

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Усольцева Лилия Олеговна

**Физико-химические свойства и фототермические характеристики
водных дисперсий наноалмазов**

02.00.04 — Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2021

Работа выполнена в лаборатории химической термодинамики кафедры физической химии и в лаборатории спектроскопических методов анализа кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

- Научные руководители** – *Коробов Михаил Валерьевич*
доктор химических наук, профессор
Проскурнин Михаил Алексеевич
доктор химических наук, доцент, профессор
РАН
- Официальные оппоненты** – *Горин Дмитрий Александрович*, доктор химических наук, профессор, Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», центр фотоники и квантовых материалов, профессор
Рудяк Валерий Яковлевич, доктор физико-математических наук, профессор, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (НГАСУ СибСТРИН), кафедра теоретической механики, профессор
Доленко Татьяна Альдефонсовна, кандидат физико-математических наук, Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра квантовой электроники, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «19» марта 2021 г. в 15 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП–1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

Диссертация находится на хранении в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). С информацией о регистрации участия в защите и с диссертацией в электронном виде можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»:

<https://istina.msu.ru/dissertations/351770119/>

Автореферат разослан « » февраля 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



М.И. Шилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Потребность в эффективных охлаждающих жидкостных системах (при эксплуатации солнечных батарей, работе вычислительной техники, в ядерной энергетике и ряде других отраслей) привела к активному исследованию и внедрению наножидкостей (**НЖ**), состоящих из базовой жидкости и диспергированных в ней наночастиц, улучшающих теплопроводность всей системы. В качестве последних чаще всего используют наночастицы металлов и оксидов (Al_2O_3 , CuO , Fe_3O_4). В последние 10 лет стали разрабатываться новые материалы для НЖ, и все более востребованы углеродные наножидкости (**УНЖ**) на основе наночастиц аллотропных форм углерода. Они не склонны к седиментации, химически инертны и в меньшей степени, чем НЖ на основе металлов и оксидов, вызывают коррозию самой охлаждающей системы. Отдельное направление в этой области связано с гидрофильными материалами, наноалмазами, для которых в полярной жидкости можно достичь высоких концентраций наночастиц, до 10–15 масс.%. Однако наножидкости на основе наноалмазов пока не полностью изучены; для них получены противоречивые значения их рабочих параметров, что ставит под сомнение существующие данные по теплопроводности и, следовательно, эффективность и применимость таких НЖ.

Эта проблема характерна не только для наноалмазов и наножидкостей, но и для многих двухфазных систем сложного состава, поскольку их теплопроводность зависит от целого ряда факторов. Решение этой проблемы требует более глубокого исследования физико-химических свойств материалов для создания НЖ, а также и свойств самих НЖ. Однако в большом числе работ преобладают утилитарные подходы, не всегда исследуется связь теплопроводности наножидкостей с другими их свойствами, часто недостаточно информации о таких параметрах как общий химический состав наножидкостей и предельные концентрации наночастиц, размеры, форма, свойства поверхности наночастиц, а также температурные зависимости физико-химических параметров НЖ. Вследствие этого актуальна разработка методологии измерения теплопроводящих свойств дисперсных систем наножидкостей, при этом в рамках их более общей физико-химической диагностики. Среди задач такой диагностики — определение концентрации наночастиц и исследование свойств дисперсной фазы.

Вследствие этого, развитие методов комплексной диагностики физико-химических свойств наножидкостей является актуальной задачей. Важно, чтобы такие методы обеспечивали достоверные данные для широкого круга дисперсных систем различной природы. Фототермическая спектроскопия (**ФТС**) перспективна для этой цели, поскольку относится к группе неинвазивных и высокочувствительных методов, которые сочетают возможности оптической молекулярной спектроскопии (определение све-

топоглощения и концентраций) и теплофизической диагностики (определение коэффициентов температуропроводности и теплоёмкости, тепловой инерции) и позволяют определять эти характеристики с достаточно высокой точностью. ФТС применяется для неразрушающей характеристики наноматериалов и водных дисперсий на их основе, однако не до конца решенной задачей остается методология исследований фототермических и физико-химических параметров дисперсных систем.

Целью работы являлась разработка теоретических и практических подходов к оценке физико-химических свойств и фототермических характеристик водных дисперсий наноалмазов детонационного синтеза (ВДНА) методами фототермической спектроскопии.

В рамках этой цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать методологию определения коэффициента температуропроводности из данных термолинзовой спектроскопии для водных дисперсий наночастиц различного типа, включая наноалмазы детонационного синтеза.
2. Разработать методологию и условия измерения теплопроводности порошков, водных паст и дисперсий при помощи метода теплового потока как метода сравнения.
3. Исследовать спектральные характеристики ВДНА, оценить коэффициент светопоглощения и вклад светорассеяния в спектры экстинкции.
4. Исследовать концентрационные зависимости плотности, теплоёмкости и вязкости ВДНА.
5. Провести сравнительное определение коэффициента теплопроводности ВДНА методами фототермической спектроскопии и методом теплового потока.

Научная новизна работы

1. Для водных дисперсий предложена методология обработки динамических кривых развития фототермического сигнала в термолинзовой спектроскопии, основанная на выборе для измерений временного диапазона, в котором возможен корректный учёт влияния локального сигнала частиц дисперсной фазы на общий сигнал, что позволяет избежать завышения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности.
2. Разработан способ определения светопоглощения (до 700 л/см при 532 нм) высококонцентрированных (до 280 мг/мл) водных дисперсий наноалмазов, основанный на оптоакустическом методе для оптически плотных растворов.
3. Оценен относительно малый ($10\text{--}20\%$) вклад светорассеяния в спектр поглощения водных дисперсий наноалмазов путём сравнения данных мультиспектрального варианта оптоакустической и видимой спектроскопии пропускания.
4. Установлено влияние состава и размера фракций водной дисперсии наноалмазов на УФ-видимый спектр поглощения. При помощи ультрацентрифугирования

(40 000 об/мин) препаративно выделены сильно поглощающие фракции водной дисперсии наноалмазов, отличающиеся спектром поглощения и растворимостью от исходной дисперсии.

5. Получены концентрационные зависимости для плотности, удельной изобарной теплоёмкости и вязкости водных дисперсий различных марок наноалмазов детонационного синтеза и наночастиц оксида кремния.
6. Независимыми и взаимно дополняющими методами получены данные, доказывающие невысокие (единицы и десятки Вт/м/К) значения коэффициента теплопроводности наноалмазов детонационного синтеза, незначительный прирост коэффициента теплопроводности в их водных дисперсиях (до 4 мг/мл) относительно воды, максимальный прирост составляет 13% для 140 мг/мл (4 об.%).

Практическая значимость работы

1. Показана возможность использования термолинзовой спектроскопии для определения коэффициента температуропроводности коллоидных растворов с относительным стандартным отклонением прецизионности в условиях сходимости и повторяемости 2% (абсолютная погрешность $0.01 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$).
2. Предложены условия экспериментального определения коэффициента теплопроводности жидкости методом теплового потока с относительным стандартным отклонением прецизионности в условиях сходимости и повторяемости 1% (абсолютная погрешность 0.005 Вт/м/К).
3. Определены коэффициенты теплопроводности порошков наноалмазов, водных паст и дисперсий различной концентрации на основе наноалмазов детонационного синтеза нескольких марок методом теплового потока. Построены концентрационные зависимости коэффициента теплопроводности коммерческих коллоидных растворов наночастиц оксида кремния различных марок.

Положения, выносимые на защиту

1. Методология обработки кривых развития фототермического сигнала в термолинзовой спектроскопии, основанная на выборе временного диапазона, в котором минимально влияние локального перегрева частиц дисперсной фазы на сигнал, позволяет определять коэффициент температуропроводности дисперсий с прецизионностью $\pm 0.01 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.
2. Метод теплового потока применим для измерений коэффициента теплопроводности жидкостей, в том числе и коллоидных растворов, с относительным стандартным отклонением повторяемости 1%.
3. Сравнение данных видимой спектроскопии пропускания и мультиспектрального варианта оптоакустической спектроскопии позволяет оценить вклад (10–20%) светорассеяния и светопоглощения в видимый спектр экстинкции водных дисперсий

наноалмазов. Вариант оптоакустических измерений для оптически плотных растворов применим для определения оптической плотности высококонцентрированных (до 280 мг/мл) водных дисперсий наноалмазов.

4. Концентрационные зависимости теплоемкости водных дисперсий на основе наноалмазов детонационного синтеза и наночастиц оксида кремния описываются теоретическими уравнениями аддитивных моделей для двухфазных жидкостей вплоть до 6–10 об.%.
5. Водные дисперсии наноалмазов не являются эффективными теплопроводящими жидкостями при концентрациях, пригодных для практического применения, вследствие невысоких (единицы и десятки Вт/м/К) значений коэффициента теплопроводности самих наноалмазов и малого вклада наноалмазов в коэффициент теплопроводности их водных дисперсий.

