

03;05

## О зависимости коэффициента диффузии наночастиц от температуры

© В.Я. Рудяк, С.Н. Дубцов, А.М. Бакланов

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет,  
Новосибирск

Бейкер Атлас российский научный центр, Новосибирск

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

E-mail: rudyak@sibstrin.ru

Поступило в Редакцию 27 сентября 2007 г.

Экспериментально изучается зависимость коэффициента диффузии наночастиц в газах от температуры. Показано, что эта зависимость существенно отличается от предсказываемой различными используемыми корреляциями, в частности от корреляции Каннингема–Милликена–Дэвиса, инструментально закладываемой практически во все методы измерения коэффициента диффузии аэрозолей.

PACS: 05.60.Cd, 47.11.Mn, 47.61.-k

Процессы диффузии наночастиц в газах находят все более широкое применение. С этим мы сталкиваемся при производстве нанопорошков, в течениях в микроканалах, при доставке различных лекарственных препаратов с помощью тех или иных аэрозолей и т. п. Процессы диффузии оказываются определяющими и в различных явлениях, связанных с изучением субмикронных аэрозолей.

Обычно при описании диффузии наночастиц все еще используют соотношение Эйнштейна–Ланжевена

$$D_E = kT/\gamma_s, \quad \gamma_s = 6\pi\eta R, \quad (1)$$

где  $\eta$  и  $T$  — коэффициент вязкости несущей среды и ее температура,  $R$  — радиус дисперсной частицы. Чтобы расширить области применимости формулы (1) и сделать ее пригодной для описания диффузии частиц в разреженных газах, пользуются экспериментальной

корреляцией Каннингема–Милликена–Дэвиса (КМД) [1]

$$D = \frac{kT}{\gamma_k}, \quad \gamma_k = 6\pi\eta R \left( 1 + 1.257 \frac{l}{R} + 0.4 \frac{l}{R} e^{-1.1R/l} \right)^{-1}. \quad (2)$$

Входящие сюда константы были найдены в экспериментах Милликена и позднее уточнялись другими авторами, а  $l$  — длина свободного пробега молекул несущего газа.

В работе [2], однако, было экспериментально показано, что диффузия достаточно малых наночастиц в разреженном газе не описывается КМД-корреляцией. Для этих целей следует использовать в общем случае кинетическую теорию, построенную в [3,4]. Там же было установлено, что зависимость коэффициента диффузии наночастиц в газах от температуры, предсказываемая кинетической теорией, существенно отличается от зависимостей, определяемых соотношениями (1) и (2). Это и не удивительно, поскольку Милликен находил параметры корреляции (2) в очень узком температурном диапазоне (от 19 до 24°C). По этой причине зависимость коэффициента диффузии и наночастиц, а также крупных дисперсных частиц, включая броуновские, должна существенно отличаться от зависимостей, предсказываемых формулами (1) и (2). Актуальность данной работы связана также с тем, что фактически КМД-корреляция (2) сегодня инструментально „защита“ практически во все методы измерения коэффициентов диффузии аэрозольных частиц (диффузионные батареи, дифференциальный анализатор электроподвижности и т.п.). Цель настоящей работы состоит в экспериментальном изучении зависимости коэффициента диффузии наночастиц от температуры. Представленные в работе данные получены для наночастиц  $WO_3$  (в действительности эти частицы состоят из  $WO_3$  с небольшой примесью  $WO_2$ ) и  $NaCl$ , их размеры изменялись в диапазоне от 2 до 90 nm, а температура — от 250 до 600 К.

