arXiv:2303.05257v1 [physics.flu-dyn] 9 Mar 2023

通过沉降或离心对多分散颗粒系统进行粒径分级的多级联法分析与优化

Heng Li[a]、Lucas Beetsma[a]、Suriya Prakash[a]、Maurice Mikkers[b]、Lorenzo Botto[a,*]

[a]*Process and Energy Department, 3ME Faculty of Mechanical, Maritime and MaterialsEngineering, TU Delft, 2628 CD Delft, The Netherlands*[b]*Maurice Mikkers B.V., Newtonstraat 296, 2562 KZ Den Haag, The Netherlands*

摘要

沉降和离心可用于按粒径分选颗粒，采用多步（多级联）法：移除沉淀中的颗粒，再对上清液进行处理，如此反复数次。本文基于一维模型，对这一过程进行理论分析，旨在确定最优参数，以便从对数正态粒径分布出发，获得相对单分散的悬浮液。我们发现，合理选择沉降/离心时间，便可控制目标尺寸范围之外颗粒（杂质）的含量。令人意外的是，多步法并不收敛，因为多次处理的效果不如两步处理。带状沉降中，富含颗粒的层上方覆盖着澄清液；与从完全混合状态开始相比，这种方法在减少杂质方面具有显著优势。本文还讨论了该方法在石墨烯分级中的应用。

关键词：多分散悬浮液、分级、沉降、离心、多级联、胶体和纳米颗粒、石墨烯和二维材料

1. 引言

分散液-固体系和液-液体系是含有悬浮固体或液体颗粒的液体。这类体系的例子包括细胞培养液、蛋白质溶液、纳米材料悬浮液和乳液 [1, 2]。分离这些体系中分散相与连续相的一种非常常见的技术，是施加重力场或离心场。如果分散相与连续相的密度不同，施加的场就会驱动

*通讯作者*Email address:* l.botto@tudelft.nl (Lorenzo Botto)

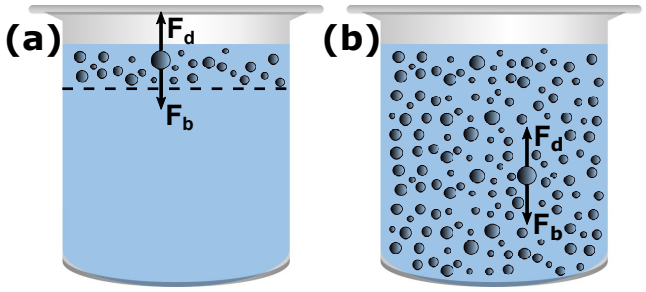

图 1：在体积力（F_b）与斯托克斯阻力（F_d）平衡作用下颗粒沉降的示意图：(a) 带状沉降；(b) 均匀沉降。

分散相相对于连续相发生迁移，从而可以将分散相从流体中去除 [3, 4]。沉降式离心机、离心机、超速离心机和重力沉降器都是基于这种方法工作的分离装置。

除了将颗粒材料与液体分离外，沉降和离心还可用于按粒径类别对颗粒进行分级，或使粒径分布更加单分散。这一结果至关重要，因为胶体材料和纳米材料的性能极大程度上取决于粒径，而获得多分散性受控的颗粒在实践和经济方面都具有优势。例如，许多纳米材料的成本显著取决于样品的单分散程度；事实上，对于要求高纯度的应用，供应商提供的样品必须经过分级。当然，颗粒分级的方法有很多，例如场流分馏 [5], 流体动力学色谱 [6] 和过滤 [7], ，但离心和沉降在处理大颗粒或粗颗粒样品方面具有独特优势，而且应用起来快速简便。

通过沉降或离心进行粒径分级的方法是一种多步法；在离心领域中，这种方法称为差速离心或多级离心。该方法包括：在特定离心时间后，从上清液中移除沉积层，然后再次对上清液进行离心。如此重复数次，直至根据某些标准，预计分级后的样品仅含有给定粒径区间内的颗粒，而不含其他颗粒。离心参数（例如离心时间和转速）通常通过反复试验确定，或参照文献方案；而这些方案本身往往也是基于经验观察制定的。本文要探讨的问题是：能否依据数学模型理性地选择这些参数，从而获得任意给定时刻上清液和沉积层中的粒径分布？该数学模型还将给出杂质的含量。例如，在确定分离初始粒径分布中某一区间所需的离心时间时，确实必须考虑到离心时间与所得杂质量之间存在关联，即

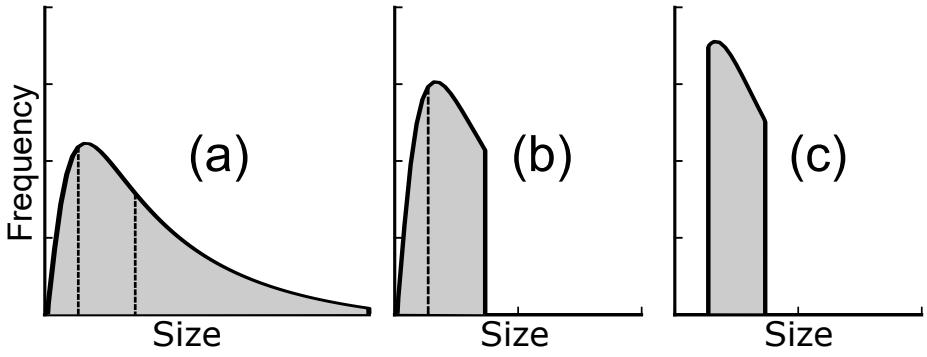

图2：通过连续步骤分离特定尺寸范围的理想情况。频率分布分别为（a）初始状态、（b）第一步后和（c）第二步后。

离心时间与所得杂质量之间的关联。例如，无论选择何种离心时间，都会有一些细颗粒与粗颗粒一起沉降到离心瓶底部，因此底部的沉淀团是以粗颗粒为主、并混有一部分我们称为杂质的小颗粒的混合物。要确定杂质量，必须了解初始粒径分布，并计算该粒径分布随时间在上清液和沉积层中的变化。本文对图1所示的两种情况进行了数学分析：均匀沉降，即颗粒均匀分布于整个样品瓶中 [8, 9], ；以及带状沉降，即颗粒最初沉积在澄清液顶部的一小块平板中 [10–12]。我们将看到，带状沉降在粒径分级方面大有可为。从数学角度来看，制定离心方案类似于开发算法，也就是设计一系列逐步执行的指令，以获得某种可量化的结果。本文为一种理性、逐步执行的算法奠定基础，用于对稀释多分散颗粒悬浮液进行粒径分级，适用于已知初始粒径分布的情况。其思路是，为了分离该粒径分布中的某一区间，我们可以通过连续步骤逐步去除概率分布的尾部（概念示意见图2）。实际上，“切分”不会很精确，因此量化每一步产生的杂质量（误差）十分重要。

本文的主要假设是悬浮液处于稀释状态。如果悬浮液不够稀，便无法精确计算粒径分布随时间的变化。此外，稀释情形有助于建立一个理论框架，既适用于实际的初步计算，也有利于进一步的理论研究。我们还假设初始粒径分布服从对数正态分布。这一假设并不十分严格。当粒径分布是重复破碎过程的结果时，对数正态分布几乎普遍存在 [13] （例如，液相剥离制备的纳米片尺寸服从对数正态分布

分布 [8, 10]）。对数正态分布也常用于描述粒径，因为它与许多类型颗粒的实测分布十分吻合[14] （例如气溶胶 [15], 超细金属颗粒 [16], 土壤颗粒 [17]），而颗粒的数量、重量和面积分布均服从标准差相同的对数正态分布 [18]。

下一节将综述离心数学模型，并着重指出当前分析的新颖之处。第3节介绍本研究采用的数学模型，第4节讨论该模型对均匀沉降或带状沉降的求解结果。为说明该理论的实际应用，第5节介绍两个应用案例：球形金属纳米颗粒分级和石墨烯片分级。我们选择石墨烯，是因为开发出一种石墨烯分级方案，就能克服大规模生产石墨烯面临的最大瓶颈之一，即所生产片材的横向尺寸和厚度存在较大的多分散性 [19]。最后，第6节总结全文。

2. 沉降/离心数学模型概述

对颗粒系统施加恒定体积力后，其粒径分布的演化可以通过一组一维输运方程建模，每个方程分别描述对应于某一粒径类别的粒子数密度（或体积分数）。Kynch [20] 通过这类模型之一分析了单分散颗粒系统，但未考虑颗粒扩散。Kynch模型能够捕捉实验中观察到的体积分数分布不连续现象，这种不连续出现在液体-悬浮液界面和悬浮液-沉积物界面处。Davis和Russel [21] 通过在输运方程中加入扩散项，扩展了Kynch理论，并分析了布朗运动导致的浓度前沿扩散展宽。Blanchette和Bush [22] 研究了密度分层介质中单分散颗粒沉降时颗粒体积分数的演化。Antonopoulou等人 [23] 建立了一维连续介质模型，用于描述离心过程中的单分散胶体颗粒沉降。为考虑沉积层在颗粒堆积充分时会增厚这一事实，他们将一个有效最大体积分数纳入模型，该参数通过考虑两个球形胶体之间的最小间距推导得出。

已有关于包含 2 或 3 个粒径类别的体系的理论研究 [24–26]，而关于高度多分散体系（即类别数量显著大于 3）的沉降理论研究则很少。Esipov [27]分析了多分散悬浮液的理论模型。每个类别的沉降速度以各颗粒类别体积分数的加权平均值表示，从而得到一组耦合 Burgers 方程。初始高斯粒径分布被离散为 26 个颗粒类别。Xue 和 Sun [28] 比较了实验结果与一维对流方程的解（布朗运动和流体动力扩散