Степень достоверности. Достоверность определяется использованием независимых и взаимно дополняющих методов исследования, а также сопоставлением экспериментальных данных с имеющимися литературными данными. На момент проведения измерений все серийно выпускаемое оборудование, оборудование для измерений массы и объема имело свидетельство о периодической проверке.

Личный вклад автора. Личный вклад состоит в сборе и анализе литературы по теме диссертационного исследования, физико-химическом исследовании различных водных дисперсий, анализе и обработке экспериментальных данных, участии в планировании и постановке конкретных задач диссертации на всех этапах ее выполнения, в обсуждении результатов, подготовке публикаций, представлении результатов работы. В экспериментальную часть диссертационной работы входят результаты, полученные непосредственно автором в период с 2015 по 2020 гг. за исключением регистрации фотографий ПЭМ с высоким разрешением (к.х.н. Егоров А.В., химический факультет МГУ). ДСК анализ проведен совместно с к.х.н. Авраменко Н.В. и к.х.н. Беловой Е.В (химический факультет МГУ). Микроскопические фототермические изображения и оптоакустические спектры зарегистрированы к.х.н. Недосекиным Д.А. (UAMS — Арканзасский университет медицинских наук, США).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (главы 1–2), экспериментальной части (глава 3), обсуждения полученных результатов (главы 4–8), заключения, основных выводов, списка сокращений, благодарностей, списка цитируемой литературы и опубликованных работ, 4 приложений. Работа изложена на 169 страниц, содержит 56 рисунков и 23 таблиц. Список литературы содержит 307 наименований.

Публикации и сведения об апробации работы

Основное содержание работы в полной мере изложено в 7 публикациях, из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.04. — «Физическая химия» и 4 тезиса докладов на всероссийских и международных конференциях: 2016 MRS Spring Meeting and Exhibit (Финикс, США, 2016), International School on Quantum Electronics: 4th International Workshop on Photoacoustic & Photothermal Phenomena (Эриче, Италия, 2016), 19th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena – ICPPP19 (Бильбао, Испания, 2017), 14th International Conference Advanced Carbon NanoStructures – ACNS'2019 (Санкт-Петербург, Россия, 2019).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи, перечислены объекты и предмет исследования, описана методология исследования, отражены научная новизна, научная и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, сведения об апробации результатов работы, публикации по теме исследования.

Обзор литературы

Первая и вторая глава составляют обзор литературы на основании известных источников по теме диссертации. В **первой главе** описаны основные методы определения коэффициента теплопроводности жидкостей, стационарные и нестационарные. Среди последних особое внимание уделено фототермическим методам, которые перспективны для изучения гетерогенных и дисперсных систем. Обобщены достоинства и недостатки методов, представлены существующие данные по изучению тепловых характеристик коллоидных растворов. Приведён критический анализ данных термолинзовой спектроскопии для определения коэффициента температуропроводности двухфазных жидкостей с использованием теоретического уравнения для гомогенных сред.

Во **второй главе** собраны сведения о теплопроводящих свойствах коллоидных растворов наноалмазов. Данные по росту коэффициента теплопроводности базовой жидкости при добавлении наночастиц достаточно различаются вследствие использования различных технологических марок наноалмазов, из-за влияния концентрации, размера, формы, состояния поверхности, типа наночастиц, растворителя и температуры на теплопроводность, а также неучтённых ограничений некоторых методов исследования.

На основании изложенного материала сформулирован **план экспериментальной части работы**. Он заключается в (1) определении физико-химических свойств дисперсий: теплоемкости, плотности, вязкости, размера частиц; (2) исследовании спектральных

характеристик ВДНА (спектры поглощения, массовые коэффициенты экстинкции, вклад светорассеяния); (3) разработке методологии обработки экспериментальных данных термолинзовой спектроскопии (ТЛС) для корректной оценки коэффициента температуропроводности различных дисперсных сред (в качестве модельных систем использовали коллоидные растворы наночастиц оксида кремния); (4) применении неоптического метода теплового потока для прямого определения коэффициента теплопроводности и проведения сравнительного анализа.

Экспериментальная часть

Содержание **третьей главы** включает перечень используемых веществ и материалов, описание применяемого оборудования, методик приготовления растворов и проведения измерений и общие сведения по обработке результатов экспериментов.

При выполнении работы использовали наноалмазы детонационного синтеза различных торговых марок (RUDDM, RDDM, SDND, NanoAmando, UDA-GO-SP), охарактеризованные на момент начала работы большой группой физико-химических методов (рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия, динамическое светорассеяние, ИК-спектроскопия, элементный анализ, метод БЭТ и пр.) [1, 2]. Также использованы коммерческие водные коллоидные растворы наночастиц оксида кремния (SM-30, AM, HS-40, TMA, CL-X, TM-50), различающиеся размером частиц и методом стабилизации.

Метод термолинзовой спектроскопии (сконструированная установка) использовался для определения коэффициента температуропроводности ВДНА и (совместно с фототермической микроскопией) для изучения их фототермических характеристик. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовался для оценки размеров наночастиц в коллоидных растворах и для определения удельной изобарной теплоёмкости различных водных дисперсий, а вибрационный плотномер — для построения концентрационных зависимостей плотности. Для определения вязкости применялся микрощелевой вискозиметр. Стационарный метод теплового потока (прибор FOX50) использовался как второй основной метод, который позволяет определять коэффициент теплопроводности жидкости, а также паст, порошков и твёрдых веществ. УФ-видимая спектроскопия пропускания (спектрофотометрия) и оптоакустическая спектроскопия применены для контроля стабильности и определения оптических характеристик ВДНА, исследование расширено данными по фракционированию ВДНА путём центрифугирования и ультрацентрифугирования.

Основные результаты работы

Обсуждение результатов представлено в **главах 4–8**.

В главе 4 представлены результаты экспериментального определения основных физико-химических характеристик коллоидных растворов, которые необходимо контро-

лизовать, поскольку они влияют на теплофизические свойства двухфазных жидкостей. Кроме того, в литературе представлен ограниченный объем таких данных.

Для трех марок наноалмазов (RDDM, RUDDM, SDND), из которых можно получить концентрированные (50–150 мг/мл) растворы, показана линейная зависимость плотности дисперсий при 25°C от концентрации наноалмазов. Даже для высоких (50 мг/мл) концентраций изменение плотности дисперсий практически не зависит от типа наноалмазов. Также для всех марок водных растворов наночастиц оксида кремния получена линейная зависимость плотности от объемной доли. Имеется практика для коллоидных растворов использовать расчётное значение плотности согласно аддитивному уравнению:

$$\rho_{\text{нж}} = \varphi \rho_{\text{наночаст.}} + (1 - \varphi) \rho_{\text{жидк.}} \quad (1)$$

где $\rho_{\text{нж}}$, $\rho_{\text{наночаст.}}$, $\rho_{\text{жидк.}}$ — плотности двухфазной смеси (наножидкости), наночастиц и чистой жидкости, соответственно, а φ — объемная доля наночастиц. Однако поскольку материал практически в каждом случае индивидуален, табличные данные для наночастиц достаточно условны и имеются не всегда. Таким образом, в случае экспериментального определения коэффициента температуропроводности D , пересчёт в коэффициент теплопроводности k требует экспериментальные значения плотности и удельной теплоёмкости (2) для каждой температуры и концентрации, что редко используется в литературе, эти параметры оценивают по обобщенным моделям без оценки их применимости и вклада в погрешность.

$$k = D\rho C_p \quad (2)$$

Методом ДСК показано значимое уменьшение изобарной теплоёмкости ВДНА по сравнению с водой (уменьшение до 23% для 280 мг/мл при 25°C). Для всех марок получена одна линейная зависимость теплоёмкости от концентрации наноалмазов $C_{p,\text{дисп}} = (4.16 \pm 0.03) - (3.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}c$. Аддитивные модели типа (1), в которых используется объемная доля частиц, неудовлетворительно описывают экспериментальные данные. В работе рассмотрена аддитивная зависимость удельной массовой теплоёмкости от массовых долей. В таком случае вплоть до 18 масс.% (6 об.%, 200 мг/мл) экспериментальные и расчётные значения согласуются в пределах ошибки эксперимента. Дальнейшие отклонения могут быть связаны с тем, что образец представляет собой пасту и аддитивность нарушается. Для рабочих диапазонов концентраций (до 4 мг/мл) коллоидных водных растворов наноалмазов для ТЛС, теплоёмкость и плотность незначимо отличаются от значений, характерных для воды, что упрощает пересчёт коэффициентов и не увеличивает ошибку измерений.

