

Применение волоконно-оптических датчиков для определения размеров наночастиц в химических реакторах

А.Н. Андреев^{1,*}, А.Г. Лазаренко¹, А.В. Канаев²

¹ Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина

² Лаборатория исследования материалов и технологий Национального центра научных исследований, Университет Париж - 13, пр. Клемана-99, 93430 Виллетанёз, Франция

(Получено 23.02.2012; в отредактированной форме – 20.05.2012; опубликовано online 04.06.2012)

В данной статье предлагается для измерения размеров наночастиц в процессе их роста в химических реакторах использовать волоконно-оптические датчики (ВОД) различных типов. Показано, что в реакторе без перемешивания для измерения размеров частиц в реальном масштабе времени следует использовать одномодовый ВОД, а при наличии турбулентности в исследуемой среде (реактор с механической мешалкой) – капиллярный ВОД.

Ключевые слова: корреляционная спектроскопия, динамическое рассеяние света, наночастицы, химический реактор, волоконно-оптический датчик, капиллярный световод.

PACS numbers: 42.25.Dd, 78.67.Bf

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрос интерес к исследованиям, посвящённым различным методам получения наночастиц и изучению их химических и физических свойств. Это связано с тем, что при уменьшении размера свойства частиц могут отличаться от свойств макроскопических материалов или отдельных атомов данного вещества. Возможность получать наночастицы с различными параметрами позволяет широко использовать их в технике, медицине, электронике и различных отраслях промышленности. Одной из основных характеристик наночастиц, определяющей их свойства, является размер, который можно точно определить, используя методы корреляционной спектроскопии.

2. ОСНОВЫ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЙ

При распространении лазерного излучения через жидкость, содержащую взвешенные дисперсные частицы, происходит рассеяние излучения на флуктуациях концентрации частиц, вызванных их броуновским движением. Для экспериментального определения этих флуктуаций необходимо минимизировать объем рассеяния [1] с помощью оптической схемы (рис. 1).

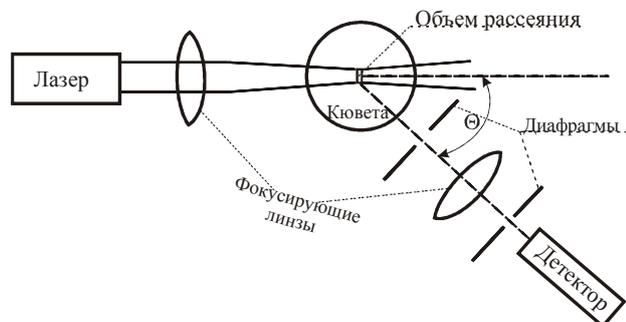


Рис. 1 – Оптическая схема экспериментальной установки

Информация о всех динамических процессах, происходящих в исследуемой среде, содержится в автокорреляционной функции (АКФ) флуктуаций интенсивности:

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(0)I(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t')I(\tau+t')dt' \quad (1)$$

где τ – временная задержка, I – интенсивность рассеянного света в моменты времени t , $(t + \tau)$.

В случае монодисперсной рассеивающей среды (сферические изотропные частицы), экспериментальная АКФ будет [2]:

$$G^{(2)}(\tau) = a + b \exp(-2D_T q^2 \tau) \quad (2)$$

где a – постоянная составляющая, b – константа, зависящая от пространственного и временного усреднения сигнала рассеяния, D_T – коэффициент диффузии частиц; $q = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2)$ – модуль волнового вектора рассеяния (n – показатель преломления жидкости; λ – длина волны лазерного излучения, θ – угол рассеяния).

Определяя время уменьшения АКФ в e -раз можно вычислить коэффициент диффузии, который взаимосвязан с гидродинамическим радиусом сферических частиц формулой Стокса – Эйнштейна [2]:

$$D_T = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура; η – вязкость среды; R_h – гидродинамический радиус частицы.

3. ИЗМЕРЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

Не смотря на то, что синтез наночастиц в химических реакторах [3] является самым простым и широ-

* aspfm@mail.ru

ко распространённым, контроль размера частиц в процессе их роста затруднён из-за оптической непрозрачности стенок химических реакторов. Поэтому, чтобы полностью автоматизировать процесс измерений, необходимо заменить оптическую схему волоконно-оптическим датчиком.

3.1 Химический реактор без перемешивания

Волоконно-оптический датчик представляет собой комбинацию их двух световодов, оптические оси двух концов, которых расположены в одной плоскости под 90 градусов друг к другу (рис.2). Один из световодов играет роль источника излучения, подводя его к исследуемой среде от лазера, а другой – входа приёмника рассеянного сигнала, передавая на фотоприёмник (ФЭУ) свет, попавший на его апертуру. ВОД своей чувствительной частью помещается непосредственно в химический реактор. Объем рассеяния получаемый с помощью ВОД совпадает по порядку величины с тем, что даёт традиционная оптическая схема.

