

На правах рукописи

ШАПАРЕНКО Никита Олегович

**СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НАНОЧАСТИЦ Au, Ag, SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> В РАСТВОРАХ БИС-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)СУЛЬФОСУКЦИНАТА НАТРИЯ (АОТ)**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Новосибирск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, заведующий лабораторией  
Булавченко Александр Иванович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник  
Юхин Юрий Михайлович  
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии  
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН)

доктор химических наук, доцент,  
профессор кафедры физической и неорганической химии  
Сайкова Светлана Васильевна  
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

**Ведущая организация:**

ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»; Институт химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН), г. Красноярск

Защита диссертации состоится «29» сентября 2021 года в 12:00 ч.  
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01  
на базе ИНХ СО РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН  
и на сайте организации по адресу:  
<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «05» июля 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Стабильные золи наночастиц с высокой электрофоретической подвижностью (скорость движения частиц в однородном электрическом поле напряженностью 1 В/м) широко применяются в электрофоретических дисплеях (e-books), принтерах для 2 и 3D печати в качестве металл содержащих сольвентных чернил. С помощью зольей методом электрофоретического осаждения (EPD) производят формирование высококачественных антикоррозионных покрытий, предотвращают фрикционный износ двигателей внутреннего сгорания и проточную электризацию трубопроводов при обработке и транспортировке нефти, обеспечивают эффективный теплообмен в высокотокковых компонентах электронных устройств. В связи с чем исследование и создание стабильных гидро- и органозольей 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 ионизации, мицеллообразования и адсорбции ПАВ на наночастицах в различных растворителях дает ключ к пониманию и регулированию этих функций. 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.

В исследовательском плане экспериментально определяемыми параметрами, на основании которых производится расчет электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала, дзета-потенциала) по тем или иным моделям и оценка стабильности зольей, являются электрофоретическая подвижность и электропроводность растворов. Электрофоретическую подвижность частиц

чаще всего определяют методом электрофореза, который является не только эффективным методом исследования свойств наночастиц в золях, но и базовой основой многих реальных технологий.

**Степень разработанности темы.** Наиболее детально электростатическая стабилизация органозолей, стабилизированных ПАВ, исследована в предельных углеводородах. 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 углеводородах начинают проявлять электрофоретическую подвижность только при концентрациях значительно превышающих ККМ. Однако, ряд важных вопросов касающихся причин возникновения и стабилизации зарядов и электрофоретической подвижности наночастиц в растворах ПАВ остается открытым, в том числе:

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

**Цель работы** заключалась в получении и анализе электроповерхностных свойств и стабильности органозолей наночастиц Ag, Au, SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> 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, SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>;
- изучение влияния состава и температуры на электрофоретическую подвижность полученных наночастиц; нахождение наиболее эффективного фактора, способствующего увеличению электрофоретической подвижности наночастиц;
- исследование структуры и электропроводности растворов АОТ в смеси n-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  $^1\text{H}$ -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 углеводов 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, токгенерирующих и иных покрытий.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология исследования включала в себя комплексное изучение современными физико-химическими методами водных и неводных растворов АОТ, зольей наночастиц  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , простых и смешанных пленок и композитов на их основе.

Электрофоретическую подвижность определяли методами фазового анализа рассеянного света (**PALS**) и электрофоретического рассеяния света (**ELS**). Эффективные гидродинамические диаметры частиц определяли методами **ФКС** и **ПЭМ**. Размеры молекул и мицелл АОТ определяли методом **ФКС** и диффузионно-упорядоченной  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопией (**DOSY**). 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 калориметрией (**ДСК**) и методом

рентгенофазового анализа (РФА). Смачиваемость пленок определяли методом **краевых углов**.

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

- структура растворов АОТ и носители свободных зарядов в смеси *n*-гексадекан – хлороформ и в воде в зависимости от концентрации АОТ;
- определение толщины диффузной части ДЭС в растворах АОТ и анализ применимости приближений Гельмгольца-Смолуховского и Хюккеля-Онзагера для расчета дзета-потенциала и устойчивости дисперсий в рамках теории ДЛФО;
- способы варьирования электрофоретической подвижности и дзета-потенциала наночастиц в зависимости от различных факторов (состава растворителя; температуры; добавок воды и неионных ПАВ);
- особенности электрофоретического концентрирования органоzeоль наночастиц Ag, Au, SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>;
- закономерности формирования пленок и композитов из электрофоретических концентратов; результаты определения их шероховатости и смачиваемости.

**Личный вклад автора.** Синтез наночастиц выполнен совместно с коллегами лаборатории. Характеризация частиц (**ФКС, PALS, АСМ, кондуктометрия**) и все другие экспериментальные работы, а также обработка полученных результатов выполнены исключительно автором. Анализ полученных данных и подготовка материалов для публикации проводилась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

**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, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science.

**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 говорит их публикация в рецензируемых научных журналах и высокая оценка на российских и международных конференциях.

**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.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения с выводами и списка цитируемой литературы, содержащего 249 наименований. Общий объем работы составляет 177 страниц.

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 обратномиецеллярных и калекс[n]ареновых супрамолекулярных систем в процессах экстракционного концентрирования благородных металлов, синтеза наночастиц и создания новых материалов», при поддержке грантов РФ (15-13-00080) и РФФИ (19-33-90022 и 20-03-00017).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** раскрыта актуальность и степень разработанности темы исследования, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

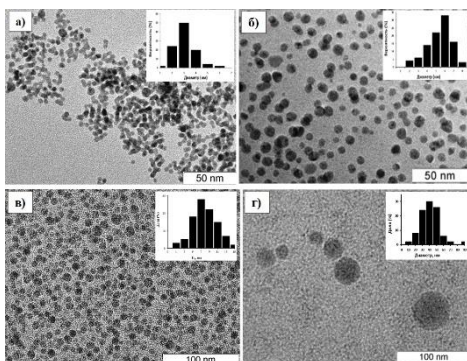
**В первой главе** приведен обзор публикаций, посвященных мицеллообразованию в растворах ПАВ, методам синтеза наночастиц Ag, Au, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и электроповерхностным свойствам наночастиц. Наиболее подробно рассмотрены процессы возникновения (диссоциация, диспропорционирования, образование ионных пар) и стабилизации зарядов в растворах ПАВ как с наночастицами, так и без них. Исходя из литературных данных, выявлен ряд некоторых нерешенных вопросов, связанных с механизмами возникновения зарядов в растворах ПАВ.

**Во второй главе** представлена экспериментальная часть работы, в которой содержится описание используемых реактивов и приборов; а также методики синтеза, характеризации и электрофоретического концентрирования наночастиц.