Размер частиц является основной характеристикой коллоидного раствора. Обычно получают информацию о форме частиц и их размерах с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) порошков, приводят данные порошковой дифракто-

метрии. При растворении размер первичных частиц увеличивается ввиду образования агрегатов, поэтому методом динамического светорассеяния (ДСР) часто получают распределение наночастиц с гораздо большими (до 100 нм) размерами, кроме того, ДСР имеет концентрационные ограничения. В работе предложен подход, позволяющий оценить размер наночастиц с помощью ДСК. Наличие наночастиц в жидкости приводит к тому, что изменяется обычная форма ДСК-кривой и появляется второй пик плавления (фазовый переход структурированного растворителя при более низкой температуре). Из разницы температур между двумя пиками плавления рассчитывается диаметр частиц по уравнению Гиббса–Кельвина: (± 0.5) 7.3, 8.3, 9.2, 25, >30 нм для SDND, NanoAmando, RUDDM, RDDM и UDA-GO-SP. Ранее [1] показана согласованность между данными ДСК и размерами кристаллитов, полученными методом рентгеновской дифрактометрии (областей когерентного рассеяния, из ширины профилей дифракционных линий), а также размерами кластеров ВДНА согласно ДСР и малоугловому рассеянию нейтронов.

Динамическая вязкость является одной из самых важных характеристик потенциальной НЖ. При добавлении наночастиц в базовую жидкость происходит увеличение вязкости, что приводит к энергетическим потерям в проточных системах. Относительный прирост вязкости может превышать прирост теплопроводности не более чем в четыре раза, в таком случае добавление наночастиц считается эффективным. Экспериментально показано, что в выбранном диапазоне скоростей деформации дисперсии наноалмазов представляют собой ньютоновские жидкости, полиномиальная зависимость вязкости от концентрации для каждой марки наноалмазов различна (рисунок 1), что необходимо учитывать при выборе наиболее эффективной НЖ.

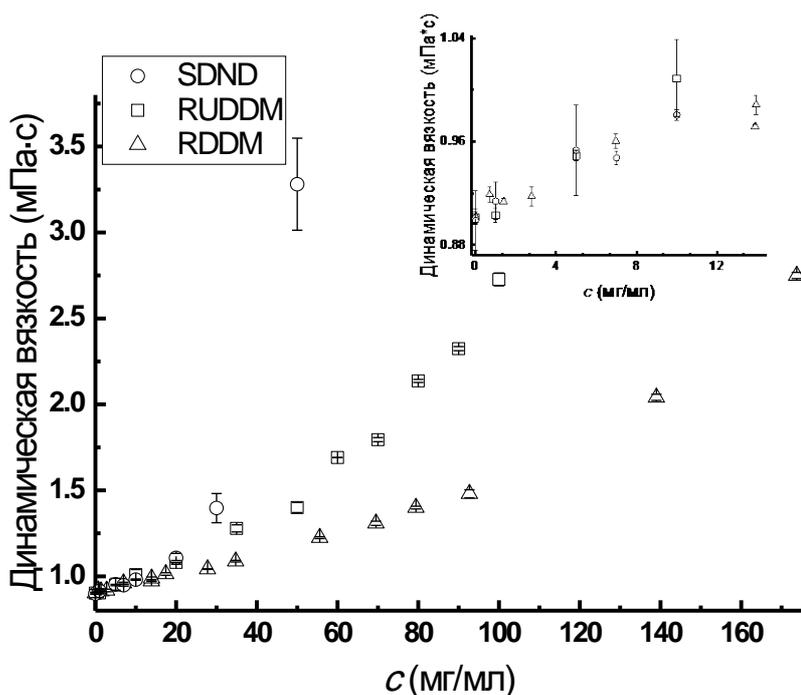


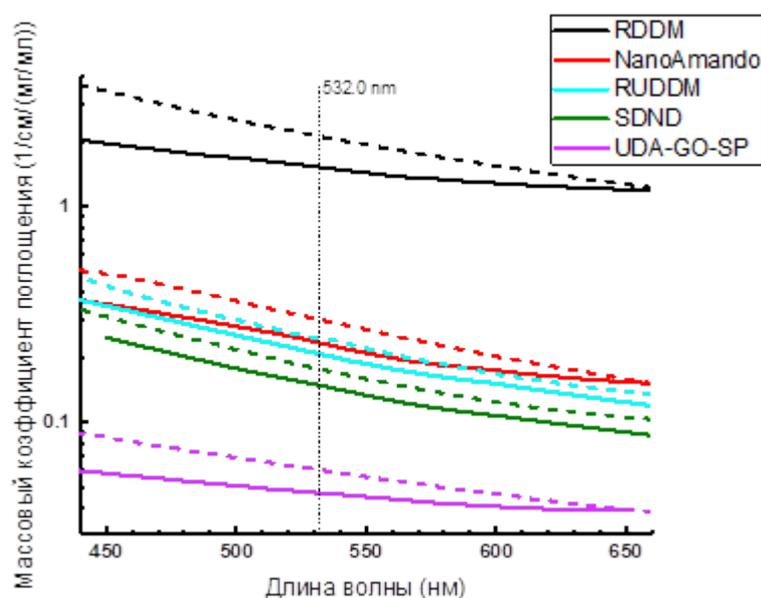
Рисунок 1. Зависимость динамической вязкости ВДНА от концентрации наноалмазов при 25°C.

В пятой главе описаны результаты исследования оптических характеристик ВДНА. Поглощение наноалмазов в оптической области связывают с присутствием на поверхности sp^2 углерода и образованием димерных цепочек при формировании поверхности кристаллитов и агрегатов [3]. При этом оптические свойства ВДНА зависят не только от концентрации, но и от технологии производства, размера частиц и наличия примесей. Проблема спектров экстинкции ВДНА полностью не решена, не определены вклады светорассеяния и светопоглощения, что затрудняет понимание многих важных свойств НА. Это мешает оценке концентрационных параметров дисперсий при помощи оптической спектроскопии, и не позволяет достоверно определять их теплофизические параметры методами, основанными на поглощении излучения (ТЛС и другие фототермические методы).

В работе впервые использована оптоакустическая спектроскопия (ОАС) для оценки вклада светопоглощения в спектры экстинкции ВДНА. Метод принципиально отличается от спектроскопии пропускания (спектрофотометрии): при поглощении модулированного лазерного излучения происходит периодический нагрев образца и распространение звуковых волн, регистрируемых микрофоном. Известно, что для коллоидных растворов распространение фронта звуковой волны в меньшей степени определяется наличием дисперсных частиц в среде, и сигнал практически не зависит от светорассеяния для достаточно концентрированных растворов. Мультиспектральный вариант ОАС использован для регистрации спектров поглощения ВДНА (4 мг/мл) в видимом диапазоне (рисунок 2), а одноканальный вариант (532 нм) для оптически плотных образцов — для измерения оптической плотности высококонцентрированных ВДНА (до 280 мг/мл). Использование традиционных методов (определение гидродинамического радиуса и электрокинетического потенциала методом ДСР [4], получение УФ-видимого спектра поглощения) для контроля стабильности и седиментационной устойчивости коллоидного раствора в этом концентрационном диапазоне ограничено. Электрокинетический потенциал разбавленных (1 мг/мл) водных растворов составляет -66.1 ± 1.3 , -64.0 ± 1.1 , -55 ± 1 мВ для RDDM, SDND и RUDDM, соответственно, pH 5.4, 9.1 и 8.2 (± 0.2).

Согласно рисунку 2 оптические плотности, рассчитанные по данным ОАС, отличаются от данных спектрофотометрии, особенно в коротковолновой области до 500 нм, где вклад рэлеевского рассеяния в спектр экстинкции максимален. Отличие массового коэффициента поглощения из оптоакустических измерений от данных спектрофотометрии для RUDDM, SDND NanoAmando и RDDM составляет 10–20%, что позволило сделать вывод о том, что пропускание ВДНА (532 нм) в основном определяется светопоглощением. Особыми свойствами обладает марка RDDM, которая характеризуется наибольшим поглощением света согласно ОАС спектру и большим вкладом светорассе-

яния в области до 500 нм, где различие в спектрах совпадает с таковым для UDA-GO-SP, что связано с крупным размером частиц данных марок.



В **шестой главе** рассмотрено влияние фракционирования (15 000 и 40 000 об/мин) на УФ-видимый спектр и поглощение при 532 нм (ОАС). Как правило, фракционирование проводят с целью получения частиц с минимальным размером, ранее сообщалось, что фракции нанодисперсий имеют различный химический состав поверхности [5]. Обычно для определения характеристик фракций используют ИК-Фурье-спектроскопию и ДСР, в то время как УФ-видимые спектры поглощения фракций не рассмотрены.