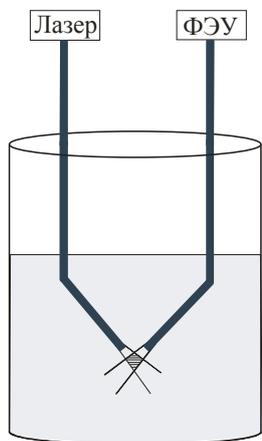


Рис. 2 – Волоконно-оптический датчик

Датчики были изготовлены из одномодовых (диаметр сердцевинки 5 мкм, числовая апертура $\alpha = 0.1$) и многомодовых (диаметр 100 мкм, $\alpha = 0.3$) волокон. Для определения оптимальной конфигурации ВОД были измерены АКФ света рассеянного монодисперсными сферическими частицами (латекс радиусом 100 нм в воде и оксида титана радиусом 18 нм в пропанол-2 (рис. 3 а).

Из рис. 3 а видно, что автокорреляционные функции, полученные с помощью одномодового ВОД и традиционной оптической схемы, совпадают. Поэтому волоконно-оптический датчик должен быть изготовлен из одномодовых волокон. С помощью одномодового ВОД были проведены измерения размеров наночастиц в золь-гелевом реакторе [4] в реальном режиме времени. Серия кинетических кривых роста наночастиц, соответствующих различным молярным концентрациям титана, как зависимость второго момента [3] $\mu_2 = \int m^2 F(m) dm$ (где m – масса частиц, а $F(m)$ – функция распределения по массам частиц) от времени представлены на рис. 3 б. В течение наблюдаемых задержек времени с начала осаждения раствора в реакторе гидродинамический размер наночастиц увеличивался с 2 нм до 10 нм.

Применение одномодового ВОД позволило с большой точностью контролировать процесс роста наночастиц в реальном масштабе времени в химическом реакторе без перемешивания при различных концентрация титана.

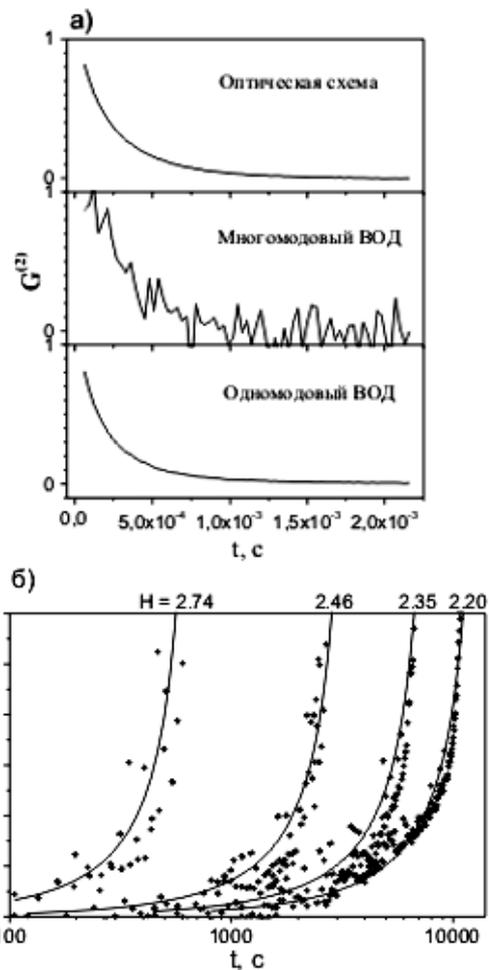


Рис. 3 – а) АКФ рассеянного света (частицы TiO_2 радиусом 18 нм); б) кинетические кривые роста наночастиц при различных гидролизных отношениях

3.2 Химический реактор с мешалкой

Поскольку для осуществления реакции растворы исходных реагентов необходимо тщательно перемешивать, то для повышения эффективности работы химический реактор обычно снабжают механической мешалкой [5, 6]. Последнее приводит к появлению в исследуемой среде турбулентного движения жидкости и в этом случае значения измеренного радиуса частиц отличаются от реального, зависят как от числа Рейнольдса $Re = ND^2\rho/\eta$ (N – скорость вращения, D – диаметр пропеллера механической мешалки, ρ – плотность жидкости, η – динамическая вязкость жидкости) (рис. 4 а, б) так и от положения одномодового ВОД внутри реактора (рис. 4 в). Это обусловлено взаимодействием рассеивающих частиц, находящихся в одном вихре, вызванным макроскопическим стохастическим движением жидкости. Поэтому статистика рассеянного излучения существенно отличается от гауссовой.