### Синтез, характеристика и электрофоретическое концентрирование.

Наночастицы серебра и золота получали восстановлением нитрата серебра (1 М водный раствор) и

золотохлористоводородной кислоты (0.25 М в 3 М HCl + 3.55 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) моногидратом гидразина в обратных мицеллах и эмульсиях AOT. В случае эмульсионного синтеза обратные эмульсии (объемное соотношение фаз в:м составляло 2:1) после синтеза разрушали выдерживанием в термостате при 60 °С в течение 35 минут до полного разделения фаз, а затем центрифугировали (1500 об/мин) 10 минут.



**Рис. 1.** ПЭМ-изображения синтезированных наночастиц Ag (а), Au (б), SiO<sub>2</sub> (в), TiO<sub>2</sub> (г).

Были синтезированы и охарактеризованы органозоли наночастиц серебра и золота в 0.25 М растворах AOT (рис. 1 а,б) в ряду предельных углеводородов от *n*-гексана до *n*-гексадекана. Гидродинамический диаметр наночастиц золота, стабилизированных AOT, составлял 8–10 нм. Определенный методом ПЭМ диаметр металлического ядра наночастиц составлял 5 нм. Таким образом, толщина адсорбционного слоя наночастиц составляет 3–5 нм, что близко к удвоенной длине молекулы AOT (~ 1.5 нм). Следовательно, в данных системах наночастицы золота стабилизированы только монослоем AOT. Гидродинамический диаметр наночастиц серебра, стабилизированных AOT, для случая декана составлял 17–20 нм (диаметр ядра около 9 нм). Это обусловлено полислоистой структурой адсорбционного слоя наночастиц. Наночастицы серебра и золота проявили положительную подвижность (от  $2.5 \cdot 10^{-10}$  до  $5.0 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/(В·с)). В других более полярных растворителях синтезировать стабильные во времени наночастицы не удалось. В результате для синтеза исходных органозолей в качестве оптимального растворителя был выбран *n*-декан.

**Наночастицы TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>.** Стабильные органозоли наночастиц диоксида титана и кремния получали гидролизом исходных реагентов (изопропоксид титана и тетраэтоксисилан) в обратных микроэмульсиях, образованных AOT (0.012–0.25 М) в *n*-декане. Наночастицы разного размера получали при варьировании содержания водной псевдофазы (рис. 1 в,г). При увеличении содержания водной псевдофазы от 0.15 до 0.85 об. % гидродинамический диаметр наночастиц TiO<sub>2</sub> увеличивался с 10 до 225 нм. Электрофоретическая подвижность наночастиц TiO<sub>2</sub> изменялась от  $-0.8 \cdot 10^{-10}$  до  $2.4 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/(В·с); при содержании водной псевдофазы 0.45 об. % происходила перезарядка поверхности.



В случае  $\text{SiO}_2$  получены наночастицы с гидродинамическим диаметром 21 и 54 нм (содержание водной псевдофазы 2 и 3 об. %, соответственно). Больше 3 об. % водной псевдофазы ввести при синтезе не удалось, так как частицы начинали коагулировать. И у частиц  $\text{SiO}_2$  наблюдалась перезарядка поверхности; электрофоретическая подвижность изменялась от  $-0.6 \cdot 10^{-10}$  до  $0.8 \cdot 10^{-10}$   $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . В работе также использовали частицы, полученные высокотемпературным методом (испарение кварца под действием релятивистского стабилизированного электронного пучка) в лаборатории проф. Бардаханова С.П. [1]; их размер составил в среднем  $27 \pm 10$  нм. Для получения стабильных золей 2 мг порошка  $\text{SiO}_2$  диспергировали ультразвуком при комнатной температуре в 5 мл растворов АОТ в воде или хлороформе в течение 10 минут в ванне УЗВ-9/100-МП-РЭЛТЕК (частоты 22 и 44 кГц, акустическая мощность 190 Вт).

*Электрофоретическое концентрирование.* Таким образом, в растворах АОТ в предельных углеводородах синтезированы наночастицы Au, Ag,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  разного размера. Все они проявили электрофоретическую подвижность, что позволило на следующей стадии проводить электрофоретическое концентрирование. Электрофорез проводили в ячейке с плоскопараллельными медными электродами в течение 0.5–1 ч.; за это время жидкофазный концентрат выделялся на одном из электродов. Отобранные концентраты либо сразу использовали для формирования пленок и композитов, либо высушивали в бюксах и затем формировали новые органополиредиспергированием при простом перемешивании в хлороформе и смесях *n*-гексадекан-хлороформ. Отметим, что «прямым» синтезом в мицеллярных растворах АОТ в хлороформе и других полярных растворителях получить стабильные органополи наночастиц не удалось.

*Получение и исследование пленок из электрофоретических концентратов.* Пленки готовили из концентратов заряженных наночастиц серебра и золота; диоксидов титана и кремния, полученных как в обратных микроэмульсиях АОТ в декане, так и из редиспергатов в хлороформе и смесях растворителей (*n*-гексадекан–хлороформ). Для получения пленок на подложку (предметное стекло толщиной 1.2 мм и площадью  $4 \times 2$   $\text{см}^2$ ) наносили определенное количество электрофоретического концентрата (10 – 200 мкл) и равномерно распределяли способом Doctor Blade; затем пленка либо высушивалась на воздухе в течение суток, либо выдерживалась 2 ч при температуре 250 °С. Также с целью выявления «coffee ring effect» пленки получали методом испаряющейся сидячей капли. Смешанные пленки (такие как  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Au}/\text{SiO}_2$ ) готовили либо смешиванием концентратов с последующим нанесением на подложку, либо послойным нанесением концентратов. Частицы типа core@shell ( $\text{Ag}@/\text{SiO}_2$  и  $\text{Au}@/\text{SiO}_2$ ) получали адсорбцией наночастиц металлов на порошке  $\text{SiO}_2$  в хлороформе при концентрации АОТ  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М.

Композитные пленки наночастиц в полимерах получали смешением растворов полистирола и редиспергатов высушенных концентратов наночастиц в хлороформе.

После высушивания или прокаливания, пленки наночастиц характеризовали. Состав и морфологию пленок исследовали методами СЭМ, EDAX и АСМ. Также измеряли поверхностное сопротивление пленок и их смачиваемость.

В **третьей главе** представлено описание результатов экспериментов и их обсуждение. Прежде всего, исследовали влияние различных факторов на электрофоретическую подвижность наночастиц в синтезированных органозолях. Предварительными экспериментами показано, что наряду с другими способами повышения электрофоретической подвижности, простым, но весьма эффективным способом является разбавление органозолой на основе предельных углеводов хлороформом. С помощью электрофоретического концентрирования и последующего редиспергирования была произведена полная замена исходного растворителя (*n*-декана) на хлороформ, или смесь *n*-гексадекан–хлороформ. Однако расчет дзета-потенциала из электрофоретической подвижности для новых систем является нетривиальной задачей, требующей детальной информации о структуре растворов АОТ в используемых растворителях.

