

УДК 535.361

К. В. Зобов¹, В. В. Сызранцев^{1,2}, С. П. Бардаханов^{1,2}

¹ *Институт теоретической и прикладной механики СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия*

² *Бурятский государственный университет
ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000, Россия*

zobov.kv@gmail.com, vvveliga@mail.ru, bard@itam.nsc.ru

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ В ГИДРОЗОЛЯХ НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ *

Современный уровень изучения и применения наночастиц остро ставит вопрос их классификации. Одним из основных параметров в этом случае является размер частиц. Однако измерения на столь малых масштабах представляет серьезную проблему, так как привычные модели поведения твердых частиц не всегда строго выполняются. В статье изложены результаты по измерению ослабления света в дисперсии наночастиц в воде. К экспериментальным данным была применена теория рассеяния Рэлея, и были получены средние размеры наночастиц в порошках с различной удельной поверхностью. Полученные величины сравнивались с результатами анализа просвечивающей электронной микроскопии, а также с измерениями методом динамического рассеяния света. Было показано, что все методы измерений дают различные величины средних размеров. Это вызвано особенностями механического поведения, структуры и свойств поверхности наночастиц, связанными, в том числе, с процессом их производства. Теория Рэлея показала заниженный, а динамическое рассеяние – завышенный размер частиц по сравнению с данными микроскопии. Показано, что ослабление светопропускания существенно зависит от размера частиц в диапазоне более 15 нм по данным микроскопии. Для меньших частиц зависимость неявная. Динамическое рассеяние света выявило два различных диапазона размеров для частиц, произведенных разными способами.

Ключевые слова: диоксид кремния, нанопорошок, рассеяние Рэлея, динамическое рассеяние света.

Введение

Существует ряд методов определения размеров частиц в диапазоне от единиц до сотен нанометров. Они опираются на различные теоретические модели и физические эффекты. Однако материалы в таких масштабах могут проявлять особые свойства, и возникает вопрос о возможности применения каждой из методик для конкретных наночастиц.

Прямым и наиболее точным методом определения размеров наночастиц является электронная микроскопия. Разрешение современных микроскопов позволяет не только измерить диаметр, но и определить форму наночастицы. Однако большинство методов синтеза формируют наночастицы, имеющие значительное распределение по размерам. Оно может быть достаточно широким, и для определения его по микрофотографиям необходимо применение и со-

* Работа выполнена в рамках проектной части Государственного задания в сфере научной деятельности по заданию № 16.1930.2014/К.

Зобов К. В., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. Особенности измерения размеров частиц в гидрозолях нанопорошка диоксида кремния оптическими методами // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2016. Т. 11, № 4. С. 68–77.

блюдение норм статистики, что трудозатратно и в любом случае дает результат со значимой статистической ошибкой.

Наиболее распространенным и простым в измерении размерным параметром для наночастиц является удельная поверхность. Она определяется методами адсорбции и является отношением поверхности всех частиц в образце нанопорошка к их общей массе. Применение наночастиц (например, как катализаторов) часто связано именно с особыми свойствами поверхности и, как следствие, с высокой суммарной величиной используемой поверхности.

Существуют также способы определения размеров и концентрации частиц, основанные на рассеянии света. Основанные на рассеянии измерители могут давать быстрый результат, удобны для оперативных исследований и, в частности, промышленного контроля. Однако соответствующие методики чувствительны как к распределению частиц по размерам, так и к оптическим свойствам материала и формы частиц.

Одним из способов измерения является метод динамического рассеяния света, связанный с определением временных корреляций рассеянного света из-за броуновских колебаний частиц в среде. Он позволяет определить средний коэффициент диффузии наночастиц в жидкости. На такой метод влияют распределение по размерам и оптические свойства частиц, но, кроме этого, важными становятся и механические свойства частиц. Для субмикронных частиц справедливы модель вязкости Стокса и выражение зависимости коэффициента диффузии Эйнштейна от размеров частиц. Однако для наночастиц влияние на макроскопическую вязкость среды имеет специфический характер, о чем свидетельствуют многие исследования (см., например, [1; 2]). Особенности влияния могут быть связаны с химической или электростатической активностью поверхности наночастиц, усиливающей взаимодействие жидкости и частиц. Это приводит к изменению их механических, инерционных и диссипативных свойств.

В данной работе проводилось сравнительное исследование методов измерения размеров наночастиц диоксида кремния, полученных пирогенным методом и методом испарения электронным пучком. Измерения проводились методом динамического рассеяния света и методом прямой фото-

метрии с применением теории рассеяния Рэлея. Полученные данные сравнивались с данными адсорбционных измерений и просвечивающей электронной микроскопии. Это позволило выявить особенности каждого метода при определении размеров частиц в применении к частицам разных методов синтеза.

