

## Анизотропный химический реактор с корреляционно-спектроскопическим контролем размеров наночастиц

А.Г. Лазаренко<sup>1</sup>, А.Н. Андреев<sup>1,\*</sup>, А.В. Канаев<sup>2</sup>, К. Шор<sup>2</sup>

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

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

(Получено 12.02.2013; опубликовано online 06.04.2014)

В данной работе предлагается новый химический реактор для синтеза наночастиц с контролем их размера в реальном масштабе времени методами корреляционной спектроскопии. Прокачивание жидкости в реакторе достигается анизотропией размещения нагревателя и / или охладителя в ванне реактора, состоящей из двух сообщающихся сосудов, соединённых тонкими трубками с прозрачным участком. При движении жидкости через прозрачную зауженную зону происходит измерение размеров частиц с помощью датчика или датчиков. Для увеличения скорости циклического движения и перемешивания жидкости химический реактор может быть дополнен механической мешалкой также анизотропной формы.

**Ключевые слова:** Корреляционная спектроскопия, Динамическое рассеяние света, Наночастицы, Химический реактор, Волоконно-оптический датчик, Капиллярный световод.

PACS numbers: 42.25.Bs, 78.67.Bf

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время применение и исследование характеристик частиц размером 1-100 нм (наночастицы) становится все актуальнее. Это связано с тем, что физические и химические свойства этих структурных элементов отличаются от свойств макроскопических образцов вещества и зависят от их размеров. Поэтому в процессе синтеза наночастиц необходимо контролировать их размер в реальном масштабе времени. Самым распространённым методом получения наночастиц является их рост в химическом реакторе представляющим собой термостабилизированную ванну, в которую инжектируются необходимые реагенты [1-2]. Определение размеров частиц осуществляется методами корреляционной спектроскопии [3-4]. Лазерное излучение, проходя через раствор, содержащий наночастицы, рассеивается на неоднородностях показателя преломления среды. Если объем рассеяния мал, то интенсивность рассеянного света испытывает временные флуктуации. Измеряя автокорреляционную функцию (АКФ) этих флуктуаций, можно вычислить размер рассеивающих наночастиц.

Ввиду непрозрачности стенок и больших габаритов химического реактора традиционная методика измерений не позволяет определять размер наночастиц в реальном масштабе времени. Поэтому для измерения размеров наночастиц был предложен волоконно-оптический датчик (ВОД) состоящий из зафиксированных определённым образом двух одномодовых световодов, который непосредственно погружается в ванну реактора [5-6], что позволяет полностью автоматизировать процесс измерения.

Для повышения эффективности работы химический реактор обычно снабжают механической мешалкой [7-8]. При этом возникает турбулентное движение раствора, значительно усложняющее из-

мерение размеров наночастиц [6]. Поэтому для проведения измерения необходимо прекращать перемешивание, что нарушает технологию получения наночастиц или выполнять дополнительные процедуры пересчёта [9]. Указанные трудности можно преодолеть путём устранения турбулентного движения жидкости в рассеивающем объёме с помощью капиллярного волоконно-оптического датчика [6].

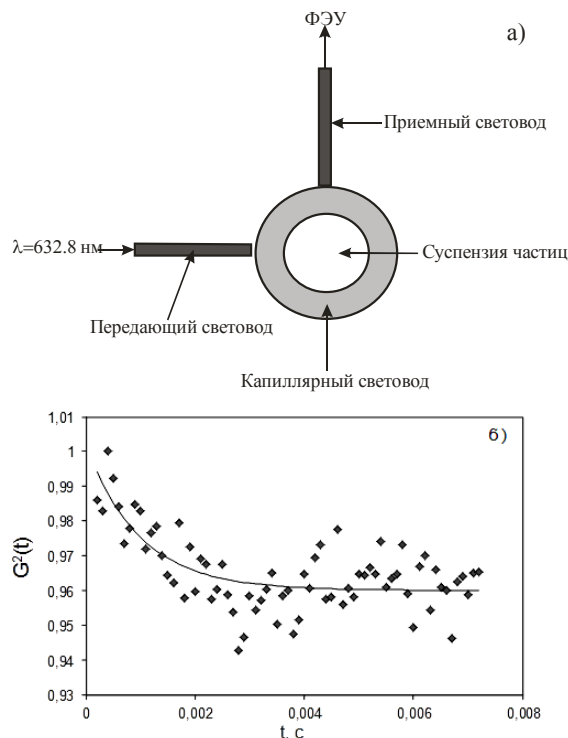


Рис. 3 – Капиллярный ВОД (а), АКФ интенсивности рассеянного света на частицах латекса диаметром 100 нм в воде (б)

\* [aspfm@mail.ru](mailto:aspfm@mail.ru)

Датчик состоит из двух одномодовых световодов и капиллярного световода (рис.1а) с диаметром сердцевины 150 мкм изготовленного из материала TEF-LON AF2400 (*Biogenetal Inc., USA*) [10].

