

УДК 538.9, 535.36

Гоцульский В. Я., Стиранец М. В., Ханчич Е. Ю.
Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
Одесса, 65082, ул. Дворянская 2, stiranecmarinka@gmail.com

Кондуктометрические свойства спиртовых нановзвесей оксидов металлов

Работа посвящена экспериментальному исследованию поведения концентрационных зависимостей электрофизических характеристик нанофлюидов (наночастиц Al_2O_3 , ZnO и Fe_2O_3 в изопропиловом спирте) в области малых концентраций. Измерены значения проводимости, электрической ёмкости и диэлектрической проницаемости в зависимости от концентрации взвешенной фазы частиц для малых концентраций нанофлюида вдали от порога перколяции и для различных моментов после их приготовления. Показано, что увеличение данных электрофизических параметров с ростом концентрации наночастиц (Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3), которые сами по себе являются непроводящими, может быть объяснено формированием вокруг частиц двойного электрического слоя и перколяцией этих комплексов.

Введение. В настоящее время активно исследуются характер и структура межфазных слоев в дисперсных системах и нанофлюидах (жидкостных суспензиях наноразмерных частиц) в контексте их влияния на объёмные свойства системы в целом. В частности, было определено [1], что двойной электрический слой (electrical double layer) играет существенную роль в формировании проводимости G и диэлектрической проницаемости ϵ нанофлюидов. Предложен новый теоретический подход [1-3], позволяющий эффективно анализировать электрофизические параметры нановзвесей частиц оксидов металлов на основе их микроструктуры. В работе [4] проведен учет приповерхностных явлений путем моделирования геометрической структуры и профиля комплексной диэлектрической проницаемости компонентов системы. При этом считалось, что частички имеют сферическо-симметричную форму и состоят из твердого ядра, окруженного проницаемой оболочкой. Допускается возможность перекрытия внешних оболочек частичек. Предложенная модель применена для анализа эффективной комплексной проницаемости нескольких типичных дисперсных систем. Авторами [4] установлены условия, при которых в системе возникает явление перколяции, которое сопровождается существенному росту действительной части эффективной проницаемости. Исследовано поведение эффективных критических индексов проводимости и проницаемости по обе стороны от порога перколяции. Теоретический анализ этих вопросов дополнен и подкреплен результатами выполненных авторами экспериментальных исследований электрической проводимости и диэлектрической проницаемости нанофлюидов: наночастиц Al_2O_3 в изопропиловом спирте.

Остается открытым вопрос о механизмах, ответственных за стойкость наносистем, и процессы установления в них равновесного состояния.

В данной работе представлены результаты определения электрофизических параметров нановзвесей частиц Al_2O_3 , ZnO и Fe_2O_3 в изопропиловом спирте

импедансным методом с использованием тестовой ячейки с платиновыми электродами. Измерены значения проводимости и диэлектрической проницаемости в зависимости от концентрации взвешенной фазы частиц для малых концентраций нанофлюида вдали от порога перколяции и для различных моментов после их приготовления.

Полученные результаты удовлетворительно описываются в рамках теории [1-4], что позволяет рассчитывать на успешное применение данного подхода для исследования других нанофлюидов в будущем, но показывают необходимость учета формы взвешенных частиц нанофлюида.

Эксперимент. Кондуктометрия нашла своё широкое применение в исследовании растворов, расплавов, твёрдых и жидких чистых веществ. Современная кондуктометрия представляет совокупность большого числа методов измерения преимущественно активной составляющей импеданса, то есть полного сопротивления ячейки с веществом в виде истинных (водных или неводных) или коллоидных (суспензий, эмульсий и т.п.) растворов. Её преимуществами являются: высокая точность и простота методик [5, 6].

Методы кондуктометрии бывают постоянно-токовые и переменного-тока. Последние делятся на низкочастотные ($<10^5$ Гц) и высокочастотные ($>10^5$ Гц). Также различают контактную и бесконтактную кондуктометрию в зависимости от наличия или отсутствия контакта между электролитом и выходными цепями измерительного прибора [5]. В данной работе мы использовали низкочастотный контактный метод кондуктометрии. Electrodes использованной нами измерительной ячейки выполнены из платины, поскольку по литературным данным для исследования спиртов и их растворов этот материал предпочтителен.