В работе [6] используется соотношение, которое позволяет пересчитать измеренный радиус частиц в реальный в зависимости от числа Рейнольдса и местоположения ВОД в реакторе. В данной работе для измерения размеров наночастиц предлагается устранить турбулентность в рассеивающем объёме с помощью применения капиллярного волоконно-оптического датчика.

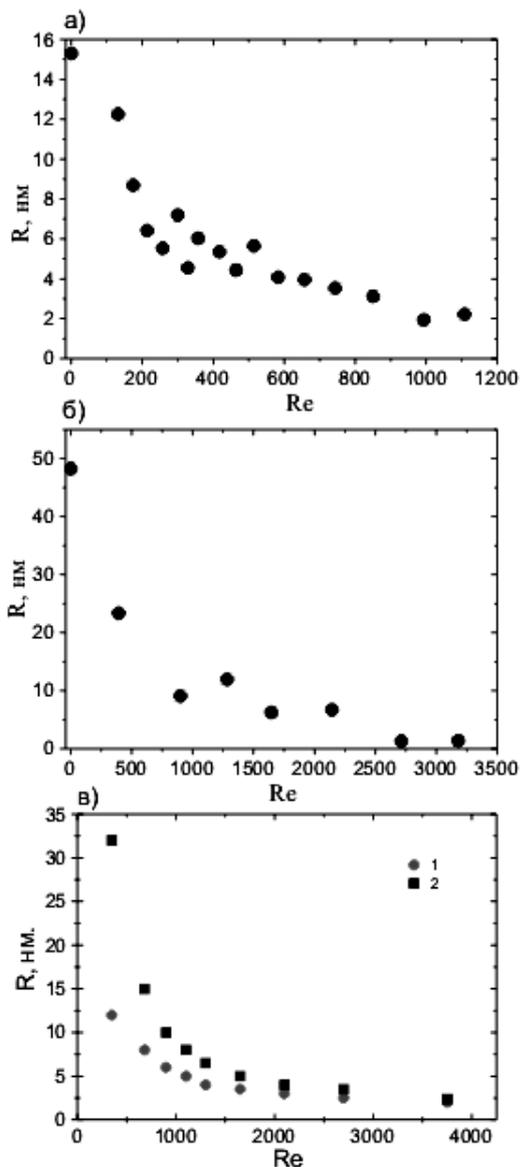


Рис. 4 – Зависимость измеренного радиуса частиц: а), б) от числа Рейнольдса (а)оксид титана 18 нм, б) латекс 50 нм); в) от местоположения ВОД (1 – в плоскости симметрии мешалки; 2 – 3 см от плоскости симметрии мешалки)

Капиллярный световод (КСВ) – это световод, в котором роль жилы играет жидкость, заполняющая полость в трубообразной отражающей оболочке [7, 8]. Капиллярный ВОД представляет собой систему, состоящую из трёх световодов: двух одномодовых световых волокон расположенных под 90 градусов друг к другу и одного капиллярного световода (рис. 5). Одно из одномодовых волокон, как и в обычном ВОД является проводником когерентного излучения от лазера, а второе волокно играет роль приёмника

рассеянного излучения с последующей его передачей на ФЭУ. КСВ с диаметром сердцевины 150 мкм (из материала TEFLON AF 2400 с показателем преломления 1.29, что обеспечивает световедущие свойства) в этом случае можно рассматривать как закрытую кювету с медленно протекающей жидкостью.

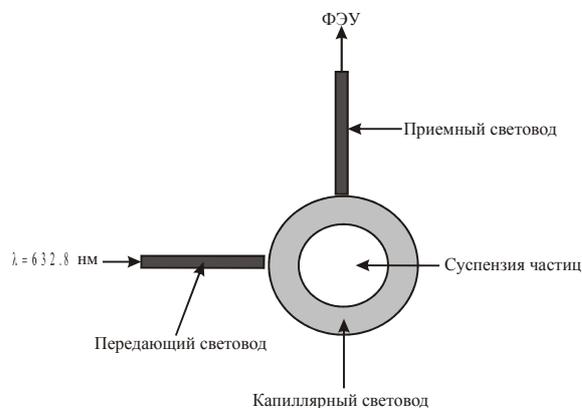


Рис. 5 – Капиллярный волоконно-оптический датчик

Таким образом, с одного конца капиллярного световода исследуемая жидкость инжектируется в его сердцевину из химического реактора с помощью микронаноса. Во время медленного движения жидкости в КСВ производится измерения радиуса находящихся в жидкости частиц (рис. 6, где для сравнения приведена АКФ, полученная с помощью оптической схемы с большим временем накопления сигнала рассеяния).