Методы и материалы

Для получения гидрозолей (суспензий наночастиц в дистиллированной воде) были использованы наночастицы диоксида кремния Таркосил (Т-серия), произведенные методом испарения вещества электронным пучком по технологии, описанной в работе [3], и коммерческие наночастицы Аэросил (А-серия) (Evonik Industries) [4], произведенные методом высокотемпературного гидролиза (пирогенным методом). Были использованы нанопорошки со следующими удельными поверхностями. Серия Т: 53, 74, 96, 123, 150 м²/г; серия А: 90, 120, 200, 300, 380 м²/г. Образцы имеют коды, соответствующие серии (буква) и удельной поверхности (цифра) (например, Т96).

Для приготовления гидрозолей производилась обработка смеси ультразвуковым диспергатором Сапфир 22 (Россия) ($N = 500$ Вт, $f = 44$ кГц) в течение 30 мин для деагломерации наночастиц и однородного диспергирования.

Удельная поверхность исходных нанопорошков измерялась методом адсорбции при температуре жидкого азота (БЭТ анализ) по стандартной методике. Азот использовали в качестве газа-адсорбента. Измерения поверхности проводились в 6, 9, 15, 20 %-й концентрации азота в смеси гелий / азот.

Для контроля и измерения размеров частиц также использованы микрофотографии, полученные на электронном микроскопе JEOL-2010 (Япония). Зависимость светопропускания гидрозоля от длины волны определялась на спектрофотометре СФ46 по стандартной методике. Измерения размеров частиц методом динамического рассеяния света проводились на приборе Brookhaven В90Plus. Данные по ослаблению лазерного луча гидрозолем наночастиц получены на специально собранной установке, описанной далее.

Электронная микроскопия и распределение частиц по размерам

С помощью просвечивающей электронной микроскопии были получены распределения частиц по размерам (рис. 1, красная линия). Они построены по размерам первичных частиц на снимках разных масштабов и далее соединены по стандартной методике. Видно, что распределение Рэля оказалось достаточно близким однопараметрическим распределением для аппроксимации данных полученных из микроскопии (рис. 1, зеленая линия). Смещение в сторону нуля от микроскопического распределения может быть связано со слабой разрешающей способностью микроскопов в области малых размеров. Математическая форма плотности вероятности распределения Рэля приведена ниже.

$$f(x; \sigma) = \frac{x}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right).$$

Вертикальными линиями на рисунке обозначены средние по распределениям размеры частиц. Пунктирная линия соответствует монодисперсному распределению частиц (все частицы идентичны). Можно видеть, что присутствие даже малого числа крупных частиц на микрофотографиях сильно смещает средний размер в область крупных частиц, а применение распределения Рэля,

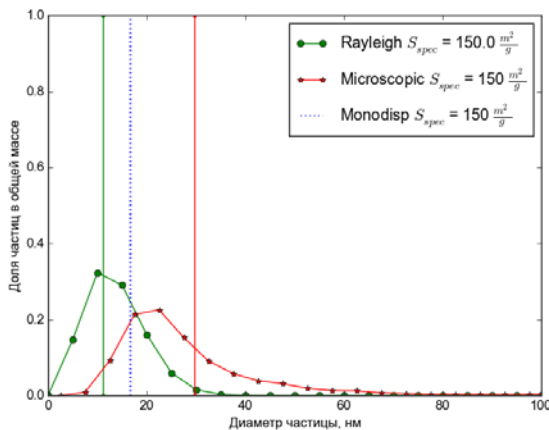


Рис. 1. Определенное микроскопически и теоретически распределение Рэля по размерам для нанопорошка диоксида кремния T150. Вертикальные линии соответствуют величине среднего размера для распределений, пунктирная линия — для монодисперсного порошка

наоборот, смещает его в область малых частиц. Интересно, что монодисперсное приближение точнее всех соотносится с медианной микроскопического распределения, что оправдывает использование этой величины как среднего размера.

Чтобы не уточнять распределение, в качестве характерного размерного параметра для нанопорошков используют удельную поверхность. Этот параметр может быть измерен непосредственно и, как уже говорилось, в ряде случаев может быть важнее размеров как таковых, так как определяет суммарную интенсивность поверхностных эффектов наночастиц. Удельную поверхность можно определить как экспериментально, с помощью сорбционного измерителя поверхности, так и теоретически вычислить из распределения по размерам (отношение второго и третьего начальных моментов распределения частиц по размерам).

