

УДК 544.576:544.774:546.26-162: 543.429.23

О возможности применения метода ЯМР-томографии при исследовании процессов концентрирования и сушки неорганических гидрозолей

**Л.П. Михайленко^{а*}, Е.В. Морозов^{б,в},
О.В. Фалалеев^г, А.Н. Мацулев^а**

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

^б *Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50/38*

^в *Специальное конструкторско-технологическое бюро
«Наука» КНЦ СО РАН,
Россия 660049, Красноярск, пр. Мира, 53.*

^г *Красноярский научный центр СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50*

Received 04.03.2013, received in revised form 11.03.2013, accepted 18.03.2013

Метод ЯМР-томографии – неразрушающий и локальный, что является важным требованием при исследовании процессов структурообразования в коллоидных системах. Этот метод в последнее время находит применение в различных областях химии и материаловедения, однако широко пока не используется. Одна из задач – построение непротиворечивых феноменологических моделей, которые позволяют использовать параметры, измеряемые в рамках данного метода, для описания процессов, происходящих в системе: седиментации твердой фазы, структурообразования, формирования границ раздела фаз, фазовых переходов и др. В данной работе проведено наблюдение за эволюцией водной наноалмазной дисперсии в процессе свободного испарения дисперсионной среды при нормальных условиях. Для сравнительного анализа путем разделения на фракции из исходной наноалмазной дисперсии были приготовлены два образца одинаковой массовой концентрации 0,3 % – относительно крупная, не содержащая неагрегированных частиц, и мелкая, содержащая неагрегированные частицы. В процессе эксперимента в течение всего процесса концентрирования твердой фазы при испарении дисперсионной среды периодически регистрировались профили времен спин-решеточной релаксации T_1 вдоль центральной вертикальной оси образцов. Качественное сопоставление поведения профилей с типичными

моделями поведения неорганических суспензий показало, что время релаксации T_1 хорошо коррелирует с локальной плотностью твердой фазы и может быть использовано для описания эволюционных изменений подобных систем. Полученный результат говорит о перспективности метода ЯМР-томографии для исследования эволюции неорганических суспензий с протонсодержащими дисперсионными средами.

Ключевые слова: ЯМР-томография, время спин-решеточной релаксации, гидрозоль, дисперсные системы, седиментация, гелеобразование, наноалмазы.

Введение

Процессы седиментации и концентрирования в неорганических коллоидных системах, которые сопровождаются агрегацией частиц и гелеобразованием, очень интересны с точки зрения материаловедения. Разнообразие возникающих при этом иерархически организованных коллоидных структур и фазовых переходов между ними представляют и фундаментальный, и практический интерес. В частности, эти процессы фактически полностью определяют текстуру и свойства материалов, получаемых в золь-гель-технологии, причем не только на этапе уплотнения и сушки геля, но и на самых ранних стадиях формирования и роста первичных агрегатов [1].

Для исследования таких систем в течение всего процесса эволюции от разреженного золя до ксерогеля необходима не разрушающая коллоидные структуры диагностика. Однако известные методы (оптические, рентгеновские [2], гамма-денситометрия [3]) применимы, как правило, в достаточно ограниченном диапазоне концентрации твердой фазы.

Поскольку большинство практически важных дисперсионных жидкостей (вода, спирты, органические растворители) являются протонсодержащими, то для диагностики процессов структурообразования в такого рода суспензиях могут оказаться перспективными методы, основанные на ЯМР и ЯМР-томографии, в частности.

Активное внедрение ЯМР-томографии в практику химико-технологических и материаловедческих задач показало высокую эффективность данного метода [4]. Этот метод дает возможность проводить неразрушающие исследования и позволяет с приемлемой точностью измерять пространственно-временную динамику времен спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации протонов. Времена релаксации T_1 и T_2 связаны с состоянием и подвижностью молекул воды, которые, в свою очередь, зависят от того, в каком окружении они находятся. Метод ЯМР-томографии в последнее время эффективно применяется для исследования процессов транспорта воды в пористых и микрогетерогенных средах [5], в том числе, авторами данной работы [6]. Однако для исследования процессов структурообразования в неорганических нанодисперсиях данный метод в настоящее время широко не используется.

