СОДЕРЖАНИЕ

-

_

Том 84, номер 6, 2022

Исследование наночастиц серебра, синтезированных в обратных мицеллах, методами эксклюзионной хроматографии и лазерной десорбции/ионизации	
С. А. Боровикова, А. Д. Шафигулина, А. А. Ревина, А. К. Буряк	695
Особенности взаимодействия окисленных наночастиц платины с молекулярным водородом и монооксидом углерода	
А. К. Гатин, Н. В. Дохликова, Р. Г. Мухутдинова, С. А. Озерин, М. В. Гришин	705
Металлоксидные нанокомпозиты для высокоэффективного и селективного детектирования различных газов	
В. Ф. Громов, М. И. Иким, Г. Н. Герасимов, Е. Ю. Спиридонова, Л. И. Трахтенберг	715
Мицеллы бромида октадецилтриметиламмония как темплат при беззатравочном синтезе золотых наностержней	
О. В. Дементьева, В. А. Мацур, А. С. Заикин, Н. А. Салаватов, М. С. Стальцов, В. М. Рудой	724
О причинах обратимого агрегирования магнетитовых феррожидкостей при их разбавлении чистым носителем в нулевом магнитном поле	
А. С. Иванов	732
Роль комплексного подхода при определении размеров наночастиц в дисперсиях	
Е. В. Кузнецова, Н. М. Кузнецов, К. Т. Калинин, П. В. Лебедев-Степанов, А. А. Новиков, С. Н. Чвалун	740
Особенности формирования структурных решеток в тонких слоях магнитных эмульсий	
В. Д. Мкртчян, Ю. И. Диканский	752
Структурные перестройки в ассоциатах макроциклического амфифила и полиакриловой кислоты	
Ю. Э. Морозова, К. Р. Мяльдзина, И. С. Антипин	761
Фазовые превращения в системе ПАН–N-метилморфолин-N-оксид–вода	
Е. Э. Пальчикова, И. С. Макаров, М. В. Миронова, М. И. Виноградов, Л. К. Голова, В. Г. Куличихин	768
Нелинейная восприимчивость вязкоупругого ферроколлоида: влияние поля смещения	
В. В. Русаков, Ю. Л. Райхер	780
Электрокинетические измерения в растворах хлоридов щелочных металлов при высоких концентрациях	
В. Д. Соболев, И. П. Сергеева, Е. Р. Васильева	793
Сопротивление ионообменной мембраны с поверхностно-модифицированным заряженным слоем	
В. В. Угрозов, А. Н. Филиппов	801
Структура системы сглаженных коллапсирующих сфер в сильном конфайнменте	
Ю. Д. Фомин, Е. Н. Циок, В. Н. Рыжов	809

УДК 544.72;544.77

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ, МЕТОДАМИ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ

© 2022 г. С. А. Боровикова^{1, *}, А. Д. Шафигулина¹, А. А. Ревина¹, А. К. Буряк¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

> **e-mail: borovikova*7@*mail.ru* Поступила в редакцию 16.06.2022 г. После доработки 11.08.2022 г. Принята к публикации 11.08.2022 г.

Методом масс-спектрометрии с активированной матрицей/поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией подтверждено формирование наночастиц при синтезе их в обратно-мицеллярных растворах вода/AOT/изооктан. Были обнаружены масс-спектры серебра Ag_n и аддукты $Ag_n \cdot Na^+$ и $Ag_n \cdot Na \cdot H^+$, где n = от 1 до 20. Методом эксклюзионной хроматографии проведено исследование размерных характеристик наночастиц серебра в течение одного года. Было обнаружено, что синтезированные в обратно-мицеллярном растворе наночастицы серебра преимущественно представляют собой две фракции. Размеры одной составляют от 1 до 6 нм, и в течение длительного срока хранения они могут незначительно меняться. Образование же крупной фракции с размерами частиц от 15 до 32 нм является обратимым процессом, а размеры частиц изменяются в интервале \pm 10 нм. На основании полученных данных сделано предположение, что обратно-мицеллярные растворы со значениями степени гидратации до 20 при сохранении остальных условий проведения синтеза являются стабильными системами, а частицы крупной фракции являются агрегатами частиц мелкой фракции, которые сохраняют при агрегировании стабилизирующую оболочку молекул поверхностно-активного вещества AOT.

DOI: 10.31857/S0023291222600444

введение

Наночастицы (**HY**) различной природы в настоящее время являются объектом научного и практического интереса, так как обладают уникальными свойствами. Основными причинами изменения физических и химических свойств наночастиц является увеличение доли "поверхностных" атомов, а с энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию роли поверхностной энергии [1, 2].

НЧ серебра представляют значительный интерес, благодаря их широкому использованию при приготовлении антимикробных и каталитически активных нанокомпозитов [3, 4], электрохимических сенсоров [5], полиэтиленовых нановолокон [6]. Благодаря антибактериальному действию наночастицы серебра активно применяются при производстве медицинского оборудования и инструментов [7]. Кроме того, активно ведутся исследования применения их в металлургии при производстве Аg-содержащей нержавеющей стали с уникальной микроструктурой [8]. При проведении синтеза НЧ в растворах одной из важных проблем является предотвращение их коагуляции. Для стабилизации НЧ в среду их синтеза добавляются различные поверхностно-активные вещества, их смеси, растворимые полимеры и другие стабилизирующие вещества. Варьирование условий синтеза позволяет регулировать размер и в некоторых случаях форму получаемых НЧ [9, 10].

Одним из популярных методов получения стабильных НЧ различного состава является синтез НЧ в обратных мицеллах, которые представляют сферические наноразмерные капли воды, стабилизированные в гидрофобной жидкой фазе молекулами поверхностно-активного вещества (ПАВ) [11, 12]. Такой метод синтеза позволяет получать НЧ с небольшим распределением их по размерам и достаточно стабильные во времени, что определяет и, соответственно, расширяет возможности их практического применения [13, 14]. Вследствие этого, актуальным является вопрос о сроках стабильности синтезированных в обратных мицеллах различных наночастиц.

Большие возможности для исследования химического состава образовавшихся НЧ в мицелле и их размерные характеристики открывают методы жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии, так как данные методы позволяют исследовать наночастицы в обратно-мицеллярных растворах (ОМР) без специальной трудоемкой пробоподготовки. Это существенно сокращает как время анализа, так и исключает возможности изменения структуры и свойств полученных НЧ [15]. Массспектрометрия является одним из методов, который позволяет определить наличие самих наночастиц, водного пула и стабилизирующей оболочки молекул ПАВ. Чтобы максимально исключить основную проблему применения метода, связанную с фрагментацией НЧ и потерей защитных лигандов при ионизации [16-18], используют мягкие методы ионизации [19].

С помощью метода эксклюзионной хроматографии (ЭХ) возможно определить размеры синтезированных НЧ и, соответственно, провести их препаративное разделение по размерным фракциям [13]. Кроме того, средние диаметры частиц, измеренные методом ЭХ, хорошо согласуются с данными, полученными методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, что делает данный метод перспективным и достоверным при определении размеров НЧ различных металлов и их изменении во времени [13, 20]. Целью данной работы является исследование размеров наночастиц серебра и изменение их во времени методами масс-спектрометрии и эксклюзионной хроматографии для оптимизации процессов проведения их синтеза и контроля за стабильностью при хранении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны 6 образцов НЧ серебра, полученных методом радиационно-химического синтеза в обратных мицеллах [21–23]. В качестве исходных реагентов использовали водный раствор 0.3 М комплексной соли Ag[NH₃]₂NO₃ и 0.15 М раствор поверхностноактивного вещества АОТ – *бис*(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (Sigma-Aldrich USP (99%) в изооктане в соответствии со значениями степени гидратации ω , равными мольному отношению [H₂O]/[АОТ] = 2, 4, 8, 16, 20. Приготовленные растворы хранились при комнатной температуре в темном месте в течение года.

Для подтверждения образования НЧ в обратно-мицеллярных растворах провели анализ методом лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ). Обратно-мицеллярный раствор соли серебра Ад [NH₃]₂NO₃, который является прекурсором для синтеза НЧ, и сами НЧ Ад в ОМР были нанесены на инертную подложку в исходном виде и высушивались на воздухе. Ранее в работах [15, 24] было показано, что высушивание и последующее растворение наночастиц не изменяют их состава и структуры. Исследование проводили на массспектрометре Bruker Daltonics Ultraflex II, оснащенном азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм. Частота импульсов варьировалась от 5 до 20 Гц, количество импульсов – от 25 до 100 и энергией лазерного импульса в 110 мкДж. Детектирование ионов проводилось в режиме рефлектрона с регистрацией положительных и отрицательных ионов.

Размеры наночастиц, их изменение, а также стабильность во времени определяли методом эксклюзионной хроматографии в течение года [13]. Частота проведения измерений с увеличением срока хранения ОМ растворов уменьшалась, так как предполагалось, что со временем в исследуемых растворах устанавливается равновесие.

Для эксперимента в варианте ЭХ использовали жидкостный хроматограф с насосом Knauer WellChrom K-12. В качестве подвижной фазы использовали растворитель тетрагидрофуран (Panreac) со скоростью 0.65 см³/мин через колонку Waters UltraStyragel 10³ Å (размер пор 100 нм). Детектирование проводили спектрофотометрическим детектором Kratos с $\lambda = 420$ нм.