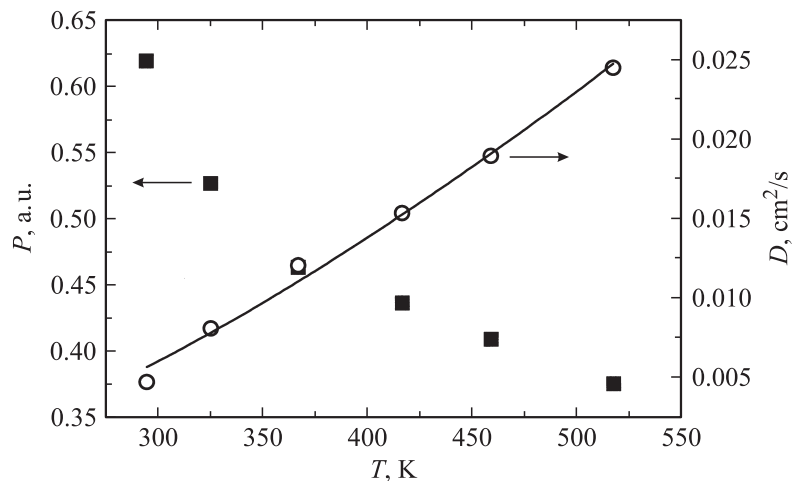
Изучение коэффициента диффузии наночастиц выполнялось на экспериментальном стенде, разработанном в ИХКиГ СО РАН. Установка состоит из блока очистки газов, расходомеров, генератора наночастиц (аэрозоль), фильтра, кассет, термостата, диффузионного спектрометра аэрозолей (ДСА) и персонального компьютера. Поток воздуха очищался от примесей (от паров  $H_2O$ , углеводородов и ряда других соединений) в блоке очистки газов. Очищенный воздух поступал в генератор наночастиц. Величина потока воздуха  $Q_1$  контролировалась расходомером и варьировалась от 0.2 до 0.9 l/min.

Для получения наночастиц NaCl использовалась известная пневматическая форсунка типа Коллисона [5], а частиц WO<sub>3</sub> — термоконденсационный генератор [6]. Принцип работы последнего основан на следующем: поток воздуха пропускается над раскаленной вольфрамовой нитью, при этом поверхностный слой нити окисляется и образующийся оксид вольфрама WO<sub>3</sub> испаряется. После охлаждения эти пары конденсируются с образованием наночастиц. Размер и концентрация частиц зависят от температуры нити и величины потока воздуха  $Q$ . Изменяя эти параметры, можно получать частицы диаметром от 2 до 20 nm с концентрацией от 10<sup>4</sup> до 10<sup>7</sup> particle/cm<sup>3</sup>. Стабильность концентрации и размера частиц в ходе экспериментов составляла ±7% в течение 4 h.

Поток  $Q_1$  после выхода из генератора разбавлялся потоком чистого воздуха  $Q_2$  до величины 1.2 l/min. Полученная разреженная наногазовзвесь подавалась через 3-ходовой кран в кассеты, помещенные в термостат. В одной из кассет размещался пакет сеток, а вторая оставалась пустой. Расход воздуха через кассеты  $Q_3$  во всех экспериментах составлял 1.0 l/min, избыточный воздух через аэрозольный фильтр сбрасывался в атмосферу.

Прошедшая через кассеты наногазовзвесь подавалась в ДСА для измерения концентрации и их распределения по размерам [7]. ДСА состоит из диффузионной батареи, конденсационного укрупнителя, фотоэлектрического счетчика частиц и модуля управления, осуществляющего управление ДСА и обмен информацией с персональным компьютером. Диффузионная батарея состоит из восьми последовательно соединенных секций, каждая из которых имеет пакет сеток и выходной патрубков, снабженный электроуправляемым клапаном. Конденсационный укрупнитель [8] предназначен для укрупнения наночастиц исследуемого аэрозоля пересыщенными парами дибутилфталата до размера около 1 μm. Это позволяет регистрировать наночастицы посредством фотоэлектрического счетчика. С помощью последнего и определяется концентрация наночастиц.