被忽略），其中考虑了 35个粒径类别。Abeynaike等人 [3], 采用了类似模型，最多包含 8个粒径类别。

与上述研究不同，我们采用精细离散化，将粒径分布划分为 1000 个粒径类别，以预测具有指定均值和方差的连续对数正态粒径分布的演化。与以往研究的另一个主要区别在于，我们关注上清液中粒径分布随时间的演化，以及沉积层中粒径分布随时间的演化；而以往研究关注的是各颗粒类别浓度曲线随时间的演化。本文的一项重要创新是，此前发表的研究均考虑单步沉降，即从混合悬浮液开始，模拟在所有颗粒到达容器底部时结束。与此不同，我们研究多步沉降：在经过给定时间后移除沉淀，再对剩余悬浮液进行下一步沉降。

3. 本文的数学模型

我们考虑装在高度为 H 的直筒样品瓶中的分散体系。假设作用于分散相的体积力（沉降时为重力，离心时为离心力）沿样品瓶方向恒定，且平行于样品瓶侧壁（见图 1）。我们旨在描述位置 x 、时间 t 时，沉降速度为 q 的颗粒数密度 $N(x,t,q)$，其中 $x=0$ 对应液体的自由表面（轴 x 指向样品瓶底部）。我们首先关注颗粒速度，而非粒径，因为要计算粒径分布的时间演化，必须指定粒径与速度之间的关系，而这种关系取决于颗粒的具体形状，因而并非普适。对速度空间中的问题进行理解和建模后，便可将结果转换为粒径方面的结果（见第 5 节）。

$N(x,t,q)$ 的时间演化由对流-扩散方程 [29] 描述：

$$\frac{\partial}{\partial t}N(x,t,q)+\frac{\partial}{\partial x}(qN(x,t,q))=\frac{\partial F_D}{\partial x}. \tag{1}$$

其中， F_D 是扩散通量，用于描述颗粒沿 x 方向的扩散输运（由布朗运动或流体动力扩散引起）。左侧第二项表示体积力引起的分散相对流。沉降速度 q 通常是粒径、颗粒密度、悬浮液的有效密度、速度为 q的颗粒浓度以及速度不同于 q [29, 30]的颗粒浓度的函数。扩散通量还取决于完整的尺寸分布。许多论文探讨了多分散体系受阻沉降函数的闭合问题 [30–34]。由于多级过程复杂，并且为了给未来的研究提供理论基准，我们在模拟中不考虑受阻沉降效应。我们假设悬浮液极度稀释，即分散相的总体积分数

为 $\varphi_T \ll 1$，因此可以忽略分散相元素之间的流体动力学相互作用和接触相互作用。在这种情况下， q 与 N 无关，可以移到微分运算之外。此外，若流体动力学相互作用和接触相互作用可以忽略，则扩散通量也可以忽略。进一步假设布朗运动可以忽略（佩克莱数较高），方程1可简化为以下线性对流方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}N(x,t,q) + q\frac{\partial}{\partial x}N(x,t,q) = 0. \tag{2}$$

长度为 H 时，对流的特征时间尺度为 H/q。扩散时间尺度 H^2/D 与对流时间尺度之比为佩克莱数 P´eclet number $Pe = Hq/D$，其中 D 为颗粒的扩散系数 [1]。对于球形颗粒，在离心过程中颗粒半径 a 满足扩散可忽略的条件（$Pe > 1$）对应于 $a^3 > 3k_BT/4\pi H（\rho_p - \rho_l）g_e$，其中$k_BT$为特征热能，$\rho_p$ 和 ρ_l 分别为颗粒和溶剂的密度， g_e 为离心加速度。假设 $H = 1$ cm、（$\rho_p - \rho_l$）$= 1000$ kg/ m^3,且温度为室温， a 和g_e之间使 $Pe = 1$ 成立的关系绘于图 3 中。

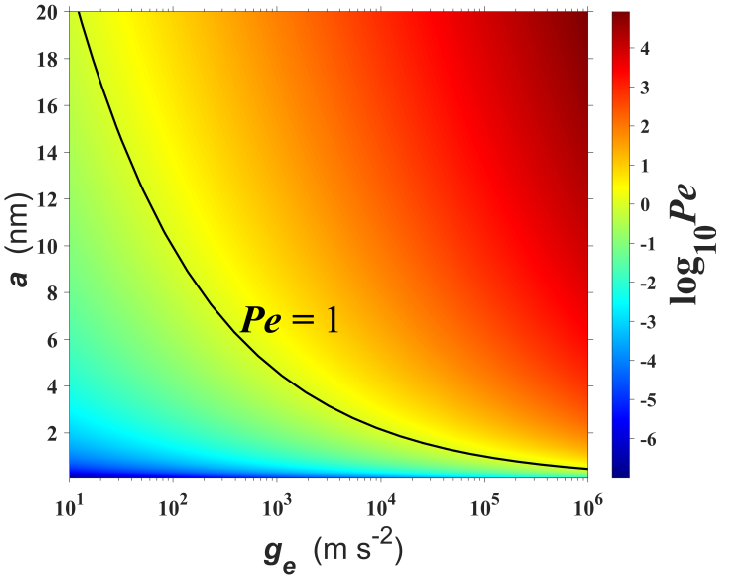

图 3：球形颗粒的佩克莱数 P´eclet number 对数值在（a， g_e）空间中的色彩图。黑线表示 $Pe = 1$。

我们对初始条件下的方程 2 进行数值求解和解析求解：

$$N(x, t = 0, q) = N_0(x, q), \tag{3}$$

其中， $N_0(x,q)$ 是位置 x 处速度为 q 的颗粒的初始粒子数密度。我们考虑两种情况：颗粒均匀分布在样品瓶顶部附近高度为 $h < H$ 的平板中（情况1，带状沉降）；或者颗粒均匀分布在 $x \in [0,H)$ 中（情况2，均匀沉降）。模型方程在半有界区域 $x \in [0,\infty)$ 中求解，其中 $x = 0$ 对应于样品瓶顶部的自由界面。颗粒到达 $x = H$ 时，即视为已沉降。

在稀释极限下，沉降速度仅是颗粒几何形状的函数。各向同性（球形）颗粒（公式9）或各向异性（圆盘）颗粒（公式10）的沉降速度 q 见第5节。我们以初始对数正态分布作为理论应用的示例（注意，对于圆盘，如果横向尺寸 d 和厚度 L 均服从对数正态分布且相互独立，那么沉降速度也服从对数正态分布 [35]）。

对于 n_q 离散尺寸类别，公式2变为

$$\frac{\partial}{\partial t}N_i(x,t;q_i) + q_i\frac{\partial}{\partial x}N_i(x,t;q_i) = 0, \quad i = 1,2,\cdots,n_q, \tag{4}$$

其中， $N_i(x,t;\,q_i)$ 是沉降速度为 q_i 的类别 i 的数密度。类别 i 的初始条件为

$$N_i(x,0;q_i) = f_0(q_i)n_0(x), \tag{5}$$

其中， $n_0(x)$ 是位置 x 处包含所有类别的初始颗粒总数密度，而 $f_0(q_i)$ 是原始样品中类别 i 的频率。对于情况1（带状沉降），我们指定

$$n_0^*(x^*) = \begin{cases} 1 & \text{for } 0 \le x^* \le 0.1 \\ 0 & \text{for } 0.1 < x^* \le 1 \end{cases}. \tag{6}$$

对于情况2（均匀沉降），我们指定

$$n_0^*(x^*) = 1, \quad 0 \le x^* \le 1. \tag{7}$$

这里，上标为 (*) 的变量是无量纲的； $x^* = x/H$、 $n_0^* = n_0/m$，其中 m 是含颗粒区域内处处的初始数密度值。

求解方程4的数值方法如下。根据 q, $p(q)$ 的概率密度函数（p.d.f.），可计算出 $i = 1,\cdots,n_q$ 的离散频率分布$f(q_i)$，方法是将范围 $[0,Q]$ 划分为 n_q 个大小为 $\Delta q = Q/n_q$ 的平板。这里， Q 是指定的 q 最大值，概率密度函数的上尾在此处截断。 $f(q_i)$ 的值表示速度介于 q_i 和 $q_i + \Delta q$之间的颗粒所占的百分比，计算方法为$f(q_i) = p(q_i)/\sum_{i=1}^{n_q} p(q_i)$。在我们的离散化中，节点位于每个平板的中心，因此 $q_i = (i-0.5)\Delta q$。时间 $t = 0$ 的频率分布记为 $f_0(q_i)$。随后采用有限差分法求解方程4，其中空间

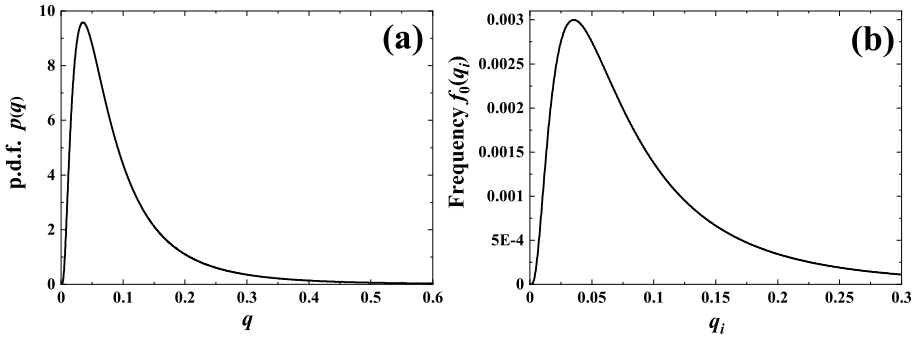

图4：（a）均值为0.1、方差为0.01的对数正态分布的概率密度函数。（b）与（a）相对应的1000种颗粒的离散频率分布。

导数通过一阶迎风格式进行离散，时间则采用一阶欧拉格式进行积分。

方程4的解给出了在时间 t、任意位置 x 处具有某一类别 q_i 颗粒的概率。在多步沉降过程中，我们关注的是表征上清液中的颗粒分布与沉积层中的颗粒分布有何不同。尺寸为 q_i 的颗粒在上清液中的数量记为 $n^s(q_i)$，通过对样品瓶的整个长度积分计算，并假设穿过边界 $x = H$ 的颗粒已进入沉积层：$n^s(q_i) = \int_0^H N(t, x;\, q_i)\mathrm{d}x$。沉积层中的颗粒数量为 $n^b(q_i) = \int_H^\infty N(t, x;\, q_i)\mathrm{d}x$。相应的频率为 $f^s(q_i) = n^s(q_i)/\sum n^s(q_i)$和 $f^b(q_i) = n^b(q_i)/\sum n^b(q_i)$。上清液和沉积层中颗粒数量之和 n^t 显然等于颗粒的初始数量：$n^t = n^s + n^b = \int_0^H n_0(x)\mathrm{d}x$。

