

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ШАПАРЕНКО Никита Олегович

Синтез, электрофоретическая подвижность и электрокинетический потенциал наночастиц Ag, Au, SiO₂ и TiO₂ в растворах бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ)

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Булавченко Александр Иванович

Новосибирск – 2021

Оглавление	
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Растворы ПАВ – темплаты для синтеза	12
1.1.1 Особые свойства молекул ПАВ	12
1.1.2 Строение мицелл АОТ	13
1.1.3 Мицеллярный (микроэмульсионный) синтез наночастиц	17
1.1.4 Оценка стабильности дисперсных систем в рамках теории ДЛФО	22
1.2 Электроповерхностные свойства наночастиц	25
1.2.1 Строение двойного электрического слоя	25
1.2.2 Толщина ДЭС, расчет электрокинетического потенциала	27
1.3 Экспериментальные исследования электроповерхностных свойств наночастиц в неводных средах	28
1.3.1 Носители свободных зарядов растворов ПАВ в средах с низкой диэлектрической постоянной	30
1.3.2 Экспериментальное определение поверхностного потенциала наночастиц (электрофоретическая подвижность)	36
1.3.3 Стабилизация дисперсных систем заряжающими агентами	39
1.4 Практическое использование золь наночастиц	40
1.5 Выводы по литературному обзору	44
Глава 2. Экспериментальная часть	46
2.1 Реактивы	46
2.2 Характеризация растворителей	46
2.2.1 Очистка растворителей	46
2.2.2 Вязкость	48
2.2.3 Диэлектрическая проницаемость	49
2.3 Получение гидро – и органозолой наночастиц	51
2.3.1 Наночастицы Ag и Au	51
2.3.1.1 Микроэмульсионный синтез	51
2.3.1.2 Эмульсионный синтез	54
2.3.2 Наночастицы TiO ₂ , SiO ₂	55
2.3.2.1 Микроэмульсионный синтез	55
2.3.2.2 Диспергационный метод	60
2.4 Методы характеристики наночастиц	61
2.4.1 Измерение размера (ФКС, ЯМР, ПЭМ)	61
2.4.2 Измерение электропроводности (кондуктометрия)	63

2.4.3	Измерение электрофоретической подвижности (PALS, ELS).....	65
2.4.4	Измерение поверхностного натяжения.....	68
2.5	Электрофоретическое концентрирование наночастиц	68
2.5.1	Электрофоретическое концентрирование: спектрофотометрия и лазерное сканирование наночастиц TiO ₂	70
2.5.2	Отделение от избытка АОТ	72
2.5.3	Характеризация концентратов.....	74
2.6	Анализ устойчивости коллоидных систем по теории ДЛФО	75
2.7	Получение плёнок и их исследование	77
2.7.1	Измерение краевых углов (смачиваемость)	78
2.7.2	Измерение морфологии и текстуры (АСМ, СЭМ)	79
2.8	Аналитические методы исследования наночастиц, ПАВ.....	80
2.9	Исследование каталитических свойств	83
Глава 3.	Результаты и их обсуждение	84
3.1	Общая схема исследования	84
3.2.	Получение и свойства исходных органонолей наночастиц.....	85
3.2.1	Органоноли серебра и золота	85
3.2.2	Органоноли TiO ₂ и SiO ₂	88
3.3	Влияние температуры и состава микроэмульсии АОТ на электрофоретическую подвижность наночастиц	92
3.3.1	Органоноли наночастиц TiO ₂	92
3.3.2	Органоноли наночастиц SiO ₂	96
3.4	Структура растворов АОТ по данным ФКС, ЯМР спектроскопии и кондуктометрии.....	102
3.4.1	В смесях n-гексадекан – хлороформ	102
3.5	Определение электрофоретической подвижности и расчет электрокинетического потенциала.....	114
3.5.1	Органоноли Ag, Au.....	114
3.5.2	Органоноли SiO ₂	116
3.6	Анализ стабильности золей SiO ₂ в рамках теории ДЛФО	121
3.6.1	Органоноли SiO ₂	121
3.6.2	Водные растворы АОТ и гидроноли SiO ₂	123
3.6.3	Устойчивость гидронолей SiO ₂	131
3.7	Сравнение водных и органических растворов АОТ и золей SiO ₂	132
3.8	Перспективы практического использования	134
3.8.1	Сорбция (гетерокоагуляция) наночастиц Ag и Au на SiO ₂	134
3.8.2	Получение и характеризация проводящих пленок наночастиц	136
3.8.3	Формирование пленок из гидронолей SiO ₂ : образование «coffee rings»	142

3.8.4 Формирование смешанных пленок Ag@SiO ₂ и Ag@TiO ₂	145
3.8.5 Пленки в полимерах	147
3.8.6 Фотодеструкция в присутствии наночастиц TiO ₂	150
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	152
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	153
БЛАГОДАРНОСТИ	154
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	155
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	174

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

EPD – electrophoretic deposition (электрофоретическое осаждение)

ПАВ – поверхностно-активное вещество

Упомянутые в работе поверхностно-активные вещества:

АОТ – аэрозоль ОТ, бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия

Igepal CO 520 – оксиэтилированный нонилфенол, средняя степень оксиэтилирования 5

Triton N-42 – оксиэтилированный нонилфенол, средняя степень оксиэтилирования 4

Span 85 – сорбитантриолеат

Span 80 – сорбинан олеат

Tween 85 – полиоксиэтилированный сорбитантриолеат

OLOA 1200 – полиизобутилен сукцинимид

ПВП – поливинилпирролидон

ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ)

со-ПАВ – поверхностно-активное вещество, сопутствующее основному

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

V_s/V_0 – солюбилизационная емкость, отношение объема водной псевдофазы к объему всей системы

ФКС – фотон-корреляционная спектроскопия

kcps – kilocount per second (тысяч фотонов в секунду)

DLS – dynamic light scattering (динамическое светорассеяние)

SLS – static light scattering (статическое светорассеяние)

NNLS – non-negatively constrained least squares (метод неотрицательных наименьших квадратов)

SAXS – small-angle X-ray scattering (малоугловое рассеяние рентгеновских лучей)

SANS – small-angle neutron scattering (малоугловое рассеяние нейтронов)

ELS – electrophoretic light scattering (электрофоретическое рассеяние света)

LDE – laser Doppler electrophoresis (лазерный доплеровский электрофорез)

PALS – phase analysis light scattering (фазовый анализ рассеянного света)

EDAX – energy dispersive X-ray analysis (энергодисперсионный анализ)

ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ТГ – термогравиметрия

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
РФА – рентгенофазовый анализ
СИ – синхротронное излучение
Теория ДЛФО – теория Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека
ζ-потенциал – электрокинетический потенциал
ППРП – поверхностное плазмонное резонансное поглощение
ДЭС – двойной электрический слой
ПИ – противоионы
ПОИ – потенциалопределяющие ионы
PMMA – poly (methyl methacrylate) particles
TEOS – тетраэтил ортосиликат (тетраэтоксисилан)
TTIP – изопропоксид титана (тетраизопропоксид титана)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Стабильные золи наночастиц с высокой электрофоретической подвижностью широко применяются в электрофоретических дисплеях (e-books) [1–4], принтерах для 2- и 3D-печати в качестве металлосодержащих сольвентных чернил [5–7]. С помощью зольей методом электрофоретического осаждения (EPD) [8–9] производят формирование высококачественных антикоррозионных покрытий [10–12], предотвращают фрикционный износ двигателей внутреннего сгорания (ДВС) [13] и проточную электризацию трубопроводов при обработке и транспортировке нефти [14–15]. В связи с этим исследование и создание стабильных гидро- и органозолой наночастиц является весьма актуальной практической и научной задачей. В соответствии с теорией Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО) важнейшими факторами, определяющими стабильность зольей, являются поверхностный потенциал (заряд) частиц и толщина диффузного двойного электрического слоя (ДЭС). Помимо стабильности эти фундаментальные параметры наночастиц в жидких средах определяют электрофоретическую подвижность – способность частиц направленно двигаться при наложении внешнего электрического поля. Факторами, влияющими на электроповерхностные свойства наночастиц, являются свойства растворителя (диэлектрическая проницаемость, вязкость и сольватирующая способность), состав и концентрация «фонового» электролита; структура поверхностного слоя наночастиц и наличие заряжающих агентов.

Перспективными заряжающими агентами наночастиц являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Это связано с тем, что ПАВ в золях выполняют несколько важных функций: формируют на поверхности наночастиц фиксированный поверхностный заряд; стабилизируют частицы по отношению к коагуляции, а также являются источником и стабилизатором свободных зарядов в объеме раствора, без которых невозможно формирование диффузной части ДЭС. Поэтому изучение механизмов диссоциации, мицеллообразования и адсорбции ПАВ на наночастицах в различных растворителях дает ключ к пониманию и регулированию этих функций.

В исследовательском плане базовыми экспериментально определяемыми параметрами, на основании которых производится расчет электрокинетического потенциала (ζ -потенциал, дзета-потенциал) по тем или иным моделям, и оценка стабильности зольей, являются электрофоретическая подвижность (скорость движения частиц в однородном электрическом поле напряженностью 1 В/м) и электропроводность растворов. Одним из самых популярных заряжающих агентов является бис-(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (АОТ); в качестве растворителей используются как полярные, так и неполярные растворители. Причем в последнее время интерес к неполярным растворителям значительно вырос.

Степень разработанности темы исследования

Наиболее детально электростатическая стабилизация органоzeлей ПАВ исследована в предельных углеводородах (УВ). Установлено, что свободные заряды (так называемые «наноионы») возникают только при концентрациях, значительно превышающих критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Предложен и обоснован флуктуационный механизм возникновения «наноионов». Показано, что и частицы в предельных УВ начинают проявлять электрофоретическую подвижность только при концентрациях, значительно превышающих ККМ. Однако некоторые важные вопросы, касающиеся причин возникновения и стабилизации зарядов и электрофоретической подвижности наночастиц в растворах ПАВ, остаются открытыми, в том числе:

- способы увеличения электрофоретической подвижности наночастиц в органоzeлях в области низких концентраций ПАВ (до ККМ);
- механизмы возникновения, природа носителей и стабилизации свободных зарядов в смесях предельные УВ – полярный растворитель;
- выбор корректных приближений для расчетов электрокинетического потенциала и стабильности органоzeлей (в рамках теории ДЛФО) в широком диапазоне концентраций ПАВ;
- применение электрофоретического концентрирования органоzeлей и выделение жидкофазных концентратов для получения разнообразных пленок и композитов.

Цель работы

Цель работы заключалась в получении и анализе электроповерхностных свойств и стабильности органоzeлей наночастиц Ag, Au, SiO₂ и TiO₂ в растворах АОТ в предельных углеводородах и в их смесях с хлороформом в широком диапазоне концентраций (до и выше ККМ). Для достижения описанных целей были поставлены следующие **задачи**:

- синтез (микроэмульсионный и эмульсионный) и характеристика (определение электрофоретической подвижности, электрокинетического потенциала, поверхностного заряда и гидродинамического диаметра) наночастиц Ag, Au, SiO₂ и TiO₂;
- изучение влияния состава и температуры на электрофоретическую подвижность полученных наночастиц; определение наиболее эффективного фактора, способствующего увеличению электрофоретической подвижности наночастиц;
- исследование структуры и электропроводности растворов АОТ в смеси н-гексадекан-хлороформ и в воде: установление носителей свободных зарядов, механизмов их образования и стабилизации;

- расчет параметров, необходимых для анализа стабильности наночастиц в дисперсиях в рамках теории ДЛФО: дебаевской толщины ДЭС, электрокинетического потенциала и заряда наночастиц.

Научная новизна

На основании данных фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС), кондуктометрии и ^1H -ЯМР спектроскопии детально исследована и описана структура растворов АОТ как в органических (смесь *n*-гексадекан – хлороформ), так и в водных растворах. Определены носители свободных зарядов (ионизированные молекулы и мицеллы АОТ), предложены формулы для расчетов удельной электропроводности в этих системах и определены вклады каждой из составляющих. Полученные результаты позволили определить ионную силу растворов и рассчитать значения дебаевской толщины ДЭС и электрокинетические потенциалы наночастиц. Расчетами по теории ДЛФО определена роль электростатического фактора стабилизации в водных и неводных дисперсиях АОТ.

Теоретическая и практическая значимость

Частичная или полная замена предельных УВ в золях на хлороформ приводит к рекордному (для малополярных дисперсионных сред) росту электрофоретической подвижности наночастиц (до $4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$). Полученные золи наночастиц с высокой электрофоретической подвижностью перспективны для применения в электрофоретических дисплеях, так как увеличение подвижности обеспечивает более быстрое время отклика. Кроме того, электрофорезом из зольей можно выделять жидкофазные концентраты наночастиц для формирования плазмонных, проводящих, токогенерирующих и иных покрытий и композитов. В теоретическом плане, исследования толщины ДЭС позволяют корректно выбирать приближения для расчета электрокинетического потенциала и, соответственно, производить оценку устойчивости дисперсий в рамках теории ДЛФО.

Методология и методы исследования

Методология исследования включала в себя комплексное изучение современными физико-химическими методами водных и неводных растворов АОТ, зольей наночастиц Ag, Au, SiO₂, TiO₂; пленок и композитов на их основе.

Электрофоретическую подвижность определяли методами фазового анализа рассеянного света (**PALS**) и электрофоретического рассеяния света (**ELS**). Эффективные гидродинамические диаметры наночастиц определяли методами фотон-корреляционной спектроскопии (**ФКС**) и просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**). Размеры молекул и мицелл АОТ определяли методом **ФКС** и диффузионно-упорядоченной ^1H -ЯМР спектроскопией. Удельную электропроводность растворов АОТ исследовали методом **кондуктометрии**. Концентрацию

наночастиц в золях определяли **спектрофотометрически**, в твердофазных композитах – **элементным микроанализом**.

Пленки наночастиц на подложках исследовали сканирующей электронной микроскопией (**СЭМ**), атомно-силовой микроскопией (**АСМ**), и энерго-дисперсионным анализом (**EDX**). Твердофазные композиты анализировали синхронным термическим анализом (**ТГ**) + дифференциальной ТГ (**ДТГ**) + дифференциальной сканирующей калориметрий (**ДСК**) и методом рентгенофазового анализа (**РФА**). Смачиваемость пленок определяли методом **краевых углов**.

Полученные в результате исследований данные подтвердили актуальность работы и позволили сформулировать **положения, которые выносятся на защиту**:

1. Структура растворов АОТ и носители свободных зарядов в смеси н-гексадекан – хлороформ и в воде в зависимости от концентрации АОТ.

2. Определение толщины диффузной частиц ДЭС в растворах АОТ и анализ применимости приближений Гельмгольца-Смолуховского и Хюккеля – Онзагера для расчета электрокинетического потенциала и устойчивости дисперсий в рамках теории ДЛФО.

3. Способы варьирования электрофоретической подвижности и дзета-потенциала наночастиц в зависимости от различных факторов (состав растворителя; температуры; добавок воды и неионных ПАВ).

4. Особенности электрофоретического концентрирования органозолой наночастиц Ag, Au, SiO₂ и TiO₂.

5. Закономерности формирования пленок и композитов из электрофоретических концентратов; результаты определения их шероховатости и смачиваемости.

Личный вклад автора

Синтез наночастиц выполнен совместно с коллегами по лаборатории. Характеризация частиц и все другие экспериментальные работы, а также обработка результатов выполнены исключительно автором работы. Исследования методом ЯМР-спектроскопии проведены Компаньковым Н.Б. Исследования методом СЭМ проведены к.х.н. Максимовским Е.А. Термогравиметрические анализы проведены к.х.н. Плюсниным П.Е. Исследования методом ПЭМ выполнены к.х.н. Зайковским В.И. Анализ полученных данных и подготовка материалов для публикации проводилась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, применении комплекса высокочувствительных физико-химических методов исследования, согласованности экспериментальных данных, полученных в условиях

воспроизводимости. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их публикация в рецензируемых научных журналах и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих конференциях: Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 80-летию со дня рождения Е.В. Соболева (Новосибирск, 2016); The Fourth International Scientific Conference «Advances in synthesis and complexing» (Москва, 2017); МНСК – 2017 (Новосибирск, 2017); Конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2018); V International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics, V IC-CCPCM (St. Petersburg, 2018); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (Минск, Беларусь, 2020); 3-й Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИИССФМ – 2020 (Новосибирск, 2020).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 9 статей в международных рецензируемых журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science и рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия» и п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 177 страницах, основной текст работы содержит 93 рисунка и 27 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (249 наименований) и приложения (1 рисунок, 4 таблицы).

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44 «Фундаментальные основы химии», проект 0300-2019-0001 «Структурные трансформации обратномицеллярных и каликс[n]ареновых супрамолекулярных систем в процессах экстракционного концентрирования благородных металлов, синтеза наночастиц и создания новых материалов», при поддержке грантов РФФИ (15-13-00080) и РФФИ (19-33-90022 и 20-03-00017).

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Растворы ПАВ – темплаты для синтеза

1.1.1 Особые свойства молекул ПАВ

Востребованность ПАВ в нанохимии и нанотехнологии в качестве основных структурных элементов [16], нанореакторов [17–18], стабилизаторов и заряжающих агентов наночастиц [19–21] обусловлена специфическим строением молекул. ПАВ – химические соединения, адсорбирующиеся на поверхности раздела фаз и образующие на ней слой повышенной концентрации (адсорбционный слой). Общая особенность ПАВ заключается в том, что их молекулы содержат обособленные атомные группы, по-разному взаимодействующие с растворяющей средой. Например, неполярные углеводородные радикалы имеют повышенное химическое сродство с неполярными средами и определяют растворимость ПАВ в «масляной» фазе. Полярные группы, наоборот, проявляют химическое сродство к полярным средам и определяют растворимость ПАВ в водной среде. Неполярные радикалы называются липофильными (гидрофобными, олеофильными), полярные группы – гидрофильными. Таким образом, характерный признак «классических» ПАВ – дифильность (амфифильность), то есть двойственность свойств. Соотношение полярных и неполярных атомных групп в молекулах ПАВ определяет их основные физико-химические и технологические свойства. Это соотношение называют гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) и выражают числами условной шкалы, характеризующими области предпочтительного применения поверхностно-активных веществ [22].

Количественным параметром, характеризующим адсорбируемость молекул ПАВ, является поверхностная активность [23–25]. С ростом длины гидрофобной цепи поверхностная активность ПАВ возрастает (правило Траубе) и усиливается их особенное поведение в растворе. При малых концентрациях ПАВ образуют истинные растворы из отдельных молекул или ионов. С ростом концентрации двойственность свойств молекул таких дифильных веществ приводит к самоассоциации их в растворе, в результате образуются мицеллы. Мицеллы – агрегаты (ассоциаты) из длинноцепочечных дифильных молекул (ионов) ПАВ, образующиеся самопроизвольно при определенной концентрации (10^{-4} – 10^{-2} % мол.), которая зависит от природы полярной группы и длины углеводородной цепи молекулы. Образование мицелл происходит при концентрациях, превышающих довольно узкую область – критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Мицеллы бывают прямыми и обратными. Прямые мицеллы образуются в водной фазе, их углеводородные цепи располагаются во внутренней части мицеллы, образуя ядро, внешняя оболочка состоит из полярных групп. Обратные мицеллы образуются в органических (неполярных) растворителях. В отличие от мицелл прямого типа,

ядро обратной мицеллы формируют гидрофильные группы ПАВ, углеводородные радикалы образуют олеофильную оболочку, экранирующую внутреннюю гидрофильную часть мицеллы от контакта с углеводородной (неполярной) средой. Схематично вид обратной мицеллы можно представить следующим образом (рис. 1): неполярные группы молекул ПАВ ориентированы наружу (к растворителю); полярные группы молекул ПАВ практически не контактируют с растворителем; в полярном ядре мицеллы находятся «свободные» молекулы воды.

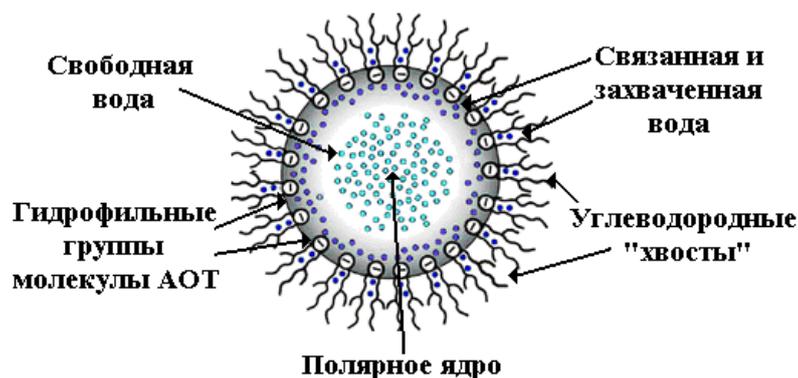


Рис. 1. Схематическое изображение мицеллы с солюбилизированной водной псевдофазой

Механизмы и условия образования, а также строение мицеллярных растворов довольно подробно изучались в работах Русанова с коллегами [26–28].

Особенность строения обратных мицелл, связанная с двойственной природой образующих их молекул ПАВ, позволяет широко применять такие вещества в качестве ограничивающих темплатов для получения различных наночастиц.

1.1.2 Строение мицелл АОТ

Наиболее широко используемым мицеллообразующим ПАВ с хорошо изученной структурой обратных мицелл является анионный АОТ. Преимуществами АОТ являются коммерческая доступность, высокая растворимость в большинстве органических растворителей, заряжающие и стабилизирующие свойства. Однако в воде АОТ растворяется плохо (1.35 % по массе), образуя сферические мицеллы прямого типа с числами агрегации около 15. Большинство работ посвящено исследованию растворов АОТ в органических средах, работ по исследованию водных растворов АОТ значительно меньше.

В обзоре [29] были рассмотрены вопросы агрегации и мицеллообразования ПАВ в неводных растворителях. Отмечается, что числа агрегации АОТ обычно составляют от 12 до 40 в неполярных растворителях. Однако существуют также тримеры АОТ [30], и в некоторых случаях агрегация АОТ приводит к 6-мерам и 14-мерам [31]. Агрегация «сухого» АОТ сильно

зависит от используемого растворителя и от концентрации. Например, средние числа агрегации АОТ в н-октане, н-декане и н-додекане составили 30, 37 и 44 соответственно (определены методом статического светорассеяния). В CCl_4 АОТ при низких концентрациях ($<10^{-6}$ М) существует в мономерной форме, при концентрации $<10^{-3}$ М мономеры и мицеллы находятся в равновесии. ККМ и число агрегации составляют $2 \cdot 10^{-4}$ М и 17 соответственно [32].

Авторы работы [33] исследовали обратные мицеллы АОТ в изооктане методом ФКС. Радиус мицелл составлял 1.5 нм и почти не изменялся в зависимости от температуры и концентрации АОТ (в диапазоне концентраций от 0.5 мМ до 0.2 М).

В давней работе [34] комбинацией классических методов (светорассеянием и вискозиметрией) исследовали состояние растворов АОТ в разных органических растворителях (углеводороды, спирты). В большинстве растворителей (кроме метанола) наблюдалось формирование мицелл. Числа агрегации варьировались от 6 (трет-амиловый спирт) до 29 (гексадекан). В предельных углеводородах образуются мицеллы АОТ, близкие по форме к сфере: числа агрегации 25–29; гидродинамический радиус 1.5 нм. Отклонения от сферической формы и размера мицелл авторы объясняют присутствием примесей в исходном АОТ. Скорее всего, примесные молекулы локализуются в полярном ядре мицеллы, образуя водородные связи с полярными группами молекулы АОТ, дополнительно стабилизируя обратную мицеллу.

Строению «сухих» мицелл посвящены работы 70 – 80-х годов. В более современных работах рассматриваются трехкомпонентные системы, состоящие из ПАВ, неполярного растворителя и дополнительно введенного полярного растворителя, в основном воды (микроэмульсии типа «вода в масле»). Основными макроскопическими параметрами, которые характеризуют подобные системы, являются сольубилизационная емкость (отношение объема водной псевдофазы к объему всей системы) и отношение молярных концентраций воды и ПАВ ($W = [\text{вода}]/[\text{ПАВ}]$). Именно содержание водной псевдофазы и взаимодействие полярных групп молекул ПАВ с молекулами воды определяют размер наночастиц, получаемых в мицеллах. Увеличение водной псевдофазы ведет к изменениям формы и структуры обратных мицелл (от сферической к цилиндрической) [35]. Наличие воды значительно влияет на величину ККМ, поэтому большое количество работ посвящено исследованию содержания воды в обратномицеллярных системах на основе АОТ. Дополнительная очистка и осушка как растворителя, так и ПАВ также влияет на положение ККМ из-за присутствия примесей, в том числе воды.

Структура «пустых» мицелл АОТ исследована разными методами: флуоресцентного анализа [36], ИК–Фурье спектроскопии [37–38], синхротронного малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) [39], малоуглового рассеяния нейтронов (SANS) [40], ^1H -ЯМР спектроскопией [41] и др. При этом установлены следующие закономерности: ККМ имеет узкую

область и определяется такими факторами, как температура, природа растворителя и массовое содержание воды; при увеличении концентрации АОТ выше ККМ наблюдается постоянный рост образующихся мицелл с изменением формы от сфер до сфероидов; форма нормализованных полос О-Н в ИК-спектрах зависит от молярного отношения вода/АОТ и почти не зависит от водной псевдофазы; микровязкость мицеллярных растворов увеличивается с увеличением концентрации АОТ и не зависит от типа противоиона.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов (SANS) была исследована структура мицелл АОТ в *n*-декане при наличии небольшого количества воды [42]. Показано, что полярная область мицелл АОТ имеет радиус 9.4 Å (5 Å приходится на полярные группы молекул АОТ, 4.4 Å – на слой связанной воды). В углеводородные хвосты мицелл длиной 8 Å на 2.4 Å проникают молекулы растворителя. Числа агрегации таких мицелл составляют порядка 22.

В работе [37] исследовали влияние отношения воды/АОТ (*W*) и солубилизационной емкости в микроэмульсиях вода/АОТ/*n*-гептан методом ИК-Фурье спектроскопии. После исключения нежелательного вклада С-Н и поправок на концентрацию воды обнаружили, что форма нормализованных полос О-Н зависит от *W* и почти не зависит от солубилизационной емкости. Также в работе удалось оценить долю связанной воды как функцию *W*.

Помимо количества солубилизированной воды, на структуру обратных мицелл оказывает влияние и природа растворенного в воде вещества. Например, макромолекулы (белки) могут взаимодействовать с полярными группами ПАВ, что может приводить к серьезным изменениям структуры мицелл. В зависимости от веществ может изменяться размер и форма мицелл. Но существенное взаимодействие воды с молекулами ПАВ может быть и в случае отсутствия макромолекул в полостях мицелл. В работе [43], исходя из данных об изменении плотности микроэмульсии при увеличении *W*, был сделан вывод о значительном взаимодействии воды с полярными группами АОТ, приводящем к структурным изменениям мицелл (переход от сферической к цилиндрической форме).

Из вышесказанного следует, что в мицеллах происходит сильное взаимодействие между молекулами ПАВ и водой, что приводит к перераспределению воды и изменению формы мицеллы. В большинстве случаев влияние воды на микроэмульсии типа вода/ПАВ/органический растворитель изучают с помощью ИК-спектроскопии. Следует также подчеркнуть, что на свойства мицелл оказывает влияние не только содержание водной псевдофазы, но и природа ПАВ.

В работе [41] характеризовали обратные мицеллы АОТ с разными противоионами (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и Mg^{2+}) ^1H -ЯМР спектроскопией. Показано, что ^1H -ЯМР спектроскопия является отличным методом для анализа микроэмульсий с АОТ и позволяет получать информацию о чистоте, содержании воды и взаимодействии противоиона с анионной группой. Отмечено много

общего между сигналами в растворах АОТ со щелочными противоионами (один пик воды), однако в ЯМР-спектрах $Mg(AOT)_2$ наблюдаются значительные отличия: два отдельных сигнала, относящихся к воде (рис. 2). Предполагается, что один сигнал показывает воду, координированную при контакте с ионом Mg^{2+} , а второй сигнал исходит от воды в микроэмульсии. Величина химического сдвига увеличивается с увеличением W как для щелочных, так и для щелочноземельных противоионов. Представленные результаты показывают, что ЯМР спектроскопия чувствительна к самосборке молекул АОТ.

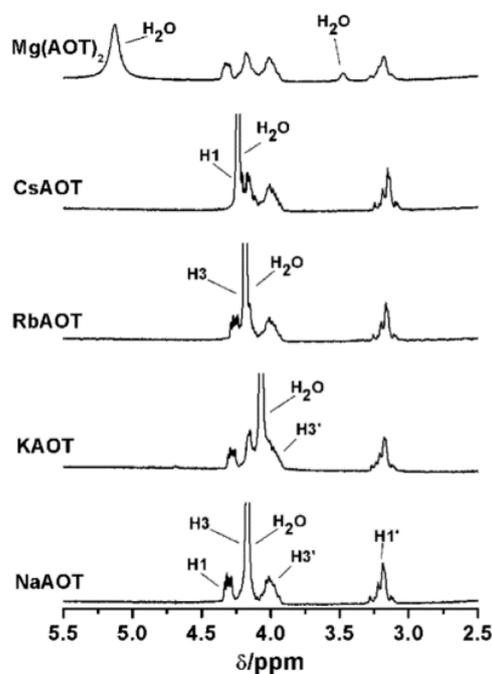


Рис. 2. ¹H-ЯМР спектры 0.05 М растворов M(AOT) (M(AOT)₂) в циклогексане при W=4.

Также методом ¹³C-ЯМР спектроскопии исследовали АОТ в хлороформе [44]. Показано, что в хлороформе критическая концентрация мицеллообразования АОТ составляет $4 \cdot 10^{-4}$ М, а число агрегации составляет около 5 (что значительно ниже, чем в предельных УВ).

В заключение обзорной части по структуре мицелл АОТ можно выделить следующие особенности:

- 1) размер мицелл определяется солюбилизационной емкостью, отношением молярной концентрации воды к ПАВ, природой ПАВ и растворителем;
- 2) узкий диапазон ККМ;
- 3) высокие концентрации функциональных групп ПАВ и со-ПАВ;
- 4) малые размеры мицелл, узкие функции распределения по размерам;
- 5) динамический характер мицеллярных ассоциатов, обуславливающий легкость межмицеллярного и межфазового обмена;

- б) в предельных УВ молекулы АОТ образуют сферические мицеллы с числами агрегации около 30;
- 7) значительные электростатические поля внутри полярного ядра мицелл, обусловленные ионной природой молекул АОТ ([45]);
- 8) легкость варьирования содержания свободной и связанной воды;

В то же время следует отметить недостаточную изученность мицеллообразования АОТ в смесях неполярный–полярный растворитель и в полярных растворителях.

Перечисленные свойства мицеллярных растворов определили особые перспективы использования обратных мицелл в качестве нанореакторов (темплатов) для синтеза самых разнообразных наночастиц в виде как стабильных органозолей, так и ультрадисперсных порошков.

1.1.3 Мицеллярный (микроэмульсионный) синтез наночастиц

Мицеллярный (микроэмульсионный) синтез наночастиц получил широкое распространение во многом благодаря своей простоте и универсальности. Метод синтеза заключается в смешении двух обратных микроэмульсий (типа «вода в масле»), одна из которых содержит прекурсор получаемых частиц, а другая восстановитель, или осадитель. Конечный размер и форма наночастицы обусловлены геометрическими параметрами обратных мицелл. На рис. 3 представлена принципиальная схема мицеллярного синтеза.

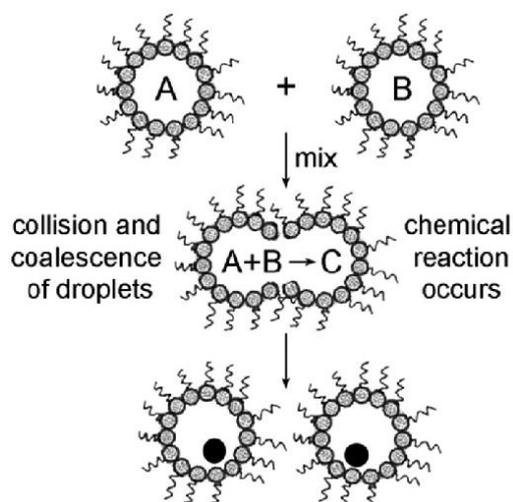


Рис. 3. Схема формирования частиц в обратных мицеллах.

Процесс формирования частиц в обратных мицеллах включает в себя несколько стадий:

- 1) слияние водных ядер сталкивающихся мицелл (коалесценция);
- 2) химическая реакция между компонентами солюбилизированных растворов;

3) стадия нуклеации (зародышеобразование) с последующим внутримицеллярным ростом наночастицы.

Особенностью синтеза наночастиц в обратных мицеллах является межмицеллярный обмен. Данному явлению посвящено большое количество работ. Например, в работе [46] исследовали кинетику обмена содержимым полярных ядер между мицеллами АОТ в зависимости от их размера и температуры реакционной среды. Авторами предложены две схемы реакции в обратных мицеллах: 1) при коалесценции протекает химическая реакция, а затем происходит разделение капли на мицеллу, содержащую продукт реакции, и «пустую» мицеллу; 2) после коалесценции происходит отделение «пустой» мицеллы; затем в мицелле с реагентами протекает химическая реакция с образованием продукта.

Скорость межмицеллярного обмена при синтезе наночастиц зависит от растворителя, добавления со-ПАВ, добавления органических веществ, содержания водной псевдофазы. В работе [47] показано, что добавление неионного ПАВ (Tergitol NP-5) значительно уменьшает размер получаемых частиц.

Мицеллярный (микроэмульсионный) синтез наночастиц металлов

Типичный синтез наночастиц серебра или золота в мицеллах заключается в восстановлении прекурсора серебра или золота гидразином (боргидридом натрия) в системе вода/ПАВ/н-алкан. В работе [48] соль серебра восстанавливали гидразином и боргидридом натрия в мицеллах АОТ в изооктане. В зависимости от W (2–15) и концентрации восстановителей (10^{-5} – $6.8 \cdot 10^{-2}$ М) получались частицы с диаметром 3–8 нм. Авторы показали, что при постоянном значении W и постоянной концентрации восстановителя в изооктане получаются частицы с большим размером (5.5 нм), чем в циклогексане (3 нм).

В работе [49] наночастицы серебра получали в обратных микроэмульсиях АОТ/вода/додекан путем восстановления нитрата серебра моногидратом гидразина. Результаты ПЭМ показали, что все частицы имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам. Показано, что увеличение концентрации $AgNO_3$ ведет к ускорению роста частиц; более высокое значение W дает больший размер частиц и больший разброс по размерному распределению. Помимо гидразина и боргидрида натрия описано применение других восстановителей: цитрата натрия [50], гидроксилкильных радикалов [51], органических восстановителей (альдегид, углевод) [52–53]. В качестве ПАВ используются как ионные (АОТ), так и неионные ПАВ (Span, Tergitol и др.) [54].

Кинетика образования наночастиц серебра в мицеллах АОТ была изучена и описана в работе путем записи спектров оптического поглощения в зависимости от времени [55–56]. Показано, что на длине волны $\lambda=412$ нм, соответствующей плазмонному резонансу наночастиц

серебра, большинство моделей, описывающих эволюцию спектров оптического поглощения, согласуются между собой.

Авторы работы [57] предложили нетипичный восстановитель для синтеза наночастиц металлов в обратных мицеллах. Стабильные частицы серебра и меди получали путем восстановления солей серебра и меди кверцетином (натуральный растительный пигмент из группы флавоноидов) в обратных мицеллах АОТ (вода/АОТ/*n*-алкан) в присутствии кислорода воздуха. *W* варьировалось в диапазоне 1–10, полученные частицы имели диаметр 2–3 нм с узким распределением частиц по размерам.

Тамура с коллегами [58] получали наночастицы иодида серебра путем смешивания двух микроэмульсий, содержащих нитрат серебра и иодид калия в АОТ в *n*-гептане или толуоле. Исследовали частицы, синтезированные с *W* = 2, 4, 8, 16 и 32. По данным ПЭМ, диаметр полученных наночастиц варьировался в широком диапазоне и составил 4–240 нм, и увеличивался пропорционально увеличению *W*.

В работе [59] провели синтез наносеребра путем восстановления нитрата серебра в обратных микроэмульсиях Igeral CO-520 в циклогексане. Полученные частицы имели размер 10–100 нм, с узким равномерным распределением. Средний размер частиц увеличивался с увеличением концентрации нитрата серебра и *W*.

Как и частицы серебра, наночастицы золота синтезируют путем восстановления предшественника золота (чаще всего используют золотохлористоводородную кислоту). В работе [60] синтез наноконкомпозитов золота проводили восстановлением HAuCl_4 в водном растворе пол-1-винил-1,2,4-триазола (стабилизатор). Формировались красно-коричневые золи, из которых в виде порошка выделяли наноконкомпозиты золота темно-красного цвета. Размер частиц составил 5–10 нм.

Стабилизаторами (которые иногда являются и восстановителями) при синтезе наночастиц золота могут являться различные соединения: тиолы [61–62], фосфины [63], цитрат натрия [64], биофлавоноиды (рутин, кверцетин, лютеолин) [65], Тритон X-100 [66–68], Triton N-42 [69], полиэтиленгликоль [70], аэрозоль ОТ [71–73] и многие другие соединения.

В работе [74] формировали наночастицы золота в мицеллах АОТ в *n*-гептане. Было обнаружено, что размер частиц золота зависит от размеров мицелл, что говорит о стабилизации наночастиц адсорбционными слоями АОТ. Следовательно, изменяя диаметр мицелл или концентрацию исходных реагентов, можно управлять размерами синтезируемых частиц [75]. В качестве примера в работе [76] был проведен синтез наночастиц золота восстановлением золотохлористоводородной кислоты сульфитом калия в системе АОТ/вода/*n*-изооктан. Полученные частицы в зависимости от размера имели длину волны максимума поглощения в диапазоне от 520 до 570 нм, что говорит о наличии плазмонных свойств у частиц.

Мицеллярный синтез наночастиц оксидов

В основе микроэмульсионного (мицеллярного) метода синтеза частиц диоксида титана и кремния лежит реакция гидролиза прекурсоров титана и кремния непосредственно в мицеллах. В качестве предшественников наиболее часто используют тетраэтоксисилан (tetraethyl orthosilicate, tetraethoxysilane, TEOS) и тетраизопропоксид титана (titanium (IV) tetraisopropoxide, ТТИР). Важнейшими параметрами регулирования и распределения размера получаемых частиц являются соотношение состава микроэмульсии (вода/ПАВ/предшественник титана/кремния), температура реакции и концентрация исходных компонентов. Методика получения состоит в следующем: в растворы с поверхностно-активным веществом вводят определенное количество водного раствора и затем добавляют ТТИР (или TEOS), гидролиз протекает в самих мицеллах [77–79].

В качестве мицеллообразующих ПАВ могут выступать различные как неионные, так и ионные вещества. Например, в работе [80] в качестве ПАВ используется АОТ, а в качестве растворителя – гептан. В работе [81] в качестве ПАВ использовалась смесь Tergitol NP-5 и АОТ, растворенные в циклогексане. Циклогексан в качестве растворителя встречался во многих работах [82–84], однако в качестве ПАВ использовались как неионные Тритон X-45 (ТХ-45), Тритон X-100, так и анионный АОТ. В работе [85] проводили синтез TiO_2 в циклогексане, а в качестве ПАВ использовали Brij (Brij 52, 56, 58) с разными гидрофильными группами или ПАВ (Tween 20, 60, 85) с разными гидрофобными группами.

Авторы работы [86] получали наночастицы TiO_2 по реакции между хлоридом титана и аммиаком в обратно-микроэмульсионной системе: поли(оксиэтилен)₅нонилфенольный и поли(оксиэтилен)₉нонилфенольный эфиры в циклогексане. Полученные аморфные наночастицы TiO_2 преобразовывались в анатаз при нагревании от 200 до 750 °С и в рутил при температуре свыше 750 °С.

В таблице 1 приведены литературные данные мицеллярного синтеза различных наночастиц. Важно, что микроэмульсионный метод синтеза позволяет получать наночастицы в широком диапазоне размеров.

Таблица 1.

Литературные данные, отражающие зависимость размера наночастиц от мицеллярной системы

Наночастица	Мицеллярная система	Реагенты	Диаметр наночастиц, нм	Ссылка
Ag	Додекан/АОТ	AgNO ₃ +N ₂ H ₄ ·H ₂ O	2–5	[49]
ZnO	ЦТАБ/н-октан	Zn(NO ₃) ₂ (NH ₄) ₂ CO ₃	14	[87]
Ag	АОТ/декан АОТ/гептан АОТ/гептан-NP-5 АОТ/гептан+толуол АОТ/циклогексан	AgNO ₃ + NaBH ₄	6 22 7.14 7.6 5.4	[47]
CeO ₂	ЦТАБ/н-октан	Ce(NO ₃) ₃ (NH ₄) ₂ CO ₃	3.7	[88]
Ag Cu	АОТ/н-октан или н-гептан	AgNO ₃ Кверцетин (C ₁₅ H ₁₀ O ₇) Cu(NO ₃) ₂	2–3	[57]
Ag	BSSP/декан	AgNO ₃ NaBH ₄	8±1.7	[89]
Ag				[48]
Fe(OH) ₃	АОТ/изооктан	FeCl ₃ NaOH	2-6	[90]
AgI	АОТ/н-гептан или толуол	AgNO ₃ KI	4–240	[58]
Eu:Y ₂ O ₃	NP5 (NP9) / петролейный эфир	Eu(NO ₃) ₃ Y(NO ₃) ₃ NH ₄ OH	10–100	[91]
AgBr	ЦТАБ/ н-бутанол		2–10	[92]
ZnSe	АОТ/гептан	Zn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O Na ₂ Se	3.7	[93]

Стоит отметить, что, помимо микроэмульсионного метода синтеза, существуют и другие как химические, так и физические методы синтеза. Однако наиболее удобным является микроэмульсионный (мицеллярный). Достоинствами этого метода являются: стабильность получаемых золей, равномерное распределение по размерам, скорость и простота синтеза. Важно, что частицы имеют размерный эффект (в отличие от физических методов, например), что позволяет в дальнейшем получать пленки с равномерным распределением.

Из представленного выше можно сделать следующие выводы о мицеллярном синтезе наночастиц:

- 1) простота и гарантированность успеха;
- 2) высокое качество: узкая функция распределения по размерам;

- 3) широкие возможности (сложный состав, полислойность и т.д.);
- 4) хорошая изученность;
- 5) возможность получения наночастиц как в виде ультрадисперсных порошков, так и в виде стабильных органозолей.

Важно отметить, что в последнее время исследователи стараются целенаправленно получать наночастицы именно в виде стабильных гидро- или органозолей по следующим причинам. В золях наночастицы «свободны», «одинокы» (т.е. не связаны в агрегаты или в агломераты, как в ультрадисперсных порошках) и совершают броуновское движение. В результате и при «прямом» практическом использовании, и при формировании с их участием композитов частицы равномерно распределяются в объемной или поверхностной фазе и не теряют свою индивидуальность. Это дает возможность сохранить либо целенаправленно использовать размерный эффект – основное преимущество наночастиц по сравнению с обычными «объемными» материалами.

В соответствие с современными представлениями классической [94, 95] и «расширенной» (extended (XDLVO) [96]) теорией ДЛФО стабильность золей определяют как поверхностные и объемные свойства самих наночастиц, составляющих дисперсную фазу:

- 1) размер, материал и внутренняя структура наночастиц;
- 2) поверхностный потенциал (заряд);
- 3) толщина диффузной части ДЭС;

так и свойства дисперсионной среды:

- 4) растворитель (его диэлектрическая проницаемость, вязкость и сольватирующая способность);
- 5) состав и концентрация «фонового» электролита.

Поэтому далее будут рассмотрены основные положения теории ДЛФО, электроповерхностные свойства наночастиц и носители свободных зарядов в мицеллярных растворах.

1.1.4 Оценка стабильности дисперсных систем в рамках теории ДЛФО

Основные положения современной теории устойчивости коллоидных систем впервые разработал Б.В. Дерягин совместно с Л.Д. Ландау в 1941 году. Эта теория построена на учете, с одной стороны, сил молекулярного притяжения между частицами, с другой стороны, сил электростатического отталкивания, проявляющихся при сближении одноименно заряженных частиц. Интенсивность сил притяжения и сил отталкивания зависит от расстояния между частицами. Несколько позже теоретическая разработка, почти аналогичная и приводящая к тем

же результатам, была осуществлена независимым путем Фервеем и Овербеком (1946). Поэтому современная теория устойчивости коллоидных систем носит имя указанных ученых и известна как теория ДЛФО (DLVO) [94, 95]. В классическом варианте теория рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия вандерваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами. Наиболее подробно исследователи прошлых лет изучали электростатическое взаимодействие между частицами, основанное на уравнении Пуассона – Больцмана. Овербек в своей обзорной статье [97] показал, что есть серьезные различия результатов оценки энергии взаимодействия частиц в зависимости от степени приближенности уравнения Пуассона – Больцмана. Главные аспекты решения этого уравнения представлены в работах [98, 99]; также в работе представлена схема решения уравнения Пуассона – Больцмана для случая двух одинаковых сферических частиц. Развитию теории ДЛФО посвящено большое количество исследований; в работе [100] показан усовершенствованный метод приближения Дерягина для расчета энергии электростатического взаимодействия сферических частиц, который учитывает кривизну взаимодействующих поверхностей.

Для объяснения сил отталкивания вводится понятие «расклинивающего давления» (π) – избыточного давления, определяющего термодинамическое равновесие в тонкой прослойке между частицами:

$$\pi(h) = p - p_0 \quad (1)$$

где p – давление в межфазной прослойке; p_0 – гидростатическое давление в окружающей среде; h – толщина межфазной прослойки. Значение расклинивающего давления определяет агрегативную устойчивость дисперсных систем: если $\pi > 0$, то преобладают силы отталкивания между частицами (система агрегативно устойчива); если $\pi < 0$, то преобладают силы притяжения (утончение прослойки, коагуляция).

Расклинивающее давление включает в себя различные составные части, которые зависят от природы сил взаимодействия между частицами:

1. Молекулярная составляющая, обусловленная силами притяжения Ван-дер-Ваальса, действующими между ядрами мицелл.
2. Электростатическая (ионная) составляющая, обусловленная электростатическими силами отталкивания. Возникает при перекрывании ДЭС частиц (мицелл).
3. Адсорбционная составляющая, возникающая при перекрывании диффузных адсорбционных слоев (адсорбция длинноцепочечных ПАВ).
4. Структурная составляющая, обусловленная существованием особых слоев жидкости вблизи поверхности твердого тела (структурно-механический барьер

Ребиндера). Например, молекулы воды образуют упругие слои, которые препятствуют сближению частиц.

Природа сил расклинивающего давления при перекрывании слоев частиц определяет соответствующий вклад в энергию взаимодействия частиц. Для упрощения обычно рассчитывают суммарную энергию парного взаимодействия как сумму энергий электростатического отталкивания и молекулярного (Ван-дер-Ваальс) притяжения:

$$E_{\Sigma} = E_{\text{эл}} + E_{\text{мол}} \quad (2)$$

Теория ДЛФО повсеместно используется для оценки устойчивости дисперсных систем [101–103]. Например, в работе [104] изучалась кинетика агрегации наночастиц золота (методами ФКС, ПЭМ и спектрофотометрии). На основании полученных данных о размере и потенциале частиц было показано, что кинетика агрегации хорошо описывается классической теорией ДЛФО. Расчеты показали, что агрегаты имеют фрактальную структуру. Первоначальное изменение цвета суспензии наночастиц золота, скорее всего, вызвано агрегацией примерно 11 исходных частиц. Группа этих же авторов изучала агрегативную устойчивость наночастиц золота при добавлении бензилмеркаптана [105]. Авторы показали, что контроль поверхностного потенциала имеет определяющее значение при создании стабильных наночастиц золота.

Наиболее исследованным типом взаимодействия является взаимодействие двух сферических частиц, однако так же часто исследуют тип взаимодействия сфера – плоская поверхность (подложка). В работе [106] исследовали энергию взаимодействия частиц SiO_2 и Al_2O_3 с пористой подложкой. Авторами были рассчитаны электростатическая и ван дер ваальсова составляющие, а также суммарная энергия взаимодействия и сделаны выводы об устойчивости подобных систем. По расчетам ДЛФО величина барьера суммарной энергии имела большее значение, чем энергия теплового движения ($3/2 kT$), что говорит об устойчивости композитов из частиц, осажденных на подложках. В работе [107] исследовали процесс адсорбции частиц диоксида титана на кальците путем оценки стабильности в рамках теории ДЛФО. Рассчитан энергетический барьер и показана зависимость агрегативной стабильности от концентрации частиц.

Особенности применения теории ДЛФО для описания электростатического взаимодействия в обратномиицеллярных системах описаны в работах [108, 109]. Авторы отмечают, что максимальная энергия электростатического притяжения наблюдается при концентрации ПАВ незначительно выше ККМ. Также стоит отметить работу [76], где показано, что в мицеллярных системах частицы дополнительно стабилизируются за счет расклинивающего осмотического взаимодействия, возникающего вследствие перекрывания адсорбционных слоев наночастиц. При расчетах в таких системах энергии взаимодействия помимо

электростатического и вандерваальсова необходимо учитывать энергию осмотического отталкивания.

Таким образом, теория ДЛФО является важнейшим инструментом при исследовании дисперсных систем, так как позволяет оценивать их стабильность. В первую очередь для расчетов необходимо знать основные электроповерхностные параметры частиц в дисперсной среде: размер, заряд (дзета-потенциал) и структуру адсорбционного слоя (толщину ДЭС).

1.2 Электроповерхностные свойства наночастиц

1.2.1 Строение двойного электрического слоя

Существование двойного электрического слоя (ДЭС) ионной природы и скачка потенциала на границе раздела двух фаз играет важную роль во всех электроповерхностных явлениях (электрофорез, электроосмос, поляризационные явления, электростатические взаимодействия и др.).

Первые представления о ДЭС были развиты Гельмгольцем (1897), который рассматривал ДЭС как плоский конденсатор, внешняя обкладка которого расположена в жидкости параллельно поверхности на расстоянии молекулярного порядка от нее. Потенциал, отсчитанный от нулевого уровня, соответствующего глубине раствора, уменьшается линейно с расстоянием от поверхности, в соответствии с теорией плоского конденсатора. Далее теорию независимо друг от друга развили Гуи (1910) и Чэпмен (1913); их теория основана на идее подвижности ионов внешней обкладки (ПИ). Электростатическое притяжение их к поверхности и отталкивание коионов (ионы, заряженные одноименно с поверхностью) уравнивается тепловым движением ионов (диффузией), размывающим поверхностные избытки.

В 1924 г. Штерн ввел в теорию ДЭС два новых представления: о конечных размерах ионов и о специфической адсорбции ионов. Первое позволило модифицировать модель диффузного слоя; второе – легло в основу построения теории специфической адсорбции ионов. Штерн вводит понятие адсорбционного потенциала иона Φ_i , выражающее изменение потенциальной энергии системы при переносе 1 г-иона вещества из глубины раствора в поверхностный слой (в отсутствие электрической работы). Важно отметить, что ионы в растворе обычно окружены гидратной оболочкой, которая может разрушаться, частично разрушаться и не разрушаться вообще при адсорбции. В случае адсорбции ионов считается невозможной полислойная адсорбция, т.е. речь идет о монослойном заполнении. Исходя из этого, изотерма адсорбции Штерна схожа с изотермой адсорбции Лэнгмюра.

В настоящее время общепринятой считается следующая структура ДЭС. Выделяются две области: 1) плотная часть ДЭС (слой Штерна) и 2) диффузная. Плотная часть представляется в виде внутренней и внешней части. Внутренняя часть образована дегидратированными ионами,

адсорбированными на данной поверхности. Поскольку ионы имеют конечный размер, то имеется различие между потенциалом стенки φ_0 и потенциалом φ_d (потенциал Штерна) в той плоскости (внутренняя плоскость Гельмгольца), в которой находятся адсорбированные дегидратированные ионы (слой Штерна) (рис. 4).

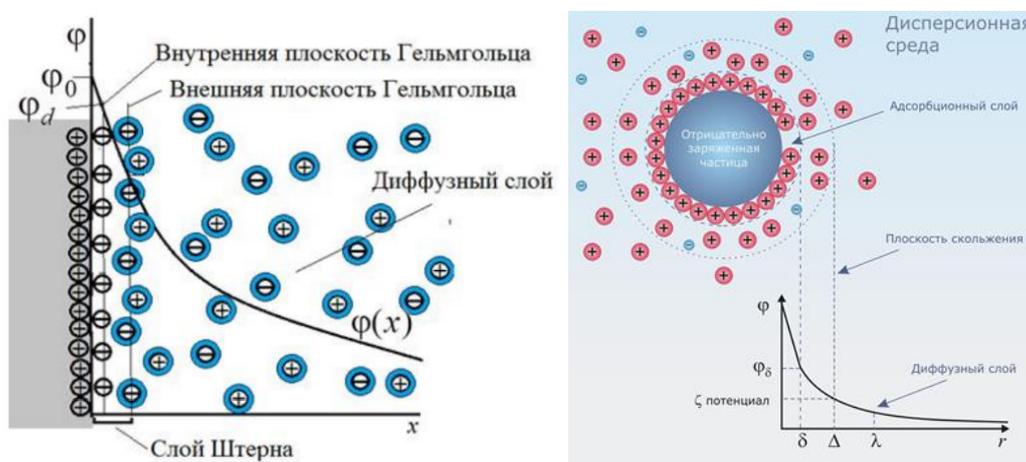


Рис. 4. Строение ДЭС: φ_0 – соответствует потенциалу на плоскости скольжения (электрокинетическому потенциалу)

Внешнюю часть плотного слоя составляют гидратированные ионы, взаимодействие которых с поверхностью почти лишено специфичности (внешняя плоскость Гельмгольца). За внешней плоскостью Гельмгольца находится диффузная часть ДЭС (слой Гуи). Ионы, находящиеся в плотной части, считаются неподвижными, а ионы в диффузной части подвижны.

Строение двойного слоя определяет не только термодинамические, но и электрокинетические характеристики поверхности и коллоидных систем. При этом главную роль играет граница слоя, на которой молекулы жидкой среды теряют свою гидродинамическую подвижность. Плоскость, разделяющая подвижную внешнюю среду от неподвижного граничного слоя, называется плоскостью скольжения. Плоскость скольжения лежит на границе между диффузным и адсорбционным слоями либо в диффузном слое вблизи этой границы. Потенциал на плоскости скольжения называется электрокинетическим потенциалом или дзета-потенциалом (ζ -потенциал).

Другими словами, дзета-потенциал – это разность потенциалов дисперсионной среды и неподвижного слоя жидкости, окружающего частицу. Из приведенной схемы следует, что дзета-потенциал зависит не только от величины поверхностного потенциала, но и от строения диффузной части ДЭС.

1.2.2 Толщина ДЭС, расчет электрокинетического потенциала

Диффузная часть ДЭС играет доминирующую роль как в электрокинетических явлениях, так и в устойчивости дисперсных систем. Толщина диффузного слоя является важнейшей характеристикой растворов ПАВ. Обратная величина или же приведенная толщина ДЭС [110] определяет выбор приближения для расчетов как электрокинетического потенциала, так и энергий парного взаимодействия частиц в рамках теории ДЛФО. Приведенная толщина ДЭС (Дебаевская длина) в соответствии с теорией Гуи – Чепмена зависит от температуры и объемных свойств среды – диэлектрической проницаемости, заряда и концентрации электролита [111]:

$$k^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0RT}{2F^2I}} \quad (3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость растворителя, ε_0 – электрическая постоянная ($8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹), R – универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/(моль·К)), T – температура, F – постоянная Фарадея (96500 Дж/моль), I – ионная сила, которая рассчитывается по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (4)$$

Теория ДЭС широко используется для понимания поверхностных явлений в дисперсных системах. Однако не существует прямых методов измерения потенциалов на границе адсорбционного слоя, поэтому для количественного определения величины электрического заряда в ДЭС в основном используется дзета-потенциал [112]. Электрокинетический потенциал не равен адсорбционному потенциалу или поверхностному потенциалу ДЭС, но дзета-потенциал часто является единственным доступным способом оценки свойств ДЭС.

Дзета-потенциал рассчитывается из экспериментально определенной электрофоретической подвижности частиц по формуле Генри [113]:

$$\zeta = \frac{3\eta}{2\varepsilon\varepsilon_0 f_1(kr)} \mu_e \quad (5)$$

где μ_e – электрофоретическая подвижность, η – вязкость растворителя, ζ – дзета-потенциал, а $f_1(kr)$ рассчитывается как:

$$f_1(kr) = \left\{ 1 + \frac{1}{16}(kr)^2 - \frac{5}{48}(kr)^3 - \frac{1}{96}(kr)^4 + \frac{1}{96}(kr)^5 + \left[\frac{1}{8}(kr)^4 - \frac{1}{96}(kr)^6 \right] e^{kr} E_1(kr) \right\} \quad (6)$$

[114].

Большое количество работ посвящено изучению расчетов дзета-потенциала в разных системах [115, 116]. Ошима в работе [117] упростил функцию $f_1(kr)$, которая может быть записана следующим образом:

$$f_1(kr) = 1 + \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{2.5}{kr[1+2 \exp(-kr)]} \right) \right]^{-3} \quad (7)$$

Уравнение Генри позволяет рассчитывать дзета-потенциал более точно в зависимости от толщины ДЭС и размера частиц. Существуют приближения для расчета электрокинетического потенциала. При $k \cdot r \ll 1$ применяется приближение Хюккеля – Онзагера [118]:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} \mu_e \quad (8)$$

При $k \cdot r \gg 1$ применяется приближение Гельмгольца – Смолуховского [119]:

$$\zeta = \frac{3\eta}{2\varepsilon \varepsilon_0} \mu_e \quad (9)$$

В более сложных ситуациях, когда частицы имеют большие значения электрокинетического потенциала, необходимо использовать уравнение О’Брайна и Уайта [120]:

$$u_e = \frac{\left(e^{-1 - \frac{e\zeta}{2kT}} \varepsilon \left(De^3 e^{\frac{e\zeta}{2kT}} rz^3 \zeta \eta \kappa - 8k^3 T^3 \varepsilon \ln(2) + 8e^{\frac{e\zeta}{kT}} k^3 T^3 \varepsilon \ln(2) - 4De^2 kTz^2 \eta \ln(2) + 4De^2 e^{\frac{e\zeta}{kT}} z^2 \eta \ln(2) \right) \right)}{\left(z\eta \left(4e^{\frac{e\zeta}{2kT}} k^2 T^2 \varepsilon + 2De^2 e^{\frac{e\zeta}{2kT}} z^2 \eta + De^2 rz^2 \eta \kappa \right) \right)} \quad (10)$$

Подводя итог можно сказать, что для определения значения электрокинетического потенциала необходимо знать толщину ДЭС, которая зависит от свойств раствора. Знание же дзета-потенциала важно во многих областях производственной и исследовательской деятельности [121]. Роль потенциала состоит в том, что его значение может быть связано с устойчивостью коллоидных дисперсий. Дзета-потенциал определяет степень и характер взаимодействия между частицами дисперсной системы.

Для частиц, которые относительно малы, высокое значение потенциала означает стабильность, то есть дисперсная система будет устойчива к агрегации и коагуляции. Когда же дзета-потенциал низкий, притяжение превышает отталкивание, и устойчивость дисперсий будет нарушаться. Таким образом, коллоиды с высоким дзета-потенциалом являются электрически стабилизированными, а коллоиды с низким потенциалом склонны коагулировать.

1.3 Экспериментальные исследования электроповерхностных свойств наночастиц в неводных средах

Электрофоретическая подвижность, расчетный электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) и заряд являются важнейшими характеристиками наночастиц в жидких средах. В последнее время интенсивно изучаются причины возникновения зарядов и электрофоретическая подвижность наночастиц в средах с низкой диэлектрической проницаемостью (<6). Такой интерес обусловлен применением малополярных органических растворителей (масел) в таких современных девайсах, как электрофоретические дисплеи. Исследование электропроводности и природы носителей свободных зарядов в органозолях также необходимо для предотвращения

проточной электризации нефтяных трубопроводов при обработке и транспортировке нефти. Таким образом, задача исследования носителей свободных зарядов и получения частиц с высокой электрофоретической подвижностью является весьма актуальной. В данной главе рассмотрим носители свободных зарядов в растворах ПАВ, способы стабилизации и увеличения электрофоретической подвижности золь наночастиц.

Стоит отметить, что для электронных приборов неводные среды предпочтительнее, однако электрофоретическая подвижность падает на 2–3 порядка по сравнению с водной средой, что связано с почти 40-кратным уменьшением диэлектрической проницаемости растворителей (таблица 2).

$$\frac{\mu_{e,water}}{\mu_{e,org}} = \frac{\varepsilon_{water}\eta_{org}}{\varepsilon_{org}\eta_{water}} \quad (11)$$

Таблица 2.

Диэлектрическая проницаемость и вязкость различных растворителей

Растворитель	Вязкость (η), Па·с·10 ⁻³	Диэлектрическая проницаемость (ε)	ε/η
Вода	0.89	80	90
Глицерин	1.2	43	36
Метанол	0.54	33	61
Хлороформ	0.55	4.8	8.7
1:4 Диоксан	1.26	2.2	1.7
н-гексадекан	3.41	2	0.6
н-декан	0.91	2	2.2

1.3.1 Носители свободных зарядов растворов ПАВ в средах с низкой диэлектрической постоянной

Возникновение и поведение заряженных частиц в полярных средах (водные растворы) довольно подробно изучено по сравнению с неполярными средами. Это обусловлено во многом тем, что в неполярных средах возникновение и стабилизация свободных зарядов за счет диссоциации затруднено, и поведение заряженных частиц значительно отличается от полярных сред из-за низкой диэлектрической проницаемости (≤ 5). Однако в некоторых работах отмечается, что удельной электропроводностью (хоть и малой) обладают даже растворы неионных ПАВ в некоторых УВ, в частности в гексане. Несмотря на отсутствие ионизируемых групп, и молекулы, и мицеллы ПАВ могут иметь некоторый равновесный флуктуационный заряд. В настоящее время флуктуационная теория появления заряженных частиц (ионов, молекул) в обратномиицеллярных растворах является общепринятой [122, 123]. В большинстве случаев наличие и концентрацию свободных зарядов определяют путем измерения удельной электропроводности растворов в зависимости от концентрации ПАВ.

В работе [124] исследовали проводимость дисперсной системы АОТ/вода/изооктан. Электропроводность объясняется миграцией заряженных ионов в электрическом поле, подход к электропроводности шел через флуктуационную модель заряжения. Свободные заряды формировались вследствие спонтанных столкновений мицелл и флуктуаций ионов, находящихся в мицеллах. В работе на основе флуктуационной модели получено выражение для расчета проводимости в микроэмульсиях:

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T}{2\pi\eta} \frac{\phi}{r^3} \quad (12)$$

где ϕ – объемная доля мицелл, которая определяется как

$$\phi = \frac{4\pi r^3 \rho}{3} \quad (13)$$

Экспериментальные данные показали, что удельная проводимость сначала немного уменьшается (до 0.1), а затем значительно увеличивается при увеличении ϕ (0.3 и более).

В работе [125] исследовали проводимость растворов ПАВ (OLOA 1200) в додекане. Зависимость удельной проводимости от концентрации ПАВ имела сложный характер: линейный рост, линейный спад, снова рост. Такое поведение зависимости проводимости от концентрации АОТ связывают с переменным механизмом заряда, который может быть связан с зонами до и после ККМ.