На основании анализа спектров поглощения фракций, данных ОАС и размеров частиц, оцененных с помощью ДСК, предположено, что в ходе микро- и ультрацентрифугирования происходит не только разделение по размерам, но и обогащение верхних фракций sp^2 углеродом. Это подтверждается данными ПЭМ верхней фракции, на фотографиях наблюдаются полиэдрические частицы графита и не видны алмазные структуры. Кроме того, зафиксирована плохая седиментационная устойчивость верхних фракций, а также повышенная растворимость полученного в ходе ультрацентрифугирования осадка по сравнению с исходным материалом (растворы стабильны вплоть до 180 мг/мл вместо 100 мг/мл). В УФ-области для верхних фракций светопоглощение пропорционально $\lambda^{-(2\div 3)}$. Это согласуется как с известным фактом, что удаление крупных частиц уменьшает интенсивность светорассеяния, так и с ранее установленной зависимостью светопоглощения поверхностных цепочек sp^2 углерода, пропорциональной λ^{-2} [6]. Все фракции, полученные при центрифугировании раствора из осадка, полученного в ходе ультрацентрифугирования, имеют типичный для ВДНА спектр со всеми характерными особенностями. Это доказывает, что в процессе ультрацентрифугирования неалмазная фаза в основном отделяется, и после второго этапа центрифугирования раствора из осадка получают фракции нанодисперсий небольшого (3–5 нм) размера.

Седьмая глава посвящена фототермическим характеристикам ВДНА. В литературе для определения коэффициента температуропроводности жидкостей среди фототермических методов чаще всего используется ТЛС. Метод бесконтактный, относительно простой в аппаратном исполнении, а влияние конвекции минимально ввиду небольших (10^{-2} К) нагревов за цикл. ТЛС основана на возникновении в среде оптического элемента (термолинзы, тепловой линзы) вследствие изменения показателя преломления при поглощении лазерного излучения в соответствии с пространственным распределением интенсивности в луче, *индуцирующем* термолинзовый эффект (рисунок 3). В ТЛС используют двулучевые схемы, в которых помимо индуцирующего луча используется второй, *зондирующий* луч, при помощи которого измеряют оптические характеристики термолинзы, связанные с теплофизическими параметрами среды и светопоглощением.

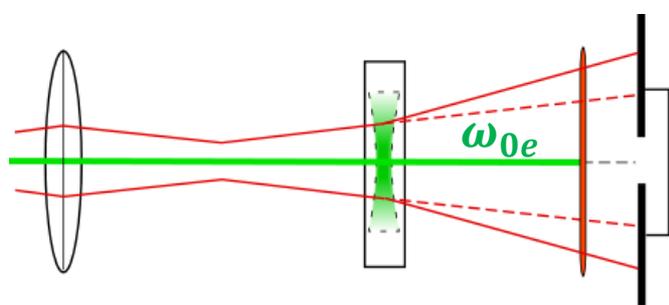
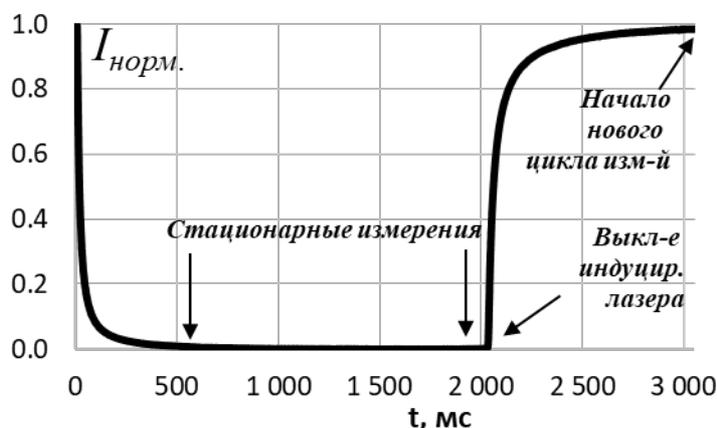


Рисунок 3. Вверху: принцип регистрации термолинзового эффекта (изображенный как рассеивающая линза), вызванного мощным индуцирующим лучом радиуса ω_{0e} (зеленая линия) по расфокусировке лучей зондирующего лазера малой мощности (красные линии, пунктирные — без наведенного эффекта, сплошные — при его наличии). За счет уширения луча происходит уменьшение общей интенсивности в центральной части, что регистрируется фотодиодом.



Внизу: времяразрешенная термолинзовая кривая, ось ординат выражена как нормированная разность интенсивности луча зондирующего лазера (в диапазоне 1 (отсутствие термолинзового эффекта) – 0 (стационарный термолинзовый эффект))

Для оценки теплофизических свойств изучается изменение характеристик зондирующего луча во времени, т.н. времяразрешенная (transient) термолинзовая кривая, которая состоит из двух частей, кривой нагрева и кривой остывания, когда индуцирующее излучение не попадает на образец и происходит диссипация термолинзы (рисунок 3). Чаще всего используют уравнение, описывающее кривую развития термолинзы (нагрева), одним из параметров которого является т.н. *характеристическое время* развития термолинзы, t_c , которое связано с коэффициентом температуропроводности, D .

$$I_p(t)/I_p(0) = [1 - 0.5\theta \arctg(a/[b t_c/2t + c])]^2 \quad (3)$$

$$D = \omega_{0e}^2 / 4t_c \quad (4)$$

$$\theta = -2.303P_e A \left(\frac{dn}{dT} \right) / k\lambda_p, \quad (5)$$

где $I_p(t)/I_p(0)$ — относительное значение интенсивности зондирующего луча в центре детектора в момент времени t , a, b, c — известные геометрические параметры оптической схемы спектрометра, связанные с диаметрами лучей в образце и расстояниями между оптическими элементами оптической схемы спектрометра, θ — стационарный термолинзовый сигнал (5), зависящий от оптической плотности раствора A , мощности индуцирующего излучения P_e , температурного коэффициента показателя преломления dn/dT , коэффициента теплопроводности среды k и длины волны зондирующего лазера λ_p ; ω_{0e} — радиус перетяжки индуцирующего луча.

В основном в литературе представлены данные по определению коэффициента температуропроводности растворов, содержащих наночастицы благородных металлов. При этом для близких по составу коллоидных систем приросты коэффициента температуропроводности сильно различаются, кроме того, не согласуются закономерности зависимостей тепловых свойств от концентрации и размера. Такая ситуация типична именно для дисперсных систем вне зависимости от того, используются тепловые или оптические методы, и может быть связана с различными физико-химическими свойствами двухфазных жидкостей. Тем не менее, несогласованность результатов ТЛС может быть следствием

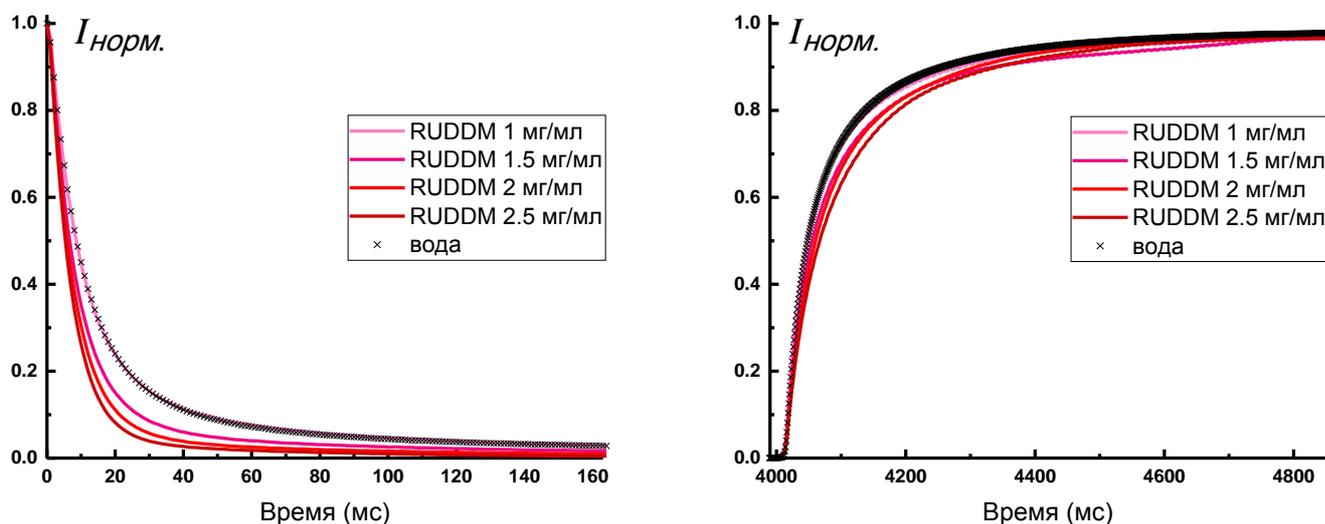


Рисунок 4. Нормированная разность интенсивности луча зондирующего лазера для стадий нагрева (слева) и остывания (справа) в термолинзовом эксперименте для водных дисперсий RUDDM различной концентрации и для воды. Время нагрева 4 с (532 нм, 20 мВт). Чем больше концентрация наноалмазов, тем быстрее происходит нагрев раствора за счёт поглощения индуцирующего излучения и тем медленнее остывание раствора после выключения индуцирующего лазера.