Пространственное разрешение современных ЯМР-томографов не превышает 0,1 мм. Поэтому разрешить тонкую структуру гелей, состоящих из субмикронных частиц, на современном этапе невозможно. С другой стороны, за время релаксации траектория каждой молекулы жидкости, участвующей в процессе самодиффузии, может покрывать достаточно большую область коллоидной системы, которая включает в себя и твердую фазу суспензии. Это сказыва-

ется на характере кривых времен релаксации и в определенном смысле может быть связано с распределением твердой фазы в пространстве [7].

Несмотря на то что детальные механизмы спин-решеточной релаксации в ультрадисперсных системах в настоящее время еще очень далеки от полного понимания, для многих прикладных задач в этой области вполне достаточно однозначности связи измеряемых в ЯМР экспериментах параметров с концентрацией частиц твердой фазы и достаточной для слабokonцентрированных суспензий чувствительности метода.

Сравнительно простым способом оценки информативности метода ЯМР-томографии для диагностики процессов структурообразования в тонких неорганических гидрозолях могло бы быть непосредственное использование этого метода в течение всего процесса эволюции от разреженного золя до плотного геля в каких-нибудь достаточно хорошо изученных системах.

Такой системой можно считать водную дисперсию наноалмазов взрывного синтеза (НАДС). НАДС – перспективный материал для целого ряда областей применения [8, 9]. Интересным и широко исследуемым направлением является использование НАДС в качестве одного из компонентов при создании композитных материалов [8]. Известно, что наноалмазы в водной среде даже при очень малой концентрации образуют большие фрактальные агрегаты [10]. Особенно это проявляется при старении золя [11]. В литературе упоминается, что гидрогель НАДС легко образуется, и процесс гелеобразования начинается при относительно малых концентрациях, однако механизмы гелеобразования в этих системах до конца не ясны [8] и требуют всестороннего исследования с применением новых методов.

Данная работа посвящена оценке информативности метода ЯМР-томографии при медленном концентрировании и старении суспензии на примере двух образцов водных зольей, содержащих различные фракции НАДС.

Эксперимент

Для приготовления образцов использовали наноалмазный порошок производства НПО «Алтай» (Бийск). Исходный промышленный порошок промывали дистиллированной водой. Затем водная суспензия промытых алмазов обрабатывалась при помощи ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т и отстаивалась в течение суток. Образовавшийся в результате седиментации осадок удалялся, а оставшаяся суспензия центрифугированием разделялась на две фракции по методике [12]. Полученный фугат представлял собой образец 1 с массовой концентрацией твердой фазы 0,3 %, а осадок, разбавленный до такой же массовой концентрации, – образец 2. Оба образца непрозрачны. Как показали исследования методом ИК-спектроскопии [12], частицы твердой фазы обоих образцов имеют одинаковый состав поверхности, но, исходя из способа приготовления, различаются характером седиментации. Образец 1 содержал более мелкую фракцию, в том числе, агрегаты и неагрегированные частицы [13], а образец 2 – только крупные агрегаты.

Томографические эксперименты были выполнены на ЯМР-томографе Bruker AVANCE DPX 200 в поле 4.7 Тл, датчик PH MICRO 2.5 (диаметр катушки 38 мм). Образцы заливали в плоскодонный стеклянный стакан с внутренним диаметром 32 мм без крышки. Начальный уровень обоих образцов составлял 40 мм. Регистрация ЯМР-томограмм производилась перио-

дически в процессе естественного испарения дисперсионной среды образцов при комнатной температуре вплоть до полного исчезновения жидкой фазы. Время эксперимента для первого образца составило 60 дней, для второго – 66 дней.

Параметры томографических изображений: толщина среза – 1 мм, поле обзора (FOV) – 40 мм, матрица – 256x256. Для получения изображений использовали методики на основе спинного эха: MSME – для получения T_1 -, T_2 - и pd -взвешенных (pd – протонная плотность) изображений, T_1 - и T_2 -карт; RARE – для получения T_2 -взвешенных изображений [14].

Экспериментальные данные получались в виде двумерных растровых изображений в формате RAW. Калибровка производилась при помощи гистограмм. При этом находили максимальные и минимальные значения уровня серого цвета пикселей изображения и сопоставляли с измеренными максимальными и минимальными значениями времен релаксации для данного томографического изображения. По каждому изображению строили вертикальные одномерные профили значений T_1 , проходящие через центр сечения.