Авторы работы [121] исследовали стабилизацию зарядов в неполярных растворителях на примерах растворов АОТ в додекане. Из экспериментально определенных значений электропроводности рассчитана концентрация свободных ионов (зарядов). Электропроводность

линейно растет с ростом концентрации АОТ (до 10^2 М), затем рост также линейный, но имеется точка «перегиба», которая отвечает за ККМ. Также в работе рассчитаны и проанализированы значения приведенной толщины ДЭС (k увеличивается от 0.4 до 80 мкм^{-1}), в зависимости от концентрации АОТ в системах АОТ/додекан. Подобный линейный рост электропроводности в зависимости от концентрации ПАВ наблюдался и в других дисперсных системах: OLOA 1200 в додекане [126]; АОТ в бензоле [127]; лецитин в углеводородах (Isopar H) [128]. Но стоит отметить, что при довольно высоких концентрациях проводимость растворов отклоняется от линейного вида [129].

Карвар с коллегами исследовали [130] электрические свойства суспензий АОТ в додекане методом измерения переходного тока. Измеряемые токи экспоненциально затухают при приложении напряжения и могут быть описаны аналитической моделью, основанной на эквивалентной электрической цепи. Такое поведение говорит о том, что скорость генерации заряженных обратных мицелл высокая и, можно сказать, суспензия приобретает свойства резистора. Из-за небольшого размера мицелл АОТ скорость генерации зарядов высокая, что приводит к увеличению плотности заряда в объеме раствора, и не зависит от поля, положения и времени. В работе представлена простая аналитическая модель, описывающая внешний ток в зависимости от прикладываемого напряжения, которая объясняет измерения генерации зарядов в широком диапазоне концентраций ПАВ.

В работе [108] изучали ионную силу и удельную электропроводность растворов АОТ в гексадекане. В работе исследована зависимость проводимости растворов АОТ в гексадекане в зависимости от концентрации АОТ в очень широком диапазоне ($10^{-8} - 10^{-2}$ моль/л). Авторами выделены три области изменения поведения этой зависимости. В области низких концентраций АОТ ($10^{-8} - 10^{-6}$ М) электропроводность пропорциональна корню из концентрации АОТ ($\sigma \sim [\text{АОТ}]^{1/2}$); график нелинейно переходит в область II ($10^{-6} - 10^{-4}$ М); и затем в область III ($10^{-4} - 10^{-2}$ М), где электропроводность пропорциональна концентрации АОТ ($\sigma \sim [\text{АОТ}]$).

В обзоре [131], посвященном исследованию механизмов заряжения и стабилизации зарядов (мицеллы, молекулы) в коллоидных растворах ПАВ подробно описываются известные на данный момент методы появления и стабилизации свободных зарядов. Автор предлагает математическое описание уравнений проводимости в зависимости от концентрации ПАВ. А также отмечает три основных механизма заряжения мицелл: ионная адсорбция; диссоциация; диспропорционирование (флуктуационная модель) (рис. 5).

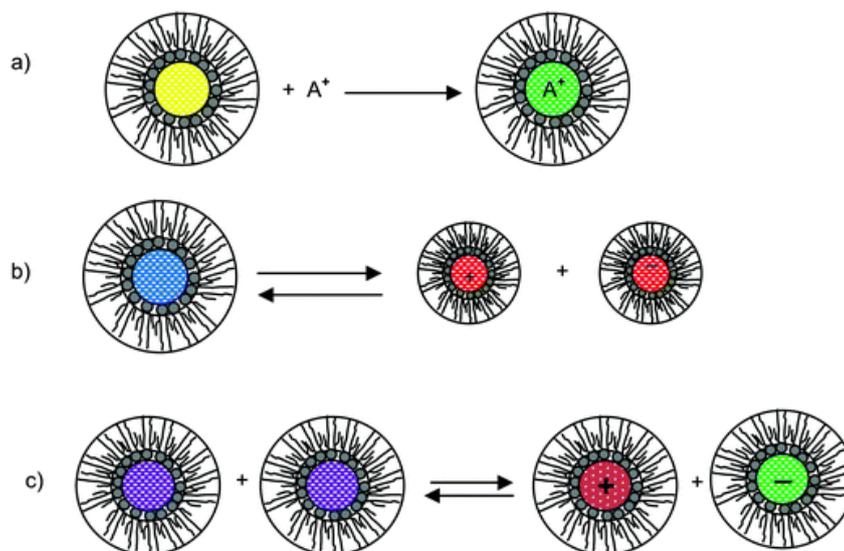


Рис. 5. Схематическое изображение механизмов зарядки мицелл:

- a) предпочтительная адсорбция ионов: ион A^+ захватывается ядром обратной мицеллы, приобретая заряд; b) диссоциация ионной пары (ионизация, подобная электролитам);
 c) диспропорционирование

При ионной адсорбции ионы примесей либо следового количества воды могут быть «захвачены» обратной мицеллой, что приводит к заряджению мицеллы; при таком механизме заряд мицелл не контролируется, так как все примеси невозможно регистрировать на практике. При ионной диссоциации обратные мицеллы ведут себя как электролиты, диссоциируя на положительно и отрицательно заряженные частицы (в случае низких концентраций диссоциируют молекулы ПАВ). И третья модель – диспропорционирование или флуктуационный механизм взаимодействия мицелл. Обратные мицеллы заряжаются в результате обмена зарядами между двумя незаряженными мицеллами при их столкновении.

Согласно первому механизму (ионная адсорбция), концентрация заряженных мицелл зависит от концентрации примесей и не зависит от концентрации заряжающего агента (ПАВ). Скорее всего, данный механизм не работает в обратно мицеллярных системах, так как он противоречит экспериментальному факту линейного увеличения проводимости при увеличении концентрации ПАВ. Для двух других механизмов в работе представлены выражения для расчета удельной проводимости растворов и проводится сравнение с экспериментальными данными. В работе говорится также, что все три механизма не могут полностью объяснить наблюдаемые экспериментальные явления по проводимости. В частности, механизмы диссоциации и диспропорционирования обладают некоторым недостатком: заряженные частицы имеют тенденцию не отделяться друг от друга вследствие сильных кулоновских взаимодействий сил притяжения в неводных средах. Автором предложен новый механизм зарядки, индуцированный электрическим полем, который объясняет, как заряжаются мицеллы и почему заряды могут быть

разделены и стабилизированы. Такой подход объясняет, почему неионогенные ПАВ могут заряжаться в неводных средах, электрические поля могут создаваться внешними источниками. Полученное уравнение электропроводности при таком механизме зарядки показывает сложную взаимосвязь между зарядами, электрическим полем, объемной долей заряжающего агента, временем релаксации и температурой. Уравнение проводимости, полученное на основе этого механизма, отлично описывает экспериментальные наблюдения: 1) проводимость линейно увеличивается с приложенным электрическим полем; 2) проводимость линейно растет с ростом концентрации; 3) проводимость отклоняется от линейной зависимости в области относительно высокой концентрации; 4) проводимость может резко падать в областях с очень высокими концентрациями ПАВ. Полученные уравнения проводимости довольно хорошо соответствуют экспериментальным данным как для зависимости проводимости от концентрации заряжающего агента (ПАВ), так и для зависимости проводимости от приложенного электрического поля.

В обзоре [132] обсуждаются свойства и поведение заряженных обратных мицелл (АОТ и полиизобутилен сукцинимид PIBS) в додекане в отсутствие коллоидных частиц. Обсуждается, как проводимость зависит от размера обратных мицелл и содержания воды. Для понимания стабильности зарядов в жидкости важно рассчитывать длину Бьеррума (λ_B), которая показывает расстояние между двумя зарядами z_1e и z_2e противоположного знака, на котором электростатическая энергия равна энергии теплового движения (кВТ):

$$\lambda_B = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T} \quad (14)$$

Полярные жидкости имеют диэлектрическую проницаемость порядка 30–60, а неполярные жидкости имеют значения 2–5 [133]. Из уравнения легко понять, что при комнатной температуре и единичных зарядах длина Бьеррума составляет всего 0.7 нм в воде ($\epsilon = 80$), а в УВ, например, в додекане ($\epsilon = 2$), эта длина будет 28 нм. В водных растворах зарядов обычно много, так как молекулярные ионы (например, соли) больше, чем длина Бьеррума, и, кроме того, стерически стабилизированы гидратной оболочкой. Тепловая энергия молекулярных ионов достаточно большая, чтобы легко преодолеть экранированную электростатическую силу, и электролиты (соли) могут полностью диссоциировать, давая большое количество зарядов. В неполярной же жидкости молекулярные ионы намного меньше, чем длина Бьеррума, это значит, что электростатическая энергия больше тепловой во всем объеме раствора, и поэтому добавленные соли почти не диссоциируют, свободных зарядов возникает мало и, соответственно, проводимость растворов обычно очень низкая. Зависимость проводимости от диэлектрической проницаемости и влияния размера анионов и катионов на проводимость были исследованы довольно давно Фуоссом и Краусом [134, 135]. Исходя из этих данных, можно сказать, что более высокая проводимость в неполярных средах может быть получена либо путем увеличения

размера ионов, либо с помощью добавок ПАВ для стабилизации заряда внутри обратных мицелл. ПАВ обычно добавляют в концентрациях выше ККМ, что приводит к образованию нанометровых мицелл, которые стабилизируют заряженные частицы в растворе. Повышенная стабильность достигается за счет увеличения минимального расстояния между противоположными зарядами и за счет увеличения диэлектрической проницаемости вокруг зарядов; оба этих факта уменьшают электростатическую энергию относительно тепловой. В общем, неполярные жидкости при добавлении ПАВ могут показывать высокие проводимости, например, раствор 1 мас. % ПАВ OLOA в додекане имеет проводимость, сравнимую с проводимостью деионизированной воды. Также в работе проводят обзор ПАВ, сравнивая их характеристики: размер, подвижность и проводимость.

В большом количестве работ для определения электрофоретической подвижности (электрокинетического потенциала) и установления источников свободных зарядов, которые дают основной вклад в значение удельной проводимости, исследовалась удельная проводимость растворов ПАВ. Например, в работе [136] показано, что в растворе ПАВ (OLOA) в додекане при увеличении концентрации ПАВ (до 6 об. %) ионная сила раствора и, соответственно, удельная проводимость значительно возрастает от 0 до 33 нСм/м. В другой работе [137] удельная электропроводность растворов ПАВ (Span 85) в гексане увеличивается от 0 до 18 нСм/м при увеличении концентрации ПАВ (0–55 мМ). Подобные результаты получали и многие другие исследователи для разных ПАВ, а именно AOT, Span, TritonX-100, OLOA 1200 в разных неполярных растворителях (додекан, декан, гексадекан, толуол, циклогексан). Но в таких средах, как уже говорилось, даже при концентрациях ПАВ выше ККМ, электрофоретическая подвижность меньше, чем в водных средах.

Исходя из литературных данных, можно сказать, что наличие и концентрацию свободных зарядов чаще всего определяют путем измерения электропроводности растворов в зависимости от концентрации ПАВ. При концентрациях меньших ККМ в растворе присутствуют только молекулы ПАВ, которые могут диссоциировать (например, $\text{NaAOT} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{AOT}^-$), давая свободные заряды в объеме раствора; в этой области удельная проводимость пропорциональна корню из концентрации ПАВ ($\sigma \sim C^{1/2}$). При концентрациях выше ККМ в растворе в основном присутствуют мицеллы ПАВ и, в соответствии с флуктуационным механизмом по реакции диспропорционирования незаряженных мицелл ($2M \leftrightarrow M^+ + M^-$), в растворе появляются свободные заряды; в этой области удельная проводимость пропорциональна концентрации ПАВ ($\sigma \sim C$).

Увеличение проводимости растворов ПАВ может быть осуществлено не только увеличением концентрации ПАВ, но и добавлением полярного растворителя. Например, в работе [138] показано, что при добавлении в раствор AOT в толуоле полярного растворителя – этанола

– удельная электропроводность значительно возрастает. При увеличении содержания этанола от 0 до 1.2 массовой доли удельная проводимость увеличивается более чем на 6 порядков: от $5 \cdot 10^{11}$ до 10^{-4} См/м.

Также вопросы проводимости и стабилизации зарядов в растворах ПАВ (как ионных, так и неионных) в неполярных растворителях рассматриваются в работах Духина [139–141]. В обзоре [142] помимо результатов исследований электрохимии растворителей и их смесей также представлены данные об электрохимии неполярных жидкостей, содержащих ПАВ. ПАВ могут служить электролитами (ионные), но их главная функция, по мнению авторов, заключается в усилении сольватации ионов, что обеспечивает стерическую стабилизацию, которая сводит к минимуму повторную ассоциацию ионов и образование ионных пар. В работе рассматриваются три теоретические модели интерпретации проводимости: модель диссоциации ионных пар, модель диспропорционирования (для сухих обратных мицелл) и флуктуационная модель (для микроэмульсий). В работе представлены эти три теории для интерпретации экспериментальных данных (проводимости) в четырех неполярных системах: растворах ионных и неионных ПАВ; микроэмульсиях с ионными и неионными ПАВ. Было показано, что неионные ПАВ генерируют гораздо более высокую ионизацию, чем ионные. Например, проводимость раствора гептана с 6 мас. % неионного Span 20 в 50 раз больше, чем проводимость раствора гептана с 6 мас. % АОТ (ионный). Добавление воды к растворам с ионными ПАВ увеличивает проводимость; добавление же воды в растворы неионных ПАВ уменьшает проводимость. Растворы неионных ПАВ показывают концентрационную зависимость, которая согласуется с моделью диссоциации (теория Онзагера – Фуосса). Проводимость уменьшается при увеличении концентрации ПАВ, что указывает на образование ионных пар. Следовательно, неионные ПАВ генерируют ионы, которые собираются в ионные пары.

Исходя из вышеописанного, можно сделать следующие выводы о носителях свободных зарядов в растворах ПАВ:

1. Наиболее подробно изучены причины возникновения и стабилизации зарядов (мицеллы и «наноионы») в растворах ПАВ при концентрациях выше ККМ.
2. Большинство исследователей выделяют два основных механизма возникновения зарядов: диссоциация и диспропорционирование (флуктуационный механизм).
3. Увеличение свободных зарядов в растворе может быть достигнуто путем добавления полярного растворителя.
4. В качестве ПАВ, который стабилизирует дисперсию и придает больший потенциал частиц, перспективнее всего использовать АОТ, поведение которого довольно подробно исследовано.

1.3.2 Экспериментальное определение поверхностного потенциала наночастиц (электрофоретическая подвижность)

Наночастицы в растворах ПАВ в предельных углеводородах обычно имеют невысокие подвижность и проводимость, добавление больших концентраций ПАВ и/или полярного растворителя ведет к увеличению проводимости и подвижности частиц. Увеличение электрофоретической подвижности связано с тем, что при добавлении поверхностно-активных веществ или же полярного растворителя в объеме раствора появляется больше свободных зарядов (заряженные молекулы или мицеллы ПАВ), которые формируют диффузную часть ДЭС, вследствие чего электрокинетический потенциал и, соответственно, подвижность значительно увеличиваются. Рассмотрим ниже влияние концентрации ПАВ и других факторов на электрофоретическую подвижность и электрокинетический потенциал органозолей наночастиц.

В работе [143] исследовали влияние АОТ на поверхностный заряд и электрофоретическую подвижность наночастиц SiO₂ в декане. Подвижность измерялась методом фазового анализа рассеянного света (PALS). Было обнаружено, что по мере увеличения концентрации АОТ происходит изменение знака электрофоретической подвижности: при концентрации 0.001 ммоль/л подвижность равнялась нулю; по мере увеличения концентрации до 0.1 ммоль/л подвижность росла по модулю, но имела отрицательное значение (поверхностный потенциал отрицательный); затем по мере увеличения концентрации потенциал рос и прошел нулевую точку (при концентрации АОТ порядка 0.5 мМ); подвижность увеличивалась до концентрации 5 мМ ($6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), затем уменьшалась почти до нуля при увеличении концентрации до 1 М. Авторы отмечают, что такое поведение подвижности частиц имеет воспроизводимость. Также в работе показано, что удельная проводимость растворов диоксида кремния в декане увеличивалась от 0 до 3 пСм/см при увеличении концентрации АОТ от 0 до 2 мМ; в этом диапазоне концентраций от 0 до 2 мМ электрофоретическая подвижность возрастала от -3.8 до $4.2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Стоит также отметить, что в работе этих же авторов [144] наблюдалось подобное поведение частиц в зависимости от концентрации заряжающего агента. Так как поверхностный заряд (подвижность) имел минимальное значение (максимальное отрицательное) при концентрации АОТ 0.1 мМ и максимальное (положительное) значение при 5 мМ, то авторы предполагают, что в растворе была конкуренция между «отрицательными» и «положительными» процессами зарядки частиц с увеличением концентрации АОТ. В работе представлены качественные рассуждения на тему о возможных механизмах «положительной» и «отрицательной» зарядки частиц.

В работе [121] исследовали электрокинетический потенциал и подвижность частиц РММА в растворах АОТ в додекане. Электрофоретическая подвижность наночастиц РММА в

растворах АОТ в додекане увеличивалась с ростом концентрации АОТ (увеличивается на $5 \cdot 10^{-10}$ $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при увеличении концентрации от 0.8 до 200 мМ), что связано с увеличением концентрации ионов в растворе. Результаты данной работы показывают, что регулированием параметров АОТ можно управлять стабильностью и электрофоретической подвижностью наночастиц, синтезируемых в мицеллах.

Лю с соавторами [145] исследовали частицы хромита меди, покрытые SiO_2 (CCB/ SiO_2 , corper chromite black SiO_2), в растворителе Isopar L (изопарафиновый растворитель) в присутствии неионных ПАВ: Span 80, Span 85 и T151 (полиизобутиен моносукцинимид). Измерения электрофоретической подвижности показали, что все образцы имели отрицательный заряд с максимальными значениями электрофоретической подвижности: $-12.95 \cdot 10^{-10}$, $-14.18 \cdot 10^{-10}$ и $-17.43 \cdot 10^{-10}$ $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при концентрациях 12, 16 и 16 мМ для Span 80, Span 85 и T151 соответственно. Способы зарядки и стабилизации частиц изучались путем измерения проводимости и переходного тока соответствующих растворов ПАВ. Электропроводность растворов органозолей CCB/ SiO_2 в растворителе IsoparL увеличивалась от 90 до 170–185 мкСм/м при увеличении концентраций ПАВ (Span 80, Span 85, T151) от 0 до 24 мМ, при этом электропроводность растворов ПАВ (Span 80, Span 85, T151) без частиц была ниже на порядок. Важный практический вывод, полученный в этой работе, заключается в том, что частицы CCB/ SiO_2 в растворе ПАВ T151 показали довольно быстрый отклик при использовании в электрофоретическом дисплее. Такая производительность дисплея делает частицы CCB/ SiO_2 многообещающим пигментом черного цвета в электронных девайсах.

Электроповерхностные свойства наночастиц диоксида титана были исследованы авторами работы [146]. Были изучены частицы TiO_2 , покрытые PMMA-co-EGMEA (полиметил метакрилат/этилен гликоль диметилакрилат) (размер составлял в среднем 72 нм), и чистые частицы (размер в среднем 42 нм). Для измерения электрофоретической подвижности частицы были диспергированы в растворителе (halocarbon 0.8 oil и Isopar G); также измеряли подвижность частиц с добавлением заряжающего агента OLOA 1200. Авторами были получены следующие данные: чистые TiO_2 без заряжающего агента имели подвижность $-7.2 \cdot 10^{-11}$ $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (ζ -потенциал -3.5 мВ), с заряжающим агентом $-5.11 \cdot 10^{-10}$ $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (ζ -потенциал -16.2 мВ); инкапсулированные TiO_2 без ПАВ $1.24 \cdot 10^{-11}$ $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (ζ -потенциал 0.56 мВ), с ПАВ $-6.47 \cdot 10^{-10}$ $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (ζ -потенциал -17.4 мВ). Неионный ПАВ OLOA1200 значительно увеличивает поверхностный потенциал частиц и, соответственно, электрофоретическую подвижность. Авторы показали, что инкапсулированный диоксид титана, стабилизированный ПАВ, перспективен и практичен в качестве белого пигмента при использовании в электрофоретических дисплеях.

Группа ученых, подробно изучающих поведение частиц в растворах ПАВ, исследовали влияние ПАВ (диоктил сульфосукцинат натрия (АОТ1) и триоктил сульфокарбаллилат натрия

(ТС1)) в качестве заряжающих агентов на частицы РММА latexes (МС1) (частицы были предоставлены авторам компанией Merck Chemicals Ltd., средний размер 412 ± 5 нм) в додекане [20]. Трехцепочечные ПАВ более эффективны в качестве заряжающих агентов частиц, такой вывод сделан на основе анализа размеров обратных мицелл, электропроводности, а также электрокинетического потенциала и подвижности частиц. Причиной повышенной способности ТС1 заряжать частицы РММА latexes является большее количество обратных мицелл в объеме раствора. Проводимость растворов АОТ выше, чем растворов ТС1; однако электрокинетический потенциал и поверхностный заряд выше по абсолютному значению в растворах с ТС1 (для АОТ в зависимости от модификаций и концентрации ζ -потенциал составил $-(40-100)$ мВ; для ТС1 - $(150-220)$ мВ).

В работе [147] были исследованы частицы РММА в растворах Span (сорбитан триолеат – Span 85 и сорбитан моноолеат – Span 80) в гексане. Показано, что электрофоретическая подвижность и, соответственно, электрокинетический потенциал уменьшаются (подвижность и потенциал составляли: $(0.45 \cdot 10^{-8} - 0.18 \cdot 10^{-8})$ м²/(В·с) и $(120-50)$ мВ соответственно) при увеличении концентрации Span 85 для частиц РММА размером 0.52 мкм.

Помимо заряжающих агентов, увеличения электрофоретической подвижности частиц можно добиться путем добавления полярного растворителя. Смеси растворителей также сейчас интенсивно изучаются; в работе [138] показано, что добавление полярного растворителя ведет к увеличению проводимости растворов: удельная электропроводность увеличивается от $5 \cdot 10^{-11}$ до 10^{-4} См/м в зависимости от содержания этанола в смеси этанол – толуол. Также известно, что добавление хлороформа приводит к увеличению электропроводности растворов и, соответственно, увеличению электрофоретической подвижности органоэлей наночастиц. Например, в работе [148] электропроводность органоэлей наночастиц золота в растворах гексадекантиол- и додекантиол – хлороформ увеличивается от $3 \cdot 10^{-10}$ до 10^{-7} См/см.

Большое число публикаций посвящено изучению электрофоретической подвижности и проводимости частиц в растворах с ПАВ. В сводной таблице 3 ниже представлены некоторые наиболее типичные опубликованные результаты.

Из приведенных в таблице данных и описанного выше следует, что исследования чаще всего проводятся в предельных и ароматических углеводородах для частиц большого размера при высоких концентрациях ПАВ-стабилизатора (обычно значительно выше ККМ). В результате этого создаются относительно невысокие значения электрофоретической подвижности (порядка $10^{-11} - 10^{-9}$ м²/(В·с)). Причем наибольшие значения электрофоретической подвижности получены только при концентрациях много больших ККМ.

Таблица 3.

Электрофоретическая подвижность частиц в средах с низкой диэлектрической проницаемостью (литературные данные)

Частицы		Среда					μ (м ² /В·с)	Ссылка на литературу
Материал	d, нм	Растворитель	ϵ	η (мПа·с)	Стабилизатор	Проводимость (Ом ⁻¹)		
Al ₂ O ₃		Толуол	2.3	0.584	АОТ, 10 мМ	1.4·10 ⁻¹⁴	2.5·10 ⁻⁹	[149]
Carbon Black		Толуол	2.3	0.584	АОТ, 10 мМ	1.4·10 ⁻¹⁴	-4.2·10 ⁻⁹	
SiO ₂	2100	Додекан	2.01	1.38	-	-	6.18·10 ⁻¹²	[150]
TiO ₂	265	Толуол	2.3	0.584	АОТ, 45 мМ	1.4·10 ⁻¹⁴	2.9·10 ⁻¹⁰	[151]
DT-51 ^a hydrophilic TiO ₂	270	Толуол	2.3	0.584	АОТ, 59 мМ	1.4·10 ⁻¹⁴	3.3·10 ⁻¹⁰	[152]
P-25 ^b hydrophilic TiO ₂	275	Толуол	2.3	0.584	АОТ, 59 мМ	1.4·10 ⁻¹⁴	2.8·10 ⁻¹⁰	
T805 ^b hydrophobic TiO ₂	160	Толуол	2.3	0.584	АОТ, 59 мМ	1.4·10 ⁻¹⁴	-3.6·10 ⁻¹⁰	
PMMA particles		Додекан	2.01	1.38	АОТ, 200 мМ	АОТ/додекан (C _{АОТ} 0.8-200 мМ) 1 – 500 пСм/см	-6·10 ⁻¹⁰	[121]
PMMA particles	1200	Гексадекан	2.02	3.411	АОТ	АОТ/гексадекан (C _{АОТ} 0-100 мМ) 0 – 8·10 ³ фСм/см		[108]
SiO ₂	7000	Декан	2	0.92	АОТ 0.1 М АОТ 10 М	-	-3·10 ⁻¹⁰ 6·10 ⁻¹⁰	[153]
SiO ₂	100	Декан	2	0.92	АОТ 7 М	-	1.2·10 ⁻⁹	[154]

*Примечание: а – DT-51 high surface area TiO₂ anatase powder; б – Aeroxide, 80% anatase form, dry powders

1.3.3 Стабилизация дисперсных систем заряжающими агентами

Поверхностный потенциал (заряд) частиц является ключевым параметром стабильности в дисперсных системах. Увеличение поверхностного заряда ведет к усилению их электростатического отталкивания, повышая стабильность дисперсной системы [155]. Электростатическая стабилизация коллоидных растворов с низкой диэлектрической

проницаемостью (<5) требует добавления стабилизирующих реагентов: полимеров, поверхностно-активных веществ. В большинстве случаев, помимо функции стабилизации, ПАВ используют в качестве заряжающего агента, при высоких концентрациях которого электрофоретическая подвижность частиц значительно возрастает даже в растворах с небольшой диэлектрической проницаемостью [152]. При этом важно отметить, что дисперсная система должна обладать низкой проводимостью для применения, например, в электронных девайсах (предотвращение электролиза, уменьшение расхода электричества). Использование неводных растворителей в качестве дисперсионной среды позволяет существенно уменьшить проводимость, но это приводит к резкому падению электрофоретической подвижности частиц. Электрофоретическая подвижность и электрокинетический потенциал наночастиц определяются в том числе наличием и концентрацией свободных зарядов в объеме дисперсионной среды органозоля.

1.4 Практическое использование золей наночастиц

Развитие нанотехнологий ведет к появлению множества материалов, содержащих стабильные наноразмерные частицы. В настоящее время объем промышленного производства разнообразных наночастиц составляет сотни тысяч тонн. В наноразмерном состоянии многие вещества приобретают новые уникальные свойства, благодаря которым они повсеместно используются в разных областях – от электронных девайсов и доставки лекарств в медицине до лакокрасочной и пищевой промышленности. Наиболее изученными и синтезируемыми наночастицами являются частицы из углерода (нанотрубки, фуллерены, графен), наночастицы оксида кремния, серебра и золота, а также оксиды цинка и титана. В данном разделе рассмотрим наиболее интересные и перспективные области применения некоторых золей наночастиц.

Золи наночастиц металлов представляют существенный интерес для нанохимии и нанотехнологий [156–158]. Наиболее перспективными областями применения золей наночастиц металлов является их использование в качестве электрофоретических чернил (e-ink) для электрофоретических мониторов и дисплеев (e-books) [159] и в качестве металлсодержащих чернил-красок (metal based inkjet inks) для принтерной печати микросхем [160]. Чернила в обоих случаях должны быть стабильны и иметь четко определенные параметры по вязкости, поверхностному натяжению, размерам, дзета-потенциалу, электрофоретической подвижности и концентрации частиц металла [5–7, 161]. Для примера, в проводящих чернилах концентрация металла должна быть достаточно высокой и находиться в интервале от 30 до 80 %. Получать такие системы синтетическим путем без дополнительных стадий осаждения и концентрирования довольно затруднительно, так как концентрации исходных реагентов должны быть весьма высокими, что приводит к коагуляции наночастиц в процессе восстановления [162].

Форма и размер частиц являются важнейшими параметрами для использования в качестве электронных чернил. Авторы [163] отмечают, что наиболее подходящими для чернил являются сферические частицы из стойких к коррозии металлов (например, золота, платины). Сферическая форма позволяет добиться максимального соотношения заряда к массе.

Важной областью применения золь наночастиц является получение тонких проводящих пленок для использования в «гибкой» электронике (Flexible Electronics). В обзоре [164] обобщены последние достижения в области получения гибких прозрачных проводящих пленок с большой площадью. Подробно описана подготовка пленок, в том числе состав краски, обработка подложки, формирование рисунка и постобработка, а также перспектива применения таких пленок в солнечных элементах, органических светодиодах и сенсорных панелях. Показано, что сочетание разных печатных технологий (струйная, трафаретная, офсетная печать) является перспективной областью применения золь наночастиц.

Также перспективной областью применения наночастиц являются катализ-системы, полученные гетерокоагуляцией (сорбцией) разных наноструктур. Например, патент [165] на получение катализаторов, основанных на наночастицах серебра, нанесенных на оксид кремния для гетерогенного катализа реакций изотопного обмена протия-дейтерия и орто-пара конверсии протия. Наночастицы серебра получали восстановлением нитрата серебра в обратных мицеллах АОТ в изооктане. При добавлении оксида кремния образовывались прочные агрегаты, не разрушающиеся в процессе промывки изооктаном, спиртом и водой. Данные агрегаты проявляли каталитическую активность, сопоставимую с катализаторами на основе наночастиц платины на оксиде алюминия (полученных по такой же методике).

Необходимо также отметить, что наночастицы серебра находят весьма широкое применение в медицине благодаря своим антибактериальным свойствам. Наносеребро используется для ингибирования вирусов ВИЧ и герпеса, как антимикробный и антибактериальный компонент в веществах, в иммунохимических методах исследования и для изучения биологических эффектов [166, 167]. В настоящее время квантовые точки сульфидов, в том числе серебра, применяются в качестве флуоресцентных меток в биологии и медицине. Возбужденный сигнал многократно превосходит по яркости используемые в настоящее время органические красители. Это делает наночастицы сульфидов серебра перспективными материалами для распознавания биологических объектов и применения в медицинской диагностике и биотехнологии [168]

Наночастицы оксидов титана и кремния также вызывают большой интерес у исследователей в связи с их перспективностью применения в различных областях. Например, аморфные наночастицы диоксида кремния используются для изготовления электронных подложек, тонкопленочных подложек, теплоизоляторов и сенсорных датчиков. Свойства

получаемых материалов зависят от размера и формы наночастиц SiO₂ [169]. Очень важно иметь частицы диоксида кремния с узким размерным распределением и высокой чистотой, что требуется в высокотехнологичных отраслях применения, таких как фотоника [170].

Наиболее интересными свойствами, благодаря которым наночастицы диоксида титана получили свое распространение, являются их антибактериальные и фотокаталитические свойства [171]. Фотокаталитическая активность частиц TiO₂ заключается в том, что под действием света эти частицы способны захватывать электроны близлежащих молекул. Еще одной областью применения диоксида титана является создание солнечных батарей. Существует ряд разработок по созданию УФ батарей нового типа, представляющих собой электрод, на котором были выращены нанотрубки и уже поверх которых были синтезированы наночастицы диоксида титана [172]. Эффективность преобразования света такими батареями определяется в первую очередь способностью частиц вещества поглощать солнечное излучение. Обнаружилось, что наночастицы двуокиси титана благодаря своей очень большой суммарной площади поглощают свет в тысячи раз сильнее обычных, объемных кристаллов того же состава [173].

В статье [174] показано, что наночастицы диоксида кремния, нанесенные на полиамидную композитную мембрану, улучшают параметры прямого осмоса при очистке воды. Наночастицы SiO₂ наносят на мембрану межфазной полимеризацией *in situ*. Исследуемые мембраны обладали более высокой водопроницаемостью и лучшим отторжением солей по сравнению с обычными мембранами (TFC). Было показано, что мембрана, модифицированная 0.05 об. % наночастиц диоксида кремния, показывает наивысшие показатели отторжения солей (90 ± 3 %).

В обзоре [175] описаны способы применения различных наночастиц в электронных и биосенсорах. Например, на наночастицах золота или серебра, за счет большой площади поверхности, можно иммобилизовать антитела, которые будут стабильными в течение 100 дней. Такие наночастицы, как CdS, Ag, используются в качестве маркеров биомолекул. ДНК-сенсор, меченный наночастицами серебра, достигает предела обнаружения пМ [176].

Наночастицы оксидов используются в технологических приложениях – для изготовления микроэлектронных схем, датчиков, пьезоэлектрических устройств, топливных элементов, покрытий для пассивации поверхностей от коррозии [177]. Благодаря развитой поверхности оксидов и возможности ее модификации они служат носителями люминофоров, наночастиц металлов, полупроводников и диэлектриков, что существенно расширяет область их применения.

Нанокompозиты с наночастицами серебра в качестве наполнителей и полимеры в качестве матрицы интенсивно исследуются в последнее время, что связано с полезными свойствами таких материалов. Среди большого спектра применений таких материалов одним из наиболее исследуемых [178] является использование в качестве антибактериальных средств. Важно, что наночастицы серебра проявляют как антибактериальную активность, так и противовирусную,

противовоспалительную и противораковую [179]. Принимая во внимание, что наночастицы серебра имеют относительно низкую цитотоксичность по отношению к клетке человека, формирование композитов в правильно подобранной полимерной матрице обеспечивает стабильность, легкую переработку и позволяет контролировать доставку таких веществ.

В работе [180] получают композиты полистирола (PS), покрытые наночастицами золота и серебра, исследуются их свойства и перспективность применения в оптоэлектронике. Авторы предложили простой и оригинальный метод синтеза микросфер PS с нанесенными частицами Ag и Au. Электрический и фотоотклик PS/Si значительно улучшился после добавления наночастиц серебра и золота. На основании полученных результатов авторы предполагают, что данная методика может быть использована для создания недорогих фотодетекторов с высокой светочувствительностью.

В работе [181] предложен новый механизм образования композитов полистирол/Ag путем восстановления непосредственно на полистироле. Полученный композит проявлял высокую каталитическую активность при восстановлении метиленового синего до лейкометиленового синего. Показано, что такой композит не теряет каталитических свойств в течение нескольких циклов использования, промывается фильтрацией.

В обзоре [182] представлены основные подходы к синтезу проводящих композитов, их характеристики и способах применения. Обзор разделен на две части: в первой части представлены композиты углеродных наноматериалов на проводящих полимерах; во второй – обзор нанокompозитов, синтезированных комбинацией металлических наночастиц и проводящих полимеров. Большинство проводящих композитов типа наночастицы металла/проводящий полимер широко используются в различных сенсорах, биосенсорах и современных устройствах. В сводной таблице 4 представлено несколько примеров применения.

Таблица 4.

Литературные данные по применению композитов типа металл/полимер.

Наночастицы металла/проводящий полимер	Применение	Ссылка на литературу
Au/полианилин	Аналит – Дофамин	[183]
Au/ полианилин	Аналит – H ₂ O ₂	[184]
Au/поливинилпирролидон-полианилин	Аналит – Глюкоза	[185]
Ag/полипиррол	Аналит – Гидразин	[186]
Ag/полипиррол	Аналит – H ₂ O ₂	[187]
Rd/полианилин	Топливные элементы	[188]
Ni/поли(1,8-диаминонафталин)	Топливные элементы	[189]
Au/поли(3,4-этилендиокситиофен)	Солнечные батареи	[190]

1.5 Выводы по литературному обзору

На основании анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

1) Формирование стабильных органоzeлей наночастиц является актуальной задачей нанохимии и нанотехнологии. Стабильность zeлей определяется наличием фиксированных зарядов на поверхности наночастиц и свободных зарядов в объеме раствора.

2) Наиболее универсальным и перспективным методом синтеза наночастиц является микроэмульсионный (мицеллярный) синтез. Преимуществами мицеллярного метода синтеза являются стабильность синтезируемых zeлей, узкое размерное распределение, а также простота и скорость синтеза.

3) Мицеллы анионного ПАВ АОТ являются перспективными нанореакторами для синтеза наночастиц с заданными свойствами – размером, структурой. Помимо своих размерных качеств, ионный АОТ является отличным заряжающим агентом, что позволяет сразу получать частицы с высоким поверхностным потенциалом.

4) Причины возникновения и стабилизации зарядов в растворах ПАВ при концентрациях выше ККМ подробно исследованы, область же низких концентраций (много меньше ККМ) исследована меньшим образом. Изучение структуры растворов ПАВ при концентрациях ниже ККМ является весьма актуальной задачей.

5) Изучению механизмов формирования свободных зарядов в растворах ПАВ посвящено большое количество публикаций. В основном выделяют два способа зарядки: диссоциация и диспропорционирование (флуктуационный механизм).

6) В качестве заряжающих агентов и стабилизаторов zeлей наночастиц зачастую выступают ионные ПАВ, поведение которых подробно исследовано и описано. ПАВ в zeлях выполняют несколько функций: формирование на поверхности частиц фиксированного заряда; стабилизация частиц по отношению к коагуляции; являются источниками свободных зарядов во всем объеме раствора.

7) Исходя из литературных данных, большое количество работ посвящено исследованию электрофоретической подвижности частиц при большом содержании ПАВ-стабилизатора (много выше ККМ). Получение стабильных частиц с высокой электрофоретической подвижностью при малых концентрациях ПАВ является перспективной задачей.

8) Теория ДЛФО является удобным инструментом оценки стабильности органоzeлей, содержащих наночастицы металлов. Основными параметрами, определяющими стабильность подобных систем, являются размер, поверхностный заряд и толщина адсорбционного слоя.

Таким образом, важной задачей является разработка новых и усовершенствование имеющихся методик определения данных параметров.

9) Перспективными областями применения золь наночастиц является их использование в качестве электронных чернил и чернил на металлической основе для принтерной печати микросхем, а также в качестве компонентов при формировании композитных материалов. Для этого необходимы высококонцентрированные золи с узким распределением частиц по размерам.

10) Недостаточно изучены органозоли, дисперсионную среду которых составляют смешанные растворители.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Реактивы

В качестве растворителей использовали *n*-декан (99.9 %), *n*-гексан (99.9 %), *n*-гексадекан (98%), хлороформ (99 %), дейтерированный хлороформ (99.8 % Solvex-T), деионизированную и дистиллированную воду. В качестве исходных реагентов для синтеза наночастиц были использованы следующие исходные реагенты: получение SiO₂ – тетраэтилортосиликат (TEOS, 98 %, AcrosSeal), аммиак (ос. Ч. 23-5); получение TiO₂ – изопропилат титана (IV) (ТТИР, 98 %, AcrosSeal), деионизованная вода; получение Au – HAuCl₄ (готовили растворением золотой проволоки (содержание металла 99.9 %) в царской водке с последующим получением хлоридного комплекса и разбавлением до соответствующей концентрации с помощью HCl (х.ч.)), моногидрат гидразина (99.5 %, Вектон), сульфат натрия (ч.д.а.); получение Ag – нитрат серебра (99.9 %), моногидрат гидразина (99.5 %, Вектон). Для формирования микроэмульсии и стабилизации эмульсии в качестве мицеллообразующего ПАВ был выбран АОТ (аэрозоль ОТ, бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия) с содержанием основного вещества 97 % (SigmaAldrich). В качестве со-ПАВ использовали полиоксиэтилированный нонилфенол со степенью оксиэтилирования, равной четырем – Tergitol NP-4 (The Dow Chemical Company). Образцы высокодисперсного аморфного оксида кремния были предоставлены коллегами из лаборатории д.ф.-м. н., профессора С.П. Бардаханова (ИТПМ СО РАН) [191].

2.2 Характеризация растворителей

Такие свойства растворителей как вязкость (η) и диэлектрическая проницаемость (ϵ), являются определяющими при расчетах гидродинамического диаметра и электрокинетического потенциала. Именно свойства среды определяют, например, толщину ДЭС, значение которой необходимо для расчетов стабильности дисперсных систем.

2.2.1 Очистка растворителей

Перед синтезом золь наночастиц, была проведена очистка растворителей. Хлороформ и *n*-гексадекан были очищены двумя способами: 1) выдерживание растворителя над активированным Al₂O₃ в течение двух дней с последующим фильтрованием через бумажный фильтр; и 2) промывка водой, с последующей сушкой над прокаленным CaCl₂ и перегонкой над P₂O₅ [192]. Методом ¹H-ЯМР спектроскопии установлено снижение концентрации этилового спирта с 0.28 до 0.04% масс. при очистке по первому способу и его полное отсутствие при

использовании 2-го способа. Далее в работе использовали хлороформ, очищенный оксидом алюминия с последующей фильтрацией через PTFE-фильтр с диаметром пор 200 нм (Sartorius).

Содержание воды в очищенном хлороформе (0.01 мас. %) определяли методом ^1H -ЯМР-спектроскопии, а в исходном растворе 0.25 М АОТ в хлороформе методом ИК-спектроскопии (0.1 мас. %). В качестве аналитической была выбрана частота валентных колебаний ОН-группы в области $3000 - 3750 \text{ см}^{-1}$. Градуировочные графики строились по интегральной интенсивности, используя метод добавок. Таким образом, с учетом 1000-кратного разбавления содержание воды в исследуемых растворах определялось хлороформом, а не ПАВ ($C_{\text{АОТ}} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$). А так как мы варьируем его содержание в смеси с *n*-гексадеканом, то и содержание воды, действительно, может изменяться.

Для более детального исследования влияния воды мы провели дополнительные исследования влияния содержания воды на электропроводность и электрофоретическую подвижность. Для этого хлороформ насыщали водой методом жидкостной экстракции: хлороформ контактировали с деионизованной водой при перемешивании магнитной мешалкой ($V_{\text{орг}}:V_{\text{вод}} = 1:1$, $\tau = 20 \text{ мин}$, 500 rpm). Затем фазы разделяли, а хлороформ дополнительно центрифугировали 10 мин (скорость 1500 об/мин). Массовую концентрацию воды в хлороформе оценивали с помощью ЯМР спектрометра BrukerAvance 3, 500 МГц, используя интегральные интенсивности характеристических сигналов протонов хлороформа, этилового спирта (стабилизатор растворителя) и воды (рис. 6). Значения химических сдвигов относительно ТМС: 7.26 ppm (CHCl_3), 1.24; 1.32 и 3.72 ppm ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); 1.58 ppm (H_2O).

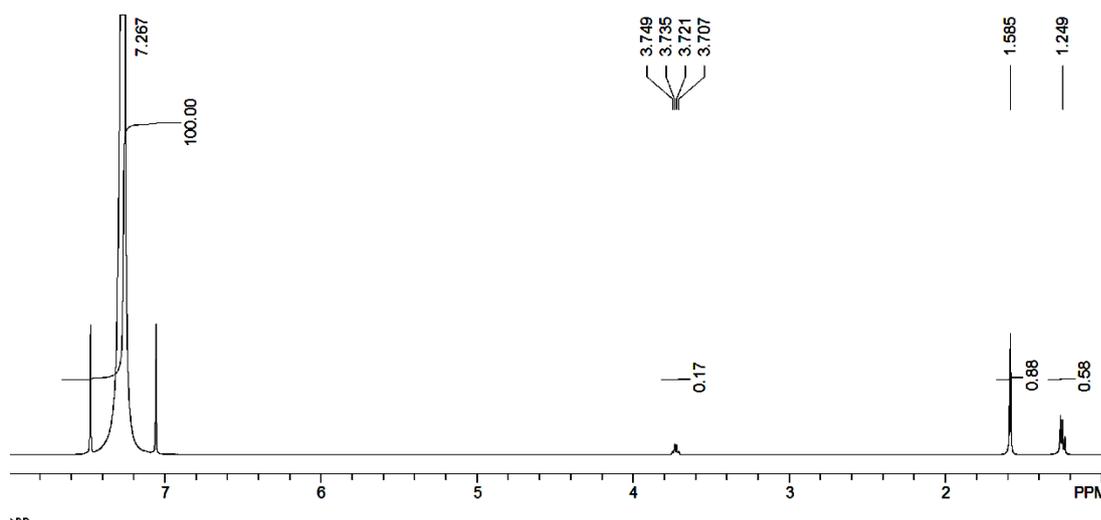


Рис. 6. ^1H -ЯМР спектр хлороформа, насыщенного водой.

В итоге содержание воды в насыщенном хлороформе составило 0.066 мас. %, что близко к литературным данным – 0.0738–0.0732 мас. % [193]. Приготовленные растворы использовали для анализа влияния содержания воды на электропроводность.

2.2.2 Вязкость

Вязкость индивидуальных растворителей (*n*-декан, *n*-гексадекан, хлороформ) и их смесей (*n*-гексадекан – хлороформ; *n*-декан – хлороформ) определяли с помощью вискозиметра MicroVISC (ReoSense Inc, США). В вискозиметре используется микрофлюидная технология датчиков VROS, измеряющих вязкость по падению давления исследуемой жидкой системы по мере ее протекания через прямоугольную щель. Конструкция позволяет исследовать образцы минимального объема (начиная с 10 мкл) при различных температурах. Измерения проводили в воздушном температурном контроллере MicroVISC TC при 20° С; точность поддержания температуры составляла ±0.02° С. Измерения повторяли до 5 раз, пока полученные значения не воспроизводились.

На рис. 7 показаны результаты измерений вязкости: а) зависимость вязкости смеси *n*-декан-хлороформ от содержания хлороформа; б) зависимость вязкости *n*-декана от температуры.

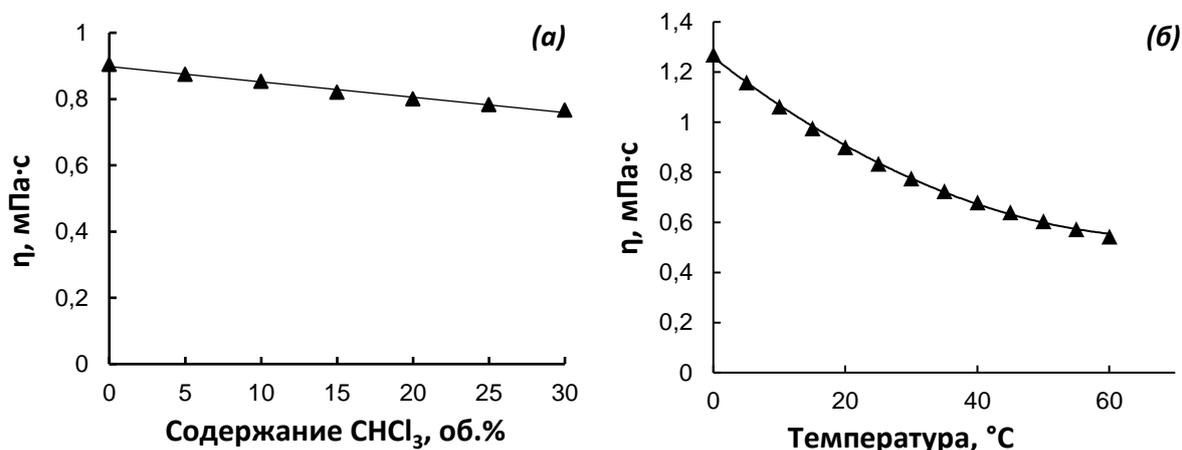


Рис. 7. Зависимость динамической вязкости смеси *n*-декан-хлороформ от содержания хлороформа (а) и *n*-декана от температуры (б).

Из полученных данных видно, что вязкость *n*-декана увеличивается от 0.54 до 1.27 мПа·с при уменьшении температуры от 60 до 0 °С. Вязкость же смеси *n*-декан – хлороформ незначительно уменьшается (от 0.912 до 0.8 мПа·с) при увеличении содержания хлороформа в смеси.

На рис. 8 представлен график зависимости вязкости от содержания хлороформа в смеси растворителей *n*-гексадекан – хлороформ (0 – 100 об. %). Вязкость смеси значительно уменьшается при увеличении содержания хлороформа в смеси от 3.41 до 0.55 мПа·с.

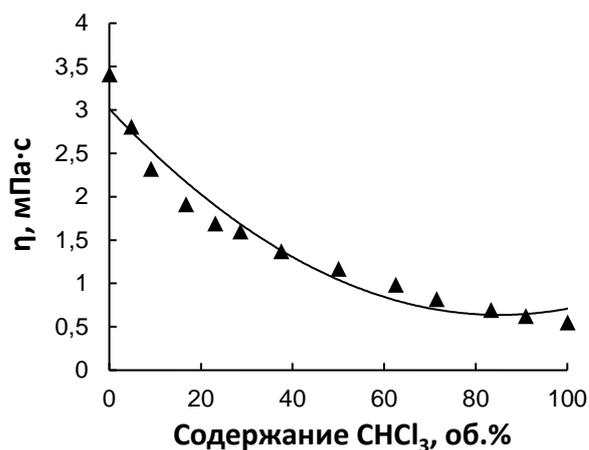


Рис. 8. Зависимость вязкости смеси растворителей *n*-гексадекан – хлороформ от содержания хлороформа (об. %).

2.2.3 Диэлектрическая проницаемость

Диэлектрическую проницаемость индивидуальных растворителей и их смесей определяли, используя анализатор диэлектрической постоянной VI-870 (BrookhavenInstruments, США). В анализаторе используется зонд, состоящий из двух коаксиальных стальных (нержавеющая сталь типа 316) цилиндров; шесть нейлоновых винта поддерживают расстояние между цилиндрами, сохраняя необходимый зазор по всей длине цилиндров.

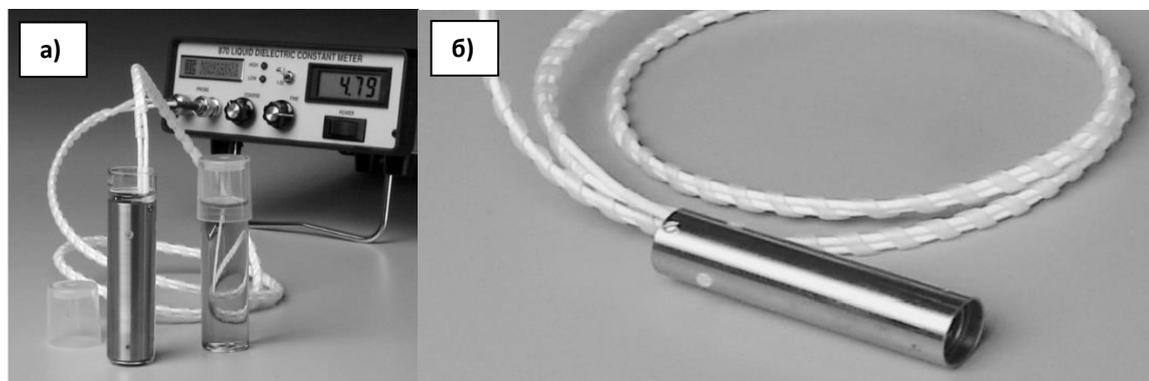


Рис. 9. Анализатор диэлектрической проницаемости VI-870 (а) и вид измерительного зонда (б).

Диэлектрическая проницаемость жидкого образца определяется путём измерения тока между внешним и внутренним цилиндром зонда. Благодаря стабильному источнику напряжения и точно известным параметрам зонда анализатор напрямую измеряет и отображает значение диэлектрической проницаемости. Измерения проводили при постоянной температуре 20 °С. Полученные значения диэлектрической проницаемости *n*-декана, *n*-гексадекана и хлороформа хорошо соотносятся с литературными данными.

На рис. 10 показаны результаты измерений диэлектрической проницаемости смеси *n*-декан – хлороформ и *n*-гексадекан – хлороформ (в зависимости от содержания хлороформа в смеси), а также *n*-декана (в зависимости от температуры).

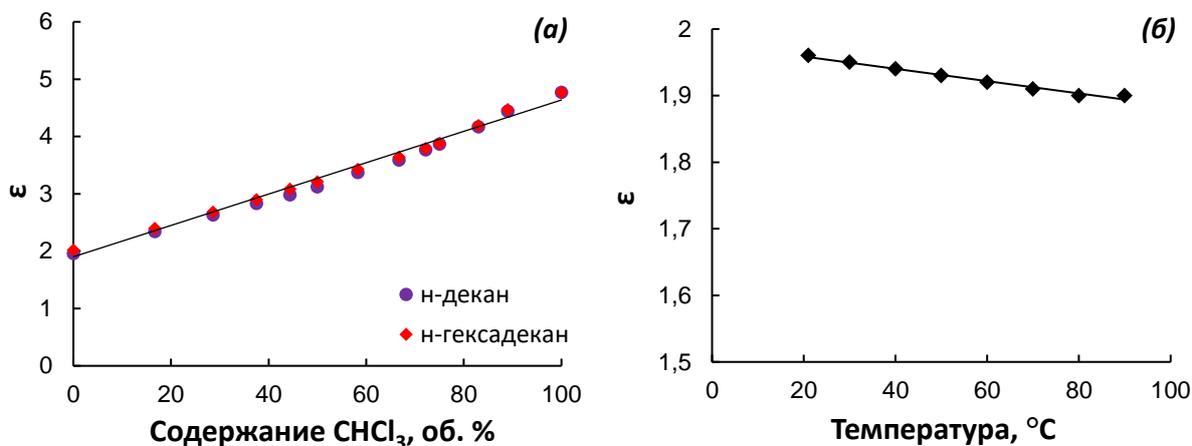


Рис. 10. Зависимость диэлектрической проницаемости смесей *n*-декан-хлороформ и *n*-гексадекан-хлороформ от содержания хлороформа (а) и *n*-декана от температуры (б).

Видно, что диэлектрическая проницаемость увеличивается более чем в 2 раза с ростом содержания хлороформа в смеси (как в декане, так и в гексадекане). Диэлектрическая проницаемость *n*-декана незначительно уменьшается при увеличении температуры от 20 до 80 °С (от 1.96 до 1.90)

Также мы проанализировали зависимость диэлектрической проницаемости используемых растворителей и их смесей от температуры. Диэлектрические проницаемости таких малополярных растворителей как предельные углеводороды (в том числе, и используемый *n*-гексадекан) практически не зависят от температуры. Поэтому при расчетах проницаемости гексадекана для ϵ мы принимали постоянное значение, равное 2.02. Молекулы хлороформа имеют дипольный момент, в связи с чем в соответствии с теорией Kirwood [194] диэлектрическая проницаемость зависит от температуры, что подтверждается экспериментальными измерениями (значения ϵ_{CHCl_3} взяты из Dortmund Data Bank [195]). Для бинарных смесей растворителей используют различные эмпирические зависимости; мы для оценок применили простейшую [196]:

$$\epsilon_T = \epsilon_{\text{C}_{16}\text{H}_{34}}x_{\text{C}_{16}\text{H}_{34}} + \epsilon_{\text{CHCl}_3}x_{\text{CHCl}_3} \quad (15)$$

где x – объемная доля соответствующего растворителя ($x_{\text{CHCl}_3} = 1 - x_{\text{C}_{16}\text{H}_{34}}$). Зависимости диэлектрической проницаемости смесей используемых растворителей от температуры и состава смеси приведены на рис. 11 (зависимостью диэлектрической проницаемости от концентрации АОТ пренебрегали).

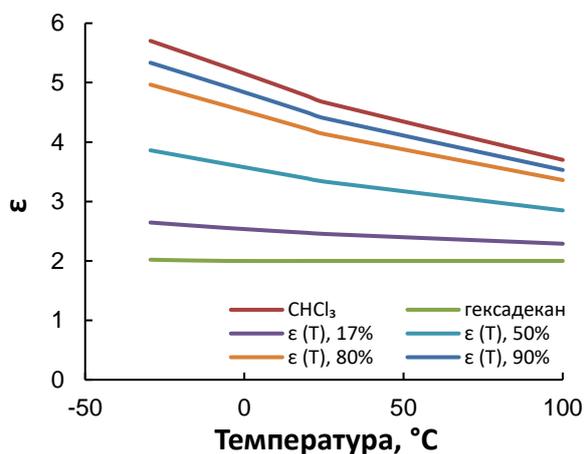


Рис. 11. Рассчитанные зависимости диэлектрических проницаемостей чистых растворителей (*n*-гексадекан, хлороформ) и их смеси (*n*-гексадекан – хлороформ) от температуры.

Сравнение экспериментальных (измерения выполнены на VI-870 analyzer) и рассчитанных по уравнению (15) значений при постоянной температуре 20 °С в зависимости от содержания хлороформа приведено на рис. 12.

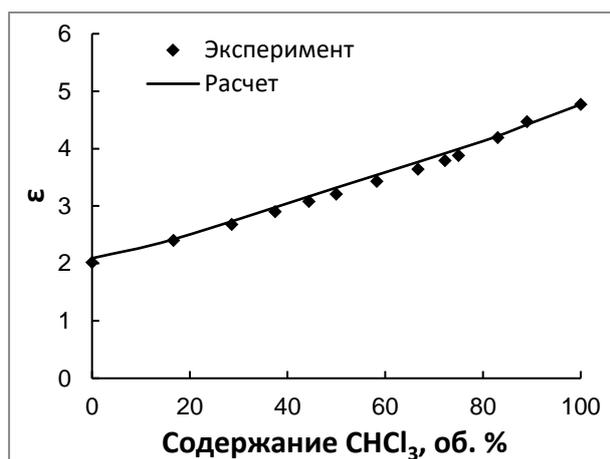


Рис. 12. Экспериментальная и расчетная зависимости диэлектрической проницаемости от содержания хлороформа в смеси *n*-гексадекан-хлороформ.

2.3 Получение гидро – и органоэолей наночастиц

2.3.1 Наночастицы Ag и Au

2.3.1.1 Микроэмульсионный синтез

Выбор растворителя. Для определения подходящих систем для синтеза наночастиц были исследованы параметры микроэмульсий на основе анионного (АОТ) и неионного (Brij-30) ПАВ (Brij-30 был использован в качестве со-ПАВ). В качестве растворителей использовали предельные углеводороды. Концентрация ПАВ во всех случаях была одинакова и составляла 0.25 моль/л. В обратномицеллярных растворах АОТ в ряду предельных углеводородов (гексадекан,

тетрадекан, додекан, декан, гексан) гидродинамический диаметр сухих мицелл (d_h) имеет минимум (3.1 нм) для C_{12} ; для крайних членов ряда (C_{16} и C_6) составляет 3.8 и 3.65 нм, соответственно. При добавлении воды гидродинамический диаметр мицелл АОТ увеличивается; наибольшее значение (121 нм) на предельной солюбилизационной емкости получено для тетрадекана, далее с уменьшением числа углеродных атомов до C_6 гидродинамический диаметр падал до 10 нм. Однако предельная солюбилизационная емкость проходила через максимум (20 об %) в районе C_{10} и составляла 2.5 и 14.5 об% для крайних членов ряда C_{16} и C_6 , соответственно (рис. 13).

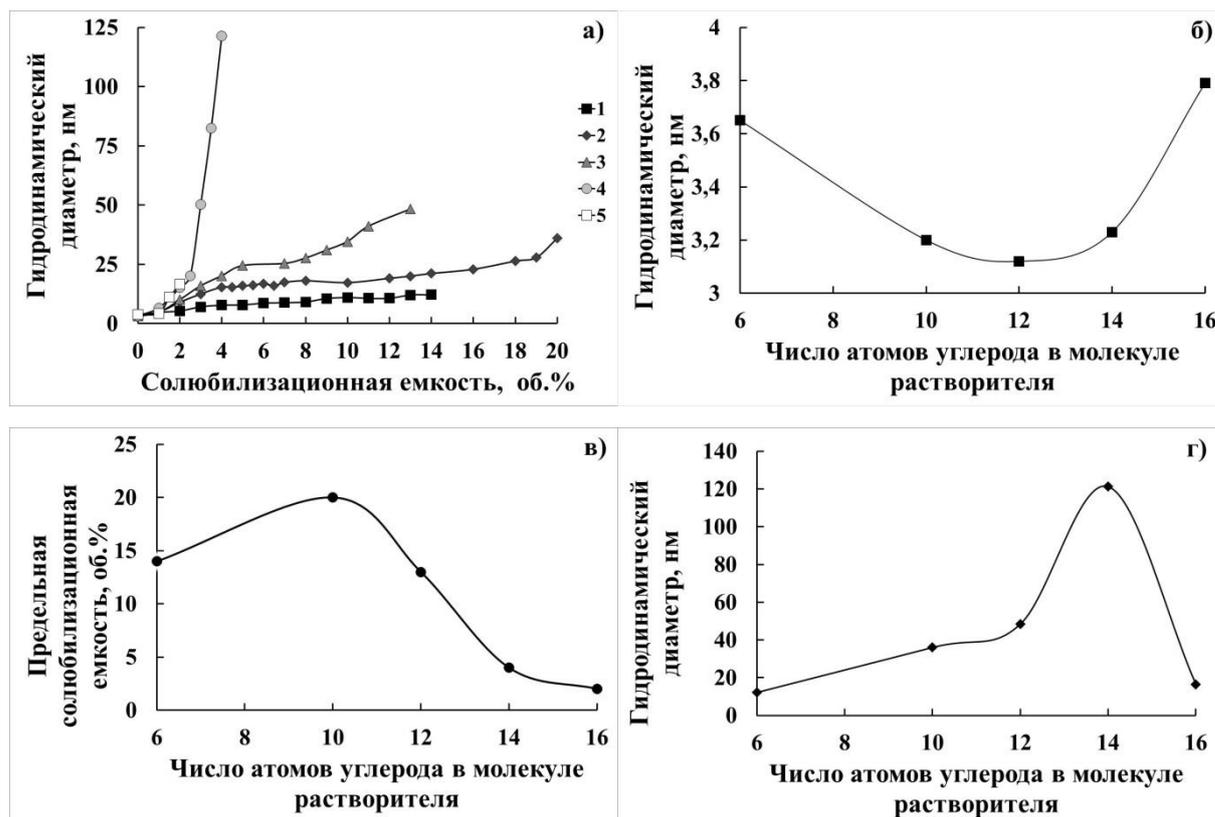


Рис. 13. Гидродинамический диаметр мицелл при различной солюбилизационной емкости (а, 1 – гексан, 2 – декан, 3 – додекан, 4 – тетрадекан, 5 – цетан), зависимость диаметра «сухих» мицелл (б), предельной солюбилизационной емкости по воде (в) и гидродинамического диаметра мицелл при предельной солюбилизационной емкости (г) от количества атомов углерода в молекуле растворителя для растворов АОТ в n-алканах.

Гидродинамический диаметр сухих мицелл Brij-30 удалось измерить только при использовании в качестве растворителей декан и додекан. В других растворителях чувствительности используемого прибора недостаточно для прецизионных измерений диаметра мицелл.

Для растворов Brij-30 предельная солюбилизационная емкость по воде для всех растворителей не превышала 4.5%, а диаметр мицелл с водой достигал 25 нм. Для мицелл Brij-

30 в гексадекане гидродинамический диаметр определить не удалось, что также может быть обусловлено сложными структурными перестройками. Для всех растворителей кроме тетрадекана наблюдается незначительное увеличение гидродинамического диаметра с увеличением содержания воды, максимальное значение которого достигается при предельной солюбилизационной емкости. Для тетрадекана зависимость гидродинамического диаметра от солюбилизационной емкости достигается в области 3% об. (рис. 14).