Через размеры полистирольных стандартов (ПСС), по которым была проведена градуировка, были пересчитаны размеры НЧ по эмпирической формуле [25].

$$d(\text{\AA}) = 0.274 M_{\rm w}^{0.589},$$

где M_w – средневесовая молекулярная масса ПСС (Да), определенная по градуировочному графику, d – диаметр (Å) условно сферической частицы ПСС, имеющего соответствующую молекулярную массу.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 приведены масс-спектры НЧ Ад в ОМР ($\omega = 8$), зарегистрированные в диапазоне m/z 60-3600. Были обнаружены аддукты серебра Ag_n и аддукты Ag_nNa⁺, Ag_nNaH⁺, где n =от 1 до 21, зарегистрирована масса m/z = 553 (12 пик), соответствующая молекуле АОТ, катионированной ионом Ag⁺.

Для сравнения на рис. 3 представлен массспектр соли серебра Ag[NH₃]₂NO₃, которая являлась исходным реагентом при синтезе HЧ.

В составе масс-спектра пики 1, 5, 6 соответствуют кластерам серебра с числом атомов до 3-х, пики 3, 4 — молекуле Na_2SO_3 , катионированной ионами Na^+ и K^+ соответственно, а пик 10 — молекуле ПАВ (АОТ), катионированной ионами Na^+ . Следует отметить, что в данном масс-спектре не



Рис. 1. Фрагмент масс-спектра ОМР НЧ Аg ($\omega = 8$), зарегистрированного в диапазоне m/z 60–600.



Рис. 2. Фрагмент масс-спектра ОМР НЧ Ад ($\omega = 8$), зарегистрированного в диапазоне m/z 500–3600.

было зарегистрировано образование более крупных кластеров серебра с числом атомов больше 3-х.

Подробно состав обнаруженных продуктов в масс-спектрах соли серебра и ОМР НЧ Аg ($\omega = 8$) описан в табл. 1.

Из рис. 1 и 2 и табл. 1 видно, что при ионизации компонентов образца НЧ Ад в ОМР образуется широкий спектр кластерных ионов серебра и аддуктов с компонентами АОТ. Например, пик 19 с m/z 1356 соответствует тримеру молекулы АОТ,

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

катионированному ионом Na⁺. Возникновение кластеров серебра с числом атомов до 21, вероятно, является промежуточной стадией образования наноразмерных частиц Ag в процессе их синтеза. В работах [26, 27] были идентифицированы нанокластеры серебра методом масс-спектрометрии в качестве зародышей наночастиц при их синтезе и установлены механизмы их формирования. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности применения метода масс-спектрометрии для исследования процессов кластерообра-



Рис. 3. Фрагмент масс-спектра OM раствора соли Ag[NH₃]₂NO₃ ($\omega = 8$), зарегистрированного в диапазоне m/z 60–3600.

зования при ионизации НЧ Аg, синтезированных в ОМ растворах.

Работы по исследованию физико-химических свойств наночастиц серебра [9, 13] в ОМР показали, что они преимущественно имеют полосы поглощения в УФ-области ~250 нм и в видимой области ~420 нм. Также известно, что на длине волны 250 нм поглощает и ПАВ (АОТ) [13], поэтому, чтобы избежать сложного хроматографического профиля в варианте эксклюзионной хроматографии, для детектирования наночастиц серебра была выбрана длина волны 420 нм.

На рис. 4 показаны хроматограммы, полученные для НЧ серебра в ОМР со значением $\omega = 8$, в разные промежутки времени после их синтеза. Соответствующие значения размеров частиц в исследованных растворах приведены в табл. 2.

Как видно их хроматограммы НЧ серебра в ОМР, полученной через неделю после синтеза (рис. 4а), в растворе с $\omega = 8$ имеется только фракция мелких частиц. На 92-й день после синтеза (рис. 4б) наблюдается появление фракции крупных частиц с временем удерживания $t_R = 8.34$ мин и размером частиц $d_{\text{max}} = 19.5$ нм. На 364-й день (рис. 4в) происходит заметное снижение размеров частиц крупной фракции, следовательно, образование данной фракции частиц в ОМР с $\omega = 8$ является обратимым процессом.

По данным эксклюзионной хроматографии для всех образцов были построены кривые распределения детектируемых частиц по размерам (графическая зависимость процентного содержания частиц от их размера). Примеры распределений детектируемых частиц по размерам для ОМ растворов приведены на рис. 5 (НЧ серебра в ОМР, содержащие одну фракцию частиц) и рис. 6, 7 (НЧ серебра в ОМР, содержащие 2 фракции частиц). В табл. 3 приведены некоторые обобщенные данные, а также диапазоны размеров частиц обеих фракций во всех исследованных образцах.

Как видно из данных табл. 3 во всех исследованных растворах, за исключением раствора с $\omega = 20$, происходит достаточно синхронное изменение размеров частиц во времени. Минимальные размеры наблюдаются в первые месяцы после синтеза, затем происходит некоторое укрупнение. В случае раствора со степенью гидратации $\omega = 20$ увеличение размеров наблюдается только на 245-й день синтеза. При этом, во всех исследованных образцах не наблюдалось какого-либо значительного увеличения размеров частиц мелкой фракции, что подтверждает их достаточную стабильность в течение длительного периода. Не во всех исследуемых растворах с течением времени было зафиксировано и образование крупной фракции частиц. Максимальные размеры частиц данной фракции имелись в растворе со значением $\omega = 20$. Но, как и для частиц мелкой фракции, здесь также не наблюдалось значительного увеличения их размеров во времени. Наоборот, как видно из табл. 3,

№ пика	<i>m/z</i> , Да	Брутто-формула	Предполагаемый ион (аддукт)
1	106.6	Ag ₁	Ag ⁺
2	129.7	Ag ₁ Na ₁	$Ag \cdot Na^+$
3	148.7	$O_3Na_3S_1$	$Na_2SO_3 \cdot Na^+$
4	164.8	$O_3Na_2S_1K_1$	$Na_2SO_3 \cdot K^+$
5	215.7	Ag ₂	$Ag \cdot Ag^+$
6	322.7	Ag ₃	$Ag_2 \cdot Ag^+$
7	346.7	$H_1Na_1Ag_3$	$Ag_3 \cdot Na_1 \cdot H^+$
8	369.6	_	Не идентифицирован
9	431.7	Ag ₄	$Ag_3 \cdot Ag^+$
10	467.3	$C_{20}H_{37}O_7Na_2S_1$	<i>Бис</i> (2-этилгексил) сульфосукцинат натрия · Na ⁺
11	538.7	Ag ₅	$Ag_4 \cdot Ag^+$
12	553.3	$\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{37}\mathrm{O}_{7}\mathrm{Na}_{1}\mathrm{S}_{1}\mathrm{Ag}_{1}$	<i>Бис</i> (2-этилгексил) сульфосукцинат натрия · Ag ⁺
13	562.7	$H_1Na_1Ag_5$	$Ag_5 \cdot Na_1 \cdot H^+$
14	754.6	Ag ₇	$Ag_6 \cdot Ag^+$
15	778.6	$H_1Na_1Ag_7$	$Ag_7 \cdot Na_1 \cdot H^+$
16	863.5	Ag ₈	$Ag_7 \cdot Ag^+$
17	970.4	Ag ₉	$Ag_8 \cdot Ag^+$
18	1186.3	Ag ₁₁	$Ag_{10} \cdot Ag^+$
19	1356.0	$C_{60}H_{111}O_{21}Na_4S_3$	(бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия) ₃ · Na ⁺
20	1402.2	Ag ₁₃	$Ag_{12} \cdot Ag^+$
21	1618.1	Ag ₁₅	$Ag_{14} \cdot Ag^+$
22	1833.9	Ag ₁₇	$Ag_{16} \cdot Ag^+$
23	2051.7	Ag ₁₉	$Ag_{18} \cdot Ag^+$
24	2265.7	Ag ₂₁	$Ag_{20} \cdot Ag^+$

Таблица 1. Предполагаемые ионы и аддукты в составе масс-спектров соли Ag[NH₃]₂NO₃ и H4 Ag в OMP в режиме регистрации положительных ионов

иногда происходит их растворение, и можно сделать вывод о том, что частицы крупной фракции являются агрегатами частиц мелкой фракции, и они сохраняют стабилизирующую оболочку молекул ПАВ (AOT). Необходимо отметить, что обратимое образование фракции крупных частиц в большей степени характерно для НЧ в ОМР с большими значениями $\omega = 8$, 16, 20. Диапазон исходных концентраций ионов серебра (до проведения радиационно-химического восстановления) в этих ОМР составляет 6.5–16.2 мМ. Для НЧ в ОМР со значениями $\omega = 2$ и 4 исходная концент

трация соли серебра была 1.6—3.2 мМ, и образование крупных частиц там почти не фиксировалось. Соответственно, при увеличении исходной концентрации соли серебра в ОМР, которая является прекурсором НЧ, увеличивается и конечная концентрация наночастиц в ОМР, что приводит к увеличению количества агрегатов, стабилизированных НЧ в растворе.