получения некорректных величин коэффициента температуропроводности ввиду использования для гетерогенных жидкостей стандартной модели термолинзового сигнала, выведенной для гомогенных растворов (уравнение 3).

Для всех НА получены воспроизводимые кривые нагрева и остывания, отличающиеся от воды (рисунок 4). Ранее при анализе времяразрешенных кривых нагрева для коллоидных растворов фуллерена нами обнаружено [7], что их невозможно описать во всём временном диапазоне уравнением для гомогенных сред. В результате введена функция эффективного времени развития термолинзы (уравнение 6), вытекающая из (3) и расчёт из него по (4) динамически меняющегося эффективного коэффициента температуропроводности, $D(t)$.

$$t_c(t) = 2t \left\{ a \cdot \text{ctg} \left[2 \left(1 - \sqrt{I_p(t)/I_p(0)} \right) / \theta \right] - c \right\} / b \quad (6)$$

Для гомогенной среды (вода, рисунок 5 левая ось) расчёт $t_c(t)$ приводит к постоянному значению и к неизменному коэффициенту температуропроводности, как и предполагается в традиционном уравнении 3). Для водных дисперсий наноалмазов (как и других дисперсных систем светопоглощающих частиц, в частности фуллеренов и некоторых гемовых белков), наблюдается принципиально другая картина: кривая с максимумом $0.42 \text{ мм}^2/\text{с}$, что в три раза выше значений, характерных для воды, выходящая на стационарное значение спустя достаточно длительное время после начала фототермического нагрева (рисунок 5 левая ось). Времена, соответствующие максимуму и стационарному значению коэффициента температуропроводности, не согласуются с собственным коэффициентом температуропроводности частиц.

Для объяснения этого явления мы рассмотрели область распространения фототермически индуцированного теплового поля (длину тепловой диффузии), $\mu_T(t) = 2\sqrt{D(t)t}$. Для гомогенной среды увеличение размера теплового поля (рисунок 5 правая ось) при фототермическом нагреве линейно. Для коллоидного раствора ВДНА временная зависимость размера теплового поля состоит из двух частей с разным наклоном. В истинном растворе (рисунок 6) индуцирующий луч нагревает часть раствора, после чего происходит равномерное распространение тепла от центра луча к периферии. В случае же коллоидного раствора с поглощающими частицами при облучении образца нагреваются наночастицы (рисунок 6,г), которые затем отдают накопленное тепло в среду. В результате этого каждая наночастица образует вокруг себя тепловое поле, которое действует как локальный аналог термолинзы, *нанолинза* [7]. Далее нанолинзы увеличиваются в размерах и начинают формировать единое тепловое поле. Это проявляется в быстром росте теплового поля в начале нагрева и отражается как кажущийся рост температуропроводности (рисунок 5 левая ось). После слияния нанолинз общее тепловое поле начинает расти медленнее, чем в гомогенных растворах, и температуропроводность

образца выходит на стационарный уровень (в рассмотренном случае, после 500 мс), соответствующий общей теплопроводности образца.

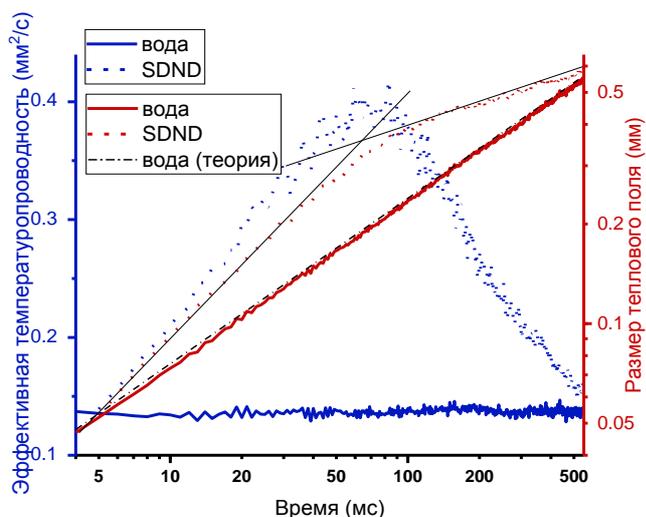


Рисунок 5. Временные зависимости эффективного коэффициента температуропроводности (синие кривые, левая ось, логарифмические координаты) и размера теплового поля (красные кривые, правая ось, билогарифмические координаты) для водной дисперсии SDND, 4 мг/мл (точки) и воды (сплошные линии). Для воды температуропроводность постоянна на всем временном диапазоне, для SDND наблюдается максимум, выход на стационарное значение происходит после 500 мс. Расчёт размера теплового поля для воды совпадает с теоретическим значением во всем временном диапазоне, для SDND временное развитие размера состоит из двух частей с разным наклоном, что является результатом влияния локального сигнала частиц на общий термолинзовый сигнал.

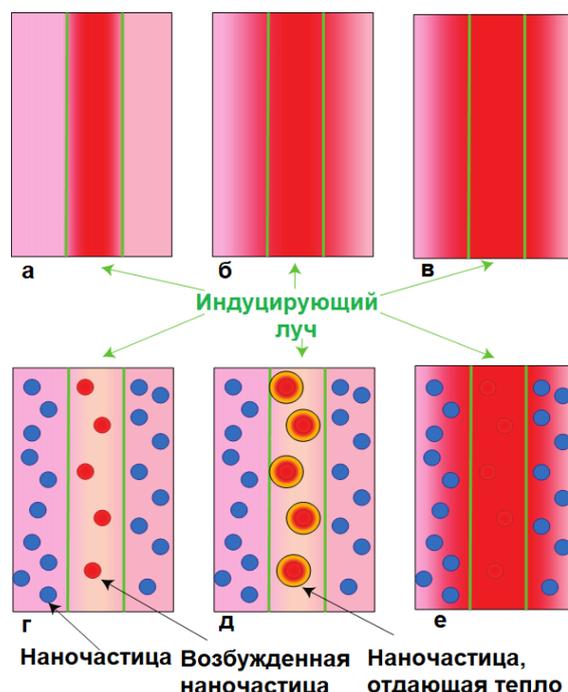


Рисунок 6. Схема развития термолинзового эффекта в истинном (вверху) и коллоидном (внизу) растворах. Для истинного раствора индуцирующее излучение (луч показан двумя границами — вертикальными зелеными линиями) поглощается всей облученной частью раствора (схема а) и нагрев затем распространяется на весь раствор (схемы б и в). Для коллоидного раствора (непоглощающая дисперсионная среда и светопоглощающие частицы) излучение поглощается только наночастицами внутри луча (схема г), при этом каждая нагретая частица сначала образует локальное тепловое поле (нанолинзу, схема д), после чего происходит слияние нагретых зон (схема е) и теплоперенос, охватывающий в конечном итоге весь раствор.

Таким образом, стадию развития термолинзы в растворах наночастиц можно рассматривать как состоящую из двух частей: сначала времяразрешенная кривая зависит от гетерогенности системы, прежде всего концентрации дисперсных частиц и их светопоглощения, и только после образования единого теплового поля — от коэффициента температуропроводности образца. Использование для всего времени нагрева уравнения (3) для гомогенных сред, которое выведено в приближении полного соответствия свойств термолинзы свойствам оптической линзы, приводит к занижению времени развития термолинзы, поскольку дифракция зондирующего луча на поле нанолинз некорректно

тракуется как быстрое развитие единой линзы. Это приводит к завышенным коэффициентам температуропроводности (уравнение (4)) и, следовательно, к ложноположительным результатам по теплопроводящим свойствам коллоидного раствора как наножидкости.

Разработка количественной модели термолинзового эффекта в дисперсных системах и оценка всех факторов, влияющих на развитие времяразрешенных кривых, выходило за рамки этой работы. Однако мы полагаем, что при временах, существенно превышающих время формирования единого теплового поля (максимум на кривой зависимости коэффициента температуропроводности от времени), поведение системы не отличается от гомогенных растворов. Таким образом, для расчёта коэффициента температуропроводности в работе использовалась часть времяразрешенной термолинзовой кривой, от 500 до 1600 мс (выбор начального участка зависел от эксперимента, и оценивался как непревышение определенного значения относительного стандартного отклонения текущих измерений, обычно 1–2%). В результате получен прирост коэффициента температуропроводности (теплопроводности) до 5% (таблица 1).

Вторую часть термолинзовой кривой, когда индуцирующий лазер выключен, обычно не рассматривают, в то время как дисперсность среды должна иметь меньшее влияние на диссипацию тепла, поскольку остывание начинается, когда тепловое поле становится однородным. Эксперимент показал, что кривые остывания и нагрева для ВДНА имеют некоторое сходство (рисунок 4), видно значимое отличие кривых для ВДНА и воды, при этом наблюдается падение скорости остывания с увеличением концентрации наноалмазов (рисунок 4 справа). Это противоречит кривым нагрева и росту коэффициента теплопроводности ВДНА (таблица 1). При этом, подобная аномалия не обнаружена на кривых остывания для растворов, содержащих слабо светопоглощающие наночастицы оксида кремния. Можно предположить, что кластеры наноалмазов аккумулируют тепло при фототермическом нагреве, и снижение скорости падения температуры связано с продолжающейся отдачей тепла от нагретых кластеров наноалмазов в дисперсионную среду. Проведенный модельный расчет показал, что увеличение концентрации в два раза приводит к удвоению числа вторичных источников тепла, что в первом приближении согласуется с экспериментальными кривыми остывания.