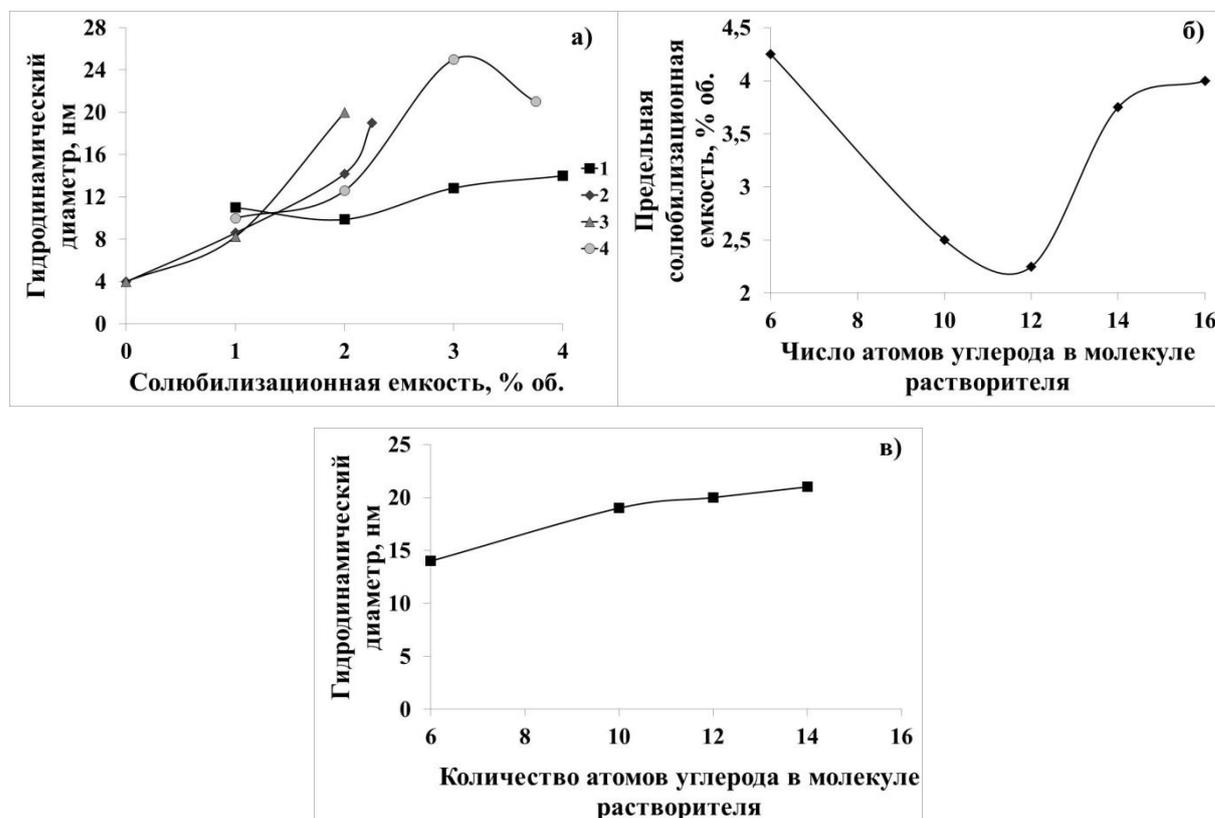


Рис. 14. Гидродинамический диаметр мицелл при различной солюбилизационной емкости (а, 1 – гексан, 2 – декан, 3 – додекан, 4 – тетрадекан), зависимость предельной солюбилизационной емкости по воде (б) и гидродинамического диаметра мицелл при предельной солюбилизационной емкости (в) от количества атомов углерода в молекуле растворителя для растворов Brij-30 в n-алканах.

Таким образом, для синтеза наночастиц определена широкая область обратных микроэмульсий АОТ и Brij-30 в предельных углеводородах с различным содержанием воды. Наиболее удобным растворителем для синтеза наночастиц является декан, так как он обладает наибольшей солюбилизационной емкостью при небольшом изменении гидродинамического диаметра мицелл. Это позволяет получать стабильные золи частиц с заданными параметрами, варьируя солюбилизационную емкость.

Синтез. Наночастицы металлов получали двумя способами: традиционным мицеллярным [47] и авторским эмульсионным [197]. В соответствии с протоколом мицеллярного синтеза в

одну пробирку с 0.25 М раствора АОТ в н-декане методом инъекционной солюбилизации вводили 1 М водный раствор нитрата серебра (0.5 об. %); в другую пробирку с тем же раствором АОТ – моногидрат гидразина (использовали без дополнительного разбавления). После чего мицеллярные растворы реагентов оставляли на 30 – 40 минут и затем смешивали.

Наночастицы золота получали подобным образом, только в одну из пробирок добавляли не нитрат серебра, а раствор золотохлористоводородной кислоты (0.25 М в 3 М HCl); далее растворы микроэмульсий также смешивали.

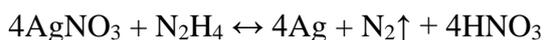
После смешивания растворы с органозолями наночастиц оставляли на 15 – 20 часов для полного восстановления катионов серебра и золота, соответственно. Спустя сутки с полученными органозолями наночастиц проводили характеризацию и электрофоретическое концентрирование.

2.3.1.2 Эмульсионный синтез

Как было сказано выше, самым распространенным методом синтеза наночастиц в обратных мицеллах является микроэмульсионный синтез. Однако производительность такого метода может быть в 30 раз ниже, чем при использовании эмульсионного подхода [198]. Эмульсионным синтезом можно получать органозоли в промышленном масштабе с высоким содержанием частиц и возможностью их последующего концентрирования.

В эмульсиях наночастицы серебра получали следующим образом [197]: в стакан вместимостью 50 мл к 20 мл 0.25 М раствора АОТ в н-декане по каплям при перемешивании на магнитной мешалке (500 об/мин) добавляли 4 мл 0.3 М водного раствора нитрата серебра. Полученную эмульсию перемешивали в течение 20 минут, а затем также вводили эквивалентный объем 10 М раствора гидразина. Далее восстановление вели при перемешивании в течение 1 часа. На следующий день полученную систему центрифугировали 10 минут со скоростью 1500 об/мин; органическую фазу отделяли от водной и перемешивали на магнитной мешалке (500 об/мин) в открытом стакане в течение 2 ч для удаления остатков воды.

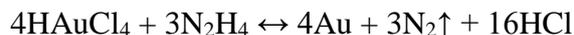
Уравнение реакции восстановления ионов серебра моногидратом гидразина, при условии его избытка, можно записать следующим образом:



Наночастицы золота синтезировали подобным образом [199]: в стакан вместимостью 50 мл к 10 мл 0.25 М раствора АОТ в н-декане по каплям при перемешивании на магнитной мешалке (500 об/мин) добавляли 10 мл 0.02 М водного раствора HAuCl_4 , а затем так же вводили эквивалентный объем 10 М раствора гидразина. Фоновый электролит содержал 3 М соляной кислоты и 3.55 М сульфата натрия. Итоговое соотношение объемов водной и органической фаз составляло 2:1. Далее восстановление вели при перемешивании в течение 1 часа. На следующий

день полученную эмульсию разрушали выдерживанием в термостате при 60 °С в течение 35 минут до полного разделения фаз, а затем центрифугировали 10 минут со скоростью 1500 об/мин. Органическую фазу отделяли от водной и перемешивали на магнитной мешалке (500 об/мин) в открытом стакане в течение 2 часов для удаления остатков воды.

Уравнение реакции восстановления золота моногидратом гидразина, при условии его избытка, выглядит следующим образом:



Сравнение производительности и выходов реакции микроэмульсионного и эмульсионного синтеза наночастиц приведено в [198]. В случае эмульсионного синтеза процентный выход органонозлей наночастиц серебра рос с ростом концентрации нитрата серебра, достигая максимума при $C_{\text{AgNO}_3} = 0.3 \text{ M} - 80 \%$. При микроэмульсионном синтезе выход составлял 40-50 %, независимо от концентрации исходного нитрата серебра. Эмульсионный синтез позволяет получать большее количество наночастиц (граммы против десятков миллиграмм в микроэмульсионном).

2.3.2 Наночастицы TiO_2 , SiO_2

2.3.2.1 Микроэмульсионный синтез

Наночастицы SiO_2

Наночастицы SiO_2 получали следующим образом: в пробирку помещали 10 мл раствора 0.012 – 0.25 М АОТ в *n*-декане, добавляли 40 – 200 мкл тетраортосиликата (ТЕОС, содержание основного компонента 98 %) и перемешивали в течение 3 – 5 минут. Затем приливали 200 или 300 мкл 9 М раствора аммиака порциями по 50 мкл, каждый раз перемешивая раствор в течение 1 минуты. Затем раствор перемешивали на механической мешалке в течение 2 часов со скоростью 60 об/мин. Реакция гидролиза тетраортосиликата выглядит следующим образом:



С целью получения стабильных в течение длительного времени органонозлей SiO_2 было изучено влияние параметров обратноицеллярной системы и концентрации реагентов на образование наночастиц SiO_2 , их размер и устойчивость растворов (табл.). Установлено, что, как и в [200], размер частиц ($d_{\text{hz}} = 20 - 90 \text{ нм}$) возрастает пропорционально величине $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}] = 3 - 7$. Это достигается варьированием сольубилизационной ёмкости (V_s/V_o) 2.0 – 3.0 об. % (при постоянной $C_{\text{АОТ}} = 0.25\text{M}$), либо концентрации АОТ в интервале 0.12 – 0.25М (при постоянной $V_s/V_o = 2.0 \text{ об.}\%$). При величине $W \leq 2$ гидролиз не протекает, а при > 7 происходит разрушение органонозля.

Таблица 5

Влияние состава обратномиецеллярного раствора на гидродинамический диаметр мицелл АОТ и наночастиц SiO₂ (n=10; P=0.95).

Условия синтеза	Мономодальный анализ		Полимодальный анализ			
	D _{hz} , нм	D _{hn} , нм	D _{hz} , нм		D _{hn} , нм	
			Мода 1	Мода 2	Мода 1	Мода 2
<i>Влияние концентрации NH₃ (0.018M TEOS, 2.0% NH₃, 0.25 M AOT)</i>						
3M NH ₃	6.4±0.2	2.8±0.3	6.3±0.3	-	6.2±0.4	-
6M NH ₃	12.7±0.6	3.4±0.1	4.8±0.4	27.8±1.1	4.4±0.3	-
9M NH ₃	13.0±0.2	3.5±0.1	4.0±0.2	24.5±0.6	3.7±0.2	-
12M NH ₃	11.1±0.2	3.1±0.1	3.8±0.5	21.2±1.6	3.1±0.6	-
<i>Влияние концентрации АОТ (0.018M TEOS, 2.0% 9MNH₃)</i>						
0.25 M АОТ	13.0±0.2	3.5±0.1	4.0±0.2	24.5±0.6	3.7±0.2	-
0.20 M АОТ	31.3±0.5	10.0±0.3	4.3±0.3	40.9±0.9	3.5±0.4	-
0.15 M АОТ	60.1±1.1	37.8±2.6	-	60.8±1.7	-	59.4±2.0
0.12 M АОТ	83.8±1.0	63±5	-	84.8±1.8	-	84.6±1.8
<i>Влияние концентрации TEOS (3.0% 9MNH₃, 0.25 M АОТ)</i>						
0.018M TEOS	71.5±0.8	31.8±1.6	-	79.6±3.3	-	66.5±2.2
0.036M TEOS	72.0±1.0	40.3±2.5	-	73.8±2.7	-	65±6
0.054M TEOS	52.5±0.5	29.2±1.1	-	57.6±1.4	-	51.1±2.9
0.090M TEOS	35.3±0.8	22.8±1.5	-	39.0±2.0	-	36.0±2.0

Наблюдаемые факты объясняются ограниченной доступностью для TEOS воды в мицелле за счёт её связывания с ионами натрия и полярными группами АОТ (малые W), и ростом частиц за счёт увеличения скорости межмицеллярного обмена (большие W). Влияние концентрации NH₃ в водной псевдофазе в интервале 6 – 12 М не обнаружено, при его меньших содержаниях частицы практически не образуются. В качестве рабочей выбрана концентрация 9 М NH₃. Интересной особенностью синтеза является уменьшение размеров частиц вдвое (таблица 5) с увеличением концентрации TEOS (0.018 – 0.090 М). Согласно данным ФКС, растворы наночастиц диоксида кремния были устойчивы в течение недели.

Для контроля полноты образования SiO₂ были записаны ИК спектры растворов TEOS в “сухом” 0.25 М растворе АОТ в декане и растворы SiO₂ в 3.0% 9М NH₃ в 0.25 М растворе АОТ в декане в зависимости от концентрации TEOS. Отнесение основных полос приведено в таблице 6 [192].

Отнесение полос поглощения в ИК спектрах мицеллярных растворов TEOS согласно [192]

v, см ⁻¹		Отнесение	
TEOS + AOT	TEOS + NH ₃ + AOT		
1252, 1214	1242, 1220	v(C–O), v _{асим} (S=O)	AOT
1108, 1083	–	v(Si–O), дуплет для Si–OC ₂ H ₅	TEOS
–	1089	v(Si–O)	SiO ₂
1052	1048	v _{сим} (S=O) v(C–O)	AOT C ₂ H ₅ OH

Валентные v(Si–O) колебания TEOS проявляются при 1108 и 1083 см⁻¹, их интенсивность увеличивается с ростом концентрации TEOS (рис. 15 а). Растворы TEOS в “сухом” 0.25 М АОТ в декане устойчивы, поэтому для протекания гидролиза в мицеллярные растворы необходимо добавлять 2.0 – 3.0 об. % водного NH₃. О протекании гидролиза TEOS и образовании SiO₂ (рис. 15 б) свидетельствуют исчезновение дуплета (1108, 1083 см⁻¹) и появление полосы 1089 см⁻¹, характерной для валентных колебаний связей Si–O–Si в SiO₂, ее интенсивность коррелирует с исходной концентрацией TEOS в растворе. Рост интенсивности поглощения полосы 1046 см⁻¹ с увеличением концентрации TEOS вероятно связан с образованием в результате гидролиза этилового спирта, который также поглощает в этой области.

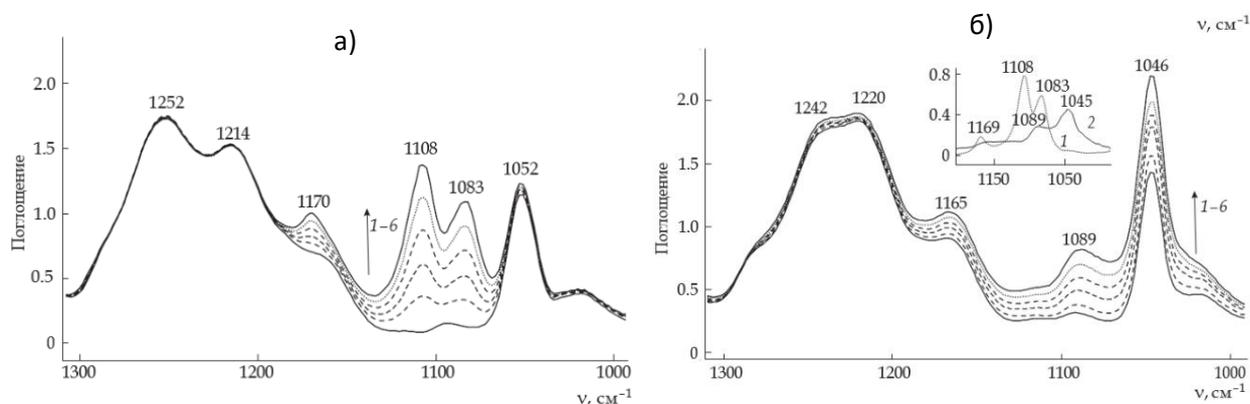
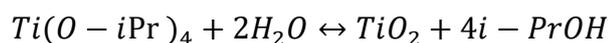


Рис. 15. ИК-спектры мицеллярных растворов TEOS в 0.25 М АОТ в декане (а) и в 3.0 об. % 9 М NH₃ в 0.25 М АОТ в декане (б). Концентрация TEOS, М: 1–0, 2–0.018, 3–0.036, 4–0.054, 5–0.072, 6–0.090. Спектры записаны через сутки после приготовления. На врезке приведены разностные спектры (после вычитания поглощения фонового раствора): 1–0.054 М TEOS в 0.25 М АОТ в декане, 2–0.054 М TEOS в 3.0 об. % 9 М NH₃ в 0.25 М АОТ в декане.

На врезке (рис. 15 б) представлены ИК спектры TEOS (0.054 М) после компенсации поглощения фоновых растворов, на которых хорошо видны указанные выше изменения. Полноту гидролиза TEOS (80 – 85%) оценивали по изменению интенсивности полосы 1108 см⁻¹ TEOS после гидролиза (врезка).

Наночастицы TiO_2

Наночастицы диоксида титана получали путем реакции гидролиза титан производного прекурсора в обратных мицеллах АОТ. Методика синтеза была следующая: в пробирку помещали определенное количество АОТ (0.012 – 0.25 М) в н-декане (99.9 %) с 0.15 – 0.85 об. % (0.08 – 0.31 М) воды и затем приливали тетраизопропоксид титана (концентрация ТТИР 0.003 – 0.025 М) и перемешивали в течение 1 – 2 минут. Гидролиз ТТИР можно записать в виде следующей реакции:



Согласно [201, 202], особенностями микроэмульсионного синтеза TiO_2 в обратномицеллярных растворах АОТ по сравнению с SiO_2 является быстрая кинетика как нуклеации в мицеллах, так и агрегации частиц за счёт межмицеллярного обмена. Прозрачные, стабильные растворы наночастиц получаются лишь в узком диапазоне условий, в частности при $W \leq 1$. Поэтому предварительно в исходном 0.25 М растворе АОТ в декане определяли содержание воды методом добавок с помощью ИК спектроскопии. Оно составило 0.15 об. %.

Для контроля за процессом синтеза использовали спектрофотометрию, поскольку наночастицы TiO_2 имеют характеристическое поглощение в области 300 – 400 нм [203]. На основании регистрации спектров поглощения раствора ($C_{ТТИР} = 0.012$ М; 0.15 об. % H_2O ; 0.25 МАОТ в декане) во времени показано количественное протекание гидролиза за сутки. Причём уже в первые 3 мин. полнота превращения составила 75 % (рис. 16 а). Предварительно подтверждено выполнение закона Ламберта-Бэра в диапазоне 0.0015 – 0.012 М TiO_2 при $\lambda = 315 - 325$ нм ($R = 0.99$). Для растворов после проведения синтеза с разной концентрацией ТТИР (0.003 – 0.025 М) спустя сутки наблюдался пропорциональный рост поглощения (рис. 16 б).

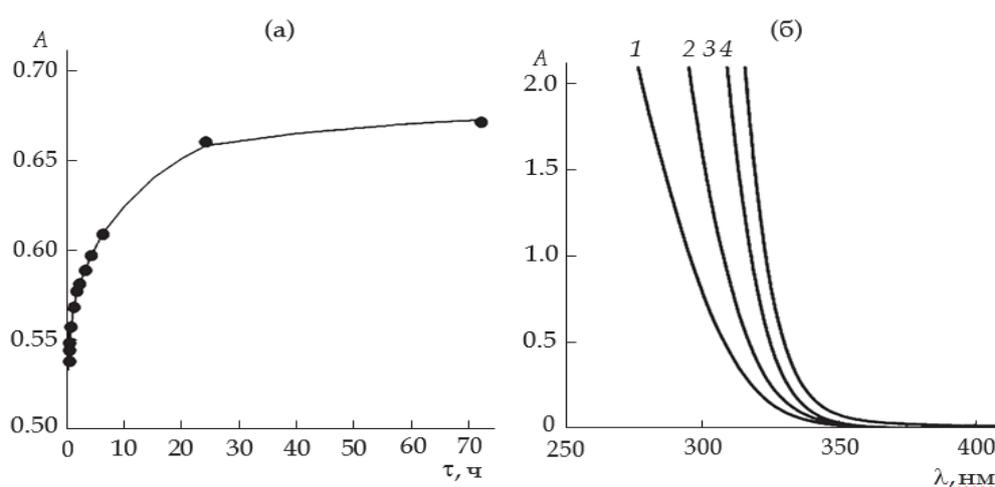


Рис. 16. Зависимости оптической плотности TiO_2 от времени для раствора 0.012 М ТТИР, 0.15 об. % H_2O , 0.25 М АОТ в декане, $\lambda=320$ нм (а) и спектры поглощения растворов после синтеза: 1–0.003, 2–0.006, 3–0.012, 4–0.025 М ТТИР, 0.15 об. % H_2O , 0.25 М АОТ в декане (б).

На следующем этапе работы в выбранных условиях методом ФКС изучено влияние концентрации АОТ, ТТIP и содержания воды (0.15 – 1.0%) на размер частиц и устойчивость растворов (таблица 7).

Таблица 7

Влияние состава обратномиецеллярного раствора на гидродинамический диаметр мицелл АОТ и наночастиц TiO₂ (n=10; P=0.95)

Условия синтеза	Мономодальный анализ		Полимодальный анализ			
	D _{hz} , нм	D _{hn} , нм	D _{hz} , нм		D _{hn} , нм	
			Мода 1	Мода 2	Мода 1	Мода 2
<i>Влияние концентрации ТТIP (0.15% H₂O, 0.25 М АОТ)</i>						
0.003М ТТIP	4.2±0.1	1.5±0.1	2.5±0.3	8.5±0.4	2.4±0.4	-
0.006М ТТIP	6.6±0.1	2.0±0.1	2.8±0.2	13.4±1.0	2.6±0.2	-
0.012М ТТIP	9.6±0.1	3.0±0.1	3.1±0.1	16.0±0.4	2.9±0.2	-
0.025М ТТIP	40.4±0.3	19.3±1.0	-	45.1±1.4	-	41.6±1.5
<i>Влияние концентрации АОТ (0.012М ТТIP, 0.25% H₂O)</i>						
0.25 М АОТ	14.5±0.2	4.6±0.1	3.6±0.3	21.0±0.9	3.1±0.2	-
0.20 М АОТ	20.5±0.5	7.1±0.2	4.9±0.7	27.6±1.1	4.3±0.5	-
0.15 М АОТ	29.6±0.6	13.0±0.4	-	33.2±1.8	-	28.0±2.5
0.12 М АОТ	48.3±1.1	22.7±1.1	-	53.8±2.4	-	47±6
<i>Влияние концентрации H₂O (0.012М ТТIP, 0.25 М АОТ)</i>						
0.15% H ₂ O	9.6±0.1	3.0±0.1	3.1±0.1	16.0±0.4	2.9±0.2	-
0.25% H ₂ O	14.5±0.2	4.6±0.1	3.6±0.3	21.0±0.9	3.1±0.2	-
0.35% H ₂ O	25.0±0.6	8.9±0.3	3.4±0.4	31.6±1.4	2.8±0.4	-
0.45% H ₂ O	41.1±0.5	17.9±0.6	-	46.2±2.4	-	41.3±0.8
0.55% H ₂ O*	110±2	55.2±2.3	-	120±3	-	112±2

* Слабо опалесцирующий раствор

Подтверждены литературные сведения о граничном значении стабильности органозолей при $W \leq 1$; рабочий диапазон W составил 0.3 – 1.0. Устойчивые в течение не менее недели прозрачные растворы 0.012 М TiO₂ в 0.25 М АОТ в декане существуют в области 0.15 – 0.45 об. % H₂O. Этот диапазон сужается с ростом концентрации ТТIP. Размеры частиц ($d_{hz} = 4 - 100$ нм) увеличиваются с ростом W и содержания ТТIP, что совпадает с данными [201]. Отметим, что хотя поглощение растворов наночастиц не меняется в течение нескольких суток одновременно происходит постепенный рост размеров частиц и тем более заметный (до 2-х раз), чем больше содержание воды и ТТIP.

Сопоставляя влияние параметров обратномиецеллярного раствора и концентраций реагентов на размеры частиц SiO₂ и TiO₂ можно отметить: а) одинаковый характер влияния содержания воды и АОТ; б) обратный характер влияния концентрации TEOS и ТТIP; в) более

сильно выраженная зависимость от содержания воды и ТТIP для TiO_2 . Таким образом, были найдены условия получения стабильных органозолой оксидов кремния и титана в микроэмульсиях АОТ, позволяющие варьировать размер частиц. Полнота гидролиза составляла 80–85 %.

Наиболее подходящими условиями для синтеза наночастиц SiO_2 являются: концентрация АОТ 0.25 М, содержание водной псевдофазы 2.0 – 3.0 об. % (при меньшей не образуются частицы, при большей образуются нестабильные системы), концентрация NH_3 –9 М, концентрация TEOS–0.036 М. При таких условиях получают стабильные в течение недели органозоли. В случае с TiO_2 самыми оптимальными условиями являются: концентрация АОТ 0.25 М, содержание водной псевдофазы 0.15 – 0.75 об. %, концентрация ТТIP– 0.0012 М.

2.3.2.2 Диспергационный метод

Гидро- и органозоли получали из образцов, предоставленных нам профессором С.П. Бардахановым [191]. Свободные (индивидуальные) наночастицы в исходных порошках отсутствуют; они образуют агрегаты и агломераты, размер которых находится в широком диапазоне (от нескольких сотен нанометров до микрон). Агрегаты и агломераты не диспергируются при перемешивании на механической мешалке (60 об/мин) во время сорбции. Суспензия получается грубая и неустойчивая, определить размер и электрофоретическую подвижность частиц не представляется возможным. Поэтому мы разработали методику разложения агрегатов и агломератов с помощью ультразвукового диспергирования.

Органо- и гидрозоли SiO_2 в растворах АОТ получали по следующей методике: 2 мг порошка диоксида кремния в 5 мл раствора (вода, хлороформ или смесь н-гексадекан – хлороформ) с определенным содержанием АОТ ($2.5 \cdot 10^{-5}$ - 0.25 М) диспергировали в ультразвуковой ванне УЗВ-9/100-МП-РЭЛТЕК в течение 10 минут при частоте 22 – 44 кГц и акустической мощности 190 Вт. После центрифугирования (10 минут при 1500 об/мин), жидкую фазу отобрали и исследовали для оценки количества кремния, перешедшего в дисперсию, с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС). Количество кремния, получившегося в виде стабильного органозоля в хлороформе, составляло $(10 \pm 3)\%$ от исходной массы нанопорошка в пределах погрешности измерения АЭС. После чего полученные золи наночастиц анализировали методами ФКС и PALS, для определения размера и подвижности частиц.

2.4 Методы характеристики наночастиц

2.4.1 Измерение размера (ФКС, ЯМР, ПЭМ)

Гидродинамический диаметр наночастиц, а также мицелл АОТ определяли двумя методами: фотон-корреляционной спектроскопией (ФКС) и ^1H -ЯМР спектроскопией.

Эффективный гидродинамический диаметр частиц определяли методом динамического рассеяния света (фотон-корреляционной спектроскопии, ФКС) на спектрометре NanoBrookOmni (Brookhaven, США). Автокорреляционная функция обрабатывалась с использованием полимодального анализа при помощи алгоритма Non-Negatively Constrained Least Squares (NNLS). Перед измерением органозоли очищали от пыли 5-ти кратным циклическим фильтрованием через PTFE мембранный фильтр с диаметром пор 200 нм (Sartorius, Германия) непосредственно в измерительную 1 см стеклянную или пластиковую ячейку (Brookhaven, США). Мощность твердотельного лазера с длиной волны 640 нм составляла 35 мВт, рассеянные частицами фотоны детектировались под углом 90° к источнику излучения. Время накопления фотонов для одного измерения составляло 10 – 30 с, гидродинамический диаметр определялся как среднее из 20 – 30 измерений. Эффективный гидродинамический диаметр рассчитывался для сферических частиц по формуле Стокса-Эйнштейна:

$$d_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad (16)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, d_h – гидродинамический диаметр, D – коэффициент диффузии.

Непосредственно измеряемый спектрометром коэффициент диффузии является z -усредненным (усредненный по интенсивности светорассеяния). z -усредненный коэффициент диффузии D_z системы, содержащей i -компонентов с различными размерами, программным обеспечением 90Plus рассчитывается в рамках мономодального анализа следующим образом [204]:

$$D_z = \frac{\sum_i I_i D_i}{\sum_i I_i} \quad (17)$$

где I – интенсивность светорассеяния.

Интенсивность светорассеяния малых частиц в соответствие с теорией Релея пропорциональна их численной концентрации N_i и диаметру в шестой степени. Таким образом, z -усредненный диаметр для системы, содержащей i -компонентов, будет выражаться следующим соотношением:

$$d_z = \frac{\sum_i I_i}{\sum_i \frac{I_i}{d_i}} = \frac{\sum_i N_i d_i^6}{\sum_i N_i d_i^5} \quad (18)$$

Среднечисленный диаметр частиц является производными и рассчитываются из d_z следующим образом:

$$d_n = \frac{\sum_i N_i d_i}{\sum_i N_i} \quad (19)$$

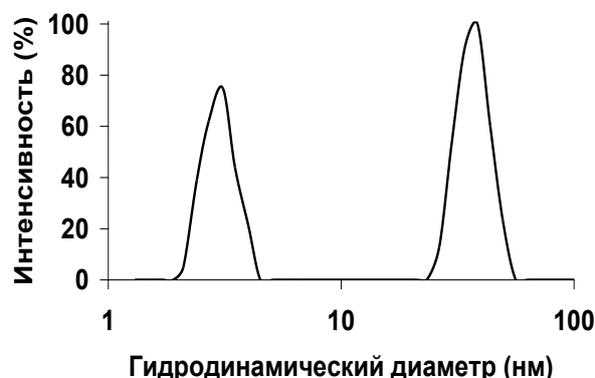


Рис. 17. Типичный вид функции распределения наночастиц по размерам для мицеллярных систем с наночастицами серебра (стабилизатор – АОТ, растворитель – тетрадекан) в дифференциальной форме, полученные при помощи алгоритма NNLS. Первая (меньшая) мода – «пустые» мицеллы, вторая – наночастицы. Функция нормирована на вторую моду.

При низких концентрациях АОТ (менее 0.25 М) в растворе присутствуют как предмицеллы, так и отдельные молекулы. К сожалению, спектрометры ФКС с лазерами мощностью до 100 мВт не фиксируют такие маленькие размеры. В связи с чем, размеры молекул и мицелл в растворах АОТ определяли ^1H -ЯМР спектроскопией. Измерения DOSY-ЯМР [205, 206] проводили на спектрометре BrukerAvance – III 500, оборудованном 5 – миллиметровым зондом ВВО с z-градиентом. Температура образца поддерживалась постоянной 298.0 К с точностью ± 0.1 К при помощи специального прибора VVT – 3000 Bruker. Прибор был откалиброван с помощью стандартных образцов 4% MeOH в MeOH – d4 и 80% этиленгликоля в DMSO – d6. Перед измерениями каждый образец 15 минут уравнивали в зоне сбора зонда. Измерения коэффициентов диффузии проводили с использованием стандартной последовательности импульсов Bruker ledbpgp2s. В типичных экспериментах по диффузии ЯМР использовалось 16 сканирований сбора данных, время повторения 6 с, длительность градиентного импульса (δ) 5 мс и задержка диффузии (Δ) 100 мс с максимальным градиентом (G_{max}) 11.156 Г·м $^{-1}$ и 64 степени градиента. Полученные данные анализировались с помощью стандартной программы BrukerDynamicsCenter 2.1.8 путем подгонки затухания интегральной интенсивности соответствующего сигнала к соотношению уравнения Стейкала – Таннера. Оценка ошибок производилась методом моделирования Монте – Карло. Расчёт эффективных диаметров из значений коэффициентов диффузии делали по формуле Стокса – Эйнштейна. В

растворах АОТ анализировался пик НЗ, метиленовый атом водорода сложноэфирной группы, ближайший к SO_3^- [207].

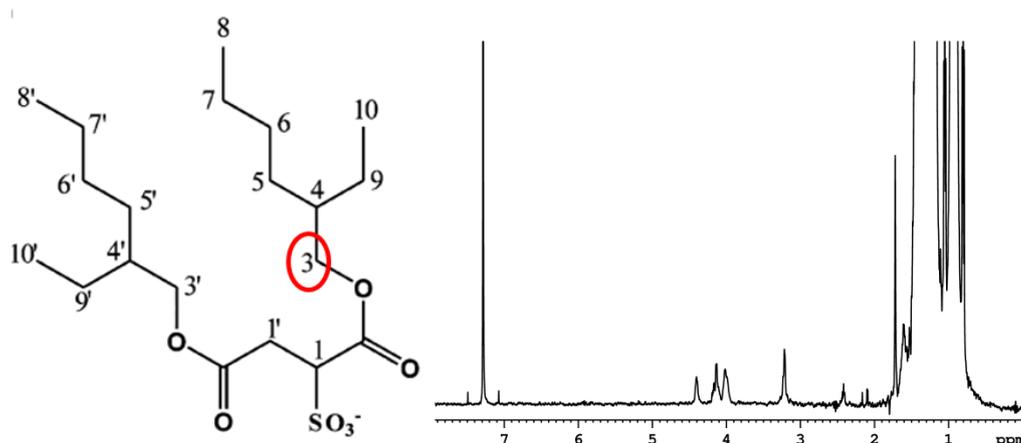


Рис. 18. Молекула АОТ с отмеченным пиком Н (а) и ЯМР-спектр раствора $2.5 \cdot 10^{-2}$ М АОТ в хлороформе.

Непосредственно гидродинамический диаметр d_h был определен из среднего коэффициента диффузии с помощью уравнения Стокса-Эйнштейна.

Диаметр ядра наночастиц (диаметр наночастиц без адсорбционного слоя) определяли в органозолях с минимальным содержанием ПАВ по изображениям, полученным при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) на высушенных образцах. Функцию распределения наночастиц по размерам строили из 100 – 200 измерений при различных увеличениях. Для сопоставления данных ПЭМ и ФКС использовали n – усредненный (усредненный по числу) диаметр.

2.4.2 Измерение электропроводности (кондуктометрия)

Удельную электропроводность растворов АОТ и дисперсий наночастиц в смесях растворителей *n*-гексадекан – хлороформ определяли, измеряя ток на приборе DigitMultimeter, Model 2110 5 ½ (KeithleyInstrument, Inc.) в зависимости от прикладываемого напряжения. В соответствии с законом Ома ($R = U/I$) из полученных данных были найдены значения сопротивления растворов, для этого строили вольт-амперметрические кривые. Исходя из вольтамперметрических кривых и постоянной ячейки, рассчитывалась удельная электропроводность растворов:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot K \quad (20)$$

где σ – удельная электропроводность; R – сопротивление; K – постоянная ячейки ($1/S$, 0.152 см^{-1}).

Влияние следов воды на электропроводность в работе учитывалось следующим образом. Вначале строили вольтамперные зависимости для хлороформа (аналогично и для смеси н-гексадекан-хлороформ) в отсутствие АОТ (фоновый ток – рис. 19.)

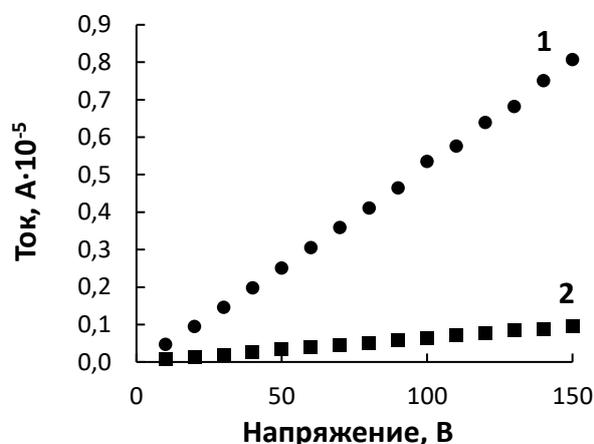


Рис. 19. Вольтамперные кривые в насыщенном водой (1) и очищенном (2) хлороформе, соответственно (фоновый ток)

Затем строили вольтамперные зависимости для $2.5 \cdot 10^{-4}$ М растворов АОТ в хлороформе очищенном (а) и насыщенном водой (б) (рис. 20 а и б).

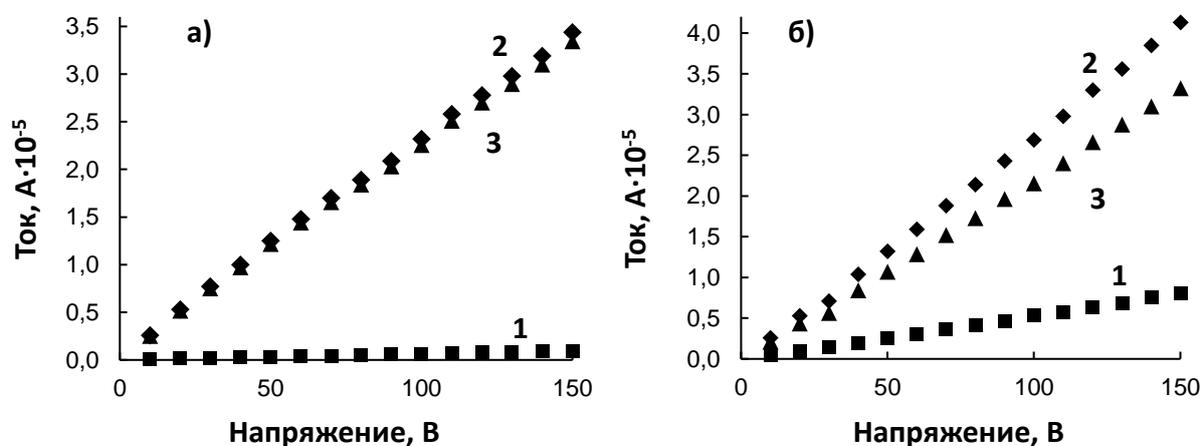


Рис. 20. Вольтамперные кривые растворов АОТ $2.5 \cdot 10^{-4}$ М в очищенном (а) и насыщенном водой хлороформе (б): фоновая зависимость (1), общая зависимость без вычитания фона (2) и с вычитанием фоновой зависимости (3).

Затем вычитали фоновый ток и получали итоговые зависимости (рис. 21), которые имели одинаковый наклон. Таким образом, измеряемая по углу наклона вольтамперных зависимостей удельная электропроводность определялась только содержанием АОТ и хлороформом. По-видимому, при низких концентрациях АОТ молекулы воды предпочитают взаимодействовать друг с другом, а не с молекулами АОТ. И данные, приведенные на рис. 21, связаны только с ионизацией молекул АОТ.

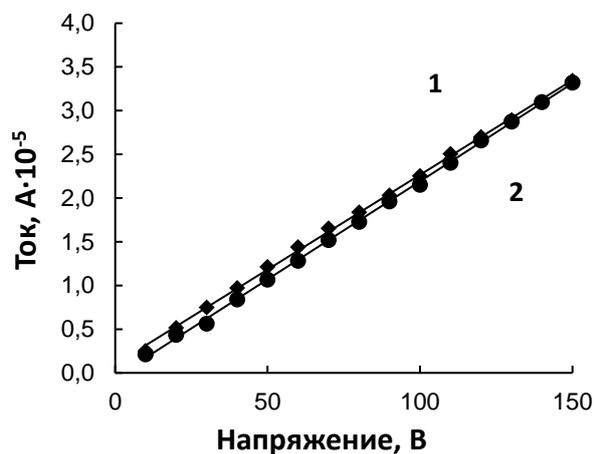


Рис. 21. Вольтамперные кривые растворов АОТ $2.5 \cdot 10^{-4}$ М в очищенной (1) и насыщенном водой хлороформе (2) с учетом вычитания фоновой проводимости.

Удельную электропроводность водных растворов АОТ измеряли на кондуктометре RadelkisOK-102/1. Калибровку прибора проводили, измеряя электропроводность водных растворов хлорида калия концентрацией 0.01; 0.1 и 1 Н. Постоянная ячейки, определенная в этих измерениях, воспроизводилась и равнялась 1.44 см^{-1} . Методика измерения была следующая: электроды помещали в исследуемые растворы, делалось по 5 измерений на каждую концентрацию АОТ (до воспроизводимых результатов).

2.4.3 Измерение электрофоретической подвижности (PALS, ELS)

Электрофоретическую подвижность наночастиц измеряли на спектрометре NanobrookOmni (Brookhaven, США), измерения проводили двумя методами PALS (фазовый анализ рассеянного света) и ELS (электрофоретическое рассеяние света). Рассеянные частицами фотоны детектировались под углом 15° . Измерения проводили в специальной ячейке SRR2, устойчивой к действию органических растворителей, с плоскопараллельными палладиевыми электродами площадью $\sim 45 \text{ мм}^2$ с межэлектродным зазором 3.45 мм. Электроды также предварительно обеспыливали непрерывным пропуском через них растворителя в течение 20 минут с помощью специализированной фильтрующей системы BI-SFS (Brookhaven Instrument Corporation, USA). Скорость потока растворителя составляла 7.8 мл/мин.

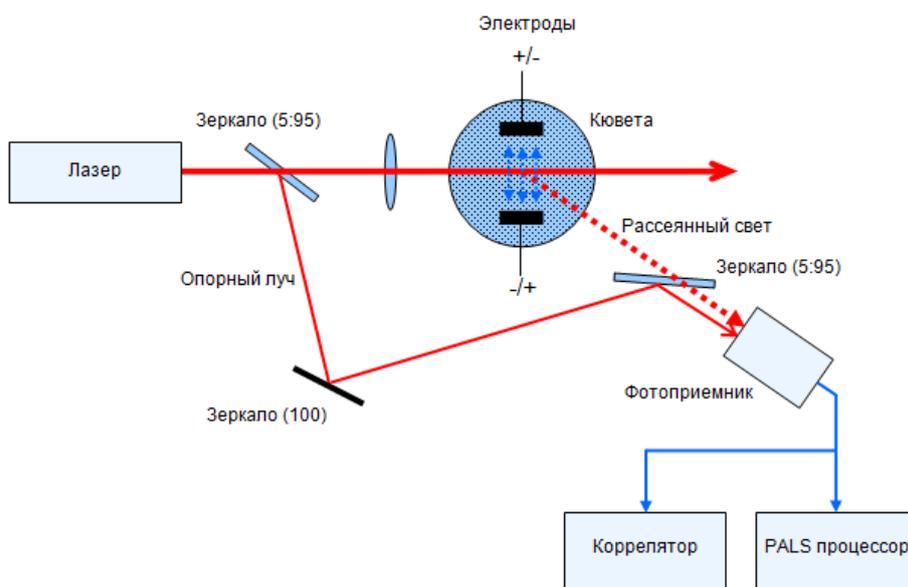


Рис. 22. Принципиальная схема работы прибора динамического рассеяния света в режиме измерения электрофоретической подвижности частиц.

Измерения скорости движения наночастиц проводили в ручном режиме, варьируя подаваемое на электроды напряжение от 20 до 200 В. Для каждого напряжения среднее значение скорости определялось из 10 – 20 измерений. Для всех систем зависимости скорости от напряженности поля были линейными (как показано на рисунке), что говорит нам о выполнимости критериев «истинного» (линейного) электрофореза [208].

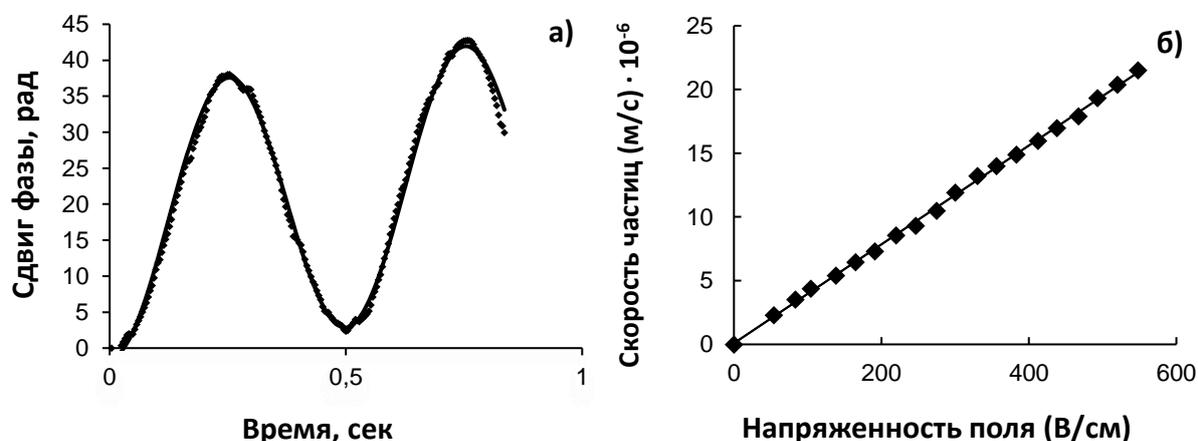


Рис. 23. Измерение электрокинетического потенциала наночастиц золота в смеси н-гексадекан-хлороформ (1:1) методом PALS. Зависимости сдвига фазы от времени при напряженности электрического поля 412 В/см (а) и скорости движения наночастиц от напряженности приложенного поля (б).

Из определенной скорости движения частиц рассчитывается непосредственно электрофоретическая подвижность, как отношение скорости к напряженности прикладываемого поля:

$$\mu_e = \frac{v}{E} \quad (21)$$

Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) рассчитывается из значений подвижности с использованием уравнения Генри:

$$\zeta = \frac{3\eta}{2\varepsilon\varepsilon_0 f_1(kr)} \mu_e \quad (5)$$

Где ε – диэлектрическая проницаемость раствора; ε_0 – электрическая постоянная; η – вязкость раствора; ζ – электрокинетический потенциал; f_1 – функция Генри, значение которого зависит от произведения $k \cdot r$, в зависимости от этого значения коэффициент меняется от 2/3 до 1:

$$f_1(kr) = 1 + \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{2.5}{ka[1+2 \exp(-ka)]} \right) \right]^{-3} \quad (7)$$

При $k \cdot r < 1$ применяется уравнение Хюккеля – Онзагера:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0} \mu_e \quad (8)$$

При $k \cdot r > 1$ применяется уравнение Гельмгольца – Смолуховского:

$$\zeta = \frac{3\eta}{2\varepsilon\varepsilon_0} \mu_e \quad (9)$$

Для 1:1 электролитов и малых ζ -потенциалов сферических частиц зависимость имеет вид, показанный на рисунке:

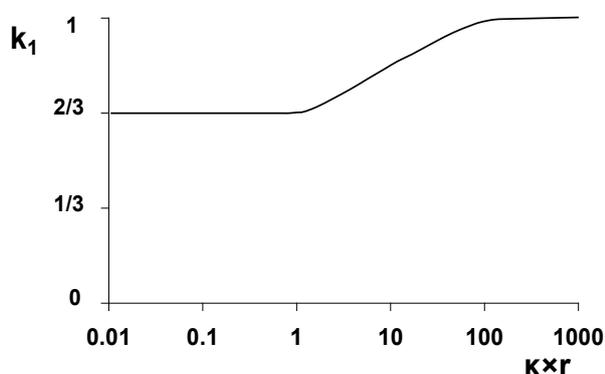


Рис. 24. Зависимость параметра k_1 от $k \cdot r$ для 1:1 электролитов и малых ζ -потенциалов сферических частиц.

Метод PALS более чувствительный; для измерений методом ELS необходимы растворы с высокой электропроводностью. Поэтому метод ELS применяют в основном для измерений водных растворов, имеющих высокую удельную проводимость. Для сравнения двух методов мы измерили электрофоретическую подвижность наночастиц SiO_2 диспергированных в водных растворах АОТ. В таблице приведены полученные результаты.

Таблица 8.

Сравнение методов PALS и ELS: измеренная электрофоретическая подвижность и электрокинетический потенциал гидрозолей SiO₂ в зависимости от концентрации АОТ.

С (АОТ), М	ELS		PALS	
	$\mu_e \cdot 10^{-8}$, м ² /(В·с)	ζ-потенциал, мВ	$\mu_e \cdot 10^{-8}$, м ² /(В·с)	ζ-потенциал, мВ
water	-1.99	-28	-2	-28.6
2.5·10 ⁻⁶	-2.2	-30.9	-2.13	-30.1
2.5·10 ⁻⁵	-2.26	-31.8	-2.22	-31.2
2.5·10 ⁻⁴	-2.47	-34.6	-2.29	-32.1
2.5·10 ⁻³	-3	-42.2	-3.1	-43.2
2.5·10 ⁻²	-3.8	-53.1	-3.7	-52.5

Из полученных данных видно, что методы ELS и PALS дают сопоставимые значения по электрокинетическим параметрам.

2.4.4 Измерение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение растворов АОТ и гидрозолей наночастиц (SiO₂ и TiO₂) в чистых растворителях и смесях растворителей н-гексадекан – хлороформ измеряли методом висящей капли на приборе OCA 15 PRO фирмы Dataphysics при температуре 20 °С. Для поддержания постоянной температуры использовали температурную камеру с элементом Пельтье TPC 150, PID – блок регулирования TC 160 Pro с соответствующим программным обеспечением для ручного или программного контроля температуры и термостат для охлаждения нагреваемой камеры. Для каждой концентрации проводили 5 – 10 измерений, поверхностное натяжение рассчитывали с помощью уравнения Юнга – Лапласа.

2.5 Электрофоретическое концентрирование наночастиц

После синтеза органонолей наночастиц TiO₂ и SiO₂, перед электрофоретическим концентрированием из микроэмульсий испаряли воду перемешиванием на магнитной мешалке в открытом стакане площадью 10 см² в течение 2 – 3 часов при комнатной температуре аналогично методике, описанной в [209]. В ходе исследований мы установили, что без испарения воды из микроэмульсий органоноль в процессе электрофореза выделяется на поверхности электродов в виде плотной гелеобразной пленки диоксида титана или кремния, которая после электрофоретического концентрирования полностью не редиспергируется в используемых растворителях. Стоит отметить, что процесс гелеобразования органонолей также наблюдался при аналогичном синтезе и другими авторами [201].

Электрофорез проводили в прямоугольной кювете объемом 4 см³ с вертикально ориентированными плоскопараллельными электродами (медные для TiO₂, платиновые для SiO₂) площадью 4.5 см² и межэлектродным зазором 1 см. На электроды подавалось постоянное напряжение (100 – 600 В) при периодической смене полярности электродов (каждые 5 – 10 минут). В процессе электрофоретического концентрирования жидкий концентрат наночастиц оседал на электродах и под действием силы тяжести опускался на дно ячейки, в итоге образуя тонкий легкоподвижный слой малого объёма. Вследствие того, что растворы органоzeлей наночастиц TiO₂ и SiO₂ были прозрачными и бесцветными (растворы частиц с относительно небольшим размером, до 60 нм), визуальнo контролировать процесс концентрирования не представлялось возможным, поэтому при электрофорезе периодически через кювету пропускали луч лазера и по светорассеянию качественно удавалось определить степень концентрирования. Время полного выделения наночастиц составило 2 – 4 часа, в зависимости от их подвижности, соответственно. После электрофореза для определения характеристик концентрирования (степень извлечения и коэффициент концентрирования) сверху ячейки из межэлектродного пространства осторожно отбирали 2 мл рафината (раствор после концентрирования, без частиц), а со дна – 50–100 мкл концентрата наночастиц. Концентрат разбавляли в несколько (20 – 100) раз 0.25 М раствором АОТ в н-декане и анализировали спектрофотометрически (на содержание наночастиц) и с помощью фотон-корреляционной спектроскопии (определение размеров); рафинат без разбавления также анализировался на спектрофотометре и ФКС. Для повторного концентрирования, концентрат разбавляли 0.25 М раствором АОТ в н-декане; для концентрирования с целью отделения от избытка поверхностно – активного вещества (АОТ) разбавляли в чистом н-декане.

Электрофорез органоzeлей наночастиц серебра и золота проводили подобным образом, как и с частицами диоксида титана и кремния, за исключением того, что ориентация медных электродов была горизонтальная. Микроэмульсию с наночастицами заливали в ячейку конденсаторного типа с плоскопараллельными медными электродами площадью 16 см² и межэлектродным зазором 1 см и подвергали электрофорезу от 30 минут до 1 часа при постоянном напряжении 300 – 600 В. В процессе концентрирования наночастицы металла двигались к противоположно заряженному электроду, в итоге образуя на нём тонкий слой из частиц (в нашем случае наночастицы серебра и золота имели положительный заряд, и, соответственно, концентрировались на катоде). Аликвоты полученного жидкого концентрата (10 – 100 мкл) отбирали с нижнего электрода (катода, так как частицы положительно заряжены) и высушивали в бюксах на воздухе в течение суток. После чего концентрат рeдиспергировали в растворителях и смесях растворителей; затем проводили характеризацию полученных рeдиспергатов органоzeлей наночастиц.

После электрофоретического концентрирования исходных органоzeлей наночастиц, полученные концентраты высушивались на воздухе в течение суток. Плотность концентратов, используемых для получения пленок и редиспергатов, рассчитывали, как отношение массы концентрата m_c к его объему V_c :

$$\rho = \frac{m_c}{V_c} \quad (22)$$

Массу концентратов определяли взвешиванием на аналитических весах ViBRANTR – 220 CE (SinkoDenshi, Япония).

При концентрировании металлов визуальнo наблюдалась четкая граница раздела фаз рафинат/концентрат. Движения границы в процессе электрофоретического концентрирования проходило с постоянной скоростью, что согласуется с данными работы [210]. Отсутствие поглощения оксидов в видимой области спектра не позволило установить аналогичным способом закономерности электрофоретического концентрирования органоzeлей наночастиц оксидов. В связи с чем были разработаны методики лазерного и спектрофотометрического сканирования межэлектродного пространства в течение электрофореза.

2.5.1 Электрофоретическое концентрирование: спектрофотометрия и лазерное сканирование наночастиц TiO₂

Вследствие отсутствия визуального контроля концентрирования наночастиц диоксида титана, нами были разработаны уникальные методики. Особенности электрофоретического концентрирования исследовали *in situ* методами ФКС и спектрофотометрии. Растворы заливали в 1 см кюветы с горизонтально ориентированными плоскопараллельными медными электродами с межэлектродным зазором 2 см. Кюветы ставили в соответствующие кюветные отделения спектрометров. На электроды подавали постоянное напряжение (300 В); и межэлектродное пространство сканировалось излучением соответствующих ламп спектрофотометра или лучом лазера ФКС. В случае спектрофотометрии сканировалось практически все межэлектродное пространство. В случае же лазерного сканирования все межэлектродное пространство разбивалось на 5 уровней: первый уровень был на расстоянии 2 мм от верхнего электрода; второй уровень – на расстоянии 4 мм и так далее. Через определенные промежутки времени (каждые 10 – 30 минут) напряжение выключалось, и интенсивность светорассеяния определялась на каждом уровне последовательным выдвиганием кюветы в вертикальной плоскости на 2 мм.

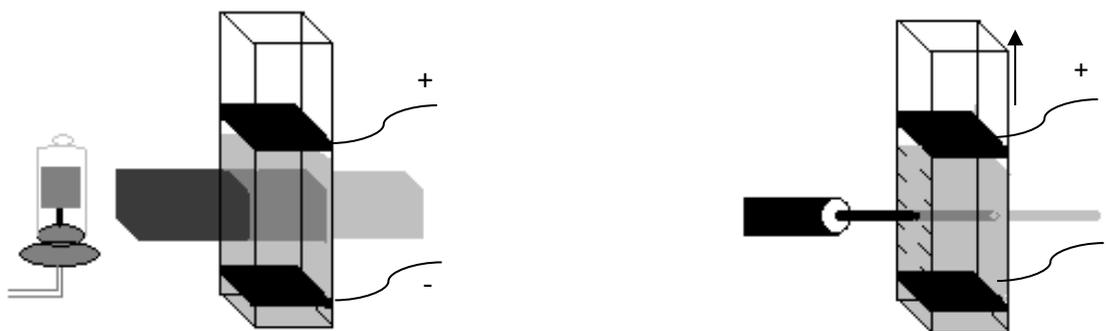


Рис. 25. Схема спектрофотометрического (слева) и лазерного (справа) сканирования межэлектродного пространства.

Разработанные методики позволили более детально исследовать механизм электрофоретического концентрирования наночастиц. На рисунке приведена динамика спектров поглощения растворов 0.012 М TiO₂ в 0.25 М АОТ в декане с содержанием водной псевдофазы 0.85 об. %; по ним и калибровкам построена зависимость концентрации наночастиц от времени электрофоретического концентрирования (рис. б)

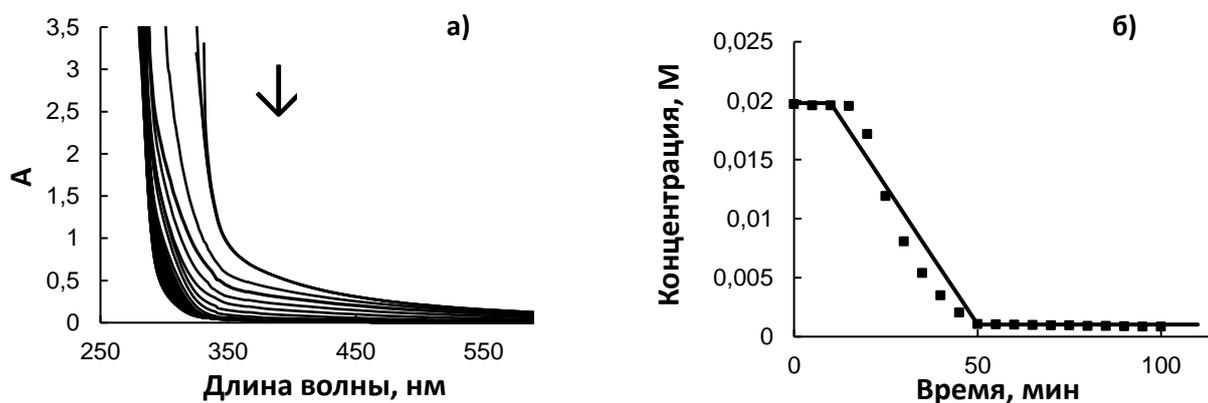


Рис. 26. Изменение спектров поглощения (а) и концентрации (б, длина волны – 340 нм) рафината в ходе электрофоретического концентрирования наночастиц из растворов 0.012 М TiO₂, 0.25 М АОТ в декане с содержанием водной псевдофазы 0,85 об.% при напряженности электрического поля 300 В/см. Временной интервал между спектрами 5 минут.

В интервале времен 20-50 минут оптическая плотность и концентрация изменяются линейно со временем (рис. 26). В соответствии с законом Ламберта-Бера оптическая плотность будет меняться в соответствии с уравнениями:

$$A_t = A_0, \text{ при } \tau < \frac{l}{v} \quad (23)$$

$$A_t = A_0 \frac{(h+l)-l_t}{h}, \text{ при } \frac{l}{v} < \tau < \frac{h}{v} \quad (24)$$

$$A_t = A_r, \text{ при } \tau > \frac{l+h}{v} \quad (25)$$

Где A_t – оптическая плотность в выбранный момент времени τ , A_0 – оптическая плотность в начальный момент времени, A_r – оптическая плотность рафината, l – расстояние от верхнего электрода до верхней части диафрагмы спектрофотометра, h – высота диафрагмированной области кюветного отделения спектрофотометра, l_t – путь, пройденный частицами к этому моменту времени, v – скорость движения частиц. Зависимости будут линейными, если l_t также будет изменяться линейно, а это возможно только в том случае, если все наночастицы движутся равномерно и с одинаковой скоростью. Равномерное движение наночастиц, приводящие к формированию резкой границы раздела рафинат/слой движущихся наночастиц, было подтверждено с помощью лазерного сканирования на спектрометре ФКС (рис. 27).

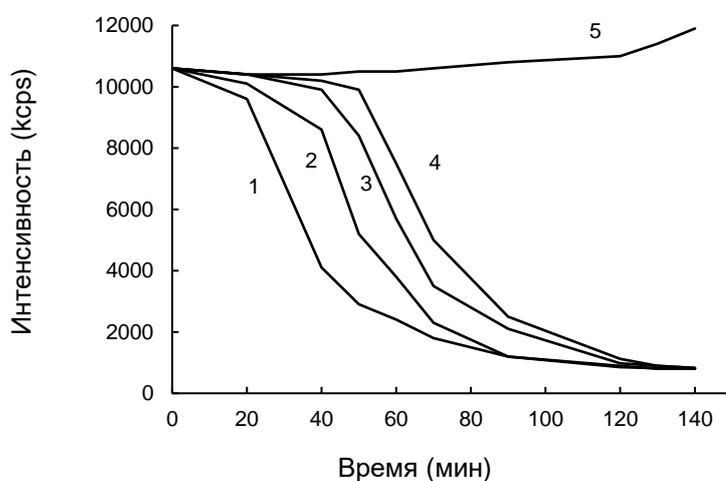


Рис. 27. Лазерное сканирование: зависимость интенсивности светорассеяния микроэмульсии (0.012 М TiO_2 в 0.25 м АОТ в декане, 0.85 об. % воды) на разных уровнях от времени электрофоретического концентрирования. Расстояние от верхнего электрода: 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4) и 10 (5) мм, соответственно. Напряженность электрического поля 300 В/см.

Например, на третьем уровне (расстояние от поверхности электрода равно 6 мм) интенсивность светорассеяния не изменяется вплоть до 50 минут протекания электрофореза. Это свидетельствует о том, что граница раздела рафинат/слой движущихся частиц еще не дошла до третьего уровня. Затем следует резкое падение, и спектрометр начинает фиксировать интенсивность светорассеяния от рафината (микроэмульсии без наночастиц).

2.5.2 Отделение от избытка АОТ

В процессе электрофоретического концентрирования концентрация АОТ не меняется: и в концентрате, и в рафинате она постоянна и составляет 0.25 М [211]. При этом концентрация наночастиц в концентрате увеличивается на несколько порядков. Данное наблюдение можно использовать для отделения наночастиц от избытка поверхностно – активного вещества (АОТ).

Отделение выполняли следующим образом: сперва элетрофорезу подвергали исходный 0.25 М раствор АОТ с наночастицами после синтеза; затем полученный концентрат разбавляли в чистом *n*-декане и снова проводили электрофоретическое концентрирование. В итоге получался двойной концентрат с такой же концентрацией наночастиц, но с меньшим содержанием ПАВ.

С помощью сорбционного метода было измерено содержания АОТ в двойном концентрате. Растворы АОТ в *n*-гептане концентрацией $9.2 \cdot 10^{-5}$ – $9.2 \cdot 10^{-3}$ М получали разбавлением исходного $1.0 \cdot 10^{-2}$ М раствора. Электрофоретический концентрат диоксида титана объемом 80 – 100 мкл высушивали в бюксах на воздухе, а затем в эксикаторе над P_2O_5 и растворяли в 7 – 15 мл *n*-гептана. Сорбцию проводили в статическом режиме при комнатной температуре в течение 30 мин при перемешивании (60 об/мин) в пробирках. Объем жидкой фазы составлял 7 – 50 мл, масса SiO_2 – 20–100 мг. После центрифугирования ($1 \cdot 10^3$ об/мин) сорбент трижды промывали *n*-гептаном, вновь центрифугировали, сушили на воздухе и над P_2O_5 до постоянного веса и растирали.

CHNS – анализ исходного SiO_2 и образцов после сорбции выполняли на приборе EURO EA 3000 (EuroVector, Италия), проводя по два параллельных определения. Одновременно анализировали контрольную пробу (после сорбции из чистого гептана). В контрольном опыте содержание углерода не превышало 0.1 %. Удельную поверхность сорбента определяли на адсорбционном анализаторе Сорботметр-М (ЗАО «КАТАКОН», Новосибирск) по низкотемпературной адсорбции N_2 (метод БЭТ), масса образца составляла 100 мг. Измерения выполнены в ЦКП ИНХ.

Исследовали отделение избытка АОТ от наночастиц диоксида титана при последовательном электрофорезе. Полученные данные результатов определения содержания АОТ в электрофоретических концентратах наночастиц диоксида титана представлены в таблице 9.

