наноалмазов. Ранее аналогичные результаты были получены после адсорбции частиц гадолиния на поверхность наноалмазов [21]. Влияние состояния поверхности на резонансные свойства объемных парамагнитных дефектов в детонационных наноалмазов определяется наличием обменных взаимодействий между парамагнитными центрами как на поверхности, так и в объеме, в виду их высокой концентрации [22]. Это позволяет рассмотреть вклад в изменение параметров ЭПР сигналов от дефектов наноалмазов в зависимости от формы нахождения серебра на их поверхности. Известно, что с увеличением положительного заряда катионов или катионных форм частиц серебра возрастает значение g -фактора сигнала ЭПР, при наличии спиновой плотности серебра на частицах наноалмаза [23]. Поэтому положительный сдвиг g -фактора (табл. 2) свидетельствует о наличии катионов или катионных форм частиц серебра, связанных непосредственно с поверхностью наноалмазов т.е. происходит модифицирование их поверхности.

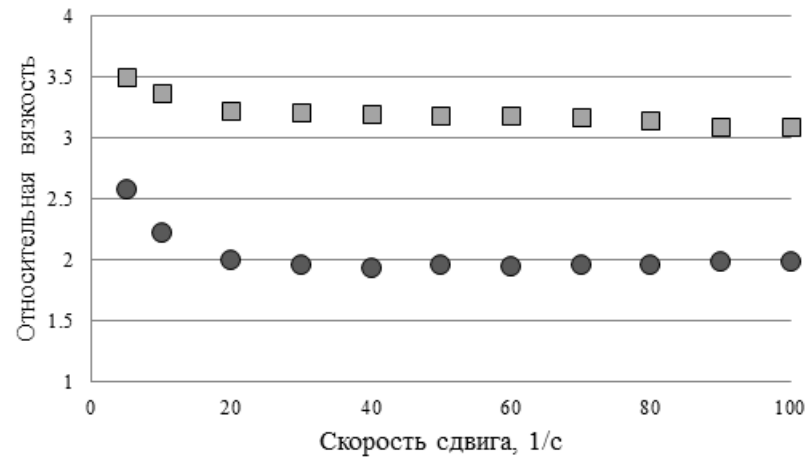
Результаты исследование влияния серебра на вязкость суспензии наноалмазов показаны на рис. 6. Здесь под относительным коэффициентом вязкости понимается отношение коэффициента вязкости суспензий к вязкости воды. Методика предполагает измерение вязкости в широком

диапазоне скоростей сдвига от 1 до 200 $1/c$. Из представленных данных видно, что обе суспензии при малых скоростях сдвига (менее 20 $1/c$) являются неньютоновскими жидкостями, поскольку их вязкость зависит от скорости сдвига. При больших значениях скоростей сдвига поведение суспензий является ньютоновским (вязкость в рамках погрешности прибора не зависит от скорости сдвига). Такое отличие в поведении вязкости при малых и больших скоростях сдвига может являться свидетельством того, что в суспензиях могут формироваться агрегаты из слабо связанных частиц, которые разрушаются при больших скоростях сдвига.

После введения серебра вязкость суспензии увеличилась примерно в 1.64 раза. Как показано выше (табл. 1, рис. 2), эффективный средний размер диспергируемой фазы после введения ионов серебра изменился незначительно, но регистрировалось уменьшение разброса размеров частиц. Как показано в работе [19], с уменьшением размеров частиц вязкость суспензии увеличивается. Например, для водной суспензии частиц SiO_2 при уменьшении среднего размера частиц с 100 нм до 11.5 нм вязкость повысилась в 1.34 раза. Очевидно, что в нашем случае незначительное изменение размерного фактора не могло привести к столь резкому увеличению вязкости. Также как и не могло повлиять на вязкость наличие 0.05 масс. % частиц серебра. Для проверки этого предположения проводились измерения вязкости раствора коллоидного серебра, полученной

из AgNO_3 , с содержанием частиц 1 масс. %, что в 20 раз выше чем в исследуемой нами суспензии наноалмазы-серебро. Зарегистрированный относительный коэффициент вязкости коллоидного серебра равен $\mu/\mu_0=1.11$. Таким образом, наличие 0.05 масс. % серебра в суспензии наноалмазов не могло само по себе привести к увеличению вязкости суспензии в 1.64 раза.

Необходимо также отметить, что классическая теория Эйнштейна для вязкости суспензий $\mu = \mu_0(1+5/2\varphi)$ при $\varphi=1.4\%$ дает относительный коэффициент вязкости равный $\mu/\mu_0=1,035$. Как видно, это намного ниже значений полученных в эксперименте – для суспензии алмаза $\mu/\mu_0=1.95$, а для суспензии наноалмаза с серебром $\mu/\mu_0=3.19$. Представленные данные еще раз подтверждают, что классическая теория не корректно описывает вязкость наножидкостей, поскольку не учитывает ни размер наночастиц, ни их материал, ни тем более свойства их поверхности.