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\Sigma}}{M_{\Sigma}} = \frac{6\pi \int f(D) D^2 dD}{\rho \int f(D) D^3 dD} \approx \frac{6}{\rho D},$$

где S — поверхность, M — масса, D — размер частиц (диаметр), ρ — плотность материала частиц.

Предполагая распределение рэлеевским, можно вычислить второй и третий моменты и найти прямое соотношение между удельной поверхностью и параметром распределения.

Моменты распределения:

$$v_2 = 2\sigma^2, \quad v_3 = 3\sqrt{\frac{\pi}{2}}\sigma^3.$$

$$S_{\text{уд}} = \frac{6 v_2}{\rho v_3} = \frac{4}{\rho\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}},$$

$$D_{\text{ср}} = E = v_1 = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\sigma.$$

Имея аналитическую формулу, можно вычислить удельную поверхность для разных средних размеров нанопорошка (рис. 2). Сравнивая удельную поверхность по Рэлю с монодисперсным распределением, можно видеть разницу в вычислении удельной поверхности с учетом и без учета разнообразия размеров частиц. Видно, что учет распределения уменьшает средний размер почти в 2 раза. Однако нельзя сказать, какое из указанных значений среднего размера точнее опишет поведение нанопорошка при его реальном применении.

Основы метода динамического рассеяния света

Метод квазиупругого (динамического) рассеяния света основан на интерференции рассеянных световых волн. Рассеянный свет от множества частиц в исследуемом объеме попадает на приемник. Так как частицы хаотически перемещаются в жидкости (диффузное броуновское движение), то расстояние, которое проходит свет от частицы до приемника непрерывно меняется. Происходит интерференция света, а приемник выдает некий средний сигнал с наложенными флуктуациями. Время затухания флуктуаций связано с константой диффузии D и, следовательно, с размером частиц [5; 6].

$$I(t) = A * \exp(-2Dq^2t),$$

где q – константа, зависящая от длины волны света, коэффициента преломления жидкости и угла рассеяния, а A – оптическая константа, связанная с конструкцией прибора. Мелкие частицы перемещаются быстрее и вызывают более быстро затухающие флуктуации, чем медленные крупные частицы.

Размер, получаемый таким методом, представляет собой диаметр частиц плюс диаметр двойного электрического слоя. Кроме того, он является эффективным, т. е. такой диаметр должна иметь сфера, чтобы двигаться в растворе с той же скоростью, что и измеряемая частица.

Установка для определения ослабления света

Для измерения рассеивающих свойств гидрозоль была собрана установка, схема которой приведена на рис. 3. Система располагалась в светонепроницаемом корпусе. Она состояла из лазерного диода, системы диафрагм и фотодиода, расположенных соосно. На пути луча размещалась специальная плоскостенная кювета с исследуемым гидрозолем.

Установка позволила измерять остаточную интенсивность луча при минимизированных эффектах от перерассеянной интенсивности и фоновой засветки. Данная измерительная схема является переработкой более грубой модели, используемой в статье [7], на которой было показано, что при значительной мутности среды может наблюдаться

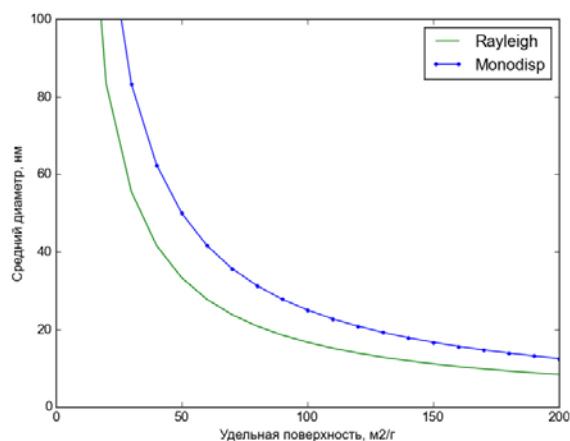


Рис. 2. Удельная поверхность в зависимости от среднего размера частиц для монодисперсного и рэлеевского распределений

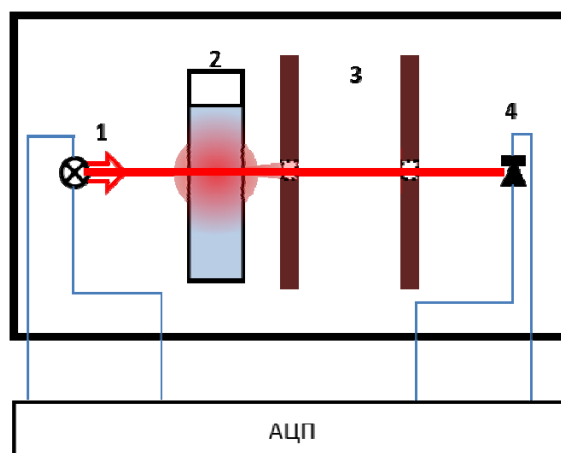


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для измерения интенсивности проходящего через гидрозоль света: 1 – лазер (длина волны 650 нм); 2 – кювета с гидрозолем; 3 – диафрагмы; 4 – фотодиод