Таким образом, НЧ серебра в ОМР со степенью гидратации $\omega = [H_2O]/[AOT]$ до 20 могут содержать одну или две фракции частиц. Эти частицы



Рис. 4. Примеры эксклюзионных хроматограмм ОМР НЧ серебра (ω = 8): (а) 8-й; (б) 92-й; (в) 364-й день после синтеза.

представляют собой обратные мицеллы, включающие НЧ Ад в водном пуле. Размеры частиц первой фракции находятся в диапазоне от 1 до 6 нм. Это стабильные системы, и они сохраняют свою устойчивость в течение длительного срока хранения. Размеры частиц второй фракции находятся в диапазоне от 15 до 32 нм и изменяются обратимо в пределах 5–10 нм. Данные частицы являются агрегатами частиц мелкой фракции.

Для сравнения с данными о распределении кластеров наночастиц серебра, полученными в варианте ЛДИ, провели расчет количества атомов серебра в одной мицелле из ее размера по данным ЭХ. Расчет показал, что в 1 НЧ Ад должно содержаться до 100 атомов Ag, т.е. при ионизации происходит либо значительная фрагментация НЧ, либо можно предположить, что синтез наночастиц проходит не полностью, и в водном пуле содержатся более мелкие частицы. Другим вариантом обнаруженных масс-спектрометрическим методом низкомолекулярных кластеров серебра с числом атомов до 21 может быть их образование в процессе синтеза как промежуточных продуктов, из которых получаются наноразмерные частицы Ад. Например, образование подобных нанокластеров с числом атомов до 25 в качестве промежуточного этапа синтеза было зафиксировано методом масс-спектрометрии с ЛДИ при синтезе НЧ золота [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом эксклюзионной хроматографии определены размеры наночастиц серебра в обратных мицеллах в течение года после их синтеза. Было обнаружено, что данные частицы преимущественно представляют две фракции. Размеры первой фракции находятся в пределах от 1 до 6 нм, практически не изменяясь во времени, что указывает на их высокую стабильность. Крупная фракция имеет размеры частиц от 15 до 32 нм, которые обратимо изменяются в течение длительного срока хранения в интервале ±10 нм. Образование фракшии крупных частиц в большей степени характерно для НЧ в ОМР с большими значениями $\omega = 8$, 16, 20. В ОМР НЧ со значениями $\omega = 2$ и 4 образование крупных частиц почти не наблюдалось. На основании полученных размеров и изменении их во времени сделано предположение, что НЧ Ag в OMP со значениями ω до 20 при сохранении остальных условий проведения синтеза НЧ являются стабильными системами, а частицы крупной фракции являются агрегатами частиц мелкой фракции, сохраняющие стабилизирующую оболочку молекул ПАВ (АОТ).

Если сопоставить количество атомов серебра, введенное в обратно-мицеллярную систему перед синтезом, и количество атомов серебра, наблюдаемых в масс-спектрах, можно предположить, что синтез проходит не до конца, либо при ионизации крупных наночастиц происходит их распад на более мелкие фрагменты.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ

Срок хранения ОМР НЧ серебра, сутки		$\omega = 8$			
		<i>d</i> мелких частиц, нм	<i>d</i> крупных частиц, нм		
0	Общий диапазон размеров	1.9–3.7	_		
⁸ Максимум		3.5	-		
92	Общий диапазон размеров	1.9-28.6			
	Диапазон размеров частиц с содержанием ≥2%	2.0-3.3	9.8–24.5		
	Максимум	3.1	19.5		
	Общий диапазон размеров	1.9–24.9			
364	Диапазон размеров частиц с содержанием ≥1%	1.9–9.7			
	Максимум	2.9			

Таблица 2. Диапазоны размеров исследованных НЧ Ад в ОМР по данным ЭХ

Таблица 3. Размеры детектируемых частиц серебра в ОМР по данным ЭХ

Срок хранения ОМ растворов, сутки		$\omega = 2$	$\omega = 4$	$\omega = 8$	$\omega = 16$	$\omega = 20$
6	<i>d</i> мелких частиц, нм	1.6-3.6	1.6-3.6	1.6-3.6	1.4-3.3	1.4-3.3
8	<i>d</i> мелких частиц, нм	1.6-3.6	1.6-3.6	1.9–3.7	1.6-3.6	1.5-3.6
14	<i>d</i> мелких частиц, нм	1.6-3.6	1.6-3.5	1.8-3.6	1.8-3.6	1.6-3.5
	<i>d</i> крупных частиц, нм	14.3-15.4	—	_	13.3-15.4	—
64	<i>d</i> мелких частиц, нм	1.7-3.5	1.8–3.8	2 2 20 7	1.6-3.5	1.8-3.6
	<i>d</i> крупных частиц, нм — — — 2.2—29.7		19.5-30.8	22.7-26.5		
92	<i>d</i> мелких частиц, нм	1.8-3.6	1.8-3.6	22.286	1.6-3.5	1.9-3.9
	<i>d</i> крупных частиц, нм	_	—	2.2-28.0	18.1-26.5	22.7-26.5
161	<i>d</i> мелких частиц, нм	2.0-7.8	1.9–4.8	2 3 20 7	1.6-3.5	2.0-4.4
	<i>d</i> крупных частиц, нм	—	—	2.3-23.1	16.1-29.7	23.6-32.0
364	<i>d</i> мелких частиц, нм	1.7-3.6	1.8-3.8	1.9-9.7	2.0-4.1	2.0-3.8
	<i>d</i> крупных частиц, нм	-	—	—	20.2-21.8	—
Ср. диапазон	<i>d</i> мелких частиц, нм	1.7-3.8	1.7-3.7	2.0-4.7	1.7-3.6	1.8-3.7
	<i>d</i> крупных частиц, нм	14.3-15.4	21.0-26.4	4.8-28.1	18.2–25.3	22.5-28.9



Рис. 5. Распределение детектируемых частиц по размерам в ОМР НЧ Ag ($\omega = 2$), 37-й день после синтеза ($\lambda = 420$ нм).

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022



Рис. 6. Распределение детектируемых частиц по размерам в ОМР НЧ Ag ($\omega = 16$), 64-й день после синтеза ($\lambda = 420$ нм).



Рис. 7. Распределение детектируемых частиц по размерам в ОМР НЧ Ag ($\omega = 20$), 245-й день после синтеза ($\lambda = 420$ нм).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитиче-

ские свойства // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 3. С. 20–30.

- Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574. https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897
- Kwiczak-Yiğitbaşl J., Demir M., Ahan R.E., Canll S., Şafak Şeker U.Ö., Baytekin B. Ultrasonication for environmentally friendly preparation of antimicrobial and catalytically active nanocomposites of cellulosic textiles // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2020. V. 8. № 51. P. 18879–18888. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05493

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

 Xiao S., Xu W., Ma H., Fang X. Size-tunable Ag nanoparticles immobilized in electrospun nanofibers: synthesis, characterization, and application for catalytic reduction of 4-nitrophenol // RSC Advances. 2012.
 V. 2. № 1. P. 319–327.

https://doi.org/10.1039/c1ra00127b

 Baghayeri M., Namadchian M., Karimi-Maleh H., Beitollahi H. Determination of nifedipine using nanostructured electrochemical sensor based on simple synthesis of Ag nanoparticles at the surface of glassy carbon electrode: application to the analysis of some real samples // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2013. V. 697. P. 53– 59.

https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2013.03.011

- 6. Abbasi A.R., Kalantary H., Yousefi M. et al. Synthesis and characterization of ag nanoparticles@polyethylene fibers under ultrasound irradiation // Ultrasonics Sonochemistry. 2012. V. 19. № 4. P. 853–857. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.11.011
- Nakamura S., Sato M., Sato Y., et al. Ishihara synthesis and application of silver nanoparticles (Ag NPs) for the prevention of infection in healthcare workers // International Journal of Molecular Sciences. 2019. V. 20. № 15. P. 3620.

https://doi.org/10.3390/ijms20153620

- Liu L.T., Li Y.Z., Yu K.P. et al. A novel stainless steel with intensive silver nanoparticles showing superior antibacterial property // Materials Research Letters. V. 9. № 6. P. 270–277. https://doi.org/10.1080/21663831.2021.1894613
- Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. 2008. Т. 77. №. 3. С. 242–269. https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751
- El-Batal A.I., Elkodous M., El-Sayyad G.S. et al. Gum Arabic polymer-stabilized and gamma rays-assisted synthesis of bimetallic silver-gold nanoparticles: powerful antimicrobial and antibiofilm activities against pathogenic microbes isolated from diabetic foot patients // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. V. 165. P. 169–186. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.160
- Eastoe J., Hollamby M.J., Hudson L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles // Advances in Colloid and Interface Science. 2006. V. 128. P. 5–15.

https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.009

12. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Y., Demidova M.G. et al. The formation of $Me(AOT)_n$ micelles as nanoreactors, crystallizers, and charging agents: cation-exchange solvent extraction versus direct injection solubilization // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2020. V. 38. No 4. P. 455–471.

https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1733747

- Шафигулина А.Д., Ревина А.А., Платонова Н.П., Боровикова С.А., Буряк А.К. Определение размера наночастиц металлов, синтезированных в обратных мицеллах, методом эксклюзионной хроматографии // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 3. С. 360–366. https://doi.org/10.1134/S0023291219030121
- 14. *Chiang C.L.* Controlled growth of gold nanoparticles in AOT/C12E4/isooctane mixed reverse micelles // Jour-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

nal of Colloid and Interface Science. 2001. V. 239. № 2. P. 334–341.