В зависимости от отношения радиуса сферической частицы (*r*) к дебаевской толщине диффузной части ДЭС ( $\kappa^{-1}$ ) в программных обеспечениях современных зетасайзеров для расчетов используются приближения Смолуховского (для  $\kappa r \gg 1$ ):

$$\zeta = \frac{3\eta}{2\varepsilon\varepsilon_0} \mu_e \quad (1)$$

или Хюккеля-Онзагера (для  $\kappa r \ll 1$ ):

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

Более общее выражение, в том числе и для промежуточной области, получено Генри:

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

В приближении Ошима фактор  $f_1(\kappa r)$  рассчитывается как:

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

Параметр  $\kappa^{-1}$  зависит от температуры и объемных свойств среды (диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и ионной силы раствора *I*):

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2F^2 I}} \quad (4)$$

где  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная, *F* – постоянная Фарадея. Ионная сила раствора рассчитывается по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (5)$$

Таким образом, для корректного расчета дзета-потенциала для новых систем необходимо знать природу носителей свободных зарядов в растворах ПАВ, их концентрацию ( $C_i$ ) и переносимые заряды ( $z_i$ ). Поэтому вторая часть главы посвящена исследованию структуры растворов АОТ в зависимости от полярности растворителя (для сравнения результаты исследования органических и водных растворов приведены параллельно).

### Структура растворов АОТ.

Методом  $^1\text{H}$ -ЯМР - спектроскопии были исследованы растворы АОТ (рис. 2) в хлороформе и смеси растворителей н-гексадекан-хлороформ

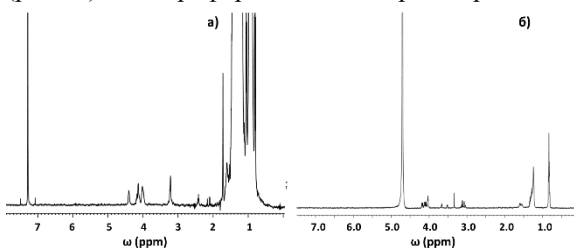


Рис. 2.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектры растворов АОТ в  $\text{CDCl}_3$  (а,  $C_{\text{АОТ}} = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) и в  $\text{D}_2\text{O}$  (б,  $C_{\text{АОТ}} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ).

(концентрация АОТ  $2.5 \cdot 10^{-4}$ – $0.25 \text{ M}$ ); а также водные растворы ( $2.5 \cdot 10^{-6}$  до  $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ). Были определены коэффициенты диффузии для всех исследуемых растворов. Из полученных коэффициентов диффузии

рассчитали гидродинамический диаметр молекул и мицелл АОТ. Мольные доли свободных ( $f_{\text{free}}$ ) и агрегированных в мицеллы ( $f_{\text{mic}}$ ) молекул АОТ были определены с помощью уравнения Линдмана [2]:

$$D_{\text{obv}} = f_{\text{АОТ}}D_{\text{АОТ}} + f_{\text{mic}}D_{\text{mic}} = f_{\text{АОТ}}D_{\text{АОТ}} + (1-f_{\text{АОТ}})D_{\text{mic}} \quad (6)$$

где  $D_{\text{АОТ}}$  и  $D_{\text{mic}}$  – коэффициенты диффузии молекул и мицелл АОТ.

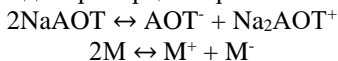
В результате для всех растворителей в растворах АОТ были выделены по три концентрационные зоны с различной структурой. В первой зоне (низкие концентрации АОТ) находятся только молекулы АОТ, во второй молекулы и мицеллы («средние» концентрации), в третьей зоне (область высоких концентраций) – преимущественно мицеллы АОТ. Конкретные концентрации приведены на схеме рис. 3.

В смеси гексадекан-хлороформ			В воде		
$C_{\text{АОТ}} < 2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$ – $0.25$	$C_{\text{АОТ}} > 0.25$	$10^{-6}$ – $2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$ – $10^{-2}$	$10^{-2}$ – $2.5 \cdot 10^{-2}$

Рис. 3. Структура растворов АОТ в смеси гексадекан-хлороформ и в воде в зависимости от молярной концентрации АОТ.

Из них следует, что переход от индивидуальных молекул к мицеллам происходит в весьма широких диапазонах концентраций АОТ. Причем если в смеси гексадекан-хлороформ переходная зона растягивается на три порядка, то в воде – только на порядок. Таким образом, были установлены потенциальные носители свободных зарядов: в первой области ионизиру-

ванные молекулы AOT, во второй к ним присоединились мицеллы, а в третьей – только мицеллы. Далее с помощью измерения концентрационных зависимостей электропроводности были определены механизмы ионизации молекул и мицелл и концентрации их заряженных форм. В смеси гексадекан-хлороформ молекулы AOT и обратные мицеллы (M) ионизируются по реакции диспропорционирования:



В обоих случаях ионы несут единичный заряд. В воде ионизация происходит по реакции диссоциации:



Заряд ионизированных мицелл прямого типа равен  $20e$ ; степень агрегации ( $n$ ) определена экспериментально из изотермы поверхностного натяжения и гидродинамического диаметра и составила 50;  $\beta$  – степень связывания противоионов мицеллой (0.6).

В соответствие с классической теорией электропроводности растворов, удельная проводимость раствора определяется суммой вкладов всех свободных ионов для органических (7) и водных (8) растворов:

$$\sigma = \frac{e^2 \alpha_1}{6\pi\eta r_{\text{AOT}}} f_{\text{AOT}} C_{\text{AOT}} + \frac{e^2}{6\pi\eta r_{\text{mic}}} \frac{\alpha_2}{n} (1 - f_{\text{AOT}}) C_{\text{AOT}} \quad (7) \\ \sigma = f_{\text{AOT}} \left( C_0 N_A 10^3 \frac{e^2}{6\pi\eta r_{\text{AOT}}} + C_0 \lambda_0^{\text{Na}} \right) + (1 - f_{\text{AOT}}) \left( C_0 \left( (1 - \beta)^2 n \frac{N_A 10^3 e^2}{6\pi\eta r_{\text{mic}}} + (1 - \beta) \lambda_0^{\text{Na}} \right) \right) \quad (8)$$

где  $\lambda_0^{\text{Na}}$  – электролитическая подвижность иона  $\text{Na}^+$  ( $\lambda_0^{\text{Na}} = 5.01$ ).