После второй стадии электрофореза средняя концентрация АОТ в концентрате составила 0.015 М, что приблизительно в 17 раз меньше исходной. Правильность определения концентрации АОТ методом CHNS анализа подтверждена определением отношения процентного содержания углерода к сере: найденные значения отличаются от рассчитанного не более чем на 10%. Концентрация титана в концентрате после второй стадии при этом не изменялась и составила 0.125 М. Эффективность отделения можно увеличить, проведя дополнительные стадии электрофореза.

Результаты определения содержания АОТ в электрофоретических концентратах наночастиц оксида титана ($P = 0.95$)

V _{конц} , МКЛ	mSiO ₂ , мг	V, мл	C _{углерода в SiO₂} , %	Концентрация АОТ, М	
				в растворе	в концентрате
<i>Концентрат после 1 стадии электрофореза</i>					
7	21	8.0	2.4	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0.28
20	50	8.0	2.5	$6.6 \cdot 10^{-4}$	0.27
20	60	8.0	2.1	$6.6 \cdot 10^{-4}$	0.26
Среднее значение					(0.27±0.02)
<i>Концентрат после 2 стадии электрофореза</i>					
30	21	8.0	0.54	$6.3 \cdot 10^{-5}$	0.016
40	20	8.0	0.79	$8.6 \cdot 10^{-5}$	0.016
60	21	8.0	1.0	$1.1 \cdot 10^{-4}$	0.014
Среднее значение					(0.015±0.003)

2.5.3 Характеризация концентратов

Синхротронный термический анализ (термогравиметрия (ТГ) + дифференциальная ТГ (ДТГ) + дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)) твердофазного композита Au–АОТ проводили на приборе STA 449F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) в атмосфере синтетического воздуха (80 об. % Ar, 20 об. % O₂) в температурном интервале 30–1100 °С. Использовали закрытые тигли из Al₂O₃, скорость нагрева 10 град/мин, скорость потока газов – 40 мл/мин аргона, 10 мл/мин кислорода. Рентгенофазовый анализ поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK α-излучение, Ni-фильтр, диапазон $2\theta = 5^\circ - 70^\circ$, шаг – 0.03°, время накопления – 1 с). Образец для исследования готовили следующим образом: поликристаллы растирали в агатовой ступке в присутствии гептана и полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина примерно 100 мкм). Индексирование дифрактограммы проводили по данным картотеки PDF [212]. Расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по уравнению Шеррера с учетом полуширин эталона Si. Погрешность определения ОКР составляет порядка 10%.

Дифракционные высокотемпературные эксперименты проводились на прецизионном рентгеновском дифрактометре, смонтированном на канале вывода накопителя электронов ВЭПП-3 [213, 214]. Прецизионный рентгеновский дифрактометр включал в себя монохроматор,

систему коллимации и позиционно-чувствительный детектор. Кристалл-монокроматор Ge (111) однократного отражения позволял отклонять монохроматический пучок в вертикальной плоскости вверх на $\sim 30^\circ$, обеспечивая степень монохроматизации излучения $\Delta\lambda/\lambda \sim (2\div 3)\cdot 10^{-4}$. Рабочая длина волны излучения составляла $\lambda=1.72$ Å. Дифрактометр оснащен высокотемпературной камерой-реактором НТК-2000 производства Anton Paar (Австрия). Камеру располагали на дифрактометре таким образом, чтобы монохроматический пучок синхротронного излучения падал на поверхность образца под углом $\sim 15^\circ$. Рентгенограммы образцов были зарегистрированы в диапазоне углов $30-60^\circ 2\theta$, время накопления кадра 100 сек. Скорость подъема температуры - $6^\circ/\text{мин}$.

2.6 Анализ устойчивости коллоидных систем по теории ДЛФО

В соответствие с теорией ДЛФО, проанализировать устойчивость коллоидных (дисперсных) систем можно рассчитав суммарную энергию парного взаимодействия между частицами, которая описывается следующей формулой [97, 98, 99]:

$$F_{\Sigma} = F_{elec} + F_{vdW} + F_{osm}$$

Где F_{elec} – энергия электростатического взаимодействия, вызванная перекрыванием двойных электрических слоев (ДЭС); F_{vdW} – энергия взаимодействия Ван дер Ваальса (силы притяжения частиц); F_{osm} – энергия осмотического взаимодействия, вызванная перекрыванием адсорбционных слоев взаимодействующих наночастиц.

Энергия электростатического взаимодействия двух идентичных частиц рассчитывалась как (где $\varphi_0 = const$, $\varphi_0 \simeq \zeta$):

при $k \cdot r > 1$:

$$F_{elec} = 4\pi\epsilon\epsilon_0\zeta^2 \frac{r^2}{2r+h} \ln(1 + e^{-kh}) \quad (26)$$

при $k \cdot r < 1$:

$$F_{elec} = 4\pi\epsilon\epsilon_0\zeta^2 \frac{r^2}{2r+h} e^{-kh} \quad (27)$$

где r – радиусы взаимодействующих частиц; h – расстояние между поверхностями частиц; ζ – электрокинетические (дзета) потенциалы наночастиц, которые принимаются равными поверхностным потенциалам φ_0 ; и k – приведенная толщина ДЭС, которая рассчитывается по формуле (3). Электростатическое взаимодействие приводит к притяжению разноименных зарядов и отталкиванию одноименных.

Энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса оценивается по следующей формуле [215]:

$$F_{vdW} = \frac{-A_{12}}{6} \left[\frac{2r^2}{h^2+4rh} + \frac{2r^2}{h^2+4rh+4r^2} + \ln\left(\frac{h^2+4rh}{h^2+4rh+4r^2}\right) \right] \quad (28)$$

Где A_{12} – сложная константа Гамакера, которая рассчитывается из констант Гамакера взаимодействующих частиц и константы Гамакера растворителя по следующей формуле:

$$A_{12} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2 \quad (29)$$

В большинстве случаев, взаимодействие Ван-дер-Ваальса приводит к притяжению частиц, гораздо реже к отталкиванию (в случаях, когда, константы Гамакера взаимодействующих частиц ниже по значению константы Гамакера растворителя).

Энергия осмотического взаимодействия, вызывающая сильное отталкивание и возникающая при перекрывании адсорбционных слоев наночастиц, оценивается по следующей формуле [76]:

$$F_{osm} = \frac{4\pi r k_B T}{v_p} \phi^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(l - \frac{h}{2} \right); l < h < 2l \quad (30)$$

Где v_p – молекулярный объем растворителя; l – длина углеводородного хвоста молекулы АОТ; ϕ – объемная фракция, занятая молекулами АОТ; χ – параметр Флори – Хиггинса.

$$\phi = 0.9 \left[\frac{3ld^2}{(d+l)^3 - d^3} \right]; \chi = \frac{v_3}{RT} (\delta_3 - \delta_2)^2 \quad (31)$$

Где v_3 – молярный объем растворителя; δ_i – параметр сольубилизации Хильдебранда.

Осмотическая составляющая расклинивающего давления вводится для «отсечения» взаимодействий в случае плотного адсорбционного слоя, который предотвращает коалесценцию (слипание частиц между собой). И при сближении частиц на расстояние меньше $2l$ наблюдается перекрывание углеводородных хвостов молекул АОТ, это приводит к появлению локального градиента их концентрации, и возникновению направленного в данную область осмотического потока растворителя.

Схематично график зависимостей энергий электростатического взаимодействия, взаимодействия Ван-дер-Ваальса, осмотического взаимодействия и их суммы для случая разноименных зарядов можно представить следующим образом:

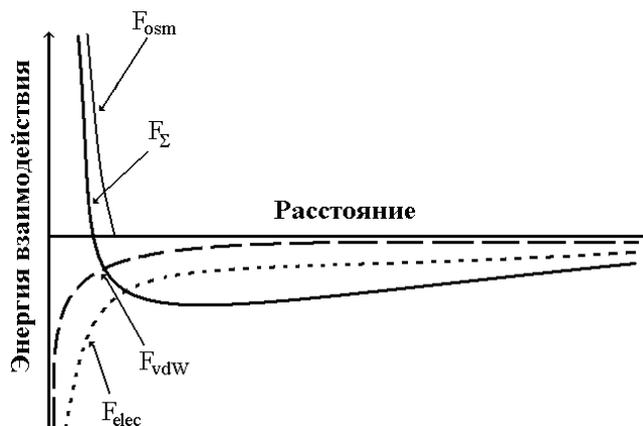


Рис. 28. Схема зависимости энергий взаимодействия одноименно заряженных частиц от расстояния между ними.

Сумма всех энергий межчастичных взаимодействия позволяет оценить глубину потенциальной ямы, или высоту потенциального барьера. Исходя из значения глубины потенциальной ямы можно говорить о стабильности системы: если максимальная глубина не превышает энергию теплового движения частиц ($3/2 k_B T$) – то можно сказать, что система стабильна (в подобных системах коагуляция дисперсных систем не наблюдается); если же глубина потенциальной ямы значительно превышает энергию теплового движения – то данные системы считаются нестабильными (наблюдается коагуляция). Теория ДЛФО весьма неплохо описывает закономерности поведения лиофобных дисперсных систем.

Энергия электростатического взаимодействия и ван дер ваальсова взаимодействия двух взаимодействующих частиц разного потенциала рассчитывается по следующим формулам:

$$F_{elec} = \pi \epsilon_0 \epsilon \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2 + h} \left[(\zeta_1 + \zeta_2)^2 \ln(1 + e^{-\kappa h}) + (\zeta_1 - \zeta_2)^2 \ln(1 - e^{-\kappa h}) \right] \quad (32)$$

$$F_{vdW} = \frac{-A_{132}}{6} \left[\frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h} + \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h + 4r_1 r_2} + \ln \left(\frac{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h + 4r_1 r_2} \right) \right] \quad (33)$$

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) \times (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (34)$$

В таблице представлены параметры для расчета энергии.

Таблица 10

Общие данные для расчета энергии взаимодействия в рамках теории ДЛФО ($C_{AOT} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М; содержание хлороформа 100 об. %)

Ag			Au			SiO ₂			ϵ	$k, \text{нм}^{-1}$
d, нм	$\zeta, \text{мВ}$	$A \cdot 10^{-20}, \text{Дж}$	d, нм	$\zeta, \text{мВ}$	$A \cdot 10^{-20}, \text{Дж}$	d, нм	$\zeta, \text{мВ}$	$A \cdot 10^{-20}, \text{Дж}$		
16	63	54	10	70	45.3	80	-21	10	4.77	0.01256

2.7 Получение плёнок и их исследование

Пленки готовили из концентратов заряженных наночастиц серебра, золота; диоксида титана и кремния, полученных как в обратных микроэмульсиях АОТ в н-декане, так и из редиспергатов в хлороформе и смесях н-гексадекан – хлороформ. Для получения пленок, на подложку (предметное стекло толщиной 1.2 мм и площадью порядка $4 \times 2 \text{ см}^2$) наносили определенное количество электрофоретического концентрата (50 – 200 мкл) и равномерно распределяли; затем пленка высушивалась на воздухе в течение суток. На следующий день

некоторые пленки выдерживали 2-4 ч при температуре 250 - 400 °С в программируемой лабораторной печи L 03/12 (Чехия).

Также пленки наночастиц SiO₂ получали выкапыванием диспергированного (в хлороформе и в воде) порошка на подложку с последующим высушиванием на воздухе. Капли выкапывали по всей площади, стараясь обеспечить равномерное заполнение подложки.

Смешанные пленки (такие как Ag/SiO₂; Ag/TiO₂; Au/SiO₂; Au/TiO₂) получали либо смешивая концентраты между собой; либо послойным нанесением, после, например, слоя наночастиц серебра, высушивали (прокаливали) и затем наносили слой наночастиц диоксида титана с последующей сушкой.

После высушивания или прокаливания, пленки из наночастиц характеризовали. Состав и морфология поверхности пленок исследовались методами СЭМ, EDAX, АСМ. Поверхностное сопротивление проводящих пленок золота и серебра определяли с помощью четырех зондового мультиметра Keithley модель 2110 51/2. Измерения краевых углов смачивания на пленках проводили на приборе OCA 15 PRO фирмы Dataphysics.

2.7.1 Измерение краевых углов (смачиваемость)

Измерения краевых углов индивидуальных (Ag, Au, SiO₂ и TiO₂) и смешанных пленок проводили на приборе OCA 15 PRO фирмы Dataphysics (Германия), оснащенном измерительной видеосистемой с USB-камерой, а также светосильным измерительным объективом с настраиваемым углом наблюдения. Диаметр иглы подающего шприца составлял 1.65 мм, объем капель был постоянным. Значения краевых углов смачивания измеряли в режиме лежащей капли по методу Юнга – Лапласа.

Капли жидкости формировали на открытом воздухе при температуре 298±1 К. В качестве прикапывающей жидкости использовали дистиллированную воду. В режиме лежащей капли определяли краевые углы, а также кинетику изменения объема капли в течение времени. Для одной капли краевой угол определяли как среднее из 10 – 20 измерений; для полной характеристики поверхности пленок наночастиц капли формировали на 3 – 5 разных участках, полученные значения были усреднены.

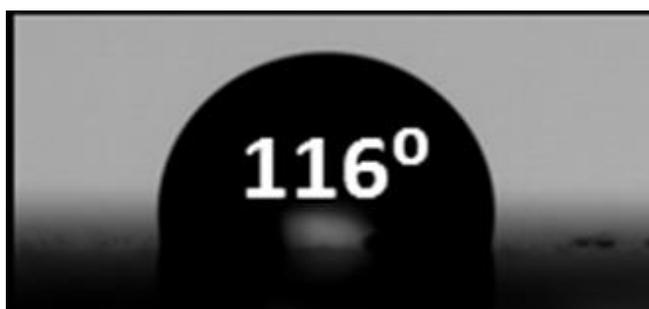


Рис. 29. Капля воды на золотой пленке с углом смачивания.

2.7.2 Измерение морфологии и текстуры (АСМ, СЭМ)

Для изучения текстуры и шероховатости пленок использовали атомно – силовую микроскопию (разновидность сканирующей зондовой микроскопии). Кантилевер с иглой, перемещаясь по поверхности исследуемого образца, отклоняется вверх или вниз, в зависимости от текстуры. Возникающие колебания кантилевера относительно положения равновесия фиксируются с помощью лазерно – оптической системы: лазерный луч, направляемый на зонд, отражается и попадает на детектор – фотодиод. Исходя из силы взаимодействия зонда и образца могут применяться три методики сканирования: контактная, полуконтактная и бесконтактная. Контактный режим – во время сканирования, поверхность исследуемого образца находится в непосредственном контакте с зондом, при этом в зависимости от структуры поверхности меняется изгиб кантилевера. В режиме полуконтакта взаимодействие зонда с поверхностью образца происходит только в течение короткого промежутка времени, при сканировании амплитуда возбуждаемых колебаний кантилевера на его резонансной частоте поддерживается постоянной. В бесконтактном режиме амплитуда возбуждаемых колебаний кантилевера может составлять порядка ангстрем; наличие градиента силы, действующей на зонд со стороны поверхности, приводит к дополнительному сдвигу резонансной частоты, что в свою очередь вызывает смещение амплитудно-частотной и фазочастотной характеристик в область низких частот.

Определяющим параметром в АСМ является шероховатость поверхности – совокупность всех неровностей поверхности. Шероховатости рассчитываются по следующим формулам:

R_a – средняя арифметическая шероховатость:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l Z(x) dx = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Z_i(x)| \quad (35)$$

R_q – средняя арифметическая шероховатость:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx} \quad (36)$$

Также зачастую определяют и приводят такие параметры, как асимметрия; эксцесс.

R_{sq} – асимметрия – характеризует несимметричность распределения, то есть скошенность распределения профиля:

$$R_{sk} = \frac{1}{R_q^3} \left[\frac{1}{l} \int_0^l Z^3(x) dx \right] \quad (37)$$

R_{ku} – эксцесс – характеризует протяженность распределения:

$$R_{ku} = \frac{1}{R_q^4} \left[\frac{1}{l} \int_0^l Z^4(x) dx \right] \quad (38)$$

R_z – высота неровностей по 10 точкам, шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам (среднее абсолютное значение пяти наиболее высоких пиков и пяти самых глубоких впадин):

$$R_z = (\sum_{i=1}^5 |H_{i\ max}| + \sum_{i=1}^5 |H_{i\ min}|) / 5 \quad (39)$$

Понятие шероховатости имеет четкую связь со свойством смачиваемости поверхности, которое может описываться двумя состояниями [216]. Гомогенное смачивание – капля внедряется в текстуру подложки и прикрепляется к ней, описывается уравнением Вентцеля:

$$\cos \theta = r \cdot \cos \theta_{\text{гл}} \quad (40)$$

Где θ – наблюдаемый угол смачивания, r – коэффициент шероховатости, $\theta_{\text{гл}}$ – значение краевого угла смачивания на идеально гладкой поверхности. В таком случае в отсутствие смачивания ($\theta_{\text{гл}} > 90^\circ$) увеличение шероховатости приводит к увеличению краевого угла; если же жидкость смачивает материал ($\theta_{\text{гл}} < 90^\circ$), то увеличение шероховатости вызывает уменьшение краевого угла смачивания θ .

В случае гетерогенного смачивания, капля находится на вершинах неоднородностей и имеет высокую мобильность. И этот случай описывается уравнением Касси – Бекстера:

$$\cos \theta = f(1 + \cos \theta_{\text{гл}}) - 1 \quad (41)$$

Где f – доля площади взаимодействия твердое тело – жидкость.

Исследования шероховатости и текстуры плёнок наночастиц, высаженных на стеклянную подложку, проводили на атомно – силовом микроскопе (АСМ) Ntegra Prima II (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме. Площади сканирования подбирались исходя из образца (2x2, 5x5, 10x10 или 20x20 мкм², соответственно). Для сканирования использовали зонд НА_НС. Параметры зонда: длина 123 мкм, ширина 34 мкм, толщина 3 мкм, силовая константа 17 Н/м, резонансная частота 230 кГц. Расчет параметров шероховатости проводили с помощью программного обеспечения NovaSPM.

Анализ пленок наночастиц был сделан в ИНХ СО РАН к.х.н. Е. А. Максимовским на растровом сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi-3400N с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии «Oxford Instruments». Также на этом микроскопе был сделан EDX – анализ.

2.8 Аналитические методы исследования наночастиц, ПАВ

Концентрацию наночастиц в стабильных золях исследовали методом спектрофотометрии. Электронные спектры поглощения наночастиц серебра и золота (спектры поверхностного плазмонного резонансного поглощения) записывали на спектрофотометре UV – 1700 (Shimadzu, Япония) в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 или 0.2 см, соответственно. Содержания металлов определяли по оптической плотности органозоля, для расчётов

использовали молярные коэффициенты поглощения (экстинкции). Расчет концентрации производили в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$C = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} \quad (42)$$

где A – величина поглощения; ε – коэффициент экстинкции ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); C – концентрация (моль/л); l – длина оптического пути (см).

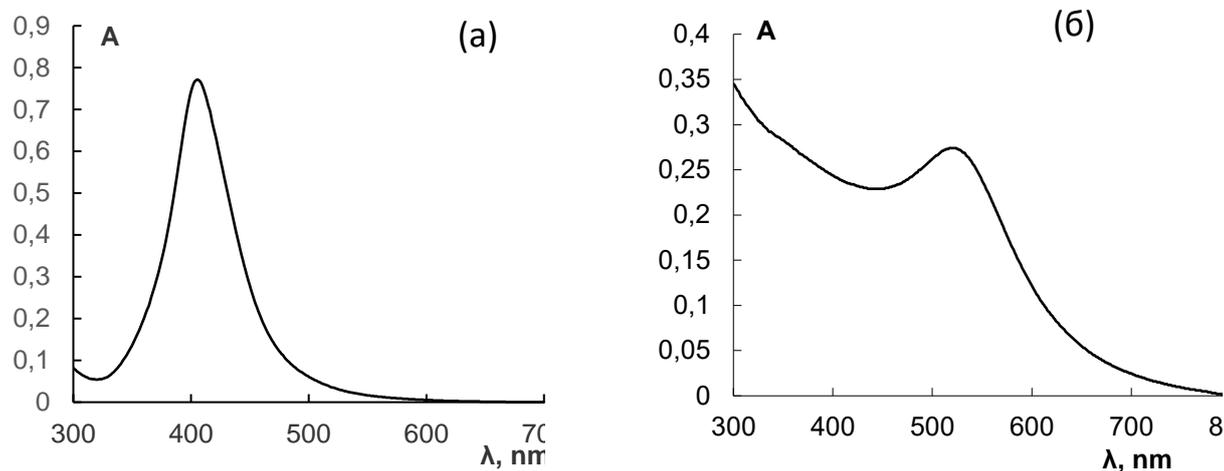


Рис. 30. Спектры плазмонного поглощения: (а) наночастиц серебра ($1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $l = 0.5$ см) и (б) наночастиц золота ($4.2 \cdot 10^{-4}$ М, $l = 0.2$ см) в растворе $2.5 \cdot 10^{-4}$ М АОТ в хлороформе.

Молярные коэффициенты экстинкции определяли по следующей методике: сначала готовили растворы с разными концентрациями металла, разбавляя органоноль раствором $2.5 \cdot 10^{-4}$ М АОТ в хлороформе. Отбирали аликвоты и сушили на воздухе; после чего серебро растворяли в HNO_3 (1:1), а золото в царской воде ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1 об.)).

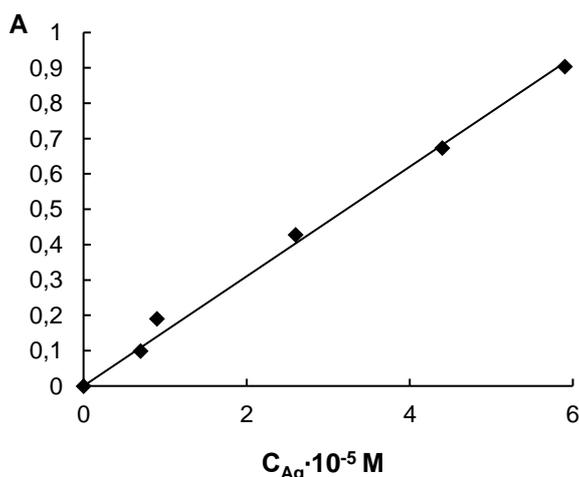


Рис. 31. Зависимость оптической плотности органонолей наночастиц серебра в $2.5 \cdot 10^{-4}$ М АОТ в хлороформе от концентрации серебра.

Содержание металла оценивали методом атомной абсорбции (AAS, HitachiZ8000). Одновременно измеряли оптическую плотность растворов на длине волны максимума поглощения. Зависимости оптической плотности от концентрации металлов были линейными (рис. 31), что свидетельствовало о выполнении закона БЛБ. Для определения коэффициента экстинкции и погрешности применяли метод наименьших квадратов. В качестве примера, приведен расчет коэффициента экстинкции наночастиц серебра $((1.49 \pm 0.23) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$.

Содержание серебра в концентрате определяли методом ААС. Для этого аликвоты с концентратом наночастиц 100 – 200 мкл высушивали в стаканчиках при комнатной температуре в течение суток. После, остаток разлагали в смеси концентрированных кислот H_2SO_4 и HNO_3 (2:1) при нагревании. После охлаждения полученный раствор переносили в пробирку и доводили до объема 10 мл и определяли содержание серебра.

Для изучения распределения низких концентраций АОТ в растворе хлороформа в ходе электрофоретического концентрирования его содержание в исходном растворе, рафинате и концентрате наночастиц контролировали методом пламенной фотометрии (Na^+). Высушенные на воздухе аликвоты растворяли в 2-3 порциях деионизованной воды (60 – 70 °С) и доводили до объема 10 мл. Раствор сравнения готовили с использованием АОТ (97 %).

С помощью сорбционного метода было измерено содержания АОТ в двойном концентрате. Растворы АОТ в *n*-гептане концентрацией $9.2 \cdot 10^{-5} - 9.2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ получали разбавлением исходного $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствора. Электрофоретический концентрат диоксида титана объемом 80 – 100 мкл высушивали в бюксах на воздухе, а затем в эксикаторе над P_2O_5 и растворяли в 7 – 15 мл *n*-гептана. Сорбцию проводили в статическом режиме при комнатной температуре в течение 30 мин при перемешивании (60 об/мин) в пробирках. Объем жидкой фазы составлял 7 – 50 мл, масса SiO_2 – 20 – 100 мг. После центрифугирования ($1 \cdot 10^3$ об/мин) сорбент трижды промывали *n*-гептаном, вновь центрифугировали, сушили на воздухе и над P_2O_5 до постоянного веса и растирали.

CHNS – анализ исходного SiO_2 и образцов после сорбции выполняли на приборе EURO EA 3000 (EuroVector, Италия), проводя по два параллельных определения. Одновременно анализировали контрольную пробу (после сорбции из чистого гептана). В контрольном опыте содержание углерода не превышало 0.1 %. Удельную поверхность сорбента определяли на адсорбционном анализаторе Сорбтометр-М (ЗАО «КАТАКОН», Новосибирск) по низкотемпературной адсорбции N_2 (метод БЭТ), масса образца составляла 100 мг. Измерения выполнены в ЦКП ИНХ.

2.9 Исследование каталитических свойств

Исследование фотокаталитической активности наночастиц TiO_2 определяли по фотодеструкции (фотодеградации) красителя [217] в присутствии наночастиц. В мицеллярные растворы наночастиц диоксида титана разного размера (10, 20 и 200 нм, соответственно) вводили 0.5 об. % красителя – малахитового зеленого. Делали две партии растворов: одну партию растворов ставили в темное место; вторую под ультрафиолетовую лампу (УФ лампа «Хроматоскоп 3М» мощностью 100 Вт). Динамику процесса деструкции красителя контролировали по изменению оптической плотности во времени с помощью спектрофотометра Shimadzu 1700. Исходя из полученных данных, определяли степень деградации красителя.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Общая схема исследования

Общая схема проведенных исследований состояла из нескольких этапов (рис. 32). *Первый этап.* Вначале по разработанным методикам проводили синтез наночастиц; удачным считался синтез, в результате которого формировались только стабильные органозоли наночастиц. Затем проводили их полную характеристику. Основными тестируемыми параметрами были размер наночастиц и их электрофоретическая подвижность. На *втором этапе* варьированием температуры и состава органозоля различными добавками (неионными ПАВ, водой и хлороформом) исследовали возможности регулирования основных параметров. Таким способом устанавливали оптимальные способы увеличения электрофоретической подвижности наночастиц при сохранении их размеров и стабильности органозолей. Поэтому органозоли наночастиц, полученные различными способами в мицеллярных растворах АОТ в *n*-декане, в представленной работе рассматривали только в качестве исходных прекурсоров для формирования новых систем. Их формирование и детальное исследование проводили на *третьем этапе*. Для этого электрофорезом из исходных органозолей выделяли жидкофазные концентраты наночастиц, затем их высушивали и редиспергировали в перспективном растворителе. При получении положительного результата (значительное увеличение электрофоретической подвижности) проводили детальное исследование структуры новых систем. В том числе наличие, форму (ЯМР, ФКС) и концентрацию (кондуктометрия) свободных зарядов. На основе полученных данных рассчитывали ионную силу растворов и оценивали дебаевскую толщину диффузной части ДЭС. Это позволило выбрать корректные приближения (Хюккеля–Онзагера или Гельмгольца–Смолуховского) для расчета электрокинетического потенциала наночастиц из электрофоретической подвижности для широкого ряда составов и концентраций. Полученные значения потенциалов использовали для оценки стабильности органозолей в рамках теории ДЛФО. На заключительном, четвертом этапе исследовали перспективы практического применения новых органозолей.



Рис. 32. Общая схема исследования.

3.2. Получение и свойства исходных органонолей наночастиц.

3.2.1 Органоноли серебра и золота

Наночастицы серебра и золота получали микроэмульсионным методом синтеза, несмотря на широкий выбор различных вариантов микроэмульсий для синтеза наночастиц, стабильные органоноли синтезировались при величине солюбилизационной емкости до 1 об. %. В электронных спектрах поглощения наночастиц золота в обратномицеллярных средах AOT и Brij-30 во всех растворителях имеется характерный максимум поглощения $\lambda_{\max} = 510 - 520$ нм, а для серебра $\lambda_{\max} = 400 - 410$ нм. Типичный вид спектров наночастиц представлен на рис. 33.

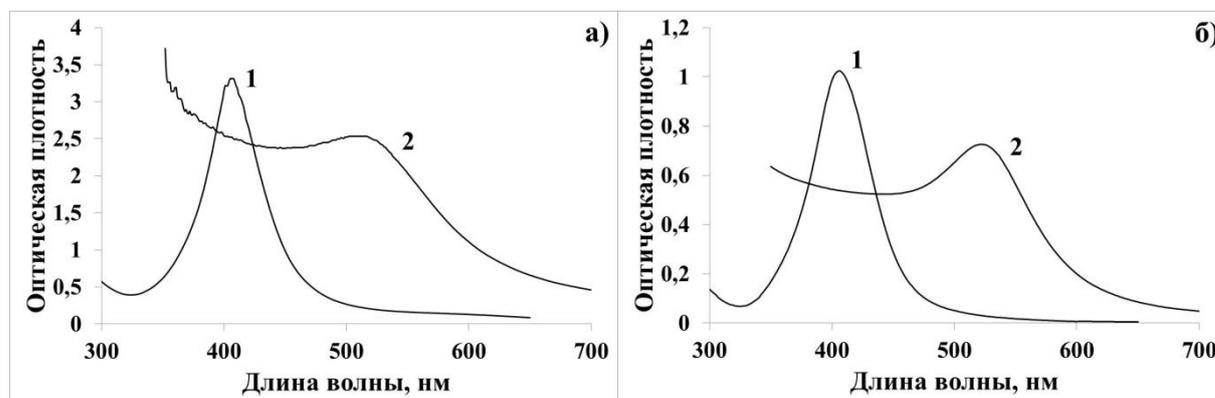


Рис. 33. Спектры поглощения наночастиц серебра (1) и золота (2) стабилизированных AOT (а) и Brij-30 (б) в декане. Солюбилизационная емкость 1%.

Как при использовании AOT, так и при использовании Brij-30 в качестве стабилизатора, методом ФКС детектируется две моды. Меньшая мода (4 – 10 нм) была отнесена к мицеллам ПАВ, большая (10 – 50 нм) – к наночастицам металлов (рис. 34).

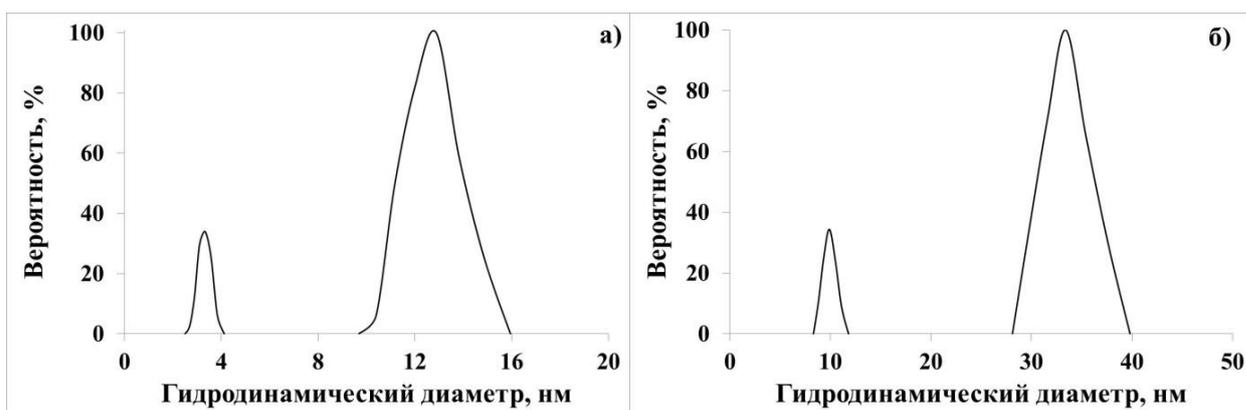


Рис. 34. Типичный вид функций распределения наночастиц по размерам для мицеллярных систем с наночастицами серебра (а, стабилизатор – АОТ, растворитель – тетрадекан, $V_s/V_o = 0.5$ %) и золота (б, стабилизатор – Brij-30, растворитель – гексан, $V_s/V_o = 1$ %) в дифференциальной форме, полученных при помощи алгоритма NNLS. Первая (меньшая) мода – «пустые» мицеллы, вторая – наночастицы. Функции нормированы на вторую моду.

Гидродинамические диаметры частиц первой и второй моды приведены в таблице 11. Для частиц первой моды (мицелл АОТ и Brij-30) гидродинамический диаметр близок к таковому для исходных мицелл без наночастиц при соответствующей солюбилизационной емкости в одних и тех же растворителях.

При использовании АОТ были получены устойчивые органозоли золота во всех растворителях при солюбилизационных емкостях 0.5 и 1 об. %. (кроме гексадекана, в котором получались нестабильные системы). Гидродинамический диаметр наночастиц в данных системах варьируется от 7 до 20 нм. Гидродинамический диаметр наночастиц увеличивается при увеличении солюбилизационной емкости и длине УВ цепи растворителя. Исключение составили наночастицы золота, полученные в гексане при солюбилизационной емкости 1 об. %; в данном случае диаметр наночастиц достигает почти 30 нм. Определенный методом ПЭМ диаметр металлического ядра наночастиц золота в декане при солюбилизационной емкости 1 об. % составляет 5 нм (рис. 35).

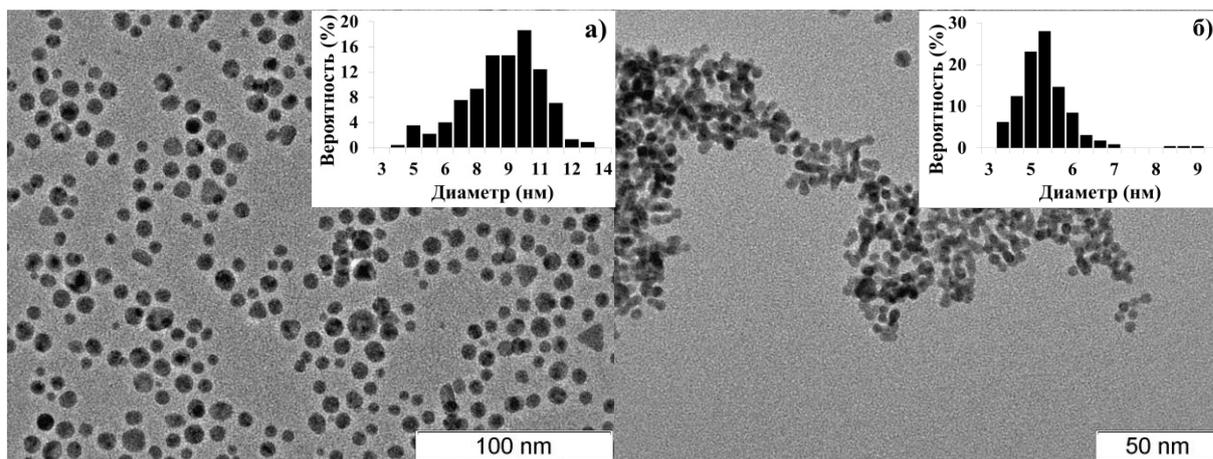


Рис. 35. ПЭМ-изображения и функции распределения частиц по размеру для наночастиц серебра (а, стабилизатор – АОТ, растворитель – гексан, $V_s/V_0 = 1\%$) и золота (б, стабилизатор – АОТ, растворитель – декан, $V_s/V_0 = 1\%$).

Таблица 11

Гидродинамический диаметр «пустых» мицелл, наночастиц серебра и золота в зависимости от типа ПАВ – стабилизатора, солюбилизационной емкости и растворителя. Для систем, стабилизированных АОТ, в скобках указана электрофоретическая подвижность ($\cdot 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$)

Система	Гидродинамический диаметр, нм									
	$V_s/V_0 = 0.5\%$					$V_s/V_0 = 1\%$				
	C_6H_{14}	$C_{10}H_{22}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{16}H_{34}$	C_6H_{14}	$C_{10}H_{22}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{16}H_{34}$
Стабилизатор – Brij-30										
Мицеллы	6.6	7.8	10	9	7	11	8.6	9	10	6.5
Золото	30	30	32	н/ст	21	37	30	22	25	26
Серебро	58	33	н/ст	37	33	54	55	н/ст	42	н/ст
Стабилизатор - АОТ										
Мицеллы	3.5	4.0	3.4	4.9	н/ст	4.7	4.8	4.7	6.0	4.3
Золото	7 (1)	8.4 (1.1)	16 (2.4)	17 (2.8)	н/ст	29 (2.1)	9.5 (2.4)	14 (1.4)	19 (3.5)	15 (3.4)
Серебро	21 (0.9)	17 (1.5)	14 (1.6)	10 (2.9)	н/ст	54 (2.8)	20 (2.3)	17 (2.1)	17 (3.8)	н/ст

Сопоставляя данные ПЭМ и ФКС, можно оценить толщину адсорбционного слоя для золотых наночастиц в декане в примерно 1.7 нм, что с учетом погрешностей методов близко к

длине молекулы АОТ (около 1.5 нм), что указывает на стабилизацию наночастиц золота монослоем АОТ.

При синтезе серебра получены стабильные органоноли во всех растворителях, кроме гексадекана. Диаметр частиц варьируется от 10 до 54 нм, увеличивается при увеличении солюбилизационной емкости, но уменьшается при увеличении длины УВ цепи молекулы растворителя.

В растворителях с более длинной углеродной цепью стабильность органонолей ниже, а восстановление нитрата серебра и золотохлороводородной кислоты до металла идет дольше.

При использовании в качестве стабилизатора Вгij-30 для золота стабильными оказались все органоноли, кроме системы с тетрадеканом при солюбилизационной емкости 0.5 об. % (диаметр превышал 200 нм и увеличивался со временем). Для стабильных систем гидродинамический диаметр наночастиц составляет 25 – 30 нм и существенно не меняется при различных солюбилизационных емкостях.

Для случая серебра не удалось получить наночастицы в додекане. Для обеих солюбилизационных емкостей наблюдалось выделение осадка металлического серебра. Также нестабильны были наночастицы серебра в гексадекане при солюбилизационной емкости 1 об. %. Для стабильных систем гидродинамический диаметр наночастиц варьируется от 33 до 58 нм. При солюбилизационной емкости 1% частицы получатся крупнее, нежели при солюбилизационной емкости 0.5 об. %. Так же, как и в случае наночастиц золота, наночастицы серебра, полученные в мицеллах Вгij-30, крупнее наночастиц, полученных в мицеллах АОТ.

Для наночастиц, стабилизированных Вгij-30, электрокинетические явления не проявляются ввиду неионной природы ПАВ, обуславливающей практически полное отсутствие наноионов. ζ -потенциал для всех исследованных наночастиц, стабилизированных Вгij-30, равен нулю.

Отличительной особенностью АОТ, как стабилизатора, является его ионная природа. АОТ является известным и широко используемым заряжающим агентом для частиц в неводных средах. В связи с чем частицы серебра и золота демонстрируют электрофоретическую подвижность во всех растворителях алифатического ряда. Электрофоретическая подвижность исследованных частиц варьировалась от $0.85 \cdot 10^{-10}$ (гексан) до $5.2 \cdot 10^{-10}$ м²/(В·с) (тетрадекан).

3.2.2 Органоноли TiO₂ и SiO₂

Синтез наночастиц диоксида титана вели при содержании водной псевдофазы от 0.15 (10 нм) до 0.85 (220 нм) об. % с шагом 0.1 об. %. При содержании водной псевдофазы 0.15 – 0.45 (10 – 20 нм) об. % полимодальный анализ ФКС фиксирует для z-усредненного диаметра (усредненного по интенсивности) две моды: первая относится к «пустым» мицеллам, т.е. к

мицеллам не содержащим наночастицы. Вторая мода относится к наночастицам TiO_2 . При усреднении по числу регистрируется только мода «пустых» мицелл (рис. 36).

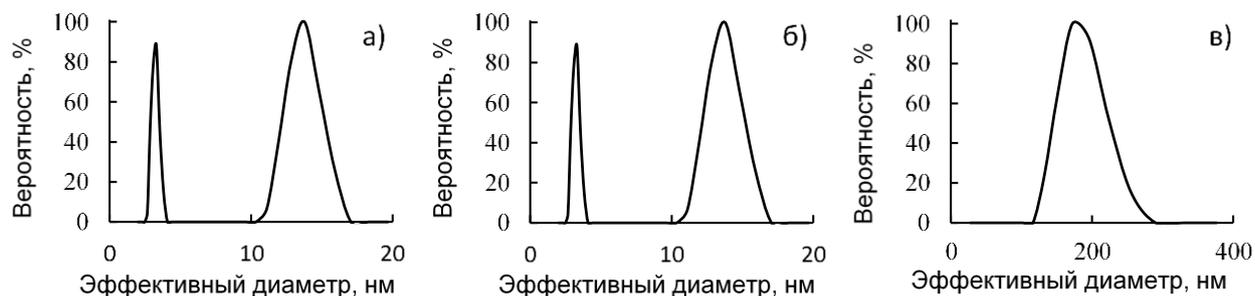


Рис. 36. ФКС: нормированные дифференциальные функции распределения наночастиц 0.012 M TiO_2 в 0.25 M AOT в декане по размерам. а, б - содержание водной псевдофазы $0.35 \text{ об. } \%$, в – $0.75 \text{ об. } \%$. а и в – распределения по интенсивности светорассеивания; б – по числу частиц.

Такое распределение свидетельствует о том, что концентрация пустых мицелл на много порядков превосходит концентрацию наночастиц. При содержании водной псевдофазы $0.55 - 0.85 (30 - 220 \text{ нм}) \text{ об. } \%$ при различных усреднениях фиксируется только мода наночастиц, так как диаметр наночастиц становится намного больше диаметра «пустых» мицелл. Гидродинамический диаметр и интенсивность светорассеяния резко увеличиваются (практически по экспоненте) при содержаниях водной псевдофазы свыше $0.45 \text{ об. } \%$ (рис. 37).

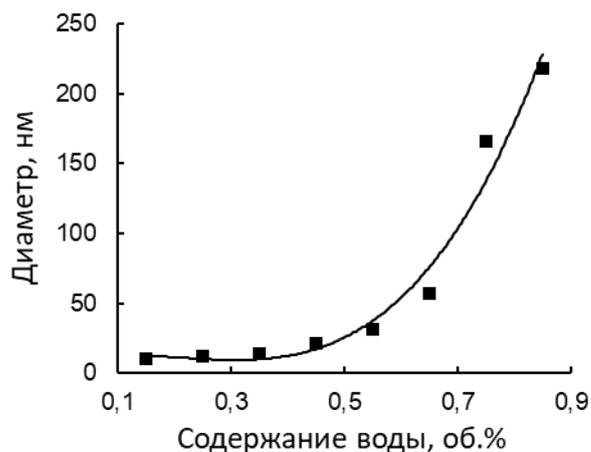


Рис. 37. Зависимость эффективного диаметра наночастиц диоксида титана от содержания водной фазы ($0.15 - 0.85 \text{ об. } \%$).

Спектры поглощения органозолой TiO_2 приведены на рисунке 38.

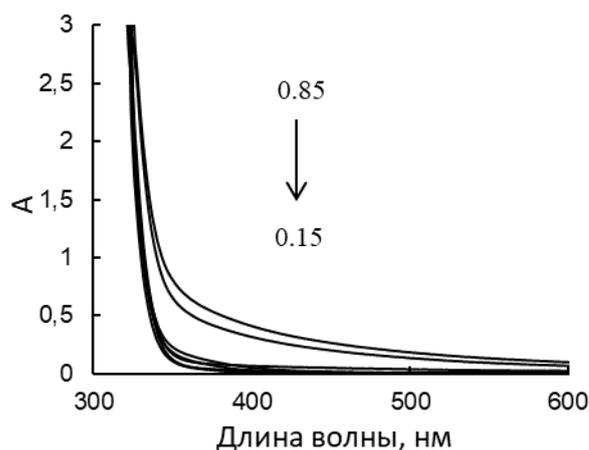


Рис. 38. Спектры поглощения наночастиц 0.012 М TiO₂ в 0.25 М АОТ в декане после синтеза с различным содержанием водной псевдофазы 0.15 – 0.85 об. % (снизу вверх).

Видно, что при содержании водной псевдофазы свыше 0.45 об. % (свыше 20 нм) спектры поглощения характеризуются отсутствием максимума поглощения и резким увеличением интенсивности и молярного коэффициента поглощения (экстинкции). Суммарное поглощение в данной системе складывается из «истинного» экситонного поглощения наночастиц и «мнимого», обусловленного светорассеянием. Резкий рост поглощения при больших содержаниях водной псевдофазы обусловлен увеличением светорассеяния (табл.).

Таблица 12

Сводные данные по характеристике наночастиц в органозолях с различным содержанием водной псевдофазы в микроэмульсиях 0.012 М TiO₂ в 0.25 М АОТ в декане (N = 20, P = 0.95)

Содержание водной псевдофазы, об. %	Электрофоретическая подвижность ($\cdot 10^{-10}$ м ² /(В·с))	Гидродинамический диаметр, нм	Интенсивность, ксps	ϵ , моль л ⁻¹ см ⁻¹	
				330	340
0.15	-0.9	10.3±1.1	71	-	-
0.25	-1.2	11.8±1.2	82	-	-
0.35	-0.6	13.9±1.4	90	-	-
0.45	0.06	21.2±1.9	142	-	-
0.55	1.4	31±3	1300	91	24
0.65	1.6	57±6	1600	120	39
0.75	2.3	166±15	8800	160	60
0.85	2.6	225±21	9900	270	160

Электрофоретическая подвижность наночастиц TiO₂ изменяется от $-0.86 \cdot 10^{-10}$ до $2.6 \cdot 10^{-10}$ м²/(В·с) (перезарядка поверхности зафиксирована при 0.45 об. %, таблица 12). Отметим, что высушивание микроэмульсий практически не влияет на размер наночастиц и спектры их поглощения, однако электрофоретическая подвижность падает практически в два раза.

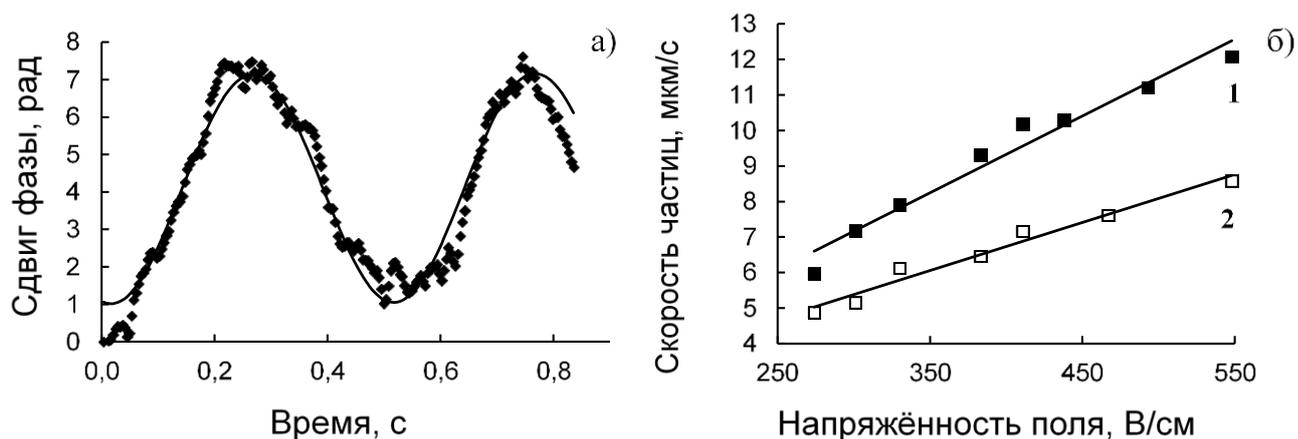


Рис. 39. Измерение электрофоретической подвижности наночастиц диоксида титана методом PALS. а – зависимость сдвига фазы от времени для системы с содержанием водной псевдофазы 0.85 об. % при напряженности электрического поля 180 В/см (0.012 М TiO_2 в 0.25 М АОТ в декане). б – скорости движения наночастиц при разных напряженностях; 1 – в исходной системе, 2 – в той же системе после испарения воды.

Помимо определения диаметра и подвижности, для полученных органоэмульсий диоксида титана были определены плотность, поверхностное натяжение и вязкость всех растворов. Такая же характеристика была проведена для исходного раствора 0.25 М АОТ в декане. Стоит отметить, что плотность, вязкость и поверхностное натяжение полученных органоэмульсий незначительно изменялись относительно исходного 0.25 моль/л АОТ в декане ($0.776 \pm 0.001 \text{ г/см}^3$; $1.26 \pm 0.02 \text{ сПз}$ и $23.7 \pm 0.2 \text{ мН/м}$) до органоэмульсии TiO_2 с 0.85 об. % содержанием водной псевдофазы ($0.770 \pm 0.001 \text{ г/см}^3$; $1.39 \pm 0.03 \text{ сПз}$ и $23.6 \pm 0.4 \text{ мН/м}$).

Подобным образом были изучены свойства и характеристики наночастиц диоксида кремния (таблица). Синтез наночастиц SiO_2 вели при содержании водной псевдофазы 2 и 3 об. %, соответственно.

Таблица 13

Сводные данные по характеристике наночастиц в органоэмульсиях с различным содержанием водной псевдофазы в микроэмульсиях 0.012 М SiO_2 в 0.25 М АОТ в декане ($N=20$, $P=0.95$).

Содержание водной псевдофазы, об. %	Электрофоретическая подвижность ($\cdot 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$)	Гидродинамический диаметр, нм	Интенсивность, kcps
2	-0.88	21 ± 1.8	112
3	0.71	54 ± 5.6	580

Больше 3 об. % водной псевдофазы ввести при синтезе не удалось, так как раствор начинает коагулировать. Полученные растворы были бесцветными и прозрачными.

Наночастицы SiO₂ исследованы менее детально, чем наночастицы диоксида титана, так как получить наночастицы SiO₂ с широким диапазоном размеров не удалось.

Выводы. Таким образом в мицеллярных растворах АОТ в н-декане получены стабильные органозоли наночастиц серебра и золота с размерами 7 ÷ 50 нм и электрофоретической подвижностью $(0.9 \div 5.2) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; диоксида титана с диаметрами 10 ÷ 225 нм и подвижностью $(-0.9 \div 2.6) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; диоксида кремния с размерами 21 ÷ 54 нм и подвижностью $(-0.9 \div 0.7) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

3.3 Влияние температуры и состава микроэмульсии АОТ на электрофоретическую подвижность наночастиц

В соответствие с общим планом далее нами было исследовано влияние температуры и состава микроэмульсий (состав варьировался добавками хлороформа, воды и неионного ПАВ – Tergitol NP-4) на гидродинамический диаметр и электрофоретическую подвижность полученных наночастиц с целью создания новых органозолой, которые невозможно получить прямым методом синтеза.

3.3.1 Органозоли наночастиц TiO₂

Все исследования были проведены для обезвоженных органозолой наночастиц TiO₂ с гидродинамическим диаметром 14, 30, 57 и 140 нм, соответственно.

Влияние температуры. Увеличение температуры от 0 до 60 °С практически не влияет на гидродинамический диаметр частиц. Электрофоретическая подвижность изменяется, проходя минимум: сначала резко уменьшается (примерно в три раза) при росте температуры от 0 до 20 °С, а затем постепенно увеличивается. Независимо от размера частиц, вид зависимостей подвижности от температуры одинаков для всех частиц.

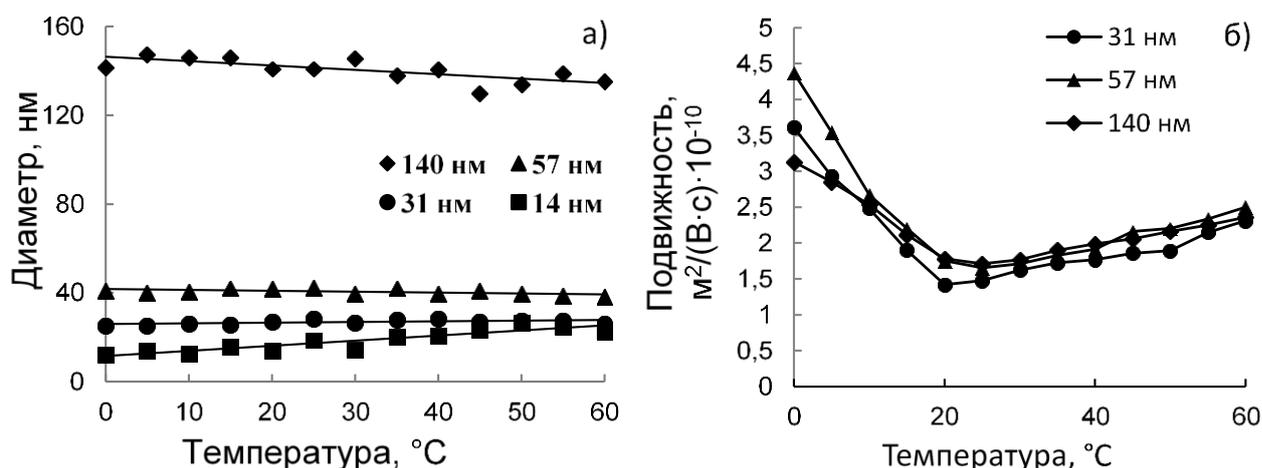


Рис. 40. Зависимость эффективного гидродинамического диаметра (а) и электрофоретической подвижности (б) наночастиц TiO_2 в микроэмульсии 0.25 М АОТ в н-декане, от температуры (0–60 °С). Размер наночастиц TiO_2 в исходных микроэмульсиях изменялся от 14 до 140 нм.

Влияние неионного ПАВ – Tergitol NP-4. Tergitol NP-4 добавляли в микроэмульсии следующим образом: к органозолям наночастиц TiO_2 в 0.25 М растворе в н-декане прибавляли 0.25 М раствор Tergitol NP-4 в н-декане (в итоге суммарная концентрация поверхностно – активных веществ была постоянной – 0.25 М). Гидродинамический диаметр и электрофоретическая подвижность незначительно увеличивались при увеличении содержания Tergitol NP-4 до 50 % (по молярной концентрации). Однако, стоит отметить неожиданный результат, частичная замена анионного АОТ на неионный Tergitol NP-4 приводила к увеличению электрофоретической подвижности (хоть и незначительному).

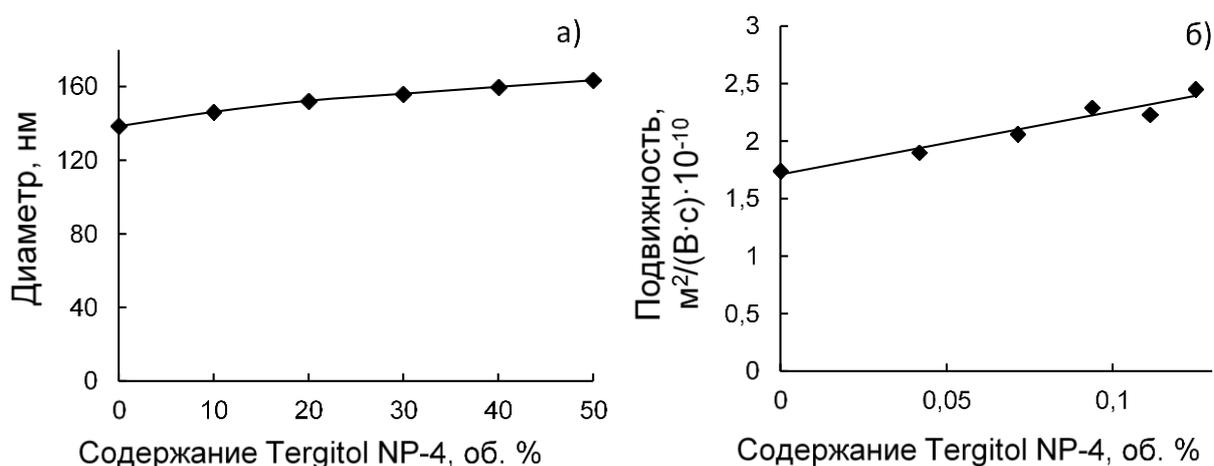


Рис. 41. Изменение гидродинамического диаметра (а) и электрофоретической подвижности (б) наночастиц TiO_2 в микроэмульсии 0.25 М АОТ в декане при добавлении 0.25 М Tergitol NP-4 в декане (0 – 50 об. %). Размер наночастиц TiO_2 в исходных микроэмульсиях составлял 140 нм.

Влияние воды. Добавление к микроэмульсиям с органозолями наночастиц даже совсем небольших количеств воды (до 1.6 об. %) приводило к очень резкому увеличению гидродинамического диаметра (вплоть до 400 нм) и интенсивности светорассеяния, что фиксировалось даже визуально по значительному увеличению мутности зольей. Скорее всего, добавление воды стимулировало процесс коагуляции; органозоли наночастиц TiO_2 с размерами 57 и 140 нм становились неустойчивыми. В этих растворах на следующий день выпадал объемный белый осадок. Органозоли с наночастицами малого размера сохраняли свою устойчивость (оставались бесцветными и прозрачными). Электрофоретическая подвижность частиц не изменялась при добавлении воды.

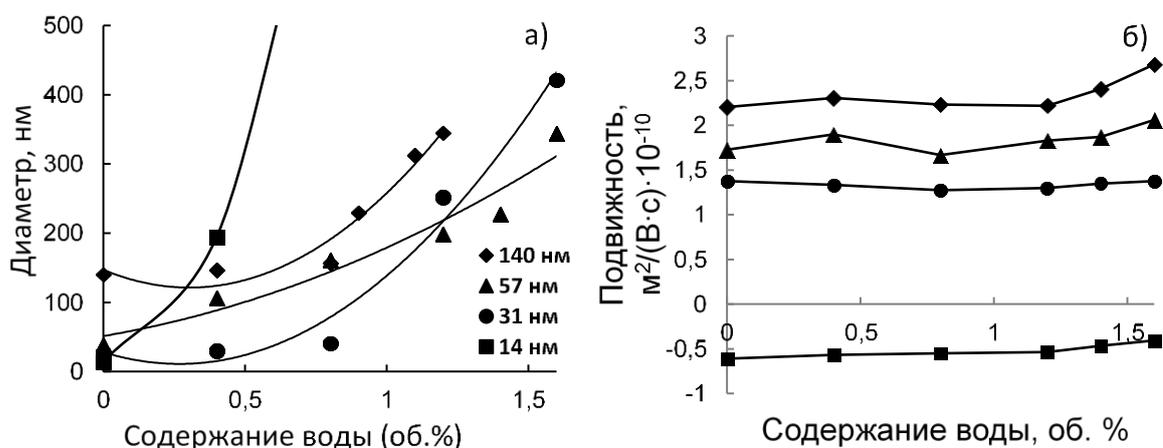


Рис. 42. Зависимость эффективного гидродинамического диаметра (а) и электрофоретической подвижности наночастиц TiO_2 (б) в микроэмульсии 0.25 М АОТ в н-декане от содержания воды (об. %). Размер наночастиц TiO_2 в исходных микроэмульсиях изменялся от 14 до 140 нм.

Влияние хлороформа. Добавление к органозолям наночастиц хлороформа привело к интересным результатам: только в зольях с наночастицами размером 57 нм происходило увеличение гидродинамического диаметра; размер частиц в других системах оставался неизменным. Электрофоретическая подвижность значительно увеличивается для всех частиц независимо от их размеров при добавлении до 20 об. % хлороформа; при более высоких содержаниях хлороформа, подвижность практически не изменяется (выходит на плато, данные на рисунке не представлены). Важно отметить, что в случае 14 нм наночастиц при добавлении хлороформа происходит перезарядка поверхности наночастиц при содержании хлороформа, равном 2.5 об. %; дальнейшее увеличение содержания хлороформа приводит к значительному росту величины электрофоретической подвижности.

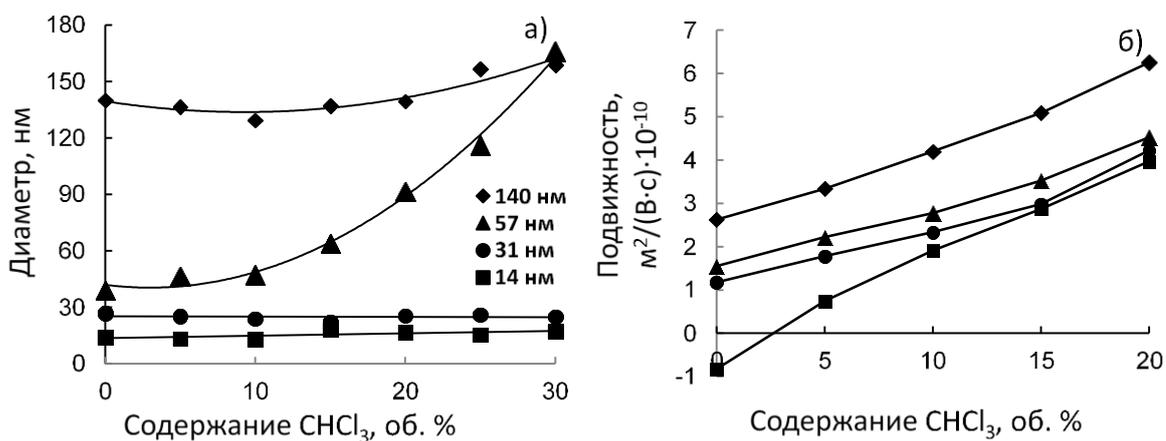


Рис. 43. Зависимость эффективного гидродинамического диаметра (а) и электрофоретической подвижности (б) наночастиц TiO₂ в микроэмульсии 0,25М АОТ в декане от содержания хлороформа (об. %). Размер наночастиц TiO₂ в исходных микроэмульсиях изменялся от 14 до 140 нм.

При этом изменение состава микроэмульсии не влияет на спектры экситонного поглощения наночастиц TiO₂.

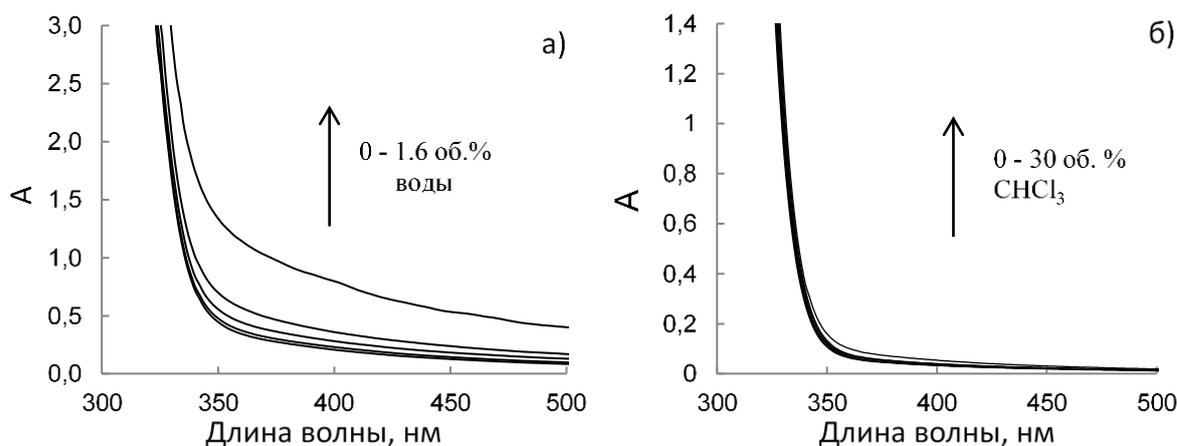


Рис. 44. Изменение спектров поглощения систем с наночастицами TiO₂ (а – 140 нм, б – 57 нм) в 0.25М АОТ в декане в зависимости от содержания воды (а, 0 – 1.6 об. %) и хлороформа (б, 0 – 30 об. %).