В эксперименте измеряется коэффициент прохождения  $P = c/c_0$ , где  $c_0$  и  $c$  — начальная и конечная концентрации частиц соответственно. Типичная зависимость коэффициента  $P$  от температуры для наночастиц WO<sub>3</sub> диаметром 3.7 nm показана на рис. 1 (темные квадратные метки). С ростом температуры коэффициент прохождения частиц падает. Чтобы по коэффициенту прохождения восстановить коэффициент диффузии в методе диффузионных батарей, обычно ис-



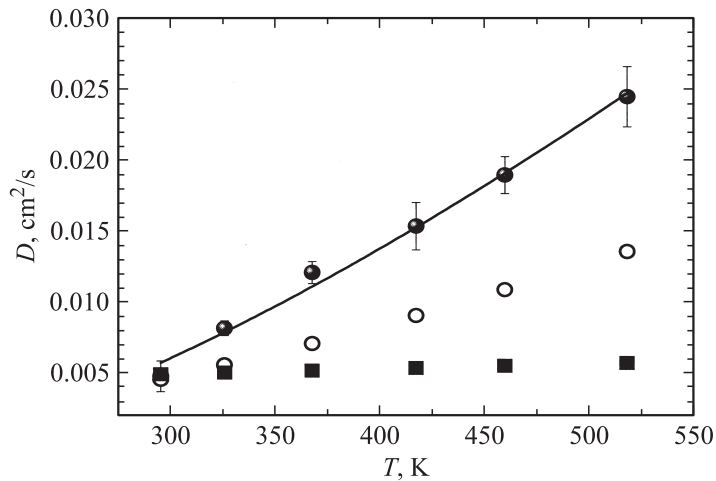
**Рис. 1.** Зависимость коэффициентов прохождения  $P$  и диффузии  $D$  наночастиц  $\text{WO}_3$  диаметром 3.7 nm в воздухе от температуры  $T$ .

пользуют феноменологическую теорию [9]. Коэффициент диффузии связан с проскоком соотношением

$$D = (-\ln P / \gamma S)^{3/2}. \quad (3)$$

Здесь  $S = 4\alpha h[\pi(1 - \alpha)d]^{-1}$ ,  $\gamma = 2.7n(ud)^{-2/3}$ , а  $\alpha$  — коэффициент заполнения сетки (доля твердой фазы),  $h$  — толщина сетки,  $d$  — толщина волокна сетки,  $n$  — число сеток,  $u$  — скорость течения потока. Из соотношения (3) следует, что уменьшение с температурой коэффициента прохождения наночастиц означает соответствующее увеличение коэффициента диффузии. Это и иллюстрирует рис. 1, где зависимость коэффициента диффузии наночастиц показана светлыми кружками.

Систематическим недостатком описанной процедуры измерения коэффициента диффузии является то, что соотношение (3) никак само по себе не позволяет соотнести полученное значение с размерами исследуемых частиц. Чтобы установить, какому радиусу частиц соответствует данный коэффициент диффузии, используется КМД-корреляция (2).



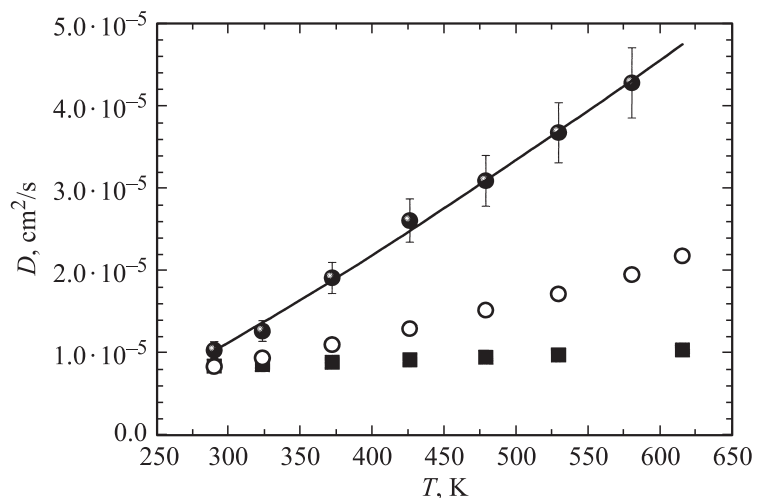
**Рис. 2.** Сравнение зависимости от температуры  $T$  экспериментально измеренного коэффициента диффузии  $D$  частиц  $\text{WO}_3$  в воздухе с данными корреляций (2) и [11]. Диаметр наночастиц 3.5 nm.