4. 结果与讨论

4.1. 频率分布的时间演化：上清液与沉积层

图4(a)展示了均值为 q、方差为 q 的对数正态概率密度函数（p.d.f.） $p(q)$，其中 q 为0.1， q 为0.01。注意，沉降速度 q 已通过特征速度（例如具有特定尺寸颗粒的沉降速度）进行无量纲化。可以看到，对于这些参数，分布的大部分落在$q \in (0, 0.3)$范围内，因此我们选择最大尺寸 $Q = 0.3$。通过选择 $Q = 0.3$ 和 $n_q = 1000$，将从 $q = 0$ 到0.3的区间划分为1000个增量为 $\Delta q = 0.0003$的平板。相应的频率分布 $f_0(q_i)$如图4(b)所示。

情况1（带状沉降）和情况2（均匀沉降）中，上清液和沉积层的频率分布随时间的演化分别如图5和图6所示。从图5可以看出，随着时间推移，上清液中的粒径类别越来越少，因为

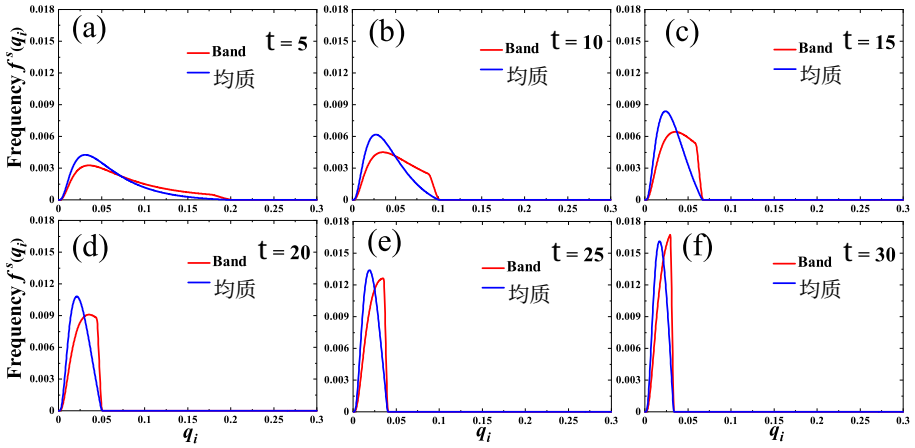

图5：情况1（红线）和情况2（蓝线）中上清液内频率分布的时间演化。

较大的颗粒更快地沉降到底部。在相同时间，带状沉降和均匀沉降的上清液中最大的粒径类别相同。然而，带状沉降时上清液频率分布曲线的移动前沿比均匀沉降时更陡。从图6可以看出，均匀沉降时沉积层始终包含所有粒径类别，而带状沉降时，较小的粒径类别会在较晚时才进入沉积层。图7将带状沉降和均匀沉降中同一时刻 $t = 10$ 上清液和沉积层的频率分布绘制在一起。可以看出，带状沉降时两条曲线略有重叠，这意味着上清液中的粒径类别与沉积层中的粒径类别之间有明显区别。然而，均匀沉降时，上清液中的所有粒径类别都会出现在沉积层中。

4.2. 上清液和沉积层中的颗粒分数

图8分别展示了带状沉降和均匀沉降中，上清液和沉积层内颗粒分数随时间的演化。带状沉降时，含粒子层下方存在澄清液，因此上清液中颗粒分数的下降有所延迟；而均匀沉降时，上清液中的颗粒分数从一开始就逐渐下降。此外，比较两种情况下曲线的斜率可以看出，均匀沉降时上清液中的颗粒分数下降得比带状沉降时更快。

在带状沉降和均匀沉降中，初始频率分布都会被一个以一定速度向左移动的前沿“截断”（见图5）。这一速度可以很好地表征为 q^s_{max}的速度，即最大的颗

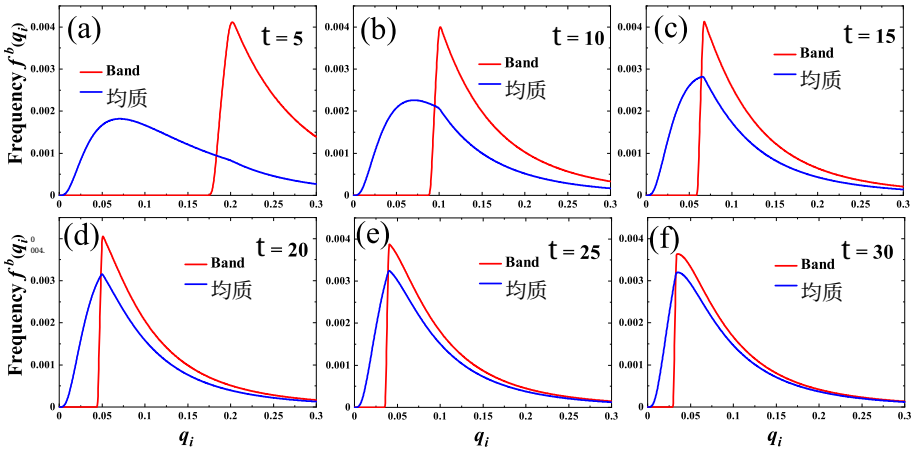

图6：情况1（红线）和情况2（蓝线）的沉积层中频率分布的时间演化。

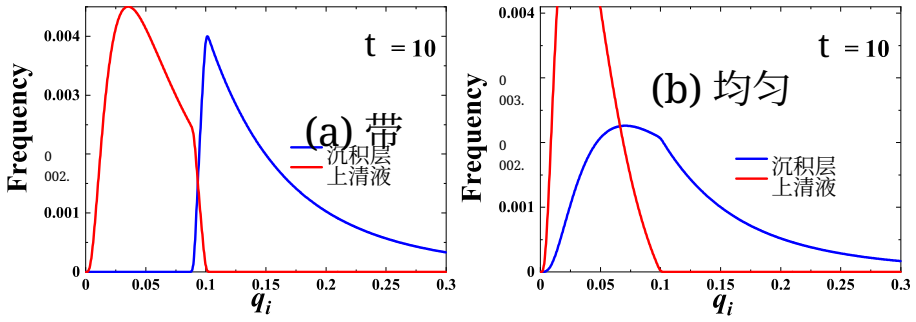

图7： $t = 10$ 时上清液中（红线）与沉积层中（蓝线）颗粒的频率分布，对比（a）情况1带状沉降和（b）情况2均匀沉降。

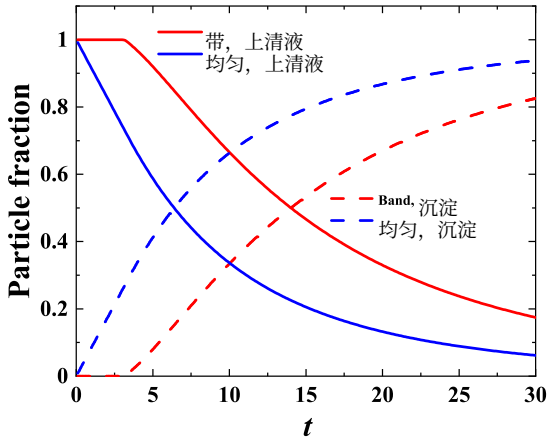

图 8：带状沉降和均匀沉降时，上清液和沉淀层中颗粒分数的时间演化。

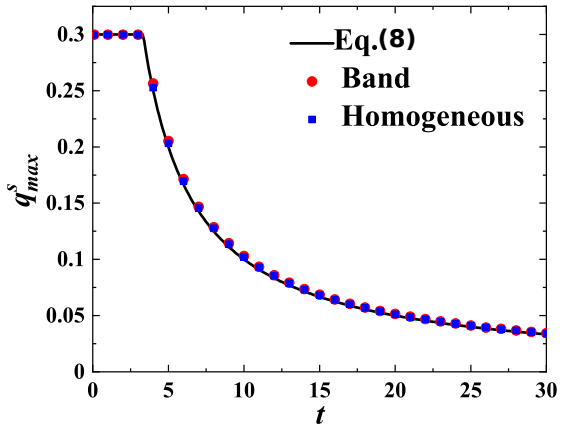

图 9： q^s_{max} 随时间 t的变化。式（8）、带状沉降和均匀沉降分别以实线、圆形和方形符号表示。

上清液中的颗粒尺寸。由于输运方程方程4是线性的，$N_i(x,t;\ q_i)$可以很容易地通过解析方法计算。根据 $N_i(x,t;\ q_i)$的值，可通过积分计算时刻 t上清液中物种 q_i 的粒子数，即 $n^s(q_i,t)$。令 $n^s(q_i,t)\ =\ 0$ ，可得到 q^s_{max} 与 t 之间的以下关系（详情见附录）：

$$q^s_{max} = \begin{cases} H/t & \text{for } t > H/Q \\ Q & \text{for } t \leq H/Q \end{cases}, \tag{8}$$

