

Сравнение результатов измерений размеров наночастиц в стабильных коллоидных растворах методами акустической спектроскопии, динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии

А. А. ЛИЗУНОВА, А. А. ЛОШКАРЁВ, Ю. М. ТОКУНОВ, В. В. ИВАНОВ

Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия,
e-mail: tokunov.ium@mipt.ru

Выполнено сравнительное исследование применений методов просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света и акустической спектроскопии для измерений размеров наночастиц стабильных коллоидных растворов Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZnO различных концентраций и средних диаметров наночастиц. Показано, что для растворов, содержащих наряду с индивидуальными наночастицами дендритные агрегаты из наночастиц, метод акустической спектроскопии позволяет измерять размеры индивидуальных наночастиц, а метод динамического рассеяния света — размеры объектов из массива наночастиц и их агрегатов.

Ключевые слова: акустическая спектроскопия, размер наночастиц, агрегаты, коллоидные растворы.

Research to compare transmission electron microscopy, dynamic light scattering and acoustic spectroscopy methods used for measuring oxide (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZnO) nanoparticle diameters in stable colloids with different values of concentration and average diameters has been performed. It has been confirmed that for colloids containing single nanoparticles along with dendritic agglomerates, the method of acoustic spectroscopy can only be used for measuring the size of individual nanoparticles, while the dynamic light scattering technique is applicable for determining the size of objects in the nanoparticle concentrations and their agglomerates.

Key words: acoustic spectroscopy, nanoparticle diameter, agglomerates, colloids.

Масштабное промышленное применение наночастиц преимущественно реализуется посредством создания и использования жидких дисперсий из наночастиц (нанодисперсий), также именуемых коллоидными растворами. Примерами коллоидных растворов могут быть шликеры из наночастиц в производстве нанокерамики, чернила для функциональных струйных принтеров, лакокрасочные наноматериалы, электродные пасты для суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов, дисперсии наночастиц с полимерами в производстве нанокомпозитов, фармацевтические гели и многие другие. Потребности контроля процессов диспергирования наночастиц в жидкости и их поведения в составе коллоидных растворов стимулируют развитие новых методов идентификации и измерений параметров наночастиц непосредственно в дисперсиях [1, 2].

Широко известным и давно применяемым методом измерений размеров наночастиц коллоидных растворов является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Данный метод позволяет измерять размеры индивидуальных наночастиц на подложке после высушивания растворителя, набирать статистические данные и получать распределения частиц по размерам. Однако метод не позволяет измерять размеры непосредственно в жидкости и трудоёмок ввиду сложной пробоподготовки и необходимости большого массива данных (порядка 1000 измерений).

В ряду экспресс-методов измерений размеров наночастиц в коллоидных растворах наиболее распространён метод динамического рассеяния света (ДРС), применяемый для измерений диаметров частиц в диапазоне 0,6 нм — 10 мкм

с массовой концентрацией 0,01—5 масс. %, а с помощью отдельных приборов при существенных ограничениях до 40 масс. %. Недостаток этого метода — необходимость разбавлять пробу образца высококонцентрированных непрозрачных дисперсий, что часто приводит к искажению результатов измерений из-за изменения степени коллективных взаимодействий наночастиц и их агрегируемости.

Альтернативным быстро развивающимся экспресс-методом измерений размеров наночастиц в коллоидных растворах является метод акустической спектроскопии (АС) [3], основанный на зависимости степени затухания интенсивности проходящей через раствор ультразвуковой волны в мегагерцовом диапазоне частот от размеров частиц. Метод АС позволяет оперативно (менее 5 мин) измерять размеры частиц в диапазоне 5 нм — 1 мм в непрозрачных и высококонцентрированных дисперсиях с объёмной долей дисперсной фазы 0,1—50 об.%, что, в частности, соответствует массовой концентрации 0,4—80 масс.% при плотности дисперсной фазы $4 \cdot 10^3$ кг/м³ как у α - Al_2O_3 . Перекрывая разные диапазоны концентраций и размеров частиц, методы ДРС и АС взаимно дополняют друг друга.