Исходя из полученных данных, нами было исследовано электрофоретическое концентрирование наночастиц диоксида титана (исследовали 2 системы с гидродинамическими диаметрами 14 и 140 нм, соответственно) в микроэмульсиях, содержащих 20 об. % хлороформа и без него. На рисунке 45 а, в приведена динамика изменения спектров экситонного поглощения в процессе неводного электрофореза; по этим спектрам и соответствующим калибровкам была построена зависимость изменения концентрации наночастиц TiO₂ от времени

электрофоретического концентрирования (рисунок 45 б,г). В случае частиц большего размера (140 нм) увеличение подвижности привело к сокращению времени полного концентрирования более чем в 2 раза. Частицы малого размера (14 нм) в микроэмульсиях в н-декане (без хлороформа) вообще не концентрируются, на что указывает неизменность спектров поглощения (рисунок 45, в). При добавлении хлороформа (н-декан – хлороформ, с 20 об. % содержанием хлороформа) удалось провести концентрирование малых частиц (рисунок 45, г).

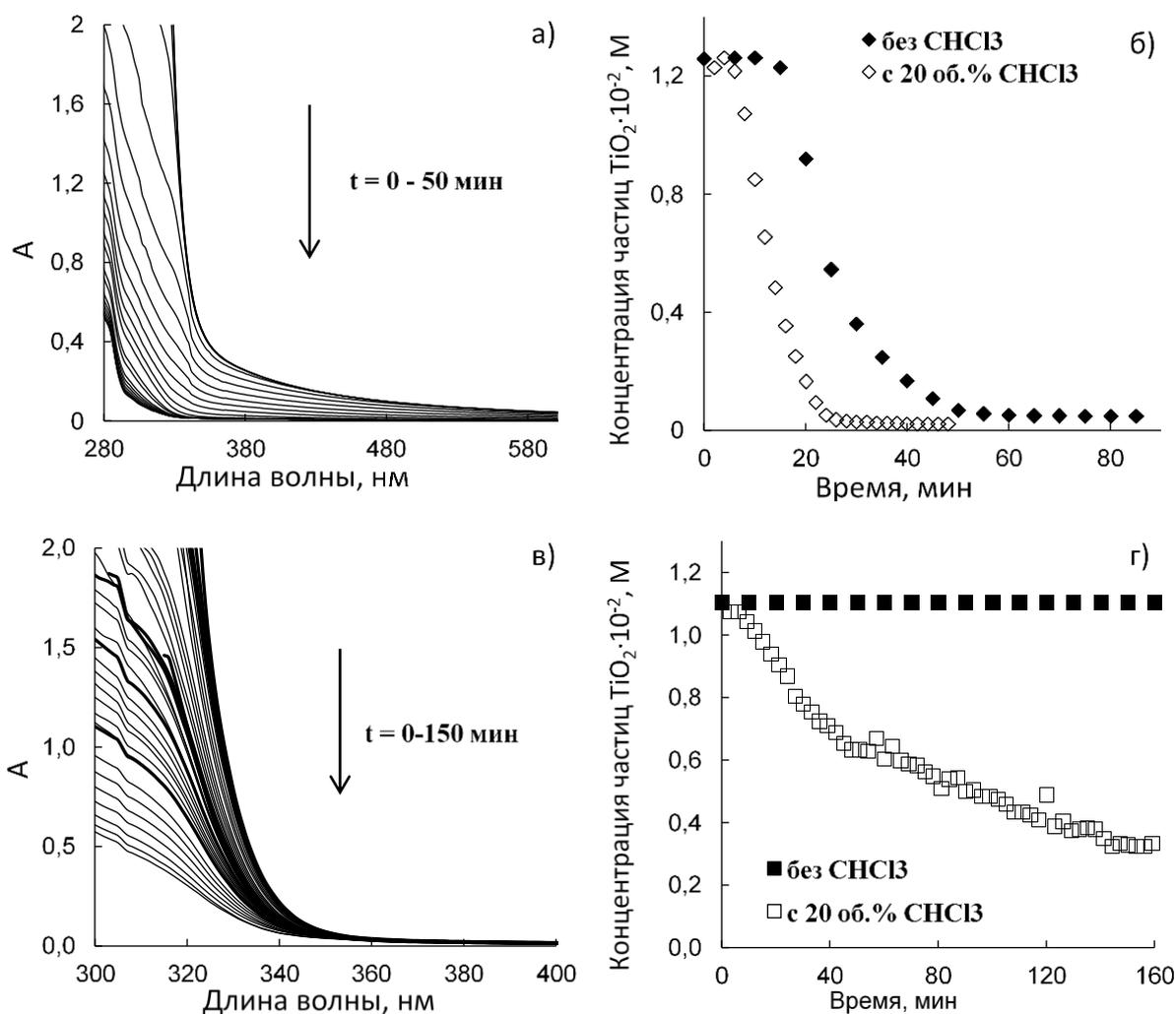


Рис. 45. Изменение спектров поглощения (а, в) и концентрации (б, г) наночастиц TiO₂ в микроэмульсии 0,25 М АОТ с добавкой 20 об. % хлороформа в процессе электрофоретического концентрирования. Размер наночастиц TiO₂ в исходных микроэмульсиях составлял 140 (а, б) и 14 нм (в, г) соответственно.

3.3.2 Органозоли наночастиц SiO₂

Исследования по влиянию состава микроэмульсии на диаметр и подвижность наночастиц диоксида кремния провели для двух дегидратированных зелей (исходные системы) на основе

АОТ в *n*-декане, которые содержали наночастиц SiO₂ с гидродинамическим диаметром 20 и 52 нм, соответственно.

Влияние температуры. Увеличение температуры от 0 до 60 °С практически не влияет на эффективный гидродинамический диаметр (рисунок 46, а). В случае меньших частиц (20 нм), которые были синтезированы в присутствии 2 об. % 9 М NH₃ частицы имели отрицательный заряд (потенциал); заряд же частиц органозолей диоксида кремния с размером 52 нм был положительный. В исследованиях, проведенных ранее, факт перезарядки наночастиц SiO₂ также был установлен при изучении влияния концентрации АОТ в растворах декана в отсутствие воды [143, 218]. Исходя из ионной природы АОТ, для оксидов он является заряжающим агентом двойного действия [219]: меняя условия синтеза можно получать как положительно, так и отрицательно заряженные наночастицы SiO₂. Абсолютная величина электрофоретической подвижности также не меняется при увеличении температуры.

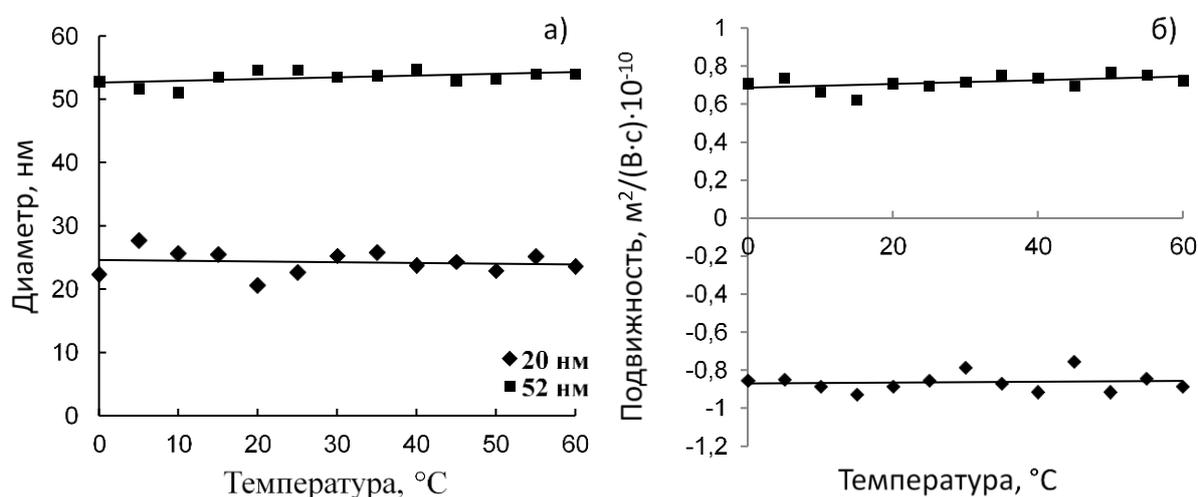


Рис. 46. Зависимости эффективного гидродинамического диаметра (а) и электрофоретической подвижности (б) наночастиц SiO₂ в микроэмульсиях 0.25 М АОТ в *n*-декане от температуры (0–60 °С). Размер наночастиц SiO₂ в исходных микроэмульсиях составлял 20 и 52 нм, соответственно.

Влияние неионного ПАВ – Tergitol NP-4. Смешанные микроэмульсии АОТ – Tergitol NP-4 в декане формировали подобным образом, как и в случае с наночастицами диоксида титана. К органозолям наночастиц SiO₂ в растворе АОТ в декане добавляли 0.25 М раствор Tergitol NP-4 в *n*-декане (суммарная концентрация ПАВ была постоянной, 0.25 М). Эффективный гидродинамический диаметр незначительно увеличивался с ростом Tergitol NP-4 до 0.125 М. Например, размер малых частиц (размер 20 нм) увеличился до 28 нм; размер же больших частиц (52 нм) увеличился до 70 нм. Стоит отметить, что для обеих зависимостей диаметра от содержания Tergitol NP-4 имелся минимум на кривой при содержании Tergitol NP-4, равном 0.075

М (рисунок 47). Увеличение размеров частиц можно связать, скорее всего, с увеличением толщины поверхностного слоя наночастиц за счет дополнительной адсорбции молекул Tergitol NP-4. Электрофоретическая подвижность практически не изменялась при увеличении содержания Tergitol NP-4 (незначительное уменьшение). Это логично, так как в поверхностном слое наночастицы анионный АОТ частично достраивается неионогенным Tergitol NP-4.

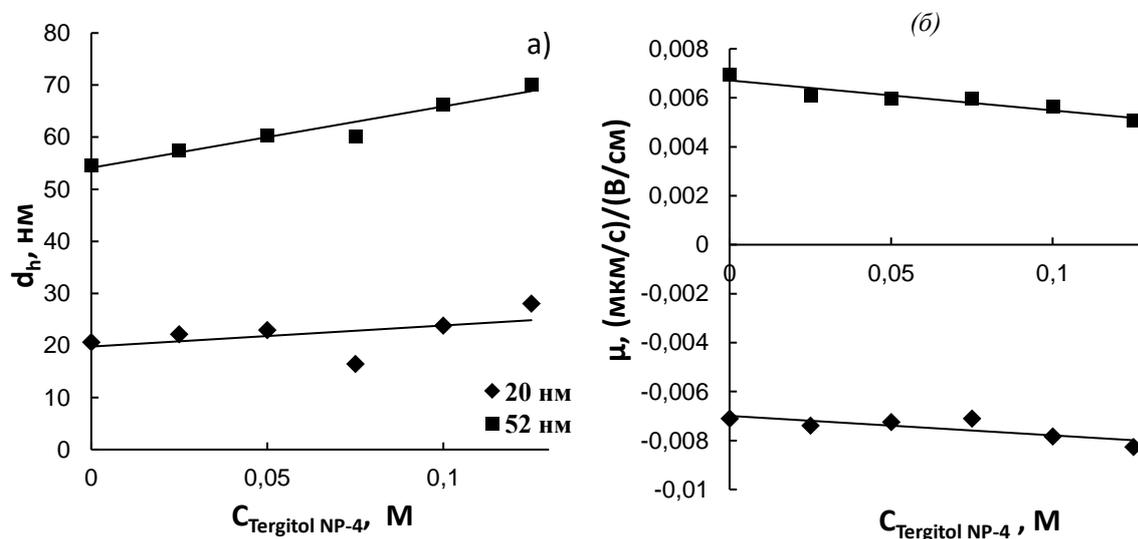


Рис. 47. Зависимости изменения эффективного гидродинамического диаметра (а) и электрофоретической подвижности (б) наночастиц SiO₂ в микроэмульсиях 0.25 М АОТ в *n*-декане при добавлении 0.25 М Tergitol NP-4 в декане (0 – 0.125 М).

Влияние воды. По данным ФКС для каждой исходной микроэмульсии имело место бимодальное распределение: первая мода – 2.5 нм; вторая мода 20 и 52 нм, соответственно. Первую моду можно отнести к «пустым» мицеллам АОТ, вторая – собственно органозоли наночастиц SiO₂. При добавлении 2 – 10 об. % воды к исходным микроэмульсиям в обоих случаях происходит увеличение гидродинамического диаметра «пустых» мицелл АОТ от 2.5 до 9 нм. Для наночастиц диоксида кремния с исходным диаметром 20 нм наблюдалось незначительное уменьшение эффективного гидродинамического диаметра; для частиц с большим размером (52 нм) – гидродинамический диаметр увеличивался с выходом на плато (постоянное значение).

Электрофоретическая подвижность начинала изменяться уже при добавлении совсем небольшого количества воды (0.1 об. %). В случае малых частиц происходит перезарядка поверхности при добавлении воды. Заряд наночастиц в присутствии АОТ обусловлен предпочтительной адсорбцией ионов Na⁺ оксидом кремния, проявляющему гидрофильные свойства или же АОТ⁻ к оксиду с гидрофобными свойствами [220]. Понятно, что добавление воды или же содержащих ее реагентов к мицеллярным растворам с одной стороны способствует гидратации частиц, а с другой – диссоциации молекул АОТ в обратных мицеллах; что может вести к увеличению электрофоретической подвижности наночастиц и даже их перезарядке.

Графики зависимости подвижности от содержания воды для обеих систем имели одинаковый вид. Исходные значения электрофоретической подвижности (без добавления воды, после синтеза) отличаются из-за разного содержания водной фазы в ходе синтеза и, вероятно, разной степени отгонки воды. Для зольей с наночастицами диаметром 20 нм отмечен максимум при введении 1 об. % воды, для 52 нм наночастиц – 2 об. %. При последующем добавлении воды (до 4 – 5 об. %) электрофоретическая подвижность уменьшалась, а затем выходила на постоянное значение. По нашим предположениям, уменьшение электрофоретической подвижности с увеличением содержания воды можно объяснить электростатическим экранированием частиц заряженными мицеллами, образующимися при их столкновении по механизму диспропорционирования при концентрации ПАВ более 0.3 вес. % [221]. Более 10 об. % воды ввести в микроэмульсии не удалось, в связи с тем, что это вело к нестабильности зольей и коагуляции наночастиц диоксида титана.

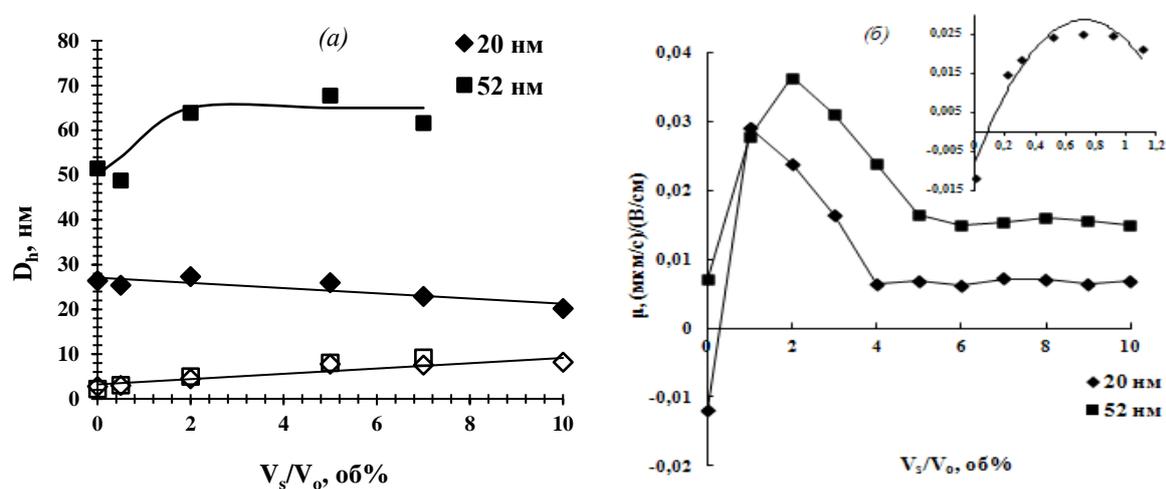


Рис. 48. Зависимости эффективного гидродинамического диаметра (а) и электрофоретической подвижности наночастиц SiO_2 (б) в микроэмульсиях 0.25 М АОТ в *n*-декане от содержания воды. Незакрашенные символы (а) относятся к моде «пустых» мицелл АОТ. На врезке графика (б) показана зависимость электрофоретической подвижности при низком содержании воды (0 – 1.2 об. %).

Влияние хлороформа. При добавлении к органозолям наночастиц диоксида титана хлороформа – гидродинамический диаметр практически не изменялся. Электрофоретическая подвижность, как и в случае с наночастицами диоксида титана, значительно возростала для обеих систем (частиц с размером 20 и 52 нм, соответственно) при добавлении хлороформа вплоть до содержания 40 об. %. Также стоит обратить внимание на то, что для малых частиц (20 нм) происходит перезарядка поверхности при содержании хлороформа – 17 об. %. Можно предположить, что характер изменения электрофоретической подвижности объясняется как ростом полярности среды, так и введением в микроэмульсии воды, которая присутствует в

качестве примесей в хлороформе. Поэтому перезарядка частиц диоксида кремния происходит при содержании хлороформа на два порядка больше по сравнению с водой. Дальнейшее добавление хлороформа (до 40 об. %) приводит к большим величинам электрофоретической подвижности: 0.012(мкм/с)/(В/см) (20 нм частицы) и 0.025 (мкм/с)/(В/см) (52 нм частицы). Однако наибольшего значения ζ -потенциала и электрофоретической подвижности наночастицы SiO₂ достигают при добавлении небольшого количества воды: для 20 нм частиц добавление 1 об.% приводит к значению подвижности – 0.029 (мкм/с)/(В/см) (ζ -потенциал – 20.1 мВ); для 52 нм частиц добавление 2 об.% приводит к значению подвижности – 0.036 (мкм/с)/(В/см) (ζ -потенциал – 25.1 мВ).

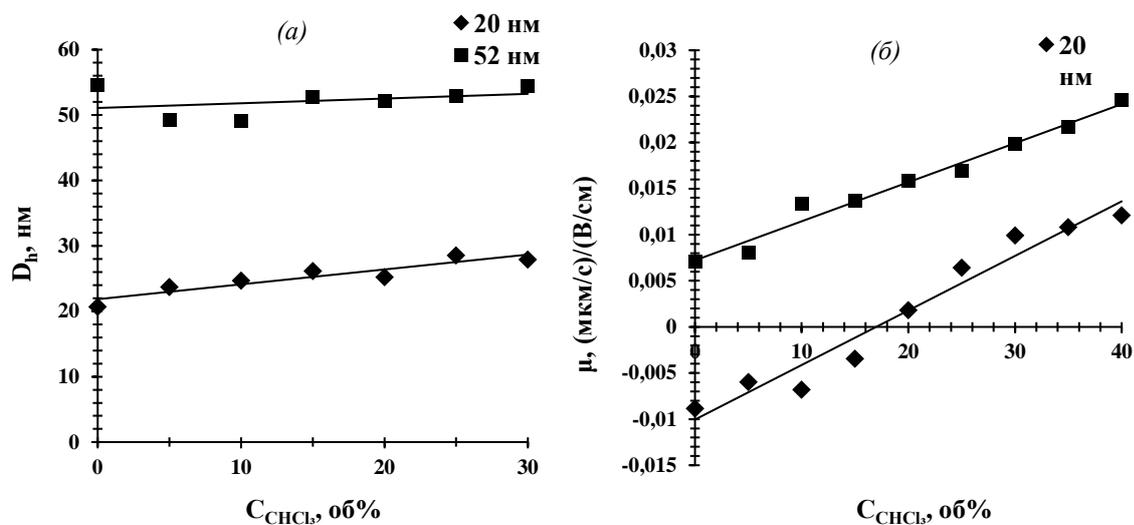


Рис. 49. Зависимости эффективного гидродинамического диаметра (а) и электрофоретической подвижности наночастиц SiO₂ (б) в микроэмульсиях 0.25 М АОТ в *n*-декане от содержания хлороформа.

Заметный рост электрофоретической подвижности, обусловленный добавлением к *n*-декановой микроэмульсии хлороформа (увеличение полярности растворителя), позволило сократить время электрофореза больших частиц и провести концентрирование маленьких.

Аналогичные результаты для серебра и золота при добавлении хлороформа к исходным микроэмульсиям были получены ранее в работах [222, 223].

Результаты исследования влияния различных факторов на гидродинамический диаметр и электрофоретическую подвижность наночастиц сведены в общую таблицу:

Влияние температуры и состава микроэмульсии на гидродинамический диаметр и электрофоретическую подвижность органоэлей наночастиц Ag, Au, SiO₂ и TiO₂

*Расшифровка знаков: «↑» – увеличение, «↗» – наличие максимума, «↘» – наличие минимума,

Свойство/ параметр	Гидродинамический диаметр				Электрофоретическая подвижность			
	Ag	Au	SiO ₂	TiO ₂	Ag	Au	SiO ₂	TiO ₂
Рост температуры	const	const	const	const	const	const	const	↘↗
Увеличение концентрации <u>Tergitol NP-4</u>	-	-	↑	↑	-	-	const	↑
Добавки воды	↑	↑	↗↘	↑	↑	↑	↗↘	const
Увеличение содержания хлороформа	↑	↗↘	const	const	↑	↑	↑	↑

«const» – свойства не изменялись; «-» – свойства не исследовались.

Таким образом, предварительными экспериментами показано, что наряду с другими способами повышения электрофоретической подвижности, простым, но весьма эффективным способом (при этом хорошо «работающим» для всех наночастиц) является разбавление исходных органоэлей на основе предельных углеводов хлороформом. Гидродинамический диаметр при этом изменяется незначительно. В связи с чем представляло интерес исследовать поведение наночастиц в чистом хлороформе. Однако разбавлением исходных органоэлей невозможно получить органоэли наночастиц в чистом хлороформе. Отметим также, что и «прямые» микроэмульсионный и эмульсионные синтезы наночастиц в хлороформе также невозможны. Для полной замены растворителя из исходных органоэлей вначале был выделен жидкий электрофоретический концентрат, который затем высушивали и редиспергировали в чистом хлороформе и в смесях растворителей. Затем измерили электрофоретическую подвижность редиспергатов серебра, золота и SiO₂ (использовали образец SiO₂, полученный в лаборатории Бардаханова¹ в растворах АОТ (концентрация $2.5 \cdot 10^{-4}$ М) в смесях растворителей н-гексадекан-хлороформ. Оказалось, что и для полученных редиспергатов увеличение содержания хлороформа приводит к значительному росту электрофоретической подвижности. А в чистом хлороформе значения подвижности наночастиц достигают рекордных (для растворителей с диэлектрической проницаемостью 2-5) значений: $3.8 \cdot 10^{-10}$ м²/(В·с)!

¹ Выбор диоксида кремния обоснован его устойчивостью при диспергировании как в водных растворах, так и в органических, что позволило провести сравнительный анализ свойств гидро- и органоэлей одних и тех же наночастиц. Редиспергирование наночастиц, полученных в микроэмульсиях и обратных эмульсиях, в воде приводит к их мгновенной коагуляции.

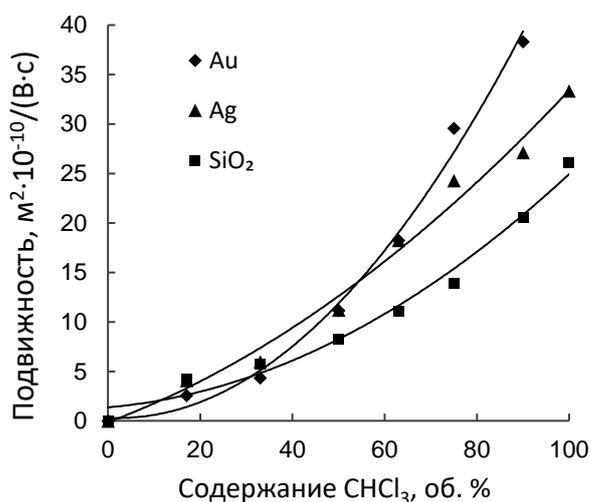


Рис. 50. Зависимость электрофоретической подвижности органоэолой наночастиц Ag, Au и SiO_2 от содержания хлороформа в смеси н-гексадекан-хлороформ (концентрация АОТ $2.5 \cdot 10^{-4}$ М).

Такие системы весьма перспективны как для практических применений, так и в научном плане. Поэтому далее структура и устойчивость растворов и золей, стабилизированных АОТ, с дисперсионной средой предельный углеводород-хлороформ была исследована более детально.

3.4 Структура растворов АОТ по данным ФКС, ЯМР спектроскопии и кондуктометрии.

Для корректного расчета электрокинетического потенциала и стабильности (в рамках теории ДЛФО) необходимо знать природу носителей свободных зарядов в растворах АОТ, их концентрацию и переносимые заряды.

Эти параметры в зависимости от концентрации АОТ и содержания хлороформа в смеси гексадекан-хлороформ были определены с помощью ЯМР-спектроскопии, ФКС и кондуктометрии.

3.4.1 В смесях н-гексадекан – хлороформ

Методом ^1H -ЯМР-спектроскопии были исследованы растворы АОТ (концентрации $2.5 \cdot 10^{-4}$ – 0.25 М) в хлороформе и смеси растворителей н-гексадекан-хлороформ (содержание хлороформа в смеси составляло 17 – 100 об. %) (рис. 51).

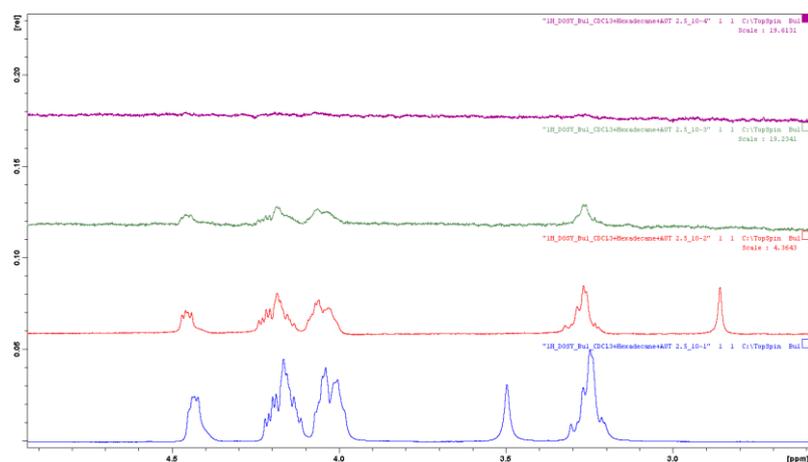


Рис. 51. ^1H -ЯМР спектры растворов АОТ в смеси *n*-гексадекан-хлороформ (1:1) при различных концентрациях АОТ ($0 \div 0.25$ М). Рост концентрации снизу вверх.

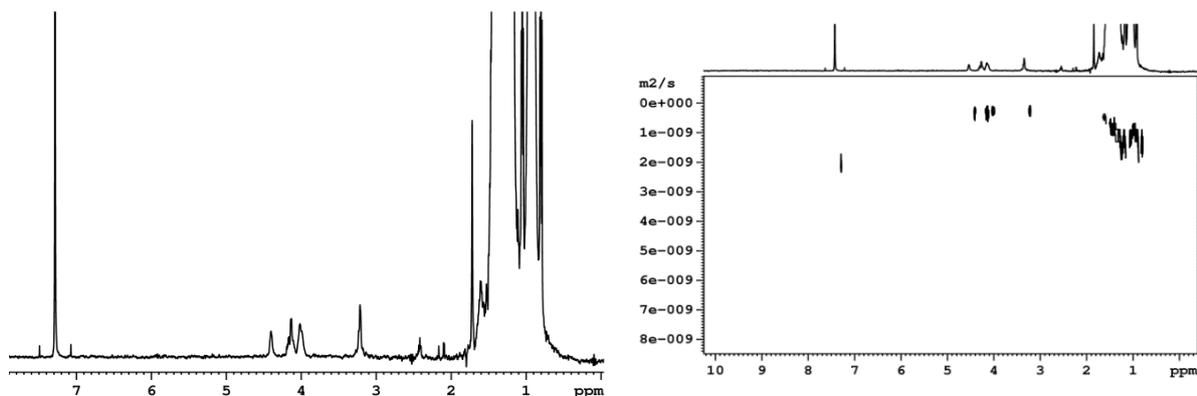


Рис. 52. ^1H -ЯМР спектр (слева) и DOSY – спектр (справа) $2.5 \cdot 10^{-2}$ М раствора АОТ в CDCl_3 .

Из полученных данных с помощью соответствующей математической обработки были рассчитаны коэффициенты диффузии. По уравнению Стокса – Эйнштейна из значений коэффициентов диффузии были рассчитаны гидродинамические диаметры молекул и мицелл АОТ; а также размеры молекул хлороформа и *n*-гексадекана. Полученные данные представлены в таблице 15.

Таблица 15.

Химические сдвиги пика НЗ (F_2), наблюдаемые коэффициенты диффузии (D_{obv}), рассчитанные гидродинамические диаметры (d_h); и мольные доли свободных молекул ($f_{\text{АОТ}}$) и молекул, агрегированных в мицеллы (f_{mic}), в зависимости от концентрации АОТ и содержания хлороформа в смеси н-гексадекан-хлороформ.

N	Концентрация АОТ, М	F_2 , ppm	D_{obv} , м ² /с	d_h , нм	Распределение АОТ	
					$f_{\text{АОТ}}$	f_{mic}
100 vol. % CDCl ₃						
1	$2.5 \cdot 10^{-1}$	4.101	$2.43 \cdot 10^{-10}$	3.15	0	1
2	$2.5 \cdot 10^{-2}$	4.118	$3.32 \cdot 10^{-10}$	2.31	0.37	0.63
3	$2.5 \cdot 10^{-3}$	4.110	$3.97 \cdot 10^{-10}$	1.93	0.66	0.34
4	$2.5 \cdot 10^{-4}$	4.109	$4.78 \cdot 10^{-10}$	1.60	1	0
90 vol. % CDCl ₃						
1	$2.5 \cdot 10^{-1}$	4.110	$1.96 \cdot 10^{-10}$	3.56	0	1
2	$2.5 \cdot 10^{-2}$	4.123	$2.5 \cdot 10^{-10}$	2.35	0.33	0.67
3	$2.5 \cdot 10^{-3}$	4.126	$3.1 \cdot 10^{-10}$	2.25	0.67	0.33
4	$2.5 \cdot 10^{-4}$	4.131	$3.62 \cdot 10^{-10}$	1.93	1	0
80 vol. % CDCl ₃						
1	$2.5 \cdot 10^{-1}$	4.123	$2.01 \cdot 10^{-10}$	3.08	0	1
2	$2.5 \cdot 10^{-2}$	4.134	$2.46 \cdot 10^{-10}$	2.51	0.26	0.74
3	$2.5 \cdot 10^{-3}$	4.137	$3.17 \cdot 10^{-10}$	1.95	0.67	0.33
4	$2.5 \cdot 10^{-4}$	4.133	$3.75 \cdot 10^{-10}$	1.65	1	0
50 vol. % CDCl ₃						
1	$2.5 \cdot 10^{-1}$	4.165	$1.11 \cdot 10^{-10}$	3.36	0	1
2	$2.5 \cdot 10^{-2}$	4.187	$1.59 \cdot 10^{-10}$	2.34	0.38	0.62
3	$2.5 \cdot 10^{-3}$	4.187	$1.94 \cdot 10^{-10}$	1.92	0.65	0.35
4*	$2.5 \cdot 10^{-4}$	4.181	$2.38 \cdot 10^{-10}$	1.57	1	0

* для этой системы значения получены экстраполяцией зависимости $D_{\text{обв}}$ от логарифма концентрации АОТ.

Из полученных данных следует, что химический сдвиг не зависит от концентрации АОТ и незначительно увеличивается с ростом объемного содержания хлороформа в смеси.

Диаметр мицелл был также измерен в растворах АОТ в смеси н-гексадекан – хлороформ методом ФКС. В области высоких концентраций АОТ (выше ККМ, концентрация 0.25 М) по двум методам (ФКС и ¹Н-ЯМР) были получены идентичные результаты. Например, в 0.25 М растворе АОТ в смеси н-гексадекан-хлороформ (50 об. % хлороформа): диаметр, определенный методом ЯМР, составил 3.3 нм; а методом ФКС – 3.2 нм. Стоит отметить, что при более низких концентрациях АОТ чувствительности ФКС оказалось недостаточно для проведения корректных

измерений, поэтому в дальнейшем для всех расчётов (удельной проводимости, вкладов мицелл и молекул) использовались только данные, которые были получены ЯМР – спектроскопией.

Также из полученных данных можно сделать вывод, что наблюдаемый гидродинамический диаметр молекул и мицелл зависит исключительно от концентрации АОТ и не зависит от содержания хлороформа в смеси н-гексадекан-хлороформ (на рисунке 53 это проиллюстрировано для наглядности).

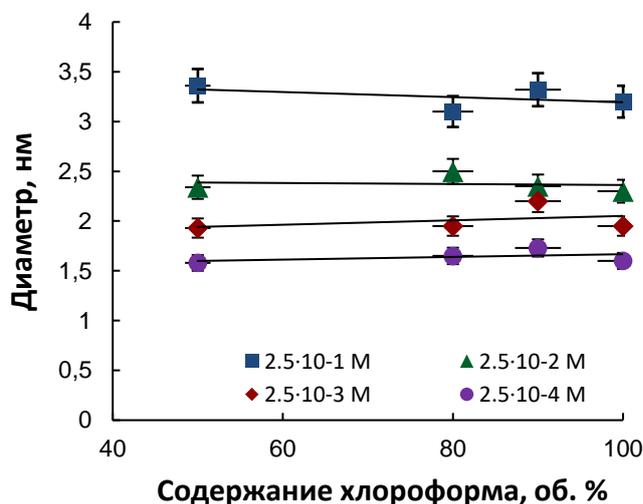


Рис. 53. Зависимость наблюдаемого гидродинамического диаметра от объемного содержания хлороформа при разных концентрациях АОТ ($2.5 \cdot 10^{-4}$ – 0.25 М).

Усредненный наблюдаемый гидродинамический диаметр при концентрации 0.25 М составил 3.3 нм, а при концентрации $2.5 \cdot 10^{-4}$ – 1.6 нм. Значения около 3 нм типичны для «сухих» мицелл АОТ в различных органических растворителях [33]; гидродинамический диаметр равный 1.5 нм соответствует размерам самой молекулы АОТ [45].

Исходя из полученных размеров, логично предположить, что при концентрациях 0.25 М и выше в исследуемых растворах содержатся в основном мицеллы; при концентрациях $2.5 \cdot 10^{-4}$ М и ниже – только молекулы АОТ. В переходной же области ($2.5 \cdot 10^{-4}$ – 0.25 М) присутствуют как отдельные молекулы, так и мицеллы АОТ. Принимая во внимание, что при высоких концентрациях в растворе присутствуют только мицеллы, а при низких только молекулы, можно с помощью уравнения Линдмана рассчитать мольные доли свободных (f_{AOT}) и связанные (агрегированных) (f_{mic}) в мицеллы молекул АОТ [224]:

$$D_{obv} = f_{AOT}D_{AOT} + f_{mic}D_{mic} = f_{AOT}D_{AOT} + (1 - f_{AOT})D_{mic} \quad (43)$$

где D_{AOT} и D_{mic} – коэффициенты диффузии молекул и мицелл АОТ. Рассчитанные по уравнению Линдмана мольные доли также представлены в таблице. Из рассчитанных мольных долей следует, что при концентрациях менее 10^{-2} М независимо от содержания хлороформа в растворе начинают преобладать свободные молекулы АОТ. Как говорилось выше, наблюдаемые гидродинамические диаметры не зависят от содержания хлороформа (рис), мольные доли также

будут зависеть только от концентрации АОТ. Усредненную зависимость мольной доли свободных молекул АОТ в зависимости от концентрации можно представить следующим аналитическим выражением:

$$f_{\text{АОТ}} = -\frac{1}{3}(\lg C + 0.602) \quad (44)$$

В итоге, учитывая полученные данные и рассчитанные мольные доли свободных и связанных в мицеллы молекул АОТ, структуру растворов АОТ в смесях н-гексадекан-хлороформ в исследуемых диапазонах концентраций можно представить в виде схемы (рис. 54). При концентрациях менее $2.5 \cdot 10^{-4}$ М в растворах содержатся в основном молекулы АОТ; при концентрациях 0.25 М и выше – только мицеллы АОТ; в переходной области содержатся как отдельные молекулы, так и мицеллы АОТ.

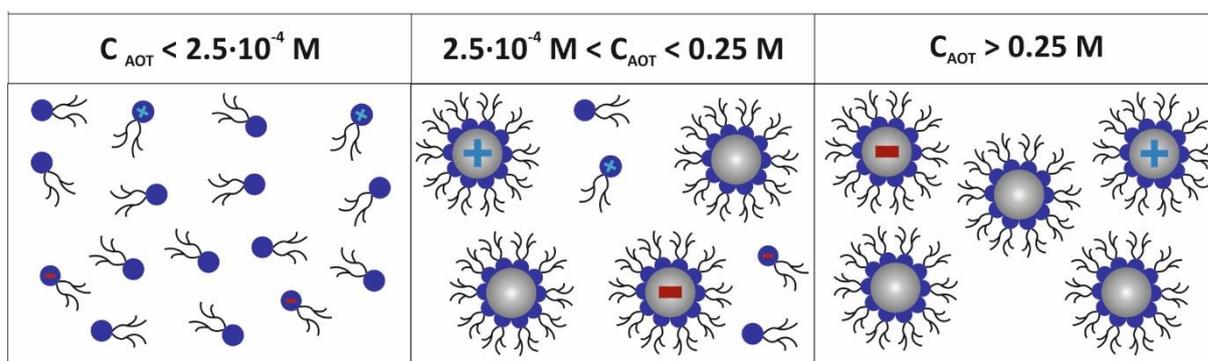


Рис. 54. Структура растворов АОТ в смеси н-гексадекан-хлороформ.

Носители свободных зарядов и механизмы ионизации. Для установления природы носителей свободных зарядов и их концентрации была исследована удельная электропроводность растворов АОТ.

Прежде всего был установлен механизм ионизации молекул АОТ. Согласно литературным данным [121] в пред- и домицеллярной области переносчиками заряда могут быть ионы АОТ^- и Na^+ в растворах АОТ в предельных УВ. Основной аргумент – удельная электропроводность пропорциональна корню квадратному от суммарной концентрации АОТ, что соответствует ионизации молекул АОТ по реакции диссоциации:



Из выражения для константы реакции:

$$K = \frac{[\text{AOT}^-][\text{Na}^+]}{[\text{NaAOT}]}$$

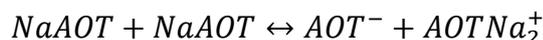
Находим зависимость концентрации ионов от концентрации АОТ:

$$[\text{AOT}^-] = [\text{Na}^+] = \sqrt{K \cdot C_{\text{АОТ}}}$$

Следовательно удельная электропроводность растворов будет пропорциональна квадратному корню из концентрации АОТ:

$$\sigma \sim \sqrt{C_{AOT}}$$

Других аргументов в пользу протекания ионизации именно по этому механизму практически во всех публикациях [108, 225] не приводится. В нашем случае в смесях н-гексадекан-хлороформ получена линейная зависимость удельной электропроводности от концентрации АОТ (рис). Логично предположить (что мы и сделали), что ионизация идет по другому простейшему механизму, а именно по реакции диспропорционирования:



Из выражения для константы реакции:

$$K = \frac{[AOT^-][AOTNa_2^+]}{[NaAOT]^2}$$

Находим зависимость концентрации ионов от концентрации АОТ:

$$[AOT^-] = [AOTNa_2^+] = C_{AOT}\sqrt{K}$$

Следовательно, удельная электропроводность растворов будет пропорциональна концентрации АОТ:

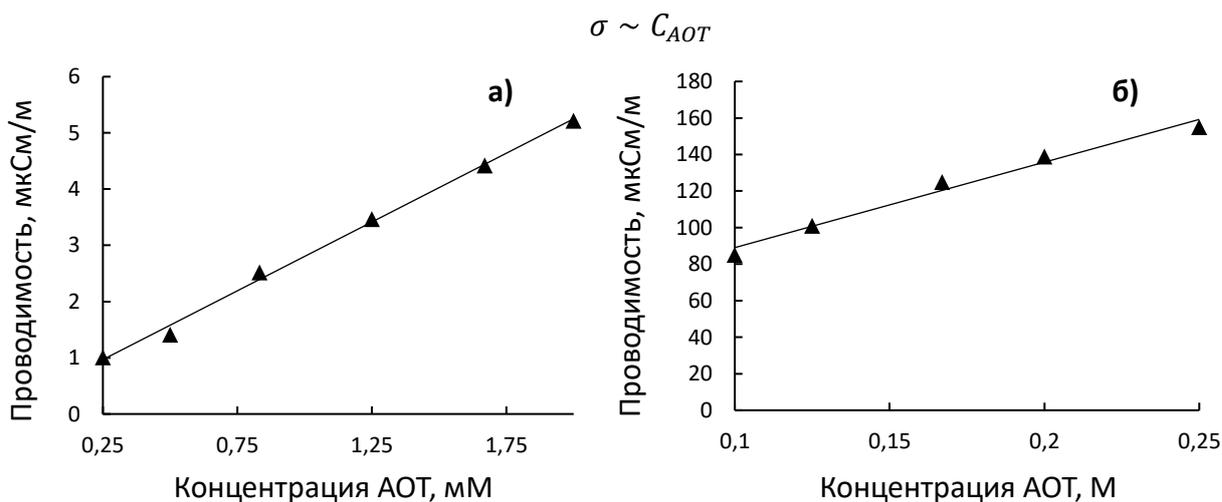


Рис. 55. Зависимости удельной электропроводности растворов АОТ в области низких (а) и высоких (б) концентраций в смеси н-гексадекан-хлороформ (содержание хлороформа 90 об. %).

Возможность формирования $AOTNa_2^+$ («symmetrical triple ions») установлена в классических работах Фуосса и Крауса [129, 226, 227]. Концепция формирования таких ионов основана на электростатическом взаимодействии между сферическими ионами, расположенными на одной прямой. Нами были проведены расчеты электростатического взаимодействия двух ионов Na^+ и одного AOT^- (использовали следующие параметры: $r_{Na^+} = 0.1$ нм, $r_{AOT^-} = 0.2$ нм, $q = 1e$):

$$E_{cul} = 2E_{+-} + E_{++} \quad (45)$$

Энергия кулоновского притяжения Na^+ с AOT^- :

$$E_{+-} = \frac{q_+q_-}{4\pi\epsilon\epsilon_0r_{+-}} = \frac{-2,56 \cdot 10^{-38}}{4 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 0,3 \cdot 10^{-9}} = -7,7 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Энергия кулоновского отталкивания Na^+ от Na^+ :

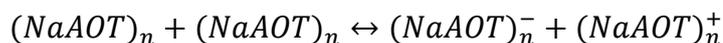
$$E_{++} = \frac{q_+q_+}{4\pi\epsilon\epsilon_0r_{++}} = \frac{2,56 \cdot 10^{-38}}{4 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 2 \cdot 0,3 \cdot 10^{-9}} = 3,84 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Общая энергия кулоновского взаимодействия Na_2AOT^+ :

$$E_{cul} = 2E_{+-} + E_{++} = 2 \cdot (-7,7 \cdot 10^{-19}) + 3,84 \cdot 10^{-19} = -11,56 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Таким образом, в соответствии с нашими оценками энергия взаимодействия двух ионов Na^+ и одного AOT^- составила $E_{cul} = 2E_{+-} + E_{++} = -11,56 \cdot 10^{-19}$ Дж, что значительно превышает энергию теплового движения $3/2kT$, равного $6,2 \cdot 10^{-21}$ Дж. Формирование подобных ионов в хлороформе обнаружено в работах [228, 229]. В серии работ итальянских исследований (многочисленные ссылки приведены в обзоре [230]) частицы AOTNa_2^+ (наряду с заряженными частицами более сложного состава) обнаружены в газовой фазе ($\epsilon = 1$); причем при низких концентрациях AOT доля AOTNa_2^+ была определяющей. Авторы [231] также считают, что при концентрациях AOT меньших ККМ ионизация молекул AOT протекает не по реакции диссоциации, а по реакции диспропорционирования предмицеллярных агрегатов.

При концентрациях AOT выше ККМ свободные заряды формируются в соответствии с флуктуационным механизмом также по реакции диспропорционирования, что показано в во многих публикациях [108, 122, 123]. Реакцию диспропорционирования при взаимодействии двух мицелл можно записать следующим образом:



Из выражения для константы реакции:

$$K = \frac{[(\text{NaAOT})_n^-][(\text{NaAOT})_n^+]}{[(\text{NaAOT})_n]^2}$$

Находим зависимость концентрации ионов от концентрации AOT :

$$[(\text{NaAOT})_n^-] = [(\text{NaAOT})_n^+] = C_{\text{AOT}}\sqrt{K}$$

Следовательно, удельная электропроводность растворов будет пропорциональна концентрации AOT :

$$\sigma \sim C_{\text{AOT}}$$

Зависимость экспериментально определенной удельной электропроводности от концентрации AOT (рис) была линейной, соответственно ионизация мицелл AOT идет по механизму диспропорционирования, как и при низких концентрациях.

Несомненно, что стабилизации зарядов в области низких концентраций AOT в значительной степени способствует хлороформ, который является известным и признанным сольватирующим акцепторным разбавителем в жидкостной экстракции металлов [232] и ПАВ.

При этом АОТ также часто выступает в роли эффективного катионообменного экстрагента [233]. В соответствии с литературными данными [234] в смеси органических растворителей типа неполярный – более полярный растворитель первый сольватный слой формирует более полярный растворитель. Это так называемая «предпочтительная» (селективная) сольватация. Избирательная сольватация включает как неспецифическую ассоциацию ионов растворенного вещества и растворителя, обусловленную электростатическими взаимодействиями молекул сольватной оболочки с ионами, так и специфические взаимодействия. В нашем случае, несомненно, сольватный слой будут составлять более полярные (по сравнению с гексадеканом) молекулы хлороформа.

Удельная электропроводность растворов АОТ. В соответствии с классической теорией электропроводности растворов, удельная проводимость раствора определяется суммой вкладов всех свободных ионов:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \frac{e^2 n_{ion,i}}{6\pi\eta r_{h\ ion,i}} \quad (46)$$

где e – элементарный заряд, $n_{ion,i}$ – численная концентрация ионов i - типа, $r_{h\ ion,i}$ – их гидродинамический радиус и η – вязкость смеси н-гексадекан-хлороформ.

Удельную электропроводность в области низких концентраций можно определить, введя степень ионизации молекул АОТ α_1 ($\alpha_1 = (C_{АОТ-} + C_{АОТ+})/C_{АОТ}$):

$$\sigma = \frac{e^2 n_{ion}}{6\pi\eta r_{АОТ}} = \frac{e^2 \alpha_1}{6\pi\eta r_{АОТ}} C_{АОТ} N_A \quad (47)$$

где $r_{АОТ}$ – гидродинамический радиус ионизированных молекул АОТ, $C_{АОТ}$ – молярная концентрация АОТ, N_A – постоянная Авогадро.

В области высоких концентраций АОТ переносчиками электрического тока будут только мицеллы АОТ; их концентрацию можно рассчитать, введя долю ионизированных мицелл α_2 ($\alpha_2 = (C_{mic-} + C_{mic+})/C_{АОТ}$):

$$\sigma = \frac{e^2}{6\pi\eta r_{mic}} \frac{\alpha_2}{N_{ag}} C_{АОТ} N_A \quad (48)$$

где N_{ag} – число агрегации мицелл АОТ.

В промежуточной области удельная электропроводность будет определяться суммой вкладов:

$$\sigma = \frac{e^2 \alpha_1}{6\pi\eta r_{АОТ}} f_{АОТ} C_{АОТ} + \frac{e^2}{6\pi\eta r_{mic}} \frac{\alpha_2}{N_{ag}} (1 - f_{АОТ}) C_{АОТ} \quad (49)$$

В полученных зависимостях большая часть параметров ($r_{АОТ}$, r_{mic} и $f_{АОТ}$) уже определена нами экспериментально (кроме α_1 и α_2/N_{ag}). При этом используется предположение о независимости α_1 и α_2/N_{ag} от концентрации АОТ. Значения α_1 и α_2/N_{ag} были найдены из угла

наклона прямолинейных зависимостей электропроводностей в областях низких (α_1) и высоких (α_2/N_{ag}) концентраций АОТ при различных содержаниях хлороформа (табл).

Таблица 16

Зависимости α_1 и α_2/N_{ag} от объемного содержания хлороформа в смеси н-гексадекан-хлороформ

Содержание хлороформа, об. %	α_1	α_2/N_{ag}
100%	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
90%	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
80%	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$0.59 \cdot 10^{-3}$
50%	$0.73 \cdot 10^{-3}$	$0.83 \cdot 10^{-4}$

С увеличением концентрации хлороформа доли заряженных частиц увеличиваются, при этом α_1 возрастает в 10, а α_2 в 30 раз. Например, в чистом хлороформе при низких концентрациях на одну заряженную молекулу АОТ приходится 135 незаряженных, а при его 50%-ном содержании уже 1350. Для определения α_1 следует оценить числа агрегации АОТ в мицеллах. Если примем $N_{agr} = 10$ [45], то при $\alpha_1 = 2.37 \cdot 10^{-2}$ в чистом хлороформе на одну заряженную мицеллу (наноион) приходится примерно 40 незаряженных.

Далее было проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных зависимостей удельной электропроводности от концентрации АОТ (рис. 56). Отметим, что для рассчитанных значений электропроводности использовали только одно допущение – постоянство параметров α_1 и α_2 во всем интервале концентраций АОТ. Расчетные зависимости хорошо описывают экспериментальные точки. Удельная электропроводность растет с увеличением концентрации АОТ и содержания хлороформа в смеси.

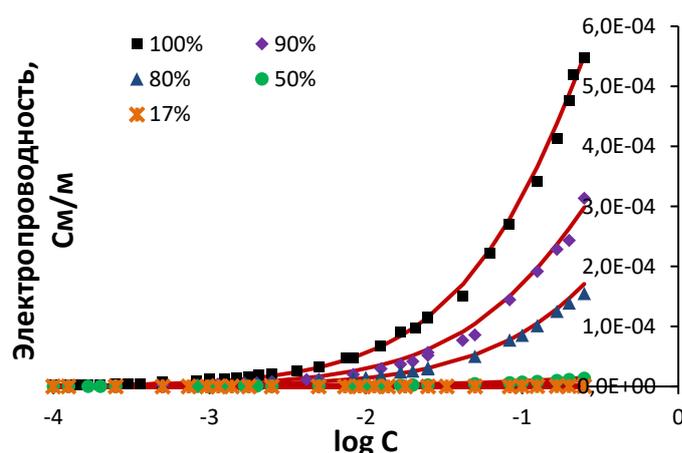


Рис. 56. Экспериментальные данные (точки) и рассчитанные зависимости (сплошные линии) удельной электропроводности от концентрации АОТ ($2.5 \cdot 10^{-4} \div 2.5 \cdot 10^{-1}$ М) и содержания хлороформа (17 – 100 об. %).

Электропроводность смесей увеличивается с увеличением концентрации АОТ и содержания хлороформа в смеси растворителей. Далее оценим вклады ионизированных молекул и мицелл в удельную проводимость.

Из приведенных ранее уравнений для расчета удельной проводимости легко получить выражения для расчёта вклада ионизированных молекул и мицелл АОТ в общую электропроводность (50,51):

$$A_{AOT} = \frac{1}{1 + \frac{\alpha_2 a_{AOT}}{N_{ag} \alpha_1 a_{mic}} \left(\frac{1}{f_{AOT}} - 1 \right)} \quad (50) \quad A_{mic} = \frac{1}{1 + \frac{\alpha_1 N_{ag} a_{mic}}{a_{AOT} \alpha_2} \left(\frac{1}{f_{AOT}} - 1 \right)} \quad (51)$$

Из полученных зависимостей видно, что вклады молекул A_{AOT} и мицелл A_{mic} в общую удельную проводимость в смеси н-гексадекан – хлороформ зависят только от отношения α_1 и α_2 и значений f_{AOT} . Рассчитанные вклады ионизированных молекул и мицелл для содержания хлороформа 50 и 100 об. % представлены на рис. 57.

Из рисунка 57 видно, что увеличение содержания хлороформа приводит к уменьшению вклада ионизированных молекул в проводимость при одинаковой концентрации АОТ.

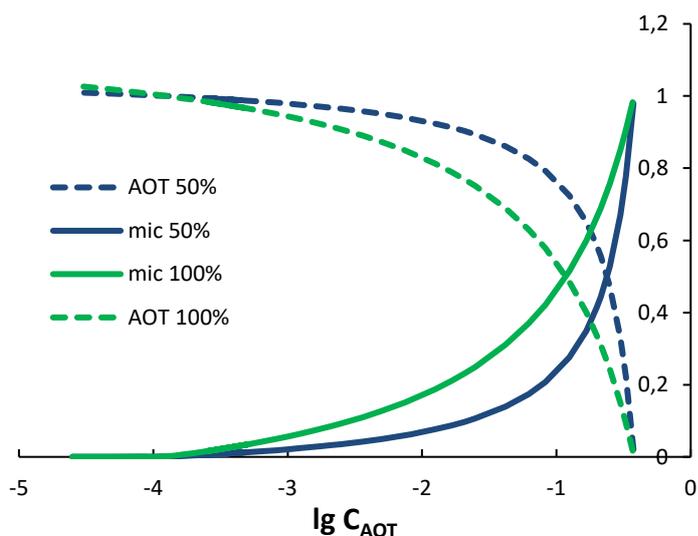


Рис. 57. Рассчитанные зависимости вклада ионизированных мицелл и молекул АОТ в электропроводность от логарифма концентрации АОТ в чистом хлороформе и смеси н-гексадекан – хлороформ 1:1 (по объему).

Далее рассчитали общую концентрацию ионов и их доли в растворах АОТ. Общая концентрация ионов складывается из концентрации ионизированных молекул АОТ ($\alpha_1 f_{AOT} C_{AOT}$) и мицелл ($\frac{\alpha_2}{N_{ag}} (1 - f_{AOT}) C_{AOT}$) АОТ:

$$C_{\Sigma ion} = \alpha_1 f_{AOT} C_{AOT} + \frac{\alpha_2}{N_{ag}} (1 - f_{AOT}) C_{AOT} \quad (52)$$

На рис. 58 приведены зависимости общей концентрации ионов (а) и их доли от общего содержания АОТ (б).

Видно, что общая концентрация ионов увеличивается с ростом концентрации АОТ и содержания хлороформа, причем зависимость от концентрации наиболее резко выражена в чистом хлороформе. Однако максимальная доля ионов наблюдается в области низких концентраций и обеспечивается ионизированными молекулами АОТ.

Зависимости долей ионизированных молекул и мицелл (рис. 59) аналогичны зависимостям их вкладов в удельную электропроводность (рис. 57).

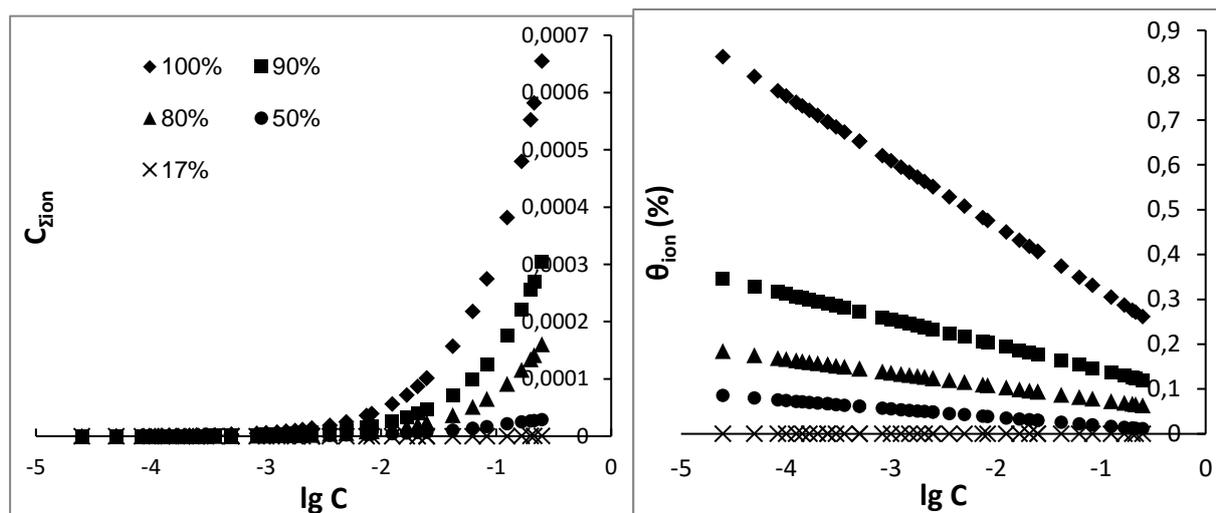


Рис. 58. Зависимость общей концентрации ионов (а) и их доли от общего содержания АОТ (б).

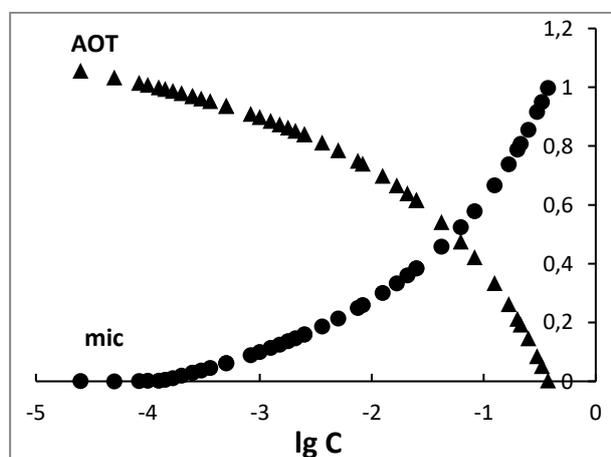


Рис. 59. Зависимость долей ионизированных молекул и мицелл от концентрации АОТ в чистом хлороформе.

Зависимости логарифма общей концентрация ионов от величины обратной диэлектрической проницаемости смеси растворителей ($1/\epsilon$) близки к линейным ($R^2=0.99-0.96$) при постоянной концентрации АОТ (рис. 60) для всех трех областей.

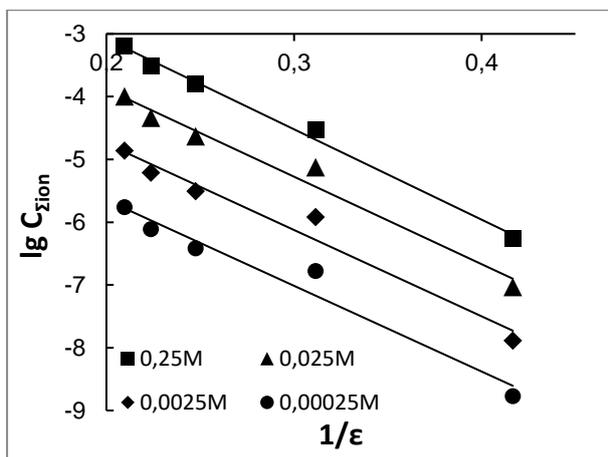


Рис. 60. Зависимость \lg общей концентрации ионов при различных концентрациях АОТ от величины обратной диэлектрической проницаемости смеси растворителей ($1/\epsilon$).

Расчет дебаевской толщины диффузной части ДЭС. Влияние ионной силы раствора. Полученные результаты представляют интерес для теории и практики электрокинетических явлений в малополярных средах, так как позволяют более детально анализировать результаты исследований. Их исходный результат - электрофоретическая подвижность, из подвижности рассчитываются электрокинетический потенциал и поверхностная плотность заряда частиц. Для этого используются различные модельные представления (5, 8–9), основными критериями применения которых является размер частицы и приведенная толщина двойного электрического слоя k^{-1} , которая в соответствие с теорией Гуи-Чепмена зависит только от температуры и объемных свойств среды - диэлектрической проницаемости, заряда и ионной силы раствора (3). Ионная сила будет рассчитываться как:

$$I_{org} = \frac{1}{2} C_{AOT} (\alpha_1 f_{AOT} + \frac{\alpha_2}{n_{ag}} (1 - f_{AOT})) \quad (53)$$

Из приведенных на рис. 61 расчетов следует, что k^{-1} изменяется в широких пределах: от 3 до 1000 нм. Сильнее всего ДЭС сжат в чистом хлороформе при концентрации АОТ 0.25 М: его толщина составляет всего 3 нм, что сопоставимо с размерами носителей заряда – ионизированными мицеллами. Концентрация свободных наноионов при этом составляла $6.5 \cdot 10^{-4}$ М; такую же толщину имеет ДЭС в воде при концентрации ионов равной $2.8 \cdot 10^{-3}$ М. Следует также отметить, что при концентрациях АОТ менее $2.5 \cdot 10^{-4}$ М диффузная часть ДЭС формируется ионизированными молекулами АОТ, а свыше - ионизированными молекулами и мицеллами.

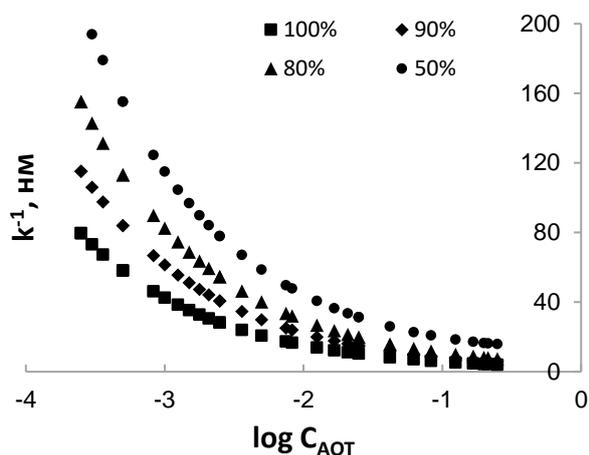


Рис. 61. Зависимость приведенной толщины ДЭС от концентрации АОТ при различном содержании хлороформа в смеси н-гексадекан-хлороформ.

3.5 Определение электрофоретической подвижности и расчет электрокинетического потенциала

3.5.1 Органозоли Ag, Au

Концентраты наночастиц серебра и золота редиспергировались в смеси н-гексадекан-хлороформ, после чего были охарактеризованы. Спектры плазмонного поверхностного резонансного поглощения наночастиц металлов приведены на рис. 62. Длины волн максимумов поглощения наночастиц серебра и золота приведены в таблице и соответствовали плазмонному поглощению наночастиц малого размера. Изменение диэлектрической проницаемости смеси не приводило к заметному смещению максимумов поглощения.