даться полное рассеяние входящего света, и светоприемник будет измерять не остаточную прошедшую интенсивность света, а переизлученную поверхность гидрозоля. Поэтому был выбран лазерный модуль, установленный соосно с фотоприемником, чтобы максимальная часть интенсивности испускаемого пучка была направлена в фотоприемник, а не создавала лишнюю засветку объема золя. Чтобы дополнительно уменьшить влияние переизлучения золя, в том числе рассеянного света, было установлено две диафрагмы, отсекающие отклоненные лучи. Для сохранения линейности луча использовались специальные оптические кюветы с параллельными стенками, уста-

навливаемые перпендикулярно лучу. Таким образом, проводились измерения именно остаточной интенсивности лазерного луча после прохождения кюветы с гидрозолема нанопорошка.

Применение теории рассеяния Рэлея для анализа ослабления света в гидрозолях

Теория рассеяния в оптически мутных средах на частицах постороннего вещества была дана Рэлеем [8]. На частицу размером много меньше длины волны ($r \ll \lambda$) падающая световая волна наводит дипольный момент, и рассеянная объемом золя наночастиц волна является суммарным излучением этих диполей. Для линейно поляризованного света вектор диполя будет сонаправлен с вектором электрического поля. Таким образом, излучение будет иметь максимум в плоскости перпендикулярной этому направлению. Интенсивность света, рассеянного одной частицей, в этом случае имеет выражение

$$I_1 = I_0 9\varepsilon_0^2 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right)^2 \frac{\pi^2 V_p^2 \sin^2 \theta}{\lambda^4 r^2}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность падающего на частицу света, V_p – объем одной частицы или иного рассеивающего центра, ε и ε_0 – диэлектрические проницаемости среды и частиц; λ – длина волны; r – расстояние от рассеивающего объекта до точки наблюдения, θ – угол между осью диполя и направлением рассеянного излучения. Эта формула справедлива для не поглощающих свет (бесцветных) сферических частиц ($d \ll \lambda$) при малых концентрациях (без вторичного рассеяния).

Измерение рассеяния по разным направлениям требует точных систем позиционирования и чувствительных измерителей, так как его интенсивность крайне мала и падает с расстоянием. В этом случае удобнее измерять остаточную интенсивность исходного луча после рассеяния. Интенсивность рассеянного излучения в этом направлении, как видно из выражения (1), будет иметь максимум и будет спадать как квадрат расстояния. Если в качестве источника линейно поляризованного света использовать лазер, исходный пучок будет слабо расходиться с расстоянием, и при отведении измерителя

на большое расстояние рассеянной интенсивностью можно пренебречь по сравнению с остаточной. Однако для лазера встает вопрос когерентности рассеянного света и исходного, что могло бы поменять индикатрису рассеяния. Так как используются жидкие золи наночастиц, то эффекты броуновского движения, распределение частиц по размерам и различия в расстояниях между диполями в любом случае приведут к большей расходимости рассеянного излучения, чем исходного.

Если частиц много и они распределены в объеме, можно проинтегрировать интенсивность света, рассеянного одной частицей во все направления, и просуммировать по всем частицам в малом объеме. Тогда энергия, рассеиваемая частицами, численная концентрация которых c в объеме V_0 в единицу времени по всем направлениям равна

$$P = I_0 24\pi^3 \varepsilon_0^2 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right)^2 \frac{V_p^2}{\lambda^4} c V_0.$$

Когда свет проходит через мутную (рассеивающую) среду, луч постепенно ослабляется. Известна формула общего экспериментального закона Бугера – Ламберта – Бера, описывающего изменение интенсивности света, проходящего через любую среду:

$$I = I_0 \exp(-\gamma \cdot c \cdot l), \quad (2)$$

где I – интенсивность прошедшего света; I_0 – интенсивность входящего в среду света; l – толщина поглощающего слоя; γ – коэффициент поглощения, индивидуальная константа, зависящая от природы вещества, длины волны света и не зависящая от концентрации раствора; c – объемная концентрация вещества дисперсной фазы.

Используя выражение интенсивности рассеяния на малом объеме рассеивающей среды по теории Рэлея, интегрированием можно получить конкретное значение параметра γ . Полное выражение для интенсивности от расстояния

$$I = I_0 \exp \left(-24\pi^3 \varepsilon_0^2 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right)^2 \frac{V_p^2}{\lambda^4} c l \right), \quad (3)$$

где l – пройденное пучком расстояние, площадь пучка считается единичной, концентрация c – постоянной.