При проведении исследований был использован нанофлюид - взвесь в изопропиловом спирте частиц Al_2O_3 (с паспортным размером 50 нм), ZnO и Fe_2O_3 (с гидродинамическими размерами порядка 50 нм). Принято считать, что базовая жидкость нанофлюида после его приготовления изменяет свойства, и тогда ее в литературе называют «несущей» или «суспендирующей». Диспергирование производилось обработкой взвеси ультразвуком с последующим её отстаиванием. При длительном отстаивании и седиментации крупных частиц образовывался устойчивый нанофлюид с начальной концентрацией порядка 0.1 массовой доли. Массовая доля взвешенной фазы определялась испарением несущей жидкости, поскольку она является летучей. Одинаковость взвешенных частиц по размеру проверялась методом динамического рассеяния света [7]. Контроль размера показал, что взвешенная фаза состояла из одиночных, не претерпевших коагуляцию, частиц.

Образцы для исследований различных концентраций были получены путём разбавления нанофлюида начальной концентрации изопропиловым спиртом. Массовые концентрации всех образцов определялись аналитическим взвешиванием, поскольку базовая жидкость является летучей и легко удалялась из флюида при его прогревании выше температуры кипения спирта.

Концентрация растворов задавалась аналитическим взвешиванием. Объемные концентрации c были получены с помощью массовой доли частиц w путем

расчета:

$$c = \frac{w}{w + (1 - w)\rho_1 / \rho_0}, \quad (1)$$

где ρ_0 – плотность базовой жидкости, ρ_1 – плотность частиц наножидкости.

Далее были проведены измерения электропроводности и электрической ёмкости параллельного ёмкостно-резистивного эквивалента контактной ячейки. Для этого подготовленные наножидкости и растворы вода-этанол помещались в ячейку с платиновыми плоскими электродами (площадь пластины электрода $3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, межэлектродное расстояние 3 мм). Электропроводность и электрическая ёмкость образцов измерялись при 20°C автоматическим мостовым цифровым измерителем Е7-8. Рабочая частота прибора составляет: (1000 ± 10) Гц, предел допустимой основной погрешности 0.1 % + 1 ед. счета.

Было принято во внимание, что значительные погрешности измерений могут быть получены из-за поляризации на границе между электродами и образцом, в особенности, при измерении низкочастотной диэлектрической проницаемости образцов. В ячейке с исследуемым образцом поляризационный импеданс электрода $Z_p = R_p - \frac{i}{\omega C_p}$, импеданс образца $Z_s = R_s - \frac{i}{\omega C_s}$, полный импеданс имеет вид: $Z = Z_p + Z_s$. Величина Z определялась мостовым методом с применением эквивалентного сопротивления в виде параллельного соединения активного сопротивления R и ёмкости C . При этом $Z = R / (1 + i\omega RC)$, где R и C – измеренные сопротивление и ёмкость, соответственно. Использование платиновых электродов по оценкам [5,6] уменьшает Z_p на несколько порядков. Остаточные искажения, вызванные поляризацией электрода, оценивались согласно [6] по формулам

$$\frac{R - R_s}{R_s} = \frac{R_p}{R_s}, \quad \frac{C - C_s}{C_s} = \frac{R_p}{\omega C_s R_s^2}. \quad (2)$$

Результаты и обсуждение. Получены концентрационные зависимости электроёмкости и проводимости от массовой доли взвешенной фазы для спиртовых нановзвесей частиц при малых концентрациях вдали порога перколяции: Al_2O_3 (рис. 1, 2), Fe_2O_3 (рис. 3, 4) и ZnO (рис. 5, 6). На рис.1 и рис.2 приведены зависимости, которые были определены в первые сутки после приготовления взвесей Al_2O_3 и по прошествии длительного времени (порядка недели). Кроме того, при измерениях наблюдалась задержка установления постоянных значений после приложения разности потенциалов к электродам измерительной ячейки. Эта задержка для различных концентраций составляла от нескольких минут до получаса и более. На рис. 3-6 приведены концентрационные зависимости ёмкости и проводимости образцов наножидкостей сразу после включения прибора и после установления неизменных значений определяемого импеданса.

Показано, что для спиртовых нановзвесей частиц Al_2O_3 с ростом массовой концентрации (в диапазоне от 0.02 до 0.2) электропроводность, электрическая ёмкость, а также диэлектрическая проницаемость увеличиваются (рис. 1, 2).