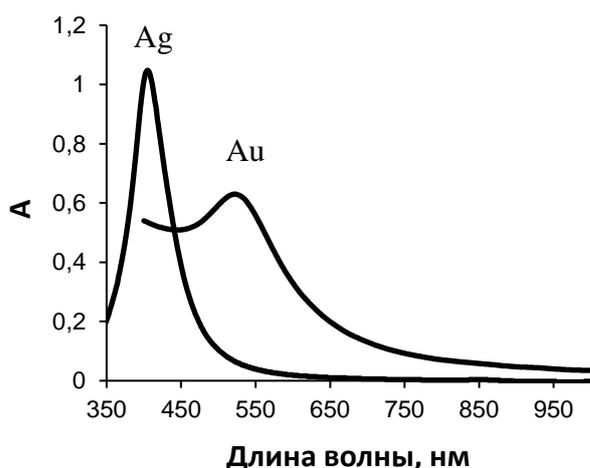


Рис. 62. Спектры плазмонного поверхностного резонансного поглощения органозолей наночастиц серебра и золота в смеси н-гексадекан – хлороформ в соотношении 1:1 по объёму.

Концентрация АОТ $2.5 \cdot 10^{-4}$ М.

Среднечисленный диаметр наночастиц серебра непрерывно увеличивался с 10 до 18 нм (по данным ФКС) с ростом содержания хлороформа (таблица 17); в случае с золотом стабильные органозоли удалось получить только при содержаниях хлороформа свыше 30 об. %. Диаметр проходит через минимум при 50 об. % содержания хлороформа и далее увеличивается.

В гексадекане наночастицы Ag и Au не проявляли электрофоретической подвижности. В смесях гексадекан-хлороформ зависимости скорости движения наночастиц от приложенного напряжения были линейными для всех исследованных систем. Электрофоретическая подвижность всех наночастиц была положительной и резко возрастала при увеличении содержания хлороформа в смеси. Особенно резкий рост фиксировался при содержании хлороформа в смеси более 50 об. %. Концентрация АОТ для всех систем была при этом постоянна и составляла $2.5 \cdot 10^{-4}$ М.

Полученные экспериментальные значения диаметров наночастиц и приведенных толщин диффузной части ДЭС дают возможность рассчитать параметр $k \cdot r$.

Таблица 17

Гидродинамический диаметр, электрофоретическая подвижность, параметр $k \cdot r$ и электрокинетический потенциал органозолой наночастиц серебра и золота в смеси н-гексадекан-хлороформ (17 – 100 об. % CHCl_3 , концентрация АОТ – $2.5 \cdot 10^{-4}$ М)

Содержание хлороформа, об. %	Гидродинамический диаметр, нм		$k \cdot r$		Электрофоретическая подвижность, $\cdot 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$		ζ -потенциал, мВ*	
	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au
17	11.2±0.6	-	0.003	-	4.1	-	55.2 (55.4)	-
50	11.9±0.3	5.2±0.3	0.030	0.014	11.2	11.1	68.2 (69.1)	67.3 (68.1)
80	14.5±0.3	6.2±0.4	0.046	0.020	24.3	29.6	81.0 (80.6)	99.6 (98.2)
90	18.0±0.2	13.8±0.5	0.077	0.060	27.1	37.3	64.3 (64.1)	70.2 (69.2)
100	16.5±0.3	10.1±0.4	0.100	0.064	32.4	-	63.4 (63.4)	-

*в скобках приведены значения, рассчитанные по уравнению Генри

Из приведенных в таблице данных видно, что для всех составов и размеров наночастиц серебра и золота $k \cdot r \ll 1$; следовательно, для расчетов электрокинетического потенциала можно использовать приближение Хюккеля-Онзагера. Полученные значения с хорошей точностью совпадают с расчетами по более общей формуле Генри (5) (приведены в скобках). Для наночастиц серебра и золота дзета-потенциал проходил через максимум, достигая при этом весьма высоких значений (~100 мВ).

Отметим, что полученные значения электрофоретической подвижности наночастиц являются рекордными для низких концентраций АОТ в средах с низкой диэлектрической проницаемостью.

3.5.2 Органозоли SiO₂

Была измерена электрофоретическая подвижность органозолей диоксида кремния в зависимости от концентрации АОТ и содержания хлороформа в смеси н-гексадекан-хлороформ. Полученные данные представлены на рисунке 63.

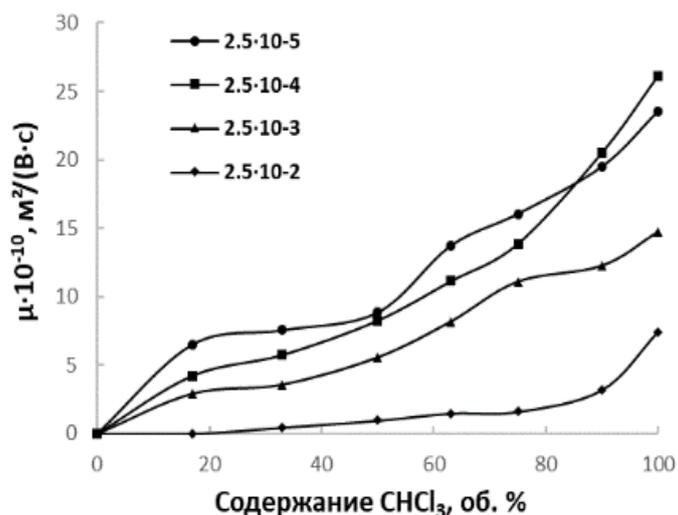


Рис. 63. Электрофоретическая подвижность наночастиц SiO₂ в зависимости от содержания хлороформа и концентрации АОТ.

Отметим, что в отсутствие АОТ заряд SiO₂ был отрицательным: гидродинамический диаметр частиц (среднечисленное значение) составил 80 нм, электрофоретическая подвижность $-1.1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Как видно из рис. 63, наночастицы SiO₂ в чистом гексадекане не проявляют электрофоретической подвижности при концентрациях АОТ от $2.5 \cdot 10^{-5}$ до $2.5 \cdot 10^{-2}$ М. Добавление АОТ приводит к перезарядке поверхности, причем максимальные значения обнаружены для низких концентрациях АОТ; увеличение его концентрации приводит к падению электрофоретической подвижности. Для концентрации АОТ равной 0.25 М ее измерить вообще не удалось. Увеличение содержания гексадекана в смеси приводит к падению электрофоретической подвижности. В таблице приведены параметры смесей растворителей и рассчитанные по моделям Генри, Хюккеля-Онзагера и Смолуховского значения электрокинетических потенциалов. В скобках приведены отклонения, рассчитанные относительно значений, полученных по уравнению Генри по уравнению: $\Delta_i = 100\% \cdot (\zeta_{\text{Hen}} - \zeta_i) / \zeta_{\text{Hen}}$. Прежде всего, отметим, что приближением Смолуховского нельзя пользоваться для всех концентраций хлороформа и АОТ. Приближение Хюккеля-Онзагера хорошо работает при малых концентрациях АОТ, однако при больших концентрациях погрешность достигает 20%.

Зависимость электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала органоzeлей наночастиц SiO₂ от концентрации АОТ и содержания хлороформа в смеси н-гексадекан-хлороформ

Содержание CHCl ₃ , об. %	η, мПа·с	ε	μ, м ² ·10 ⁻¹⁰ /(В·с)	k·r	f ₁ (k·r)	ζ, мV*		
						Генри	Хюккель-Онзагер	Смолуховский
2.5·10⁻⁵ М								
17	1.9	2.4	6.5	0.01	1	45.8	46 (0.4 %)	30.7 (33 %)
33	1.5	2.8	7.5	0.05	1	46.1	46.2 (0.2 %)	30 (35 %)
50	1.2	3.2	8.8	0.09	1.0003	53.4	53.4 (0 %)	35.6 (33 %)
63	0.99	3.5	13.7	0.09	1.0004	63.2	63.2 (0 %)	42.1 (33 %)
75	0.76	3.9	16.1	0.1	1.0007	54.4	54.4 (0 %)	36.3 (33 %)
90	0.63	4.5	19.5	0.15	1.001	67.8	67.7 (0.2 %)	45.2 (33 %)
100	0.55	4.8	23.5	0.2	1.003	87.8	87.8 (0 %)	58.5 (33 %)
2.5·10⁻⁴ М								
17	1.9	2.4	4.2	0.05	1	57.2	57.2 (0 %)	38.1 (33 %)
33	1.5	2.8	5.8	0.14	1.001	51.9	52 (0.2 %)	34.6 (33 %)
50	1.2	3.2	8.3	0.32	1.007	50.7	51.1 (0.7 %)	34.1 (33 %)
63	0.99	3.5	11.1	0.42	1.011	50.8	51.3 (1 %)	34.2 (32 %)
75	0.76	3.9	13.9	0.56	1.02	45.2	46 (2 %)	30.6 (32 %)
90	0.63	4.5	20.5	0.73	1.02	47.4	48.6 (2 %)	32.4 (31 %)
100	0.55	4.8	26.1	0.85	1.03	49.6	51.1 (3 %)	34.1 (31 %)
2.5·10⁻³ М								
17	1.9	2.4	2.9	0.1	1	39.4	39.5 (0.2 %)	26.3 (33 %)
33	1.5	2.8	3.6	0.4	1.009	32.1	32.3 (0.6 %)	21.6 (33 %)
50	1.2	3.2	5.6	0.8	1.02	33.5	34.4 (3 %)	22.9 (31 %)
63	0.99	3.5	8.2	1.1	1.04	36.3	37.7 (4 %)	25.1 (31 %)
75	0.76	3.9	11.1	1.5	1.05	35	36.7 (5 %)	24.5 (30 %)
90	0.63	4.5	12.2	1.8	1.06	27.3	28.9 (6 %)	19.3 (29 %)
100	0.55	4.8	14.7	2.4	1.07	26.8	28.8 (7 %)	19.2 (28 %)
2.5·10⁻² М								
17	1.9	2.4	0	0.3	1.007	0	0	0
33	1.5	2.8	0.45	0.9	1.03	4	4.1 (2.5 %)	2.7 (33 %)
50	1.2	3.2	0.96	1.7	1.06	5.6	5.9 (5 %)	3.9 (30 %)
63	0.99	3.5	1.48	2.7	1.08	6.3	6.8 (8 %)	4.6 (27 %)
75	0.76	3.9	1.6	3.6	1.11	4.9	5.3 (8 %)	3.5 (27 %)
90	0.63	4.5	3.18	4.7	1.14	6.6	7.5 (14 %)	5.1 (22 %)
100	0.55	4.8	7.41	6.3	1.18	12.2	14.5 (20 %)	9.7 (20 %)

* В скобках: Δ_i=100%·(ζ_{Hen}-ζ_i)/ζ_{Hen}. ζ_{Hen} – электрокинетический потенциал, рассчитанный по уравнению Генри, ζ_i – электрокинетический потенциал, рассчитанный по уравнениям Хюккеля-Онзагера и Смолуховского, соответственно.

Наиболее высокие значения электрофоретической подвижности получены при концентрациях АОТ ниже ККМ ($2.5 \cdot 10^{-4}$ – $2.5 \cdot 10^{-5}$ М), при высоких концентрациях АОТ получались частицы с низкой подвижностью.

3.5.3. Гипотетические модели ДЭС наночастиц в смеси гексадекан-хлороформ

Экспериментальные результаты. Таким образом, при определении электроповерхностных свойств наночастиц Ag, Au и SiO₂ и концентрации свободных зарядов в объеме смеси растворителей гексадекан-хлороформ получены следующие экспериментальные результаты (таблица 19).

1. Увеличение концентрации АОТ при постоянном составе дисперсионной среды приводит к увеличению концентрации свободных ионов и, соответственно, ионной силы растворов; толщина диффузной части ДЭС и электрофоретическая подвижность, и электрокинетический потенциал при этом уменьшаются. Отметим, что детально зависимость электрофоретической подвижности от концентрации АОТ в широком диапазоне исследована только для частиц SiO₂. Для наночастиц Ag и Au при точных измерениях мы ограничились только областью низких концентраций ($2.5 \cdot 10^{-4}$ М). Однако, качественные исследования зависимости от концентрации АОТ были проведены и для них в электрофоретических ячейках концентрирования с вертикальной ориентацией электродов. Были получены результаты, аналогичные SiO₂: при концентрации АОТ 0.25 М даже в чистом хлороформе частицы Ag и Au не проявляли электрофоретической подвижности.
2. При увеличении содержания хлороформа при постоянной концентрации АОТ концентрация свободных ионов увеличивается, толщина диффузной части ДЭС уменьшается, электрофоретическая подвижность и электрокинетический потенциал увеличиваются.
3. В итоге максимальные значения электрофоретической подвижности получены для низких концентраций АОТ и высоких содержаний хлороформа.

Влияние параметров среды (концентрация АОТ, содержание хлороформа) на концентрация свободных зарядов, толщину ДЭС и электрофоретическую подвижность частиц в смесях н-гексадекан-хлороформ

Свойство/параметр	Концентрация свободных ионов	Толщина ДЭС	Электрофоретическая подвижность
Увеличение концентрации АОТ	↑	↓	↓
Увеличение содержания хлороформа	↑	↓	↑

Полученные экспериментальные результаты дают возможность предложить гипотетическую модель структуры ДЭС на поверхности исследованных наночастиц.

Гипотетическая структура ДЭС. Наночастицы серебра и золота. Прежде всего, следует отметить, что вопрос происхождения исходного поверхностного заряда наночастиц металлов остается открытым и требует дальнейших исследований. Потенциалопределяющими ионами являются, по-видимому, хемосорбированные производные гидразина (типа $N_2H_5^+$), или ионы Na^+ . Они вместе с противоионами $АОТ^-$ формируют ДЭС. В гексадекане свободные заряды в объеме раствора практически отсутствуют: электропроводность при концентрации АОТ $2 \cdot 10^{-4}$ М по данным [108] составляет не более 10^{-13} $См \cdot м^{-1}$.

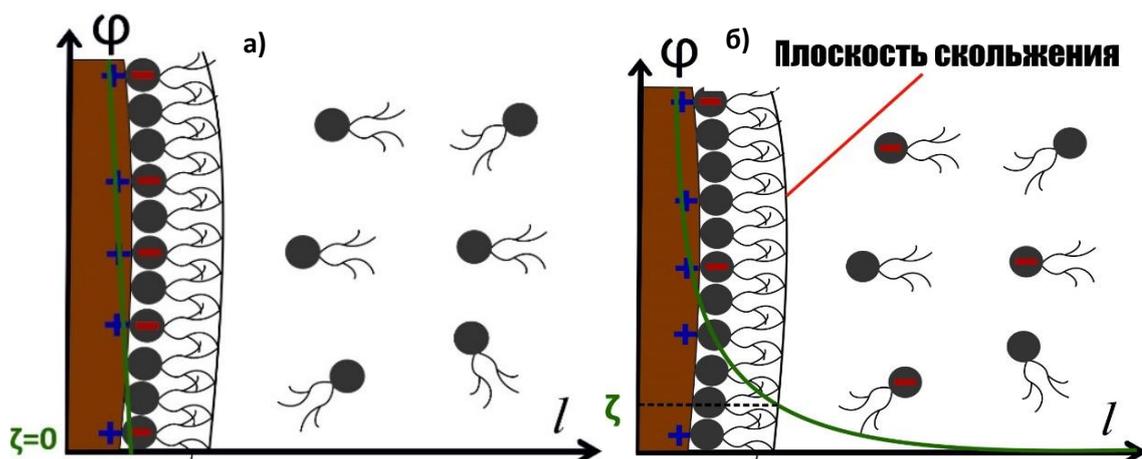


Рис. 64. Структура двойного электрического слоя в гексадекане (слева, сферический конденсатор, диффузная часть отсутствует) и в хлороформе (справа, диффузная часть присутствует).

В результате отсутствия в объеме свободных зарядов исходный ДЭС сильно сжат и представляет собой сферический конденсатор, так как диффузная часть отсутствует. Число

противоионов в плотном слое равно числу потенциалопределяющих ионов (рис. 64 – схема частицы с ДЭС).

Плоскость скольжения находится за пределами ДЭС и частицы не проявляют электрофоретической подвижности. При увеличении содержания хлороформа в объеме раствора появляются свободные заряды, способные формировать диффузную часть ДЭС. Об этом свидетельствует резкое увеличение электропроводности растворов АОТ в смеси растворителей. Часть противоионов сольватируется и уходит из плотного слоя в объем; в результате в плотной части ДЭС часть поверхностного заряда не будет скомпенсирована противоионами. Их компенсация осуществляется диффузной частью ДЭС (рис. 64, б – схема). В области низких концентраций АОТ противоионами являются только сольватированные ионы АОТ^- . Диффузная часть ДЭС выходит за пределы плоскости скольжения; в результате наночастицы начинают проявлять электрофоретическую подвижность. С ростом содержания хлороформа число противоионов, покидающих плотную часть ДЭС, увеличивается, что приводит к росту поверхностного заряда. В результате электрофоретическая подвижность также будет увеличиваться. Увеличение концентрации АОТ на три порядка приводит к дальнейшему увеличению концентрации свободных ионов, что обуславливает сжатие ДЭС ($k^{-1} = 4$ нм в чистом хлороформе при концентрации 0.25 М); в результате ζ -потенциал уменьшается. В качестве противоионов в этой области будут выступать отрицательно заряженные наноионы (мицеллы с дефицитом одного иона Na^+).

Наночастицы SiO_2 . Согласно литературным данным и нашим измерениям, исходный заряд частиц SiO_2 в смеси н-гексадекан-хлороформ отрицательный. Однако стоит отметить, что образцы могут быть получены различными способами и поверхность может быть модифицирована. Фуокс с коллегами предложил кислотно-основной механизм зарядки минеральных оксидов [235], что было подтверждено в экспериментальных работах Берга [221, 236]. В работе [219] поверхностный заряд частиц SiO_2 в растворителе Isopar L (насыщенные УВ от C8 до C15) в отсутствие АОТ равнялся нулю, что согласуется с нашими данными: измерить электрофоретическую подвижность частиц в гексадекане не удалось. Добавление АОТ до определенной концентрации приводит к формированию более отрицательного заряда [143]. Перезарядка происходит при концентрации АОТ выше 10^{-3} М. Несомненно, что перезарядка и изменение знака электрокинетического потенциала на положительный обусловлены адсорбцией АОТ на поверхность SiO_2 . Мы провели прямые предварительные измерения и показали, что АОТ действительно адсорбируется на поверхность частиц SiO_2 ; причем адсорбция с ростом концентрации АОТ вначале увеличивается, а затем выходит на постоянное значение (рис. 65) при концентрациях, превышающих $2.5 \cdot 10^{-3}$ М. Примерно с таких же концентраций начинается падение электрокинетического потенциала. Начальную перезарядку поверхности при малых

концентрациях АОТ можно объяснить сверхэквивалентной адсорбцией ионов AOTNa_2^+ на гидрофильную поверхность SiO_2 . Затем адсорбция не изменяется, а падение электрокинетического потенциала обусловлено уменьшением толщины диффузной части ДЭС в результате роста ионной силы раствора с увеличением концентрации АОТ.

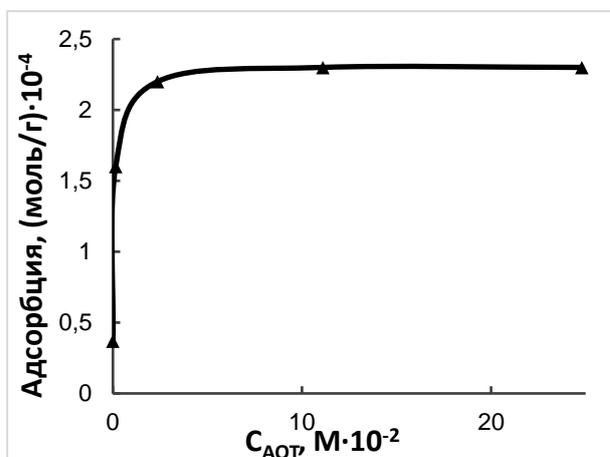


Рис. 65. Изотерма адсорбции АОТ на оксиде кремния из хлороформа.

3.6 Анализ стабильности зольей SiO_2 в рамках теории ДЛФО

3.6.1 Органозоли SiO_2

Полученные значения дзета-потенциалов были использованы для оценки стабильности органозольей в рамках теории ДЛФО. Расчеты энергии парного взаимодействия были проведены для двух крайних систем с концентрацией хлороформа 17 и 100 об% при концентрациях АОТ $2.5 \cdot 10^{-5}$; $2.5 \cdot 10^{-4}$; $2.5 \cdot 10^{-3}$ и $2.5 \cdot 10^{-2}$ М, соответственно.

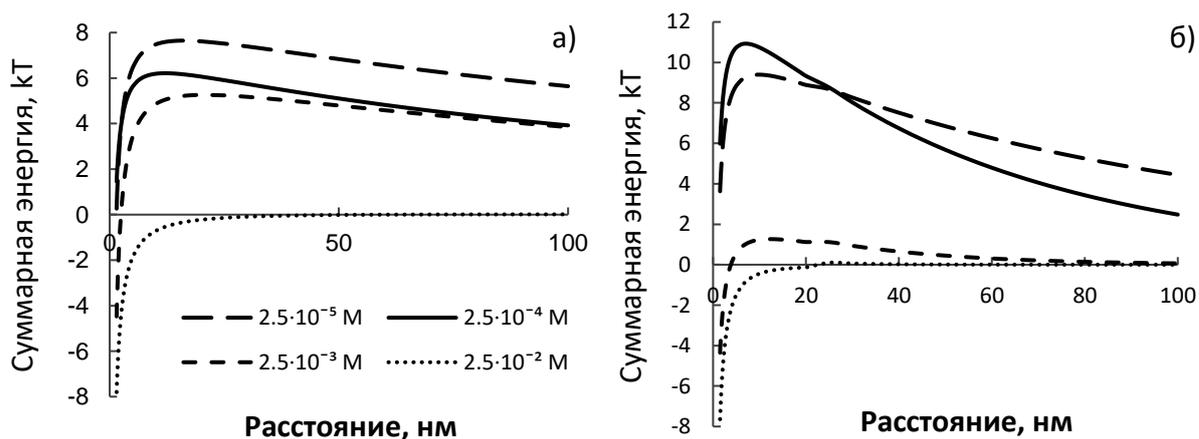


Рис. 66. Зависимость суммарной энергии взаимодействия между одинаковыми частицами SiO_2 при 17% (а) и 100% (б) содержании хлороформа от расстояния между их поверхностями и концентрацией АОТ (приведены на рисунке).

Из расчетов следует, что при низких концентрациях АОТ создается достаточно высокий энергетический барьер, значительно превышающий энергию теплового движения (рис. 66, а); а при высоких концентрациях он исчезает (рис. 66, б). Мы измерили динамику изменения гидродинамического диаметра и интенсивности светорассеяния органозолей во времени после их приготовления.

В первом случае (высокие концентрации АОТ) коагуляция наночастиц начиналась сразу после приготовления золь; гидродинамический диаметр и интенсивность светорассеяния увеличивались. При низких концентрациях АОТ гидродинамический диаметр и интенсивность светорассеяния были стабильны в течение всего времени наблюдения (неделя). На рис. 67 приведены результаты обработки автокорреляционной функции методом куммулянт (мономодальный анализ). При этом априори предполагается, что в дисперсии присутствует только одна мода наночастиц.

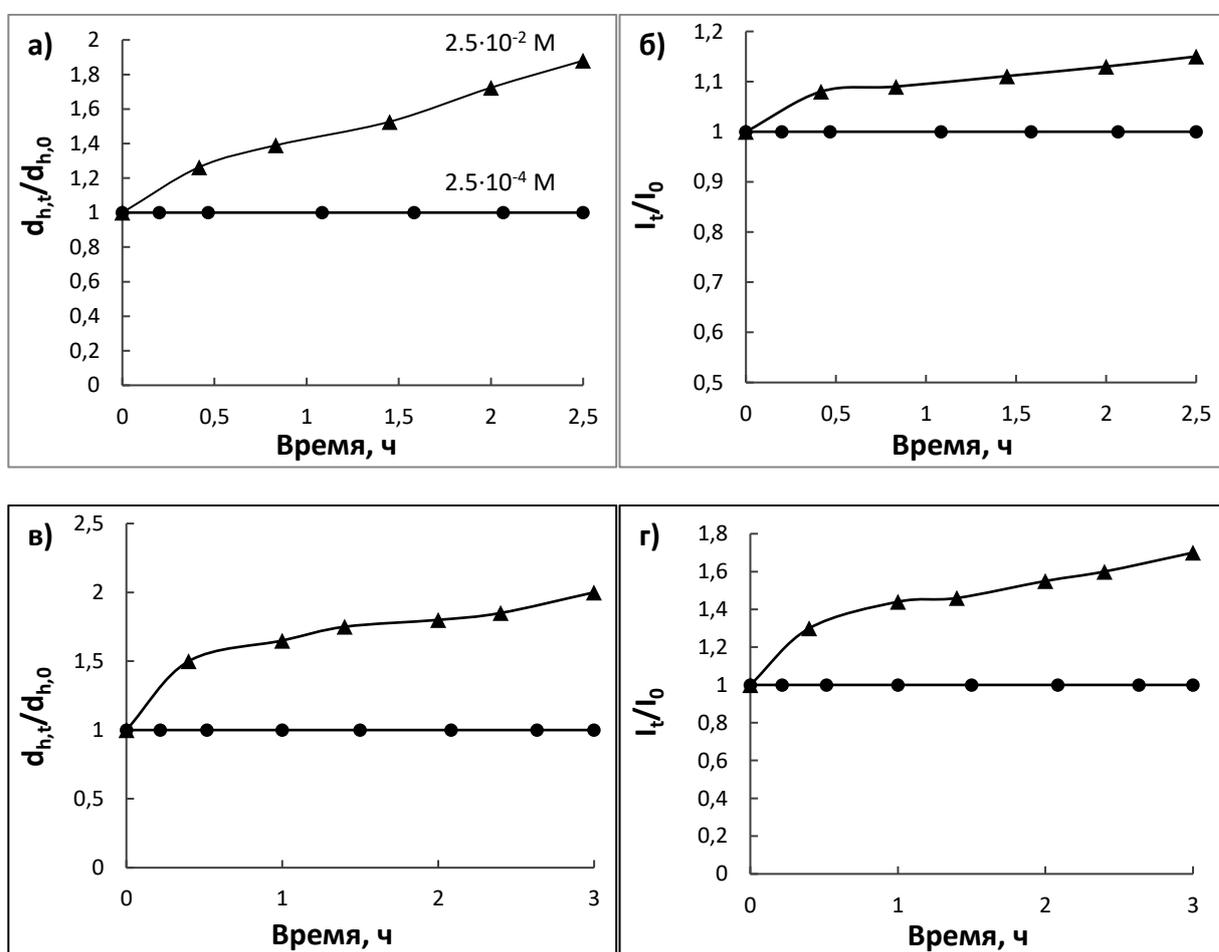


Рис. 67. Относительное изменение гидродинамического диаметра и интенсивности светорассеяния от времени для органозолей наночастиц SiO_2 с 17 об. % (а и б) и 100 об% (в и г) содержанием хлороформа для концентраций АОТ $2.5 \cdot 10^{-2}$ и $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Результаты полимодального анализа (рис. 68) свидетельствуют о том, что в случае неустойчивых золей присутствуют две моды частиц: исходная с частицами размером 120 нм и 660 нм агрегаты, возникающие в результате коагуляции исходных частиц. Причем доля исходных частиц уменьшалась со временем.

Проведенные расчеты и эксперименты свидетельствуют о том, что в исследованных системах электростатическое взаимодействие вносит существенный вклад в стабильность органозолей SiO₂.

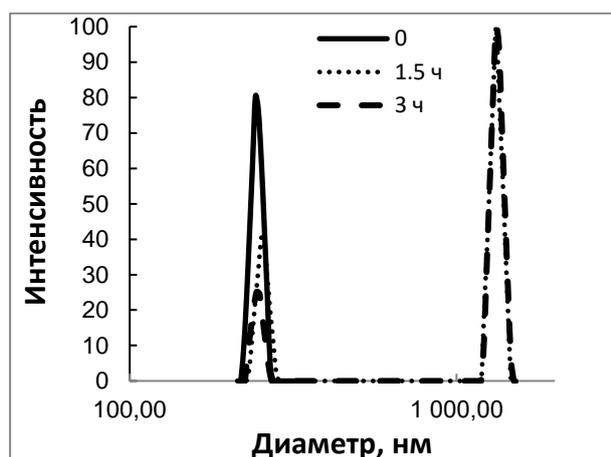


Рис. 68. Результаты полимодального анализа автокорреляционной функции (NNLS) для органозоля SiO₂ в хлороформе при концентрации АОТ $2,5 \cdot 10^{-2}$ М. Распределение нормировано на 100% по большей моде.

Таким образом, оказалось, что растворам АОТ в хлороформе свойственны весьма значительные концентрации свободных ионов, высокие значения ионной силы и низкие значения дебаевской толщины диффузной части ДЭС. В связи с чем представляло интерес сравнить полученные результаты с растворами АОТ в самом известном полярном растворителе – воде.

3.6.2 Водные растворы АОТ и гидрозоль SiO₂

Мицеллообразование в водных растворах АОТ. В воде АОТ формирует мицеллы прямого типа. Их заряд, в отличие от обратных мицелл может значительно отличаться от единицы. Поэтому необходимо, прежде всего, определить степень (число) агрегации АОТ в мицеллах. Для определения числа агрегации молекул АОТ в мицеллы было измерено поверхностное натяжение водных растворов АОТ при различной концентрации. Поверхностное натяжение деионизованной воды составило 71,8 мН/м, что близко к литературным данным. Поверхностное натяжение растворов АОТ в воде уменьшалось от 72 до 27 мН/м при увеличении концентрации АОТ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ М (рис. 69).

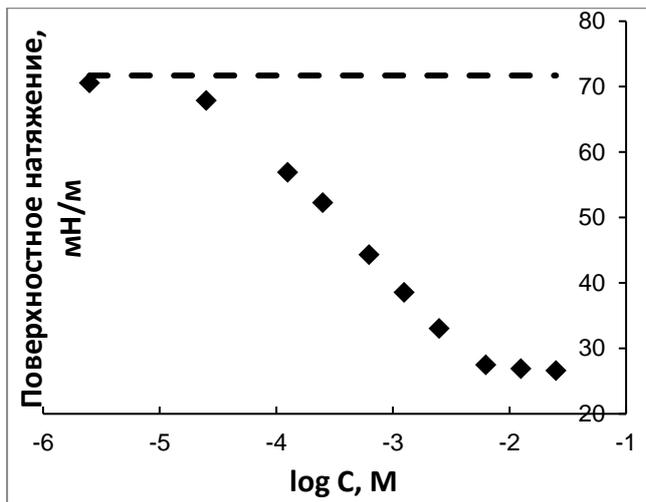


Рис. 69. Зависимость поверхностного натяжения растворов АОТ от логарифма концентрации.

Из изотерм поверхностного натяжения по уравнению Гиббса (3) была рассчитана адсорбция Γ на поверхности вода/воздух:

$$\Gamma = -\frac{1}{n \cdot 2.303RT} \frac{d\gamma}{d \log C} \quad (54)$$

где γ – поверхностное натяжение (мН/м), R – универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/(моль·К)), T – температура (К), в случае ионного ПАВ – АОТ $n = 2$ (1:1 электролит). $\frac{d\gamma}{d \log C}$ определяется из угла наклона прямолинейного участка зависимости 1, рис. Адсорбция АОТ составила $1.63 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Площадь, приходящаяся на одну молекулу АОТ в поверхностном слое, можно определить по формуле:

$$A_{min} = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma} \quad (55)$$

где N_A – постоянная Авогадро ($6.023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), Γ – избыточная поверхностная концентрация (моль/м²).

$$A_{min} = 0.102 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2 = 1.02 \text{ нм}^2 = 102 \text{ \AA}^2$$

Полученное значение (1.02 нм²) хорошо соотносится с полученными ранее [237] и было использовано нами для расчета числа агрегации молекул АОТ в мицелле. Которое рассчитывалось как:

$$n_{ag} = \frac{S_{mic}}{A_{min}} \quad (56)$$

Где S_{mic} – площадь мицеллы ($\pi r^2 = 50.2 \text{ нм}^2$). Расчеты показали, что примерно 50 молекул АОТ агрегируется в одну мицеллу.

Излом на изотерме поверхностного натяжения свидетельствует об образовании мицелл АОТ. Процесс мицеллообразования был исследован ¹Н-ЯМР – спектроскопией в диапазоне концентраций АОТ от $2.5 \cdot 10^{-5}$ до $2.5 \cdot 10^{-2}$ М (рис. 70, рис. 71) (предельная концентрация АОТ в воде, соответствующая растворимости в чистой воде).

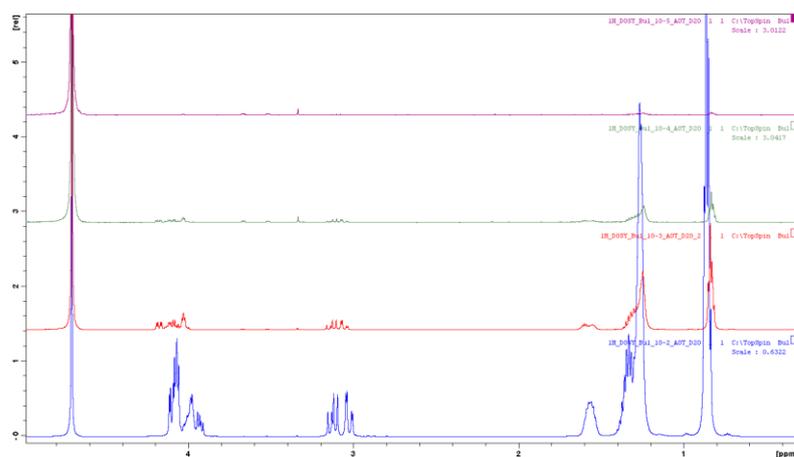


Рис. 70. ^1H -ЯМР спектры водных растворов АОТ при различной концентрации ($2.5 \cdot 10^{-5} - 2.5 \cdot 10^{-2}$ М).

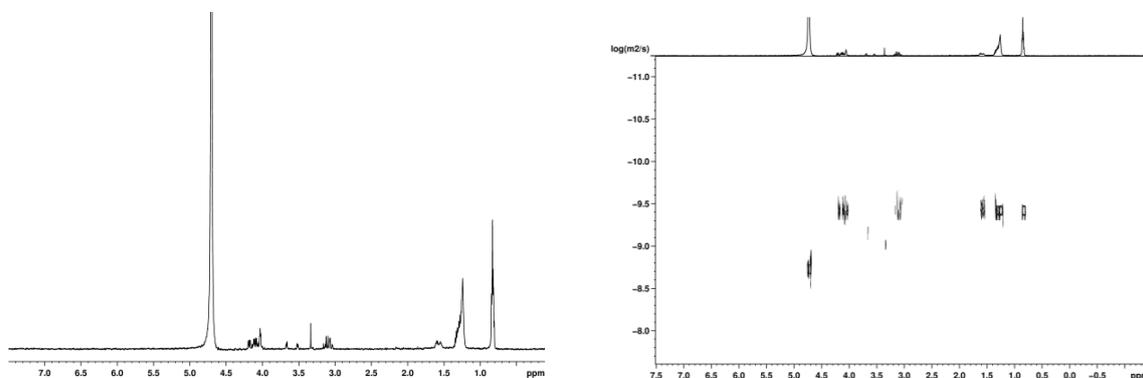


Рис. 71. ^1H -ЯМР спектр (слева) и DOSY – спектр $2.5 \cdot 10^{-4}$ М раствора АОТ в D_2O .

По уравнению Стокса – Эйнштейна из коэффициентов диффузии были рассчитаны гидродинамические диаметры молекулы и мицеллы АОТ. В таблице приведены наблюдаемые коэффициенты диффузии ($D_{\text{обв}}$) и рассчитанные по ним гидродинамические диаметры ($d_{\text{обв}}$) частиц в водных растворах. Из представленных в таблице результатов следует, что наблюдаемый гидродинамический диаметр увеличивается с ростом концентрации АОТ, вследствие образования мицелл. При концентрациях выше $2.5 \cdot 10^{-3}$ М происходит резкое увеличение диаметра. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что при концентрациях от $2.5 \cdot 10^{-5}$ до $2.5 \cdot 10^{-4}$ М в растворах присутствуют только молекулы АОТ, диапазон концентраций от $2.5 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-2} М можно трактовать двояко: либо в растворе присутствуют отдельные молекулы и мицеллы АОТ, либо предмицеллярные агрегаты различного размера. Отметим, что большинство авторов склоняются к первой версии. При концентрации свыше 10^{-2} М в растворе присутствуют только мицеллы АОТ.

Наблюдаемые диаметры и коэффициенты диффузии частиц АОТ при концентрациях АОТ $2.5 \cdot 10^{-2} - 2.5 \cdot 10^{-5}$ М. Также показаны значения мольных долей свободных и агрегированных в мицеллы молекул АОТ

С (АОТ), М	log С	$D_{\text{обв}} \cdot 10^{-10}$, м ² /с	Диаметр, нм	Распределение АОТ	
				f _{free}	f _{bound}
$2.5 \cdot 10^{-2}$	-1.6	0.94	4.7	0	1
$1.6 \cdot 10^{-2}$	-1.8	1.13	3.9	0.06	0.94
$9 \cdot 10^{-3}$	-2.05	1.55	2.8	0.2	0.8
$5 \cdot 10^{-3}$	-2.3	2.23	1.96	0.41	0.59
$2.5 \cdot 10^{-3}$	-2.6	3.5	1.25	0.8	0.2
$2.5 \cdot 10^{-4}$	-3.6	3.81	1.2	0.9	0.1
$2.5 \cdot 10^{-5}$	-4.6	4.13	1.1	1	0

Для промежуточной области с помощью уравнения Линдмана были рассчитаны мольные доли свободных ($f_{\text{АОТ}}$) и агрегированных (f_{mic}) в мицеллы молекул АОТ. Рассчитанные по закону Линдмана мольные доли также приведены в таблице.

Для определения типа и концентрации свободных ионов в растворах АОТ была измерена удельная электропроводность. Из концентрации свободных ионов рассчитывается ионная сила раствора и выбирается модель расчета электрокинетического потенциала из электрофоретической подвижности. На рисунке 72 представлены кривые зависимости удельной проводимости от логарифма концентрации водных растворов АОТ (1) и хлорида натрия (2). Видно, что при увеличении концентрации свыше ККМ, электропроводность растворов NaCl превышает электропроводность растворов АОТ. При концентрациях выше ККМ формируются агрегаты из молекул ПАВ – мицеллы. Вследствие электростатического [238] и специфического взаимодействий [239], заряженная поверхность мицелл связывает часть противоионов (для характеристики связывания вводится параметр β - степень связывания противоионов мицеллой). Эффективная подвижность зарядов уменьшается, следовательно, и рост электропроводности становится менее резким. Кроме того, гидродинамический диаметр АОТ⁻ значительно больше диаметра Cl⁻ иона. Из графиков зависимости удельной электропроводности и поверхностного натяжения от концентрации АОТ можно определить критическую концентрацию мицеллообразования; она составила $2.4 \cdot 10^{-3}$ М, что соответствует литературным данным по АОТ в водных растворах [22, 240].

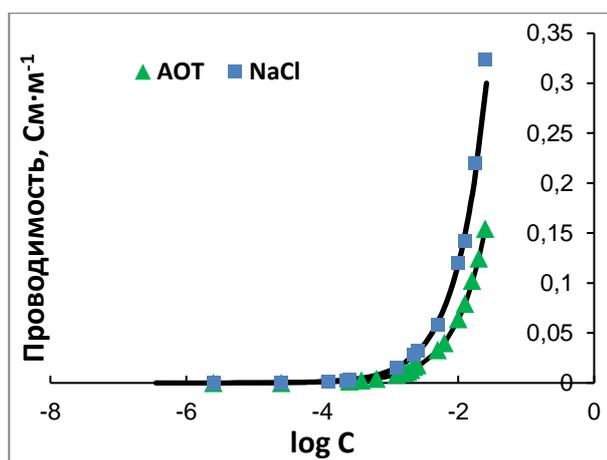
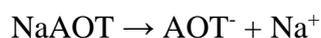


Рис. 72. Зависимость удельной проводимости растворов АОТ и NaCl в водных растворах от логарифма их концентрации (маркеры – эксперимент, сплошные линии – расчетные значения).

Свободные заряды. В соответствии с классической теорией электропроводности растворов, удельная проводимость растворов рассчитывается по формуле (46). Как показано выше, в зависимости от концентрации АОТ в растворе могут присутствовать молекулы и мицеллы АОТ: при низких концентрациях только молекулы, при концентрациях значительно выше ККМ только мицеллы, в переходной же области могут быть как мицеллы, так и молекулы АОТ. Вначале рассмотрим случай низких концентраций. В области низких концентраций АОТ диссоциирует полностью, распадаясь на отрицательно заряженный ион АОТ⁻ и положительный противоион Na⁺, реакцию диссоциации можно записать следующим образом:



В данном случае переносчиками зарядов являются ионы АОТ⁻ и Na⁺, соответственно они будут определять удельную проводимость раствора:

$$\sigma = \sum_i \frac{z_i^2 e^2 n_i}{6\pi\eta r_{hi}} = C_0 N_A 10^3 \frac{e^2}{6\pi\eta r_{\text{AOT}}} + C_0 \lambda_0^{\text{Na}} = 0,818 \cdot \frac{C_0 [\frac{\text{моль}}{\text{л}}]}{r_{\text{AOT}} [\text{м}]} + \lambda_0^{\text{Na}} C_0 \quad (57)$$

r_{AOT} – радиус молекулы АОТ (определенный ¹H-ЯМР – спектроскопией), λ_0 – электролитическая подвижность иона Na⁺ ($\lambda_0^{\text{Na}} = 5.01$, взято из табличных значений [241]).

В области высоких концентраций АОТ в растворе преобладают мицеллы, которые диссоциируют не полностью. Реакцию диссоциации мицелл АОТ можно записать следующим образом:



где n_{ag} – число агрегации молекул в мицеллы, β – степень связывания противоионов мицеллой.

В области концентраций выше ККМ переносчиками электрического тока являются мицеллы АОТ и противоионы Na⁺, исходя из этого формулу для расчета удельной проводимости можно записать как:

$$\sigma = \sum_i \frac{z_i^2 e^2}{6\pi\eta r_{hi}} = \frac{C_0 N_A 10^3}{n_{ag}} \frac{((1-\beta)n)^2 e^2}{6\pi\eta r_{mic}} + \frac{(1-\beta)n C_0}{n_{ag}} \lambda_0^{Na} = C_0 ((1-\beta)^2 n_{ag} \frac{N_A 10^3 e^2}{6\pi\eta r_{mic}} + (1-\beta) \lambda_0^{Na}) \quad (58)$$

Формула для расчета во всей области концентраций может быть представлена в следующем виде:

$$\sigma = f_{AOT} \left(C_0 N_A 10^3 \frac{e^2}{6\pi\eta r_{AOT}} + C_0 \lambda_0^{Na} \right) + (1 - f_{AOT}) \left(C_0 ((1-\beta)^2 n_{ag} \frac{N_A 10^3 e^2}{6\pi\eta r_{mic}} + (1-\beta) \lambda_0^{Na}) \right) \quad (59)$$

где f_{AOT} – мольная доля молекул AOT, $n_{agr} = 50$ (определили из поверхностного натяжения), $\beta = 0.6$ (определена из тангенсов наклона кривых зависимостей удельной проводимости от концентрации AOT до и после ККМ).

По формуле (59) была рассчитана удельная электропроводность. Полученные данные представлены на рис. 72 в виде сплошных линий. Хорошее совпадение расчётных и экспериментальных значений свидетельствует об адекватности используемой модели.

Далее предложены формулы для расчета концентрации, вкладов и долей ионов:

$$C_{Na+} = f_{AOT} C_{AOT} + C_{AOT} (1 - f_{AOT}) (1 - \beta) \quad (60)$$

$$C_{AOT-} = f_{AOT} C_{AOT} \quad (61)$$

$$C_{Na\beta n AOT_n^{(1-\beta)n-}} = C_{AOT} (1 - f_{AOT}) \frac{1}{n} \quad (61)$$

$$C_{\Sigma ion} = 2f_{AOT} C_{AOT} + C_{AOT} (1 - f_{AOT}) \left(\frac{1}{n} + (1 - \beta) \right) \quad (62)$$

Соответственно доли ионов будут рассчитываться по следующим формулам:

$$\theta_{ion AOT-} = \frac{f_{AOT}}{2f_{AOT} + (1-f_{AOT}) \left(\frac{1}{n} + (1-\beta) \right)} \quad (63)$$

$$\theta_{ion Na+} = \frac{f_{AOT} + (1-f_{AOT})(1-\beta)}{2f_{AOT} + (1-f_{AOT}) \left(\frac{1}{n} + (1-\beta) \right)} \quad (64)$$

$$\theta_{ion Na\beta n AOT_n^{(1-\beta)n-}} = \frac{1-f_{AOT}}{n(2f_{AOT} + (1-f_{AOT}) \left(\frac{1}{n} + (1-\beta) \right))} \quad (65)$$

$$\theta_{\Sigma ion} = 2f_{AOT} + (1 - f_{AOT}) \left(\frac{1}{n} + (1 - \beta) \right) \quad (66)$$

Рис. 73, б показывает, что положительный заряд ионов Na^+ компенсируется незначительным числом мицелл, что обусловлено их высоким зарядом (20 е). Для большей наглядности был сделан расчет для определения долей зарядов, переносимых ионами Na^+ , AOT⁻ и мицеллами.

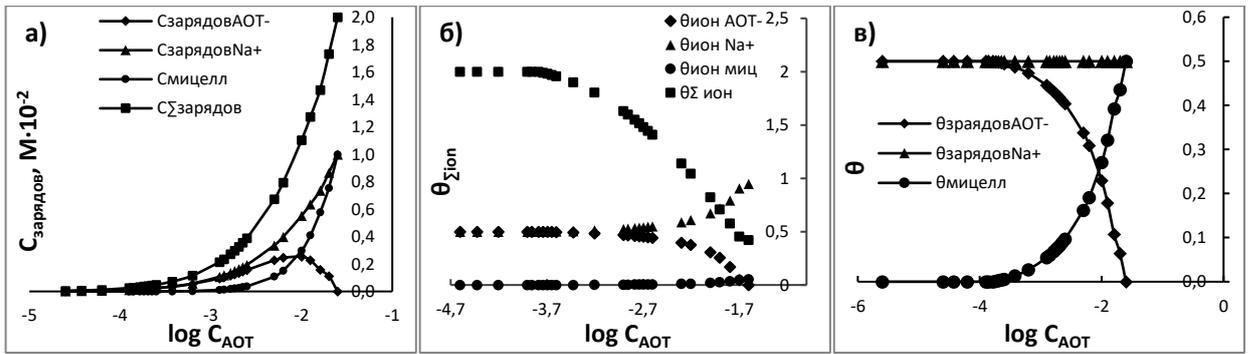


Рис. 73. Концентрации зарядов (а), доли ионов (б) и зарядов (в) в зависимости от концентрации водном растворе АОТ

Формулы для расчетов концентраций ионов Na^+ и AOT^- останутся неизменными, так как они несут единичный заряд. Для мицелл и общего числа зарядов они приведены ниже:

$$C_{\text{chargeNa}\beta n\text{AOT}_n^{(1-\beta)n-}} = C_{\text{AOT}}(1 - f_{\text{AOT}})(1 - \beta) \quad (67)$$

$$C_{\Sigma\text{charge}} = 2f_{\text{AOT}}C_{\text{AOT}} + 2C_{\text{AOT}}(1 - f_{\text{AOT}})((1 - \beta)) \quad (68)$$

$$\theta_{\text{chargeAOT}-} = \frac{f_{\text{AOT}}}{2f_{\text{AOT}} + 2(1 - f_{\text{AOT}})(1 - \beta)} \quad (69)$$

$$\theta_{\text{chargeNa}+} = \frac{f_{\text{AOT}} + (1 - f_{\text{AOT}})(1 - \beta)}{2f_{\text{AOT}} + 2(1 - f_{\text{AOT}})(1 - \beta)} \quad (70)$$

$$\theta_{\text{chargeNa}\beta n\text{AOT}_n^{(1-\beta)n-}} = \frac{(1 - f_{\text{AOT}})(1 - \beta)}{2f_{\text{AOT}} + 2(1 - f_{\text{AOT}})(1 - \beta)} \quad (71)$$

Структура ДЭС. Далее на основе полученных результатов можно определить структуру плотной и диффузионной части ДЭС. Полученные результаты дают возможность рассчитать значение приведенной толщины двойного электрического слоя k^{-1} , которая в соответствие с теорией Гуи-Чепмена зависит только от температуры и объемных свойств среды (3).

Ионная сила раствора рассчитывалась по уравнению:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i = \frac{1}{2} C_{\text{AOT}}((1 - f_{\text{AOT}})(1 - \beta)^2 n + 2f_{\text{AOT}} + (1 - f_{\text{AOT}})(1 - \beta)) \quad (72)$$

Таблица 21

Значения толщины ДЭС и электропроводности в водных растворах АОТ в диапазоне концентраций $2.5 \cdot 10^{-5} - 2.5 \cdot 10^{-2}$ М

С, моль/л	I, моль/л	1/k, нм	k	k·r (d = 100 нм)	f ₁ (ка)
$2.5 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	60.5	0.016	0.8	1.04
$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	18.7	0.05	2.5	1.1
$1.25 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	6.6	0.15	7.5	1.2
$2.5 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	4.1	0.24	12	1.23
$1.25 \cdot 10^{-2}$	$4.5 \cdot 10^{-2}$	1.4	0.71	35.5	1.34
$2.5 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$	0.95	1.05	52.5	1.4

Значения k^{-1} были рассчитаны для диапазона концентраций АОТ $2.5 \cdot 10^{-2} - 2.5 \cdot 10^{-5}$ М.

Из полученных значений толщины двойного электрического слоя следует, что k^{-1} изменяется в широком диапазоне: от 1 ($2.5 \cdot 10^{-2}$ М) до 60 ($2.5 \cdot 10^{-5}$ М) нм. При увеличении концентрации АОТ слой становится более сжатым. Исходя из значений толщины ДЭС были рассчитано произведение $k \cdot r$; оно изменяется от 1 до 50, следовательно, для расчетов дзета-потенциалов следует использовать разные приближения.

Расчет дзета-потенциалов. Были исследованы водные растворы золей наночастиц диоксида кремния. Среднечисленный диаметр частиц, определённый фотон-корреляционной спектроскопией, незначительно увеличивался при увеличении концентрации АОТ (от 64 до 77 нм), это может быть связано с размерами адсорбционного слоя на наночастицах. Электрофоретическая подвижность частиц увеличивается при увеличении концентрации АОТ практически в 2 раза.

Таблица 22

Электрофоретическая подвижность и рассчитанный электрокинетический потенциал наночастиц SiO_2 в водных растворах АОТ

C _{АОТ} , М	Подвижность $\cdot 10^{-8}$, м ² /(В·с)	k·r	ζ, мВ		
			Смолуховский	Хюккель - Онзагер	Генри
0	-2.0	0.03	-29.2	-42.4	-42.4
$2.5 \cdot 10^{-6}$	-2.1	0.2	-28.5	-44.5	-44.4
$2.5 \cdot 10^{-5}$	-2.3	0.5	-30.1	-46.6	-45.9
$2.5 \cdot 10^{-4}$	-2.4	1.9	-31.0	-48.7	-46.0
$2.5 \cdot 10^{-3}$	-3.1	8.8	-32.5	-65.7	-56
$2.5 \cdot 10^{-2}$	-3.8	38.7	-43.3	-78.4	-58.1

В таблице приведены значения, рассчитанные по разным моделям. Следует отметить, что для расчета дзета-потенциала частиц из электрофоретических подвижностей в водных средах чаще используется уравнение Смолуховского. Однако, из приведенных результатов видно, расчет по Смолуховскому дает заниженные значения во всем диапазоне концентраций АОТ. Приближением Хюккеля с хорошей точностью можно пользоваться до концентраций $2.5 \cdot 10^{-4}$ М; при больших концентрациях получаются сильно завышенные значения. Поэтому для расчетов электростатической составляющей использовали значения дзета-потенциалов, рассчитанных по зависимости Генри.

3.6.3 Устойчивость гидрозолей SiO₂

Полученные данные (толщина ДЭС, гидродинамический диаметр, электрофоретическая подвижность) позволили провести расчеты электростатической составляющей расклинивающего давления, а также суммарной энергии парного взаимодействия частиц.

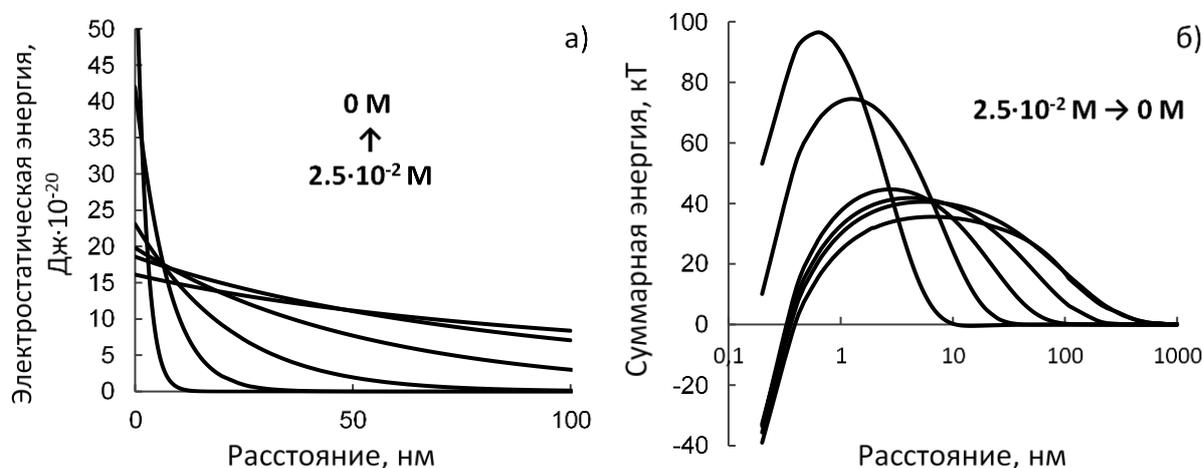


Рис. 74. Зависимость энергии электростатического (а) и суммарного (б) взаимодействия (ДЛФО) гидрозолей наночастиц SiO₂ от расстояния между частицами.

При низких концентрациях АОТ взаимодействие носит дальнедействующий характер; при высоких – короткодействующий (рис. 74). Однако во всех случаях высота энергетического барьера значительно превышает энергию теплового движения (3/2 кТ). Следовательно, с позиции теории ДЛФО все гидрозоли SiO₂ должны быть достаточно стабильными к коагуляции и их устойчивость определяется электростатическим отталкиванием диффузных ДЭС.

Для подтверждения выводов о стабильности полученные гидрозоли наночастиц были исследованы методом ФКС: в течение недели фиксировали интенсивность светорассеяния и гидродинамический диаметр (рис. 75).

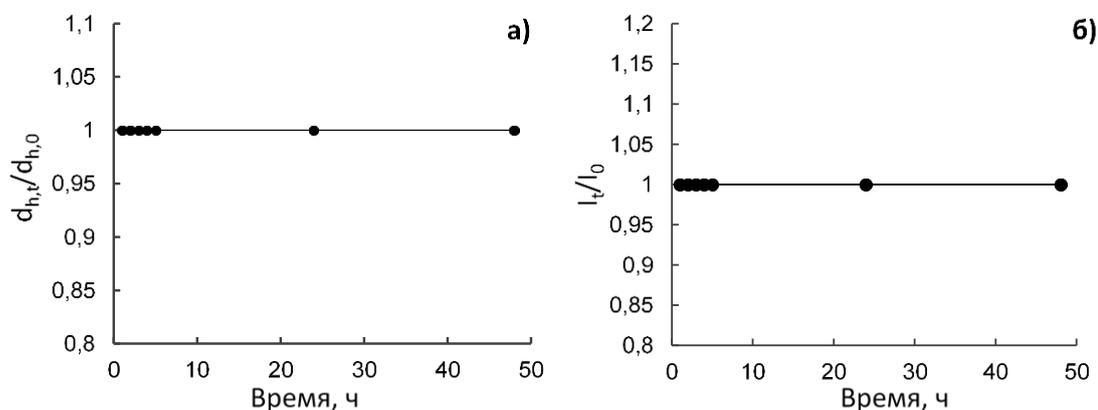


Рис. 75. Относительное изменение гидродинамического диаметра (а) и интенсивности светорассеяния (б) от времени для органозолей наночастиц SiO₂ с концентрацией АОТ 2.5·10⁻² и 2.5·10⁻⁴ М.

Стоит отметить, что в пределах погрешности среднечисленные значения гидродинамического диаметра и интенсивности светорассеяния практически не зависели от концентрации АОТ и не изменялись в течение всего времени наблюдения. Таким образом, все полученные гидрозолы (в том числе и в отсутствие АОТ) проявили высокую стабильность по отношению к коагуляции.

3.7 Сравнение водных и органических растворов АОТ и зольей SiO₂

Растворы АОТ. В таблице приведены значения ионной силы и приведенной толщины ДЭС в зависимости от концентрации АОТ в воде и хлороформе. Значения ионной силы в водных растворах выше, чем в хлороформе. Значительный рост ионной силы в водных растворах происходит при концентрации $2.5 \cdot 10^{-4}$ М и выше. Для сравнения при концентрации $2.5 \cdot 10^{-5}$ М ионная сила водного раствора АОТ выше на 2 порядка ($2.6 \cdot 10^{-5}$ М против $1.1 \cdot 10^{-7}$ М); а при концентрации $2.5 \cdot 10^{-2}$ М выше практически на 4 порядка ($1.1 \cdot 10^{-1}$ М против $5.1 \cdot 10^{-5}$ М).

Сравнение параметров растворов АОТ в воде и хлороформе

Концентрация АОТ, М	Свойства растворов АОТ							
	Механизм ионизации		Заряды ионов		Ионная сила, М		Дебаевская толщина ДЭС, нм	
	Н ₂ O	СНCl ₃	Н ₂ O	СНCl ₃	Н ₂ O	СНCl ₃	Н ₂ O	СНCl ₃
2.5·10 ⁻⁵	диссоциация	диспропорционирование	АОТ ⁻	АОТ ⁻	2.6·10 ⁻⁵	1.1·10 ⁻⁷	60.5	230
2.5·10 ⁻⁴			Na ⁺	АОТNa ₂ ⁺	2.7·10 ⁻⁴	8.7·10 ⁻⁷	18.7	79.6
2.5·10 ⁻³			(NaАОТ) ₅₀ ²⁰⁻	(NaАОТ) ₁₀ ⁺	5.5·10 ⁻³	6.9·10 ⁻⁷	4.1	28.3
			Na ⁺	(NaАОТ) ₁₀ ⁻				
			АОТ ⁻	АОТ ⁻				
			АОТNa ₂ ⁺					
2.5·10 ⁻²			(NaАОТ) ₅₀ ²⁰⁻	(NaАОТ) ₁₀ ⁺	1.1·10 ⁻¹	5.1·10 ⁻⁵	0.95	10.4
2.5·10 ⁻¹			Na ⁺	(NaАОТ) ₁₀ ⁻	1.05	3.3·10 ⁻⁴	0.3	4.1

Приведенная толщина ДЭС изменяется в широких пределах, как для водных систем (1 – 200 нм, концентрация АОТ 2.5·10⁻² – 2.5·10⁻⁶ М), так и для смесей (4 – 230 нм, концентрация АОТ 2.5·10⁻¹ – 2.5·10⁻⁵ М). В смесях н-гексадекан-хлороформ: сильнее всего ДЭС сжат в чистом хлороформе при концентрации АОТ 0.25 М: его толщина составляет всего 4 нм, что сопоставимо с размерами носителей заряда – ионизированных мицелл. Следует также отметить, что при концентрациях АОТ менее 2.5·10⁻⁴ М диффузная часть ДЭС формируется ионизированными молекулами АОТ, а свыше ионизированными молекулами и мицеллами. В водных растворах: толщина ДЭС значительно увеличивается при уменьшении концентрации АОТ. При увеличении концентрации АОТ отношение дебаевской толщины ДЭС водных растворов АОТ к дебаевской толщине в хлороформе увеличивается всего на порядок, хотя ионная сила в водном растворе АОТ превышает таковую в воде более чем на четыре порядка (для концентрации 0.25 М). Это обусловлено тем, что значительная разность в ионной силе частично компенсируется меньшим значением диэлектрической проницаемости хлороформа (4.8 против 80). Для концентрации 2.5·10⁻⁵ М значение отношения дебаевской толщины водного раствора к хлороформу будет равно:

$$\frac{k_{\text{ХЛ}}^{-1}}{k_{\text{В}}^{-1}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{ХЛ}} I_{\text{В}}}{\varepsilon_{\text{В}} I_{\text{ХЛ}}}} = \sqrt{\frac{4.8 \cdot 2.6 \cdot 10^{-5}}{80 \cdot 1.1 \cdot 10^{-7}}} = 3.8$$

Для концентрации 0.25 М:

$$\frac{k_{\text{ХЛ}}^{-1}}{k_{\text{В}}^{-1}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{ХЛ}} I_{\text{В}}}{\varepsilon_{\text{В}} I_{\text{ХЛ}}}} = \sqrt{\frac{4.8 \cdot 1.05}{80 \cdot 3.3 \cdot 10^{-4}}} = 13.8$$

Золи SiO₂ в растворах АОТ. По сравнению с зольями SiO₂ в хлороформе, водные золи имеют более высокую электрофоретическую подвижность (на порядок); однако электрокинетические потенциалы в стабильных системах (2.5·10⁻⁵ – 2.5·10⁻⁴ М) в хлороформе выше (таблица). Меньшие потенциалы обусловлены более высокими значениями диэлектрической проницаемости воды (81) по сравнению с хлороформом (4.77). Сравнения полученные данные по стабильности гидро- и органозолей SiO₂, можно сделать вывод, что все гидрозолы устойчивы к коагуляции (высота энергетического барьера значительно превышает энергию теплового движения) независимо от концентрации АОТ. Органозолы же при высоких концентрациях (2.5·10⁻² – 2.5·10⁻³ М) неустойчивы, величина энергетического барьера меньше энергии теплового движения. В таблице приведены значения суммарной энергии и ее электростатической составляющей при расстоянии между частицами 3 нм.

Таблица 24

Электрофоретическая подвижность, дзета потенциал, энергия взаимодействия и стабильность к коагуляции зольей наночастиц SiO₂ в растворах АОТ в воде и хлороформе

Концентрация АОТ, М	Свойства зольей SiO ₂									
	Электрофоретическая подвижность, м ² /(В·с)·10 ⁻⁹		ζ -потенциал, мВ		E _{el} , Дж·10 ⁻²⁰ (кТ)		E _э , Дж·10 ⁻²⁰ (кТ)		Стабильность к коагуляции +/-	
	H ₂ O	CHCl ₃	H ₂ O	CHCl ₃	H ₂ O	CHCl ₃	H ₂ O	CHCl ₃	H ₂ O	CHCl ₃
2.5·10 ⁻⁵	-23	2.4	-45.9	88	18.7 (45.5)	3.5 (8.6)	17.2 (41.4)	2 (5)	+	+
2.5·10 ⁻⁴	-24	2.6	-46	50	20.3 (49.4)	2.8 (7.1)	18.5 (44.7)	1.8 (4.7)	+	+
2.5·10 ⁻³	-31	1.5	-56	27	28.6 (69.5)	2.5 (6.2)	26.8 (64.8)	0.5 (1.1)	+	-
2.5·10 ⁻²	-38	0.74	-58.1	12	18.2 (44.4)	0.02 (0.05)	16.3 (39.3)	-1.2 (-2)	+	-

3.8 Перспективы практического использования

3.8.1 Сорбция (гетерокоагуляция) наночастиц Ag и Au на SiO₂

Наличие поверхностных потенциалов противоположного знака у частиц SiO₂ и Ag, Au (низкие концентрации АОТ) дает возможность за счет электростатических взаимодействий

использовать порошки SiO_2 в качестве сорбентов наночастиц металлов и формировать в хлороформе агрегаты типа core@shell: Ag@SiO_2 , Au@SiO_2 и Au-Ag@SiO_2 .