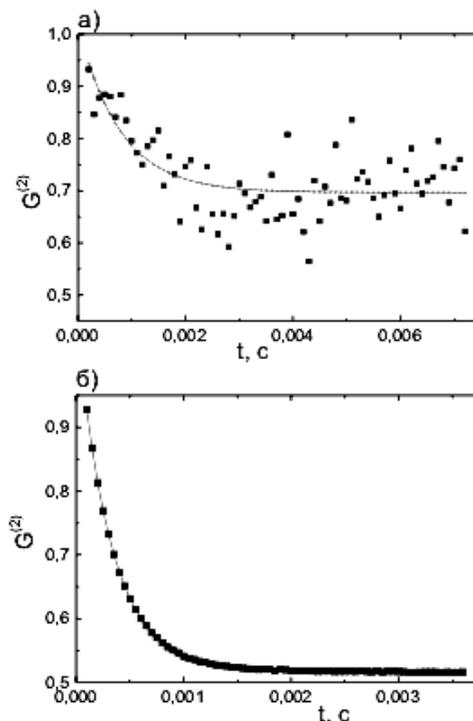


Рис. 6 – АКФ флуктуаций интенсивности, измеренные с помощью: а) капиллярного ВОД; б) традиционной оптической схемы

Потом жидкость возвращается в химический реактор через другой конец капиллярного световода, и

при непрерывном протоке жидкости достигается полная автоматизация процесса измерения в реальном масштабе времени. Когда поле скоростей движения жидкости в капиллярном световоде является стационарным и однородным, то результаты измерений размера наночастиц не зависят от скорости движения жидкости [9].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Д-р. И. Коева (Biogeneral Inc., США, <http://www.biogeneral.com/>) за любезно предоставленный для экспериментов тефлоновый капилляр.

Fiber Optic Sensor Application for Nanoparticle Size Measurement in Chemical Reactors

A.N. Andreev¹, A.G. Lazarenko¹, A.V. Kanaev²

¹ National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 21, Frunze Str., 61002 Kharkiv, Ukraine

² Laboratory Research of Materials and Technologies of the National Center for Scientific Researches University Paris - 13, av. Klemana-99, 93430 Villetanez, France

Different kinds of fiber optic sensors (FOS) for nanoparticle size measurements during their growth in chemical reactors are discussed. It was shown that in reactor without mixing a single-mode FOS can be applied for real-time size measurements, and in the presence of turbulence (in reactor with active mixing) capillary FOS should be preferred.

Keywords: Correlation spectroscopy, Dynamic light scattering, Nanoparticles, Chemical reactor, Fiber-optic sensor, Capillary light guide.

Застосування волоконо-оптичних датчиків для визначення розмірів наночастинок у хімічних реакторах

О.М. Андреев¹, А.Г. Лазаренко¹, А.В. Канаев²

¹ Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут», вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна

² Лабораторія дослідження матеріалів і технологій Національного центру наукових досліджень Університет Париж - 13, пр. Клемана-99, 93430 Виллетанез, Франція

У цій статті пропонується для визначення розмірів наночастинок під час їх зростання в хімічних реакторах використовувати волоконо-оптичні датчики (ВОД) різних типів. Показано, що в реакторі без перемішування для виміру розмірів частинок у реальному часі слід використати одномодовий ВОД, а за наявності турбулентності у досліджуваному середовищі (реактор з механічною мішалкою) - капілярний ВОД.

Ключові слова: кореляційна спектроскопія, динамічне розсіяння світла, наночастинок, хімічний реактор, волоконо-оптичний датчик, капілярний світловод.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. А.Д. Лебедев, Ю.Н. Левчук, А.В. Ломакин, *Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии* (Київ: Наук. Думка: 1987).
2. H.Z. Cummins, E.R. Pike, *Photon correlation and light beating spectroscopy* (New York: Plenum Press: 1974).
3. M. Rivallin, M. Benmami, A. Gaunand, A. Kanaev *Chem. Phys. Lett.* **398**, 157 (2004).
4. M. Rivallin, A. Andreev, A. Lazarenko, A. Gaunand, A. Kanaev, *Proceedings of the 4th European congress of chemical engineering (ECCE - 4)*, P.O-8.1-006 (Granada, Spain: 2003).
5. M. Rivallin, M. Benmami, A. Kanaev, A. Gaunand *Chem. Eng. Res. Des.*, **83**, 67 (2005).
6. M. Rivallin, A. Gaunand, A. Kanaev *Proceedings of the 6th Italian conference on chemical and process engineering*, **2**, 919 (2003).
7. B. Schelle, P. Dreb, H. Franke, K.F. Klein, J. Slupek, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, 3157 (1999).
8. А.Г. Лазаренко, А.Н. Андреев, *Вестник НТУ ХПИ* **4** №7, 45 (2003).
9. Б. Кросиньяни, П. Ди Порто, М. Бертолотти *Статистические свойства рассеянного света* (Москва: Наука: 1980).