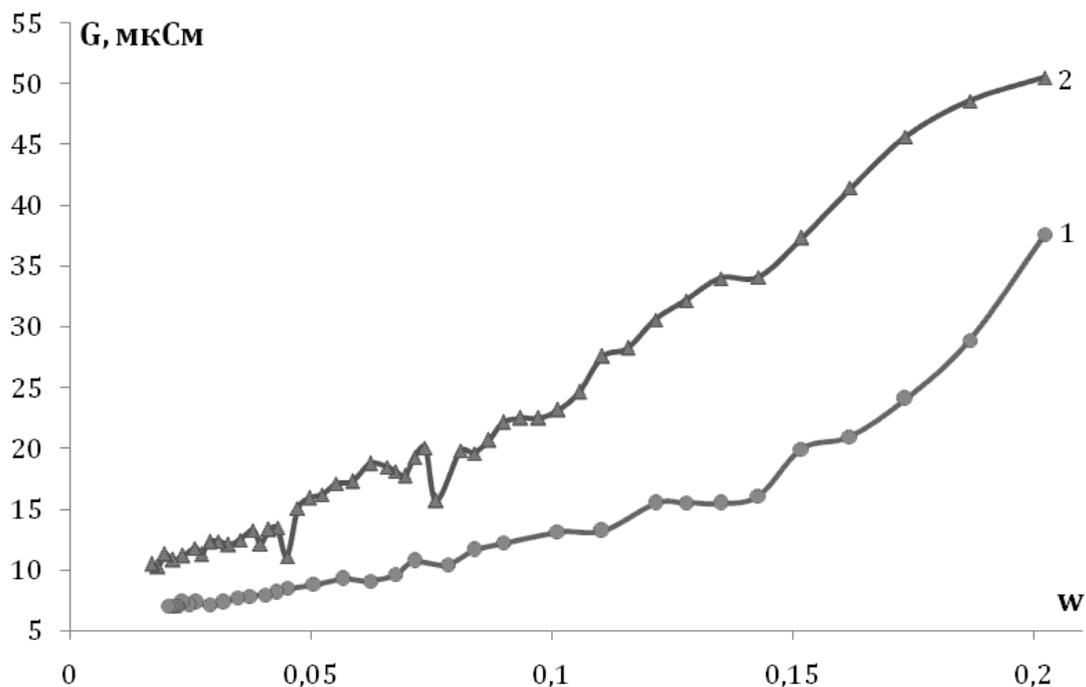


Рис. 1. Зависимость электропроводности нанофлюида от массовой доли взвешенных частиц Al_2O_3 в изопропиловом спирте при 20°C : 1 – серия растворов со временем покоя порядка суток, 2 – серия растворов со временем покоя около недели.