https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7590

- Ларионов О.Г., Ревина А.А., Белякова Л.Д., Волков А.А., Пономарев К.В. Исследование наночастиц, синтезированных в обратных мицеллах, методом жидкостной хроматографии // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 621–629.
- 16. Harkness K.M., Cliffel D.E., McLean J.A. Characterization of thiolate-protected gold nanoparticles by mass spectrometry // Analyst. 2010. V. 135. № 5. P. 868–874. https://doi.org/10.1039/b922291j
- 17. Guo J., Kumar S., Bolan M., et al. Mass spectrometric identification of silver nanoparticles: the case of Ag ₃₂(SG)₁₉ // Analytical Chemistry. 2012. V. 84. N

 N≥ 12. P. 5304–5308. https://doi.org/10.1021/ac300536j
- Kim B.H., Chang H., Hackett M.J. et al. Size characterization of ultrasmall silver nanoparticles using malditof mass spectrometry // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2014. V. 35. № 3. P. 961–964. https://doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.3.961
- Bustos A.R.M., Encinar J.R., Sanz-Medel A. Mass spectrometry for the characterisation of nanoparticles // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2013. V. 405. № 17. P. 5637–5643. https://doi.org/10.1007/s00216-013-7014-y
- 20. *Liu F.K., Chang Y.C.* Using size-exclusion chromatography to evaluate changes in the sizes of Au and Au/Pd core/shell nanoparticles under thermal treatment // Chromatographia. 2011. V. 74. № 11. P. 767–775. https://doi.org/10.1007/s10337-011-2139-7
- 21. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л., Бусев С.А., Ревина А.А. Кинетика образования наночастиц серебра в обратных мицеллах. 1. Интегральне модели и связь их параметров с процессами на микроуровне // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 4. С. 477–491. https://doi.org/10.7868/S0023291215040114
- 22. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л., Бусев С.А., Ревина А.А. Кинетика образования наночастиц серебра в обратных мицеллах. 2. Параметрическая взаимосвязь процессов микро- и макроуровня // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 4. С. 492–500. https://doi.org/10.7868/S0023291215040114
- 23. Egorova E.M., Revina A.A. Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quercetin // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. V. 168. № 1. P. 87–96. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00513-0
- 24. Шафигулина А.Д., Ларионов О.Г., Ревина А.А., Бусев С.А., Пономарёв К.В., Ларионова А.О. Исследование адсорбции наночастиц серебра мотодом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 6. С. 625–632. https://doi.org/10.7868/S0044185614060199
- 25. *Yau W.W., Kirkland J.J., Bly D.D.* Modern Size-exclusion Liquid Chromatography. Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography. 2nd ed. New York: Wiley, 2009. 512 p.

704

- 26. Boryak O.A., Kosevich M.V., Chagovets V.V., Shelkovsky V.S. Mass spectrometric detection of charged silver nanoclusters with hydrogen inclusions formed by the reduction of AgNO₃ in ethylene glycol // Journal of Analytical Chemistry. 2017. V. 72. № 13. P. 1289–1294. https://doi.org/10.1134/S1061934817130032
- 27. Кузьмин В.И., Тытик Д.Л., Белащенко Д.К., Сиренко А.Н. Строение кластеров серебра с магически-

ми числами атомов по данным молекулярной динамики // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. № 3. С. 316–329.

Wu Z., Gayathri C., Gil R.R., Jin R. Probing the structure and charge state of glutathione-capped Au₂₅(SG)₁₈ clusters by NMR and mass spectrometry // Journal of the American Chemical Society. 2009. V. 131. № 18. P. 6535–6542.

https://doi.org/10.1021/ja900386s

УДК 544.77

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКИСЛЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВОДОРОДОМ И МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА

© 2022 г. А. К. Гатин¹, Н. В. Дохликова¹, Р. Г. Мухутдинова¹, С. А. Озерин¹, М. В. Гришин^{1, *}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, д. 4, Москва, 119334 Россия *e-mail: mvgrishin68@yandex.ru Поступила в редакцию 06.05.2022 г. После доработки 20.05.2022 г. Принята к публикации 20.05.2022 г.

Представлены результаты исследований взаимодействия нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита окисленных наночастиц платины с H₂ и CO. При малых экспозициях (порядка 100 Ленгмюр) этот процесс начинается с вершины наночастиц. Таким образом химические свойства периферии и вершины наночастиц платины по отношению к H₂ и CO существенно различаются. Выявлена зависимость результатов взаимодействия газов с окисленными наночастицами от диаметра последних.

DOI: 10.31857/S0023291222600110

введение

Катализаторы на основе благородных металлов, таких как Pt, Pd, Rh, Ir, являются одними из наиболее широко используемых в промышленности [1-3]. Как правило, такие катализаторы представляют собой наноструктурированные покрытия на подложках различной природы [4, 5]. При этом подложка, на которую они нанесены, оказывается одним из важнейших факторов, влияющих на их активность [6–10]. Взаимодействие с подложкой оказывает существенное влияние на структуру и электронное строение наночастиц катализатора, что, в свою очередь, может существенно изменить их активность [11-20]. Таким образом, определение результатов воздействия подложки на наночастицы является одной из важнейших фундаментальных задач физики и химии.

Для определения особенностей морфологии и электронного строения наноструктурированных систем применяются различные экспериментальные методики. Среди них: рентгеновская абсорбционная спектроскопия [14, 21, 22], инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье [23], спектроскопия диффузного отражения в ультрафиолетовом свете [24] и другие. Особую роль при изучении наночастиц играют методики, обладающие высоким пространственным разрешением — просвечивающая электронная микроскопия [18, 25] и сканирующая туннельная микроскопия. Последняя позволяет не только определять физические характеристики наноструктурованных покрытий и нанесенных единичных наночастиц, но и выявлять единичные адсорбированные молекулы и частицы [26, 27], единичные структурные дефекты [28], результаты и продукты адсорбции и последующего взаимодействия молекул из газовой фазы на поверхности наночастиц [29–32].

Как видно из вышеизложенного, системы на основе наночастиц платины являются одними из наиболее популярных катализаторов. В то же время механизмы элементарных актов химического взаимодействия даже простейших реакций остаются все еще недостаточно изученными, что делает процесс повышения эффективности катализаторов на основе наночастиц платины достаточно трудоемким, поскольку опираться приходится, в основном, на эмпирические данные. Понимание особенностей протекания элементарных актов химических взаимодействий на поверхности нанесенных платиновых наночастиц позволит существенно упростить это процесс. Цель настоящей работы состояла в установлении особенностей взаимодействия окисленных наночастиц платины, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), с молекулярным водородом и монооксидом углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Эксперименты выполняли в условиях сверхвысокого вакуума (давление остаточных газов не превышает 2×10^{-10} торр), что позволяет исключить неконтролируемое воздействие посторонних газов на образец и обеспечивает однозначную интерпретацию полученных результатов. Измерения производили с помощью сканирующего туннельного микроскопа (Omicron UHV STM VT), Ожеспектрометра (Omicron CMA-100), сканирующего электронного микроскопа (Hitachi SU-8000), масс-спектрометра (Hiden Analytical HAL 301 PIC) и прочего вспомогательного оборудования. Детальный анализ элементного состава образцов проводили в ЦКП ИОХ РАН.

Экспериментально исследованы три образца с нанострукутрированным покрытием из платины на ВОПГ. Нанесение наночастиц платины на поверхность ВОПГ осуществляли методом пропитки. Для этого на подложку наносили водный раствор H_2PtCl_6 с концентрацией металла $2-2.5 \times 10^{-5}$ г/мл и высушивали. Затем подготовленный образец помещали в сверхвысоковакуумную камеру и в течение 28-30 ч прокаливали при температуре около 700 K, в том числе несколько часов в присутствии молекулярного водорода.

Морфология и электронное строение единичных наночастиц платины на поверхности ВОПГ изучали методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Для этого использовали стандартные методики сканирования в режиме "постоянного тока" с одновременным измерением вольт-амперных характеристик (ВАХ) наноконтакта, образованного острием СТМ и участком поверхности образца, с находяшимися на ней наночастицами. Как известно [33-37], кривая ВАХ наноконтакта, образованного металлами, имеет характерную S-образную форму. Адсорбция и последующее химическое взаимодействие адсорбата с поверхностью, как правило, приводит к изменению формы кривой ВАХ наноконтакта, содержащего адсорбционный комплекс. Например, взаимодействие наночастиц металлов с кислородом, приводящее к образованию на поверхности слоя оксида, обладающего полупроводниковой электронной структурой, приводит к появлению на кривой ВАХ участка нулевого тока, который с точностью до размерного множителя равен ширине запрещенной зоны полупроводника [34-37]. Хемосорбция водорода на поверхности золотых наночастиц приводит к появлению на ВАХ участка нулевого тока шириной 0.5–1.0 В [38]. Таким образом, измерения ВАХ на разных стадиях эксперимента и анализ полученных кривых служат надежным маркером изменения химического состава поверхности наночастиц.