Исследуемая жидкость инжектируется в капилляр и движется в нем с малой скоростью (1-10 см/с). Благодаря малой толщине световедущей сердцевины движение жидкости в капилляре будет ламинарным. При этом автокорреляционная функция рассеянного света не зависит от скорости движения жидкости [11], а определяется размерами наночастиц (рис.1б), что позволяет измерять их размер в химическом реакторе в реальном масштабе времени.

## 2. АНИЗОТРОПНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР

### 2.1 Реактор с градиентом температуры

Для прокачки раствора через капиллярный световод необходимо дополнить реактор механическим насосом, что может привести к загрязнению раствора, снижению надёжности и увеличению энергопотребления системы. Поэтому в данной работе предлагается новый химический реактор (рис. 2), ванна которого выполнена в виде двух сообщающихся сосудов (1 и 2), соединённых минимум в двух местах, с анизотропным расположением нагревателя (4) и холодильника (5).

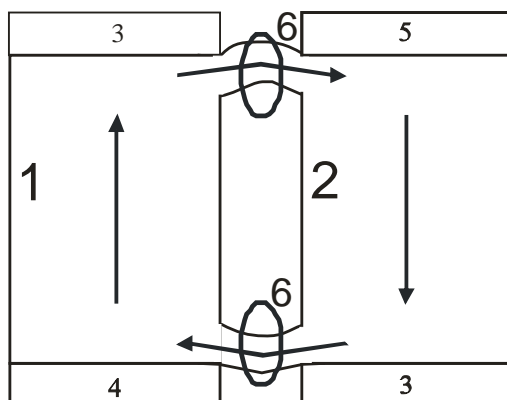


Рис. 2 – Структурная схема анизотропного химического реактора

Под анизотропией здесь понимается присоединение нагревателя и холодильника к разным сосудам реактора, что создаёт разницу температур, благодаря чему возникает циркуляция раствора в реакторе. Стрелки на рис. 2 указывают направление, противоположное направлению градиента давления в соответствующем сосуде и, соответственно, принимая во внимание расширение и всплывание почти всех жидкостей при нагревании, схематически показывают линии тока жидкости или поле её скоростей в разных частях ванны реактора.

Два сосуда реактора сообщаются с помощью узких трубок с прозрачными участками, к которым присоединяются волоконно-оптические датчики (6). Благодаря небольшой скорости циркуляции и малому диаметру соединительных трубок движение раствора в них носит ламинарный характер. Это позволяет проводить измерение размеров наночастиц независимо от вида макроскопического движения жидкости

в сосудах реактора. Циркуляция способствует более эффективному перемешиванию раствора и необходима для контроля размеров наночастиц в реальном масштабе времени. Для увеличения скорости перемешивания и циркуляции раствора реактор можно дополнить механическими мешалками (3). Лопастные пропеллеры мешалок должны быть загнуты в сторону циркуляции раствора.

Рассмотрим принцип работы анизотропного химического реактора. Будем считать, что средства перемешивания работают хаотически, то есть изотропно и не дают жидкости какого-то определённого направления движения в соединительных секциях, а только обеспечивают перемешивание раствора в каждом сосуде реактора отдельно. Для протекания химической реакции необходимо поддерживать температуру раствора в определённом диапазоне. Тогда температуру холодильника можно сделать немного выше минимально допустимой температуры, а температуру нагревателя – немного ниже максимально допустимой температуры данной реакции. Благодаря этому между нагревателем и холодильником появится разница температур  $\Delta T$ . Для проведения численной оценки примем, что средние температуры обоих сосудов реактора будут отличаться на  $\Delta T/2$ . Из-за термического расширения жидкости и анизотропии в расположении (нагреватель снизу в одном сосуде, а холодильник - сверху в другом) возникает разница плотности жидкости:

$$\Delta\rho = \frac{\beta\Delta T\rho_0}{2} \tag{1}$$

где  $\beta$  - коэффициент объёмного расширения жидкости;  $\rho_0$  – средняя плотность жидкости.

Для столба жидкости высотой  $h$  появляется разность давлений:

$$\Delta p = \Delta\rho gh = \frac{\beta\Delta T\rho_0gh}{2} \tag{2}$$

где  $g$  – ускорение свободного падения.