其中， H 是从自由界面到底部样品瓶的长度， Q是原始样品中 q 的最大值。图9展示了该表达式的有效性，其中绘出了 q^s_{max} 随时间变化的模拟值。

4.3. 杂质最小化

由方程8给出的速度移动的前沿表明，可以采用一种方案来分离频率分布中的特定区间。假设我们希望将具有 $q\ \in\ (q_{min},q_{max})$的颗粒与其他所有颗粒分离，其中 q_{min} 和 q_{max} 位于频率分布的中间某处。一种直观的方案是将悬浮液离心一定时间，然后弃去沉淀。这样，上清液中便会得到仅含有速度低于某一阈值的颗粒的悬浮液。随后，我们可以取上清液再次离心，这次弃去上清液。沉积层中将含有速度处于中间范围的颗粒，其速度高于某个最低阈值而低于某个最高阈值。之后可以重复这一系列步骤，并为每一步设定不同的离心时间。问题在于，对于给定的一系列离心时间，如何预测观测到的阈值与设定的 q_{min} 和 q_{max} 之间的关系。要解决这一问题，需要合理地选择离心时间，从而使杂质含量最小化。我们在上一节中发现，初始尺寸分布无法被锐利地切分为两部分（即在任一时刻，上清液和沉积层中的频率曲线都有重叠），因此总会有一定数量速度较低（尺寸较小）的颗粒到达底部。

上一节的一个重要见解是，前沿运动的时间尺度由样品瓶高度 H 与前沿速度之比给出。这表明，离心时间应根据H 与 q_{max} 和 q_{min}的比值来选择。因此，我们提出以下算法，并旨在刻画其收敛性和误差（方式与科学计算中实现数值方法的算法相同）：

步骤 0：计算离心时间 $t_{min}\ =\ H/q_{max}$ 和 $t_{max}\ =\ H/q_{min}$，并根据离心步骤总数$\mathcal{N}$设置 $\Delta t = (t_{max} - t_{min})/(\mathcal{N}-1)$。

第1步：以恒定的体积力对悬浮液进行离心，持续时间为$t_1\ =\ t_{min}$。将上清液转移至另一支试管，以便在下一步进行离心。弃去沉淀。

第2步：将上一步（第1步）得到的上清液离心，持续时间为 $t_2 = t_1 + \Delta t$。将上清液转移至另一支试管，以便进行下一步离心。收集沉淀，作为分离样品的一部分。

第3步：将上一步（第2步）的上清液离心 $t_3 = t_2 + \Delta t$时间。将上清液转移至另一支试管中，以进行下一步离心。收集沉淀，作为分离样品的一部分。

...

第 $\mathcal{N}-1$步：将上一步（第 $\mathcal{N}-2$ 步）的上清液离心$t_{\mathcal{N}-1} = t_{\mathcal{N}-2} + \Delta t$时间。将上清液转移至另一支试管中，以进行下一步离心。收集沉淀，作为分离样品的一部分。

第 $\mathcal{N}$步：将上一步（第 $\mathcal{N}-1$ 步）的上清液离心$t_{\mathcal{N}} = t_{max}$时间。弃去上清液。收集沉淀，作为分离样品的一部分。

将第2、3、$\cdots$、$\mathcal{N}-1$和$\mathcal{N}$ 步收集的所有沉淀合并，作为分离样品。

根据式8，第1步结束时上清液中 q 的最大值为 q_{max}。这意味着原始样品中所有 $q > q_{max}$ 的颗粒都已在第1步沉降到底壁，因此按照预测，第1步的沉淀应全部弃去，因为其中不含有用颗粒。另一方面，根据预测，第 $\mathcal{N}$步结束时上清液中 q 的最大值为 q_{min}，这意味着上清液中含有比目标颗粒更小的颗粒。因此，应弃去第 $\mathcal{N}$ 步结束时的上清液。模型预测，$q \in$（q_{min}、q_{max}）的颗粒从第2步到第 $\mathcal{N}$步逐渐沉降到底壁。这就是为什么应收集并混合第 $2 \cdots \mathcal{N}$步的沉积层；所得样品的分布形状取决于离心步骤总数 $\mathcal{N}$。

4.3.1. 步骤数的影响

本小节通过一个示例说明多步法的工作原理，以及如何选择离心步骤数。假设我们希望从图4(b)所示的对数正态分布体系中获得 $q \in (0.025, 0.045)$ 范围内的颗粒。选择此区间是因为它包含与初始频率分布峰值相对应的 q 值，$q = 0.035$。计算得到的 t_{min} 和 t_{max} 值分别为 22.2 和 40（第0步）。我们需要设计 $\mathcal{N}$ 个连续离心步骤，其中第1步的 $t_1 = 22.2$ 和第 $\mathcal{N}$ 步的 $t_{\mathcal{N}} = 40$ 。我们想了解样品纯度如何随 $\mathcal{N}$ 变化。

由于我们知道带状沉降能更清晰地分离初始频率分布，因此预计带状沉降所达到的纯度高于均匀沉降。为此，我们考虑两种情况：情况A中，每个离心步骤的初始条件是颗粒像带状沉降那样均匀分散在长度为0.1的顶部层中；情况B中，每个离心步骤的初始条件是颗粒像均匀沉降那样均匀分散在长度为1的整个溶剂中。

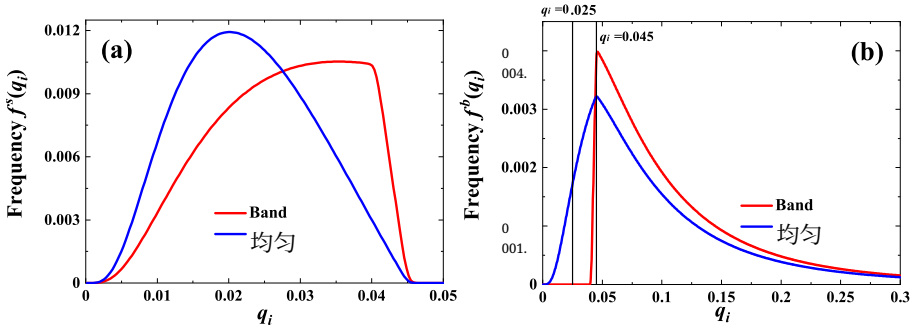

图10：颗粒离心第1步后的频率分布：(a) 上清液中的颗粒；(b) 沉积层中的颗粒。（带状沉降以红线表示，均匀沉降以蓝线表示。(b)中的两条垂直细线分别标记 q 等于0.025和0.045。）

离心第1步后，上清液和沉积层中颗粒的频率分布如图10所示。与预测一致，图10(a)显示，上清液中所有剩余颗粒的 q 尺寸均小于0.045。正如预期，第1步结束时的沉积层中含有大于目标尺寸的颗粒，同时也含有原始样品中一部分目标颗粒，如图10(b)中 $q = 0.025$ 和 $q = 0.045$ 之间的频率分布所示（由两条细垂直线标出）。这部分颗粒，即第1步后沉积层中尺寸为 $q \in$ (0.025, 0.045)的颗粒数量与原始样品中颗粒总数之比，在情况A中为13.6%，在情况B中为78.4%。这意味着，带状沉降的产率将远高于均匀沉降。

现在，我们分析分离样品的频率分布形状如何随 $\mathcal{N}$变化。这将帮助我们了解如何选择分离算法中的离心步骤数。图11分别展示了当 $\mathcal{N}$ 等于 2、3、4 和 5 时分离样品的频率分布。作为比较，图11还展示了原始样品中$q \in$ (0.025, 0.045)的颗粒频率分布。可以看到，在情况A（带状沉降）中，频率分布曲线几乎保持不变， $\mathcal{N}$ 增加时亦如此，因此分离算法收敛很快，而且使用 $\mathcal{N} = 2$ 得到的预测结果不比使用 $\mathcal{N} = 3$得到的差。与黑色曲线所示的“理想”尺寸分布相比，二者仍存在差异。具体而言，虽然 q 的最大值如预期为 0.045，但速度接近 0.045 的颗粒比例低于原始分布中的比例（当 q 大于约 0.042 时，频率明显下降）。而在情况B（均匀沉降）中，分离算法则不收敛。随着 $\mathcal{N}$ 增加，曲线变得更加平滑，呈近似钟形，峰值则随着 $\mathcal{N}$ 增加向左移动（ q的值变小）。频率分布的形状与

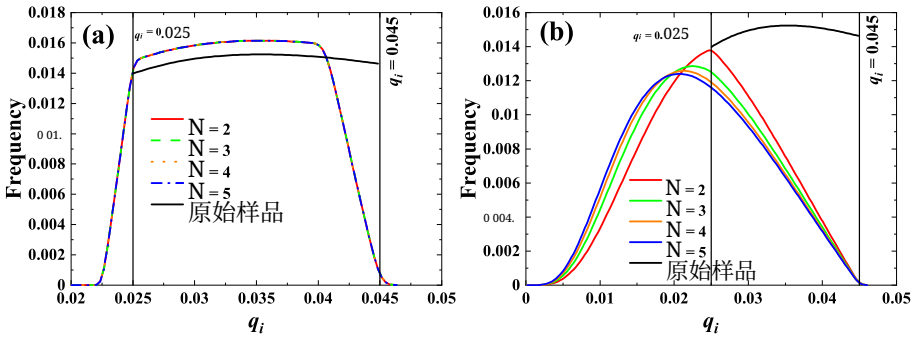

图11：离心步骤总数 $\mathcal{N}$ 等于2、3、4和5时，分离样品的频率分布：(a) 情况A（带状沉降）和(b) 情况B（均匀沉降），并与原始样品中处于目标范围内的颗粒频率分布进行比较。（(a)和(b)中的两条垂直线分别标示 q 为0.025和0.045。）