В экспериментах с СТМ использовались вольфрамовые острия, приготовленные методом электрохимического травления [39] и дававшие воспроизводимые S-образные кривые ВАХ при сканировании на свободном от наночастиц участке поверхности ВОПГ.

Элементный анализ образцов проводили методами Оже-спектроскопии (общий) и сканирующей электронной микроскопии (детальный) с использованием оборудования ЦКП ИОХ РАН.

Состав газовой среды в сверхвысоковакуумной установке на всех этапах эксперимента контролировали методом масс-спектроскопии, включая напуск сверхчистых молекулярных кислорода и водорода, а также монооксида углерода. Во время напуска давление этих газов составляло 1×10^{-6} торр. Экспозиция образцов в тестовых газах измерялась в Ленгмюрах, 1 Ленгмюр = 1×10^{-6} торр с. Температура образцов во время взаимодействия с тестовыми газами (H₂ и CO) составляла 293 К.

Моделирование наносистем, имитирующих наночастицу Pt, нанесенную на графитовую подложку, проводилось в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием программного пакета Quantum Espresso (QE) [40]. Для расчета электронной структуры использовано приближение LDA с функционалом PZ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены (а) топографическое изображение участка поверхности графита с группой нанесенных наночастиц. (б) профиль поверхности образца вдоль указанной на рис. 1а линии, (в) усредненные вольт-амперные зависимости, измеренные на бездефектном участке поверхности ВОПГ (кривая А) и наночастицах (кривая B) и (г) гистограмма распределения наночастиц по латеральному размеру. Наночастицы платины, синтезированные методом пропитки на поверхности ВОПГ, имели сфероидальную форму с характерным латеральным диаметром 2-12 нм с максимумом распределения около 4 нм. Большинство наночастиц входило в состав скоплений, которые группировались вблизи краев террас. ВАХ туннельного контакта, включающего нанесенные наночастицы (ниже – ВАХ наночастиц), а также ВАХ бездефектного участка поверхности ВОПГ (ниже – ВАХ графита) имели характерный S-образный вид, соответствующий ВАХ металлическому типу проводимости, т.е. наночастицы платины не содержат на своей поверхности слой оксида.

Для получения на поверхности наночастиц платины пленки оксида образец выдерживали в кислороде при температуре 700 К и давлении 1×10^{-6} торр до достижения экспозиции 2000 Л. На рис. 2 представлены ВАХ наночастиц платины после экспозиции в кислороде и ВАХ графита. Из рис. 2 в видно, что электронное строение наночастиц и подложки сильно различается. На этом рисунке кривая *A* соответствует точкам на поверхности на-



Рис. 1. Наночастицы платины на поверхности ВОПГ: а – топографическое изображение, б – профиль вдоль указанной на (а) стрелки, в – ВАХ графита (кривая *A*) и ВАХ синтезированных наночастиц платины (кривая *B*), г – гистограмма распределения наночастиц по латеральным размерам.

ночастицы (ВАХ наночастицы), кривая B – точкам на поверхности графита (ВАХ графита). ВАХ наночастицы содержит участок нулевого тока шириной 2.6 В (см. рис. 2). Это означает, что она покрыта слоем полупроводника, который характеризуется запрещенной зоной шириной 2.6 эВ. Сравнение данных, полученных нами в результате измерений в СТМ, и литературных данных [41] с учетом условий эксперимента позволяет заключить, что на поверхности наночастиц образовался слой оксида PtO, возможно, нестехиометрического. ВАХ, измеренные на различных участках поверхности наночастиц, практически не имели различий, т.е. оксидная пленка на поверхности наночастиц достаточно однородна. Результаты исследований ОС и СЭМ подтверждают выводы, сделанные на основе спектроскопических измерений в СТМ.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022





Рис. 2. Окисление наночастиц платины: а – топографическое изображение участка поверхности образца с областями усреднения ВАХ; б – ВАХ графита (кривая *A*) и ВАХ окисленных наночастиц платины (кривая *B*).

Затем образец экспонировали в H₂, величина экспозиции – 100 Л. После удаления газа из камеры образец вновь исследовали в сканирующем туннельном микроскопе.

На рис. 3 продемонстрировано изменение состояния наночастиц после экспозиции в водороде. На рис. За представлено топографическое изображение участка поверхности ВОПГ со скоплением наночастиц, а также указаны области измерения ВАХ на различных участках поверхности одной наночастицы, по которым проводилось усреднение. Усредненные кривые, соответствующие этим областям, а также ВАХ графита представлены на рис. 36. Из рисунка следует, что кривые А, измеренные на графите, и В, измеренные в центральной части наночастицы, практически совпадают и соответствуют наноконтакту, образованному двумя металлами. В то же время на кривой С, измеренной в периферийной области наночастиц, наблюдается участок нулевого тока, ширина которого составляет порядка 2.5 эВ. Таким образом, в результате выдержки образца в молекулярном водороде электронное строение нанесенных наночастиц платины стало неоднородным: на их поверхности выделились две обособленные области -"вершина" и "периферия", которые резко различаются своим электронным строением. При этом после экспозиции в Н2 "вершина" освободилась от исходного оксида, а на периферийной области наночастиц этот оксид сохранился, поскольку электронное строение "периферии" фактически не отличается от начального. Подобные результаты

получены в работе [42]. В ней методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии с временны́м разрешением обнаружено, что восстановление нанесенных на оксид алюминия наночастиц оксидов платины PtO_x начинается с вершины – области максимально удаленной от интерфейса частица–подложка.

Перед следующей серией экспериментов наночастицы вновь подверглись окислению кислородом. При этом на их поверхности произошло повторное образование пленки оксида PtO, свойства которой были охарактеризованы нами ранее. После окисления образец выдерживали в СО (экспозиция $-100 \ \Pi$), после чего также произошло существенное изменение состояния наночастиц. Полученные результаты продемонстрированы на рис. 4. На нем представлены (а) изображение участка поверхности графита с наночастицами, на котором отмечены области измерения ВАХ (А на поверхности ВОПГ, B – на вершине и C – на периферийной области наночастицы), а также (б) соответствующие этим областям усредненные кривые. Из рис. 46 видно, что кривые А (ВАХ графита) и В (ВАХ вершины наночастиц) практически совпадают. Они не содержат участка нулевого тока. Т.е. кривые соответствуют наноконтактам, образованными металлами. В то же время кривая С, полученная после спектроскопических измерений на периферии наночастицы, резко отличается от кривых А и В за счет наличия участка нулевого тока шириной 2.5 эВ. Т.е. на периферийной области



Рис. 3. Результаты взаимодействия с H₂: а – топографическое изображение участка поверхности образца с областями усреднения ВАХ; б – ВАХ графита (кривая *A*) и ВАХ различных участков поверхности наночастиц платины (кривые *B* и *C*).



Рис. 4. Результаты взаимодействия с СО: а – топографическое изображение участка поверхности образца с областями усреднения ВАХ; б – ВАХ графита (кривая *A*) и ВАХ различных участков поверхности наночастиц платины (кривые *B* и *C*).

наночастицы сохранилось покрытие, образованное полупроводником — оксидом PtO.

При анализе экспериментальных результатов выявлен размерный эффект, который проявился в зависимости результатов взаимодействия H₂ и CO

с наночастицами платины от диаметра последних. На рис. 5 представлены (а) топографическое изображение участка ВОПГ с группой наночастиц разного размера и (б) ВАХ различных участков наночастиц и ВОПГ после вдержки в H₂ до экспози-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022



Рис. 5. Размерный эффект при взаимодействии H_2 с окисленными наночастицами платины: а – топографическое изображение с указанием точек (*A*, *B*, *C*, *E*) измерения ВАХ на различных участках образца; б – усредненные ВАХ, соответствующие указанным точкам.

ции 100 Л; маркировка усредненных кривых на рис. 56 соответствует точкам, указанным на рис. 5а. Из рисунка видно, что ВАХ в точках на вершине наночастиц диаметром 4 нм — кривая C, также как и ВАХ ВОПГ, не содержат участка нулевого тока. В то же время ВАХ периферийной области наночастиц диаметром 4 нм — кривая B и ВАХ вершины наночастицы диаметром 12 нм — кривая Eимеют участок нулевого тока шириной 2.5 В. Это означает, что оксид на поверхности наночастиц платины диаметром 12 нм и более, нанесенных на поверхность ВОПГ, в условиях нашего эксперимента не восстанавливается.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДСОРБАТА С НАНОЧАСТИЦАМИ Рt

Для выяснения причин описанных выше эффектов проведено моделирование адсорбционных комплексов, включавших нанесенные на графит наночастицы и связанные с ними атомы кислорода. Моделирование проводили двумя способами: с оптимизацией атомной структуры изучаемого адсорбционного комплекса, либо без оптимизации, когда положение его атомов фиксировалось.

Модель подложки представляла собой пластину графита из двух графеновых плоскостей. Атомная структура верхней плоскости графена содержала следующие дефекты: вакансия, дефект Стоуна–Уэльса, обрывы плоскостей "зигзаг" и "кресло". В качестве исходной модели наночастицы Pt использовался 13-ти атомный икосаэдрический изомер Pt_{13} (табл. 1). Для каждой системы проводилось моделирование адсорбции O в окрестности интерфейса кластер–графит ($s2, s2^*$) и на вершине ($s1, s1^*$) кластера при фиксированном (s1, s2) и оптимизированном ($s1^*, s2^*$) расположении атомов.