6 Пузырь

Результаты измерений коэффициента теплопроводности суспензии наноалмазов с серебром и без серебра приведены в таблице 3 и на рис.7.

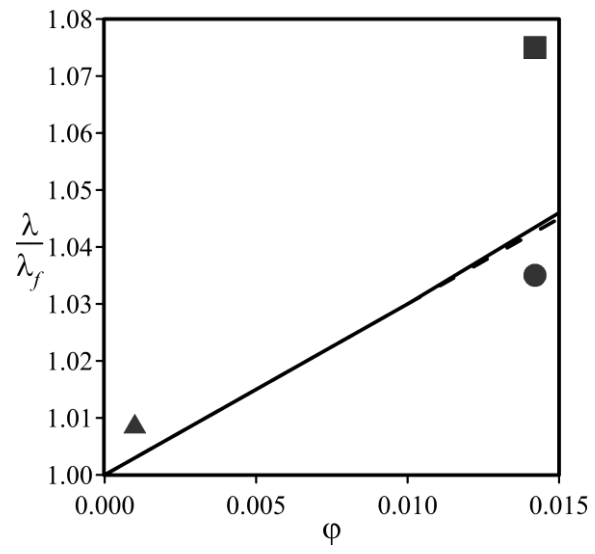
Отношение коэффициента теплопроводности исходной суспензии к коэффициенту теплопроводности воды составляет $\lambda/\lambda_0 = 1.035$, что согласуется с данными измерений [10, 13], а также близко к значению, предсказываемому классической теорией Максвелла:

$(\lambda/\lambda_0 = (\lambda_p + 2\lambda_0 + 2\phi(\lambda_p - \lambda_0))/(\lambda_p + 2\lambda_0 - \phi(\lambda_p - \lambda_0)))$ для $\phi = 1.4\%$ λ/λ_0 равно 1.043.

Измерения коэффициента теплопроводности после введения в суспензию ионов серебра показали, что коэффициент теплопроводности суспензии заметно повысился (см. таблицу 3 и рис. 7). Отметим, что значение коэффициента теплопроводности модифицированной суспензии значительно превосходит значение, предсказываемое теорией Максвелла. Влияние серебра на вязкость суспензии наноалмазов значительно меньше, чем на теплопроводность.

Для оценки влияния частиц серебра на теплопроводность суспензии независимо проведено измерение коэффициента теплопроводности раствора коллоидного серебра, полученной из AgNO_3 , с содержанием частиц 1 масс. %. Экспериментальное значение коэффициента теплопроводности раствора коллоидного серебра с содержанием частиц 1 масс. % показано на рис.7 с помощью треугольника. Наличие 1 масс.% серебра привело к увеличению теплопроводность суспензии менее чем на 1%. Из этого следует, что наличие

0.05 масс. % частиц серебра в суспензии наноалмазов само по себе не могло привести к увеличению коэффициента теплопроводности на 4 %.



7 Пузырь

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния электролитически введенного серебра на вязкость и теплопроводность водных суспензий наноалмазов. Показано, что введение 0.05 масс. % серебра сказывается на коэффициенте теплопроводности и особенно вязкости суспензии наноалмазов. После введения серебра вязкость суспензии увеличилась в 1.64 раза, несмотря на то, незначительную концентрацию серебра в суспензии. В настоящий момент хорошо известно [19], что вязкость суспензий зависит от размера частиц, с уменьшением которого вязкость возрастает. Однако измерения показали, что эффективный средний размер наночастиц в суспензии 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 суспензии произошло в основном в результате взаимодействия частиц наноалмаза и серебром в кластерах, образующихся в суспензии. 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 кластере оказывает существенную роль на вязкость и теплопроводность

наносуспензии при неизменном размере кластеров. В настоящий момент такой феномен нельзя описать известными теориями. Обнаруженный эффект может иметь практический интерес для создания наножидкостей с управляемыми свойствами.

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

Таблица 1 Размерный фактор и дзета -потенциал

Образец	Эффективный диаметр кластеров из наночастиц в жидкости, нм	Дзета-потенциал, мВ
Суспензия наноалмазов	114±3.0	-49.7
Суспензия наноалмазов с серебром	108±1.1	-51.3

Таблица 2. Параметры ЭПР сигнала собственных дефектов
наноалмазов в различных суспензиях

Образец	T, K	ΔH , Gs	g-фактор
Наноалмазы	85	15.4	2.00315
	300	11.6	2.00258
Наноалмазы +Ag	85	14.9	2.00324
	300	11.4	2.00267

Таблица 3 Отношения коэффициентов теплопроводности суспензий к теплопроводности воды.