理想分布相当不同，尽管 q 的范围涵盖了理想范围。

为了更综合地表征收敛特性，图12(a)展示了当$\mathcal{N}$ 等于2、3、4和5时，分离样品的 q 均值和标准差。可以看出，情况B（均匀沉降）的均值小于情况A（带状沉降），而情况B的标准差大于情况A。分离样品的杂质百分比定义为q位于(0.025,0.045)范围之外的颗粒数与样品总粒子数之比，如图12(b)所示。情况A中的统计量收敛很快，且杂质水平始终低于10%。情况B中，当 $\mathcal{N}$ 等于2时，杂质水平约为50%，并随着步骤数增加而上升。

4.3.2. 改进的分级方案

根据上一小节的结果，可以推断，选择$\mathcal{N} = 2$ 可将杂质百分比降至最低。这表明，以下简单的两步法对于给定范围（q_{min}， q_{max}）的分级切实可行且有益：

第1步：将悬浮液离心 t_1，保留上清液用于下一步离心，并弃去沉淀。

第2步：将第1步得到的上清液离心 t_2，然后收集沉淀作为分离样品，并弃去上清液。

显然， t_1 和 t_2的选择存在一定随意性。上一小节表明，时间尺度应分别为 $t_1 = H/q_{max}$ 和 $t_2 = H/q_{min}$，但选择接近这两个极限、而非恰好等于极限的数值，可能会得到更好的结果。分离样品中的杂质是 q小于 q_{min}的颗粒。因此，可以缩短时间 t_2 ，使更少的小颗粒沉积在底壁上，从而降低杂质百分比。为探究这种可能性，我们设定 $t_2 = H/（q_{min} + \Delta q）$ ，并研究分级

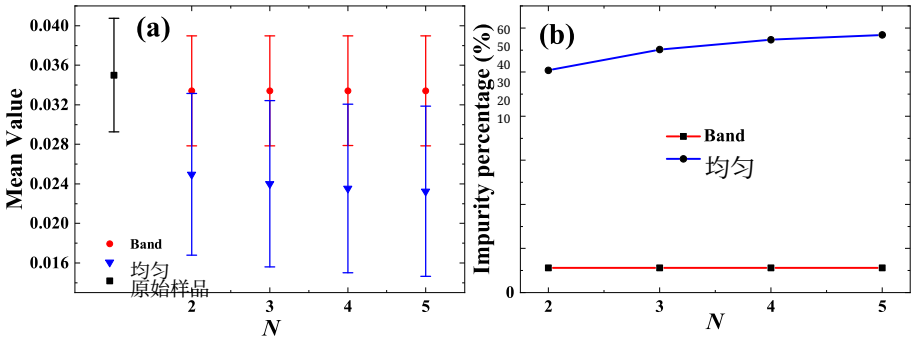

图 12：(a) 不同 $\mathcal{N}$ 值下，带沉降和均匀沉降所得分离样品的 q 均值和标准差；(b) 杂质百分比。图 (a) 还显示了原始样品中目标颗粒的相应数值。

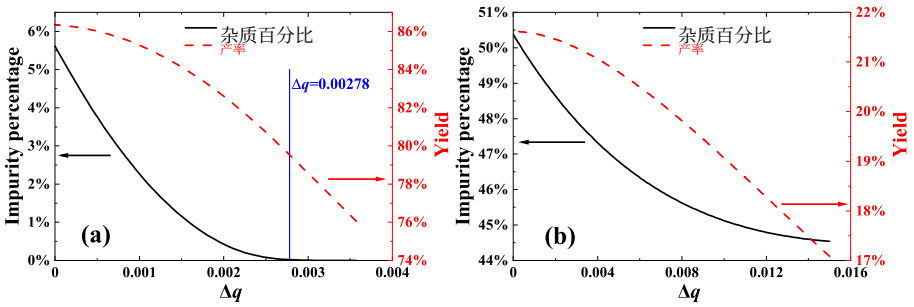

图13：随着 Δq 增加，(a) 情况A和(b) 情况B的杂质百分比和产率。 (a) 中的垂直线表示 Δq 等于 0.00278。

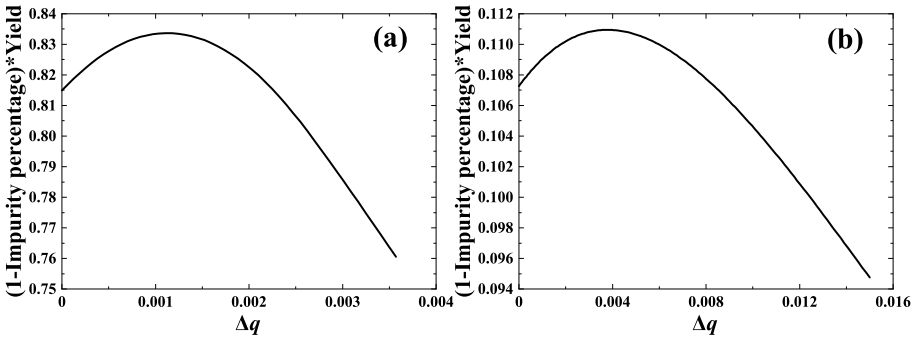

图14：随着 Δq 增加，(a) 情况A和(b) 情况B的(1-杂质百分比)×产率。

效率是参数 Δq ($0 < \Delta q < (q_{max} - q_{min})$) 的函数。除了杂质百分比之外，另一个关注量是产率，其定义如下：

$$\text{yield} = \frac{\text{number of particles with } q \in (q_{min}, q_{max}) \text{ in the separated sample}}{\text{number of particles with } q \in (q_{min}, q_{max}) \text{ in the original sample}}.$$

增大 Δq，我们预期杂质水平会降低，但产率也会降低。为考察增大 Δq 的影响，这里按照上述改进的两步法，考虑上一小节中的情况 A 和情况 B。图13所示的模拟结果证实，随着 Δq 增大，杂质百分比和产率都会降低。优化后的算法应具有相对较高的产率和纯度。因此，我们采用目标函数 (1-杂质百分比)× 产率来表示产率与纯度之间的平衡，如图14所示。该目标函数存在一个峰值，在情况 A 和情况 B 中分别对应于 $\Delta q \simeq 0.001$ 和 $\Delta q \simeq 0.004$。$\Delta q \ll (q_{max} - q_{min})$ 这一事实说明，我们最初选择的 $\Delta q = 0$ 实际上已相当接近最优值。然而，观察图13可以发现，与选择 $\Delta q = 0$ 相比，选择最优值并不会使产率降低太多；但在情况 A 中，杂质百分比却大幅下降（从 5.5% 降至约 1.5%），这是因为当 Δq 较小时，杂质百分比曲线的斜率较大。这个例子表明，经过精细调校的算法或分级方案，可能会显著影响纯度水平。另一项有趣的改动是在情况 A 中用 $t_2 = (H - h)/q_{min}$ 替换 $t_2 = H/q_{min}$，其中 h 是含颗粒区域的初始长度；这相当于选择 $\Delta q = q_{min}(h/(H - h))$。采用这一选择时，情况 A 中预测的杂质百分比为 0。如图13(a)所示，当 $\Delta q = 0.025 \times 0.1/(1 - 0.1) = 0.00278$ 时，杂质百分比为 0。

5. 理论的实际应用

5.1. 近球形金属纳米颗粒（各向同性颗粒）的分级

名义上的球形金属纳米颗粒具有良好控制的尺寸范围，在诸多应用中都十分重要，应用领域包括药物递送 [36], 医学诊断和传感器 [37], 电化学应用 [38] 以及催化应用 [39]。对于处于斯托克斯流中的半径为 a 的球形颗粒，其单颗粒沉降速度为 [40]

$$q = \frac{2}{9}\frac{(\rho_p - \rho_l)}{\mu} g_e a^2. \tag{9}$$

其中，ρ_p 和 ρ_l 分别是颗粒和介质液体的密度，μ是液体的动力黏度，g_e 是离心作用的等效 g 力 $g_e = R\omega^2$ 其中 R 是转子半径，ω 是转子的转速。

