

超声波作用下 SiO₂ 纳米颗粒的分离*

任超宇^{1,2}, 薛鹏程^{1,2}, 焦 雄^{1,2}, 王根伟^{1,2,3}

(1. 太原理工大学应用力学与生物医学工程研究所, 山西 太原 030024;
2. 太原理工大学力学学院, 山西 太原 030024;
3. 力学国家级实验教学示范中心(太原理工大学), 山西 太原 030024)

摘要:在范德华力的作用下, 纳米颗粒常常会黏在一起。黏在一起的纳米颗粒的分离提纯是纳米领域亟待解决的难题。研究了超声波作用下受到范德华力的两个 SiO₂ 纳米颗粒的分离。假设颗粒处于空气中且是刚性的, 给其中一个颗粒施加超声波振动, 计算两个颗粒之间的范德华力和距离变化。结果表明, 颗粒粒径比、超声波幅值、超声波周期、超声波平均能量密度对颗粒分离产生不同的影响。

关键词: 范德华力; 超声波; 分离; 纳米颗粒

中图分类号: O647.4 **文献标识码:** A

随着 21 世纪社会快速发展, 不同学科和领域对新型材料的小型化、高密度、高集成度等方面提出了更高的要求。在新型材料创新上, 纳米材料起到了关键性作用^[1]。然而纳米材料常常自发黏附在一起, 大大降低了其纳米效应。如何获得分散性良好的纳米颗粒, 充分发挥纳米材料的性能, 成为目前纳米领域亟待解决的问题^[2]。

根据是否接触, 纳米颗粒分散方法可以分为两种: 接触分离法和非接触式分离法。接触分离方法的操作是不连续的, 或在操作中需要添加其他物质, 可能影响颗粒的特性。使用最广泛的非接触式分离法是电泳法, 但需要施加高电压, 可能影响颗粒在电磁场中的特性, 如导电性和磁性。相比之下, 非接触式方法显得更为有利, 因为它在分离过程中不需要添加其他物质, 不会产生污染, 更重要的是可以实现连续操作, 能保持颗粒的活性, 以确保以后的正常使用。超声波法作为非接触式方法, 不会改变材料原有的特性^[3]。

超声波的波长短、频率高, 具有能量高、穿透能力强、束射性和方向性好的特点。对于由超声波分散的颗粒, 其密度和压缩比必须不同于周围介质的密度和压缩比, 该特性使超声波分散法可以用来驱散带电或磁颗粒^[3-4]。

1 超声波

超声波是能在弹性介质中以纵波方式进行传播的高频机械波, 其频率 f 大于 20 kHz。由超声波发生器将输入的交流电转化为高频交流电信号, 再通过超声波换能器将高频电信号转换成高频机械振动, 产生超声波^[4]。

根据发射超声波的类型, 可以将超声波分为脉冲波和连续波, 本研究中施加给纳米颗粒的超声波为连续波。超声波的振动方程为

* 收稿日期: 2018-03-13; 修回日期: 2018-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(11772215)

作者简介: 任超宇(1991—), 男, 硕士, 主要从事微纳米力学研究. E-mail: 15122346848@163.com

通信作者: 王根伟(1974—), 男, 博士, 硕士生导师, 主要从事纳米结构和纳米复合材料力学研究.

E-mail: wanggenwei@163.com

$$X = H \sin ft \quad (1)$$

式中: H 为超声波的振幅, f 为超声波的振动频率。

超声波的传播速度为

$$v = \frac{\partial X}{\partial t} = fH \cos ft \quad (2)$$

当超声波传播到某一系统时, 其中质量为 Δm 的一小段的动能为

$$\Delta \omega_k = \frac{1}{2} \Delta m v^2 = \frac{1}{2} \rho \Delta V v^2 \quad (3)$$

经计算得超声波的能量密度为

$$\zeta_0 = \frac{\Delta \omega_k}{\Delta V} = \frac{1}{2} \rho H^2 f^2 \cos^2 ft \quad (4)$$

超声波的平均能量密度为

$$\zeta = \frac{1}{T} \int_0^T \zeta_0 dt = \frac{1}{2} \rho H^2 f^2 \quad (5)$$

因此, 超声波的平均能量密度 ζ 与其振幅的平方 H^2 以及介质的密度 ρ 成正比, 与振动周期 T (T 为振动频率 f 的倒数) 的平方成反比。

2 Lennard-Jones 势

范德华力是分子间存在的一种静电相互作用, 包括取向力、诱导力和色散力^[5]。一般来说, 色散力对原子和分子间的范德华力所做的贡献是最重要的。因为无论是极性分子之间、极性与非极性分子之间、非极性分子之间, 它总是存在的。取向力和诱导力存在于极性分子之间或者极性与非极性分子之间, 只有当分子偶极矩极大时, 它们才变得更重要^[6]。