Рассчитанные и экспериментальные данные представлены на рис. 4. Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных свидетельствует об адекватности используемых моделей. Полученные уравнения для расчета электропроводности (7-8) позволяют рассчитать значения вкладов ионизированных молекул и мицелл в электропроводность; а также концентрацию отдельных ионов.

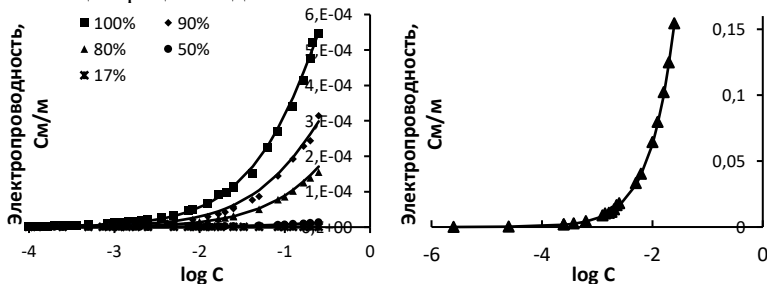


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности растворов от логарифма концентрации AOT в смеси *n*-гексадекан-хлороформ (а) и в воде (б).

Таким образом, в исследуемых системах мы определили форму и концентрацию носителей свободных зарядов. Это дает возможность рассчитать ионную силу и дебаевскую толщину диффузной части ДЭС.

### Сравнение свойств растворов АОТ в воде и хлороформе.

Ионная сила органических и водных растворов рассчитывалась по формулам:

$$I_{org} = \frac{1}{2} C_{AOT} (\alpha_1 f_{AOT} + \frac{\alpha_2}{n} (1 - f_{AOT})) \quad (9)$$

$$I_w = \frac{1}{2} C_{AOT} ((1 - f_{AOT}) (1 - \beta)^2 n + 2f_{AOT} + (1 - f_{AOT})(1 - \beta)) \quad (10)$$

Значения  $\kappa^{-1}$  были рассчитаны (4) как для смеси *n*-гексадекан-хлороформ, так и для водных систем. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Из полученных расчетов следует, что  $\kappa^{-1}$  изменяется в широких (и практически одинаковых) пределах, как для органических (3–210 нм, концентрация АОТ  $2.5 \cdot 10^{-1}$ – $2.5 \cdot 10^{-4}$  М), так и для водных растворов (1 – 200 нм, концентрация АОТ  $2.5 \cdot 10^{-2}$ – $2.5 \cdot 10^{-6}$  М). В смесях *n*-гексадекан-хлороформ 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. Следует также отметить, что при концентрациях АОТ менее  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М диффузная часть ДЭС формируется ионизированными молекулами АОТ, а выше ионизированными молекулами и мицеллами. В водных растворах толщина ДЭС значительно увеличивается при уменьшении концентрации АОТ. Столь широкий диапазон значений, как для водных, так и неводных систем свидетельствует о том, что в зависимости от концентрации АОТ, состава растворителя и размера частиц для расчета электрокинетического потенциала следует использовать различные приближения. Отметим, что в водных растворах толщина диффузной части ДЭС сопоставима с толщиной в смеси *n*-гексадекан–хлороформ.

Т а б л и ц а 1

### Сравнение свойств растворов АОТ в воде и хлороформе.

Концентрация АОТ, М	Свойства растворов АОТ								
	Механизм ионизации		Заряды и структура ионов		Ионная сила, М		Дебаевская толщина ДЭС, нм		
	H <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	
$2.5 \cdot 10^{-5}$	диссоциация	диспропорционирование	AOT <sup>-</sup>	AOT <sup>-</sup>	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	60	230	
			Na <sup>+</sup>	AOTNa <sub>2</sub> <sup>+</sup>					
$2.5 \cdot 10^{-4}$						$2.7 \cdot 10^{-4}$	$8.7 \cdot 10^{-7}$	19	80
$2.5 \cdot 10^{-3}$			(NaAOT) <sub>50</sub> <sup>20-</sup>	(NaAOT) <sub>10</sub> <sup>+</sup>	(NaAOT) <sub>10</sub> <sup>-</sup>	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-7}$	4	28
			Na <sup>+</sup>	AOT <sup>-</sup>	AOTNa <sub>2</sub> <sup>+</sup>				
$2.5 \cdot 10^{-2}$			(NaAOT) <sub>50</sub> <sup>20-</sup>	(NaAOT) <sub>10</sub> <sup>+</sup>	$1.1 \cdot 10^{-1}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$	1	10	
$2.5 \cdot 10^{-1}$			Na <sup>+</sup>	(NaAOT) <sub>10</sub> <sup>-</sup>	1.05	$3.3 \cdot 10^{-4}$	0.3	4	

Сравнивая полученные данные для растворов АОТ в воде и хлороформе, можно сделать следующие выводы: ионизация протекает по различным механизмам; заряд прямых мицелл в 20 раз превышает заряд обратных; ионная сила водных растворов на 2–4 порядка выше; значения толщины ДЭС выше в растворах АОТ в хлороформе.

### Определение электрофоретической подвижности наночастиц и расчет электрокинетического потенциала.

В качестве модельных систем исследовали органозоли (в основном) наночастиц Ag, Au, SiO<sub>2</sub> и гидрозоли SiO<sub>2</sub> (для сравнения). Для сохранения постоянства размеров наночастиц использовали их редиспергаты.

*Органозоли Ag и Au.* Среднечисленный размер наночастиц серебра непрерывно увеличивался с 10 до 18 нм (по данным ФКС) с ростом содержания хлороформа (табл. 2); в случае с золотом стабильные органозоли удалось получить только при содержаниях хлороформа свыше 30 %. В н-гексадекане наночастицы Ag и Au не проявляли электрофоретической подвижности. В смесях гексадекан-хлороформ (17–100 об. %) зависимости скорости движения наночастиц от приложенного напряжения были линейными для всех исследованных систем, что свидетельствует о выполнении критериев «истинного» электрофореза [3]. Электрофоретическая подвижность частиц резко возрастала при увеличении содержания хлороформа в смеси; особенно резкий рост происходил при содержаниях хлороформа 50 об. % и выше (концентрация АОТ при этом была постоянной 2.5·10<sup>-4</sup> М).