Из-за этой разницы давлений в сообщающихся сосудах возникает направление движение жидкости (рис. 2) по часовой стрелке. В соответствии с формулой Пуазейля поток жидкости, протекающий под действием перепада давления, в цилиндрической трубе радиусом  $r$  и длиной  $l$  будет:

$$\frac{dV}{dt} = \pi r^2 u = \frac{\Delta p \pi r^4}{8\eta l} \tag{3}$$

где  $\eta$  - коэффициент динамической вязкости жидкости;  $u$  – средняя скорость движения жидкости.

Тогда, учитывая (2) и(3), получим среднюю скорость движения жидкости в соединительных трубках реактора:

$$u = \frac{\Delta p \pi r^2}{8\pi \eta l} = \frac{\beta\Delta T\rho_0ghr^2}{16\eta l} \tag{4}$$

Оценим порядок средней скорости для изопропилового спирта:  $\eta = 2,39 \cdot 10^{-3}$  Па·с;  $\beta = 1,094 \cdot 10^{-3}$  К<sup>-1</sup>;  $\rho_0 = 0.789$  г/см<sup>3</sup> (при температуре 20°C) при следую-

щей геометрии реактора:  $h = 20$  см,  $r = 1$  мм,  $l = 1$  см. Если  $\Delta T = 1$  К, то согласно соотношению (4) получаем  $u = 4$  см/с, что соответствует ламинарному движению жидкости в соединительных секциях. Эта скорость определяет задержку во времени, с которой могут обновляться данные о размере наночастиц в химическом реакторе.

## 2.2 Реактор с механической мешалкой

Если эта задержка велика, то скорость движение жидкости можно увеличить с помощью механической

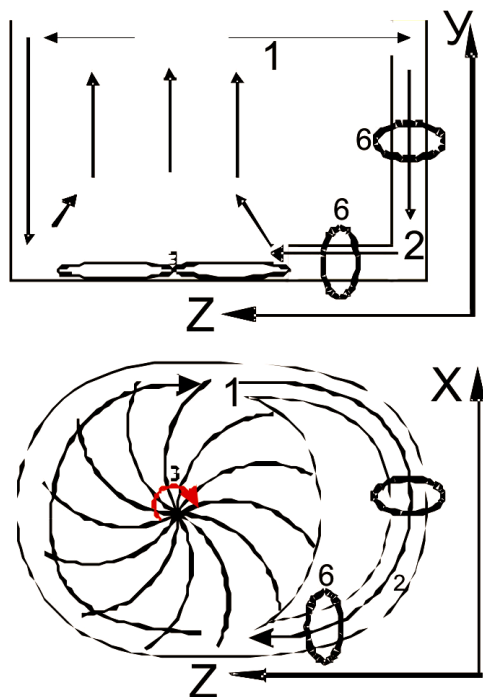


Рис. 3 – Анизотропный реактор с механической мешалкой. При этом геометрическая форма ванны ре

актора должна быть не симметричной (рис. 3, где реактор изображён в двух взаимно перпендикулярных плоскостях). С целью упрощения на рис. 3 не указаны элементы термостабилизации (холодильник и нагреватель). Поэтому рис. 3 иллюстрирует только размещение и принцип работы механической мешалки.

Мешалка (3) представляет собой (как пример) пропеллер с лопастями, которые выгнуты по часовой стрелке и загнуты вверх (на рисунке не показано), чтобы при вращении пропеллера по часовой стрелке, толкать жидкость вверх в направлении, указанном на рисунке стрелками, одновременно приводя её во вращательное движение. Это вращение и подъем раствора создают повышенное давление в верхней части правого сосуда и пониженное в нижней его части в местах расположения соединительных секций благодаря анизотропии механической мешалки и геометрической формы самой ванны реактора. Поэтому раствор в правом сосуде будет двигаться вниз, замыкая общее циклическое движение по часовой стрелке, которое охватывает оба сосуда. Если кроме мешалки использовать и элементы термостабилизации, то их необходимо размещать так чтобы направление движения жидкости, обусловленное разницей температур, совпадало с направлением движения, вызванным механической мешалкой.

Возможны также другие конструкции реактора, например, с мешалками в виде пропеллеров в обоих сосудах. Мешалки расположены анизотропно - одна направляет раствор в своём сосуде вверх, а другая - вниз. Лопастей мешалки или мешалок должны быть выгнуты и расположены таким образом, чтобы их вращение образовывало замкнутый контур циркуляции раствора в обоих сосудах. Направление этой циркуляции должно совпадать с направлением циркуляции, вызванной действием средств термостабилизации - и, таким образом, повышать частоту получения данных о размерах наночастиц при помощи ВОД расположенных в соединительных секциях реактора.