Таблица 1. Экспериментальные значения коэффициента температуропроводности (20°C) ВДНА согласно ТЛС ($n = 3; P = 0.95$), $\pm 0.01 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$

Образец	c , мг/мл	$D \cdot 10^7$, $\text{м}^2/\text{с}$ (прирост)
Вода, теор	—	1.43
Вода, эксп.	—	1.43
RDDM	1.0	1.44
	4.0	1.49 (4.2%)
RUDDM	1.0	1.44
	2.0	1.45
	2.5	1.48
	4.0	1.51 (5.6%)
SDND	0.5	1.46
	1.0	1.47
	4.0	1.50 (4.9%)
NanoAmando	1.0	1.44
	4.0	1.49 (4.2%)

Это предположение подтверждается данными фототермической микроскопии (ФТМ) для тех же образцов наноалмазов. В этом методе, в отличие от ТЛС, используется быстрый импульсный нагрев (нс), а основным источником информации является относительно медленное остывание (0.4–3 мкс). ФТМ позволяет зафиксировать тепловые поля от отдельных кластеров наноалмазов, по истечении 2 мкс после окончания нагрева наблюдаются широкие (500÷1000 нм) нагретые зоны (рисунок 7). При этом в центре зон сохраняются значительные фототермические сигналы, которые согласуются с коэффициентами светопоглощения из оптоакустической спектроскопии (глава 5, рисунок 2).

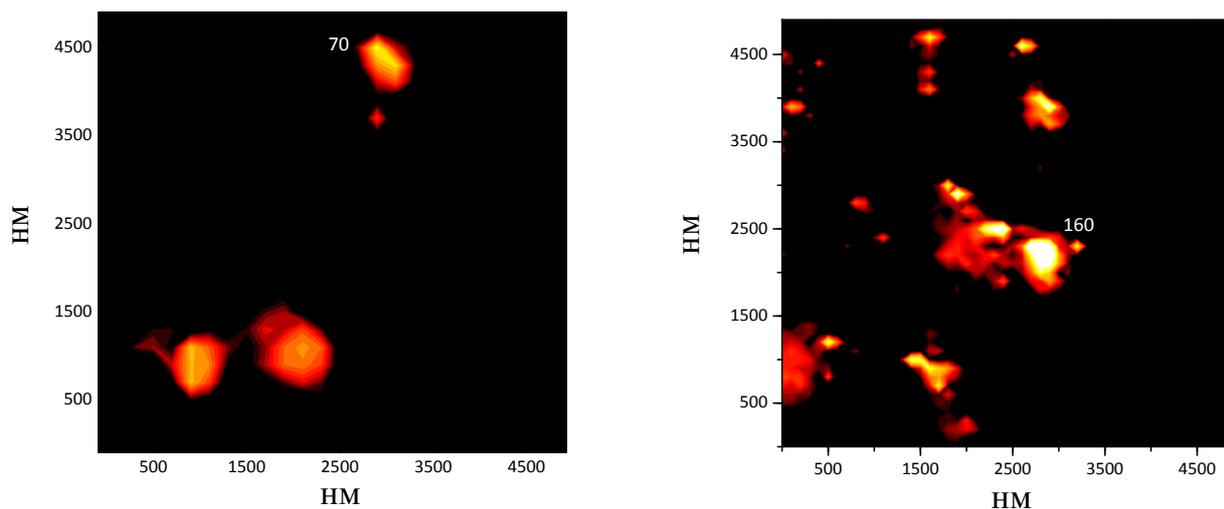


Рисунок 7. Фототермическое картирование (псевдоцвета) дисперсий наноалмазов RUDDM (слева) и RDDM (справа), максимумы термолиновых сигналов показаны белыми цифрами вблизи соответствующих нагретых зон (фоновый сигнал образца сравнения, воды равен 1–2). 532 нм, 1.25 Дж/см², шаг сканирования 100 нм.

Таким образом, ФТМ показывает, что кластеры наноалмазов сохраняют достаточно высокую температуру по окончании фототермического нагрева, что согласуется с ходом кривых диссипации в ТЛС. Оценка размеров кластеров из длины тепловой диффузии, характеристического времени термолинового эффекта и параметров установки приводит к значениям (40÷50, 55÷65 и 60÷70 нм для SDND, NanoAmando и RUDDM), которые коррелируют с результатами ДСК.

По совокупности полученных данных можно заключить, что расчёт коэффициента температуропроводности из кривых нагрева может приводить к завышению прироста коэффициента температуропроводности и, следовательно, коэффициента теплопроводности. Таким образом, для термолиновых измерений дисперсных систем нельзя ограничиваться только кривыми нагрева, как это практикуется в настоящий момент, так как это может быть еще одним источником систематической погрешности. Полученные данные (таблица 1) являются оценкой сверху и требуют проверки другим методом. Однако можно констатировать, что ВДНА с концентрациями 4 мг/мл не обеспечивают значительный рост теплопроводности по сравнению с водной средой.

В **восьмой главе** представлены результаты определения коэффициента теплопроводности коллоидных растворов, паст и порошков методом теплового потока. На текущий момент в работах по экспериментальному определению коэффициента теплопроводности НЖ отсутствуют регламентированные требования по пробоподготовке гетерогенной жидкости, описанию необходимых свойств и условий измерений (число повторностей, указание ошибок измерений). Результаты, получаемые стационарными методами, в меньшей степени зависят от перечисленных факторов, кроме того, влияние конвекции минимально, а расчёт коэффициента очевиден, поскольку основан на дефиниции понятия «теплопроводность», основной недостаток — длительность эксперимента (порядка часа). Выбор реализации метода (прибор FOX50) обусловлен тем, что имеется ячейка для паст и порошков и есть возможность построения температурных зависимостей и использования жидкостной кюветы.

Метод применялся для оценки коэффициента теплопроводности самих наноалмазов. Эта часть работы обусловлена тем, что активно используемая в литературе ссылка на высокое значение коэффициента теплопроводности алмаза (до 2300 Вт/м/К) вызывает ряд вопросов, поскольку переносить свойства массивных тел на наноструктуры не вполне корректно. Так, в нескольких работах получены гораздо меньшие значения коэффициента теплопроводности для наноалмазов (порядка 10–50 Вт/м/К) и рассчитано, что увеличение доли sp^2 углерода приводит к уменьшению теплопроводности.

В работе при 25°C измерена теплопроводность порошков RUDDM и RDDM (0.26 ± 0.03 и 0.35 ± 0.04 Вт/м/К, соответственно). Обычно теплопроводность порошков значительно ниже (от 10 до 100 раз), чем у сплошного материала, поскольку теплопроводящие свойства среды порошка формируются поверхностными контактами частиц и теплопроводностью газового зазора в окрестности тепловых контактов. Чтобы нивелировать влияние воздушного зазора измерили коэффициент теплопроводности водных паст. В первом приближении при изучении зависимости коэффициента теплопроводности от объёмной доли наночастиц используют теорию Максвелла (7).

$$k_{\text{нж}} = \frac{k_{\text{наночаст.}} + 2k_{\text{жидк.}} + 2\varphi(k_{\text{наночаст.}} - k_{\text{жидк.}})}{k_{\text{наночаст.}} + 2k_{\text{жидк.}} - \varphi(k_{\text{наночаст.}} - k_{\text{жидк.}})} k_{\text{жидк.}} \quad (7)$$

где $k_{\text{нж}}$, $k_{\text{наночаст.}}$, $k_{\text{жидк.}}$ — коэффициенты теплопроводности наножидкости, наночастиц и чистой жидкости, соответственно, а φ — объёмная доля сферических наночастиц.

Оценка коэффициента теплопроводности RUDDM по уравнению Максвелла для паст составляет не более 3 Вт/м/К. Таким образом, значения коэффициента теплопроводности наноалмазов являются достаточно низкими.

Основная часть восьмой главы посвящена определению коэффициента теплопроводности самих ВДНА. Специальная жидкостная ячейка является ценной особенностью

выбранного прибора. Однако на момент начала работы практически не было данных о возможности ее использования, поэтому в рамках работы решены методологические проблемы для получения правильных результатов. Часть экспериментов этой части работы проведена не только с ВДНА, но и с другими дисперсными системами.