В эксперименте используются гидрозоли с контролируемой массовой концентрацией частиц, которая может быть выражена через

численную концентрацию следующим образом:

$$c_m = \frac{M_p}{M} = \frac{Nm_p}{V_m \rho_m} = c \frac{\rho_p V_p}{\rho_m},$$

где индексами p и m обозначены параметры для частиц и среды соответственно.

Заменяя в выражении (3) численную концентрацию на массовую, получаем выражение

$$I = I_0 \exp \left(-24\pi^3 \varepsilon_0^2 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right)^2 \frac{V_p}{\lambda^4} c_m \frac{\rho_m}{\rho_p} l \right). \quad (4)$$

Видно, что итоговое выражение зависит от среднего объема частиц уже в первой степени. Можно также заметить, что, несмотря на то что мелкие частицы рассеивают свет менее эффективно, чем крупные, в терминах массовой концентрации они эквивалентны, и нельзя заменить большое число мелких частиц на несколько более крупных. Значимыми в формуле остаются средний объем частиц по распределению и их массовая концентрация.

Результаты измерений

Эффективность диспергации

При проведении измерений параметров дисперсии наночастиц в какой-либо среде важен анализ наличия агломератов и устойчивости смеси. Для разбиения агломератов нами использовалась ультразвуковая обработка смеси. Чтобы удостовериться в ее

эффективности, была произведена серия измерений величины светопропускания гидрозоля после обработки ультразвуком различной длительности.

На рис. 4 представлены данные зависимости величины светопропускания разных образцов гидрозолей с массовой концентрацией наночастиц порядка 0,1 % от длительности их обработки ультразвуком. Уже после 15 мин обработки светопропускание изменяется слабо. Можно считать, что 30 мин обработки достаточно, чтобы считать дисперсию деагломерированной. Поэтому в дальнейшем первичная дисперсия дистиллированной воды с наночастицами подвергалась 30-минутной ультразвуковой обработке, а затем в течение проводимой серии измерений разбавлялась дистиллятом.

Зависимость рассеяния от длины волны света

Одной из характерных особенностей рассеяния Рэлея является зависимость показателя ослабления от четвертой степени длины волны света. С использованием спектрофотометра СФ-46 эта зависимость была измерена для образца Т96 со средним размером 25 нм.

На рис. 5 проведено сравнение экспериментально измеренных значений для указанного образца и теоретических зависимостей для частиц с размером, взятым из измерений рассеяния. Экспериментальные точки нормированы на светопропускание чистой воды, так как она сама по себе

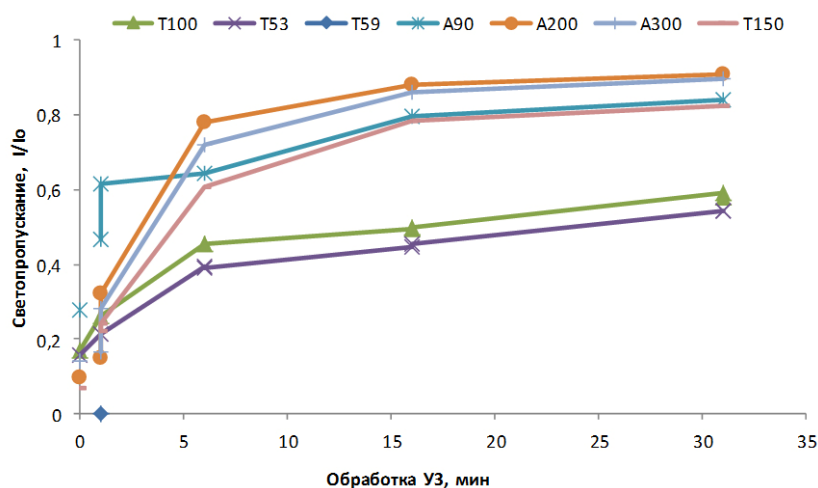


Рис. 4. Графики изменения светопропускания образцов гидрозолей в зависимости от времени обработки ультразвуком

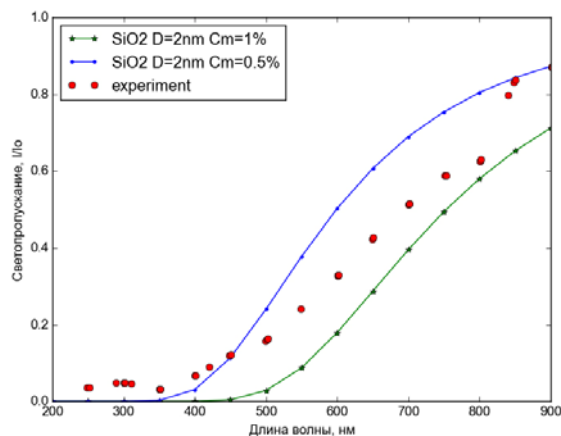


Рис. 5. Зависимость светопропускания гидрозоля диоксида кремния от длины волны света. Экспериментальные результаты для гидрозоля образца Т96 ($D = 25$ нм)