Результаты измерений размеров наночастиц в коллоидных растворах методами ПЭМ, АС и ДРС для одного и того же образца часто значительно отличаются друг от друга [4, 5]. Отличия обусловлены разными физическими принципами функционирования измерительных приборов, которые влияют как на измеряемый диаметр наночастиц, так и на неопределённость измерений. Результаты измерений размеров наночастиц в жидкости зависят также от агрегирования,

физических свойств материалов дисперсионной среды и дисперсной фазы (плотности, показателя преломления и вязкости), а также характеристик границ раздела фаз твёрдое тело—жидкость (размера и потенциала сольватной оболочки вокруг частицы). Кроме того, сравнения измерений характерных диаметров полидисперсных наночастиц разными методами важно производить, приводя результаты к одинаковому типу распределения, например к распределению массовой доли частиц по размерам [6, 7].

В настоящей работе выполнено сравнительное исследование методов АС, ДРС и ПЭМ с целью оценивания неопределённостей измерений размеров наночастиц тест-образцов стабильных коллоидных растворов Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZnO , характеризующихся различными концентрациями и средними диаметрами наночастиц.

Материалы и методы. Тест-образцы имеют статус государственных стандартных образцов (ГСО) диаметров наночастиц коллоидных растворов четырёх оксидов — Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZnO . Технологии их изготовления, метрологические и дополнительные физико-химические характеристики и возможности применений описаны в [8—11]. В табл. 1 представлены основные характеристики ГСО, описываемые одномодальными распределениями по размерам при различных концентрациях (0,5—2,5 масс. %) и средних гидродинамических диаметрах $d_{\text{ДРС}}$ (25—75 нм) наночастиц, приемлемых для трёх сравниваемых методов измерений. Для всех тест-образцов геометрическое стандартное отклонение $GSD_{\text{ДРС}}$ измерений диаметров $d_{\text{ДРС}}$ методом ДРС не превышает 1,4. Высокая стабильность наночастиц по отношению к агломерации обеспечивается сильным электростатическим отталкиванием между наночастицами в растворах из-за высоких абсолютных значений дзета-потенциала (более 37 мВ).

Для измерений диаметров наночастиц коллоидных растворов методом АС использовали акустический и электроакустический анализатор DT-1202 (Dispersion Technology Inc., США) с частотным диапазоном 1—100 МГц и руководствовались методикой измерений [12]. Методика предполагает измерение коэффициента α затухания ультразвукового сигнала от частоты ω , который является функцией частоты, зависит от размера частиц дисперсионной среды и называется спектром затухания ультразвуковой волны в образце. По измеренной функции $\alpha(\omega)$ рассчитывается функция распределения массовой доли частиц дисперсной фазы по размерам с неопределённостью измерений медианного массового диаметра не более 11 %.

Измерения диаметров наночастиц коллоидных растворов методом ДРС проводили с применением анализатора размеров частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Великобритания) и аттестованной методики измерений

диаметров наночастиц с показателем точности измерений диаметра $d_{\text{ДРС}}$ по методу кумулянтов 5 %. Результатом измерений являются функции распределения доли частиц дисперсной фазы по интенсивности светорассеяния и функция распределения массовой доли частиц по размерам. Усредненные по данным распределениям значения диаметров соответствуют средним гидродинамическому и медианному массовому диаметрам.

Для получения гистограмм распределения наночастиц коллоидных растворов по размерам измеряли диаметры наночастиц, высаженных из растворов на сетку, с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 (JEOL, Япония), калибруемого по профилю шаговой структуры монокристаллического кремния ГСО 10030—2011 [13], и аттестованной методики измерений с показателем точности 8,5 % в диапазоне 10—31 нм. Для каждого из тест-образцов в условиях повторяемости были получены изображения и определён эффективный диаметр для 4 000 наночастиц. Гистограммы распределения наночастиц коллоидных растворов Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO по диаметру описываются функцией плотности вероятности логарифмически-нормального распределения, характерного для частиц газофазного синтеза, а раствора SiO_2 — функцией нормального распределения. Логарифмически-нормальное и нормальное распределения соответственно выражаются формулами

$$y = \frac{1}{\sigma x \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - \ln \mu)^2}{2\sigma^2}\right);$$

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{2(x - \mu)^2}{\sigma^2}\right),$$