Т а б л и ц а 2

Гидродинамический диаметр, электрофоретическая подвижность, параметр κγ и электрокинетический потенциал органозолей наночастиц серебра и золота в смеси н-гексадекан-хлороформ (17 – 100 об. % СНCl<sub>3</sub>, концентрация АОТ – 2.5·10<sup>-4</sup> М). (N = 20, P = 0.95)

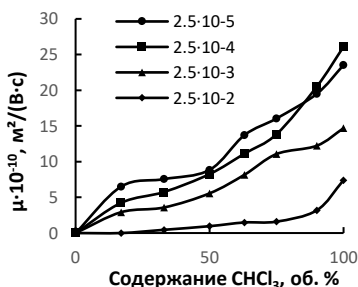
Содержание хлороформа, об. %	Гидродинамический диаметр, нм		κγ		Электрофоретическая подвижность, ·10 <sup>-10</sup> м <sup>2</sup> /(В·с)		ζ-потенциал, мВ*	
	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au
17	11.2±0.6	-	0.003	-	4.1 ±0.1	-	55.2 (55.4)	-
50	11.9±0.3	5.2±0.3	0.030	0.01	11.2 ±0.2	11.1 ±0.3	68.2 (69.1)	67.3 (68.1)
80	14.5±0.3	6.2±0.4	0.046	0.02	24.3 ±0.8	29.6 ±0.7	81.0 (80.6)	99.6 (98.2)
90	18.0±0.2	13.8±0.5	0.077	0.06	27.1 ±0.9	37.3 ±1.2	64.3 (64.1)	70.2 (69.2)
100	16.5±0.3	10.1±0.4	0.100	0.06	32.4 ±1.1	-	63.4 (63.4)	-

\*в скобках приведены значения, рассчитанные по уравнению Генри в приближении Ошима.

Полученные экспериментальные значения диаметров наночастиц и приведенных толщин диффузной части ДЭС дают возможность рассчи-

тать параметр  $\kappa \cdot r$ . Из приведенных в табл. 2 данных видно, что для всех составов и размеров наночастиц серебра и золота  $\kappa \cdot r \ll 1$ ; следовательно, для расчетов электрокинетического потенциала можно использовать приближение Хюккеля-Онзагера. Полученные значения с хорошей точностью совпадают с расчетами по более общей формуле Генри в приближении Ошима (приведены в скобках). Для наночастиц серебра и золота дзета-потенциал проходил через максимум, достигая при этом весьма высоких значений ( $\sim 100$  мВ).

Отметим, что полученные значения электрофоретической подвижности наночастиц являются рекордными для низких концентраций АОТ в средах с низкой (2–5) диэлектрической проницаемостью.



**Рис. 5.** Зависимость электрофоретической подвижности частиц  $\text{SiO}_2$  от содержания хлороформа в смеси при различных концентрациях АОТ.

циях АОТ; увеличение концентрации АОТ (до  $2.5 \cdot 10^{-2}$  М) приводит к падению подвижности; при концентрациях свыше  $2.5 \cdot 10^{-2}$  М измерить электрофоретическую подвижность не удалось. Исходя из электрофоретической подвижности были рассчитаны электрокинетические потенциалы для всех систем по разным моделям. Показано, что также как и для наночастиц серебра и золота для всех систем с хорошей точностью можно использовать приближение Хюккеля-Онзагера ( $\kappa \cdot r \ll 1$ ).

*Гидрозоли гидрофильных наночастиц  $\text{SiO}_2$ .* Из полученных значений толщины ДЭС следует, что в водных растворах  $\kappa^{-1}$  изменяется в широком диапазоне: от 1 ( $2.5 \cdot 10^{-2}$  М) до 200 нм ( $2.5 \cdot 10^{-6}$  М). При увеличении концентрации АОТ слой становится более сжатым. Исходя из значений толщины ДЭС, было рассчитано произведение  $\kappa \cdot r$ ; оно изменяется от 0.2 до 40, следовательно, для расчетов дзета-потенциалов во всем диапазоне концентраций следует использовать разные приближения.

В таблице 3 приведены значения, рассчитанные по разным моделям. Следует отметить, что для расчета дзета-потенциала частиц из электрофо-

*Золи частиц  $\text{SiO}_2$ .* Для исследований использовали золи, полученные из частиц проф. Бардаханова С.П. Была исследована электрофоретическая подвижность наночастиц  $\text{SiO}_2$  в растворах АОТ в смеси *n*-гексадекан–хлороформ (рис. 5). Наночастицы  $\text{SiO}_2$  в гексадекане не проявляли электрофоретической подвижности. В отсутствие АОТ, подвижность частиц в хлороформе (заяд) имеет отрицательное значение ( $-1.1 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/(В·с)). Добавление АОТ приводит к перезарядке поверхности; причем максимальные значения подвижности обнаружены при низких концентра-

ретических подвижностей в водных средах чаще используется уравнение Смолуховского. Однако, из приведенных результатов видно, что 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.

Т а б л и ц а 3

**Электрофоретическая подвижность и электрокинетический потенциал гидрозоль наночастиц SiO<sub>2</sub>, рассчитанный по моделям Смолуховского, Хюккеля и Генри в зависимости от концентрации АОТ. (N = 20, P = 0.95)**

C <sub>АОТ</sub> , М	μ <sub>c</sub> ·10 <sup>-8</sup> , м <sup>2</sup> /(В·с)		κ·г	ζ, мВ		
	ELS	PALS		Смолуховский	Хюккель	Генри
2.5·10 <sup>-6</sup>	-2.2±0.2	-2.1±0.2	0.2	-29.7	-44.4	-44.4
2.5·10 <sup>-5</sup>	-2.3±0.2	-2.2±0.3	0.5	-31.1	-45.8	-46.6
2.5·10 <sup>-4</sup>	-2.5±0.3	-2.3±0.4	1.9	-32.5	-45.9	-48.7
2.5·10 <sup>-3</sup>	-3.0±0.2	-3.1±0.2	8.8	-43.8	-53.1	-65.7
2.5·10 <sup>-2</sup>	-3.8±0.4	-3.7±0.4	38.7	-52.2	-55.4	-78.4

Оценка стабильности золь в рамках теории ДЛФО. Полученные значения дзета-потенциалов были использованы для оценки стабильности золь в рамках теории ДЛФО. В соответствии с теорией, стабильность дисперсных систем определяется суммарной энергией парного межчастичного взаимодействия (F<sub>Σ</sub>):

$$F_{\Sigma} = F_{elec} + F_{vdw} \quad (11)$$

где F<sub>elec</sub> – энергия электростатического взаимодействия, вызванная перекрыванием ДЭС частиц, F<sub>vdw</sub> – энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Энергия электростатического взаимодействия двух частиц может быть рассчитана как (при φ<sub>0</sub> = const, φ<sub>0</sub> ≈ ζ):

при κ·r >> 1:

$$F_{elec} = 4\pi\epsilon\epsilon_0\zeta^2 \frac{r^2}{2r+h} \ln(1 + e^{-\kappa h}) \quad (12)$$

при κ·r << 1:

$$F_{elec} = 4\pi\epsilon\epsilon_0\zeta^2 \frac{r^2}{2r+h} e^{-\kappa h} \quad (13)$$

где r – радиус взаимодействующих частиц, h – расстояние между поверхностями частиц, ζ – их электрокинетический потенциал, который принят равным поверхностному потенциалу φ<sub>0</sub>.