В процессе испарения дисперсионной среды были зафиксированы изменения на всех типах томографических изображений: T_1 -, T_2 -картах, T_1 -, T_2 - и pd -взвешенных изображениях. Для качественного понимания визуализируемых процессов фиксировали взвешенные изображения, а для количественного описания – карты. Однако в ходе эксперимента было выяснено, что pd -взвешенные изображения не обеспечивают достаточного контраста вследствие малой концентрации дисперсной фазы (массовая доля протонов воды во всех фазах кроме осадка ~ 99-100 %). Кроме того, на большинстве T_2 -карт наблюдались артефакты, связанные с особенностями импульсной последовательности данной методики, что не позволяет использовать их для количественной оценки. Таким образом, основные результаты были получены при анализе T_1 -карт.

Результаты и обсуждение

На рисунках приведены профили времени релаксации T_1 для образцов 1 (рис. 1) и 2 (рис. 2, а,б) в некоторые характерные моменты времени. Высота столба жидкости отсчитывается от дна стакана. Сравнение профилей для образцов 1 и 2 обнаруживает существенные различия динамики протекающих в них процессов.

В образце 1 на первых этапах (профили 1, 2 и 3) наблюдается однородное распределение времени релаксации T_1 по высоте – «полочка», которая снижается со временем. Можно предположить, что на этих этапах происходит постепенное равномерное концентрирование дисперсии, что характерно для устойчивой свобододисперсной системы при удалении дисперсионной среды за счет испарения [15].

На определенном этапе концентрирования (профиль 3) наблюдается линейное спадание сигнала у дна сосуда. Это может быть связано с нарушением агрегативной и седиментационной устойчивости и образованием рыхлого осадка в придонной области.

После потери агрегативной устойчивости характер профилей меняется (4, 5, 6). По-видимому, это связано с процессом гелеобразования в системе. По высоте система разделена на три неравных характерных области. Средняя часть, несмотря на значительное увеличение концентрации твердой фазы за счет испарения, остается однородной. В придонной области наблюдается линейный градиент сигнала, а у поверхности – узкий резкий всплеск.

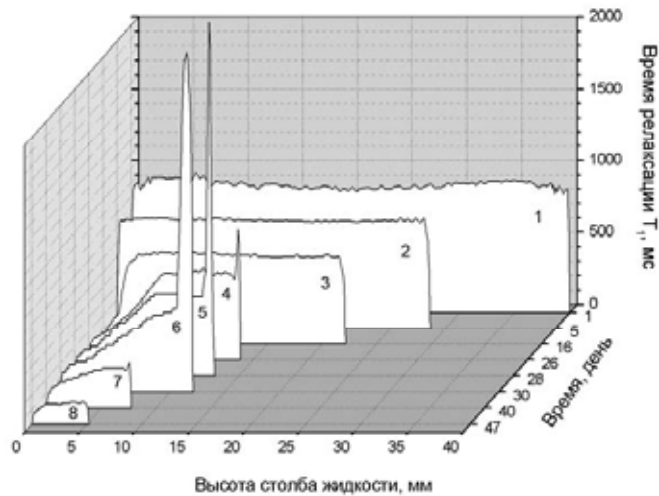


Рис. 1. Зависимость профилей времени спин-решеточной релаксации T_1 вдоль центральной вертикальной оси образца 1 от времени эксперимента

Такой характер распределения фаз может быть описан следующим механизмом, который аналогичен механизму, изложенному в [15]. Твердая фаза связнодисперсной системы на этом этапе напоминает жидкость («коллоидная жидкость») и опускается как единое целое. Плотность частиц геля в процессе седиментации остается практически постоянной, а распределение по высоте, за исключением придонной области, – однородным. Частицы, которые находятся в придонной области, под давлением столба геля уплотняются и обеспечивают таким образом рост рыхлого донного осадка. Дисперсионная среда в процессе седиментации геля просачивается через него наверх и постепенно испаряется. Если скорость ее испарения меньше скорости седиментации геля, то над поверхностью геля образуется слой дисперсионной среды. В зависимости от степени старения геля слой дисперсионной среды над ним может практически не содержать частиц твердой фазы. Именно такая ситуация соответствует профилям 4, 5 и 6 на рис. 1, где всплески резкого возрастания времени релаксации T_1 приближаются к значениям, соответствующим времени релаксации протонов в свободной воде [16] (профили 5 и 6).