ослабляет свет с длиной волны более 800 нм. Можно видеть, что экспериментальные точки достаточно хорошо согласуются с теоретической зависимостью, что говорит в пользу применения именно теории рассеяния Рэлея. Используемая в нашей оптической установке длина волны лазера 650 нм близка к средней величине ослабления, что уменьшает влияние отклонений и способствует более высокой чувствительности установки к изменению концентрации частиц.

Зависимость рассеяния от концентрации наночастиц

Было проведено несколько серий экспериментальных измерений светопропускания гидрозолей в зависимости от величины массовой концентрации наночастиц. На рис. 6 представлены полученные зависимости светопропускания от массовой концентрации, приведенные в логарифмическом масштабе по оси ординат. Видно, что графики достаточно хорошо соответствуют экспоненциальной зависимости, предлагаемой уравнением Ламберта – Бугера – Бетра (2), (4).

Для всех образцов затухание света экспоненциально зависит от концентрации наночастиц, и показатель экспоненты существенно меняется в зависимости от размеров и метода синтеза наночастиц.

На рис. 7 представлен график зависимости показателя светопропускания от удельной поверхности частиц (непосредственно измеренные параметры). Наблюдается монотонная зависимость показателя от удельной поверхности, однако каждый из этих параметров комплексный, и для определения размеров необходим выбор и последующее использование теоретической модели рассеяния и формы распределения.

Видно, что начиная с удельной поверхности $150 \text{ м}^2/\text{г}$ (средний размер частиц менее

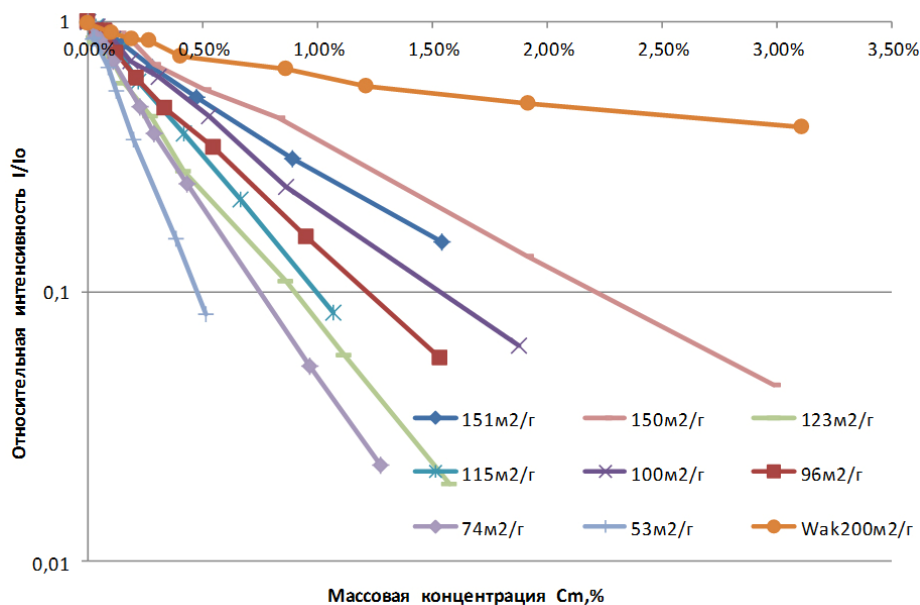


Рис. 6. Зависимость интенсивности светопропускания от массовой концентрации наночастиц для образцов с различными удельными поверхностями

15 нм) показатель светопропускания становится постоянным, хотя при большем размере частиц, зависимость светопропускания от размера очень значительна. В то же время в [9] указано, что для частиц менее 100 нм рассеяние света незначительно. Это указывает на определенное ограничение возможностей оптических методов в определении размеров, не следующее напрямую из основных предположений теории Рэлея.

Предполагая верным соответствие величины показателя ослабления с теорией рассеяния Рэлея, предложенной в формуле (4), был произведен пересчет показателей в эффективный средний размер оптических неоднородностей, представленный далее.