Значительной проблемой для экспериментального определения коэффициента теплопроводности НЖ является отсутствие стандартного образца двухфазной жидкости с известными теплофизическими параметрами для проверки правильности измерений. Известно межлабораторное исследование коллоидных растворов [8], где определена теплопроводность, в том числе используемых в работе коллоидных растворов наночастиц оксида кремния марки ТМ-50 (0.728 ± 0.007 Вт/м/К). Экспериментальное значение согласно методу теплового потока — 0.755 ± 0.005 Вт/м/К. Для всех марок растворов наночастиц оксида кремния наблюдаются линейные зависимости теплопроводности от объёмной доли наночастиц. В целом измерения так же показывают отсутствие аномальных приростов теплопроводности (2–5% для растворов с концентрацией 3–6 об.%), экспериментальные данные близки к теоретическим расчётам по уравнению Максвелла (рисунок 8).

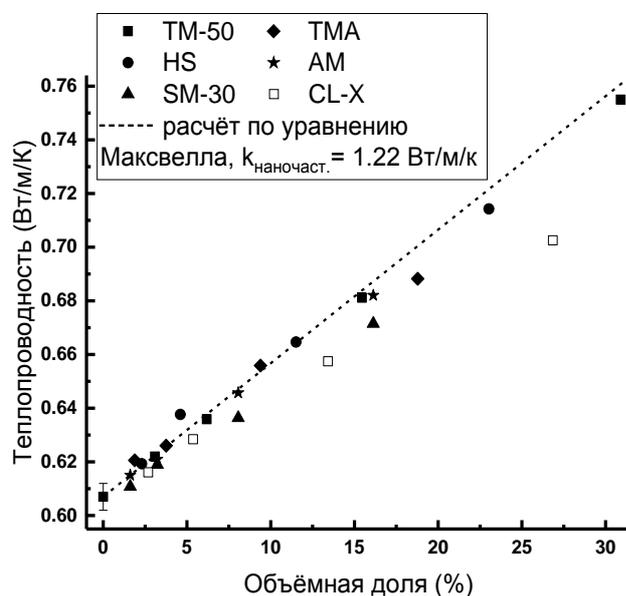


Рисунок 8. Коэффициент теплопроводности водных дисперсий от объёмной доли наночастиц оксида кремния различных марок (25°C, метод теплового потока).

С учетом разработанных в этой работе методологических приемов и условий измерения, определили коэффициент теплопроводности ВДНА. На рисунке 9 слева, представлены зависимости коэффициента теплопроводности ВДНА от концентрации наноалмазов (до максимально возможных) различных марок. Этим методом также получена (рисунок 9 справа) температурная зависимость коэффициента теплопроводности на примере концентрированного раствора RUDDM. Согласно литературным данным значение прироста коэффициента теплопроводности ВДНА (до 5 об.%) по отношению к воде сильно варьируется и составляет 5–20%. Для марки RDDM построена линейная зависимость коэффициента теплопроводности от объёмной доли наноалмазов до 4 об.% (140 мг/мл, максимальный прирост теплопроводности относительно воды 13%, однако относительный прирост вязкости превышает прирост теплопроводности более чем в 8–10 раз во всем концентрационном диапазоне). Оценка коэффициента теплопроводности RDDM по уравнению Максвелла (7) составляет не более 30 Вт/м/К. Для RUDDM

при измерении теплопроводности коллоидных растворов не удалось построить концентрационную зависимость и оценить эффективные значения коэффициента теплопроводности дисперсной фазы, поэтому ограничились значением, полученным для паст (см. выше). В области разбавленных растворов, пригодных для измерений методом ТЛС (до 4 мг/мл), теплопроводность ВДНА незначимо отличается от теплопроводности воды, в отличие от небольшого (до 5%) прироста согласно ТЛС (глава 7).

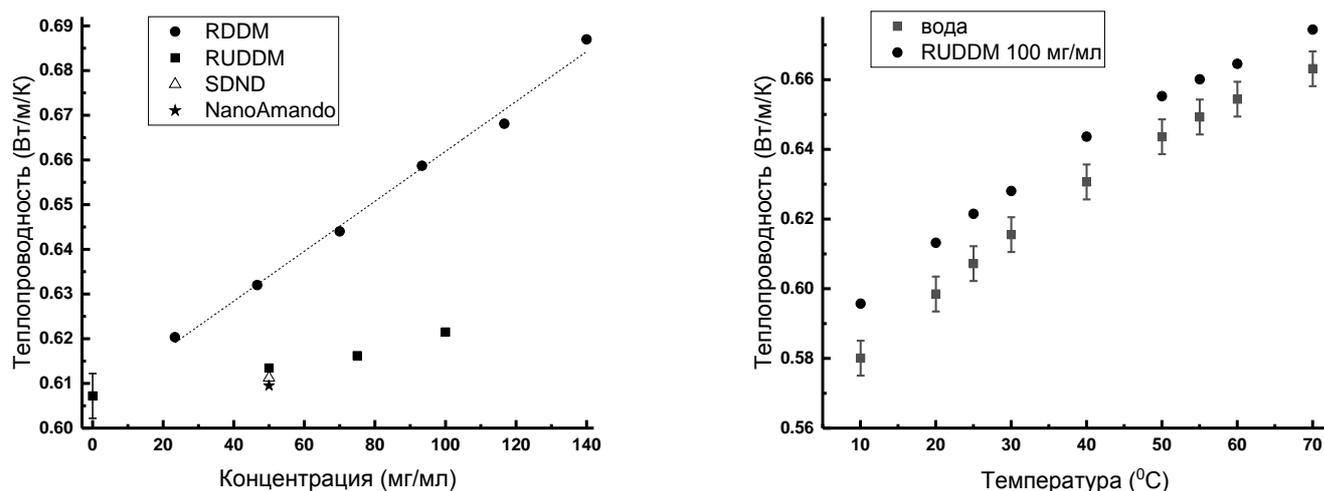


Рисунок 9. Зависимость коэффициента теплопроводности водных дисперсий (25°C, метод теплового потока) от концентрации наноалмазов различных марок (слева), температурная зависимость коэффициента теплопроводности на примере водной дисперсии RUDDM, 100 мг/мл, максимально возможная концентрация (справа).

В целом, результаты измерения коэффициента теплопроводности ВДНА методом теплового потока (до 140 мг/мл) и его расчёта из коэффициента температуропроводности (до 4 мг/мл) из фототермических измерений (глава 7) позволяют предположить, что наноалмазы имеют высокое контактное сопротивление на границе кластеров, которое оказывает влияние на теплоперенос в растворе, содержащем наночастицы. Поэтому, электротермический нагрев всего разбавленного образца (анализатор FOX50) приводит к теплопереносу растворителем (водой), а гидратированные кластеры наноалмазов незначимо влияют на теплопроводность. В термолинзовом же эксперименте нагрев осуществляется за счёт поглощения частицами наноалмазов и безызлучательной релаксации, что приводит к значимым отличиям времяразрешенных кривых (рисунок 4) от случая гомогенной системы, и росту температуропроводности всей среды.

Заключение

Таким образом, поставленная цель работы достигнута. Получены следующие **основные результаты**.

Предложен способ обработки экспериментальных данных термолинзовой спектроскопии для определения коэффициента температуропроводности водных дисперсий с относительным стандартным отклонением прецизионности в условиях сходимости и повторяемости 2%. Решение этой задачи позволило использовать преимущество термолинзовой спектроскопии при характеристике тепловых процессов в коллоидных растворах среди других фототермических методов — временной диапазон (миллисекунды), позволяющий зафиксировать влияние локального неоднородного теплового поля частиц дисперсной фазы на сигнал и учесть это влияние.

Исследование спектральных характеристик водных дисперсий нанодиазмов с помощью метода оптоакустической спектроскопии позволило продемонстрировать в общем случае доминирующий вклад светопоглощения в спектр пропускания. Это является ключевым моментом при обосновании результатов методов, основанных на поглощении излучения (ТЛС, ФТМ). Вариант оптоакустических измерений для оптически плотных растворов (линейный коэффициент поглощения до 700 л/см при 532 нм) позволил определить оптическую плотность высококонцентрированных (до 280 мг/мл) ВДНА, в то время как широко известные методы не позволяют контролировать стабильность таких растворов.

Определение концентрационных зависимостей теплоемкости, плотности и вязкости позволило корректно сравнить теплофизические параметры водных дисперсий, получаемые методами теплового потока и ТЛС. Полученные физико-химические характеристики ВДНА позволили сделать вывод о нецелесообразности их применения в качестве теплопроводящих наножидкостей. Использование в работе стационарного метода определения коэффициента теплопроводности позволило не только сравнить данные принципиально различных методов, но и расширить концентрационный диапазон определения коэффициента теплопроводности коллоидных растворов. Решение ряда методологических задач позволило добиться воспроизводимого (с относительным стандартным отклонением прецизионности в условиях сходимости и повторяемости 1%) определения коэффициента теплопроводности дисперсий. На примере коллоидного водного раствора наночастиц оксида кремния различных марок показана линейная зависимость коэффициента теплопроводности от объемной доли наночастиц. Прирост теплопроводности составляет 2–5% для растворов с концентрацией 3–6 об.%, соответствующие приросты вязкости (30–50%) не позволяют рассматривать эти системы как потенциальные теплопроводящие жидкости. Простейшая аддитивная модель позволяет оценить прирост теплопроводности НЖ относительно чистой жидкости.