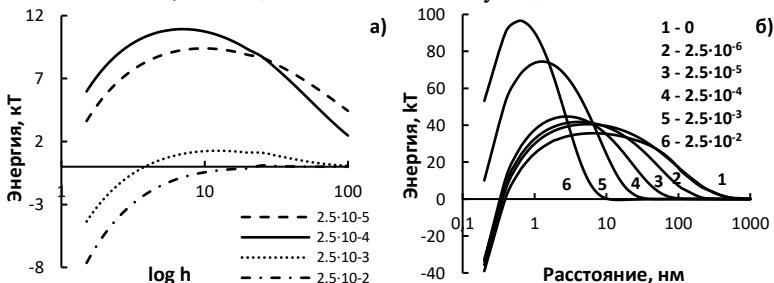
Энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса оценивается по формуле:

$$F_{vdw} = \frac{-A_{12}}{6} \left[ \frac{2r^2}{h^2+4rh} + \frac{2r^2}{h^2+4rh+4r^2} + \ln \left( \frac{h^2+4rh}{h^2+4rh+4r^2} \right) \right] \quad (14)$$



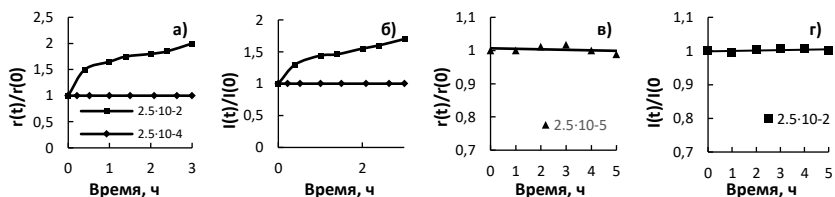
где  $A_{12}$  – сложная константа Гамакера, которая рассчитывается из констант Гамакера для взаимодействующих частиц и константы Гамакера для растворителя.

В рамках теории ДЛФО была рассчитана суммарная энергия парного взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  в хлороформе и в водных растворах АОТ. В хлороформе при высоких концентрациях АОТ ( $2.5 \cdot 10^{-2}$ – $2.5 \cdot 10^{-3}$  М) величина энергетического барьера не превышает энергию теплового движения ( $3/2$  кТ), что говорит о стремлении данных систем к коагуляции. При низких же концентрациях АОТ ( $2.5 \cdot 10^{-4}$ – $2.5 \cdot 10^{-5}$  М) величина барьера значительно превышает энергию теплового движения (рис. 6а), следовательно, с позиций теории ДЛФО такие органозоли  $\text{SiO}_2$  должны быть достаточно стабильными к коагуляции. В гидрозолях во всех случаях высота энергетического барьера заметно превышает энергию теплового движения (рис. 6 б), соответственно, частицы стабильны к коагуляции.



**Рис. 6.** Зависимость суммарной энергии парного взаимодействия (в единицах кТ) частиц  $\text{SiO}_2$  в хлороформе (а) и в воде (б) при различной молярной концентрации АОТ.

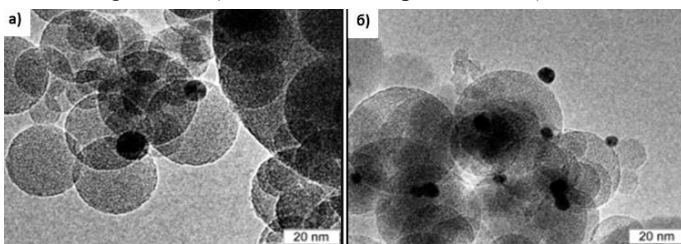
Полученные в рамках теории ДЛФО результаты были подтверждены измерением гидродинамического радиуса и интенсивности светорассеяния (ФКС) в зависимости от времени. Органозоли  $\text{SiO}_2$  при высоких концентрациях АОТ, были нестабильны: коагуляция наночастиц начиналась сразу после приготовления золь. Радиус частиц и интенсивность светорассеяния значительно увеличивались (рис. 7 а,б). При низких же концентрациях размер и интенсивность светорассеяния были стабильны в течение недели (рис. 7 в,г). В случае же гидрозолей  $\text{SiO}_2$  – гидродинамический диаметр и интенсивность светорассеяния для всех концентраций АОТ не изменялись в течение недели. Таким образом, для данных систем в стабильность золь  $\text{SiO}_2$  существенный вклад вносит электростатическая составляющая расклинивающего давления.



**Рис. 7.** Относительное изменение радиуса и интенсивности светорассеяния частиц  $\text{SiO}_2$  от времени, диспергированных в хлороформе (а и б) и в воде (в и г), концентрации приведены на рисунке.

**Сорбция (гетероагрегация) наночастиц серебра и золота на  $\text{SiO}_2$ .**

Наличие поверхностных потенциалов противоположного знака у частиц  $\text{SiO}_2$  и Ag, и Au (низкие концентрации АОТ) дает возможность за счет



**Рис. 8.** ПЭМ-изображения наночастиц серебра (а) и золота (б), адсорбированных частицами  $\text{SiO}_2$ .

электростатических взаимодействий использовать порошки  $\text{SiO}_2$  в качестве сорбентов наночастиц металлов и

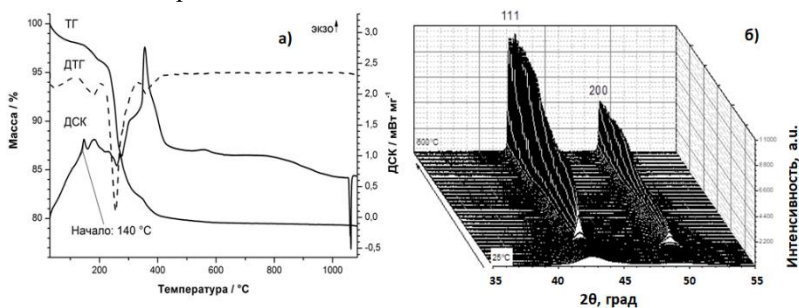
формировать в хлороформе агрегаты типа core@shell:  $\text{Ag@SiO}_2$ ,  $\text{Au@SiO}_2$  и  $\text{Au-Ag@SiO}_2$  (табл. 4 и рис. 8). Расчеты по теории ДЛФО для частиц с разноименным зарядом ( $\text{SiO}_2$  и Ag) предсказывают энергетический минимум порядка 6 кТ. Промывка порошков большим количеством хлороформа и УЗ озвучивание не приводило к отрыву наночастиц металлов и их десорбции, что свидетельствует о прочности их контактов. С ростом концентрации АОТ потенциал на частицах падает, и степень извлечения наночастиц металлов уменьшается (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