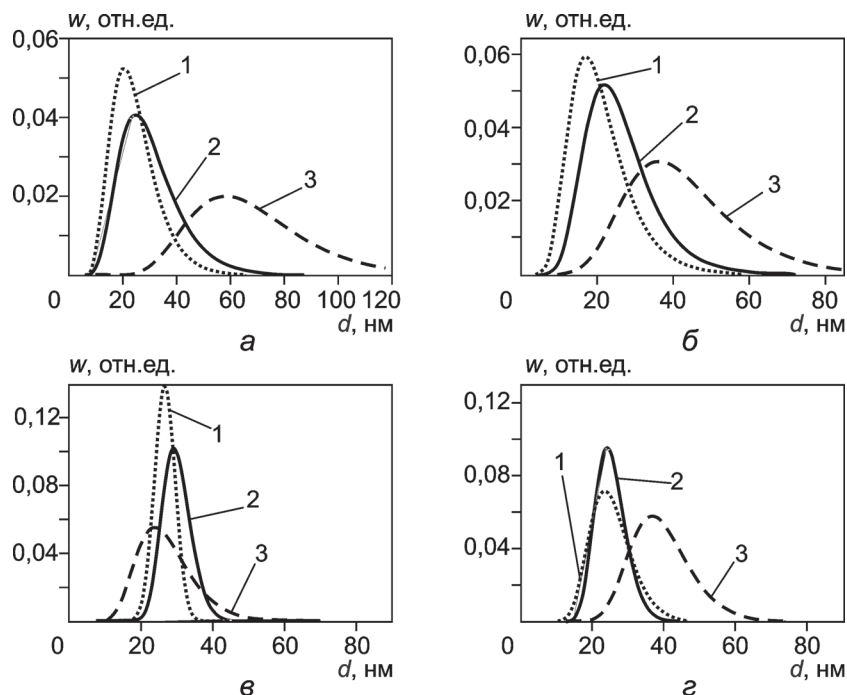
где μ , σ — параметры распределений, представленные в табл. 1.

Для сопоставления результатов измерений, полученных тремя методами, распределение численной доли частиц по размерам из данных метода ПЭМ приводили к распределению массовой доли частиц по размерам по известной процедуре [14], используя данные о параметрах функций плотности вероятности распределений.

Таблица 1

Характеристики тест-образцов диаметров наночастиц стабильных коллоидных растворов Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZnO

Материал частиц	Номер ГСО	Метод ДРС		Метод ПЭМ			Концент-рация, масс. %	Дзета-потенциал, мВ
		$d_{\text{ДРС}}$, нм	$GSD_{\text{ДРС}}$	Тип распределения	Параметры распределения			
					μ , нм	σ		
Al ₂ O ₃	10147—2012	68,3±6,0	1,39	Логарифмически-нормальное	15,5	0,37	0,84	−37,7
TiO ₂	10144—2012	45,3±4,8	1,38	То же	13,5	0,33	0,77	−41,8
SiO ₂	10145—2012	30,3±2,5	1,20	Нормальное	25,6	5,8	1,5	−42,4
ZnO	10146—2012	43,6±3,4	1,33	Логарифмически-нормальное	21,5	0,21	2,1	52,0



Функции плотности вероятности массового распределения w наночастиц по размерам для стабильных коллоидных растворов Al_2O_3 (а), TiO_2 (б), SiO_2 (в) и ZnO (г) по результатам измерений методами АС (2), ПЭМ (1) и ДРС (3)

Результаты и обсуждение. Полученные по результатам измерений методами АС, ПЭМ и ДРС функции плотности вероятности распределений массовой доли частиц дисперсной фазы по размерам для тест-образцов диаметров наночастиц стабильных коллоидных растворов Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 и ZnO представлены на рисунке. В табл. 2 приведены средние значения диаметров наночастиц исследуемых тест-образцов с указанием неопределённостей измерений. В случае метода ПЭМ наряду со среднечисленными значениями диаметров $d_{ПЭМ}$, полученных статистической обработкой результатов измерений, представлены рассчитанные значения медианного массового и средневзвешенного по интенсивности светорассеяния диаметров. В случае метода ДРС приводятся непосредственно измеренные значения

средневзвешенного по интенсивности светорассеяния диаметра и значения медианного массового диаметра. Для метода АС представлены непосредственно измеренные значения медианного массового диаметра $d_{АС}$.

Значения медианного массового диаметра наночастиц в коллоидном растворе SiO_2 , определённые по результатам измерений тремя методами, совпадают в пределах доверительных интервалов. Для данного раствора также совпадают значения средневзвешенного по интенсивности светорассеяния диаметра наночастиц, определённые по результатам измерений методами ДРС и ПЭМ, которые также соответствуют значениям медианного диаметра. Эти закономерности свидетельствуют об отсутствии агломерации наночастиц SiO_2 в растворе и подтверждают узость пика функции плотности вероятности распределения наночастиц по размерам.