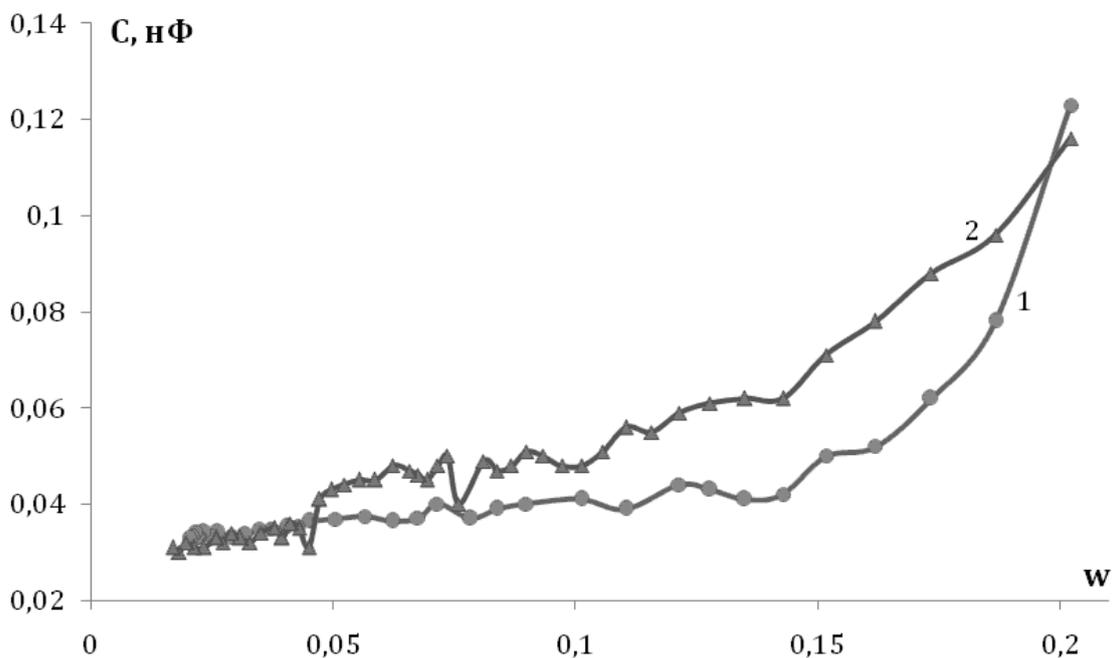


Рис. 2. Зависимость электрической ёмкости образца от массовой доли взвешенных частиц Al_2O_3 в изопропиловом спирте при 20°C : 1 – серия растворов со временем покоя порядка суток, 2 – серия растворов со временем покоя около недели.

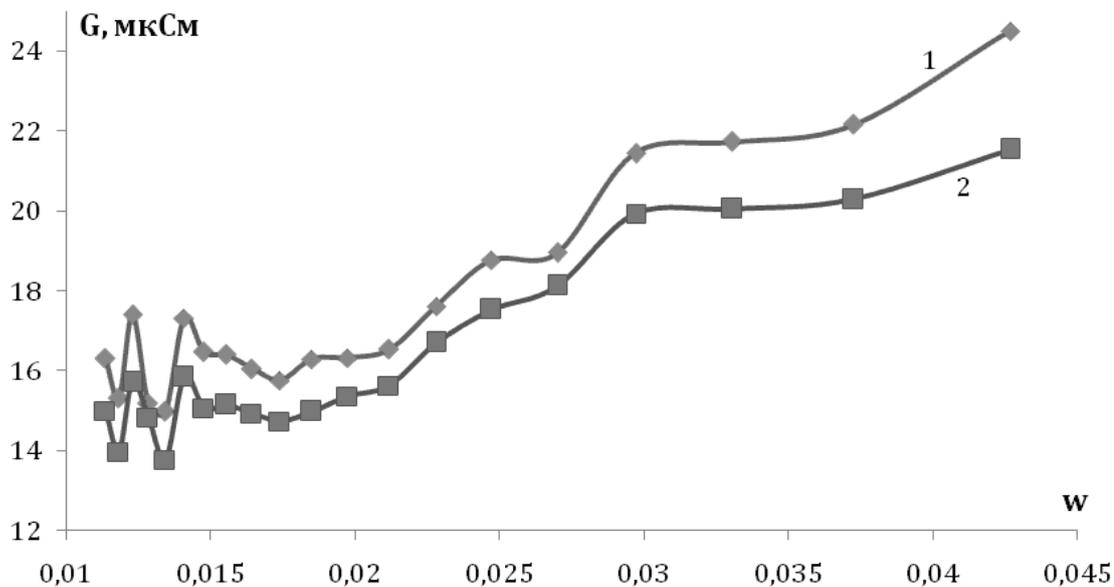


Рис. 3. Зависимость проводимости нанофлюида от массовой доли взвешенных частиц Fe_2O_3 в изопропиловом спирте при $20^\circ C$: 1 – измерено в первые секунды проведения измерений, 2 – после установления равновесного состояния.