## Anisotropic Chemical Reactor with Correlation Spectroscopic Control of Nanoparticles Size

A.G. Lazarenko<sup>1</sup>, A.N. Andreev<sup>1</sup>, A.V. Kanaev<sup>2</sup>, K. Chhor<sup>2</sup>

<sup>1</sup> National technical university "Kharkiv polytechnic institute",  
21, Frunze Str., 61002, Kharkiv, Ukraine

<sup>2</sup> Laboratory research of materials and technologies of the National center  
for scientific researches University Paris - 13,  
av. Klemana-99, 93430 Villetaneuse, France

This paper proposes a new kind of chemical reactor for nanoparticles synthesis with real-time control of size by correlation spectroscopy methods. The liquid pumping in the reactor is attained by a heater and / or cooler anisotropic placing in a reactor with a bath consisting of two communicating vessels connected by two tubes with transparent portion. When driving the fluid through the transparent area of the narrowed tube particle size is measured by a sensor or sensors. To increase the speed of cyclic movement and mixing of liquid the chemical reactor can be supplemented with a mechanical stirrer also anisotropic in shape.

**Keywords:** Correlation spectroscopy, Dynamic light scattering, Nanoparticle, Chemical reactor, Fiber-optic sensor, Lightguide capillary.

**Анізотропний хімічний реактор з кореляційно-спектроскопічним контролем розмірів наночастинок**А.Г. Лазаренко<sup>1</sup>, О.М. Андреев<sup>1</sup>, А.В. Канаєв<sup>2</sup>, К. Шор<sup>2</sup><sup>1</sup> *Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут», вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна*<sup>2</sup> *Лабораторія дослідження матеріалів і технологій Національного центру наукових досліджень Університет Паріж - 13, пр. Клемана-99, 93430 Віллетанез, Франція*

У цій роботі запропоновано новий тип хімічного реактора для синтезу наночастинок з контролем їх розміру в реальному масштабі часу методами кореляційної спектроскопії. Прокачування рідини в реакторі відбувається за рахунок анізотропного розташування нагрівача та/або охолоджувача у ванні реактора. Реактор складається з двох сполучених посудів, які поєднані тонкими трубками з прозорою ділянкою. Під час руху рідини крізь прозору звужену зону відбувається вимір розмірів частинок за допомогою датчика або датчиків. Для збільшення швидкості циклічного руху та перемішування рідини хімічний реактор можна доповнити механічною мішалкою анізотропної форми.

**Ключові слова:** Кореляційна спектроскопія, Динамічне розсіяння світла, Наночастинок, Хімічний реактор, Волоконо-оптичний датчик, Капілярний світловод.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. M. Rivallin, M. Benmami, A. Gaunand, A. Kanaev, *Chem. Phys. Lett.* **398**, 157 (2004).
2. D.L. Marchisio, L. Rivautella, A.A. Barresi, *AIChE J.* **52**, 1877 (2006).
3. А.Д. Лебедев, Ю.Н. Левчук, А.В. Ломакин, *Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии* (Київ: Наук. думка: 1987).
4. *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов* (Ред. Г. Каминса, Э. Пайка) (Москва: Мир: 1978).
5. M. Rivallin, A. Andreev, A. Lazarenko, A. Gaunand, A. Kanaev, *4<sup>th</sup> European congress of chemical engineering (ECCE - 4)*, P.O-8.1-006 (Granada, Spain: 2003).
6. А.Н. Андреев, А.Г. Лазаренко, А.В. Канаєв, *Ж. нано-електрон. фіз.* **4** No 2, 02033-1 (2012).
7. M. Rivallin, M. Benmami, A. Kanaev, A. Gaunand, *Chem. Eng. Res. Des.* **83** No A1, 67 (2005).
8. R. Azouani, A. Michau, K. Hassouni, K. Chhor, J.-F. Bocquet, J.-L. Vignes, A. Kanaev, *Chem. Eng. Res. Des.* **88**, 1123 (2010).
9. M. Rivallin, A. Gaunand, A. Kanaev, *6<sup>th</sup> International conference on chemical and process engineering*, **2**, 919 (Pisa, Italy: 2003).
10. A.G. Lazarenko, A.N. Andreev, M. Ben Amar, K. Chhor, A.V. Kanaev, *6<sup>st</sup> Int. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL-2013)*, 352 (Sudak, Crimea, Ukraine: 2013).
11. Б. Кросиньяни, П. Ди Порто, М. Бертолотти *Статистические свойства рассеянного света* (Москва: Наука: 1980).