По теории ДЛФО была рассчитана энергия парного взаимодействия частиц Ag-SiO_2 и Ag-SiO_2 .

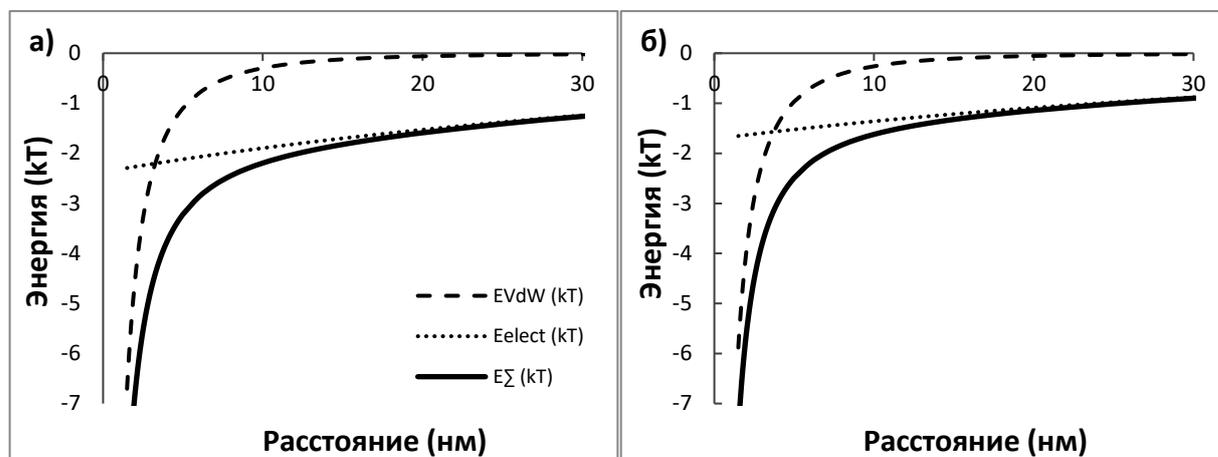


Рис. 76. Зависимость суммарной, электростатической и ван дер ваальсовой составляющей энергии парного взаимодействия разных частиц (Ag@SiO_2 (а); Au@SiO_2 (б)) в 100 об. % хлороформе. Концентрации АОТ $2.5 \cdot 10^{-4}$ М.

Расчеты по теории ДЛФО для частиц с разноименным зарядом предсказывают энергетический минимум порядка 3 кТ при расстояниях между поверхностями частиц равному 8 нм. Промывка порошков большим количеством хлороформа и ультразвуковое озвучивание не приводило к отрыву наночастиц металлов и их десорбции, что свидетельствует о прочности их контактов. ПЭМ изображения наночастиц серебра и золота, сидящих на частицах SiO_2 приведены на рис. 77.

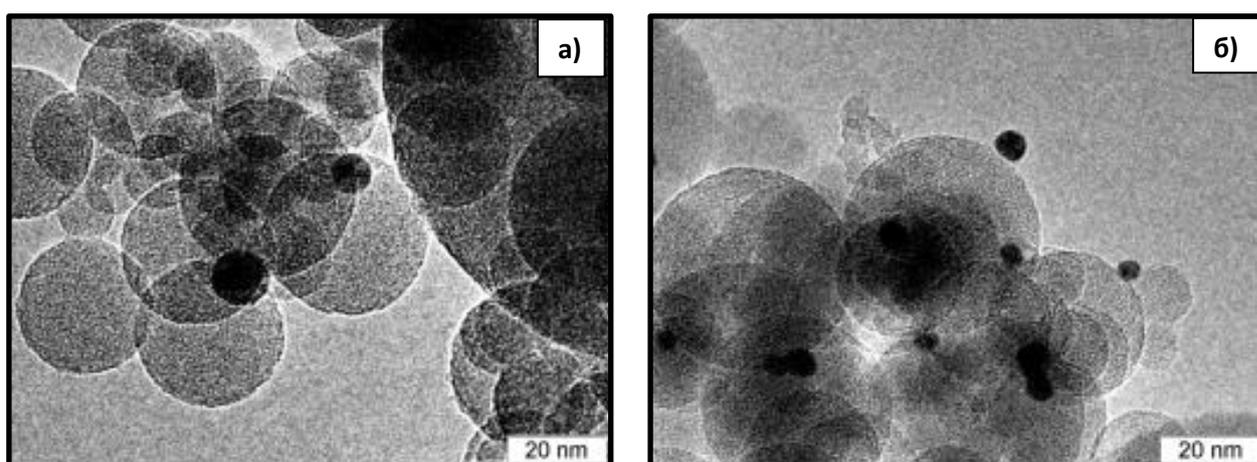


Рис. 77. ПЭМ-изображения наночастиц серебра (а) и золота (б), адсорбированных частицами SiO_2 .

С ростом концентрации АОТ потенциал на частицах падает, энергия взаимодействия уменьшается и степень извлечения наночастиц металлов падает (таблица 25).

Таблица 25

Степень извлечения наночастиц серебра и золота из хлороформа порошком SiO₂ в зависимости от концентрации АОТ

C _{АОТ} , М	Степень извлечения (R), %		Адсорбция, моль/г SiO ₂	
	Ag	Au	Ag	Au
2.5·10 ⁻⁴	100	100	1.5·10 ⁻⁴	1.5·10 ⁻⁴
2.5·10 ⁻³	49	72	7.5·10 ⁻⁵	1.1·10 ⁻⁴
2.5·10 ⁻²	30	25	4.6·10 ⁻⁵	3.8·10 ⁻⁵
2.5·10 ⁻¹	5	3	7.7·10 ⁻⁶	4.6·10 ⁻⁶

3.8.2 Получение и характеристика проводящих пленок наночастиц

Электропроводящие пленки получали следующим образом: 20 мкл концентрата наносили на стеклянную пластинку 2 × 2 см методом “Doctor Blade”. Высохшая пленка была от темно-красного до практически черного цвета, электронный спектр поглощения наночастиц золота в пленке был идентичен спектрам жидких органозолей. На следующий день пластинку выдерживали 2 ч при температуре 250°C в программируемой лабораторной печи L 03/12 (Чехия).

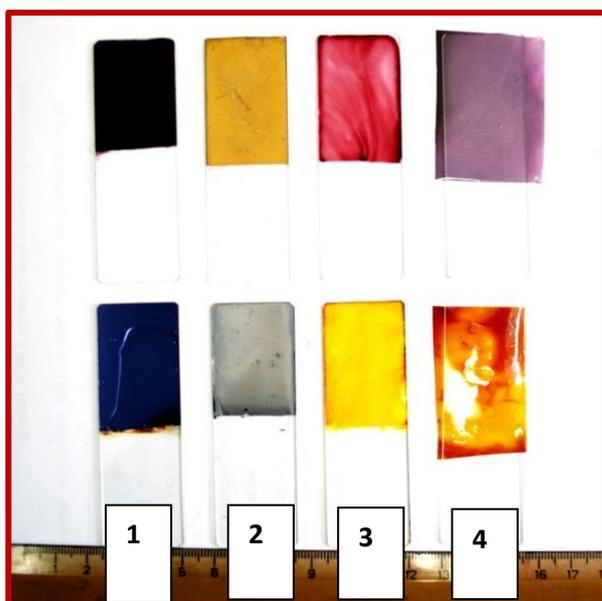


Рис. 78. Пленки золота (сверху) и серебра (снизу) на (и под - 4) предметных стеклах: высушенный электрофоретический концентрат исходный (1) и разбавленный (3); проводящие пленки после термолиза исходных концентратов (2); композитные пленки наночастицы-полистирол (4).

Пленки золота. При полном высыхании растворителя из электрофоретического концентрата образуется сухой твердофазный композит Au-AOT. По данным элементного микроанализа содержание в нем AOT составило 17.8%, гидразина – 1.4% и, соответственно, золота – 80.8%. Найденное содержание золота хорошо совпадает с определённым методом термогравиметрии – 79.3%. При хранении в открытом сосуде в комнатных условиях наночастицы золота в твердофазном композите также не подвержены коагуляции. Термообработка при 250°C концентрата и пленок на его основе приводит к заметному изменению содержания компонентов-неметаллов. Согласно данным элементного микроанализа (табл.) концентрация азота и углерода падает в 10–20 раз в композите и до 30–100 раз в случае пленок. Менее существенно изменяется содержание водорода и серы. Таким образом, при термообработке происходит эффективная металлизация концентрата и особенно пленок и удаление ПАВ.

Таблица 26

Результаты определения состава композита и пленки на его основе методом элементного микроанализа, масс.%

№	Образец	N	C	H	S
1	Au-AOT*	1.3	9.6	1.7	2.0
2	Au порошок**	0.2	0.6	0.3	0.7
3	Au пленка**	<0.04	0.1	0.4	0.3

*композит до термообработки

** композит после 2-х часового термомолиза при 250 °С

Согласно данным термогравиметрического анализа (рис. 79) первая степень потери массы, протекающая в интервале температур 30–100°C сопровождается потерей 1.8% массы и представляет собой удаление молекул растворителя. Безводный образец твердофазного композита Au-AOT в атмосфере синтетического воздуха устойчив до температуры порядка 130°C. При температуре 130–160°C протекает степень незначительной потери массы, сопровождающаяся экзоэффектом (Onset: 140°C), потеря массы на этой ступени составляет 0.5%. Далее при температуре 160 – 200°C следует еще одна ступень, которая также сопровождается экзоэффектом и потерей еще 1% массы. В интервале 200– 340°C протекают несколько плохо разделенных ступеней сопровождающихся эндоэффектами и представляющих собой процесс разложения органической матрицы композита. Последняя ступень разложения 340–430°C сопровождается экзоэффектом и приводит к полному окислению (сгоранию) промежуточных углеродсодержащих продуктов. Конечный продукт представляет собой металлическое золото, что подтверждается эндоэффектом на кривой ДСК при температуре 1060°C, который соответствует процессу плавления.

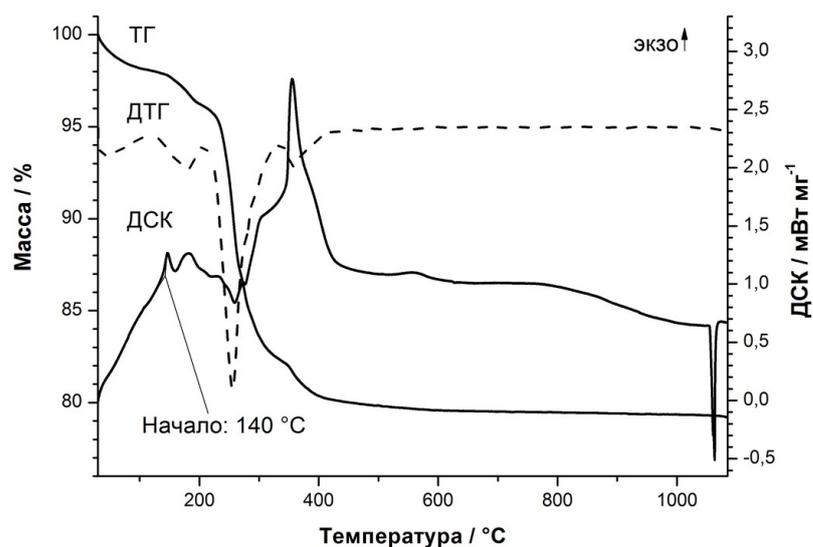


Рис. 79. ТГ, ДТГ и ДСК-кривые композита Au-AOT.

Первая ступень разложения композита представляет собой процесс укрупнения (спекания) наночастиц золота. Самопроизвольный процесс укрупнения наночастиц золота протекает с выделением теплоты, что приводит к частичному разложению органической матрицы, о чем свидетельствует незначительная потеря массы на кривой ТГ. Конечная масса при температуре 1050°C до плавления золота 79.32 %, при температуре 1100 °C после плавления 78.96 %.

По результатам РФА образец композита Au-AOT состоит из наноразмерных частиц золота и неизвестной фазы (рис. 80). В области $39.4 - 42.5^\circ 2\theta$ наблюдаются широкие дифракционные пики, не относящиеся к металлическому золоту. В связи с этим, возможна лишь грубая оценка ОКР (Au) по пику (111): 7.5 нм. При отжиге 250° C на дифрактограмме остаются лишь пики чистого Au. Дифрактограммы отожженного композита и пленки отличаются только полуширинами пиков. Для пленки ОКР, определенные по пикам (111), (200), (220) составляют 65, 43 и 40 нм, соответственно. Для композита: 54, 33 и 45 нм.

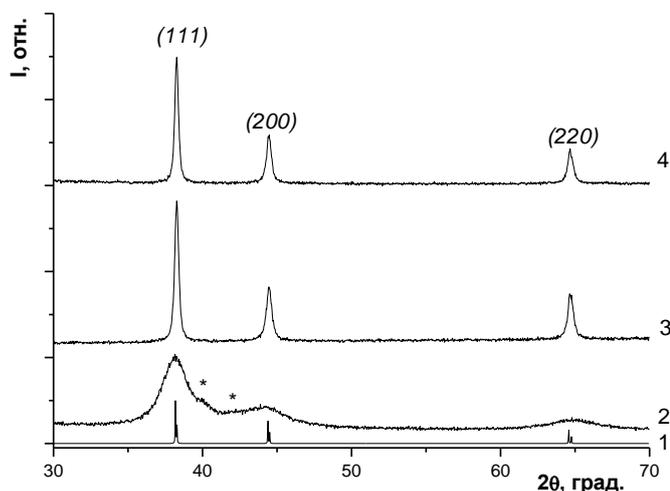


Рис. 80. 1 – теоретическая дифрактограмма золота ([212], № 000-04-0784), 2 – 4 экспериментальные дифрактограммы (2 – композит, 3 – композит и 4 – пленка, отожженные при 250°C).

* – непроиндицированные уширения пиков.

На рис. 81 приведены рентгенограммы образца, записанные в ходе *in situ* эксперимента, при нагреве на воздухе со скоростью 6°/мин от комнатной температуры до 600 °С. Дифракционная картина исходного образца соответствует структуре fcc Au [212, № 000-04-0784]. При нагреве до 120 °С изменений в рентгенограммах не наблюдается, в диапазоне температур 120–200 °С происходит сужение дифракционных пиков золота, что соответствует спеканию частиц. Относительная интенсивность данных пиков растет с увеличением температуры.

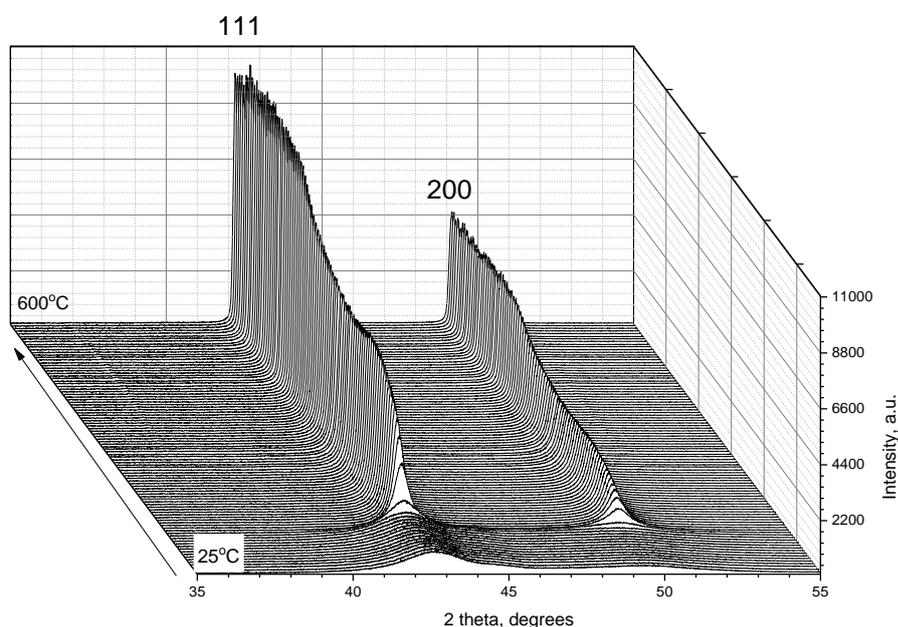


Рис. 81. Рентгенограммы Au, записанные *in situ* при нагреве до 600 °С.

На рис. 82 представлено изменение ширины дифракционного максимума на полувысоте (111) Au и рассчитан средний размер ОКР при изменении температуры. Происходит двухступенчатое изменение ширины (средних размеров ОКР). При температурах до 120 °С наблюдается постоянная ширина рефлекса около 2.2 °, в диапазоне 120–200 °С идет резкое уменьшение до 0.4–0.3 °. Затем от 270 до 400 °С происходит следующее изменение ширины дифракционного максимума до 0.15 °. Средние размеры ОКР Au рассчитаны по рефлексу (111) с использованием формулы Шеррера (оценка размера частиц по формуле Шеррера не учитывает уширение дифракционных пиков из-за наличия микроискажений и дефектов упаковки). Видно, что в диапазоне температур от 25 до 200 °С идет спекание частиц от 40 до 210 Å, затем до 635 Å при 600 °С.

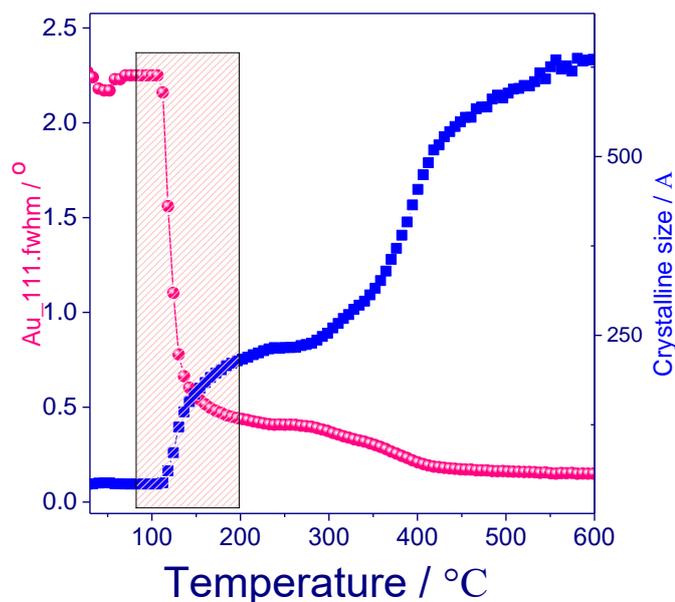


Рис. 82. Изменение ширины дифракционного максимум на полувысоте (111) Au.

На рис. 83, а приведена микрофотография СЭМ проводящей пленки. Она имеет пористую структуру и состоит из спекшихся частиц размером 50 – 200 нм. Учитывая исходный размер наночастиц в концентрате, можно сделать вывод, что каждая частица сформировалась в результате сплавления 10–40 частиц. Толщина полученных пленок составляла от 500 нм до 4 мкм. В EDX-спектре (рис. 83, б) идентифицированы золото, следы углерода и кремний (материал подложки). Проводимость пленок не превышала 0.41 Ом на квадрат (измерения проведены по четырех контактной схеме).

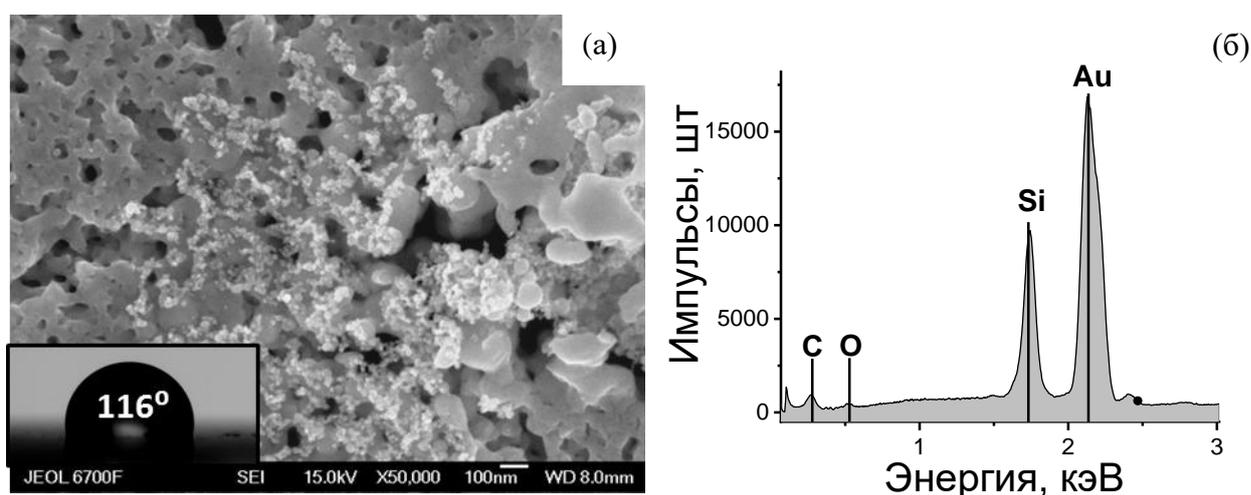


Рис. 83. СЭМ-изображение проводящей пленки золота, вид сверху (а) и EDAX-спектр (б). На врезке – капля воды с краевым углом смачивания

Полученные пленки являются гидрофобными: наблюдаемый краевой угол θ составляет $115 \pm 3^\circ$ (рис. 83, а). Согласно литературным данным гладкая химически однородная поверхность

золота является гидрофильной. Авторами статьи [242.] показано, что для гладкой чистой поверхности золота краевой угол $\theta_{\text{гл}}$ составляет порядка 60–65°. По данным микроскопии полученные образцы имеют шероховатую поверхность (рис. 85, а), смачивание которой может проходить как в гомогенном [243], так и в гетерогенном [244] режимах. В условиях гомогенного смачивания для гидрофильных материалов ($\theta_{\text{гл}} < 90^\circ$) наблюдаемый краевой угол шероховатой поверхности должен уменьшаться с ростом шероховатости поверхности, согласно теории Вентцеля-Дерягина [243]. Таким образом, в условиях гомогенного смачивания для шероховатых золотых пленок значение наблюдаемого краевого угла должно быть меньше 60–65°. В свою очередь, в режиме гетерогенного смачивания возможно получить как гидрофильные, так и гидрофобные и супергидрофобные золотые пленки, а наблюдаемый краевой угол зависит от степени заполнения пор тестовой жидкостью, согласно теории Касси-Бакстера [244]. Поскольку наблюдаемый краевой угол полученных пленок превышает значение угла для гладкой поверхности золота, смачивание на полученных образцах протекает в гетерогенном режиме. Вода полностью не затекает в имеющиеся поры: образуются воздушные карманы внутри пористой структуры полученных пленок.

Пленки серебра.

Полученные концентраты наночастиц серебра были исследованы на рентгеновском дифрактометре. На рис. 84 приведены рентгенограммы образца, записанные в ходе *in situ* эксперимента, при нагреве на воздухе со скоростью 6°/мин от комнатной температуры до 600°C.

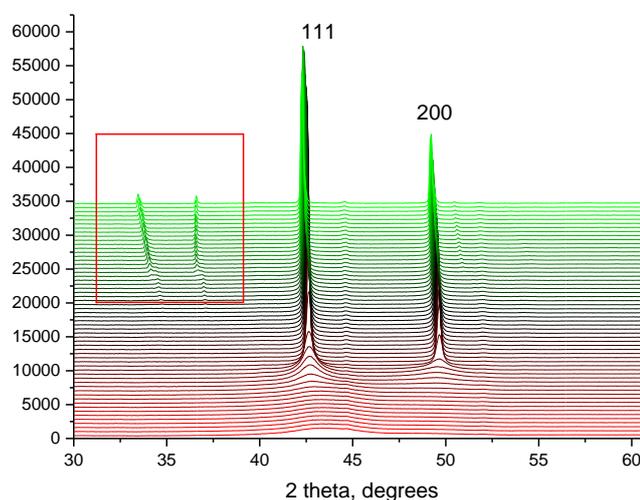


Рис. 84. Рентгенограммы Ag, записанные *in situ* при нагреве до 600 °С.

Дифракционная картина исходного образца соответствует структуре fcc Ag [212, № 4-783]. При нагреве до 160 °С изменений в рентгенограммах не наблюдается, в диапазоне температур 160 – 200 °С происходит значительное сужение дифракционных пиков серебра, что соответствует спеканию частиц. При температуре около 350 °С, появляются дополнительные пики, расположенные при $2\theta = 34.6$ и 37.05° , предположительно, соответствующие наиболее

сильным рефлексам оксидов серебра Ag_2O_3 [212, № 72-607] и Ag_2O [212, № 41-1104]. Относительная интенсивность данных пиков растет с увеличением температуры.

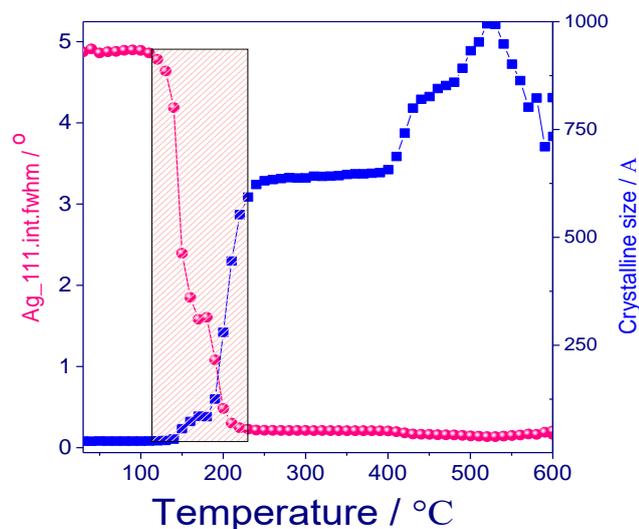


Рис. 85. Изменение интегральной ширины дифракционного максимума (111) Ag.

На рис. 85 представлено изменение интегральной ширины дифракционного максимума (111) Ag и рассчитан средний размер ОКР при изменении температуры. При температурах до 100 °C наблюдается постоянная ширина рефлекса около 5°, в диапазоне 120 – 220 °C идет резкое уменьшение до 0.25°. Средние размеры ОКР Ag рассчитаны по рефлексу (111) с использованием формулы Шеррера. Видно, что в диапазоне температур от 160 до 220 °C идет спекание частиц от 25 до 600 Å. Размеры ОКР Ag стабильны в диапазоне температур 220 – 400 °C. Выше 400 °C, наблюдается рост, а затем уменьшение. В данной области температур одновременно появляются дополнительные дифракционные фазы оксидов серебра, чьи пики перекрываются с рефлексами (111) и (200) серебра, поэтому и наблюдается их уширение.

3.8.3 Формирование пленок из гидрозолей SiO_2 : образование «coffee rings»

В соответствие с современными представлениями взаимодействия между частицами дисперсий является определяющим фундаментальным фактором во многих весьма актуальных технологических процессах [245]. Например, при формировании фотонных кристаллов из дисперсий SiO_2 по методике evaporating sessile droplet [246]. Предложено огромное количество различных механизмов и гипотез, объясняющих возникновение coffee rings effect при испарении сидячей капли (некоторые из них обсуждаются в обзорах [247]). Одно из популярных следующее [248]. Если частицы дисперсии отталкиваются друг от друга и от подложки, то частицы за счет гидродинамических и капиллярных эффектов концентрируются в менисках высыхающей капли и формируют самые разнообразные структуры типа coffee rings. С другой стороны, факт образования coffee rings косвенно свидетельствует о природе взаимодействий между частицами.

В нашем случае налицо сильное отталкивание между наночастицами. Электрокинетический потенциал подложки мы не измеряли, однако, в соответствии с опубликованными данными [249] стекло в нейтральных растворах заряжено отрицательно и электрокинетический потенциал увеличивается с ростом концентрации анионных ПАВ. Следовательно, отрицательно заряженные наночастицы будут отталкиваться и от подложки. Поэтому вероятность формирования *coffee rings* при высыхании сидячих капель гидрозолей SiO_2 достаточно велика.

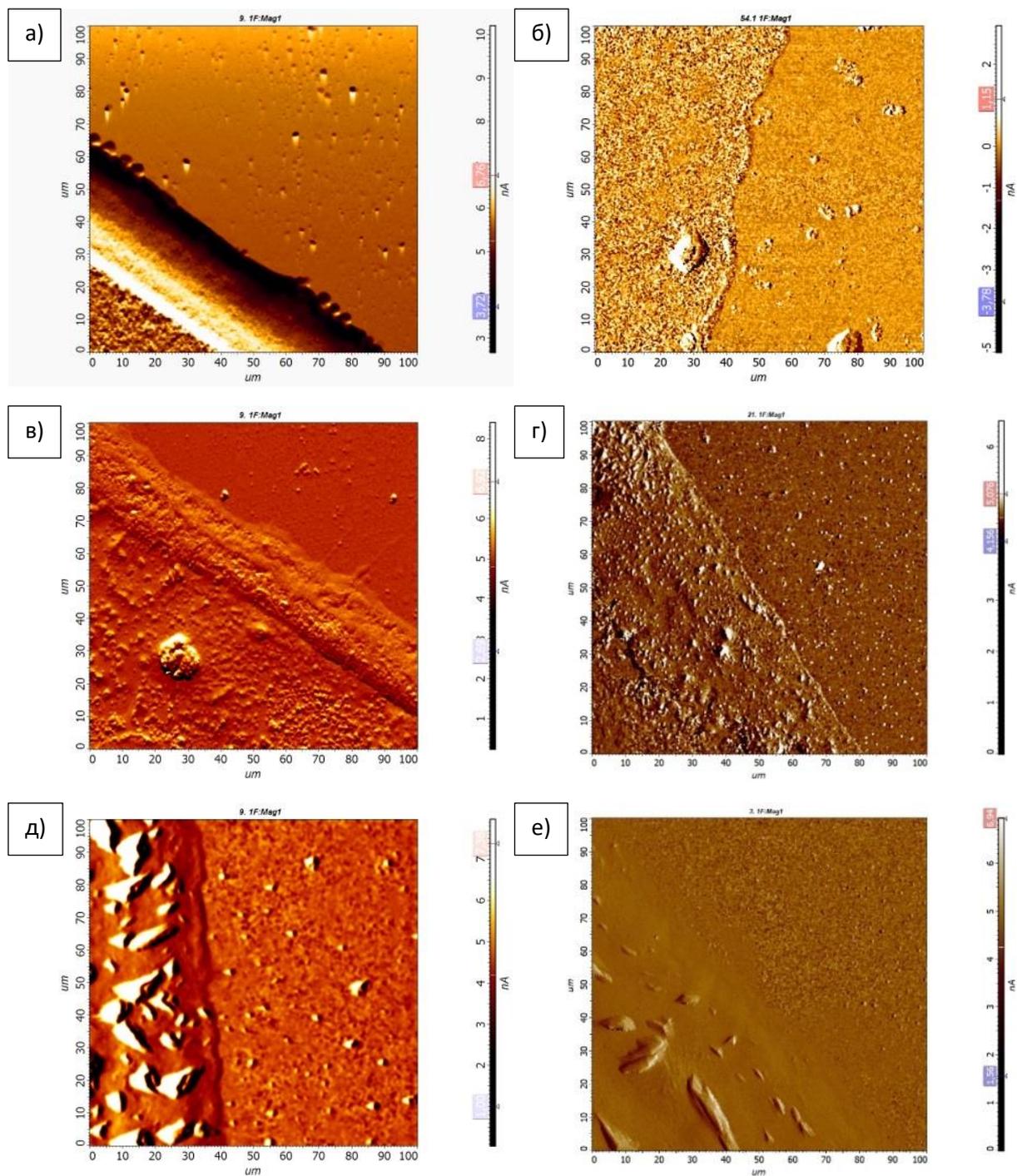


Рис. 86. АСМ-изображения периметров «coffee rings» (размер скана $100 \times 100 \text{ мкм}^2$) из растворов АОТ (б, г, е) и гидрозолей SiO_2 в растворах АОТ (а, в, д). Концентрация АОТ составляла 0 (а, б), $2.5 \cdot 10^{-4}$ (в, г) и $2.5 \cdot 10^{-2}$ (д, е) М, соответственно.

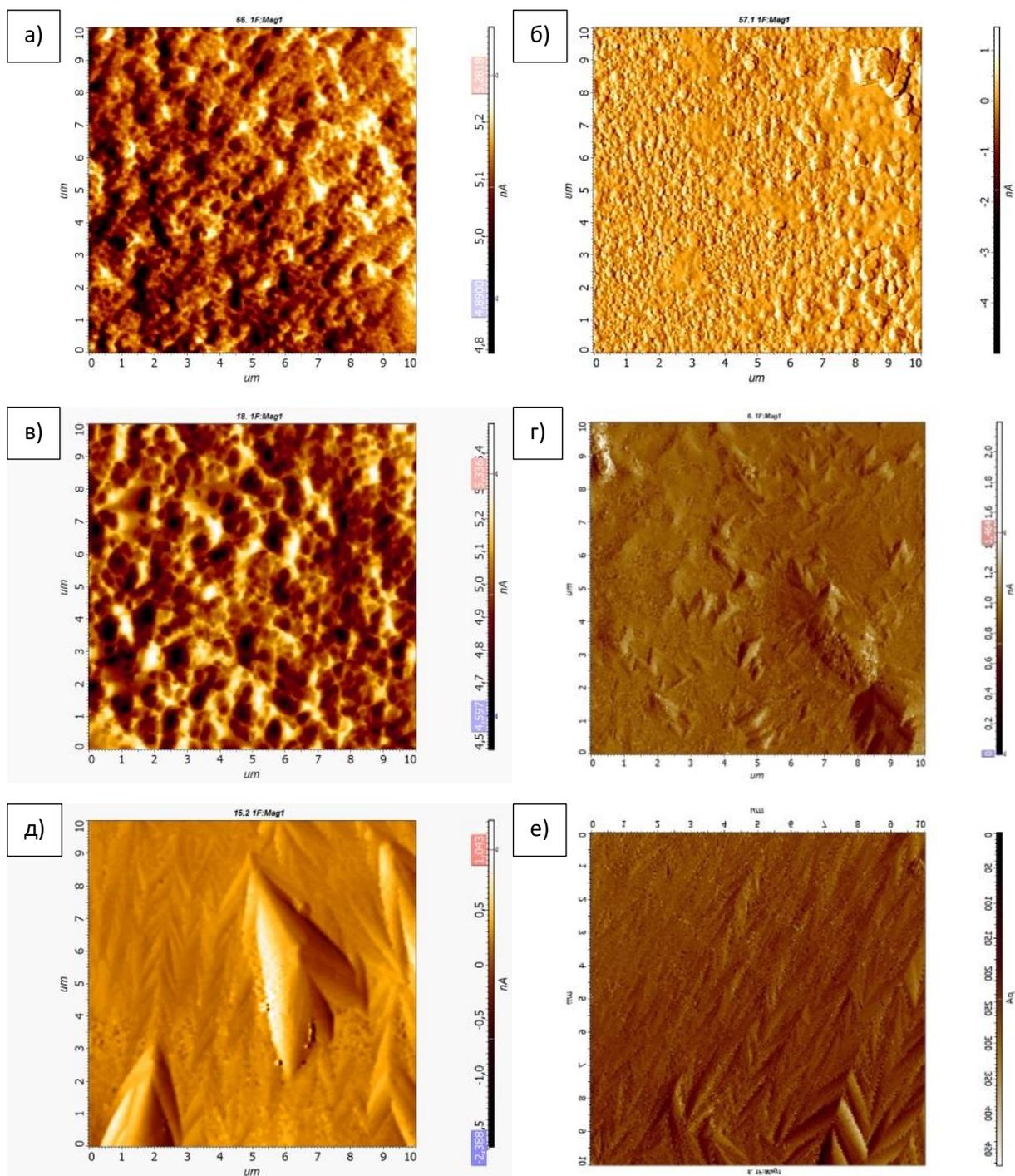


Рис. 87. АСМ-изображения периметров «coffee rings» (размер скана $10 \times 10 \text{ мкм}^2$) из растворов АОТ (б, г, е) и гидрозолей SiO_2 в растворах АОТ (а, в, д). Концентрация АОТ составляла 0 (а, б), $2.5 \cdot 10^{-4}$ (в, г) и $2.5 \cdot 10^{-2}$ (д, е) М, соответственно.

Полученные результаты представлены на рис. 86-87, таблица 27 и таблиц Приложения (1-2). Из них следует, что *coffee rings* в процессе высыхания формируются в обоих случаях: и в растворах АОТ и в дисперсии $\text{SiO}_2 + \text{АОТ}$. Образование *coffee rings* дисперсией $\text{SiO}_2 + \text{АОТ}$ обусловлено электростатическим отталкиванием отрицательно заряженных частиц SiO_2 друг от друга и от подложки. При этом максимальная высота в случае дисперсии составляет 2 мкм (в

отсутствие АОТ) и проходит через минимум с ростом концентрации АОТ. Амплитудные параметры шероховатости *coffee rings* в случае растворов АОТ уменьшаются с ростом концентрации АОТ; для дисперсий SiO₂+АОТ непрерывно увеличиваются (таблица П1 – П2). При этом при малых концентрациях АОТ формирует более шероховатые кольца, при концентрациях свыше 2.5·10⁻⁵ М шероховатость колец, образованных дисперсией, начинает значительно превышать шероховатость колец, образованных АОТ.

Таблица 27

Параметры шероховатости «coffee rings», образованных растворами АОТ и дисперсией SiO₂ в АОТ. Размер скана 10 мкм²

Амплитудные параметры															
средние величины ординаты								пик и впадина							
R _a		R _q		R _{sk}		R _{ku}		R _{max} (R _t , R _z)		R _p		R _v		R _z	
АОТ	SiO ₂ +АОТ	АОТ	SiO ₂ +АОТ	АОТ	SiO ₂ +АОТ	АОТ	SiO ₂ +АОТ	АОТ	SiO ₂ +АОТ	АОТ	SiO ₂ +АОТ	АОТ	SiO ₂ +АОТ	АОТ	SiO ₂ +АОТ
0 АОТ															
17.6	9.2	21.9	11.7	0.7	0.3	3.8	2.7	118	54.5	72	25.1	46.1	31.8	92.3	33.6
2.5·10⁻⁵ М АОТ															
15.4	9.1	19	11.2	0.2	0.2	2.6	2.3	81.6	54.8	43.1	23.9	38.5	31	23.6	30.7
2.5·10⁻⁴ М АОТ															
12.8	21.4	16.4	26.8	1.0	0.3	3.8	2.7	75.6	128.9	51.4	63.6	24.8	65.4	47.1	59.5
2.5·10⁻³ М АОТ															
10.1	33.9	14.6	41.5	0.3	0.2	3.5	2.4	82.8	179.9	47.1	90.2	42.7	89.6	38.5	121.3
2.5·10⁻² М АОТ															
9.7	82.6	11.8	102.1	0.7	0.6	2.9	2.6	49.9	409.7	28.2	249	21.8	163	17.8	205.8

3.8.4 Формирование смешанных пленок Ag@SiO₂ и Ag@TiO₂

Смешанные пленки оксидов титана/кремния с наночастицами металлов (серебро/золото) получали путем смешивания электрофоретических концентратов и нанесения на стеклянную подложку с последующим 2-х часовым отжигом при 250 °С. На рисунке 88 приведены СЭМ-изображения смешанных пленок наночастиц.

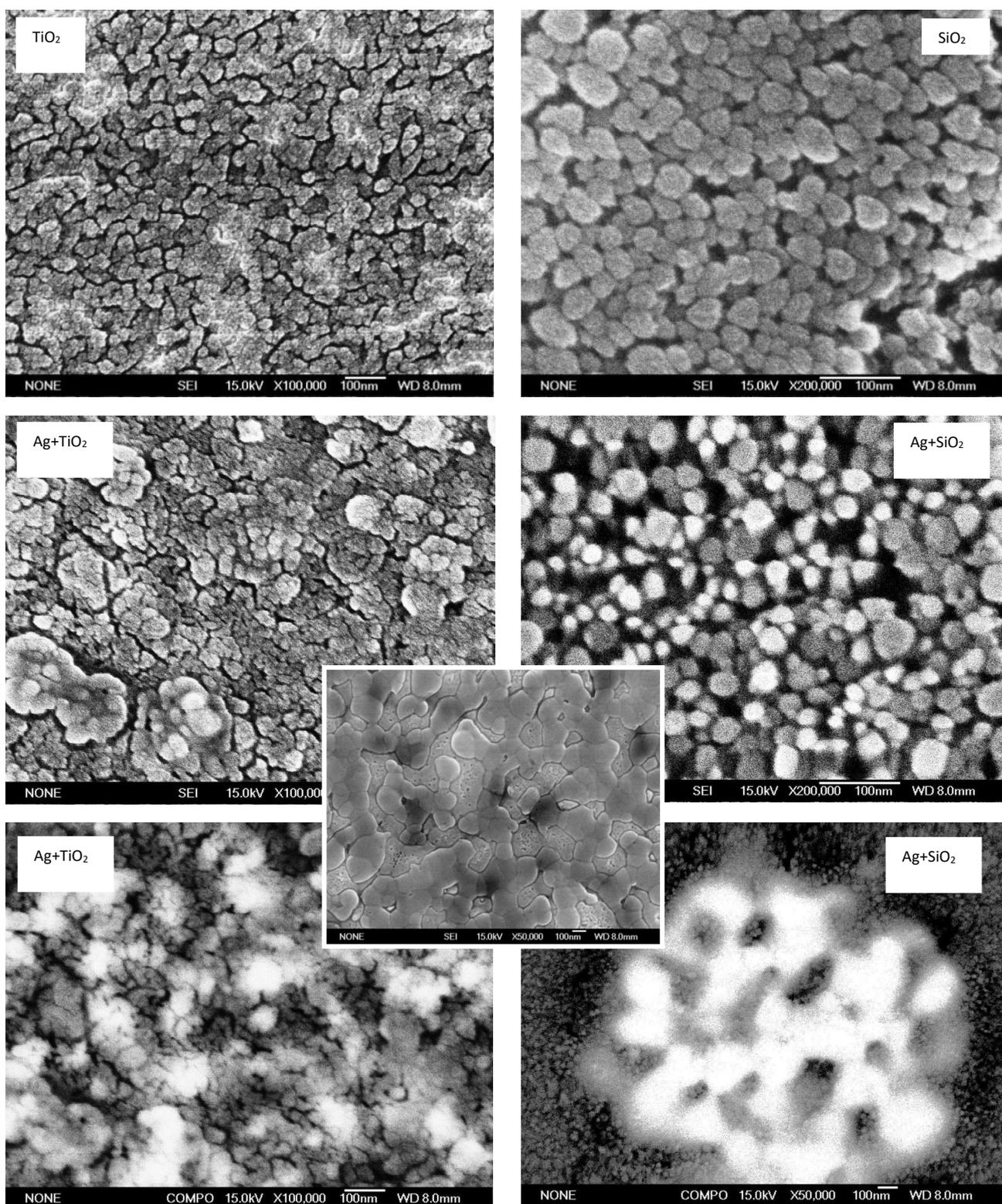


Рис. 88. СЭМ-изображения наночастиц TiO_2 и SiO_2 , а также смесей наночастиц $\text{Ag}+\text{TiO}_2$, $\text{Ag}+\text{SiO}_2$

В смесевых композициях с SiO_2 наночастицы металлов спекались с образованием подслоевых островковых структур; размер наночастиц SiO_2 , образующих плотный верхний слой оставался таким же, как и в исходном органоэле (не более 50 нм). Пленки при этом были

непроводящими и имели исходный ярко-желтый цвет, что свидетельствует о сохранении наночастицами плазмонного поглощения. «Зернистая» морфология плёнок присуща всем образцам, содержащим SiO₂. Для плёнок, содержащих TiO₂, также как для чисто серебряных плёнок, характерна плоскостная морфология. Для непроводящих плёнок TiO₂+Ag, также характерны подслоевые островковые структуры серебра, фиксируемые СЭМ в обратно-рассеянных электронах. Однако после отжига плёнки меняют цвет с ярко-жёлтого на серый. Все полученные пленки гидрофильны.

3.8.5 Пленки в полимерах

Композитные пленки наночастиц в полистироле получали смешением растворов полистирола (использовали «кюветный» полистирол) и редиспергатов высушенных концентратов наночастиц в хлороформе. После тщательного перемешивания композиты высушивали ночь в комнатной атмосфере. Спектры поглощения приведены на рис. 89. Из них следует, что наночастицы серебра и золота сохраняют свои свойства плазмоников, в том числе и в твердофазных композитах с полистиролом. Однако спектры поглощения наночастиц металлов смещаются в более длинноволновую область в полимерах с полистиролом (для серебра длина волны максимума поглощения смещается от 410 нм к 420 нм; для золота от 520 нм к 560 нм). Вид полученных композитных пленок наночастиц серебра и золота в полистироле представлен на рис. 90.

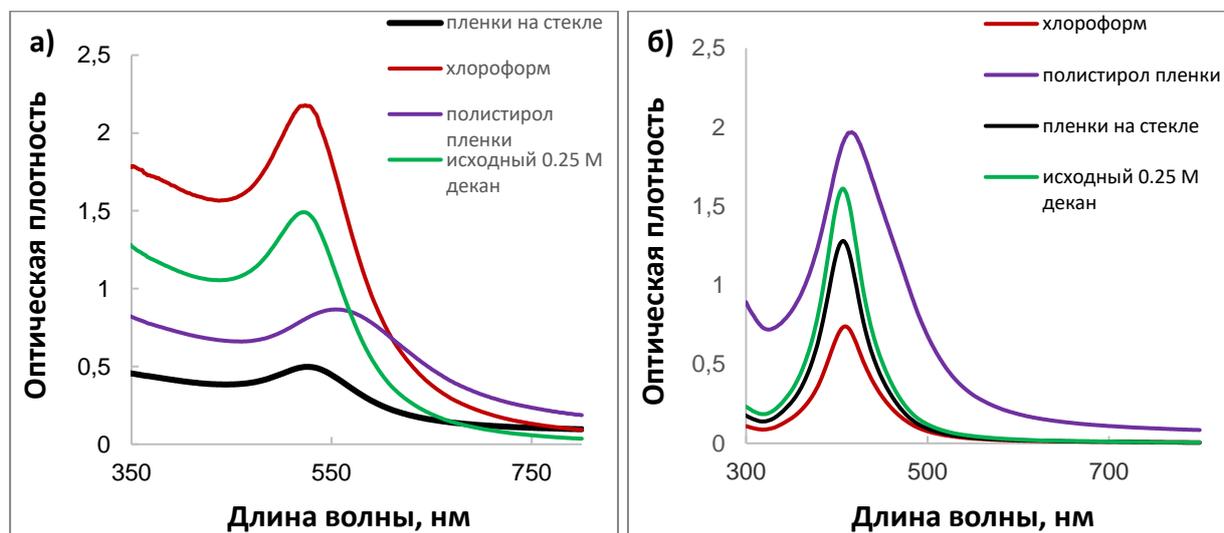


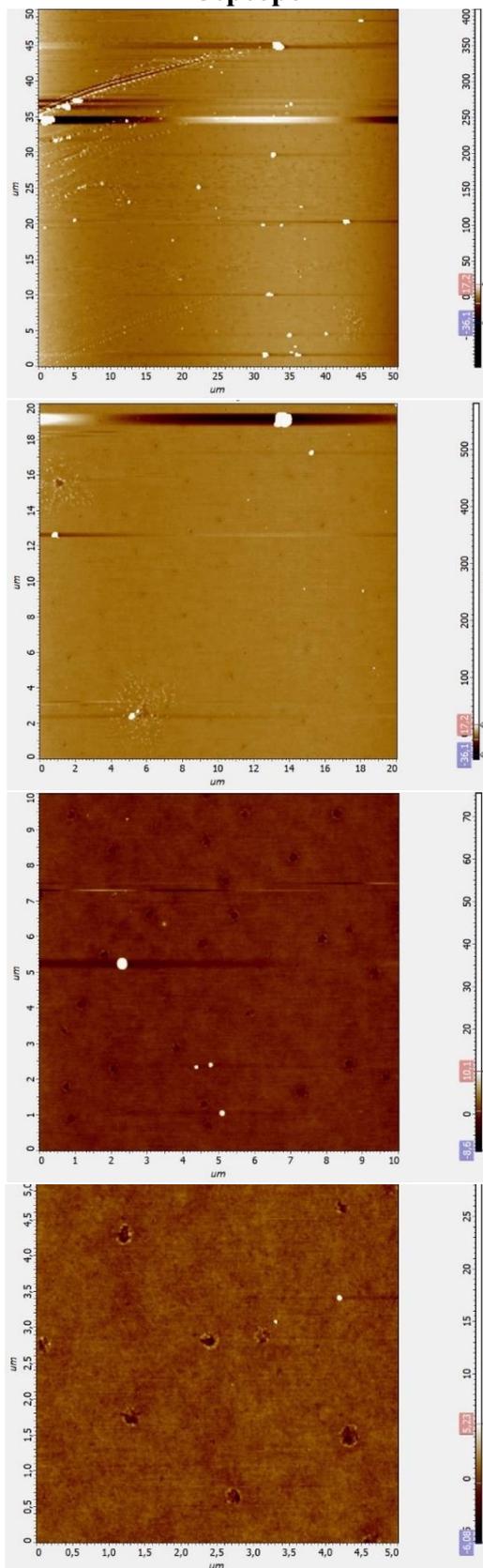
Рис. 89. Спектры поглощения наночастиц золота (а) и серебра (б) в исходных микроэмульсиях, концентрата в хлороформе, пленок на стекле и полимерных пленок. Концентрации наночастиц подбирались произвольно путем разбавления концентратов наночастиц серебра и золота.



Рис. 90. Композитные пленки наночастиц серебра (слева) и золота (справа) с различной концентрацией в полистироле (в том числе и вспененном – слева внизу), высушенных в чашках Петри.

Параметры шероховатости и АСМ-изображения приведены в таблицах Приложения (ПЗ – П4), на рисунках 91 и рисунке Приложения (П1). Наночастицы золота распределены более равномерно в полистирольных пленках, по сравнению с наночастицами серебра. При уменьшении размера скана шероховатость пленок золота практически не изменяется, что говорит о равномерном распределении частиц по поверхности пленки. Из АСМ-изображений видно, что пленки наночастиц золота имеют более упорядоченную структуру, по сравнению с наночастицами серебра.

Серебро



Золото

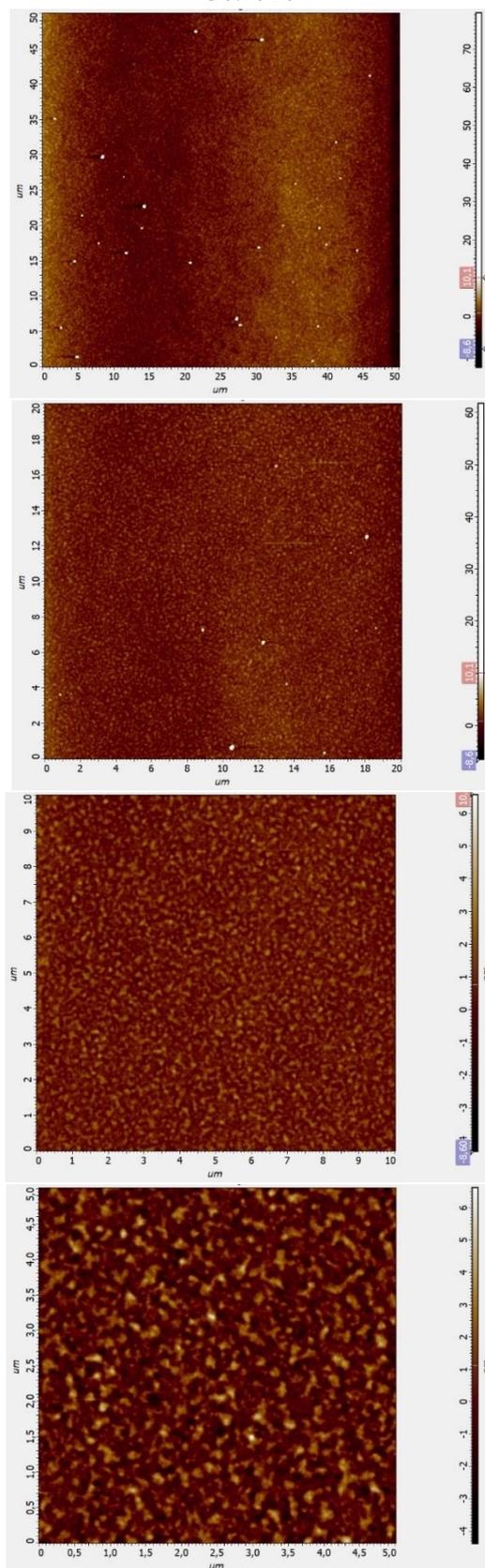


Рис. 91. АСМ-изображения полимерных пленок серебра и золота при разном размере скана (50, 20, 10, 5).

Преимущества использования хлороформа в качестве растворителя. Использование в качестве дисперсионной среды органоzeлей хлороформа дает следующие преимущества по сравнению с другими растворителями с диэлектрической проницаемостью 2-5.

1. Рекордное увеличение электрофоретической подвижности в области концентраций АОТ значительно меньших ККМ.
2. Возможность значительного снижения с помощью неводного электрофореза концентрации стабилизатора в золях.
3. Возможность формирования композитов с равномерным объемным распределением наночастиц в гидрофобных полимерах.
4. Образование поверхностных проводящих пленок на полимерах.
5. Формирование неоднородных структур из наночастиц в золях наночастицы-полимер-хлороформ проведением совместных электрофореза и испарения.
6. Образование электростатически связанных агрегатов типа core@shell

3.8.6 Фотодеструкция в присутствии наночастиц TiO₂

Помимо использования полученных золей для формирования разнообразных пленок также исследовали полезные свойства непосредственно самих золей. Была показана фотодеградация (фотодеструкция) индикатора малахитового зеленого ($C = 1.08 \cdot 10^{-2}$ М) в присутствии наночастиц диоксида титана.

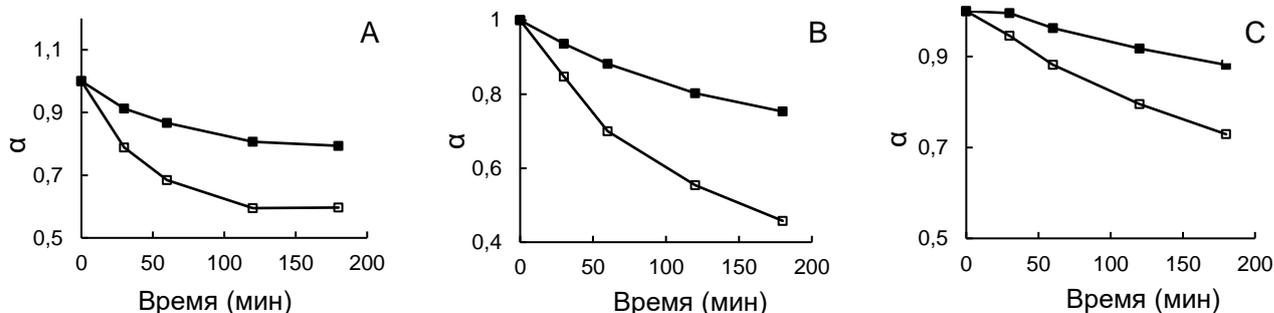


Рис. 92. Графики зависимости степени деградации индикатора от времени в растворе с наночастицами TiO₂ в 0,25 М АОТ в декане с различным содержанием водной псевдофазы (0,15 (10 нм) (А); 0,45 (20 нм) (В) и 0,85 (220 нм) (С) об. %). (закрашенные символы – в темноте, не закрашенные – под УФ-лампой)

В пробирки с наночастицами TiO₂ разного размера (или с различным содержанием водной псевдофазы 0.15 (10 нм), 0.45 (20 нм) и 0.85 (220 нм) об. %, соответственно) вводили 0.5 об.% индикатора, а затем фиксировали изменение интенсивности окраски по оптической плотности во времени, снимая спектры поглощения на спектрофотометре. Одну партию растворов ставили в

тёмное место, а вторую под УФ-лампу. Через определённый интервал времени (каждые 20 минут) снимали спектры поглощения всех растворов. Были построены графики зависимости степени деградации красителя от времени для наночастиц TiO_2 разного размера (с различным содержанием водной псевдофазы – 0.15 (10 нм), 0.45 (20 нм) и 0.85 (220 нм) об. %, соответственно), представленные на рисунке 92.

Исходя из полученных результатов, можно сказать, что под светом УФ-лампы малахитовый зелёный, в присутствии наночастиц диоксида титана, быстрее уменьшает свою интенсивность светорассеяния, чем в темном месте. Но степень деградации красителя, рассчитанная по формуле: $\alpha = A_t/A_0$, не опускалась ниже значения $\alpha = 0,5$.

Были построены графики зависимости степени деградации от времени для наночастиц TiO_2 разного размера (с различным содержанием водной псевдофазы), которые представлены на рисунке.

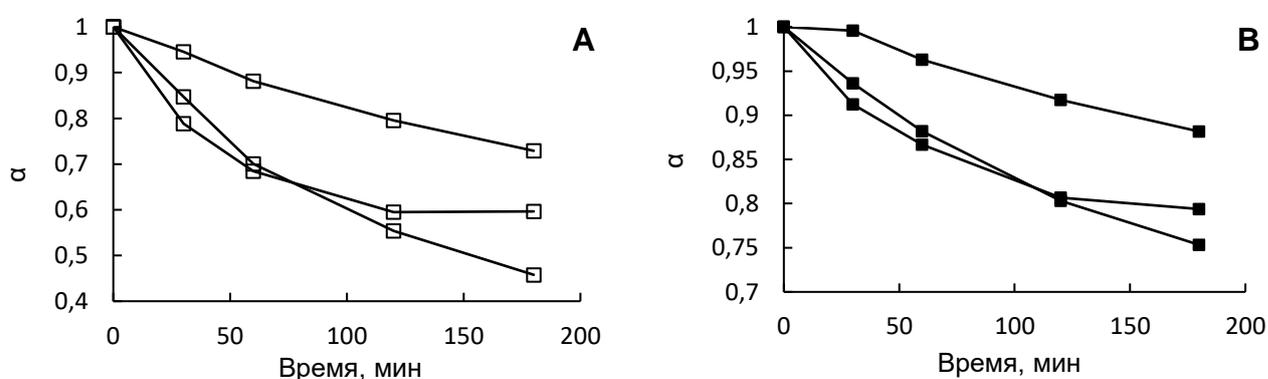


Рис. 93. Зависимость степени деградации индикатора от времени для растворов 0.25 АОТ в декане/0.012 М ТИРТ с различным содержанием водной псевдофазы (0.15 (10 нм), 0.45 (20 нм) и 0.85 (220 нм) об. %). На графике (А) для частиц, находящихся под УФ-лампой, а на (В) для частиц, стоявших в темноте.

Из графиков видно, что для системы с содержанием водной псевдофазы 0.45 об. %, деградация красителя происходит быстрее и полнее (и в темноте, и под действием УФ-лампы), относительно систем с другим содержанием водной псевдофазы.

Также было показано, что в течение долгого времени интенсивность светорассеяния данных растворов почти не меняется, растворы после измерений оставили на 3 дня и затем заново сняли спектры поглощения, и величина оптической плотности, а, следовательно, и степени деградации, практически не изменилась для всех систем.

Таким образом показано, что полученные наночастицы диоксида титана обладают каталитическими свойствами. Определено, что наночастицы размером 20 нм обладают наибольшей каталитической активностью при фотодеструкции индикатора малахитового зеленого.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована структура растворов АОТ в предельных углеводородах, в смеси н-гексадекан-хлороформ и в воде. Установлены носители и концентрации свободных зарядов, что позволило корректно рассчитать толщину диффузной частиц ДЭС, электрокинетические потенциалы наночастиц Ag, Au, SiO₂ и TiO₂ и энергии их взаимодействий в рамках теории ДЛФО. Разработанная процедура замены растворителя в органозолях методом неводного электрофореза и применение смесей неполярный-полярный растворитель дало возможность значительно увеличить электрофоретическую подвижность наночастиц в области низких концентраций АОТ. Показано, что из электрофоретических концентратов наночастиц металлов и оксидов, и их редиспергатов в различных растворителях и их смесях можно получать испарением и (или) термолизом поверхностные пленки с полезными свойствами (электропроводимостью, фотоактивностью и сенсорикой).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В обратных микроэмульсиях и эмульсиях АОТ синтезированы и охарактеризованы (ФКС, PALS и спектрофотометрией) исходные органозоли наночастиц Ag, Au, SiO₂ и TiO₂ с разным гидродинамическим диаметром (5 ÷ 225 нм) и электрофоретической подвижностью ($-0.9 \cdot 10^{-10} \div 3.8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$). Показано, что эффективным способом, увеличивающим подвижность наночастиц, является разбавление исходных органозолой хлороформом.

2. Методами ФКС, кондуктометрии и ¹H-ЯМР спектроскопии установлены носители и концентрации свободных зарядов как в органических, так и в водных растворах АОТ: в смеси при концентрациях менее $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ носителями зарядов являются ионизированные молекулы АОТ, при концентрациях свыше $2.5 \cdot 10^{-1} \text{ М}$ - мицеллы; ионизация в обоих случаях протекает по механизму диспропорционирования. В водных растворах в области концентраций до $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ носителями являются молекулы АОТ; при концентрациях $10^{-2} \div 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ – мицеллы АОТ. Ионизация в воде протекает по механизму диссоциации. В переходных областях носителями свободных зарядов являются как мицеллы, так и молекулы АОТ.

3. В хлороформе при концентрации АОТ $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ получены рекордные для сред с низкой диэлектрической проницаемостью (2÷5) значения электрофоретической подвижности наночастиц: $3.6 \cdot 10^{-9} \text{ (Au)}$, $3.2 \cdot 10^{-9} \text{ (Ag)}$ и $2.6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с}) \text{ (SiO}_2\text{)}$. Увеличение концентрации АОТ и содержания гексадекана в смеси гексадекан-хлороформ приводит к резкому падению подвижности. Установлены концентрационные диапазоны применимости приближений Смолуховского и Хюккеля-Онзагера для корректных расчетов из электрофоретических подвижностей дзета-потенциалов исследованных наночастиц.

4. Полученные значения дзета-потенциалов были использованы для анализа стабильности золей SiO₂ в рамках теории ДЛФО. Высота энергетического барьера парных межчастичных взаимодействий в гидрозольях составила 35÷96 кТ; в органозолях 0.7÷11 кТ. Расчеты хорошо коррелируют с экспериментом: гидродинамический диаметр и интенсивность светорассеяния частиц в первом случае не изменялись во времени для всех концентраций АОТ, во втором при низких концентрациях АОТ органозоли были стабильны, при высоких ($2.5 \cdot 10^{-3} \div 2.5 \cdot 10^{-1} \text{ М}$) коагуляция начиналась сразу после приготовления.