范德华力所产生的势能比键能小 1~2 个数量级, 而且是非定向和非饱和的。当两原子彼此紧密靠近、电子云相互重叠时, 发生强烈排斥, 排斥力与距离 r 的 n 次方成正比; 在原子或分子间不仅仅表现为斥力, 还可能是引力, 引力与距离 r 的 6 次方成正比。范德华势能可表示为^[7]

$$E(r) = \frac{B}{r^n} - \frac{C}{r^6} \quad (6)$$

英国物理学家 Lennard-Jones 认为, 对于大多数物质, 常数 n 取值为 12^[6]。他在 1924 年提出了分子间范德华势能公式

$$E(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (7)$$

也可以写为^[7-9]

$$E(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (8)$$

式中: ϵ 为范德华势阱深度, σ 为势能正好为零时的两体间距离。当范德华势能取最小值时, $E(r) = -\epsilon$; 当 $r = \sigma$ 时, 势能为零^[10]。

对范德华势能公式求导可得范德华力公式

$$F = - \frac{\partial E(r)}{\partial r} \quad (9)$$

Derjaguin 于 1934 年提出了 Derjaguin 近似^[5,7,11], 即任意形状的两物体相距为 D 时所受到的范德华力可表示为

$$F(D) = \int_D^\infty f(x) \frac{dA_x}{dx} dx \quad (10)$$

式中: A_x 表示距离为 x 时物体的横截面积, $A_x = \pi R^2$ 。

从 Derjaguin 近似出发, 可以计算相距为 D 的半径分别为 r_1 、 r_2 的两个实心球体之间的范德华力。

如图 1 所示,两个球之间的几何关系可以表示为

$$\begin{cases} R^2 \approx 2r_1x_1 = 2r_2x_2 \\ x = D + x_1 + x_2 = D + \frac{R^2}{2} \frac{r_1 + r_2}{r_1r_2} \\ dx = \frac{r_1 + r_2}{r_1r_2} R dR \end{cases} \quad (11)$$

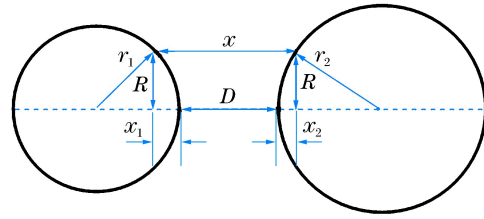


图 1 几何关系

Fig. 1 Schematic of geometric relations

由(11)式可知

$$dA_x = 2\pi R dR \approx \frac{2\pi r_1 r_2}{r_1 + r_2} dx \quad (12)$$

相距 x 的两个平面之间单位面积的范德华力可表示为

$$f(x) = \frac{A'}{45\pi x^9} - \frac{A}{6\pi x^3} \quad (13)$$

将(11)式~(13)式代入(10)式可计算出两个球形物体之间的范德华力

$$F(D)_{\text{sphere}} = \left(\frac{A'}{180D^8} - \frac{A}{6D^2} \right) \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \quad (14)$$

根据(9)式可得半径为 r_1 、 r_2 的两个球形物体之间的范德华势能

$$E(D)_{\text{sphere}} = \int_D^\infty F(D)_{\text{sphere}} dD = \left(\frac{A'}{1260D^7} - \frac{A}{6D} \right) \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \quad (15)$$

式中: A 为引力 Hamaker 常数^[6], $A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$, 其中 $C = 4\epsilon\sigma^6$, ρ_1 、 ρ_2 分别为两个球形物体中分子的数量密度; A' 为斥力的 Hamaker 常数,它是类比于引力的 Hamaker 常数 A 得出的, $A' = \pi^2 B \rho_1 \rho_2$, 其中 $B = 4\epsilon\sigma^{12}$ 。