Анализ данных

На основе полученных данных был вычислен средний диаметр частиц в предположении справедливости теории рассеяния Рэлея. Его можно воспринимать как эффективный диаметр для задачи рассеяния. В качестве базового размерного параметра частиц была взята не удельная поверхность, а средний диаметр частицы, дающей такую же величину удельной поверхности (в предположении одинаковых размеров частиц). Такой подход был выбран для того, чтобы учесть нелинейность в соотношении размеров и поверхности (см. рис. 2).

На рис. 8 представлен график соотношения между диаметром, вычисленным по поверхности, и диаметром, полученным из анализа рассеяния. Между этими размерами можно определить линейное соотношение, однако рассеяние дает значительно меньшие значения диаметра. Если рассматривать совместно наночастицы, полученные различными методами, экспериментальные зависимости можно считать продолжением друг друга, хотя пересечением диапазонов размеров частиц является лишь одна точка. Как отмечалось выше, если рассматривать диапазон малых размеров, то можно увидеть, что метод рассеяния дает почти постоянный размер частиц. Это может свидетельствовать о некоторых особенностях в этой области и требует дополнительных исследований. Были проведены измерения размеров частиц тех же порошков методом динамического рассеяния света. На рис. 9 приведено сопоставление этого диаметра с диаметром по удельной поверхности.

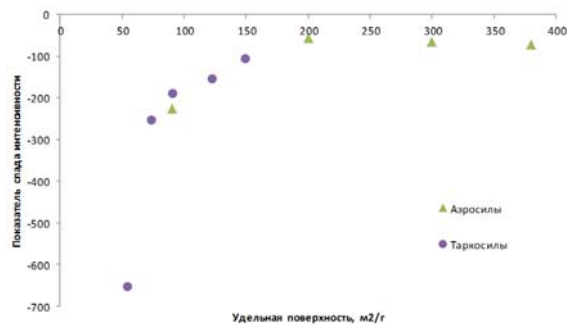


Рис. 7. Показатель спада интенсивности света от концентрации наночастиц в зависимости от величины удельной поверхности диспергированных наночастиц

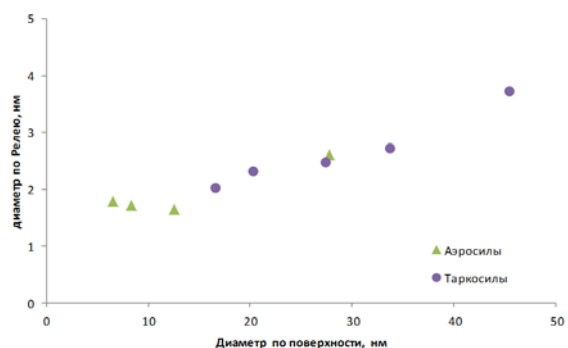


Рис. 8. Корреляция размеров наночастиц, полученных из величины удельной поверхности и по теории рассеяния Рэлея

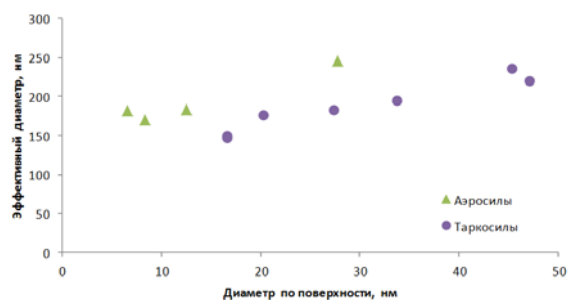


Рис. 9. Корреляция размеров наночастиц, полученных из величины удельной поверхности и методом динамического светорассеяния

Видно, что для наночастиц обоих типов корреляция также имеет практически линейный вид, но эффективный диаметр частиц почти в 10 раз больше, чем диаметр частицы по поверхности. Это отклонение может быть связано с особенностями метода измерения, в частности с чувствительно-

стью метода к параметрам измерения: длительности измеряемых флуктуаций, ширине распределения наночастиц.

Для корректного описания экспериментальных данных по измерению вязкости наножидкостей с помощью существующих теоретических зависимостей в работах [10; 11] была использована модель присоединенного слоя у наночастиц, изменяющего их эффективный объем. Мы полагаем, что такая модель может быть расширена с учетом макроскопической вязкости и коэффициента диффузии одиночных наночастиц. Причем, как указывалось в этих статьях, величина присоединенного слоя может определяться свойствами структуры поверхности и различаться для наночастиц, полученных различными методами.

Таким образом, оба оптических метода измерения размеров показывают результаты, которые качественно хорошо коррелируют с исходными данными, но нуждаются в определенной корректировке для улучшения их точности, достоверности и корректности.

Выводы

В результате проведенных исследований были использованы методики определения размеров наноразмерных частиц в гидрозольях диоксида кремния по непосредственному ослаблению света и методом динамического рассеяния света.