Расчет изменения спроектированной плотности состояний отдельных атомов вблизи сайта адсорб-

фектом Стоуна-уэльса (5)	, оорыв пло	скости граф	енатипа к	ресло (4), С	орыв плоск	ости графена типа зигзаг (3)	
Кластер	$E_{\rm cb},$ эВ					Зарял	
	1	2	3	4	5	Suprig	
Pt ₁₃	-0.36	-0.53	-0.44	-2.78	-1.94	Отрицательный	

Таблица 1. Величины энергий связи (*E*_{св}) кластера Pt₁₃ с подложками графита без дефекта (1), с вакансией (2), с дефектом Стоуна–Уэльса (3), обрыв плоскости графена типа "кресло" (4), обрыв плоскости графена типа "зигзаг" (5)

ции адатомов является важной частью исследования, поскольку позволяет провести сопоставление результатов экспериментов и моделирования. Показано, что при небольших значениях напряжения смещения именно состояния в окрестности уровня Ферми вносят основной вклад в изменение туннельного тока при измерении ВАХ [43]. Это позволяется сопоставить изменение вольтамперных характеристик локальной области образца, например, при адсорбции, с изменениями плотности состояний вблизи уровня Ферми при взаимодействии с адатомами.

Предварительные расчеты изменения плотности состояний атомов металла свободного кластера Pt₁₃ при взаимодействии с О показали, что плотность состояний вблизи уровня Ферми образована в основном *d*-электронами. Взаимодействие с О вызывает ее незначительное снижение (рис. 6а). Энергия связи свободного кластера Pt₁₃ с O составляет -4.34 эВ. Несмотря на то, что энергия связи Pt₁₃ с подложками графита достаточно большая (табл. 1), согласно расчетам плотности состояний атомов Pt вблизи уровня Ферми по-прежнему расположена "зона" d-орбиталей, благодаря чему антисвязывающее состояние σ_{sd}^* поверхностного адсорбционного комплекса не заполнено и взаимодействие адсорбата с кластером сильное (рис. 6б). Энергия связи О для кластеров на подложке больше энергии связи О для свободных кластеров, что может быть обусловлено, в том числе, накоплением отрицательного заряда на кластере Pt₁₃, согласно анализу заселенности по Малликену (табл. 1). Дефекты подложки не оказывают заметного влияния на качественное поведение плотности состояний при адсорбции. По-видимому, благодаря сильному взаимодействию подложка-кластер плотность d-состояний вблизи уровня Ферми, в основном определяющая величину энергии связи [44], изменяется и вблизи интерфейса, и на вершине кластера. В среднем на подложках с единичными дефектами и без дефектов энергия связи на вершине кластеров составляет -4.35 (s1) и -4.38 эВ (s1*), а на интерфейсе -4.22 (s2) и -4.22 эВ (s2*), то есть адсорбция на вершине слабо деформированного кластера энергетически выгоднее (рис. 6в).

Однако, энергия связи между кластером платины и подложкой с обрывами плоскости графена "кресло" и "зигзаг" значительно выше (табл. 1, колонки 4 и 5), и они подвергаются значительно большей трансформации атомной структуры и, следовательно, электронного строения. Это служит важнейшим фактором, кардинально меняющим вышеуказанную тенденцию: энергия связи на интерфейсе становится больше, чем на вершине (табл. 2). Согласно результатам эксперимента наночастицы платины на подложке ВОПГ преимущественно группируются вдоль обрывов плоско-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

Таблица 2. Величины энергий связи (E_{cB}) атома О с системой Pt-подложка с обрывом плоскости графена типа "кресло" и "зигзаг"

Сайт	$E_{\rm cb}, \Im { m B}$			
Cum	кресло	зигзаг		
Вершина кластера	<i>s</i> 1	-4.03	-4.02	
	<i>s</i> 1*	-4.28	-4.18	
Интерфейс	<i>s</i> 2	-4.23	-3.9	
кластер-подложка	s2*	-4.78	-4.07	

стей графена. Можно предположить, что преобладающая доля кластеров на обрывах плоскостей дает наиболее заметный вклад в поверхностную адсорбцию и десорбцию, благодаря большей реакционной способности образовавшегося в ходе реакции поверхностного адсорбционного комплекса. Оставшаяся доля наночастиц, нанесенная на поверхность ВОПГ без обрывов плоскостей графена, может участвовать в реакции поверхностной адсорбции опосредованно, через диффузию образовавшихся адсорбционных комплексов по поверхности наноструктуры.

Таким образом, наблюдаемые нами эффекты, по-видимому, объясняются тем обстоятельством, что на вершинах исследуемых нами наночастиц значение энергии связи между атомами платины и кислорода несколько меньше, чем значение того же параметра на периферии наночастицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные и теоретические результаты демонстрируют общую тенденцию: адсорбционные свойства наночастиц, нанесенных на графит, существенно различаются в областях "вершины" и "периферии". Эта тенденция проявляется в том, что восстановление окисленных наночастиц платины молекулярным водородом и монооксидом углерода начинается с вершины наночастицы за счет меньшей прочности связи между платиной и кислородом на вершине. Рассчитанное методами квантовой химии значение энергии связи в системе O-Pt₁₃ оказалось несколько ниже для атомов, адсорбированных на вершине наночастицы, по сравнению с атомами, находящимися на периферийной области. Обнаружен размерный эффект: для наночастиц с латеральным диаметров 12 нм и больше существенного различия в процессах восстановления поверхностного оксида в различных областях частиц не выявлено.



Рис. 6. Моделирование адсорбционного комплекса $O + Pt_{13}$: а – спроектированные плотности состояний атомов платины при адсорбции кислорода, черная линия – до адсорбции, красная линия – после адсорбции, толстая линия – *s*-состояния, тонкая линия – *d*-состояния; б – конфигурационная диаграмма адсорбционного комплекса платины и кислорода; в – величины энергии связи при различных положениях атома кислорода в системе Pt–графит, *s*1, *s*1* – на вершине, *s*2 *s*2* – на интерфейсе с фиксированными и нефиксированными атомами Pt соответственно.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Bradford M.C.J., Vannice M.A.* CO₂ reforming of CH₄ // Catal. Rev. 1999. V. 41. № 1. P. 1–42. https://doi.org/10.1081/cr-100101948
- Ratnasamy C., Wagner J.P. Water gas shift catalysis // Catal. Rev. 2009. V. 51. № 3. P. 325–440. https://doi.org/10.1080/01614940903048661
- Wang J., Chen H., Hu Z., Yao M., Li Y. A review on the Pd-based three-way catalyst // Catal. Rev. 2014. V. 57.

№ 1. P. 79–144. https://doi.org/10.1080/01614940.2014.977059

- Roldan Cuenya B. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: size, shape, support, composition, and oxidation state effects // Thin Solid Films. 2010.
 V. 518. № 12. P. 3127–3150. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.018
- Roldan Cuenya B., Behafarid F. Nanocatalysis: sizeand shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity // Surface Science Reports. 2015. V. 70. № 2. P. 135–187.

https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.01.001

 Zhai Y., Pierre D., Si R., Deng W., Ferrin P., Nilekar A.U., Peng G., Herron J.A., Bell D.C., Saltsburg H. Alkali-stabilized Pt–OH_x species catalyze low-temperature wa-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

ter-gas shift reactions // Science. 2010. V. 329. № 5999. P. 1633-1636.

https://doi.org/10.1126/science.1192449

- 7. Cargnello M., Doan-Nguyen V.V., Gordon T.R., Diaz R.E., Stach E.A., Gorte R. J., Fornasiero P., Murray C.B. Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts // Science. 2013. V. 341. № 6147. P. 771-773. https://doi.org/10.1126/science.1240148
- 8. Lira E., Merte L.R., Behafarid F., Ono L.K., Zhang L., Roldan Cuenva B. Role and evolution of nanoparticle structure and chemical state during the oxidation of NO over size- and shape-controlled Pt/γ -Al₂O₃ catalysts under operando conditions // ACS Catal. 2014. V. 4. № 6. P. 1875–1884. https://doi.org/10.1021/cs500137r
- 9. Ahmadi M., Mistry H., Roldan Cuenya B. Tailoring the catalytic properties of metal nanoparticles via support interactions // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. Iss. 17. P. 3519-3533.

https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b01198

- 10. Jayabal S., Saranya G., Geng D., Lin L.-Y., Meng X. Insight into the correlation of Pt-support interactions with electrocatalytic activity and durability in fuel cells // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 12. P. 9420–9446. https://doi.org/10.1039/d0ta01530j
- 11. Mansour A., Cook J., Jr., Sayers D., Emrich R., Katzer J. Determination of support and reduction effects for Pt/Al₂O₃ and Pt/SiO₂ by X-ray absorption spectrosco-py // J. Catal. 1984. V. 89. № 2. P. 462–469. https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90322-1
- 12. Vaarkamp M., Miller J.T., Modica F.S., Koningsberger D.C. On the relation between particle morphology, structure of the metal-support interface, and catalytic properties of Pt/γ-Al₂O₃ // J. Catal. 1996. V. 163. № 2. P. 294– 305.