Последний этап концентрирования дисперсии (профили 7, 8) вновь характеризуется практически однородным распределением сигнала по высоте. Это связано с тем, что на этом этапе заканчивается формирование осадка, который занимает весь объем и в дальнейшем сохнет равномерно.

Особенностью эволюции системы в образце 1 является монотонное снижение величины T_1 по мере высыхания дисперсионной среды (за исключением слоя свободной воды на поверхности в профилях 4, 5, 6).

Для образца 2 наблюдается принципиально другой характер процессов (рис. 2). Как уже отмечалось, этот образец представлял собой разбавленный и перемешанный осадок, полученный в результате центрифугирования исходной дисперсии, отмытой от растворимых примесей. Профиль 9 соответствует начальному однородному состоянию дисперсии. Для лучшей

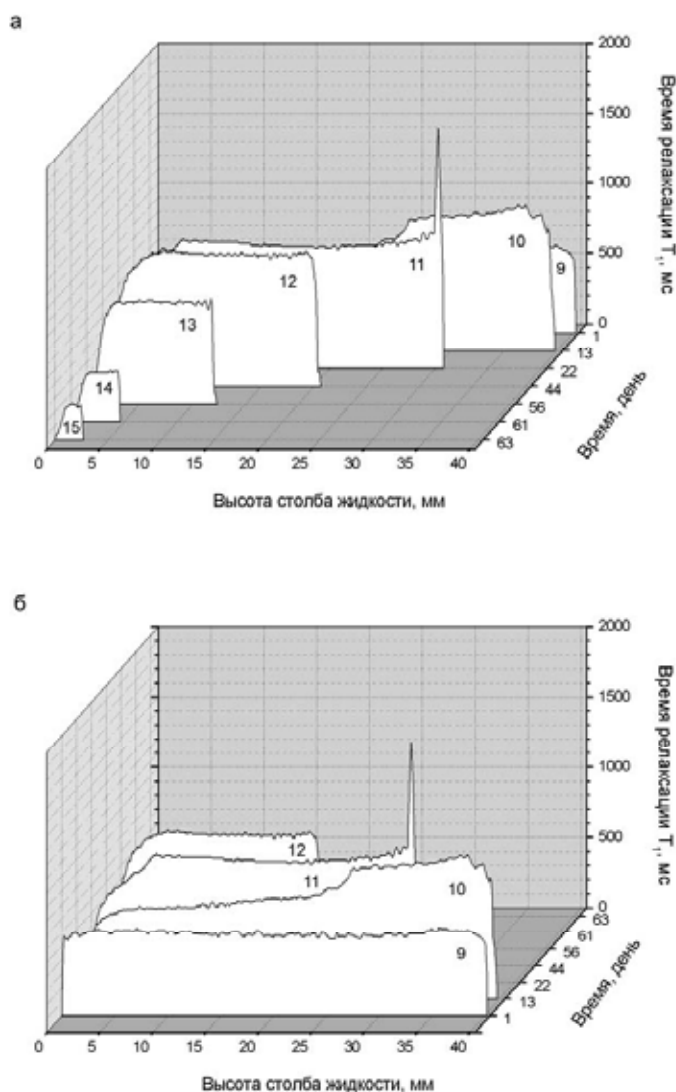


Рис. 2. Зависимость профилей спин-решеточной релаксации T_1 вдоль центральной вертикальной оси образца 2 от времени эксперимента; а – порядок профилей по убыванию; б – порядок профилей по возрастанию

наглядности профили представлены на двух планах – по убыванию (рис. 2а) и по возрастанию (рис. 2б) значений на оси времени.

Основными отличиями эволюционных изменений в образце 2 по сравнению с образцом 1 являются, во-первых, ступенчатый характер отдельных профилей, во-вторых, немонотонное изменение уровня сигнала по мере высыхания дисперсионной среды. Такое поведение системы можно объяснить, если предположить, что в системе существуют две фракции [15].

Первая, седиментационно устойчивая («рыхлая»), фракция равномерно занимает весь объем. Вторая, седиментационно неустойчивая («плотная»), фракция осаждается, образуя на момент съемки границу на уровне 25 мм и придонный плотный осадок толщиной около 2 мм. Подъем профиля 10 в диапазоне высоты 25-40 мм может быть обусловлен уходом частиц плот-

ной фракции из этой области за счет седиментации, а наклон профиля в диапазоне высоты 3-25 мм может свидетельствовать о полидисперсности плотной фракции.