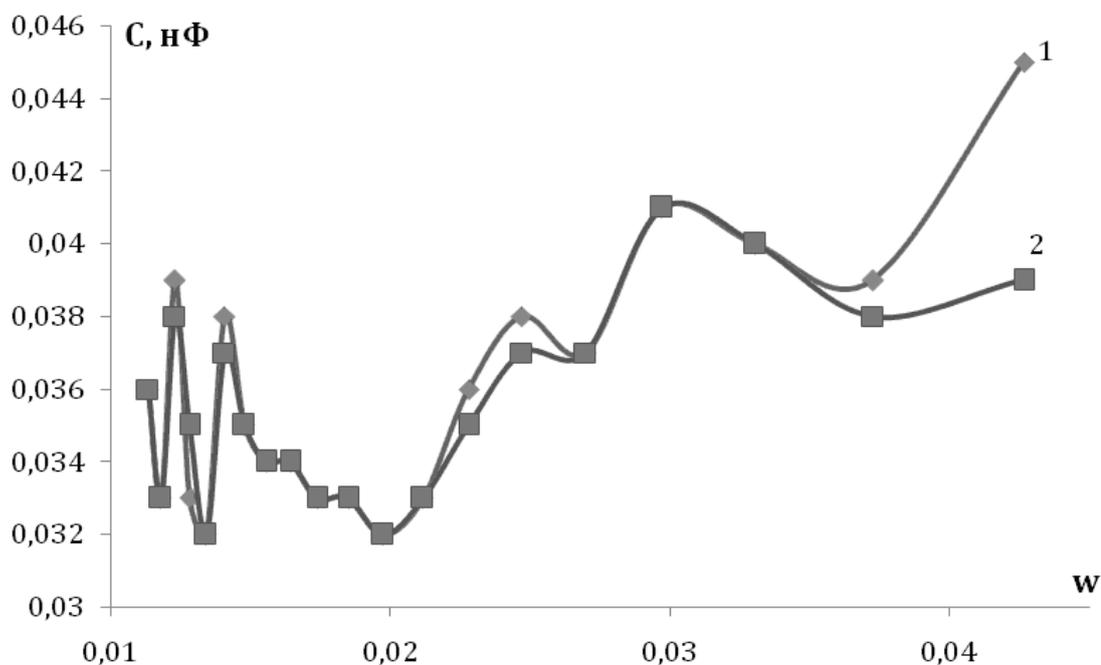


Рис. 4. Зависимость емкости нанофлюида от массовой доли взвешенных частиц Fe_2O_3 в изопропиловом спирте при $20^\circ C$; 1 – измерено в первые секунды проведения измерений, 2 – после установления равновесного состояния.

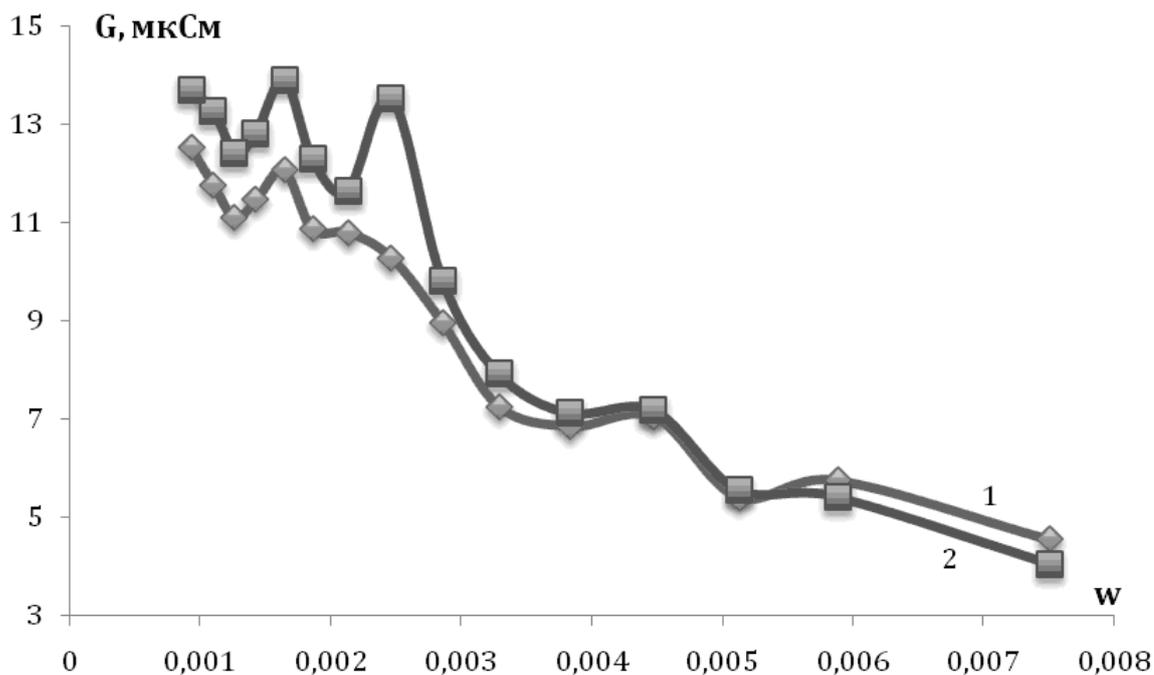


Рис. 5. Зависимость проводимости от массовой доли ZnO в изопропиловом спирте при 20°C; 1 – измерено в первые секунды проведения измерений, 2 – после установления равновесного состояния.