Иная закономерность наблюдается при сопоставлении результатов измерений диаметров наночастиц в растворах Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO . В данном случае совпадают в пределах доверительных интервалов значения медианного массового диаметра наночастиц, определённые по результатам измерений методами АС и ПЭМ, но значительно их превышают значения медианных массовых диаметров, полученные методом ДРС (см. табл. 2). При этом значения средневзвешенного по интенсивности светорассеяния диаметра наночастиц, измеренные методом ДРС, в 1,6—2,1 раза превышают значения таких же диаметров, рассчитанных из измерений ПЭМ. Указанные закономерности свидетельствуют об агломератах из нескольких индивидуальных наночастиц наряду с обособленными индивидуальными частицами в коллоидных растворах Al_2O_3 , TiO_2 и ZnO . Долговременная стабильность данных коллоидных растворов указывает на достаточно высокую прочность таких агломератов.

Несмотря на агломераты, методом АС фактически измерены диаметры индивидуальных наночастиц. Это логично объясняется физическим механизмом взаимодействия акустической волны с наночастицами в методе АС. В исследуемых коллоидных растворах наночастицы, как правило, образуют дендритные агломераты, характеризующиеся малым количеством ближайших соседей и низкой плотностью [10, 11]. Поэтому в поле акустической волны обтекание частиц жидкостью в составе дендритных агломератов мало отличается от обтекания индивидуальных частиц. Это обеспечивает идентичные условия для измерений методом АС как обособленных, так и агломерированных наночастиц и основано на поглощении энергии акустической волны за счёт вязкого трения в пограничном

Таблица 2

Сравнение измерений диаметров наночастиц стабильных коллоидных растворов Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZnO методами АС, ПЭМ и ДРС

Метод	Диаметр d , нм	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	ZnO
ПЭМ	Измеренный	$16,6 \pm 1,5$	$14,3 \pm 1,3$	$24,9 \pm 2,1$	$21,8 \pm 1,9$
	Средний взвешенный по интенсивности светорассеяния	$31,9 \pm 3,0$	$24,6 \pm 2,2$	$30,9 \pm 2,6$	$27,2 \pm 2,4$
	Медианный массовый	$23,4 \pm 2,3$	$19,4 \pm 1,8$	$28,4 \pm 2,4$	$24,9 \pm 2,2$
ДРС	Измеренный	$68,1 \pm 3,4$	$45,5 \pm 2,3$	$30,5 \pm 1,5$	$43,9 \pm 2,2$
	Медианный массовый	$65,0 \pm 3,3$	$41,5 \pm 2,1$	$27,0 \pm 1,4$	$41,9 \pm 2,1$
АС	Измеренный	$28,4 \pm 3,1$	$23,7 \pm 2,6$	$29,7 \pm 3,3$	$25,0 \pm 2,8$
	Медианный массовый				

слое обтекающей жидкости. Наблюдаемое для коллоидных растворов Al_2O_3 и TiO_2 некоторое превышение в рамках доверительных интервалов значений медианного массового диаметра наночастиц, измеренного методом АС, в сравнении с рассчитанными из результатов измерений методом ПЭМ можно объяснить влиянием сольватной оболочки вокруг наночастиц [15]. Толщина такой оболочки, формируемой в результате действия стабилизирующей добавки цитрата натрия [11], может составлять несколько нанометров.

С другой стороны, физический механизм метода ДРС основан на светорассеянии на флуктуациях плотности, создаваемых броуновским движением частиц в жидкости. При таком движении, как обособленных частиц, так и агломератов, возникают флуктуации плотности, сопоставимые с их габаритными размерами. Поэтому в данном методе фактически измеряемым размером является средний гидродинамический диаметр частиц и их агломератов, определяемый по соотношению Стокса—Эйнштейна из коэффициента диффузии частиц в жидкости, который рассчитывается при анализе флуктуаций в разные моменты времени по интенсивности рассеянного света [16].