3 SiO₂ 纳米颗粒分离机理

3.1 SiO₂ 颗粒分离模型

取 SiO₂ 颗粒为研究对象,假设颗粒为刚性,且在空气中相互作用。SiO₂ 颗粒之间的范德华力包括不同颗粒间 Si 原子的相互作用、不同颗粒间 O 原子的相互作用以及不同颗粒间 Si-O 原子的相互作用。因此,两个 SiO₂ 颗粒之间的范德华力是以上 3 种相互作用的总和。不同颗粒之间 Si 原子的相互作用(Si-Si)及不同颗粒之间 O 原子相互作用(O-O)的范德华势能参数^[12]如表 1 所示。不同颗粒间 Si-O 原子的范德华势能参数根据(16)式^[13]计算, SiO₂ 颗粒之间的范德华力根据(17)式计算

$$\begin{cases} \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \\ \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \end{cases} \quad (16)$$

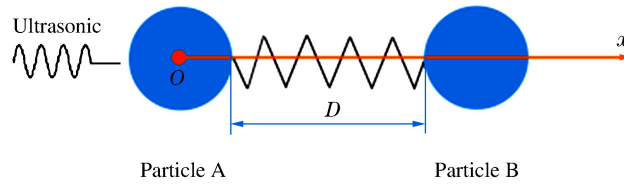
$$F = \sum_{j=1}^3 F_j = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{A'_j}{180D^8} - \frac{A_j}{6D^2} \right) \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \quad (17)$$

式中: ϵ_{ii} 、 σ_{ii} 为 Si-Si 相互作用势能参数, ϵ_{jj} 、 σ_{jj} 为 O-O 相互作用势能参数, ϵ_{ij} 、 σ_{ij} 为 Si-O 相互作用势能参数; F_1 表示 Si-Si 相互作用力总和, F_2 表示 O-O 相互作用力总和, F_3 表示 Si-O 相互作用力总和。如图 2 所示,两个颗粒间的范德华力与弹簧力相似,当颗粒间距离发生变化时,范德华力也随之发生改变,不仅仅表现为吸引力,也可能表现为排斥力,正如弹簧中的弹力包括牵引力和挤压力两种。

表 1 Lennard-Jones 势能参数

Table 1 Parameters of Lennard-Jones interaction potential

Atom type of interaction	σ/nm	$\epsilon/(10^{-20} \text{ J})$
Si-Si	0.330	4.3766
O-O	0.275	0.1104

图2 SiO₂ 纳米颗粒运动模型Fig. 2 Motion model of SiO₂ nanoparticles

3.2 分离的初始条件

假设两个颗粒的初始状态是静止的平衡状态,即两个颗粒的范德华力为零, D_0 表示两颗粒的平衡距离。颗粒A的半径为 r_1 ,颗粒B的半径为 r_2 。颗粒A位于坐标原点 $x_{A0}=0$,速度 $v_{A0}=0$;颗粒B位于 $x_{B0}=D_0+r_2$ 处,速度 $v_{B0}=0$ 。将超声波施加于颗粒A,使其以简谐振动(正弦)的形式在平衡位置振动。令颗粒间范德华力为零可计算得到SiO₂颗粒的平衡距离, $D_0=0.185\text{ nm}$ 。

3.3 颗粒运动机理

初始时,两颗粒处于静止平衡状态,颗粒A在超声波激励作用下发生振荡,随后颗粒B在范德华力作用下开始运动,以 $\Delta t=0.1\text{ ps}$ 为时间步长,利用递推法计算 i 个 Δt 时间内颗粒A和颗粒B的位移 x 、速度 v 及加速度 a ,从而得出颗粒之间的距离随时间变化情况。为减少分子间长程相互作用的计算时间,通常范德华力的截断半径取 2.5σ 。当距离大于 2.5σ 后,范德华力作用很微弱,可以忽略不计^[7]。本研究以颗粒之间的距离 $D\geq 1\text{ nm}$ 作为颗粒分离标准。

递推关系如下:颗粒A、颗粒B之间的范德华力表示为

$$F(i) = \sum_{j=1}^3 F_j(i) = \sum_{j=1}^3 \left[\frac{A'_j}{180D^8(i)} - \frac{A_j}{6D^2(i)} \right] \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \quad (18)$$

颗粒B的加速度为

$$a_B(i) = F(i)/m_B \quad (19)$$

颗粒A的振动方程为

$$x_A(i) = H \sin\left(\frac{2\pi}{T} \Delta t i\right) \quad (20)$$

颗粒B的运动方程为

$$x_B(i) = D_0 + \frac{1}{2} a_B(i) \Delta t^2 + r_1 + r_2 + v_B(i-1) \Delta t \quad (21)$$