5. Из электрофоретических концентратов наночастиц получены различные пленки, агрегаты и композиты: термолизом при 250 °С тонкие проводящие ($R = 0.41 \text{ Ом на квадрат}$) пленки Au, Ag и Au-Ag на стеклянных подложках; сорбцией в хлороформе при низких концентрациях АОТ электростатически связанные агрегаты типа Au@SiO₂, Ag@SiO₂ Au-Ag@SiO₂ в виде ультрадисперсных порошков и органозолой; органические композиты наночастиц Au, Ag и Au-Ag в матрице полистирола.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность всем коллегам из лаборатории химии экстракционных процессов (302) ИНХ СО РАН за неоценимую помощь и ежедневную поддержку. Особую благодарность хотелось бы выразить своему научному руководителю д.х.н., зав. лаб. **Александру Ивановичу Булавченко** за ценные замечания и наставления и, прежде всего, за замечательное руководство и постоянное внимание в ходе всего срока выполнения диссертационной работы.

Кроме того, автор благодарит всех соавторов опубликованных работ и коллег за помощь и важные замечания при выполнении работ и обсуждении результатов: к.х.н. **Марину Геннадиевну Демидову** за помощь в синтезе наночастиц TiO_2 и SiO_2 , **Сергея Прокопьевича Бардаханова** (ИТПМ СО РАН) за предоставленный образец нанопорошка диоксида кремния, **Компанькова Николая Борисовича** за анализы растворов АОТ методом ^1H -ЯМР спектроскопии, **Евгения Анатольевича Максимовского** за анализ пленок Ag, Au, SiO_2 , TiO_2 методом СЭМ и EDX, **Владимира Ивановича Зайковского** (ИК СО РАН) за анализ наночастиц Ag, Au, SiO_2 , TiO_2 методом ПЭМ, к.х.н. **Илью Викторовича Королькова** за анализ пленок Au, Ag методом РФА, **Ольгу Александровну Булавченко** (ИК СО РАН) за дифракционные анализы композитов Ag-АОТ и Au-АОТ, **Павла Евгеньевича Плюсина** за термогравиметрические анализы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Badila M., Hebraud A., Brochon C., Hadziioannou G. Design of colored multilayered electrophoretic particles for electronic inks // *Appl. Mater. Interfaces.* – 2011. – V. 3. – P. 3602 – 3610.
2. Duan J., Feng Y., Yang G., Xu W., Li X., Liu Y., Zhao J. Novel synthesis and characterization of yellow inorganic/organic composite spheres for electrophoretic display // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – V. 48, № 3. – P. 1468 – 1475.
3. Noel A., Mirbel D., Cloutet E., Fleury G., Schatz C., Navarro C., Hadziioannou G., Brochon C. Tridodecylamine, an efficient charge control agent in non-polar media for electrophoretic inks application // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 428. – P. 870 – 876.
4. Ivanova A.G., Khamova T.V., Gubanova N.N., Masalovich M.S., Zagrebelnyy O.A., Khoroshavina Yu.V., Nikolaev A.M., Kovalenko A.S., Kruchinina I.Yu., Shilova O.A. Chemistry and manufacturing technology of electronic ink for electrophoretic displays // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2020. – V. 65. – P. 1985 – 2005.
5. Kamyshny A., Steinke J., Magdassi S. Metal-based inkjet inks for printed electronics // *Open Appl. Phys. J.* – 2011. – V. 4. – P. 19 – 36.
6. Kamyshny A., Magdassi S. Conductive nanomaterials for printed electronics // *Small.* – 2014. – V. 10. – P. 3515 – 3535.
7. Kamyshny A., Magdassi S. Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics // *Chem. Soc. Rev.* – 2019. – V. 48. – P. 1712 – 1740
8. Besra L., Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) // *Prog. Mater. Sci.* – 2007. – V. 52. – P. 1 – 61.
9. Corni I., Ryan M.P., Boccaccini A.R. Electrophoretic deposition: from traditional ceramics to nanotechnology // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 28. – P. 1352 – 1367.
10. Park J.H., Park J.M. Electrophoretic deposition of graphene oxide on mild carbon steel for anti-corrosion application // *Surf. Coat. Tech.* – 2014. – V. 254. – P. 167 – 174.
11. Ollik K., Rybarczyk M., Karczewski J., Lieder M. Fabrication of anti-corrosion nitrogen doped graphene oxide coatings by electrophoretic deposition // *App. Surf. Sci.* – 2020. – V. 499. – P. 143914 (1 – 7).
12. Cabanas-Polo S., Bocaccini A.R. Electrophoretic deposition of nanoscale TiO₂: technology and applications // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2016. – V. 36. – P. 265 – 283.
13. Won Y., Meeker S.P., Trappe V., Weitz D.A., Diggs N.Z., Emert J.I. Effect of temperature on carbon-black agglomeration in hydrocarbon liquid with adsorbed dispersant // *Langmuir.* – 2005. – V. 21, № 3. – P. 924 – 932

14. Touchard G.J. Flow electrification of liquids // *Electrost.* – 2001. V. 51. – P. 440 – 447
15. Tolpekin V.A., van den Ende D., Duits M.H., Mellema J. Flow electrification in nonaqueous colloidal suspensions, studied with video microscopy // *Langmuir.* – 2004. – V. 20. – P. 8460 – 8467
16. Tadros T.F. *Applied Surfactants: Principles and Applications.* New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. P. 654
17. Riabtseva A., Mitina N., Grytsyna I., Boiko N., Garamus V.M., Stryhanyuk H., Stoika R., Zaichenko A. Functional micelles formed by branched polymeric surfactants: Synthesis, characteristics, and application as nanoreactors and carriers // *Eur. Polym. J.* – 2016. – V. 75. – P. 406 – 422
18. Deraedt C., Astruc D. Supramolecular nanoreactors for catalysis // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – V. 324. – P. 106 – 122
19. Lee J., Zhou Z.L., Alas G., Behrens S.H. Mechanisms of particle charging in nonpolar dispersions // *Langmuir.* – 2015. V. 31, № 44. – P. 11989 – 11999
20. Smith G.N., Kemp R., Pegg J.C., Rogers S.E., Eastoe J. Sulfosuccinate and sulfocarboxylate surfactants as charge control additives in nonpolar solvents // *Langmuir.* – 2015. – V. 31. – P. 13690 – 13699
21. Poovarodom S., Berg J.C. Effect of particle and surfactant acid-base properties on charging of colloids in apolar media // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – V. 346. – P. 370 – 377
22. Rosen M.J., Kunjappu J.T. *Surfactants and interfacial phenomena.* A Wiley-Interscience publication. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. P. 616
23. Rosen M.J. The relationship of structure to properties in surfactants // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 1972. – V. 49. – P. 293 – 297.
24. McGowan J.C., Sowada R. Characteristic volumes and properties of surfactants // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 1993. – V. 58. – P. 357 – 361.
25. Porter M.R. *Handbook of surfactants.* Springer Science. New York. 1991. P. 223.
26. Русанов А.И. Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992
27. Русанов А.И., Куни Ф.М., Гринин А.П., Щёкин Ф.К. Термодинамические характеристики мицеллообразования в капельной модели сферического молекулярного агрегата ПАВ // *Колл. Ж.* – 2002. – Т. 64, № 5. – С. 605 – 616
28. Куни Ф.М., Щёкин А.К., Гринин А.П., Русанов А.И. Термодинамические характеристики мицеллообразования в капельной и квазикапельной моделях молекулярных агрегатов ПАВ при учете экспериментальных данных о равновесном распределении мицелл // *Колл. Ж.* – 2003. – Т. 65, № 4. – С. 459 – 466

29. De T.K., Maitra A. Solution behavior of Aerosol OT in non-polar solvents // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1995. – V. 59. – P. 95 – 193
30. Eicke H.F., Arnold V. Interactions of proton donors with colloidal electrolytes in apolar solvents // *J. Colloid Interface Sci.* – 1974. – V. 46. – P. 101 – 110
31. Tamura K., Schelly Z.A. Reversed micelle of Aerosol-OT in benzene. 3. Dynamics of the solubilization of picric acid // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103. – P. 1018 – 1022
32. Ueno M., Kishimoto H. Behavior of aerosol OT in carbon tetrachloride // *Yakugaku Zasshi.* – 1974. – V. 94. – P. 724 – 728
33. Zulauf M., Eicke H.-F. Inverted micelles and microemulsions in the ternary system H₂O/Aerosol OT/Isooctane as studied by photon correlation spectroscopy // *J. Phys. Chem.* – 1979. – V. 83, N 4. – P. 480 – 486.
34. Peri J.B. The state of solution of aerosol OT in nonaqueous solvents // *J. Colloid Interface Sci.* – 1969. – V. 29, N. 1. – P. 6 – 15.
35. Eicke H.-F., Christen H. Is water critical to the formation of micelles in apolar media? // *Helvetica Chimica Acta.* – 1978. – V. 61, N. 6. – P. 2258-2263
36. Hasegawa M., Sugimura T., Shindo Y., Kitahara A. Structure and properties of AOT reversed micelles as studied by the fluorescence probe technique // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng.* – 1996. – V. 109. – P. 305 – 318.
37. Giammona G., Goffredi F., Turco Liveri V., Vasallo G. Water structure in water/AOT/n-heptane microemulsions by FT-IR spectroscopy // *J. Colloid Interface Sci.* – 1992. – V. 154. – P. 411 – 415.
38. Boissiere C., Brubach J.B., Mermet A., de Marzi G., Bourgaux C., Prouzet E., Roy P. Water confined in lamellar structures of AOT surfactants: an infrared investigation // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 1032 – 1035.
39. Hilfiker R., Eicke H.F., Sager W., Steeb C., Gehrke R. Form and structure factors of water/AOT/oil microemulsions from synchrotron SAXS // *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – P. 677 – 683.
40. Sheu E.Y., Chen S.H., Huang J.S. Structure and growth of bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate micelles in aqueous solutions // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91, N 12. – P. 3306–3310.
41. Stahla M.L., Baruah B., James D.M., Johnson M.D., Levinger N.E., Crans D.C. ¹H-NMR studies of Aerosol OT reverse micelles with alkali and magnesium counterions: preparation and analysis of MAOTs // *Langmuir.* – 2008. – V. 24. – P. 6027 – 6035.
42. Kotlarchyk M., Huang J.S., Chen S.H. Structure of AOT reversed micelles determined by small-angle neutron scattering // *J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89, N 20. – P. 4382–4386

43. Yoshimura Yu., Abe I., Ueda M., Kajiwara K., Hori T., Schelly Z.A. Apparent molar volume of solubilized water in AOT/isooctane/water reverse micellar aggregates // *Langmuir*. – 2000. – V. 16, N 8. – P. 3633–3635
44. Ueno M., Kishimoto H., Kyogoku Y. ¹³C-NMR study of Aerosol OT in chloroform // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1976. – V. 49. – P. 1776 – 1779.
45. Bulavchenko A.I., Batishchev A.F., Batishcheva E.K., Torgov V.G. Modeling of the electrostatic interaction of ions in dry isolated micelles of AOT by the method of direct optimization // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – V. 106, N 25. – P. 6381–6389
46. Fletcher, P. D. I., Howe, A. M., Robinson, B. H. The kinetics of solubilisate exchange between water droplets of a water-in-oil microemulsion // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. – 1987. – V. 83, N. 4. – P. 985-1006.
47. Bagwe, R. P., Khilar, K. C. Effects of intermicellar exchange rate on the formation of silver nanoparticles in reverse microemulsions of AOT // *Langmuir*. – 2000. – V. 16, N. 3. – P. 905-910
48. Petit C., Lixon P., Pileni M.P. In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 12974 – 12983.
49. Zhang W., Qiao X., Chen J. Synthesis of nanosilver colloidal particles in water/oil microemulsions // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2007. – V. 299. – P. 22 – 28.
50. Hengelin A., Giersig M. Formation of colloidal silver nanoparticles: capping action of citrate // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – V. 103. – P. 9533 – 9539.
51. Tripathi G.N.R., Clements M. Adsorption of 2-mercaptopyrimidine on silver nanoparticles in water // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – V. 107. – P. 11125 – 11132.
52. Yin Y., Li Z.Y., Zhong Z., Gates B., Xia Y., Venkateswaran S. Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – P. 522 – 527.
53. Qu L., Dai L. Novel silver nanostructures from silver mirror reaction on reactive substrates // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 103. – P. 13985 – 13990.
54. Taleb A., Petit C., Poleni M.P. Synthesis of highly monodisperse silver nanoparticles from AOT reverse micelles: a way to 2D and 3D self-organization // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 950 – 959.
55. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л., Бусев С.А., Ревина А.А. Кинетика образования наночастиц серебра в обратных мицеллах. 1. Интегральные модели и связь параметров с процессами на микроуровне. // *Коллоид. журн.* – 2015. – Т. 77. – С. 477 – 488.

56. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л., Бусев С.А., Ревина А.А. Кинетика образования наночастиц серебра в обратных мицеллах. 2. Исследование параметров. // Коллоид. журн. – 2015. Т. 77. – С. 742 – 755.
57. Egorova, E. M., Revina, A. A. Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quercetin // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. – 2000. – V. 168. – P. 87-96
58. Tamura S., Takeuchi K., Csencsits R., Fan L., Otomo T., Saboungi M.L. Colloidal silver iodide: synthesis by a reverse micelle method and investigation by a small-angle neutron scattering study // J. Electroan. Chem. – 2003. – V. 559. – P. 103 – 109.
59. Bae D.S., Kim E.J., Bang J.H., Kim S.W., Han K.S., Lee J.K., Kim B.I., Adair J.H. Synthesis and characterization of silver nanoparticles by a reverse micelle process // Met. Mat. Int. – 2005. – V. 11. – P. 291 – 294.
60. Myachina G.F., Kon'kova T.V., Korzhova S.A., Ermakova T.G., Pozdnyakov A.S., Sukhov B.G., Trofimov B.A., Arsent'ev K.Yu., Likhoshvai E.V. Gold nanoparticles stabilized with water soluble biocompatible poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) // Doklady Chem. – 2010. – V. 431. – P. 50 – 51.
61. Sarathy K.V., Kulkarni G.U., Rao C.N.R. A novel method of preparing thiol-derivatised nanoparticles of gold, platinum and silver forming superstructures // Chem. Commun. – 1997. – V. 6. – P. 537 – 538.
62. Zhao H.Q., Lin L., Li J.R., Tang J.A., Duan M.X., Jiang L. DNA biosensor with high sensitivity amplified by gold nanoparticles // J. Nanoparticle Res. – 2001. – V. 3. – P. 321 – 323.
63. Rapoport D.H., Vogel W., Colfen H., Schlogli R. Ligand-stabilized metal clusters: reinvestigation of the structure of “Au₅₅[P(C₆H₅)₃]₁₂Cl₆” // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V. 101. – P. 4175 – 4183.
64. Дыкман Л.А., Ляхов А.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю. Синтез коллоидного золота с применением высокомолекулярных восстановителей // Колл. Журн. – 1998. – Т. 60. – С. 757 – 765.
65. Levchenko L.A., Golovanova S.A., Lariontseva N.V., Sadkov A.P., Voilov D.N., Shul'Ga Yu.M., Nikitenko N.G., Shestakov A.F. Synthesis and study of gold nanoparticles stabilized by bioflavonoids // Russ. Chem. Bull. – 2011. – V. 60. – P. 426 – 433.
66. Pal A. Photochemical dissolution of gold nanoparticles by bromine containing trihalomethanes (THMs) in an aqueous triton X-100 medium and its analytical application // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2001. – V. 142. – P. 59 – 65.
67. Sau T.K., Pal A., Jana N.R., Wang Z.L., Pal T. Size controlled synthesis of gold nanoparticles using photochemically prepared seed particles // J. Nanoparticle Res. – 2001. – V. 3. – P. 257–261.

68. Pal A. Preparation of ultrafine colloidal gold particles using a bioactive molecule // *J. Nanoparticle Res.* – 2004. – V. 6. – P. 27–34.
69. Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Татарчук В.В. Кинетика синтеза и механизм коагуляции наночастиц золота в обратных мицеллах triton X-42 // *Журн. Физич. Химии.* – 2005. – Т. 82. – С. 920 – 925.
70. Longenberger L., Mills G. Formation of metal particles in aqueous solutions by reactions of metal complexes with polymers // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 475 – 478.
71. Longo A., Calandara P., Casaletto M.P., Giordano C., Venezia A.M., Turco Liveri V. Synthesis and physico-chemical characterization of gold nanoparticles softly coated by AOT // *Mat. Chem. Phys.* – 2006. – V. 96. – P. 66 – 72.
72. Chaing C.L., Hsu M.B., Lai L.B. Control of nucleation and growth of gold nanoparticles in AOT/Span80/isooctane mixed reverse micelles // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 3891 – 3895.
73. Spirin M.G., Brichkin S.B., Razumov V.F. Synthesis and stabilization of gold nanoparticles in reverse micelles of Aerosol OT and triton X-100 // *Coll. J.* – 2005. – V. 67. – P. 485 – 490.
74. Arcoleo V., Turco Liveri V. AFM investigation of gold nanoparticles synthesized in water/AOT/n-heptane microemulsions // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 258. – P. 223 – 227.
75. Спири́н М.Г., Брички́н С.Б., Разу́мов В.Ф. Использование обратных мицелл для получения наночастиц золота ультрамалого размера // *Рос. Нанотехнологии.* – 2006. – Т. 1. – С. 121 – 126.
76. Herrera A.P., Resto O., Briano J.G., Rinaldi C. Synthesis and agglomeration of gold nanoparticles in reverse micelles // *Nanotechnology.* – 2005. – V. 16. – P. S618 – S625.
77. Kim K. D., Kim S. H., Kim H. T. Applying the Taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis of TEOS in micelles // *Colloids Surf. A* – 2005. – V. 254. – P. 99 – 105.
78. Li G. L., Wang G. H. Synthesis of nanometer-sized TiO₂ particles by a microemulsion method // *Nanostruct. Mater.* – 1999. – V. 11, N. 5. – P. 663-668.
79. Tang D., Zhang W., Zhang Y., Qiao Z.A., Liu Y., Huo Q. Transition metal complexes on mesoporous silica nanoparticles as highly efficient catalysts for epoxidation of styrene // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 356. – P. 262 – 266.
80. Lee M.S., Lee J.D., Kim H.D., Hong S.S. Synthesis of nanosized TiO₂-SiO₂ particles in microemulsions stabilized by anionic surfactants // *Mater. Sci. Forum.* – 2011. – V. 695. – P. 602 – 605.

81. Chung, S.H., Lee, D.W., Kim, M.S., Lee, K.Y. The synthesis of silica and silica–ceria, core–shell nanoparticles in a water-in-oil (W/O) microemulsion composed of heptane and water with the binary surfactants AOT and NP-5 // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 355. – P. 70 – 75.
82. Fu X., Qutubuddin S. Synthesis of titania-coated silica nanoparticles using a nonionic water-in-oil microemulsion // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2001. – V. 179. – P. 65 – 70.
83. Yuying P., Jianzhang F., Feng P., Baojian L., Lei H. Microemulsion Synthesis of Nanosized SiO₂/TiO₂ particles and Their Photocatalytic Activity // *Chinese J. Catal.* – 2007. – V. 28. – P. 251 – 256.
84. Hong S.S., Lee M.S., Park S.S., Lee G.D. Synthesis of nanosized TiO₂/SiO₂ particles in the microemulsion and their photocatalytic activity on the decomposition of p-nitrophenol // *Catal. Today.* – 2003. – V. 87. – P. 99 – 105.
85. Lee M.S., Lee G.D., Park S.S., Ju C.S., Lim K.T., Hong, S.S. Synthesis of TiO₂ particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity // *Catal. Today.* – 2005. – V. 101. – P. 283 – 290.
86. Li G. L., Wang G. H. Synthesis of nanometer-sized TiO₂ particles by a microemulsion method // *Nanostruct. Mater.* – 1999. – V. 11, N. 5. – P. 663-668
87. Hingorani S., Pillai V., Kumar P., Multani M.S., Shah D.O. Microemulsion mediated synthesis of zinc-oxide nanoparticles for varistor studies // *Mat. Res. Bul.* – 1993. – V. 28. – P. 1303 – 1310.
88. Sathyamurthy S., Leonard K.J., Dabestani R.T., Paranthaman M.P. Reverse micellar synthesis of cerium oxide nanoparticles // *Nanotechnology.* – 2005. – V. 16. – P. 1960 – 1964.
89. Jin R., Cao Y.W., Mirkin C.A., Kelly K.L., Schatz G.C., Zheng J.G. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms // *Science.* – 2001. – V. 294. – P. 1901 – 1903.
90. Nassar N.N., Husein M.M. Study and modeling of iron hydroxide nanoparticle uptake by AOT (w/o) microemulsions // *Langmuir.* – 2007. – V. 23. – P. 13093 – 13103.
91. Huang H., Xu G.Q., Chin W.S., Gan L.M., Chew C.H. Synthesis and characterization of Eu:Y₂O₃ nanoparticles // *Nanotechnology.* – 2002. – V. 13. – P. 318 – 323.
92. Husein M.M., Rodil E., Vera J.H. A novel approach for the preparation of AgBr nanoparticles from their bulk solid precursor using CTAB microemulsions // *Langmuir.* – 2006. – V. 22. – P. 2264 – 2272.
93. Quinlan F.T., Kuther J., Tremel W., Knoll W., Risbud S., Stroeve P. Reverse micelle synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles // *Langmuir.* – 2000. – V. 16. – P. 4049 – 4051.
94. Hunter R.J. Foundations of colloid science. Clarendon Press, Oxford. 1992.

95. Verwey E.J., Overbeek J.T.G. Theory of the stability of lyophobic colloids. Dover, New York. 1999.
96. Hwang G., Gomez-Flores A., Bradford S.A., Choi S., Jo E., Kim S.B., Tong M., Kim H. Analysis of stability behavior of carbon black nanoparticles in ecotoxicological media: hydrophobic and steric effects // *Colloid. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2018. – V. 554. – P. 306 – 316.
97. Overbeek J.T.G. Double-layer interaction between spheres with unequal surface potential // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1988. – V. 84. – P. 3079–3091
98. Carinie S.L., Chan D.Y.C., Stankovich J. Computation of forces between spherical colloidal particles: nonlinear Poisson-Boltzmann theory // *J. Colloid Interface Sci.* – 1994. – V. 165, N 1. – P. 116-128.
99. Hogg R., Healy T.W., Fuerstenau D.W. Mutual coagulation of colloidal dispersions // *Trans. Faraday Soc.* – 1966. – V. 62. – P. 1638–1651.
100. Haoping W., Jin J., Blum L. Improvement on the Derjaguin's method for the interaction of spherical particles // *Colloid and polymer science.* – 1995. – V. 273, N 4. – P. 359–363.
101. Jatav S., Joshi Y.M. Analyzing a fractal gel of charged oblate nanoparticles in a suspension using time-resolved rheometry and DLVO theory // *Faraday Discuss.* – 2015. – V. 186. – P. 199 – 213.
102. He Y.T., Wan J., Tokunaga T. Kinetic stability of hematite nanoparticles: the effect of particle sizes // *J. Nanoparticle Res.* – 2007. – V. 10. – P. 321 – 332.
103. Zareei M., Yoozbashizadeh H., Madaah Hosseini H. R. Investigating the effects of pH, surfactant and ionic strength on the stability of alumina/water nanofluids using DLVO theory // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2019. – V. 135. – P. 1185 – 1196.
104. Kim T., Lee Ch., Joo S., Lee K. Kinetics of gold nanoparticle aggregation: experiments and modeling // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 318. – P. 238–243
105. Kim T., Lee K., Gong M., Joo S.W. Control of gold nanoparticle aggregates by manipulation of interparticle interaction // *Langmuir.* – 2005. – V. 21. – P. 9523 – 9528.
106. Abdelfatah E. R., Kang K., Pournik M., Shiao B., Harwell J., Haroun M. R., Rahman M. M. Study of nanoparticle adsorption and release in porous media based on the DLVO theory // *SPE Latin America Caribbean Petr. Eng. Conference.* – 2017. – P. 1 – 16.
107. Dehghan Monfared A., Ghazanfari M. H., Jamialahmadi M., Helalizadeh A. Adsorption of silica nanoparticles onto calcite: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and DLVO analysis // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V. 281. – P. 334–344.
108. Sainis S.K., Merrill J.W., Duffresne E.R. Electrostatic interactions of colloidal particles at vanishing ionic strength // *Langmuir.* – 2008. – V. 24, N 3. – P. 13334-13337

109. Den W., Huang Ch. Electrocoagulation for removal of silica nano-particles for chemical-mechanical-planarization waste water // *Colloid. Surf. A.* – 2005. – V. 254. – P. 81–89
110. Mondainmonval O., Lealcalderon F., Phillip J., Bibette J. Depletion forces in the presence of electrostatic double layer repulsion // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 75. – P. 3364–3367.
111. Mitchell J.K. *Fundamentals of Soil Behavior.* John Wiley & Sons, Inc., New York. 1976
112. Kitahara A., Karasawa S., Yamada H. The effect of water on electrokinetic potential and stability of suspensions in nonpolar media // *J. Colloid Interface Sci.* – 1967. – V. 25. – P. 490–495.
113. Henry D.C. Cataphoresis of suspended particles. I. The equation of Cataphoresis // *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* – 1931. – V. 133. – P. 106–129.
114. Russel W.B., Saville D.A., Schowalter, W.R. *Colloidal Dispersions,* Cambridge University Press: New York, 1989.
115. Ohshima H. Approximate analytic expression for the electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle // *J. Colloids Interface Sci.* – 2001. – V. 239. – P. 587–590.
116. Ohshima H. Approximate analytic expression for the electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle in a solution of general electrolytes // *Colloids Surf. A.* – 2005. – V. 267. – P. 50–55.
117. Ohshima H. A simple expression for Henry's function for the retardation effect in electrophoresis of spherical colloidal particles // *J. Colloid Interface Sci.* – 1994. – V. 168. – P. 269–271.
118. Huckel E. The cataphoresis of the sphere // *Phys. Z.* – 1924. – V. 25. – P. 204–209.
119. Smoluchowski M. Contribution a la theorie de l'endosmose electrique et de quelques phenomenes correlatifs // *Bull. Int. Acad. Sci. Cracovie.* – 1903. – V. 8. – P. 182–200.
120. O'Brien R.W., White L.R. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* – 1978. – V. 74. – P. 1607–1626.
121. Hsu M.F., Dufresne E.R., Weitz D.A. Charge stabilization in nonpolar solvents // *Langmuir.* – 2005. – V. 21. – P. 4881–4887.
122. Strubbe F., Verschuren A.R.M., Schlangen L.J.M., Beunis F., Neyts K. Generation current of charged micelles in nonaqueous liquids: measurements and simulations // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 300. – P. 396–403.
123. Cao H., Lu N., Ding B., Qi M. Regulation of charged reverse micelles on particle charging in nonpolar media // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 12227–12234.
124. Eicke H.F., Borkovec M., Das-Gupta B. Conductivity of water-in-oil microemulsions: a quantitative charge fluctuation model // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93. – P. 314–317.

125. Barz D.P.J., Vogel M.J., Steen P.H. Determination of the zeta potential of porous substrates by droplet deflection: II. Generation of electrokinetic flow in nonpolar liquid // *Langmuir*. – 2010. – V. 26, N 5. – P. 3126–3133
126. Morrison I.D., Ross S. *Colloidal Dispersion*. John Wiley and Sons, Inc., New York. 2002.
127. Denat A., Gosse D., Gosse J.P. Conductivite electrique de solutions du surfactants dans les hydrocarbures // *Rev. Phys. Appl.* – 1981. – V. 16. – P. 673–678.
128. Davis T.G., Gibson G.A., Luebbe R.H., Yu K. Conduction processes in lecithin/isopar solutions as a model for liquid toner charge direction // 5th Inter. Cong. Adv. Non-impact Printing Techn. – 1989. – P. 404–416.
129. Fuoss R.M., Kraus C.A. Properties of electrolytic solutions. IV. The conductance minimum and the formation of triple ions due to the action of columbic forces // *J. Am. Chem. Soc.* – 1933. – V. 55. – P. 2387–2399.
130. Karvar M., Strubbe F., Beunis F., Kemp R., Smith A., Goulding M., Neyts K. Transport of charged Aerosol OT inverse micelles in nonpolar liquids // *Langmuir*. – 2011. – V. 27. – P. 10386–10391.
131. Hao T. Exploring the charging mechanisms in non-aqueous multiphase surfactant solutions, emulsions and colloidal systems via conductivity behaviors predicted with eyring's rate process theory // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – P. 476–491.
132. Strubbe F., Neyts K. Charge transport by inverse micelles in non-polar media // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2017. – V. 29, N. 45. – P. 453003
133. Lyklema J. Principles of interactions in non-aqueous electrolyte solutions // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2013. – V. 18. – P. 116–128.
134. Fuoss R.M., Kraus C.A. Ionic association. II. Several salts in dioxane-water mixtures // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – V. 79, N. 13. – P. 3304–3310.
135. Fuoss R.M. Ionic association. III. The equilibrium between ion pairs and free ions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80, N. 19. – P. 5059–5061.
136. Kim J., Anderson J.L., Garoff S., Schlangen L.J.M. Ionic conduction and electrode polarization in a doped nonpolar liquid // *Langmuir*. – 2005. – V. 21. – P. 8620–8629.
137. Guo Q., Singh V., Behrens S.H. Electric charging in nonpolar liquids because of nonionizable surfactants // *Langmuir*. – 2010. – V. 26, N. 5. – P. 3203–3207.
138. Gourdin-Bertin S., Chassagne C. Application of classical thermodynamics to the conductivity in non-polar media // *J. Chem. Phys.* – 2016. – V. 144. – P. 244501 (1–9).
139. Parlia S., Somasundaran P., Dukhin A.S. Ion-pair conductivity theory IV: SPAN surfactants in toluene and the role of viscosity // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – V. 165. – P. H170–H175.

140. Parlia S., Dukhin A.S., Somasundaran P. Ion-pair conductivity theory: mixtures of non-polar media with non-ionic surfactant // *J. Electrochem. Soc.* – 2017. – V. 164. – P. E295–E299.
141. Dukhin A.S. How non-ionic “electrically neutral” surfactants enhance electrical conductivity and ion stability in non-polar liquids // *J. Electroan. Chem.* – 2006. – V. 588, N. 1. – P. 44–50.
142. Dukhin A.S., Parlia S. Ions, ion pairs and inverse micelles in non-polar media // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2013. – V. 18, N. 2. – P. 93–115.
143. Keir R.I., Suparno, Thomas J.C. Charging behavior in the silica/Aerosol OT/decane system // *Langmuir.* – 2002. – V. 18. – P. 1463–1465.
144. Jenkins P., Basu S., Keir R.I., Ralston J., Thomas J.C., Wolffenbuttel B.M.A. The electrochemistry of nonaqueous copper phthalocyanine dispersions in the presence of a metal soap surfactant: a simple equilibrium site binding model // *J. Colloid Interface Sci.* – 1999. – V. 211. – P. 252–263.
145. Liu H., Wang S., Sun Z., Xiao Y., Li X. Studies on the charging behaviors of copper chromite black in nonpolar media with nonionic surfactants for electrophoretic displays // *J. Mater. Chem. C.* – 2016. – V. 4. – P. 323–330.
146. Park B.J., Hong S.Y., Sim H.H., Choi H.J., Yoon Y.S. Effect of charge control agent on electrophoretic characteristics of polymer encapsulated titania nanoparticle // *Mat. Chem. Phys.* – 2012. – V. 135. – P. 259–263.
147. Espinosa C.E., Guo Q., Singh V., Behrens S.H. Particle charging and charge screening in nonpolar dispersions with nonionic surfactants // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – P. 1694–16948.
148. Fang F., Zhang Y.F. DC electrical conductivity of Au nanoparticle/chloroform and toluene suspensions // *J. Mat. Sci.* – 2005. – V. 40. – P. 2979–2980.
149. Tetley K.E., Yee M.Q., Lee D. Layer-by-layer assembly of charged particles in nonpolar media // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – P. 9974–9980.
150. Strubbe F., Beunis F., Neyts K. Detection of elementary charges on colloidal particles // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100. – P. 218301 (1–4).
151. Griffin Smith P., Patel M.N., Kim J., Johnston K.P., Milner T.E. Electrophoretic mobility measurements by differential-phase optical coherence tomography // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 2614–2622.
152. Griffin Smith P., Patel M.N., Kim J., Milner T.E., Johnston K.P. Effect of surface hydrophilicity on charging mechanism of colloids in low-permittivity solvents // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 840–848.
153. Kobayashi M., Juillerat F., Galletto P., Bowen P., Borkovec M. Aggregation and charging of colloidal silica particles: effect of particle size // *Langmuir.* – 2005. – V. 21. – P. 5761–5769.

154. Bhattacharjee S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not // *J. Contr. Release.* – 2016. – V. 235. – P. 337–351.
155. Morrison I.D. Electrical charges in nonaqueous media // *Colloid. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2008. – V. 71, N 1. – P. 1–37
156. Cardellini A., Fasano M., Bigdeli M. B., Chiavazzo E., Asinari P. Thermal transport phenomena in nanoparticle suspensions // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2016. – V. 28. – P. 483003 (1–17).
157. Zhang Q., Shu X.-Z., Lucas J.M., Toste F.D., Somorjai G.A., Alivisatos, A.P. Inorganic micelles as efficient and recyclable micellar catalysts // *Nano Lett.* – 2014. – V. 14. – P. 379–383.
158. Parent M.E., Yang J., Jeon Y., Toney M.F., Zhou Z.-L., Henze D. Influence of surfactant structure on reverse micelle size and charge for nonpolar electrophoretic inks // *Langmuir.* – 2011. – V. 27. – P. 11845–11851.
159. Oh S.W., Kim C.W., Cha H.J., Pal U., Kang Y.S. Encapsulated-dye all-organic charged colored ink nanoparticles for electrophoretic image displays // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21, N 48. – P. 4987–4991.
160. Blosi M., Albonetti S., Gatti F., Baldi G., Dondi M. Au–Ag nanoparticles as red pigment in ceramic inks for digital decoration // *Dyes Pigm.* – 2012. – V. 94, N 2. – P. 355–362.
161. Magdassi S. *The Chemistry of Inkjet Inks* // Singapore: World Scientific Publishing. – 2010. – P. 356.
162. Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Татарчук В.В. Особенности синтеза и коагуляции наночастиц золота в обратных мицеллах Triton N-42 // *Журн. физ. химии.* – 2008. – Т. 82, № 5. – С. 920–925.
163. Musinski L., Liu T., Gilchrist B., Gallimore A. Electrostatic charging of micro- and nanoparticles for use with highly energetic applications // *J. Electrostat.* – 2009. – V. 67 – P. 54–61.
164. Li D., Lai W.Y., Zhang Y.Z., Huang W. Printable transparent conductive films for flexible electronics // *Adv. Mater.* – 2018. – V. 30. – P. 1704738 (1–24).
165. Патент РФ № 2461413. Способ получения катализатора Ag/SiO₂ для гетерогенного катализа молекулярного водорода в реакциях изотопного обмена протия-дейтерия и орто-пара конверсии протия» // Антонов А.Ю., Боева О.А., Ревина А.А., Сергеев М.О., Нуртдинова К.Ф. – Оpubл. 20.03.2011.
166. Mohammed F.A., Chen L., Kalaichelvan P. Inactivation of microbial infectiousness by silver nanoparticles coated condom: a new approach to inhibit HIV- and HSV-transmitted infection // *Int. J. Nanomedicine.* – 2012. – V. 7. – P. 5007–5018.

167. Patent CN № 104415090. Production method of nano-silver antibacterial agent // Qixiang S. – Publ. 18.03.2015.
168. Патент РФ № 2572421. Способ получения нанокристаллического порошка сульфида серебра // Садовников С.И., А.А. Ремпель А.А. – Оpubл. 10.01.2016. Бюлл. № 1
169. Dubeya R.S., Rajeshb Y.B.R., Morec M.A. Synthesis and characterization of SiO₂ nanoparticles via sol-gel method for industrial applications // Mater. Today: Proc. – 2015. – V. 2. – P. 3575–3579.
170. Vacassy R., Flatt R.J., Hofmann H., Choi K.S., Singh R.K. Synthesis of microporous silica spheres // J. Colloid Interface Sci. – 2000. – V. 227. – P. 302–315.
171. Nooney R., O’Connell C., Shibsekar R., Boland K., Keegan G., Kelleher S., Daniels S., McDonagh C. Synthesis and characterization of far-red fluorescent cyanine dye doped silica nanoparticles using a modified microemulsions method for application in bioassays // Sensor. Actuat. B: Chem. – 2015. – V. 221. – P. 470–479.
172. Burns A., Ow H., Wiesner U. Fluorescent core-shell silica nanoparticles: towards “Lab on a particle” architectures for nanobiotechnology // Chem. Soc. Rev. – 2006. – V. 35. – P. 1028–1042.
173. O’Reagan B., Gratzel M. A low cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films // Nature. – 1991. – V. 353. – P. 737–740.
174. Niksefat N., Jahanshahi M., Rahimpour A. The effect of SiO₂ nanoparticles on morphology and performance of thin film composite membranes for forward osmosis application // Desalination. – 2014. – V. 343. – P. 140–146.
175. Luo X., Morrin A., Killard A.J., Smyth M.R. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors // Electroanalysis. – 2006. – V. 18. – P. 319–326.
176. Cai H., Xu Y., Zhu N.N., He P.G., Fang Y.Z. An electrochemical DNA hybridization detection assay based on a silver nanoparticle label // Analyst. – 2002. – V. 127. – P. 803–808.
177. Xu H., Wang X., Zhang L. Selective preparation of nanorods and micro-octahedrons of Fe₂O₃ and their catalytic performances for thermal decomposition of ammonium perchlorate // Powder Technol. – 2008. – V. 185. – P. 176–180.
178. Dallas P., Sharma V.K., Zboril R. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: classification, synthetic paths, applications, and perspectives // Adv. Colloid Interface Sci. – 2011. – V. 166. – P. 119–135.
179. Zhang X.-F., Liu Z.-G., Shen W., Gurunathan, S. Silver nanoparticles: Synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches // Int. J. Mol. Sci. – 2016. – V. 17. – P. 1534 (1–34).

180. Ismail R.A., Almashhadani N.J., Sadik R.H. Preparation and properties of polystyrene incorporated with gold and silver nanoparticles for optoelectronic application // *Appl. Nanosci.* – 2017. – V. 7. – P. 109–116.
181. Amari H., Guerrouache M., Mahouche-Chergui S., Abderrahim R., Carbonnier B. In situ synthesis of silver nanoparticles on densely amine- functionalized polystyrene: Highly active nanocomposite catalyst for the reduction of methylene blue // *Polym. Adv. Technol.* – 2019. – V. 30. – P. 320–328.
182. El Rhazi M., Majid S., Elbasri M., Salih F.E., Oularbi L., Lafdi K. Recent progress in nanocomposites based on conducting polymer: application as electrochemical sensors // *Int. Nano Lett.* – 2018. – V. 8. – P. 79–99.
183. Huang K.-J., Zhang J.-Z., Liu Y.-J., Wang L.-L. Novel electrochemical sensing platform based on molybdenum disulfide nanosheets-polyaniline composites and Au nanoparticles // *Sens. Actuat. B: Chem.* – 2014. – V. 194. – P. 303–310.
184. Hung C.-C., Wen T.-C., Wei Y. Site-selective deposition of ultra-fine Au nanoparticles on polyaniline nanofibers for H₂O₂ sensing // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – V. 122. – P. 392–396.
185. Miao Z., Wang P., Zhong A., Yang M., Xu Q., Hao S., Hu X. Development of a glucose biosensor based on electrodeposited gold nanoparticles–polyvinylpyrrolidone–polyaniline nanocomposites // *J. Electroanal. Chem.* – 2015. – V. 756. – P. 153–160.
186. Ghanbari K. Fabrication of silver nanoparticles–polypyrrole composite modified electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine // *Synth. Met.* – 2014. – V. 195. – P. 234–240.
187. Nia P.M., Meng W.P., Alias Y. Hydrogen peroxide sensor: Uniformly decorated silver nanoparticles on polypyrrole for wide detection range // *Appl. Surf. Sci. Part B.* – 2015. – V. 357. – P. 1565–1572.
188. Prodromidis M.I., Zahran E.M., Tzakos A.G., Bachas L.G. Preorganized composite material of polyaniline–palladium nanoparticles with high electrocatalytic activity to methanol and ethanol oxidation // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2015. – V. 40. – P. 6745–6753.
189. Elbasri, M., Rhazi, M.E.: Preparation and characterization of carbon paste electrode modified by poly(1,8-diaminonaphthalene) and nickel ions particles: application to electrocatalytic oxidation of methanol. *Mater. Today Proc.* 2, 4676–4683 (2015).
190. Koussi-Daoud S., Schaming D., Martin P., Lacroix J.-C. Gold nanoparticles and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) hybrid films as counter-electrodes for enhanced efficiency in dye sensitized solar cells // *Electrochem. Acta.* – 2014. – V. 125. – P. 601–605.
191. Bardakhanov S.P., Korchagin A.I., Kuksanov N.K., Lavrukhin A.V., Salimov R.A., Fadeev S.N., Cherepkov V.V Nanopowder production based on technology of solid raw substances

- evaporation by electron beam accelerator // *Mater. Sci. Eng. D.* – 2006. – V. 132, N. 1-2. – P. 204–208.
192. Gordon A., Ford R. Handbook of chemist: physico–chemical properties, methods, bibliography. M.: Mir. – 1976. – P. 443.
193. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Издательство иностр. Лит. – 1958. – 520 с.
194. Wang P., Anderko A. Computation of dielectric constants of solvent mixtures and electrolyte solutions // *Fluid Ph. Equilibria.* – 2001. – V. 186. – P. 103–122.
195. Williams J.W., Krchma I.J. The electric moments of certain organic molecules in benzene solution // *J. Am. Chem. Soc.* – 1927. – V. 49. – P. 1676–1686.
196. Sengwa R.J., Sankhla S., Shinyashiki N. Dielectric parameters and hydrogen bond interaction study of binary alcohol mixtures // *J. Sol. Chem.* – 2008. – V. 37. – P. 137–145.
197. Патент РФ № 2644176. Способ получения стабильных высококонцентрированных органонолей на основе наночастиц серебра для получения электропроводящих плёнок // Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Демидова М.Г. – Оpubл. 08.02.2018. Бюлл. № 4.
198. Bulavchenko, A. I., Arymbaeva, A. T., Demidova, M. G., Popovetskiy, P. S., Plyusnin, P. E., Bulavchenko, O. A. Synthesis and concentration of organosols of silver nanoparticles stabilized by AOT: emulsion versus microemulsion // *Langmuir.* – 2018. – V. 34, N. 8. – P. 2815–2822.
199. Шапаренко, Н. О., Арымбаева, А. Т., Демидова, М. Г., Плюснин, П. Е., Колодин, А. Н., Максимовский, Е. А., Булавченко, А. И. Эмульсионный синтез и электрофоретическое концентрирование наночастиц золота в растворе бис (2-этилгексил) сульфосукцината натрия в н-декане // *Коллоидный журнал.* – 2019. – Т. 81, №. 4. – С. 532–540.
200. Arrigada F.J., Osseo-Asare K. Synthesis of nanosize silica in Aerosol OT reverse microemulsions // *Colloid Interface Sci.* – 1995. – V. 179. – P. 8–17.
201. Moran P.D., Bartlett J.R., Bowmaker G.A. Formation of TiO₂ sols, gels and nanopowders from hydrolysis of Ti(O-iPr)₄ in AOT reverse micelles // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 1999. – V. 15. – P. 251–262.
202. Stalos E., Choi H., Dionysion D.D. Simple procedure of making room temperature mesoporous TiO₂ films with high purity and enhanced photocatalytic activity // *Environ. Eng. Sci.* – 2007. – V. 24. – P. 13–23.
203. Wang C., Liu C., Wang Y., Shen T. Spectral characteristics and photosensitization effect on TiO₂ of fluorescein in AOT reversed micelles // *Colloid Interface Sci.* – 1998. – V. 197. – P. 126–132.
204. Mefford O.T., Carroll M.R.J., Vadala M.L., Goff J.D., Mejia-Ariza R., Saunders M., Woodward R.C., Pierre T.G.St., Davis R.M., Riffle J.S. Size analysis of PDMS-magnetite

- nanoparticle complexes: experiment and theory // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – P. 2184–2191
205. Johnson C.S. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectroscopy.* – 1999. – V. 34. – P. 203–256.
206. Evans R., Hernandez-Cid A., DalPoggetto G., Vesty A., Haiber S., Morris G.A., Nilsson M. Matrix-assisted diffusion-ordered NMR spectroscopy with an invisible matrix: a vanishing surfactant // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 449–452.
207. Law S.J., Britton M.M. Sizing of reverse micelles in microemulsions using NMR measurements of diffusion // *Langmuir.* – 2012. – V. 28. – P. 11699–11706.
208. Kuo S., Osterle F. High field electrophoresis in low conductivity liquids // *J. Colloid Interface Sci.* – 1967. – V. 25. – P. 421–428.
209. Bulavchenko A.I., Demidova M.G., Beketova D.I. Preparation of ultra-dispersed KNO_3 powders in mixed reverse micelles of Tergitol NP-4 + AOT by isothermal Evaporation Crystallization // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – V. 13. – P. 485 – 490.
210. Bulavchenko A.I., Pletnev D.N. Electrophoretic concentration of nanoparticles of gold in reversed micellar solutions of AOT // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. V. 112. – P. 16365–16369
211. Демидова М.Г., Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Зубарева А.П., Поповецкий П.С. Исследование адсорбции бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия на оксиде кремния из органоэолей серебра и золота // *Колл. Ж.* – 2016. – Т. 78. – С. 139–145.
212. Powder Diffraction File, release 2010, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA
213. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Kutovenko V.D., Pirogov B.Y., Sharafutdinov M.R., Titov V.M., Tolochko B.P., Vasiljev A.V., Zhogin I.A., Zhulanov V.V. One-coordinate X-ray detector OD-3M // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A.* – 2009. – V. 603. – P. 76–79.
214. Vinokurov Z.S., Shmakov A.N., Sadykov V.A. In situ investigation of structural changes in perovskite-like oxides based on lanthanum ferrite in media with different partial pressures of oxygen // *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* – 2013. – V. 77. – P. 138–141.
215. Lefevre G., Jolivet A. Calculation of Hamaker constants applied to the deposition of metallic oxide particles at high temperature // *Heat Exchan. Fouling Clean. VIII.* – 2009. – P. 120–124.
216. Придатко А. В., Миронюк А. В., Свицерский В. А. Анализ подходов к математическому описанию характеристик материалов с повышенной гидрофобностью // *Восточно-Европ. Ж. Передов. Техн.* – 2015. – Т. 5. – С. 30–41.
217. He Y., Wang P., Deng A.-P., Yang J., Huang Y.-P., Yang Y. Preparation of CdS Nanoparticles with Reverse Micelle Method and Photo-degradation of Malachite Green Dye // *J. Inorg. Mater.* – 2010. – V. 25, N. 11. – P. 1221-1227

218. Булавченко А.И., Сапьяник А.А., Демидова М.Г., Рахманова М.И., Поповецкий П.С. Получение электростатически связанных агрегатов CdS-SiO₂ из электрофоретических концентратов наночастиц CdS // Журн. Физ. Химии. – 2015. – Т. 89, № 5. – С. 812–818.
219. Gacek M., Brooks G., Berg J.C. Characterization of mineral oxide charging in apolar media // Langmuir. – 2012. – V. 28. – P. 3032–3036.
220. Poovardom S., Poovardom S., Berg J.C. Effect of alkyl functionalization on charging of colloidal silica in apolar media // J. Colloid Interface Sci. – 2010. – V. 351. – P. 415–420.
221. Gacek M., Bergsman D., Michor E., Berg J.C. Effects of trace water on charging of silica particles dispersed in a nonpolar medium // Langmuir. – 2012. – V. 28. – P. 11633–11638.
222. Поповецкий П.С., Булавченко А.И., Демидова М.Г., Подлипская Т.Ю. Влияние полярности органического растворителя на структуру адсорбционного слоя наночастиц золота по данным фотон-корреляционной спектроскопии // Журн. Структ. Химии. – 2015. – Т. 56. – С. 377–385.
223. Поповецкий П.С., Булавченко А.И., Демидова М.Г., Подлипская Т.Ю. Размер, заряд и электрокинетический потенциал наночастиц серебра и золота в растворах бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия в смесях н-декан-хлороформ // Коллоидн. Ж. – 2015. – Т. 77. – С. 65–72.
224. Olsson U., Lindman B. Uni- and bicontinuous microemulsions // Structure, Dynamics Equilib. Properties Colloidal Syst. – 1990. – P. 232–242.
225. Kemp R., Sanchez R., Mutch K.J., Bartlett P. Nanoparticle charge control in nonpolar liquids: insights from small-angle neutron scattering and microelectrophoresis // Langmuir. – 2010. – V. 26. – P. 6967–6976.
226. Fuoss R.M. Properties of electrolytic solutions // Chem. Rev. – 1935. – V. 17. – P. 27–42.
227. Kraus C.A. Non-aqueous solutions // Science. – 1939. – V. 90. – P. 281–289.
228. Chen Z., Hojo M. Relationship between triple ion formation constants and the salt concentration of the minimum in the conductometric curves in low-permittivity solvents // J. Phys. Chem.B. – 1997. – V. 101. – P. 10896–10902.
229. Bhattacharjee A., Roy M.N. Ion association and solvation behavior of tetraalkylammonium iodides in binary mixtures of dichloromethane + N,N-dimethylformamide probed by a conductometric study // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – V. 12. – P. 14534–14542.
230. Ceraulo L., Giorgi G., Liveri V.T., Bongiorno D., Indelicato S., Gaudio F.D. Mass spectrometry of surfactant aggregates // Eur. J. Mass. Spectrom. – 2011. – V. 17. – P. 525–541.
231. Eicke H.F., Hopman R.F., Christen H. Kinetics of conformational change during micelle formation in apolar media // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. – 1975. – V. 79. – P. 667–673.

232. Varnek A., Wipff G. Molecular modelling in solvent extraction: ionophores in pure solutions and at the liquid/liquid interface // *J. Solv. Extr. Ion Exc.* – 1999. – V. 17. – P. 1493–1505.
233. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T. Yu., Demidova M.G., Terzi E.A., Beketova D.I., Beisel N.F. The formation of Me(AOT)_n micelles as nanoreactors, crystallizers, and charging agents: cation-exchange solvent extraction versus direct injection solubilization // *Solv. Extr. Ion Exc.* – 2020. – V. 38. – P. 455–471.
234. Malik P.K., Tripathy M., Kajjam A.B., Patel S. Preferential solvation of p-nitroaniline in a binary mixture of chloroform and hydrogen bond acceptor solvents: the role of specific solute-solvent hydrogen bonding // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – V. 22. – P. 3545–3562.
235. Riddle F.L., Fowkes F.M. Spectral shifts in acid-base chemistry. 1. Van der Waals contributions to acceptor numbers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 3259–3264.
236. Ponto B.S., Berg J.C. Charging of oxide nanoparticles in media of intermediate dielectric constant // *Langmuir.* – 2019. – V. 35. – P. 15249–15256.
237. Harkot J., Janczuk B. Adsorption of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and wettability in polytetrafluoroethylene-solution-air system // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 7166–7171.
238. Shah S.S., Jamroz N.U., Sharif Q.M. Micellization parameters and electrostatic interactions in micellar solution of sodium dodecyl sulfate (SDS) at different temperature // *Colloid. Surf. A.: Physicochem. Eng. Asp.* – 2001. – V. 178. – P. 199–206.
239. Quesada M., Hidalgo-Alvarez R., Martin-Molina A. Effect of ionic van der Waals forces on the diffuse potential of model colloids // *Colloid Polym. Sci.* – 2010. – V. 288. – P. 151–158.
240. Acosta E., Bisceglia M., Fernandez J.C. Electric birefringence of AOT/water solutions // *Colloid Surf. A.* – 2000. – V. 161. – P. 417–422.
241. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. – 1969.
242. Erb R.A. Wettability of gold // *J. Phys. Chem.* – 1968. – V. 72. – P. 2412–2417.
243. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water // *Ind. Eng. Chem.* – 1936. – V. 28. – P. 988–994.
244. Choi W., Tuteja A., Mabry J.M., Cohen R.E., McKinley G.H. A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 339. – P. 208–216.
245. Nguyen T.A.H., Nguyen A.V. Increased evaporation kinetics of sessile droplets by using nanoparticles // *Langmuir.* – 2012. – V. 28. – P. 16725–16728.
246. Misyura S.Y. Droplets boiling crisis of ethanol water solution on duralumin substrate with SiO₂ nanoparticles coating // *Exp. Therm. Fluid Sci.* – 2016. – V. 75. – P. 45–52.

247. Al-Milaji K.N., Zhao H. New perspective of mitigating the coffee-ring effect: interfacial assembly // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V. 123. – P. 12029–12041.
248. Anyfantakis M., Geng Z., Morel M., Rudnik S., Braigl D. Modulation of the coffee-ring effect in particle/surfactant mixtures: the importance of particle-interface interactions // *Langmuir.* – 2015. – V. 31. – P. 4113–4120.
249. Gu Y., Li D. The ζ -potential of glass surface in contact with aqueous solutions // *J. Colloid Interface Sci.* – 2000. – V. 226. – 328–339.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Параметры шероховатости coffee rings, образованных раствором АОТ

	Амплитудные параметры							
	средние величины ординаты				пик и впадина			
	R _a	R _q	R _{sk}	R _{ku}	R _{max}	R _p	R _v	R _z
0 АОТ								
XY	15.23	20.1	0.906	4.289	116.2	76.2	40	90.12
X	17.65	21.9	0.370	2.852	108.1	57.7	50.4	89.4
Y	17.9	23.6	0.937	4.283	129.8	82.1	47.9	96.5
Среднее	17.6	21.9	0.737	3.808	118.1	72	46.1	92.3
3D	20.9	30.6	0.615	10.815	438.6	230.9	207.7	353.9
2.5·10⁻⁵ М АОТ								
XY	17.4	21.7	0.24	3.39	101.6	66.9	34.6	28.7
X	16.3	19.4	0.181	2.03	75.9	34.5	41.4	24.6
Y	12.5	15.8	0.23	2.43	67.4	27.8	39.6	17.5
Среднее	15.4	19	0.217	2.62	81.6	43.1	38.5	23.6
3D	17.9	22.4	0.054	2.835	147.9	75.2	72.7	126.8
2.5·10⁻⁴ М АОТ								
XY	12.9	16.2	0.586	3.219	76.3	48.6	27.7	49.1
X	12.4	16.2	1.26	4.338	73.1	51.9	22.9	52.9
Y	13.1	16.7	1.17	3.918	77.5	53.6	23.9	39.3
Среднее	12.8	16.4	1.01	3.825	75.6	51.4	24.8	47.1
3D	13.1	19.7	1.942	9.985	208.6	136.5	72.1	155.9
2.5·10⁻³ М АОТ								
XY	11.6	15.4	0.220	3.31	81.9	45.2	36.7	47.8
X	11.2	10.6	0.62	3.9	50.3	37.6	33.7	25.2
Y	7.4	17.7	0.03	3.4	116.2	58.6	57.7	42.6
Среднее	10.1	14.6	0.29	3.52	82.8	47.1	42.7	38.5
3D	13.6	23.8	2.52	15.7	296.6	198.4	98.2	217.9
2.5·10⁻² М АОТ								
XY	11.2	12.7	0.866	3.137	60.7	35.9	24.8	23.5
X	10.2	11.8	0.201	1.964	49.5	24.5	25.1	13.9
Y	7.8	10.8	0.999	3.662	39.6	24.1	15.4	16.1
Среднее	9.7	11.8	0.688	2.921	49.9	28.2	21.8	17.8
3D	11.8	14.4	0.303	3.075	112.2	42.7	69.8	83.9

Таблица П2

Параметры шероховатости coffee rings, образованных дисперсией SiO₂+AOT. размер скана 10 мкм

	Амплитудные параметры							
	средние величины ординаты				пик и впадина			
	R _a	R _q	R _{sk}	R _{ku}	R _{max}	R _p	R _v	R _z
SiO₂ + 0 AOT								
XY	10.4	13.6	0.21	2.86	67.8	28.5	39.3	35.2
X	8.1	10.5	0.38	2.66	44.6	24.4	28.2	32.4
Y	9.1	10.9	0.31	2.45	51	23.3	27.9	33.2
Среднее	9.2	11.7	0.3	2.66	54.5	25.4	31.8	33.6
3D	9.9	12.5	-0.23	3.17	99.6	47.1	52.5	75.5
SiO₂ +2.5·10⁻⁵ M AOT								
XY	10.7	13.3	0.116	2.49	64.86	30.5	34.4	33.4
X	8.6	10.6	0.232	2.27	44.3	21.5	22.9	23.6
Y	8.1	9.7	0.167	2.26	55.3	19.6	35.7	32.02
Среднее	9.13	11.2	0.171	2.34	54.8	23.9	31	30.7
3D	8.9	12.3	-1.01	7.98	136.9	48.1	88.8	119.6
SiO₂ +2.5·10⁻⁴ M AOT								
XY	23.4	29.6	0.356	2.516	130.7	73.9	56.8	64.6
X	20.4	25.7	0.242	2.965	130.6	62.2	68.5	64.5
Y	20.5	25.1	0.136	2.537	125.6	54.7	70.9	49.4
Среднее	21.4	26.8	0.245	2.673	128.9	63.6	65.4	59.5
3D	23.1	28.7	-0.001	2.937	206.7	104.2	102.6	166.8
SiO₂ +2.5·10⁻³ M AOT								
XY	33.9	41.2	0.216	2.422	187.4	105.3	82.1	113.8
X	34.7	41.5	0.215	2.223	173.7	73.6	100.1	128.6
Y	33.3	41.8	0.153	2.513	178.6	92.1	86.5	121.5
Среднее	33.9	41.5	0.195	2.386	179.9	90.3	89.6	121.3
3D	37.8	47.4	-0.293	3.038	321.7	156.4	165.3	321.7
SiO₂ +2.5·10⁻² M AOT								
XY	88.8	110.2	0.683	2.721	510.2	271.1	239.1	205.8
X	95.4	119.1	0.962	3.011	440.3	295.4	144.9	
Y	63.7	77	0.273	2.157	278.6	182.3	105.9	
Среднее	82.6	102.1	0.639	2.629	409.7	249.6	163.3	205.8
3D	47.5	73.1	1.301	6.069	569.4	307.2	262.2	409.4

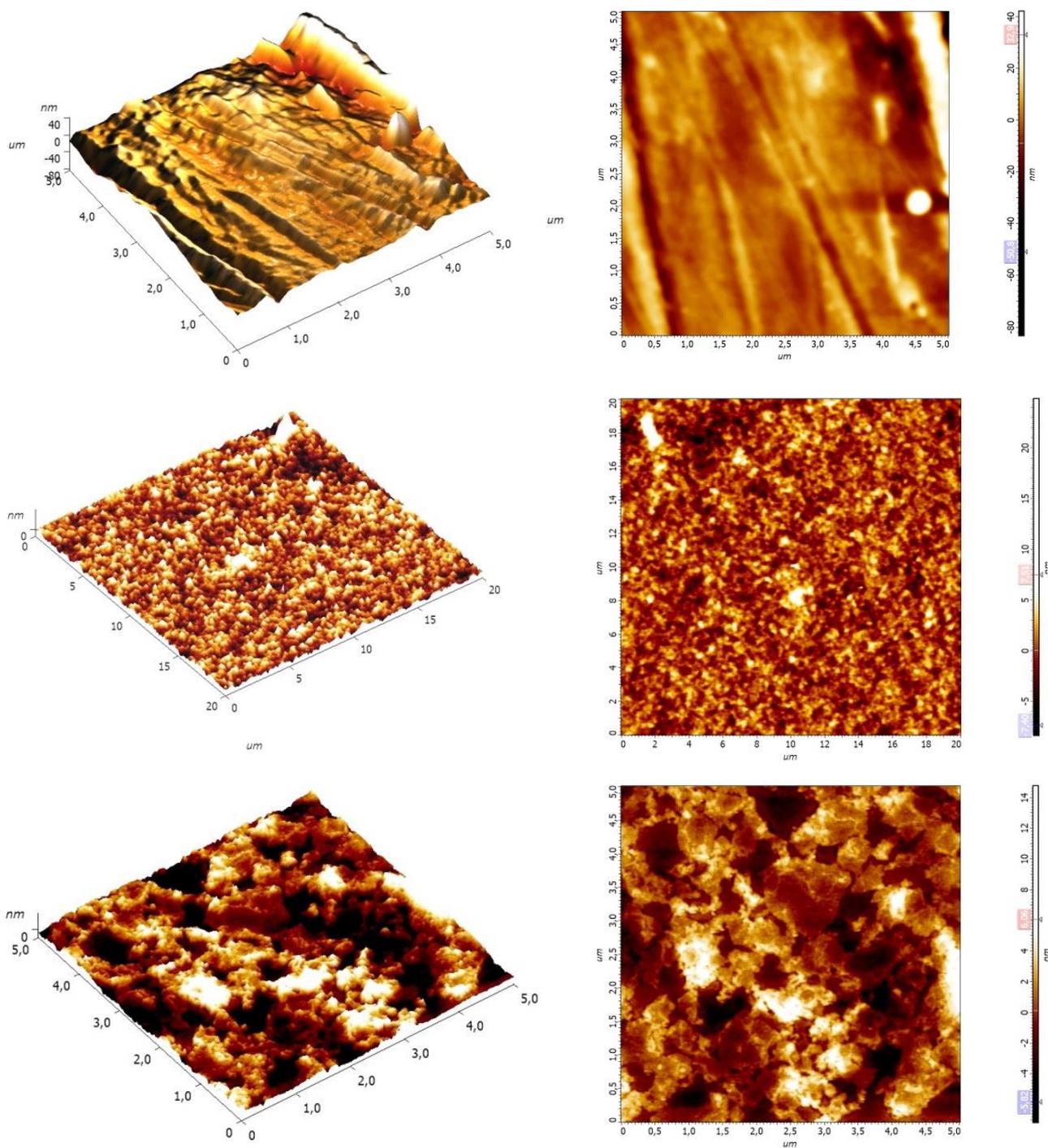


Рис. П1. 2 и 3D АСМ-изображения поверхности полистирольной кюветы (верх) высушенного исходного электрофоретического концентрата на предметном стекле (посередине) и полистирольной пленки (низ) с наночастицами золота.

Таблица ПЗ

Параметры шероховатости полимерных пленок золота

	Амплитудные параметры							
	средние величины ординаты				пик и впадина			
	R_a	R_q	R_{sk}	R_{ku}	R_{max}	R_p	R_v	R_z
50x50 мкм²								
XY	1.2	1.5	0.5	4.5	11.2	5.1	6.1	6.2
20x20 мкм²								
XY	0.9	1.1	0.6	3.2	6.4	3.8	2.6	5.3
10x10 мкм²								
XY	0.9	1.2	0.4	2.9	6.5	3.4	3.1	5.7
5x5 мкм²								
XY	0.8	1.1	0.8	3.8	6.3	3.8	2.6	5.2
2x2 мкм²								
XY	0.9	1.4	0.2	2.4	6.1	3.5	3.4	5.1

Таблица П4

Параметры шероховатости полимерных пленок серебра

	Амплитудные параметры							
	средние величины ординаты				пик и впадина			
	R_a	R_q	R_{sk}	R_{ku}	R_{max}	R_p	R_v	R_z
50x50 мкм²								
XY	2.2	3.2	1.9	10.6	25.6	19.1	6.7	8.3
20x20 мкм²								
XY	0.53	0.8	0.3	5.6	5.9	2.9	3	4.3
10x10 мкм²								
XY	0.32	0.5	2.1	4.9	3.8	1.1	2.8	2.4
5x5 мкм²								
XY	0.26	0.34	0.5	3.9	2.3	1.02	1.3	1.8