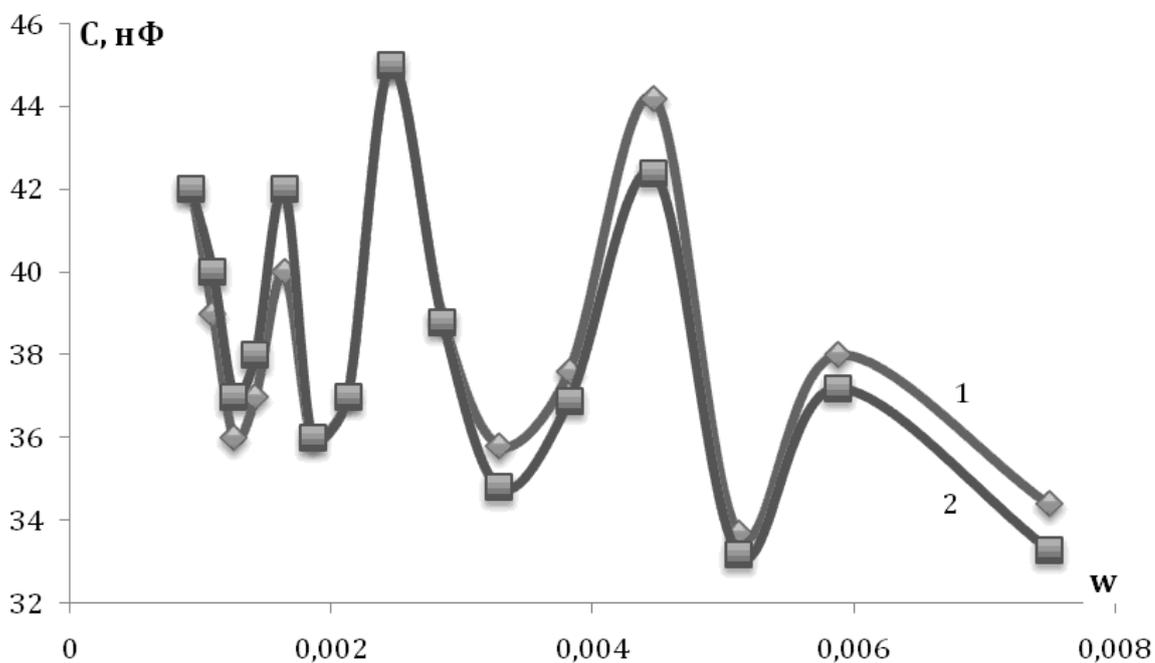


Рис. 6. Зависимость емкости от массовой доли ZnO в изопропиловом спирте при 20°C; 1 – измерено в первые секунды проведения измерений, 2 – после достижения равновесного состояния.

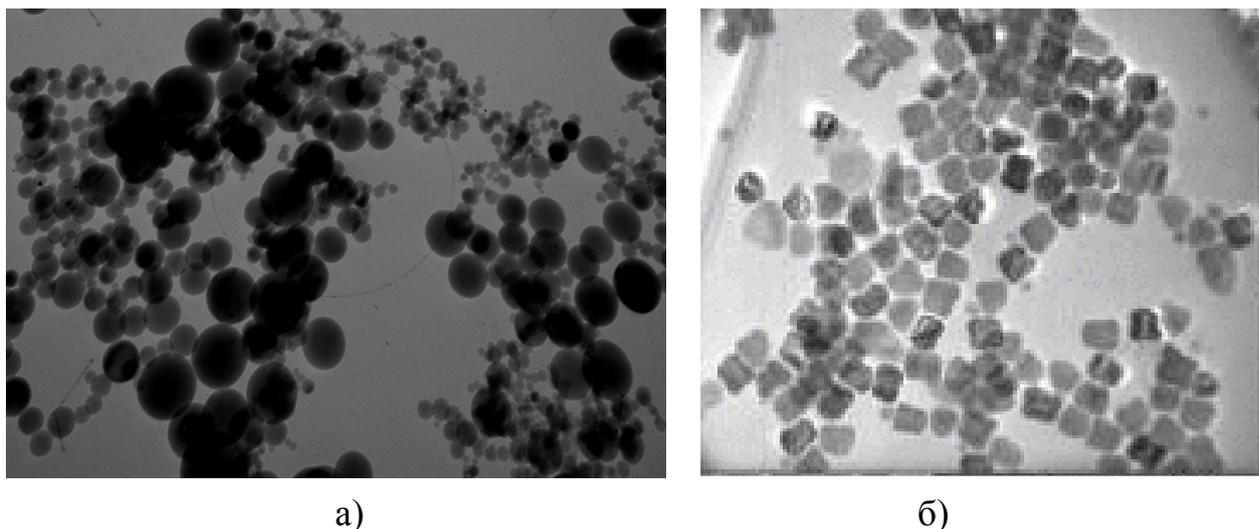


Рис. 7. Микрофотографии наночастиц: а) Al_2O_3 [8]; б) магнетит [9]