颗粒A、颗粒B之间的距离为

$$D(i+1) = x_B(i) - x_A(i) \quad (22)$$

颗粒B的速度为

$$v_B(i) = a_B(i) \Delta t + v_B(i-1) \quad (23)$$

利用MATLAB软件编写颗粒分离的程序,通过改变参数(颗粒粒径比、超声波振幅、周期及平均能量密度)计算颗粒A、颗粒B之间距离的变化情况,并分析计算结果。

4 分析与讨论

下面讨论颗粒粒径比 $\eta(\eta=r_1/r_2)$ 、超声波振幅 H 、超声波周期 T 、超声波平均能量密度 ζ 对两个SiO₂纳米颗粒分离的影响。

4.1 粒径比 η 的影响

选取两个SiO₂球形颗粒为研究对象,取超声波振幅 $H=1\text{ nm}$,超声波周期 $T=50\text{ }\mu\text{s}$ 。改变两个颗粒的粒径比 η ,取颗粒B的半径 $r_2=2\text{ nm}$,颗粒A的半径 $r_1=\eta r_2$ 。表2所示为两个颗粒的分离时间。

表 2 颗粒分离时间随粒径比 η 的变化关系
Table 2 Relationship of diameter ratio η and separation time of two particles

η	Separation time/ps	η	Separation time/ps	η	Separation time/ps
0.1	843	1	180	10	94
0.5	249	5	139		

图 3 为不同粒径比 η 对应的颗粒分离情况。0~70 ps, 颗粒 A 与颗粒 B 的距离变化很小, 两个颗粒的振动接近同相位振动; 随着时间的增长, 两个颗粒之间距离发生快速变化; 70~180 ps, 两颗粒之间的距离随时间的增加而出现巨大波动, η 值越大, 分离越快。这表明大颗粒对小颗粒有极大的影响: 颗粒 A 越大, 其对颗粒 B 影响越大, 分离越快; 颗粒 B 越大, 颗粒 A 对其影响越小, 分离越慢。

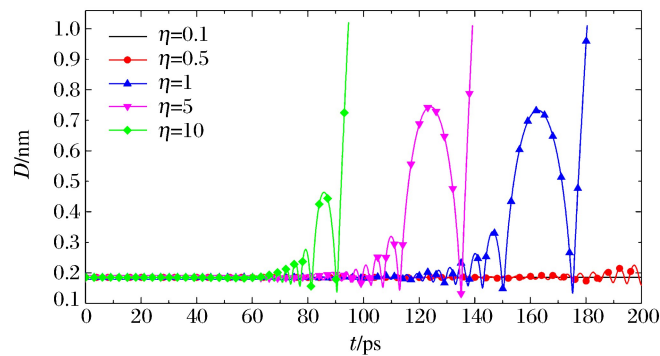


图 3 粒径比 η 对颗粒分离的影响

Fig. 3 Influence of diameter ratio η on distance between two particles

4.2 超声波振幅 H 的影响

取粒径比 $\eta=1$, 超声波的周期 $T=50 \mu\text{s}$, 超声波振幅 H 在 0.1~10 nm 之间取值。表 3 给出了两个颗粒的分离时间。

图 4 为不同超声波振幅对应的颗粒分离情况。0~120 ps, 两颗粒之间的距离变化很小, 两个颗粒的振动接近同相位振动; 120~200 ps, 两颗粒之间的距离变化加快。当 $H=10 \text{ nm}$ 时两颗粒分离时间在 5 组数据中最小, 为 156 ps; 当 $H=1 \text{ nm}$ 时两颗粒分离时间在 5 组数据中最大, 为 181 ps。

表 3 颗粒分离时间随振幅 H 的变化关系
Table 3 Relationship of ultrasound amplitude H and separation time of two particles

H/nm	Separation time/ps	H/nm	Separation time/ps	H/nm	Separation time/ps
0.1	167	1	181	10	156
0.5	168	5	164		

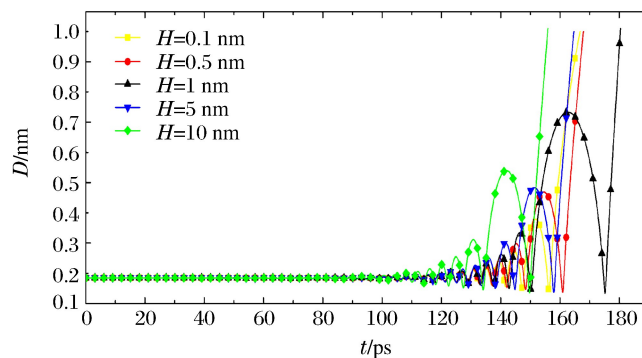


图 4 超声波振幅 H 对颗粒分离的影响

Fig. 4 Influence of ultrasound amplitude H on distance between two particles

4.3 超声波振动周期 T 的影响

取粒径比 $\eta=1$, 超声波振幅 $H=1 \text{ nm}$, 超声波周期包括 $0.1、1、10、100 \mu\text{s}$ 4 组值。表 4 给出了颗粒分离时间随周期的变化情况。