https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0330

13. Kwak J.H., Hu J., Mei D., Yi C.-W., Kim D.H., Peden C.H., Allard L.F., Szanyi J. Coordinatively unsaturated Al³⁺ centers as binding sites for active catalyst phases of platinum on γ-Al₂O₃ // Science. 2009. V. 325. № 5948. P. 1670-1673. https://doi.org/10.1126/science.1176745

- 14. Sanchez, S.I., Menard L.D., Bram A., Kang J.H., Small M.W., Nuzzo R.G., Frenkel A.I. The emergence of nonbulk properties in supported metal clusters: negative thermal expansion and atomic disorder in Pt nanoclusters supported on γ -Al₂O₃ // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 20. P. 7040-7054. https://doi.org/10.1021/ja809182v
- 15. Mei D., Kwak J.H., Hu J., Cho S.J., Szanvi J., Allard L.F., Peden C.H. Unique role of anchoring penta-coordinated Al³⁺ sites in the sintering of γ -Al₂O₃-supported Pt catalysts // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. № 18. P. 2688-2691.

https://doi.org/10.1021/jz101073p

16. Matos J., Ono L.K., Behafarid F., Croy J.R., Mostafa S., DeLaRiva A.T., Datye A.K., Frenkel A.I., Roldan Cuenya B. In situ coarsening study of inverse micelle-prepared Pt nanoparticles supported on γ -Al₂O₃: pretreatment and environmental effects // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 32. P. 11457-11467. https://doi.org/10.1039/c2cp41339f

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ 2022 том 84 Nº 6

- 17. Li L., Wang L.L., Johnson D.D., Zhang Z., Sanchez S.I., Kang J.H., Nuzzo R. G., Wang Q., Frenkel A.I., Li J., Ciston J., Stach E.A., Yang J.C. Noncrystalline-to-crystalline transformations in Pt nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 13.5 № 35. P. 13062–13072. https://doi.org/10.1021/ja405497p
- 18. Murata K., Mahara Y., Ohyama J., Yamamoto Y., Arai S., Satsuma A. The metal-support interaction concerning the particle size effect of Pd/Al₂O₃ on methane combustion // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2017. V. 56. P. 15993-15997. https://doi.org/10.1002/anie.201709124
- 19. Dessal C., Len T., Morfin F., Rousset J.-L., Aouine M., Afanasiev P., Piccolo L. Dynamics of single Pt atoms on alumina during CO oxidation monitored by operando X-ray and infrared spectroscopies // ACS Catal. 2019. V. 9. № 6. P. 5752–5759. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00903
- 20. Dessal C., Sangnier A., Chizallet C., Dujardin C., Morfin F., Rousset J.-L., Aouine M., Bugnet M., Afanasiev P., Piccolo L. Atmosphere-dependent stability and mobility of catalytic Pt single atoms and clusters on γ -Al₂O₃ // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 6897-6904. https://doi.org/10.1039/C9NR01641D
- 21. Singh J., Lamberti C., van Bokhoven J.A. Advanced Xray absorption and emission spectroscopy: in situ catalytic studies // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 12. P. 4754-4766.

https://doi.org/10.1039/c0cs00054j

- 22. Asakura H., Hosokawa S., Ina T., Kato K., Nitta K., Uera K., Uruga T., Miura H., Shishido T., Ohyama J., Satsuma A., Sato K., Yamamoto A., Hinokuma S., Yoshida H., Machida M., Yamazoe S., Tsukuda T., Teramura K., Tanaka T. Dynamic behavior of Rh-species in Rh/Al₂O₃ model catalyst during three-way catalytic reaction: an operando X-ray absorption spectroscopy study // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 1. P. 176–184. https://doi.org/10.1021/jacs.7b07114
- 23. Groppo E., Lamberti C., Bordiga S., Spoto G., Zecchina A. In situ FTIR Spectroscopy of key intermediates in the first stages of ethylene polymerization on the Cr/SiO₂ phillips catalyst: solving the puzzle of the initiation mechanism? // J. Catal. 2006. V. 240. № 2. P. 172–181. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.006
- 24. Yoshida H., Kakei R., Fujiwara A., Uchida Y., Machida M. Redox dynamics of Pd supported on $CeO_2 - ZrO_2$ during oxygen storage/release cycles analyzed by timeresolved in situ reflectance spectroscopy // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 49. P. 28173–28181. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09543
- 25. Carrillo C., Johns T.R., Xiong H., DeLaRiva A., Challa S.R., Goeke R.S., Artyushkova K., Li W., Kim C.H., Datye A.K. Trapping of mobile Pt species by PdO nanoparticles under oxidizing conditions // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 12. P. 2089-2093. https://doi.org/10.1021/jz5009483
- 26. Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р., Кулак А.И. Физико-химические свойства наночастиц. Взаимодействие нанесенных наночастиц платины с газообразными реагентами // Кинетика и катализ. 2018. T. 59. № 2. C. 224–230. https://doi.org/10.7868/S0453881118020107

- 27. Гатин А.К., Гришин М.В., Дохликова Н.В., Озерин С.А., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. Адсорбционные свойства пленки, образованной золотыми и медными наночастицами на графите // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 9–10. С. 3–13.
- Белышева Т.В., Гатин А.К., Гришин М.В., Иким М.И., Матюк В.М., Сарвадий С.Ю., Трахтенбере Л.И., Шуб Б.Р. Структура и физико-химические свойства наноструктурированных пленок оксидов металлов – чувствительного слоя газовых сенсоров // Химическая физика. 2015. Т. 34. № 9. С. 56–67. https://doi.org/10.7868/S0207401X15090046
- 29. Gatin A., Grishin M., Dokhlikova N., Ozerin S., Sarvadii S., Kharitonov V., Shub B. Effect of size on hydrogen adsorption on the surface of deposited gold nanoparticles // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 3. № article 344. https://doi.org/10.3390/nano9030344
- Gatin A.K., Grishin M.V., Dokhlikova N.V., Sarvadii S.Yu., Shub B.R. Hydrogenation of HOPG-supported gold nanoparticles: features of initial stages // Crystals. 2019.
 V. 9. № 7. № article 350. https://doi.org/10.3390/cryst9070350
- 31. Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Слуцкий В.Г., Шуб Б.Р., Кулак А.И., Ростовщикова Т.Н., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А. Морфология и адсорбционные свойства биметаллических наноструктурированных покрытий на пиролитическом графите // Химическая физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 63–71.

https://doi.org/10.31857/S0207401X20070067

- 32. Gatin A.K., Sarvadii S.Y., Dokhlikova N.V., Kharitonov V.A., Ozerin S.A., Shub B.R., Grishin M.V. Oxidation of supported nickel nanoparticles at low exposure to O₂: charging effects and selective surface activity // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 7. № article 1038. https://doi.org/10.3390/nano12071038
- I. General principles and applications to clean and absorbate-covered surfaces / Scanning Tunneling Microscopy / Ed. Guntherodt H.J., Wiesendanger R. Berlin: Springer, 1994.
- 34. Binnig G., Rohrer H., Berber C., Weibel E. Tunneling through a controllable vacuum gap // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 40. № 2. P. 178–180. https://doi.org/10.1063/1.92999
- 35. *Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R.* Scanning Probe Microscopy. Berlin: Springer, 2004

- 36. Hamers R.J., Wang Y.J. Atomically-resolved studies of the chemistry and bonding at silicon surfaces // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 4. P. 1261–1290. https://doi.org/10.1021/cr950213k
- 37. *Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E.* Surface electronic structure of Si(111)-(7x7) resolved in real space // Phys. Rev. Let. 1986. V. 56. № 8. P. 1972–1975. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.1972
- 38. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кулак А.И., Николаев С.А., Шуб Б.Р. Адсорбция и взаимодействие водорода и кислорода на поверхности единичных кристаллических наночастиц золота // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. С. 539–546. https://doi.org/10.7868/S0453881115040085
- 39. Li B., Zhang Y., Wang J., Jia Z., Shi C., Ma Y., Ma L. Fabricating ultra-sharp tungsten STM tips with high yield: double-electrolyte etching method and machine learning // SN Applied Sciences. 2020. V. 2. № 7. № article 1246. https://doi.org/10.1007/s42452-020-3017-4
- 40. *Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T.* et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. № 46. № article 465901. https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79
- 41. van Spronsen M.A., Frenken J.W.M., Groot I.M.N. Observing the oxidation of platinum. // Nature Communications. 2017. V. 8. № 1. № article 429. https://doi.org/10.1038/s41467-017-00643-z
- 42. Kikkawa S., Teramura K., Asakura H., Hosokawa S., Tanaka T. In situ time-resolved XAS study on metalsupport-interaction-induced morphology change of PtO₂ nanoparticles supported on γ-Al₂O under H₂ reduction // Catalysis Today. 2022. (in press). https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.02.012
- 43. Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В., Гатин А.К., Шуб Б.Р. Влияние подложки на адсорбцию водорода на золотом кластере // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 54–59.
- 44. Hammer B., Nørskov J.K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces // Surf. Sci. 1995. V. 343. № 3. P. 211–220. https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)80007-0

УДК 544.228

МЕТАЛЛОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО И СЕЛЕКТИВНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВ

© 2022 г. В. Ф. Громов¹, М. И. Иким^{1, *}, Г. Н. Герасимов¹, Е. Ю. Спиридонова¹, Л. И. Трахтенберг^{1, 2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1–3, Москва, 119991 Россия *e-mail: ikimmary 1104@gmail.com Поступила в редакцию 27.05.2022 г. После доработки 30.06.2022 г. Принята к публикации 13.07.2022 г.