Увеличение эффективной электропроводности, электрической ёмкости и диэлектрической проницаемости с ростом концентрации частиц Al_2O_3 , Fe_2O_3 и ZnO , которые сами по себе являются непроводящими, может быть объяснено формированием вокруг частиц двойного электрического слоя и перколяцией этих комплексов [1-4]. При этом при малых концентрациях, исходя из этого же подхода, эффективная проводимость и диэлектрическая проницаемость наноплюидов падает. Нами были получены сложные зависимости осциллирующего типа для этой начальной области малых концентраций наноплюида, причем для частиц Al_2O_3 этот эффект отсутствует, он значителен для Fe_2O_3 и ярко выражен для ZnO .

Наночастицы приобретают заряд при диспергировании их в базовой жидкости; это приводит к образованию электрических двойных слоев вокруг них и изменяет объемную концентрацию ионов в суспендирующей жидкости. Вариации относительной толщины (при фиксированной относительной проводимости) электрических двойных слоев в пределах каждой серии данных могут быть связаны с тем, что мы не учитываем пространственную неоднородность двойных электрических слоев [4].

Результаты сильно зависят от модельных представлений о факторах и механизмах, которые отвечают за формирование распределений и, как правило, ограничивается ситуациями, когда общая объемная концентрация частиц и их электрических двойных слоев очень мала.

Отклонение полученных зависимостей от монотонных, которые соответствуют модельным представлениям [1-4], может быть объяснено тем, что в этих работах частицы считаются сферическими. На рис. 7, 8 представлены микрофотографии частиц различных оксидов металлов, аналогичных тем, которые были использованы нами при приготовлении наноплюидов.

Выводы. Из представленных изображений очевидно, что с увеличением отношения поверхности частицы к ее объему возникают особенности в поведе-

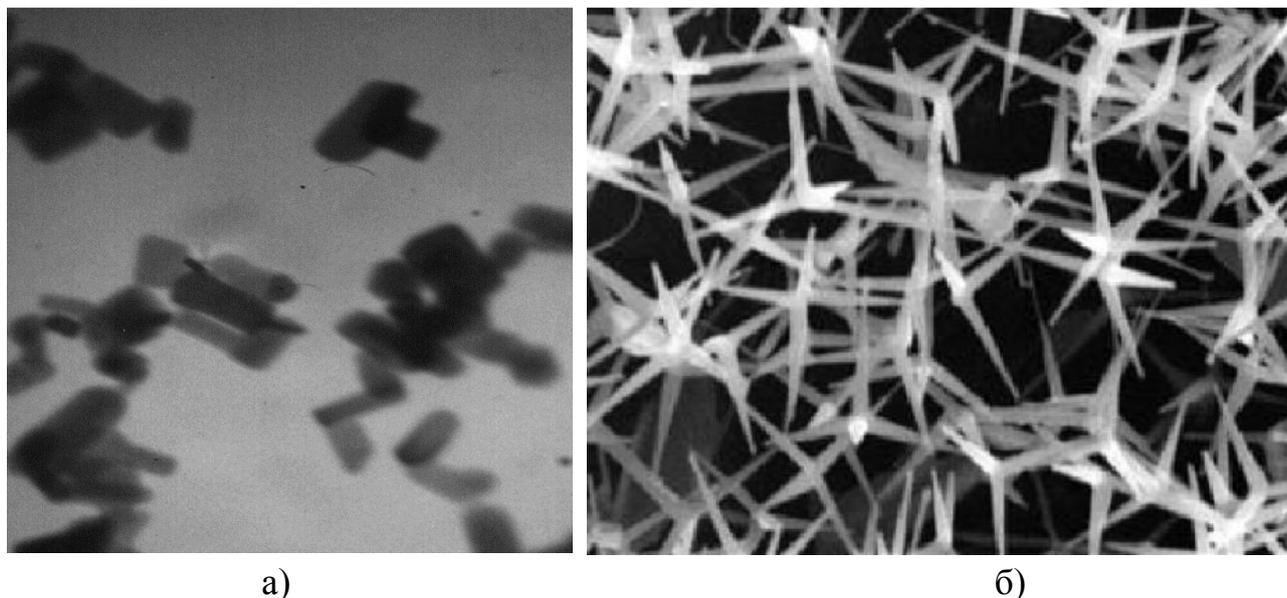


Рис. 8. Микрофотографии наночастиц ZnO: а) в форме стержней [10]; б) тетраподо-
бной формы [11]