图 5 为不同振动周期对应的颗粒分离情况。 $0\sim 60 \text{ ps}$, 两颗粒之间距离变化很小; 60 ps 以后, 两颗粒之间的距离随时间增加而发生剧烈变化。当 $T=100 \mu\text{s}$ 时, 颗粒分离时间为 168 ps ; 当 $T=0.1 \mu\text{s}$ 时, 颗粒分离时间为 99 ps 。

表 4 颗粒分离时间随周期 T 变化关系
Table 4 Relationship of ultrasound period T and separation time of two particles

$T/\mu\text{s}$	Separation time/ps
0.1	99
1	139
10	164
100	168

4.4 超声波平均能量密度 ζ 的影响

超声波的平均能量密度 ζ 与振幅的平方 (H^2) 成正比, 与周期的平方 (T^2) 成反比, 所以不考虑能量密度不同对颗粒分离产生的影响。假设平均能量密度为一个定值, 改变超声波的振幅, 得到颗粒分离时间与分离距离的关系曲线, 如图 6 所示, 3 条曲线重合, 当 $t=168 \text{ ps}$ 时, 两颗粒之间的距离达到 1 nm 。

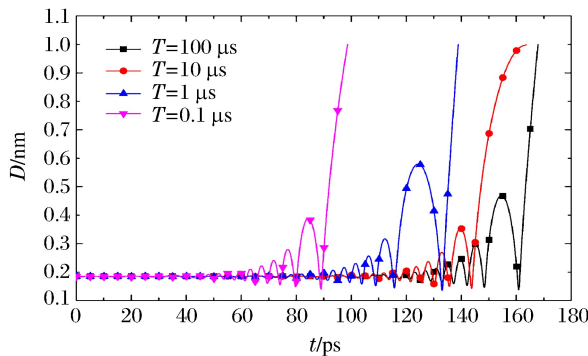


图 5 周期 T 对颗粒分离的影响

Fig. 5 Impact of ultrasound period T on distance between two particles

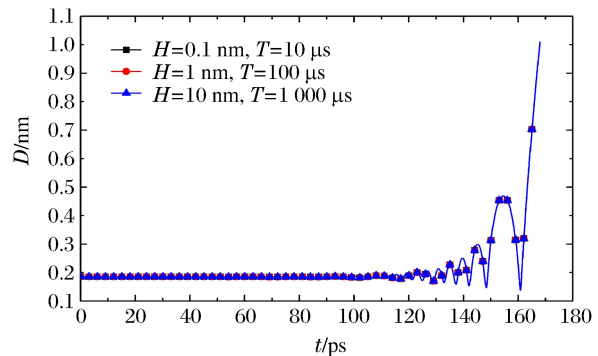


图 6 相同超声波平均能量密度 ζ 下振幅 H 及周期 T 对颗粒分离的影响

Fig. 6 Impact of ultrasound amplitude and period on distance between two particles with the same average energy density ζ

5 结 论

颗粒粒径比 η , 以及超声波的振幅 H 、周期 T 、平均能量密度 ζ 都会对 SiO_2 纳米颗粒的分离产生影响。

(1) 两颗粒分离时间随粒径比 η (颗粒 A 与颗粒 B 的质量比) 的增大而减小。

(2) 对于超声波振幅, 存在一个临界值 H_c 。当超声波振幅大于 H_c 时, 颗粒分离随振幅的增大而变快; 当超声波振幅小于 H_c 时, 颗粒分离随振幅的减小而变快; 当超声波振幅取 H_c 时, 两颗粒之间的分离最慢。

(3) 超声波周期 T 愈大, 即超声波的振动频率愈小, 两颗粒分离愈慢。

(4) 保持平均能量密度 ζ 不变, 两颗粒的分离时间不会随振幅或周期的改变而发生变化。

目前只研究了超声波作用下两个纳米颗粒在空气中的分离, 在未来的研究中, 将考虑在液体黏度影响下纳米颗粒的分离。

参考文献:

[1] 刘维平, 邱定番, 卢惠民. 纳米材料制备方法及应用领域 [J]. 化工矿物与加工, 2003, 32(12): 1-5.
LIU W P, QIU D F, LU H M. Preparation methods of nano-materials and its applications [J]. Industrial Minerals & Processing, 2003, 32(12): 1-5.