После полного выпадения в осадок плотной фракции профиль сигнала выравнивается, что может быть связано с равномерным распределением «рыхлой» фракции в объеме. К этому моменту завершается и процесс гелеобразования этой фракции. Это явно иллюстрируется профилем 11. Одинаковый уровень «полочек» на профилях времени релаксации 10 (правая часть), 11 и 12 означает, что гель, как и в случае образца 1, осаждается «как целое», сохраняя плотность твердой фазы за счет уплотнения частиц, находящихся в придонной области. Слой осадка, в отличие от образца 1, тонкий и плотный (ср. профили 9-12 и 4-6).

Дальнейшая эволюция системы (профили 12-15) происходит в режиме однородной сушки. Профили представляют собой «полочки» на всем своем протяжении за исключением придонной области. При этом время релаксации для последовательных профилей монотонно уменьшается. Это может свидетельствовать о том, что при уменьшении объема и увеличении плотности геля он сохраняет однородность. При этом дисперсионная среда диффундирует из объема геля на поверхность и там испаряется. Смена режима седиментации может произойти потому, что давление слоя геля становится недостаточным для механического уплотнения частиц геля в придонной области.

Таким образом, описанная феноменологическая модель эволюции наноалмазной дисперсии, основанная на измерении времени спин-решеточной релаксации протонов, хорошо коррелирует с аналогичными моделями для неорганических суспензий. Известно, что на поверхности наноалмазных частиц имеются протонсодержащие группы (-ОН, -СООН, -СН и др.) [17], однако при полном высыхании дисперсионной среды сигнал исчезает. Это дает основание предполагать, что сигнал обусловлен только протонами дисперсионной среды (воды). Механизм релаксации в данной системе в настоящее время не ясен. С одной стороны, наноалмазы имеют парамагнитные центры [18], с другой – в гидрогеле наноалмазов авторы [19] обнаружили на поверхности частиц высокоорганизованный слой воды, имеющий сильную электростатическую связь с поверхностью. Существуют также данные о том, что протонный обмен между молекулами воды и функциональными группами поверхности частиц может вносить вклад в общую скорость релаксации [20]. Тем не менее тот факт, что наблюдаемые особенности поведения системы укладываются в рамки уже существующих моделей, дает основание утверждать, что метод ЯМР-томографии применим для исследования эволюционных изменений в неорганических седиментирующих дисперсиях в широком диапазоне концентраций. При этом он позволяет регистрировать достаточно тонкие нюансы, отражающие процессы в таких системах.

Все эксперименты были выполнены в Красноярском центре коллективного пользования СО РАН.

Выводы

Методом ЯМР-томографии проведено наблюдение за эволюцией водных дисперсий наноалмазов с периодической регистрацией профилей времен спин-решеточной релаксации T_1 в течение всего процесса концентрирования твердой фазы при испарении дисперсионной среды в широком диапазоне концентраций твердой фазы. Качественное сопоставление поведения профилей с типичными моделями поведения неорганических суспензий показывает, что

T_1 хорошо коррелирует с локальной плотностью твердой фазы и может быть использовано для описания эволюционных изменений подобных систем.

Полученный результат говорит о перспективности метода ЯМР-томографии для исследования эволюции неорганических суспензий с протонсодержащими дисперсионными средами в тех условиях, в которых другие методы (гамма-денситометрия, рентгеновская томография и оптическая денситометрия) становятся неприменимы или малоэффективны. К таким системам, в частности, относятся оптически плотные гидрозолы на основе наноразмерных частиц оксидов металлов.