Заключение. Методы АС и ДРС в случае неагломерирующих наночастиц в коллоидных растворах дают сопоставимые результаты, характеризующие диаметр индивидуальных наночастиц. Для коллоидных растворов, в которых наряду с обособленными индивидуальными наночастицами имеются дендритные агломераты наночастиц, метод АС позволяет измерять размеры индивидуальных наночастиц, а метод динамического рассеяния света — размеры массива наночастиц и их агломератов. Объединение возможностей этих двух методов целесообразно использовать для экспрессной характеристики коллоидных растворов наночастиц, что обеспечивает получение размерных параметров как индивидуальных наночастиц, так и их агломератов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (RFMEFI57514X0091).

Л и т е р а т у р а

1. **Cosgrove T.** Colloid science: principles, methods and applications. 2nd ed. Bristol: Wiley, 2010.
2. **Lopez-Serrano A., Olivas R. M., Landaluze J. S., Camara C.** Nanoparticles: a global vision. Characterization, separation, and quantification methods. Potential environmental and health impact // *Anal. Methods*. 2014. V. 6. P. 38—56.
3. **Dukhin A. S., Goetz J. P.** Characterization of Liquids, Nano- and Microparticulates, and Porous Bodies using Ultrasound. Oxford: Elsevier, 2010.
4. **Tuoriniemi J., Johnsson A.-C. J. H., Holmberg J. P., Gustafsson S., Gallego-Urrea J. A., Olsson E., Pettersson J. B. C., Hassellöv M.** Intermethod comparison of the particle size distributions of colloidal silica nanoparticles // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2014. V. 15. P. 035009 (10pp).
5. **Braun A., Kestens V., Franks K., Roebben G., Lamberty A., Linsinger T. P. J.** A new certified reference material for size analysis of nanoparticles // *J. Nanopart. Res.* 2012. V. 14. 1021. P. 1—12.
6. **Li M., Wilkinson D., Patchigolla K.** Comparison of Particle Size Distributions Measured Using Different Techniques // *Particulate Sci. Technology*. 2005. V. 23. I. 3. P. 265—284.
7. **BS ISO 9276-2:2014.** Representation of results of particle size analysis Part 2: Calculation of average particle sizes / diameters and moments from particle size distributions.
8. **Лизунова А. А., Ефимов А. А., Уразов М. Н., Сиводедов Д. А., Лисовский С. В., Скидин Д. О., Лошкарев А. А., Волков И. А., Иванов В. В.** Разработка и возможности применения стандартных образцов диаметра наночастиц коллоидных растворов оксидов алюминия, титана, кремния и цинка // *Стандартные образцы*. 2013. № 3. С. 16—20.
9. **Ефимов А. А., Иванов В. В., Волков И. А., Лизунова А. А., Лисовский С. В., Ермакова М. А.** Определение эффективного радиуса острия зонда атомно-силового микроскопа с использованием монодисперсных наночастиц оксида кремния // *Метрология*. 2013. № 10. С. 32—37.
10. **Жигалина В. Г., Лизунова А. А., Сульянов С. Н., Иванов В. В., Киселев Н. А.** Исследование размерных и фазовых характеристик наночастиц оксида алюминия и диоксида титана // *Российские нанотехнологии*. 2014. Т. 9. № 9—10. С. 41—48.
11. **Лизунова А. А., Калинина Е. Г., Бекетов И. В., Иванов В. В.** Разработка стандартных образцов диаметра наночастиц коллоидных растворов оксида алюминия и диоксида титана // *Измерительная техника*. 2014. № 8. С. 5—9.
12. **ISO 20998-1:2006.** Measurement and characterization of particles by acoustic methods. Part 1: Concepts and procedures in ultrasonic attenuation spectroscopy.
13. **Filippov M. N., Gavrilenko V. P., Kovalchuk M. V., Mityukhlyayev V. B., Ozerin Yu. V., Rakov A. V., Roddatis V. V., Todua P. A., Vasiliev A. L.** Reference material for transmission electron microscope calibration // *Meas. Sci. Technol.* 2011. V. 22. N. 9. P. 094014-1-094014-5.
14. **Mulholland G. W., Donnelly M. K., Hagwood C., Kukuck S. R., Hackley V. A., Pui D. Y. H.** Measurement of 100 nm and 60 nm Particle Standards by Differential Mobility Analysis // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2006. V. 111. N. 4. P. 257—312.
15. **Zana R., Yeager E. B.** Ultrasonic Vibration Potentials // *Modern Aspects of Electrochemistry*. 1982. V. 14. P. 1—60.
16. **Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.** Коллоидная химия, М.: Высшая школа, 2004.

Дата принятия: 26.08.2016.