Образец	λ/λ_0
Наноалмазы	1.035
Наноалмазы+Ag	1.075

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Choi S. // J. New York. 1995. V. 231. P. 99.
2. Chopkar M., Das P. K., Manna I. // J. Scripta Materialia. 2006. V. 55. № 6. P. 549.
3. Kim S.H., Choi S.R., Kim D. // J. of Heat Transfer. 2007. V. 129. № 3. P. 298.
4. Hong K.S., Hong T.K., Yang H.S. // J. Applied Physics Letters. 2006. V. 88, № 3. P. 031901-1.
5. Chen G., Yu W., Singh D., Cookson D., Routbort J. // J. of Nanoparticle Research. 2008. V. 10. № 7. P.1109.
6. Beck M.P., Yuan Y., Warriar P., Teja A.S. // J. of Nanoparticle Research. 2009. V. 11. № 5. P. 1129.
7. Ahuja A.S. // J. Applied Physics. 1975. V. 46.
8. Mintsа H.A., Roy G., Nguyen C. T., Doucet D. // J. Thermal Science. 2009. V. 48. P.363.
9. Eastman J.A. // J. Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 718.
10. Yeganeh M. // J. Heat and Mass Transfer. 2010. V. 53. P. 3186.
11. Ghazvini M., Akhavan-behabadi M. A., Rasouli E., Raisee M. // J. Heat Transfer Engineering. 2012. V. 33. № 6. P. 525.
12. Wei Yu, Huaqing Xie, Yang Li, Lifei Chen, QiangWang. // J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2011. V. 380. P. 1.
13. Sundar L.S., Singh M.K., Ramana E.V., Singh B., Gracio J. // J. Scientific reports. 2014. V. 4. P. 4039.
14. Пузырь А.П., Бондарь В.С. RU 2252192. // 2005. № 14.
15. Кульский Л.А. // Наукова думка. 1987. С. 97.
16. Минаков А.В., Рудяк В.Я., Гузей Д.В., Пряжников М.И., Лобасов А.С. // Инженерно-физический журнал. 2015. Т. 88, № 1. С. 148.

17. Schleiermacher A.A. // J. Physics and Chemistry. 1888. V. 34. № 6, P. 346.
18. Платунов Е.С., Баранов И.В., Буравой С.Е., Курепин В.В. // «Теплофизические измерения»: Учебное пособие. 2010. С. 738.
19. Рудяк В.Я., Минаков А.В., Сметанина М.С., Пряжников М.И. // Доклады академии наук. 2016. Т. 467. № 3. С.1.
20. Powder Diffraction File (PDF 4+, 2014). Inorganic Phases. International Center for Diffraction Data (ICDD). Swarthmore. PA. USA.
21. Осипов В.Ю., Алексенский А.Е., Такаи К., Вуль А.Я. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 11. С.2245.
22. Солматова А.А., Ильин И.В., Шахов Ф.М., Кидалов С.В., Мамин Г.В., Орлинский С.Б. Баранов П.Г. // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92. № 2. С.106.
23. Michalik J., Kevan L. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 15. P. 4247.

Рисунок 1. Распределение частиц по размерам: кривая (1) - суспензия наноалмазов, кривая (2) - суспензия наноалмазов с серебром.

Рисунок 2. Элементный состав образца наноалмаз – серебро.

Рисунок 3. Спектры поглощения суспензий: 1 – суспензия наноалмазов, 2 – суспензия наноалмазов с серебром.

Рисунок 4. а) ПЭМ изображение образца суспензии наноалмазов с серебром (на вставке приведена картина дифракции электронов); б) ПЭМ изображение высокого разрешения отдельных наночастиц.

Рисунок 5. Спектры ЭПР замороженных суспензий наноалмазов: сплошная линия - образец без серебра; прерывистая - образец с серебром (Тизм.-85К, Нмод.- 0.1 мТл. P=0.23 мВт. ошибка определения значения g-фактора менее 0.00003).

Рисунок 6. Зависимость относительного коэффициента вязкости суспензии от скорости сдвига: точки – суспензия наноалмазов, квадраты – суспензия наноалмаз – серебро.

Рисунок 7. Отношение коэффициента теплопроводности суспензий к теплопроводности воды: точки – наноалмазы, квадраты – наноалмазы – серебро, треугольник – коллоидное серебро, сплошная линия - теория Максвелла для частиц алмаза, штриховая кривая- теория Максвелла для частиц серебра.