Список литературы

1. Максимов А.И. и др. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. СПб.: Элмор, 2007. 255 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. М.: Химия, 1988. 464 с.
3. Бардышев И.И., Урьев Н.Б. Исследование тонкой структуры осадков концентрированных дисперсий методом аннигиляционного гамма-зонда // Коллоидный журнал. 1994. Т.56. №3. С. 315-318.
4. Stapf S., Han H. S.-I. NMR Imaging in Chemical Engineering. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 646 p.
5. Коптюг И.В., Сагдеев Р.З. Применение метода ЯМР-томографии для исследования процессов транспорта вещества // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 10. С. 899-949.
6. Михайленко Л.П., Морозов Е.В. Исследование процессов сушки алмазного геля с помощью ЯМР-томографии *in situ* // Труды научно-технической конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. V Ставеровские чтения». Красноярск. 15-16 октября 2009. Красноярск, 2009. С.87-88.
7. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наукова думка, 1988. 204 с.
8. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. СПб.: НПО «Профессионал». 2011. 536 с.
9. Krueger A. Beyond the shine: recent progress in applications of nanodiamond // J. of Materials Chemistry, 2011. V. 21. P. 12571-12578.
10. Сакович Г.В., Губаревич В.Д., Бадаев Ф.З., Брыляков П.М., Беседина О.А.. Агрегация алмазов, полученных из взрывчатых веществ // Доклады АН СССР. 1990. Т. 310. №2. С. 402-404.
11. Кухтецкий С.В., Михайленко Л.П. Плазмохимическая обработка суспензий // 25 лет Институту химии и химической технологии СО РАН: итоги и перспективы: сб. науч. тр. Красноярск, 2006. С. 263-273.
12. Михайленко Л.П., Парфенов В.А., Королькова И.В. Исследование пористой структуры алмазных ксерогелей // Химическая технология. 2011. № 9. С. 520-525.
13. Кухтецкий С.В., Михайленко Л.П. Исследование гидрозолей ультрадисперсного алмаза при помощи растрового туннельного микроскопа // Коллоидный журнал. 1996. Т. 58. № 1. С. 137-139.

14. Callaghan P.T. Principles of nuclear magnetic resonance microscopy. Oxford: Clarendon press, 1991. 370 p.

15. Acosta-Cabronero J. MRI Measurements of Gravity-Driven Sedimentation Processes: a thesis submitted to the University of Cambridge for the degree of Doctor of Philosophy // J. Acosta-Cabronero. Cambridge, Darwin College, 2006. 207 p. (<http://fs0.wbic.cam.ac.uk/~ja292/thesis.pdf>).

16. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.: Наука, 1979. 236 с.

17. Кулакова И.И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. № 5. С. 97-106.

18. Belobrov P.I. et al. Electron Spectroscopy of Nanodiamond Surface States // Applied Surface Science. 2003. V. 215. P. 169-177.

19. Korobov M.V. et al. Nanophase of Water in Nano-Diamond Gel // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 7330-7334.

20. Савочкина Т.В., Вашман А.А., Пронин И.С., Шабанова Н.А., Фролов Ю.Г. Исследование гидрозолей кремнезема методом ЯМР // Коллоидный журнал. 1982. Т. 44. № 2. С. 593-597.

On the Possibility of Applying the Method of Magnetic Resonance Imaging in the Research of the Processes of Inorganic Hydrosol Concentration and Drying

**Ludmila P. Mikhaylenko^a, Evgeny V. Morozov^{b,c},
Oleg V. Falaleev^d and Alexander N. Matsulev^a**

^a *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

^b *Kirensky Institute of Physics SB RAS,
50/38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

^c *Special Designing and Technological Bureau «Nauka» KSC SB RAS,
53 Mira, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

^d *Krasnoyarsk Scientific Centre SB RAS,
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

The method of Magnetic resonance imaging (MRI) is a non destructive and local one, which is an important requirement in the research of structure formation processes in colloidal systems. This method has recently found some application in different fields of chemistry and material sciences, however, its usage is quite limited. One of the objectives is to construct consistent phenomenological models allowing one to use the parameters being measured within the framework of the given method to describe the processes occurring in the system: solid phase sedimentation, structure formation, phase interfaces, phase transitions etc. The present work involves observing the evolution of water

nano-diamond dispersion in the free evaporation process of the dispersion medium under normal conditions. For the comparative analysis two samples with the same mass concentration of 0.3 % were prepared by fractionation from the initial nano-diamond dispersion, one sample being relatively coarse without non-aggregated particles, the other being fine, containing non-aggregated particles. In the course of the experiment, during the whole process of the solid phase concentration at the dispersion medium evaporation, the time profiles of the spin-lattice relaxation T_1 along the central vertical axis of the samples were periodically registered. The qualitative comparison of the profile behavior with the typical models of inorganic suspension behavior showed that T_1 was in good correlation with the local density of the solid phase and could be used to describe evolutionary changes of such systems. The result obtained suggests the perspective of the MRI for the research of the evolution of inorganic suspensions with proton-containing dispersion media.

Keywords: NMR tomography, time of spin-lattice relaxation, hydrosol, disperse systems, sedimentation, gel formation, nano-diamonds.