Полученные обоими методами результаты измерений сопоставлены с размерами, рассчитанными по величине удельной поверхности и по данным просвечивающей микроскопии. Показано, что размер частиц, получаемый с применением теории Рэлея, значительно меньше определяемого по удельной поверхности. В свою очередь, размер, определяемый методом динамического рассеяния, значительно больше полученного по удельной поверхности.

Показано, что метод динамического светорассеяния дает различные размеры для наночастиц, полученных различными методами, несмотря на близкие размеры этих частиц на микрофотографиях и по удельной поверхности.

Получены зависимости показателя спада интенсивности света на гидрозолье от величины удельной поверхности диспергированного нанопорошка.

В предположении рэлеевского механизма рассеяния наблюдается линейная связь между вычисленными размерами и средним размером частиц по удельной поверхности, что свидетельствует о возможности применения данной методики контроля и измерения после проведения некоторой нормировки.

Список литературы

1. *Mahbubul I. M., Saidur R., Amalina M. A.* Latest developments on the viscosity of nanofluids // *Int. J. Heat Mass Transf.* Elsevier Ltd, 2012. Vol. 55, № 4. P. 874–885.
2. *Masoumi N., Sohrabi N., Behzadmehr A.* A new model for calculating the effective viscosity of nanofluids // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42, № 5. P. 055501.
3. *Bardakhanov S. P. et al.* Nanopowder production based on technology of solid raw substances evaporation by electron beam accelerator // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 2006. Vol. 132, № 1–2. P. 204–208.
4. *Bode R., Ferch H.* Basic characteristics of Aerosil fumed silica // *Tech. Bull.* 1989. Fine Part. 11. P. 1–70.
5. *Berne B., Pecora R.* Dynamic light scattering with application to chemistry, biology and physics. New York: Wiley-Interscience, 1976.
6. *Dhadwal H., Ansari R., Meyer W.* A fiber optic probe for particle sizing in concentrated suspensions // *Rev. Sci. Instrum.* 1991. Vol. 62. P. 2963.
7. *Bardakhanov S. P. et al.* Investigation of the optical properties of aqueous solutions of silica nanopowders // *Glas. Phys. Chem.* 2009. Vol. 35, № 2. P. 176–180.
8. *Сувухин Д. В.* Общий курс физики. М.: Физматлит, 2005. Т. 4: Оптика. 792 p.
9. *Yaroshchuk O., Dolgov L., Kiselev A.* Electro-optics and structural peculiarities of liquid crystal–nanoparticle–polymer composite // *Phys. Rev. E.* 2005. Vol. 72. P. 051715.
10. *Syzrantsev V. V., Zavyalov A. P., Bardakhanov S. P.* The role of associated liquid layer at nanoparticles and its influence on nanofluids viscosity // *Int. J. Heat Mass Transf.* Elsevier Ltd, 2014. Vol. 72. P. 501–506.
11. *Syzrantsev V. V. et al.* The associated layer and viscosity of nanoliquids // *Dokl. Phys.* 2015. Vol. 60, № 1. P. 46–48.

K. V. Zobov¹, V. V. Syzrantsev^{1,2}, S. P. Bardakhanov^{1,2}

¹*Institute of Theoretical and Applied Mechanics, SB RAS
4/1 Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

²*Buryat State University
24a Smolin Str., Ulan-Ude, 670000, Russian Federation*

zobov.kv@gmail.com, vvveliga@mail.ru, bard@itam.nsc.ru

FEATURES OF PARTICLE SIZE MEASUREMENTS IN THE NANOSILICA HYDROSOL BY THE OPTICAL METHODS

The current level of study and application of nanoparticles raises the question of their classification. One of the main parameters in this case is the particle size. However, its measurement on such a small scale is a valuable problem as usual models are not correct. The article presents the results of measurements of the light attenuation in the hydrosols (dispersions of nanoparticles in water). The Rayleigh scattering theory was applied to the experimental data for obtaining the average size of nanoparticles with various specific surfaces. The obtained values were compared with the results of the transmission electron microscopy analysis and with the results of dynamic light scattering measurements. All of measurements variants presented the specified value of medium size. It could be caused by the mechanics characteristics, structure and other properties of nanoparticles related to the surface properties and their production process. The Rayleigh theory gave the undervalued particle size, and dynamic light scattering gave overvalued one in a comparison with the microscopy data. It is shown that the light transmission attenuation strongly depends from the particle size, only for particles bigger than 15 nm. For smaller particles the association was not found. There are two different particle size ranges for dynamic light scattering measurement of different produced particle.

Keywords: silica, nanopowders, Rayleigh scattering, dynamic light scattering.