- [2] 袁文俊,周勇敏. 纳米颗粒团聚的原因及解决措施 [J]. 材料导报,2008,22(S3):59-61.
YUAN W J,ZHOU Y M. Reasons for aggregation of nanoparticles and solutions [J]. Materials Review,2008,22(S3):59-61.
- [3] 张璐,吴晶,陈慧英. 微米及纳米级微粒的分离与操控研究进展 [J]. 内蒙古民族大学学报,2011,26(3):262-266.
ZHANG L,WU J,CHEN H Y. The research progress of the separation and manipulation technologies for micro/nano-scale particles [J]. Journal of Inner Mongolia University for Nationalities,2011,26(3):262-266.
- [4] 富玉,李晓鸥,李鹤鸣,等. 超声沉降法强化脱除印尼油砂油中机械杂质 [J]. 辽宁石油化工大学学报,2017,37(5):17-21.
FU Y,LI X O,LI H M,et al. Enhanced removal of the mechanical impurities in oil-sands-oil from indonesia by ultrasound-sedimentation method [J]. Journal of Liaoning Shihua University,2017,37(5):17-21.
- [5] 赵亚溥. 表面与界面物理力学 [M]. 北京:科学出版社,2012:40-45.
ZHAO Y P. Physical mechanics of surface and interfaces [M]. Beijing:Science Press,2012:40-45.
- [6] 赵亚溥. 纳米与介观力学 [M]. 北京:科学出版社,2014:256-257.
ZHAO Y P. Nano and mesoscopic mechanics [M]. Beijing:Science Press,2014:256-257.
- [7] ISRAELACHVILI J N. Intermolecular and surface forces [M]. 3rd Ed. Cambridge, Massachusetts: Academic Press,2011:215-287.
- [8] FU S P,PENG Z,YUAN H,et al. Lennard-Jones type pair-potential method for coarse-grained lipid bilayer membrane simulations in LAMMPS [J]. Computer Physics Communications,2017,210:193-203.
- [9] XU J,ZHENG B,LIU Y. Solitary wave in one-dimensional buckyball system at nanoscale [J]. Scientific Reports,2016,6:21052.
- [10] AHANGARI M G,FEREIDOON A,MASHHADZADEH A H. Interlayer interaction and mechanical properties in multi-layer graphene, boron-nitride, aluminum-nitride and gallium-nitride graphene-like structure: a quantum-mechanical DFT study [J]. Superlattices & Microstructures,2017,112:30-45.
- [11] OVERSTEEGEN S M,LEKKERKERKER H N W. On the accuracy of the Derjaguin approximation for depletion potentials [J]. Physica A:Statistical Mechanics & Its Applications,2004,341(1):23-39.
- [12] ANDRÉ P,BUSSIÈRE W,ROCHETTE D. Transport coefficients of Ag-SiO₂ plasmas [J]. Plasma Chemistry & Plasma Processing,2007,27(4):381-403.
- [13] MUNETOH S,MOTOOKA T,MORIGUCHI K,et al. Interatomic potential for Si-O systems using Tersoff parameterization [J]. Computational Materials Science,2007,39(2):334-339.

Separation of Two SiO₂ Nanoparticles under Ultrasonic Vibration

REN Chaoyu^{1,2}, XUE Pengcheng^{1,2}, JIAO Xiong^{1,2}, WANG Genwei^{1,2,3}

(1. *China Institute of Applied Mechanics and Biomedical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;*

2. *College of Mechanics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;*

3. *National Demonstration Center for Experimental Mechanics Education (Taiyuan University of Technology), Taiyuan 030024, China)*

Abstract: Nanoparticles tend to aggregate due to the van der Waals force, and the separation and purification of these nanoparticles are difficult in nanometer scale. In this study, we focus on the separation of two SiO₂ nanoparticles attracted by van der Waals force. Assuming them as being stiffness particles in air and applying ultrasonic vibration to one of them, we analyzed and calculated the interaction and distance between the two SiO₂ nanoparticles. It is found that the ratio of diameters, the amplitude, the period and the average energy density of the ultrasonic have different effects on their separation.

Keywords: van der Waals force; ultrasonic vibration; separation; nanoparticle