**Степень извлечения наночастиц Ag и Au порошком  $\text{SiO}_2$  из хлороформа в зависимости от концентрации АОТ**

С <sub>АОТ</sub> , М	Степень извлечения R, %		Адсорбция, моль/г $\text{SiO}_2$	
	Серебро	Золото	Серебро	Золото
$2.5 \cdot 10^{-4}$	100	100	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
$2.5 \cdot 10^{-3}$	49	72	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
$2.5 \cdot 10^{-2}$	30	25	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$
$2.5 \cdot 10^{-1}$	5	3	$7.7 \cdot 10^{-6}$	$4.6 \cdot 10^{-6}$

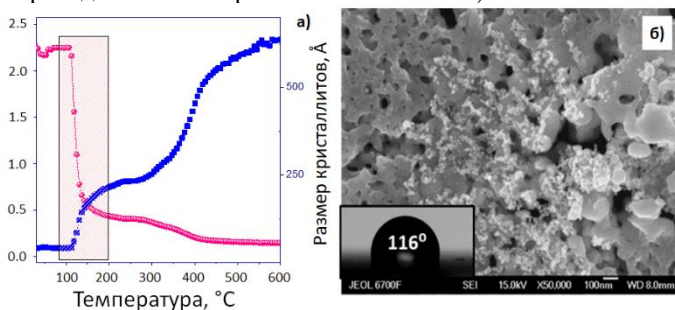
**Получение и характеристика пленок наночастиц.** Из полученных зольей и их концентратов получены и охарактеризованы различные пленки. В качестве примера рассмотрим получение термолизом проводящих пленок золота. В соответствие с данными термогравиметрии (рис. 9а) спекание наночастиц начинается при температуре свыше 150 °С. Отсюда следует, что для формирования контактов и проводящих дорожек достаточно относительно незначительных температур, намного меньших температуры плавления массивного образца металлического золота (1060 °С). Это одно из проявлений размерного эффекта. Кроме того, концентрация частиц должна быть достаточно высокой (более 1 М), что реализуется только в концентратах.



**Рис. 9.** ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривые (а) и дифрактограммы (б) композита Au-AOT.

На рис. 9б и рис. 10 приведены дифрактограммы (получены *in situ* с использованием синхротронного излучения) и СЭМ-изображение проводящей пленки (термолиз 2 часа при 250 °С). 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. На рис. 10а представлено изменение ширины дифракционного максимума на полувысоте 111 Au и рассчитан средний размер ОКР при изменении температуры. Средние размеры ОКР Au рассчитаны по рефлексу 111 с использованием формулы Шеррера. Из рис. 10а видно, что происходит двухступенчатое изменение ширины пика и средних размеров ОКР. При температурах до 120 °С наблюдается постоянная ширина рефлекса 111 (2.2 °). В диапазоне 120–200 °С идет резкое уменьшение до 0.4–0.3°, что соответствует увеличению ОКР от 4 до 21 нм. От 270 до 400 °С, ширина дифракционного максимума уменьшается до 0.15°, средние размеры ОКР увеличиваются до 63.5 нм. Из СЭМ-изображений следует, что пленка имеет пористую структуру и состоит из частиц размером 50–200 нм. Учитывая исходный размер наночастиц золота в концентрате, можно сделать вывод, что каждая частица сформировалась в результате сплавления (спекания) 10–40 первичных наночастиц.

Толщина полученных пленок составляла от 500 нм до 4 мкм. В EDX-спектре идентифицированы золото, следы углерода и кремний (материал подложки). Проводимость пленок не превышала 0.41 Ом на квадрат (измерения проведены по четырехконтактной схеме).



**Рис. 10.** Изменение ширины дифракционного максимума на полувысоте (111) Au (а) и СЭМ-изображение проводящей пленки золота, вид сверху (б). На врезке – капля воды с краевым углом смачивания.

Полученные пленки являются гидрофобными: наблюдаемый краевой угол воды  $\theta$  составляет  $115 \pm 3^\circ$  (врезка на рисунке 10). По данным СЭМ полученные образцы имеют шероховатую поверхность ( $R_a = 70$  нм). Стабильные золи  $\text{SiO}_2$  проявили coffee ring effect при высыхании сидячей капли на стекле, что является дополнительным свидетельством наличия значительного электростатического отталкивания между частицами.

### Заключение

В работе исследована структура растворов АОТ в предельных углеводородах, в смеси *n*-гексадекан–хлороформ и в воде. Установлены носители и концентрации свободных зарядов, что позволило корректно рассчитать толщину диффузной частиц ДЭС, электрокинетические потенциалы наночастиц Ag, Au,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  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 редииспергатов в различных растворителях и их смесях можно получать испарением и (или) термолизом поверхностные пленки с полезными свойствами (проводимостью, фотоактивностью и сенсорикой).

## Основные результаты и выводы

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

2. Методами ФКС, кондуктометрии и <sup>1</sup>H-ЯМР спектроскопии установлены носители и концентрации свободных зарядов как в органических (смесь *n*-гексадекан-хлороформ), так и в водных растворах АОТ:

- в смеси при концентрациях менее  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М носителями зарядов являются ионизированные молекулы АОТ, при концентрациях свыше  $2.5 \cdot 10^{-1}$  М - мицеллы; ионизация в обоих случаях протекает по механизму диспропорционирования;

- в водных растворах в области концентраций  $10^{-6} \div 2.5 \cdot 10^{-3}$  М носителями являются молекулы АОТ; при концентрациях  $10^{-2} \div 2.5 \cdot 10^{-2}$  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  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М получены рекордные для сред с низкой диэлектрической проницаемостью (2÷5) значения электрофоретической подвижности наночастиц:  $3.6 \cdot 10^{-9}$  (Au),  $3.2 \cdot 10^{-9}$  (Ag) и  $2.6 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/(В·с) (SiO<sub>2</sub>). 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.

4. Полученные значения дзета-потенциалов были использованы для анализа стабильности золей SiO<sub>2</sub> в рамках теории ДЛФО. Высота энергетического барьера парных межчастичных взаимодействий в гидрозолях 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 ( $2.5 \cdot 10^{-3} \div 2.5 \cdot 10^{-1}$  М) коагуляция начиналась сразу после приготовления.

5. Из электрофоретических концентратов наночастиц получены различные пленки, агрегаты и композиты: термолизом при 250 °С тонкие проводящие ( $R = 0.41$  Ом на квадрат) пленки Au, Ag и Au-Ag на стеклянных подложках; сорбцией в хлороформе при низких концентрациях АОТ электростатически связанные агрегаты типа Au@SiO<sub>2</sub>, Ag@SiO<sub>2</sub> Au-Ag@SiO<sub>2</sub> в виде ультрадисперсных порошков и органозолей; органические композиты наночастиц Au, Ag и Au-Ag в матрице полистирола.

## Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Shaparenko N.O., Kompan'kov N.B., Demidova M.G., Bulavchenko A.I. Structure and conductivity of AOT solutions in a mixture of n-hexadecane-chloroform // *Electrophoresis*. – 2020. – V. 41. – P. 1592–1599.
2. Bulavchenko A.I., Shaparenko N.O., Kompan'kov N.B., Popovetskiy P.S., Demidova M.G., Arymbaeva A.T. The formation of free ions and electrophoretic mobility of Ag and Au nanoparticles in n-hexadecane-chloroform mixture at low concentrations AOT // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – V. 22. – P. 14671 – 14681
3. Шапаренко Н.О., Бекетова Д.И., Демидова М.Г., Булавченко А.И. Регулирование заряда и гидродинамического диаметра наночастиц диоксида кремния в микроэмульсиях АОТ // *Колл. журн.* – 2019. – Т. 81, № 1. – С. 78 – 85.
4. Шапаренко Н.О., Арымбаева А.Т., Демидова М.Г., Плюснин П.Е., Корольков И.В., Булавченко А.И. Эмульсионный синтез и электрофоретическое концентрирование наночастиц золота в системе бис-(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия в н-декане // *Колл. журн.* – 2019. – Т. 81, № 4. – С. 532 – 540.
5. Шапаренко Н.О., Бекетова Д.И., Демидова М.Г., Булавченко А.И. Влияние состава микроэмульсии АОТ на гидродинамический диаметр и электрофоретическую подвижность наночастиц оксида титана // *Журн. физ. химии.* – 2018. – Т. 92, № 5. – С. 775 – 781.
6. Bulavchenko A.I., Shaparenko N.O., Demidova M.G. Synthesis, characterization, and electrophoretic concentration of titanium dioxide nanoparticles in AOT microemulsions // *Electrophoresis*. – 2017. – V. 38. – P. 1678 – 1684.
7. Арымбаева А.Т., Шапаренко Н.О., Поповецкий П.С., Булавченко А.И. Синтез и характеристика наночастиц серебра и золота в обратных микроэмульсиях АОТ и Brij-30 в предельных углеводородах // *Журн. неорг. химии.* – 2017. – Т. 62, № 7. – С. 1001 – 1007.
8. Демидова М.Г., Шапаренко Н.О., Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И. Синтез и характеристика наночастиц SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> в обратных микроэмульсиях Аэрозоля ОТ // *Журн. неорг. химии.* – 2017. – Т. 62, № 6. – С. 729 – 736.
9. Поповецкий П.С., Шапаренко Н.О., Арымбаева А.Т., Булавченко А.И. Замена растворителя (декан ↔ гексан) в концентрированных органо-золях серебра, стабилизированных бис-(2-этилгексил) сульфосукцинатом натрия // *Колл. журн.* – 2016. – Т. 78, № 4. – С. 485 – 491.
10. Шапаренко Н.О. Синтез, характеристика и электрофоретическое концентрирование наночастиц TiO<sub>2</sub> в микроэмульсиях АОТ // *Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 80-летию со дня рождения Е.В. Соболева.* 23 – 26 декабря 2016 г. – Новосибирск, 2016.

11. Shaparenko N.O., Demidova M.G., Bulavchenko A.I. Electrophoretic concentration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in AOT microemulsions // The Fourth international scientific conference “Advances in synthesis and complexing”. 24 – 28 April 2017. – Moscow, 2017. P. 117.
12. Шапаренко Н.О. Синтез, характеристика и электрофоретическое концентрирование наночастиц TiO<sub>2</sub> в микроэмульсиях АОТ // Международная научная студенческая конференция МНСК-2017. 22 – 27 апреля 2017. – Новосибирск, 2017. С. 162 – 163.
13. Шапаренко Н.О. Концентрирование и характеристика органоzeлей наночастиц TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>, полученных мицеллярным синтезом в микроэмульсиях АОТ. Химия и химическая технология в XXI веке. 21 – 24 мая 2018. – Томск, 2018. С. 302.
14. Shaparenko N.O., Demidova M.G., Beketova D.I., Bulavchenko A.I. Influence of AOT microemulsions composition on hydrodynamic diameter and electrophoretic mobility of TiO<sub>2</sub> nanoparticles // V International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics, V IC-CCPCM. 10 – 14 September 2018. – Saint Petersburg, 2018. P. 37 – 38.
15. Шапаренко Н.О., Булавченко А.И., Арымбаева А.Т. Электрофоретическая подвижность наночастиц серебра в смесях н-гексадекан-хлороформ // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 9 – 13 сентября 2019. – Санкт-Петербург, 2019. Т. 6. С. 517.
16. Шапаренко Н.О., Булавченко А.И., Демидова М.Г. Электрофоретическая подвижность наночастиц SiO<sub>2</sub> в смесях н-гексадекан-хлороформ, стабилизированных бис-(2-этилгексил) сульфосукцинатом натрия (АОТ) // Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2020». 9 – 10 января 2020. – Республика Беларусь, г. Минск, 2020. С. 36 – 37.
17. Шапаренко Н.О., Демидова М.Г., Арымбаева А.Т., Булавченко А.И. Органоzeли наночастиц Ag, Au и SiO<sub>2</sub> в качестве жидкофазных функциональных материалов для электрофоретических дисплеев и проводящих пленок: электрофоретическая подвижность и дисперсность // 3-я Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИИССФМ-2020. 1 – 4 сентября 2020. – Новосибирск, 2020. С. 425 – 426.

#### **Список цитируемой литературы:**

1. Bardakhanov S.P., Korchagin A.I., Kuksanov N.K., Larukhin A.V., Salimov R.A., Fadeev S.N., Cherepkov V.V. // Mater. Sci. Eng. B. 2006. V. 132. P. 204
2. Lindman, B., Stilbs, P. Microemulsions: structure and dynamics, CRC Press, 1988, C 5, P 119 – 152
3. Kuo S., Osterle F. High Field Electrophoresis in Low Conductivity Liquids. J. Colloid Interface Sci. 1967, 25, 421 – 428.

**ШАПАРЕНКО Никита Олегович**

**СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НАНОЧАСТИЦ Au, Ag, SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> В РАСТВОРАХ БИС-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)СУЛЬФОСУКЦИНАТ НАТРИЯ (АОТ)**

Изд. лиц. ИД № ИД № 04060 от 20.02.2001.

---

Подписано к печати и в свет 28.06.2021г..

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

---

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 141  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090