为了说明如何预测离心过程中的杂质百分比和产率，并设计一种旨在降低杂质百分比的最优两步程序，我们引用参考文献 [41] 中的一个实例，其中金纳米颗粒

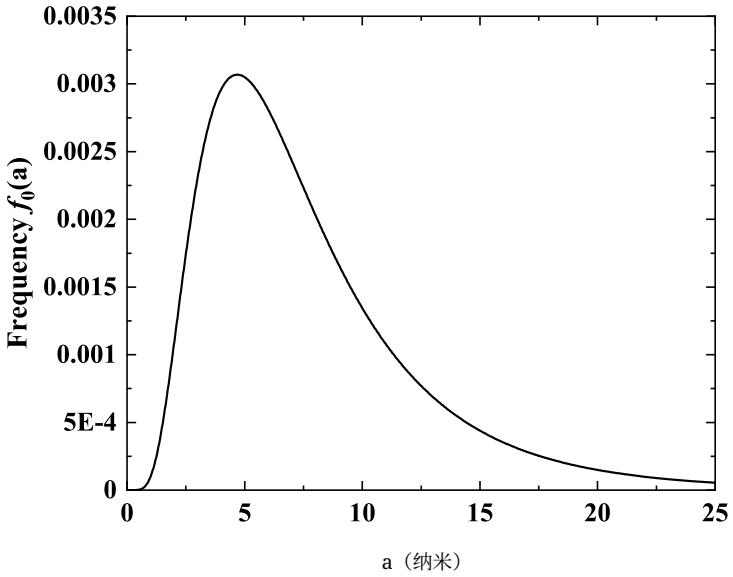

图15：所选金纳米颗粒样品的半径频率分布。

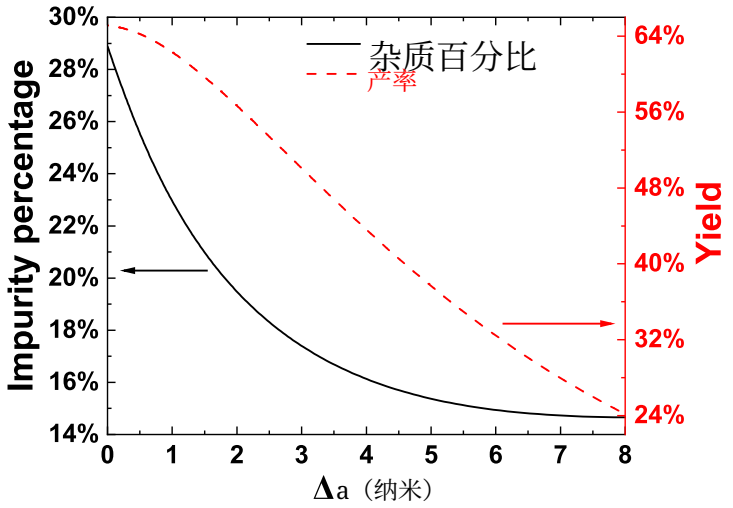

图16：偏移值对均匀离心的杂质百分比和产率的影响。

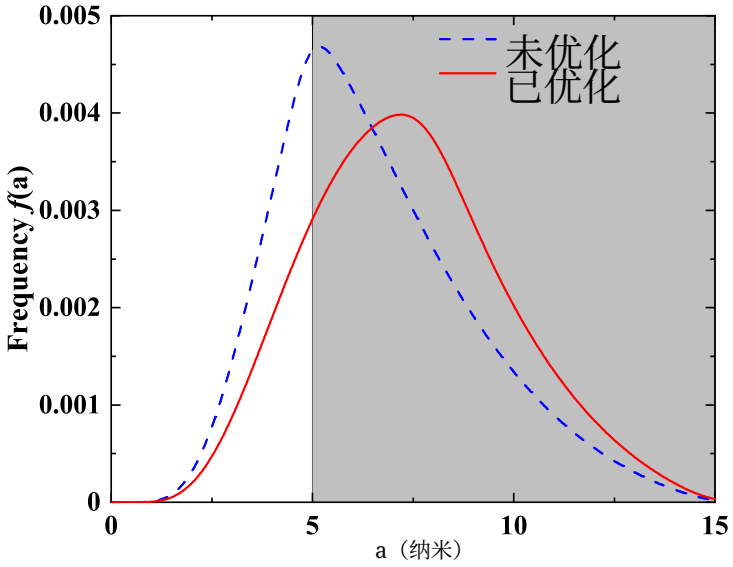

图 17：采用未优化或已优化（将 Δa 设为 3 纳米）两步程序分离得到的金纳米粒子的尺寸频率分布，阴影区域为所需尺寸范围（5–15 纳米）。

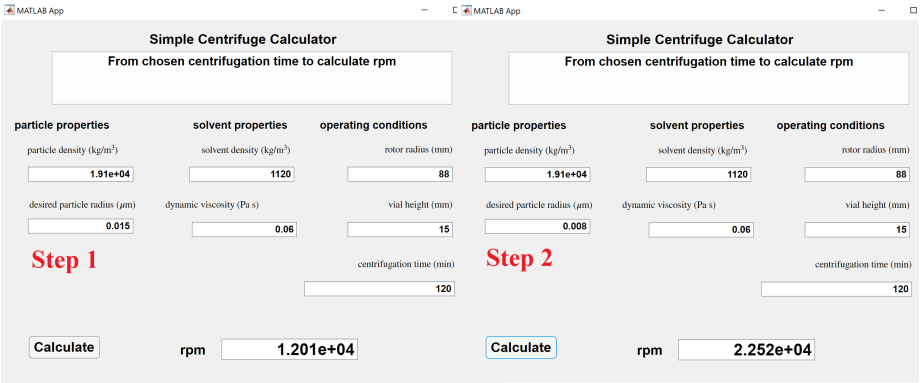

图 18：离心机计算器给出的已优化两步程序的转速值。

（AuNPs）通过离心进行分级。我们假设 AuNP 样品的半径服从对数正态分布，平均值为 7.9 nm，标准差为 5.1 nm（见文献[41], 中的表1和图2a；注意，文献[41] 中采用直径表征尺寸，而这里采用半径）。半径的频率分布如图15所示，截断值为 25 nm。所需半径范围为 5–15 nm。如第4.3.2节所示，可以采用两步方案。第一步，应使用所需的最大尺寸（即 15 nm）计算离心参数（时间或 rpm）。第二步，未优化的方法是使用所需的最小尺寸（即 5 nm）计算离心参数。然而，如第4.3.2节所示，在计算离心参数时，若在所需的最小尺寸上加一个偏移值（Δa），则可降低杂质百分比（优化方法）。请注意，在这种情况下，Δa 的可能取值范围为 0 至 10 nm。通过数值求解线性对流方程组方程4, 得到添加偏移值 Δa 对杂质百分比和产率的影响，如图16所示。请注意，图16的绘制假设每个步骤开始前溶液均匀（即均匀离心），因为这对于多级离心而言更简单且实用。从这张参考图可以看出，选择 Δa 为 3 nm 时，杂质百分比从 29% 降至 17%，而产率（定义见第4.3.2节）则从 65% 降至 50%。未优化和优化（选择 Δa 为 3 nm）两步程序所得分级样品的尺寸频率分布如图17所示。从图17可以看出，与未优化程序相比，优化程序所得分布在目标范围内所占比例更大，这意味着优化程序得到的分级样品杂质百分比更低。图17所示分布的均值，优化程序为 7.40 nm，未优化程序为 6.57 nm。优化程序的标准差为 2.46 nm，未优化程序为 2.43 nm。为计算两步程序的离心参数，我们在 Matlab 中实现了一个计算器应用。选择 PEG-200 作为介质液体，并采用文献[41], 中的一些操作条件后，若两步均选择离心 2 小时，则第1步所需转速约为 12K rpm，第2步约为 22K rpm，如图18所示。

5.2. 石墨烯分级（各向异性颗粒）

液相剥离（LPE）是一种很有前景的制备二维纳米材料的方法 [42, 43] ，例如石墨烯 [44–46], MoS_2 [47, 48] 或氮化硼（BN） [49, 50]。液相剥离制得的薄片，其横向尺寸和厚度[51, 52], 往往呈多分散分布，且这两个变量均近似服从对数正态分布[52, 53]。通过离心对二维纳米材料进行分级十分常见[8–10, 41, 54]。

下文中我们以石墨烯为例，但所得结果同样适用于其他二维纳米材料。将石墨烯薄片建模为直径为 d 、厚度为 L的盘状颗粒，其沉降速度为（推导过程见附录B）

$$q = \frac{\pi}{27.48\mu}(\rho_p - \rho_l) g_e d L. \tag{10}$$

圆盘的沉降速度 q 与横向尺寸d 和厚度 L的乘积成正比。如果 d 和 L 均服从对数正态分布，并假设 d 和 L 相互独立，则 q 也服从对数正态分布。然而，对大量液相剥离制得的纳米薄片进行统计分析后发现，横向尺寸和厚度的平均值遵循幂律关系 $< d > \sim < L >^r$，其指数 r 取决于材料类型和剥离工艺 [51, 52]。基于这一关系，Ogilvie 等人 [51] 提出了以下二维纳米片平均沉降速度的表达式：

$$\langle q \rangle = \frac{(\rho_p - \rho_l) k^2 \langle \mathcal{L} \rangle^m g_e}{6\pi\mu}. \tag{11}$$

在公式 11 中，$\langle \mathcal{L} \rangle$ 是纳米片的平均层数，k 是与纳米片长宽比相关、具有长度量纲的形状因子。指数 m 的平均理想值为 2.5，涵盖了不同二维材料的 $\langle \mathcal{L} \rangle$ 的广泛初始分布。k 和 m 的值可以通过校准实验 [51]确定。然后，可以利用公式 11 计算离心所需的参数（即等效 g力和离心时间）。

现在，我们将说明如何使用一维模型（方程4）预测通过离心对纳米片进行分级的结果。假设需要获得层数介于 $\mathcal{L}_1$ 和 $\mathcal{L}_2$ （$\mathcal{L}_1 < \mathcal{L}_2$）之间的纳米片。首先，可以进行校准实验，以获取公式11中的 k 和 m 的值。通过原子力显微镜（原子力显微镜）可以获得纳米片层数的频率分布（$\mathcal{L}$）。其次，根据公式 11，在已知纳米片的物理性质（即密度）、溶剂的物理性质（即密度和黏度）以及离心时所用等效 g力的情况下，可以得到沉降速度的频率分布。可以计算层数分别为 $\mathcal{L}_1$ 和 $\mathcal{L}_2$的纳米片的两种沉降速度 q_1 和 q_2 。第三，两步所用的离心时间可分别选为 $t_1 = H/q_2$ 和 $t_2 = H/q_1$，H 为样品瓶中分散液的填充高度。离心t_1后，可弃去沉淀，再将上清液离心 t_2，并收集第二步产生的沉淀作为分级样品。通过使用相应参数（即离心时间）和初始条件（即带状沉降或均匀沉降、初始频率分布）求解一维模型（方程4），即可得到分级样品的频率分布。基于该分布，可以预测分级样品的完整统计特征（例如，层数的范围、平均值和标准差）。最后，为了提高分级样品的纯度，可将第二步的离心时间缩短至 $t_2 = H/$（$q_1 + \Delta q$）。通过求解一维模型，可以绘制一张类似图16的参考图，展示选择不同 Δq 时的杂质百分比和产率。然后，可根据所需的纯度和产率，选择离心过程中使用的合适 Δq 值。