В результате радиус частиц оказывается равным

$$R = \frac{kTC}{6\pi M\eta} \left[ -\frac{\gamma S}{\ln P} \right]^{-3/2}. \quad (4)$$

Зависимость коэффициента диффузии броуновских частиц (1) от температуры определяется лишь соответствующим изменением вязкости несущей среды и оказывается достаточно слабой. Можно показать [10], что  $D_E \sim T^{0.35}$ . С другой стороны, диффузия молекул растет с температурой значительно быстрее  $D \sim T^\alpha$ , где показатель степени зависит от вещества и принимает значение, близкое к максимальному и равному 1.92 для кислорода и аргона.

Из физических соображений ясно, что зависимость коэффициента диффузии наночастиц от температуры должна быть более сильной, чем у броуновских частиц, но слабее, чем у обычных молекул. Действительно, это и наблюдается в экспериментах. Кривая на рис. 1 соответствует аппроксимации вида  $D \sim T^\alpha$ , где  $\alpha = 1.7$ .



**Рис. 3.** Сравнение зависимости от температуры  $T$  экспериментально измеренного коэффициента диффузии  $D$  частиц NaCl в воздухе с данными корреляций (2) и [11].

Корреляция (2), в основе которой лежит формула Эйнштейна (1), также не описывает экспериментальной зависимости. На это указывает и непосредственное сопоставление экспериментальных данных с расчетами по КМД-корреляции (2), представленное на рис. 2. Здесь приведены экспериментальные значения коэффициента диффузии наночастиц  $\text{WO}_3$  диаметром 3.5 нм (темные кружки) и данные, полученные с использованием корреляции (2) (светлые кружки) и широко применяемой на практике корреляции Вилике и Бэйрона [11] (темные квадраты). Обе корреляции оказываются фактически не применимыми при температурах выше 350 К. Непрерывная кривая здесь снова соответствует степенной аппроксимации с  $\alpha = 1.7$ .

В заключение еще раз подчеркнем, что ни КМД-корреляция, ни корреляция [11] не позволяют правильно описывать зависимость коэффициента диффузии от температуры не только для наночастиц, но и для броуновских частиц. Это, в частности, видно из сопоставления экспериментальных данных с расчетными, полученными с помощью указанных корреляций, представленных на рис. 3 (обозначения те

же, что и на рис. 2). Здесь приведена зависимость коэффициента диффузии от температуры частиц NaCl диаметром 84 nm. Сплошная линия соответствует, как и раньше, степенной аппроксимации, но теперь  $\alpha = 1.4$ .

## Список литературы

- [1] *Friedlander S.K.* Smoke, dust, and haze. Fundamentals of aerosol dynamics. Oxford: Oxford University Press, 2000. 407 p.
- [2] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Насибулин А.Г., Кауппинен Е.И. // ДАН. 2002. Т. 386. № 5. С. 624–627.
- [3] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. // ДАН. 2001. Т. 381. № 5. С. 623–626.
- [4] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. // ЖТФ. 2002. Т. 72. № 7. С. 13–20.
- [5] Грин Х., Лейн В. Аэрозоли — пыли, дымы и туманы. Л.: Химия, 1972. 428 с.
- [6] *Baklanov A.M., Dubtsov S.N.* // J. Aerosol Sci. 1993. V. 24. Suppl. 1. P. S237–S238.
- [7] *Ankilov A., Baklanov A., Colhoun M.* et al. // Atmos. Res. 2002. V. 62. N 1. P. 177–207.
- [8] Коган Я.И., Бурнашова З.А. // Ж. физ. химии. 1960. Т. 34. № 12. С. 2630–2634.
- [9] *Chen Y.S., Yeh H.C.* // J. Aerosol Sci. 1980. V. 11. N 2. P. 313–320.
- [10] Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 1. Кинетическая теория. Новосибирск: НГАСУ, 2004. 320 с.
- [11] *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications* / Baron P.A., Willeke K., eds. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2001.