Исходя из данных времяразрешенной термолинзовой спектроскопии, термолинзовой микроскопии и метода теплового потока для разбавленных (до 4 мг/мл) ВДНА различие в измеренном коэффициенте теплопроводности (нет изменения по сравнению с водной средой при электротермическом нагреве и прирост до 5% — при фототермическом) можно объяснить тем, что в последнем случае первоначально нагреваются наночастицы за счёт поглощения лазерного излучения и затем передают тепло дисперсионной среде как вторичные источники тепла. Иными словами, ВДНА проявляют себя как фототермически теплоаккумулирующие жидкости. Подобное свойство дисперсий наноалмазов может быть использовано в биомедицине (направленное продолжительное нагревание, термически индуцированная доставка или высвобождение лекарственных средств).

Проведенная работа показала, что использование фототермических методов в исследованиях процессов теплопереноса в двухфазных системах перспективно. Имеется, однако, ряд нерешенных задач. В первую очередь это отсутствие общей модели фототермического отклика гетерогенной системы. Возможности используемого в работе спектрометра ограничены при анализе концентрированных коллоидных растворов. В дальнейшем можно проводить измерения с меньшей длиной оптического пути, однако в этом случае предварительно путём расчёта и эксперимента необходимо убедиться, чтобы геометрические параметры ячейки не влияли на аналитический сигнал.

ВЫВОДЫ

1. Предложенная в работе методология обработки экспериментальных данных ТЛС позволяет выбрать временной диапазон, в котором возможен корректный учёт влияния локального фототермического сигнала частиц дисперсной фазы на динамику развития сигнала всего образца, что позволяет избежать завышения коэффициентов теплопроводности и теплопроводности коллоидных растворов, содержащих светопоглощающие частицы.
2. Метод теплового потока применим для воспроизводимого (абсолютная погрешность 0.005 Вт/м/К) определения коэффициента теплопроводности коллоидных растворов. Показана линейная зависимость коэффициента теплопроводности коллоидного раствора от объёмной доли наночастиц оксида кремния различных марок (до 31%) и наноалмазов RDDM (до 4%).
3. Вариант оптоакустических измерений для оптически плотных растворов применим для определения коэффициентов светопоглощения (до 700 1/см) высококонцентрированных (до 280 мг/мл) водных дисперсий наноалмазов. Использование мультиспектрального варианта оптоакустической спектроскопии в дополнение к спектрам пропускания позволяет оценить вклад (до 10–20% при 532 нм) светорассеяния в видимый спектр экстинкции ВДНА, т.е. он в основном определяется светопоглощением.

4. При увеличении содержания частиц наноалмазов и наночастиц оксида кремния в водных коллоидных растворах свыше 6–10 об.% наблюдаются отклонения от теоретических уравнений аддитивных моделей для двухфазных жидкостей, используемых для оценки теплоёмкости при известных соответствующих параметрах жидкости и наночастиц, а также их объёмной или массовой доли.
5. Водные дисперсии наноалмазов не являются эффективными теплопроводящими жидкостями. Для пригодных на практике невязких (1.04 мПа·с) дисперсий с концентрациями до 20 мг/мл (0.06 об.%) прирост коэффициента теплопроводности составляет до 2%. Максимальный прирост зафиксирован методом теплового потока для концентрированных дисперсий (0.687 ± 0.005 Вт/м·К, прирост 13% для 140 мг/мл или 4 об.% RDDM). Коэффициент теплопроводности порошков наноалмазов составляет 0.26 ± 0.03 и 0.35 ± 0.04 Вт/м·К для марок RUDDM и RDDM, соответственно. Коэффициент теплопроводности водных паст, содержащих 26 об.% RUDDM составляет 0.85 ± 0.04 Вт/м·К.

Цитируемая литература

1. Korobov M.V., Volkov D.S., Avramenko N.V., Belyaeva L.A., Semenyuk P.I., Proskurnin M.A. Improving the dispersity of detonation nanodiamond: differential scanning calorimetry as a new method of controlling the aggregation state of nanodiamond powders // *Nanoscale*. 2013. V. 5. № 4. P. 1529.
2. Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobov M.V. Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy // *Carbon*. 2014. V. 74. P. 1.
3. Aleksenskii A., Vul A.Y., Konyakhin S., Reich K., Sharonova L., Eidel'man E. Optical properties of detonation nanodiamond hydrosols // *Physics of the Solid State*. 2012. V. 54. № 3. P. 578.
4. Volkov D.S., Krivoshein P.K., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. Pristine Detonation Nanodiamonds as Regenerable Adsorbents for Metal Cations // *Diamond and Related Materials*. 2020. V. P. 108121.
5. Larionova I., Kuznetsov V., Frolov A., Shenderova O., Moseenkov S., Mazov I. Properties of individual fractions of detonation nanodiamond // *Diamond and related materials*. 2006. V. 15. № 11. P. 1804.
6. Eidelman E.D., Siklitsky V.I., Sharonova L.V., Yagovkina M.A., Vul A.Y., Takahashi M., Inakuma M., Ozawa M., Osawa E. A stable suspension of single ultrananocrystalline diamond particles // *Diamond and Related Materials*. 2005. V. 14. № 11-12. P. 1765.
7. Mikheev I.V., Usoltseva L.O., Ivshukov D.A., Volkov D.S., Korobov M.V., Proskurnin M.A. Approach to the Assessment of Size-Dependent Thermal Properties of Disperse Solutions: Time-Resolved Photothermal Lensing of Aqueous Pristine Fullerenes C60 and C70 // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. V. 120. № 49. P. 28270.
8. Buongiorno J., Venerus D.C., Prabhat N., McKrell T., Townsend J., Christianson R., Tolmachev Y.V., Keblinski P., Hu L.-w., Alvarado J.L. A benchmark study on the thermal conductivity of nanofluids // *Journal of Applied Physics*. 2009. V. 106. № 9. P. 094312.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ
Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных
Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном
совете МГУ по специальности:

1. **L.O. Usoltseva**, D.S. Volkov, D.A. Nedosekin, M.V. Korobov, M.A. Proskurnin, V.P. Zharov. Absorption spectra of nanodiamond aqueous dispersions by optical absorption and optoacoustic spectroscopies // *Photoacoustics*. — 2018. — Vol. 12. — P. 55–66. (Импакт-фактор WoS 2019 **5.870**).
2. **L.O. Usoltseva**, M.V. Korobov, M.A. Proskurnin. Photothermal spectroscopy: a promising tool for nanofluids // *J. Appl. Phys.* — 2020. — Vol. 128, N. 19. — P. 190901–190901-26. (Импакт-фактор WoS 2019 **2.286**).
3. **L.O. Usoltseva**, D.S. Volkov, N.V. Avramenko, M.V. Korobov, M.A. Proskurnin. Nanodiamond aqueous dispersions as potential nanofluids: the determination of properties by thermal lensing and other techniques // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. — 2018. — Vol. 9, N. 1. — P. 17–21 (Импакт-фактор РИНЦ 2018 **0.616**).

Публикации в сборниках материалов и тезисов конференций

4. M.A. Proskurnin, D.S. Volkov, I.V. Mikheev, **L.O. Usoltseva**, M.V. Korobov, D.S. Nedosekin, V.P. Zharov. Application of photothermal and photoacoustic spectroscopy for detonation nanodiamond dispersions // 2016 MRS Spring Meeting and Exhibit. Финикс, США. 2016. P. NT5.5.02
5. **L. Usoltseva**, I. Mikheev, D. Volkov, D. Ivshukov, M. Proskurnin. Photothermal-lens spectrometry for thermophysical characterization of dispersions of pristine fullerenes and nanodiamonds // *International School on Quantum Electronics: 4th International Workshop on Photoacoustic & Photothermal Phenomena*. Эриче, Италия. 2016. P.62.
6. **L.O. Usoltseva**, I.V. Mikheev, D.S. Volkov, D.A. Ivshukov, M.A. Proskurnin, C. Glorieux. Photothermal and photoacoustic spectroscopies for complex characterization of nanodiamonds // 19th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP19). Бильбао, Испания. 2017. P.206.
7. **L.O. Usoltseva**, D.S. Volkov, N.V. Avramenko, M.V. Korobov, M.A. Proskurnin. Thermal conductivity of nanodiamond aqueous dispersions by thermal lensing and heat flow techniques // 14th International Conference Advanced Carbon NanoStructures – 2019 (ACNS'2019). Санкт-Петербург, Россия. 2019. P.30.

Для заметок