同样，可以使用该模型及相应的实验方案按横向尺寸对纳米片进行分级。假设要按横向尺寸对一批纳米片进行分级，这些纳米片的厚度大致相同，而横向尺寸服从对数正态分布，均值为0.1 μm，标准差为0.1 μm，目标横向尺寸范围为0.025 μm至0.045 μm。由于纳米片厚度相同，根据公式10， $q \sim d$ 。因此， q 也服从对数正态分布。取横向尺寸为1 μm的纳米片的沉降速度作为特征速度，对 q进行无量纲化后，该系统便转化为第4节中研究的系统。如果采用第4.3.2节所示的两步法对样品进行分级，并以横向尺寸为0.025 μm的纳米片的沉降速度为依据确定第二步的离心时间（t_2），那么根据图12(b)，采用带状沉降时最终产品的杂质百分比约为5%（假设初始含粒子层的高度为样品瓶高度的10%），而采用均匀沉降时约为50%。为了降低杂质百分比，可以缩短 t_2 。例如，根据图13，在带状沉降中，如果 t_2 根据横向尺寸为0.027 78 μm的纳米片的沉降速度确定，理论上杂质百分比将为0；而在均匀沉降中，如果 t_2 根据横向尺寸为0.035 μm的纳米片的沉降速度确定，杂质百分比将约为45%。与此同时，带状沉降的产率将从86%降至80%，均匀沉降的产率则将从21.5%降至19%。

6. 结论

本文采用数学模型研究具有初始对数正态粒径分布的多分散颗粒体系的多级（多步）沉降或离心过程，主要假设是悬浮液为稀悬浮液。本文考虑了两种情况：带状沉降，即颗粒最初沉积在澄清液顶部的一小块平板上；均匀沉降，即颗粒最初均匀分散在样品瓶中。该模型能够预测上清液和沉积层中尺寸频率分布的时间演化，以及将初始尺寸分布最佳分选为不同粒径类别所需的条件。本文以金属纳米颗粒分级和石墨烯纳米片分级为例，说明该理论的实际应用。我们的分析得出以下主要结论。

在带状沉降过程中，上清液中的频率分布曲线与沉积层中的频率分布曲线在各个时刻仅有少量重叠（见图 7(a)），这意味着上清液与沉积层中的粒径类别有明显区别。因此，在不存在对流混合或扩散混合的情况下，采用带状沉降按粒径分离颗粒优于均匀沉降。因此，对于样品纯度至关重要的应用，带状沉降可能具有显著优势。带状沉降的主要缺点是产率较低，而且在实际操作中，更难以将一层富含颗粒的流体可控地置于澄清液

之上，同时避免引发导致流体混合的重力不稳定性。解决这一实际问题的方法包括使用具有密度梯度的溶剂 [55] ，以及在悬浮液与澄清液之间加入缓冲层液体 [56]。鉴于带状沉降在纯度方面具有显著优势，未来应研究使用带状沉降时防止混合的新方法。

我们提出并分析了一种合理的方案，用于分离特定粒径范围的颗粒。第 4.3 节介绍了该方案，其中涉及两个特征离心或沉降时间： $t_{min} = H/q_{max}$ 和 $t_{max} = H/q_{min}$； H 是液体自由表面相对于样品瓶底部的高度， q_{max} 是最大（最快）颗粒的速度， q_{min}是最小（最慢）颗粒的速度。该方案包括沉降或离心 $t_{min} = H/q_{max}$时间，将上清液转移到新的样品瓶中，再延长离心时间。随后重复这一过程若干步。分析这一方法时，我们发现，令人意外的是，若目标是分离给定的粒径范围，两步法并不逊于多步法（见图 12）。因此，要分离尺寸分布中间位置的一个范围，只需 2 步。根据这一结果，可以很容易地计算出，要将整个初始粒径分布分级为 N_c 个类别，只需进行 $N_c - 1$ 步，从最大粒径类别开始，逐步转向最小颗粒，对尺寸分布进行渐进式“切分”。鉴于此类步骤可以自动化，这为基于有限步骤对颗粒悬浮液进行快速分选提供了机会。此外，我们发现，只需稍微调整时间，就能更精确地选择粒径类别，也就是说，获得杂质含量更低的样品（杂质指被选出但不属于目标颗粒类别的颗粒）。无论是初始方案还是改进方案，产率与杂质含量通常都需要权衡。

我们提出的方法的优点在于，它们以颗粒在流体中的运动方程为基础，因此，在极稀释极限下（此时单个颗粒的沉降速度不受其他颗粒存在的影响），采用论文中的参数即可得出精确预测。本分析可作为理论指导，用于设计或调整沉降和离心方案，以适用于悬浮液并非真正稀释的更实际情形。例如，我们设想将其应用于石墨烯颗粒的分级，并为此提供了实用指南（见第 5.2 节）。

实验室操作流程的数字化意味着需要用精确算法取代基于经验主义的选择，因此，沉降/离心的精确公式和准确的定量预测将日益发挥作用，无论是在分析实验室还是在工厂运行中。未来，我们将借助高分辨率颗粒解析模拟，研究当悬浮液不够稀、无法忽略流体动力学相互作用及其所导致的流动微观物理过程时，稀相理论能在多大程度上描述尺寸分布的演变

对于带状沉降/离心中的对流混合。

致谢

本研究获得了欧洲研究理事会（ERC）通过欧盟地平线2020研究与创新计划（拨款协议编号：715475）提供的资助。

附录

附录 A：方程 8 的推导

由于方程 2 是线性的，因此可以解析求解；在初始条件方程 3 下，解为：

$$N(x,t,q) = N_0(x - qt, q).$$

根据这一解析解，在时间 t 时，上清液中沉降速度为 q 的颗粒数为：

$$\begin{aligned} n_q^s(t) &= \int_0^H N(x,t;q)dx = \int_0^H f_0(q)n_0(x-qt)dx \\ &= f_0(q)\int_{-qt}^{H-qt} n_0(x-qt)d(x-qt) = f_0(q)\int_{-qt}^{H-qt} n_0(u)du. \end{aligned}$$

对于带状沉降，根据初始总粒子数密度 $n_0(x)$ 的表达式，我们有：

$$n_q^s(t) = \begin{cases} f_0(q)\times 1\times h = hf_0(q) & H-qt \geq h \\ f_0(q)\times 1\times (H-qt) = (H-qt)f_0(q) & 0 < H-qt < h \\ 0 & H-qt \leq 0 \end{cases}.$$

这里， h 是初始含粒子层的厚度， H 是分散液的填充高度， n_0 的值取为 1。

对于均匀沉降，我们有：

$$n_q^s(t) = \begin{cases} (H-qt)f_0(q) & H-qt > 0 \\ 0 & H-qt \leq 0 \end{cases}.$$

根据 $n_q^s(t)$ 的表达式可知，在时间 t ，上清液中大于 H/t 的 q 颗粒数为 0。由于样品中 q 的最大值为 Q，因此在时间 t ，上清液中 q 的最大值为：

$$q_{max}^s = \begin{cases} H/t & t > H/Q \\ Q & t \leq H/Q \end{cases}.$$

附录B：公式10的推导

考虑一个横向尺寸为 d 、厚度为 L 的薄圆盘，在等效 g-力场 g_e 作用下沉降于黏性液体中。该圆盘所受的体积力为:

$$F_b = (\rho_p - \rho_l)\frac{\pi}{4}d^2 L g_e.$$

其中， ρ_p 和 ρ_l 分别是颗粒和液体的密度。圆盘受到的阻力可表示为:

$$F_d = f \cdot 3\pi\mu_l d_e q,$$

其中， μ_l 是液体的动力黏度， d_e 是颗粒的等体积直径，对于盘状颗粒其值为（$3Ld^2/2$）$^{1/3}$ ； q 是沉降速度； f 是由非球形形状引起的修正因子[57]。对于长径比为 $E = L/d$的薄圆盘，当圆盘沿对称轴方向（宽面朝下）沉降时，修正因子 f 为$\frac{8E^{-1/3}}{3\pi}$ ；当圆盘沿垂直于对称轴的方向（侧面朝下）沉降时，修正因子 $\frac{16E^{-1/3}}{9\pi}$ 为 [57]。为考虑旋转布朗运动，需对所有取向下的修正因子取平均，结果为 $\frac{2E^{-1/3}}{\pi}$ 。由此可得阻力为:

$$F_d = 6.87\mu_l q d.$$

通过令圆盘所受体积力与阻力相等，薄圆盘颗粒的沉降速度为

$$q = \frac{\pi}{27.48\mu_l}(\rho_p - \rho_l) g_e d L.$$

参考文献

[1] J. Mewis, N. J. Wagner，《胶体悬浮液流变学》，剑桥大学出版社，2012年。

[2] J. Lee, T. Babadagli，重油乳液综述：胶体科学与实际应用，Chemical Engineering Science（2020年）115962。

[3] A. Abeynaike, A. Sederman, Y. Khan, M. Johns, J. Davidson, M. Mackley，甘油/生物柴油液滴分散体系沉降与乳析的实验测量及建模，Chemical Engineering Science 79（2012年）125–137。