нии концентрационных зависимостей электрофизических характеристик нанофлюидов в области малых концентраций. В этом случае образование двойных электрических слоев и взаимодействие частиц носит гораздо более сложный характер, что вызывает необходимость модернизации предлагаемых моделей. Особо необходимо отметить, что время установления неизменных значений при измерении импеданса абсолютно коррелирует с особенностями концентрационного поведения электрофизических параметров. Это может быть объяснено тем, что при наложении поля равновесное значение параметров достигается в результате диффузионных процессов во взвесьях.

Литература:

1. *Sushko M. Ya., Semenov A. K.* Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / *Condensed matter physics.* – 2013. – Vol. 16. – P.13401.
2. *Sushko M. Ya., Kris 'kiv S. K.* Compact group method in the theory of permittivity of heterogeneous systems / *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki.* – 2009. – V. 79. – P. 97-101.
3. *Sushko M. Ya.* Effective permittivity of mixtures of anisotropic particles / *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – V. 42, № 15. – P. 155410.
4. *Sushko M. Ya., Gotsulsky V. Y., Stiranets M. V.* Finding the effective structure parameters for suspensions of nano-sized insulating particles from low-frequency impedance measurements / *Journal of Molecular Liquids* – 2016.
5. *Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р.* Основы современного электрохимического анализа.–М.: Мир.БиномЛЗ, 2003. – 592 с.
6. *Гриликес М. С., Филановский Б. К.* Контактная кондуктометрия. - Л.: Химия, 1980. – 476 с.

7. Cummins H. Z. Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy / H. Z. Cummins [Eds H. Z. Cummins, E. R. Pike]. – Plenum Press, New York, 1974. – P. 285-330.
8. Полетаєв Н.И., Дорошенко Ю.А. Влияние добавок карбоната калия к порошку алюминия на дисперсность наночастиц Al_2O_3 , образующихся в ламинарном вылевом факеле / Физика горения и взрыва. – 2013. – Т.49, №1.
9. Lopez-Santiago A., Gangopadhyay P., Thomas J., Norwood R.A. A. Persoons et al. Faraday rotation in magnetite-polymethylmethacrylate core-shell nanocomposites with high optical quality / Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 95. – P. 143302.
10. Патент 106365 України. Спосіб синтезу наночастинок оксиду цинку методами горіння / Полетаєв М.І., Хлебникова М.Є., Земляний А.Д., Ханчич К.Ю. Опубл. 25.04.2016.
11. Y. Dai et al. The octa-twin tertalegZnO nanostructures / Solid State Communications. – 2003. – Vol. 126. P. 629-633.

Гоцульський В. Я. , Стіранець М. В. , Ханчич К. Ю.

Кондуктометричні властивості спиртових наносуспензій оксидів металів

АНОТАЦІЯ

Робота присвячена експериментальному дослідженню особливостей поведінки концентраційних залежностей електрофізичних характеристик нанофлюїдів (наночастинок Al_2O_3 , ZnO та Fe_2O_3 в ізопропіловому спирті) в області низьких концентрацій. Було виміряно значення провідності, електричної ємності та діелектричної проникності в залежності від концентрації частинок, що знаходяться у суспензії, для малих концентрацій нанофлюїда далеко від точки перколяції та для різних моментів часу після їх приготування. Показано, що збільшення даних електрофізичних параметрів із зростанням концентрації вказаних наночастинок, що самі по собі не є провідними, може бути пояснено формуванням навколо частинок подвійного електричного шару та перколяцією комплексів частинок.

Gotsulskiy V. Ya., Stiranets M. V., Khanchych K. Yu.

Conductometric properties of alcoholic nanosuspensions of metal oxides

SUMMARY

In this work, we present the experimental study of nanofluids' electrophysical characteristics concentration dependencies specific behavior (nanoparticles of Al_2O_3 , ZnO and Fe_2O_3 in isopropyl alcohol) at low concentrations. The values of a conductivity, electrical capacitance and dielectric permittivity are measured depending on the suspended particles' concentration for low concentrated nanofluids far from the percolation threshold and for different periods after their preparation. It is shown that the increase of the electrophysical parameters with increasing concentration of the pointed nanoparticles (which themselves are non-conductive) may be explained by a formation of an electrical double layer around the particles and a percolation of particle clusters.