[4] S. O. Majekodunmi，《制药行业中的离心技术综述》，《美国生物医学工程杂志》5 (2015) 67–78。

[5] M. E. Schimpf、K. Caldwell、J. C. Giddings, 《场流分馏手册》, John Wiley & Sons, 2000。[6] A. M. Striegel、A. K. Brewer, 《流体动力色谱法》, 《分析化学年度评论》5 (2012) 15–34。[7] J. Chen、Y. Li、L. Huang、N. Jia、C. Li、G. Shi, 《通过径迹蚀刻膜过滤对氧化石墨烯片进行粒径分级》, 《先进材料》27 (2015) 3654–3660。[8] U. Khan、A. O'Neill、H. Porwal、P. May、K. Nawaz、J. N. Coleman, 《通过受控离心对分散的剥离石墨烯薄片进行尺寸筛选》, 《碳》50 (2012) 470–475。[9] C. Backes、B. M. Szyd lowska、A. Harvey、S. Yuan、V. Vega-Mayoral、B. R. Davies、P.-l. Zhao、D. Hanlon、E. J. Santos、M. I. Katsnelson 等, 《通过液相级联离心制备单层含量极高的液相剥离纳米片分散液》, ACS Nano 10 (2016) 1589–1601。[10] C. Backes、R. J. Smith、N. McEvoy、N. C. Berner、D. McCloskey、H. C. Nerl、A. O'Neill、P. J. King、T. Higgins、D. Hanlon 等, 《边缘效应和限域效应实现液相剥离纳米片尺寸和厚度的原位测量》, 《自然·通讯》5 (2014) 1–10。[11] D. Fadil、R. F. Hossain、G. A. Saenz、A. B. Kaul, 《环境友好型二维二硫化钼和二硫化钨溶液分散液中的化学辅助激子增强效应》, 《材料化学杂志C》5 (2017) 5323–5333。[12] W. Gao、Y. Zhao、H. Yin, 《液相剥离六方氮化硼纳米片的横向尺寸筛选》, 《RSC进展》8 (2018) 5976–5983。[13] K. Hosoda、T. Matsuura、H. Suzuki、T. Yomo, 《生长与分裂过程中具有共同宽度的类对数正态分布的起源》, 《Physical Review E》83 (2011) 031118。[14] J. C. Thomas, 《通过动态光散射测定对数正态粒径分布》, Journal of Colloid and Interface Science 117 (1987) 187–192。[15] J. Heintzenberg, 《对数正态粒径分布的性质》, 《气溶胶科学与技术》21 (1994) 46–48。[16] C. Granqvist、R. Buhrman, 《超细金属颗粒的对数正态粒径分布》, 《固体物理通讯》18 (1976) 123–126。[17] A. Dexter、D. Tanner, 《对数正态粒径分布球体混合物的堆积密度》, 《自然物理科学》238 (1972) 31–32。

[18] T. Allen, 《粒径测量》, Springer, 2013年。[19] C. Backes, A. M. Abdelkader, C. Alonso, A. Andrieux-Ledier, R. Arenal, J. Azpeitia, N. Balakrishnan, L. Banszerus, J. Barjon, R. Bartali 等，石墨烯及相关材料的制备与加工，《二维材料》7 (2020) 022001。[20] G. J. Kynch，沉降理论，《Transactions of the Faraday Society》48 (1952) 166–176。[21] K. Davis, W. B. Russel，胶体分散液瞬态沉降与超滤的渐近描述，《Physics of Fluids A: Fluid Dynamics》1 (1989) 82–100。[22]F. Blanchette, J. W. Bush，稳定分层环境中的颗粒浓度演变与沉降诱导的不稳定性，《Physics of Fluids》17 (2005) 073302。[23] E. Antonopoulou, C. F. Rohmann-Shaw, T. C. Sykes, O. J. Cayre, T. N. Hunter, P. K. Jimack，离心力作用下球形胶体悬浮液沉降的数值与实验分析，《Physics of Fluids》30 (2018) 030702。[24] M. Al-Naafa, M. S. Selim，单分散和双分散硬球胶体悬浮液的沉降，《AIChE Journal》38 (1992) 1618–1630。[25] A. D. Watson, G. C. Barker, M. M. Robins，双分散和多分散胶体中的沉降，《Journal of Colloid and Interface Science》286 (2005) 176–186。[26] R. Dorrell, A. J. Hogg，双分散悬浮液的沉降，《International Journal of Multiphase Flow》36 (2010) 481–490。[27] S. E. Esipov，耦合 Burgers 方程：多分散沉降模型，《Physical Review E》52 (1995) 3711。[28] B. Xue, Y. Sun，宽粒径分布多分散球形颗粒沉降的建模，《Chemical Engineering Science》58 (2003) 1531–1543。[29] S. Buzzaccaro, A. Tripodi, R. Rusconi, D. Vigolo, R. Piazza，胶体悬浮液中的沉降动力学，《Journal of Physics: Condensed Matter》20 (2008) 494219。[30] G. Batchelor，相互作用球体在稀多分散体系中的沉降。第一部分：一般理论，《Journal of Fluid Mechanics》119 (1982) 379–408。[31] M. Uttinger, D. Jung, N. Dao, H. Canziani, C. L¨ubbert, N. Vogel, W. Peuk- ert, J. Harting, J. Walter，利用分析离心法探究颗粒体系的沉降非理想性，《Soft Matter》17 (2021) 2803–2814。

[32] R. H. Davis, H. Gecol，适用于多分散悬浮液且无需经验参数的受阻沉降函数，《AIChE Journal》40 (1994) 570–575。[33] S. Kumar, T. W. Pirog, D. Ramkrishna，一种估算多分散体系中颗粒受阻上浮/沉降速度的新方法，《Chemical Engineering Science》55 (2000) 1893–1904。[34] M. Abbas, E. Climent, O. Simonin, M. R. Maxey，斯托克斯流中的双分散悬浮液动力学：线性剪切流与沉降，《Physics of Fluids》18 (2006) 121504。[35]R. J. Larsen, M. L. Marx，《数理统计导论》，Prentice Hall，2005年。[36] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson，磁性纳米颗粒在生物医学中的应用，《Journal of physics D: Applied physics》36 (2003) R167。[37] F. K. Alanazi, A. A. Radwan, I. A. Alsarra，纳米金的生物药剂学应用，《Saudi Pharmaceutical Journal》18 (2010) 179–193。[38] J. M. Pingarr´on, P. Ya˜nez-Sede˜no, A. Gonz´alez-Cort´es，基于金纳米颗粒的电化学生物传感器，《Electrochimica Acta》53 (2008) 5848–5866。[39] T. Hennebel, S. De Corte, W. Verstraete, N. Boon，钯纳米颗粒的微生物生产及其在处理卤代化合物中的环境应用，《Current opinion in biotechnology》23 (2012) 555–561。[40] E. Guazzelli, J. Hinch，沉降中的涨落与不稳定性，《Annual Review of Fluid Mechanics》43 (2011) 97–116。[41] F. Bonaccorso, M. Zerbetto, A. C. Ferrari, V. Amendola，在洁净介质中利用离心场对纳米颗粒进行分选，《The Journal of Physical Chemistry C》117 (2013) 13217–13229。[42] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith 等，通过层状材料液相剥离制备的二维纳米片，《Science》331 (2011) 568–571。[43] M. Yi, Z. Shen，关于可规模化制备石墨烯的机械剥离综述，《Journal of Materials Chemistry A》3 (2015) 11700–11715。[44] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko 等，通过石墨液相剥离高产率制备石墨烯，《Nature Nanotechnology》3 (2008) 563–568。[45] U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, J. N. Coleman，石墨烯的高浓度溶剂剥离，《Small》6 (2010) 864–871。

[46] Z. Li, R. J. Young, C. Backes, W. Zhao, X. Zhang, A. A. Zhukov, E. Tillot- son, A. P. Conlan, F. Ding, S. J. Haigh 等, 《液相剥离制备石墨烯的机制》, ACS Nano 14 (2020年) 10976–10985。[47] A. O'Neill, U. Khan, J. N. Coleman, 《制备高浓度、片层尺寸增大的剥离二硫化钼分散液》, Chemistry of Ma- terials 24 (2012年) 2414–2421。[48] G. S. Bang, K. W. Nam, J. Y. Kim, J. Shin, J. W. Choi, S.-Y. Choi, 《二硫化钼纳米片的有效液相剥离及其在钠离子电池中的应用》, ACS Applied Materials & Interfaces 6 (2014年) 7084–7089。[49] T. K. Mukhopadhyay, A. Datta, 《解读溶剂在六方氮化硼液相剥离中的作用：一项分子动力学模拟研究》, The Journal of Physical Chemistry C 121 (2017年) 811–822。[50] S. Wang, B. Tao, S. Yu, C. Wei, T. Zhou, X. Chen, C. Han, C. Wang, 《深入探究液相剥离制备氮化硼纳米片》, Materials Letters 269 (2020年) 127644。[51] S. P. Ogilvie, M. J. Large, M. A. O'Mara, P. J. Lynch, C. L. Lee, A. A. King, C. Backes, A. B. Dalton, 《液相剥离二维纳米片的尺寸筛选》, 2D Materials 6 (2019年) 031002。[52] H. Chacham, J. C. Santos, F. G. Pacheco, D. L. Silva, R. M. Martins, J. P. Del'Boccio, E. M. Soares, R. Alto´e, C. A. Furtado, F. Plentz 等, 《控制液相剥离所得纳米薄片的形貌：对二维材料规模化生产的启示》, ACS Applied Nano Materials 3 (2020年) 12095–12105。[53] K. Kouroupis-Agalou, A. Liscio, E. Treossi, L. Ortolani, V. Morandi, N. M. Pugno, V. Palermo, 《二维材料的碎裂与剥离：一种统计学方法》, Nanoscale 6 (2014年) 5926–5933。[54] X. Sun, D. Luo, J. Liu, D. G. Evans, 《通过密度梯度超速离心速率分离获得单分散化学改性石墨烯》, ACS Nano 4 (2010年) 3381–3389。[55] D. Velegol, S. Shori, C. E. Snyder, 《沉降中的瑞利-贝纳德不稳定性》, Industrial & Engineering Chemistry Research 48 (2009年) 2414–2421。´H. Coll, C. G. Searles, 《密度梯度在盘式离心机中的应用》, Journal of colloid and interface science 110 (1986年) 65–72。[56] E. Loth, 《规则和不规则形状非球形固体颗粒的阻力》, Powder Technology 182 (2008年) 342–353。

这张图“LogNormalFigHeng.png”提供以下“PNG格式”版本：

http://arxiv.org/ps/2303.05257v1

此图“fig1.jpg”可从以下位置获取，格式为“jpg”：

http://arxiv.org/ps/2303.05257v1

此图“step1.png”可从以下位置获取，格式为“PNG格式”：

http://arXiv.org/ps/2303.05257v1

此图“fig2.jpg”可从以下位置获取“jpg”格式版本：

http://arxiv.org/ps/2303.05257v1

此图“step2.png”可从以下位置获取 PNG格式：

http://arxiv.org/ps/2303.05257v1