Рассмотрены данные об эффективности химических сенсоров, состоящих из бинарных смесей полупроводниковых оксидов металлов с различными проводящими и каталитическими свойствами. Эти сенсоры обладают высокой эффективностью при детектировании в воздухе таких отравляющих, воспламеняющихся и взрывоопасных газов, как водород, СО, метан, аммиак и озон. Показано, что разработанные сенсорные системы полезны для своевременного предупреждения о появлении в атмосфере упомянутых соединений в различных концентрациях.

DOI: 10.31857/S0023291222600328

введение

Наблюдаемое в последние десятилетия интенсивное развитие промышленного производства привело к ухудшению экологической обстановки, что связано главным образом с попаданием вредных веществ, таких как взрывоопасные, горючие и отравляющие газы, в окружающую среду. В качестве примеров можно привести выброс в атмосферу таких отравляющих и взрывоопасных газов как аммиак, используемый на различных хладокомбинатах, СО и метан, присутствующие в выхлопных газах и на угольных шахтах, соответственно, водород в предприятиях водородной энергетики и др. Для обеспечения безопасности человека необходимо регулярно проводить контроль за содержанием вредных веществ в окружающей среде.

Одним из наиболее эффективных методов быстрого и точного определения таких соединений является использование высокоэффективных химических сенсоров, способных детектировать различные газы при их концентрации в воздухе на уровне нескольких миллионных долей и даже ниже. Наиболее изученными являются газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов, состоящие из частиц размером в интервале от единиц до 100 нм. Использование для приготовления чувствительных сенсорных слоев наноразмерных частиц приводит к образованию материала с высокой пористостью и способствует увеличению адсорбции анализируемого газа и скорости сенсорной реакции. Простота в изготовлении и применении таких сенсоров, а также малые размеры и низкая стоимость привели к их широкому распространению не только в промышленности, но и в качестве персональных детекторов.

Одним из первых оксидов металлов, используемых для создания химических сенсоров, является оксид олова SnO₂. Действительно, промышленное производство полупроводниковых газовых датчиков на основе оксида олова, разработанных японским ученым Наойоши Тагучи [1], было начато фирмой Фигаро во второй половине XX века. В последующих исследованиях, которые особенно интенсивно проводились в последние 20 лет, было установлено, что однокомпонентные металлоксидные сенсоры обладают недостаточно высокой эффективностью и, в частности, селективностью при детектировании смеси различных газов.

В то же время использование бинарных систем, состоящих из полупроводниковых металлоксидов с различными электронными характеристиками и химическими свойствами, позволяет в значительной степени повысить не только чувствительность, но и селективность кондуктометрических сенсоров (см., например, [2–6]). Поэтому в настоящее время основное внимание многочисленных зарубежных и отечественных исследователей уделяется разработке композитных сенсорных систем, включающих помимо основного металлоксида добавки благородных металлов или содержащих смесь полупроводниковых металлоксидов различной природы. Основные результаты таких работ приведены в ряде обзоров, опубликованных в последние 10 лет (см., например, [3, 7–11]).

Общепринятый механизм сенсорного процесса при детектировании газов металлоксидными системами заключается в следующем. На воздухе в результате хемосорбции кислорода на поверхности металлоксида происходит его диссоциация и образуются различные кислородные анион-радикалы, такие как O_2^- , O^- , O^{2-} , захватившие электроны из зоны проводимости полупроводника.

В процессе детектирования молекулы анализируемого газа также адсорбируются на поверхности металлоксидного сенсорного слоя и взаимодействуют с кислородными анион-радикалами. При этом происходит освобождение захваченных этими анион-радикалами электронов, которые возвращаются в зону проводимости оксида и тем самым изменяют его проводимость. В результате, сенсорный отклик (*S*) при детектировании восстановительных газов определяют как $S = R_0/R_g$, а для окислительных – $S = R_g/R_0$, где R_0 и R_g – сопротивление сенсорной пленки в чистом воздухе и в воздухе, содержащем анализируемый газ соответственно.

В соответствии с указанной схемой для обеспечения высокой эффективности чувствительный сенсорный слой должен обладать достаточно высокими каталитическими свойствами, способствующими протеканию диссоциации молекул кислорода и реакции его ионов с анализируемым газом. Кроме того, чувствительный сенсорный слой должен иметь высокую удельную поверхность, обеспечивающую хорошую адсорбцию анализируемого газа.

Следовательно, для достижения высокой эффективности сенсор должен состоять из полупроводниковых металлоксидных наночастиц, обладающих не только достаточной концентрацией электронов проводимости, но и высокой каталитической активностью. Также особенности сенсорных эффектов в бинарных металлоксидных системах определяются как специфическими контактами между разнородными металлоксидными частицами, так и внедрением ионов металла одного металлоксида в кристаллы другого оксида, которое может происходить при формировании композита.

Основная цель наших работ заключается не только в разработке новых наноструктурированных быстродействующих сенсоров на основе легкодоступных и дешевых оксидов металлов с n- и p-типом проводимости (In₂O₃, CeO₂, NiO, CuO и др.), способных эффективно определять наличие в атмосфере различных опасных газов, но и в освоении более прогрессивных и технологичных методов формирования металлоксидных композитов (в частности, гидротермального метода) позволяющих формировать системы, состоящие из обоих оксидов с узким распределением наночастиц по размеру, который находится в пределах 10–20 нм.

Исследование различных бинарных металлоксидных систем позволило нам получить наноструктурированные металлоксидные сенсоры, способные быстро и точно определять наличие в воздухе различных взрывоопасных, горючих и отравляюших газов. В этих работах для определения таких токсичных и взрывоопасных газов, как водород. СО, метан, аммиак и озон, использовали наноструктурированные смешанные металлоксидные системы, чувствительный слой которых состоит из наночастиц оксида с высокой концентрацией электронов проводимости (в первую очередь In₂O₃) и наночастиц каталитически активных оксидов (таких как CeO₂, ZnO, Co₃O₄, Fe₂O₃ и др.) [13, 14]. Изменение природы металлоксидных компонентов и их содержания в чувствительном слое позволяет менять чувствительность и селективность сенсорного отклика для анализируемого соединения. [9, 11, 15].

Ниже приведены полученные нами данные, свидетельствующие о высокой сенсорной эффективности изученных систем при детектировании отравляющих и взрывоопасных газов. Эти данные со всей очевидностью показывают, что использование бинарных металлоксидных композитов позволяет своевременно и точно выяснять наличие опасных газов в окружающей среде, а, следовательно, способствует обеспечению безопасности при работе с этими газами.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ВОДОРОДА

Широкое использование водорода в процессах "Водородной энергетики" в качестве средства для зарядки, транспортировки и потребления энергии, а также тот факт, что при концентрации от 4 об. % он образует с воздухом взрывоопасную смесь делает контроль за его содержанием в окружающей среде исключительно актуальным.

Как показали наши исследования, высокой сенсорной активностью на водород обладает наноструктурированная система $CeO_2-In_2O_3$, полученная методом импрегнирования In_2O_3 оксидом церия [16]. Для формирования чувствительного сенсорного слоя нанокристаллический порошок In_2O_3 выдерживали в течение суток в водном растворе церий аммоний нитрата $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Затем воду выпаривали, оставшийся порошок сушили при 100°С и после этого прокаливали на воздухе при 400–500°С в течение 5 ч. В результате такой термической обработки церий аммоний нитрат распадается с образованием гидроксида церия, который при дальнейшем нагревании трансформируется в CeO₂.

Полученный таким образом импрегнированный образец представлял собой композит, состоящий из нанокристаллов In_2O_3 , размер которых составлял около 100 нм, на поверхности которых находились малые кластеры CeO_2 размером около 5—10 нм (рис. 1).

Величина сенсорного отклика на водород, представляющая отношение сопротивления сенсора на воздухе и в присутствии водорода, сильно зависит от температуры и содержания в композите импрегнированного CeO₂, а также природы матричного оксида. Оптимальная температура для системы CeO₂-In₂O₃ составляет 250-270°С. Как следует из приведенных в табл. 1 данных, добавление до 10 вес. % СеО₂ к оксиду индия приводит к существенному увеличению сенсорного отклика на 1100 ррт (0.11%) водорода, достигающего для системы с 3 вес. % СеО₂ величины 220. Наблюдаемое увеличение сенсорного эффекта обусловлено каталитической активностью нанокластеров СеО₂, находящихся на поверхности нанокристаллов In₂O₃.

Кластеры СеО₂ содержат высокую концентрацию кислородных вакансий — центров диссоциативной хемосорбшии водорода и кислорода [17]. Атомы водорода, образующиеся на поверхности кластеров, могут переходить на кристаллы In_2O_3 , где реагируют с образовавшимися при диссоциации кислорода анион-радикалами О-, присутствующими на поверхности этих нанокристаллов, освобождая захваченные электроны и повышая тем самым проводимость композита. Такая сенсибилизация сенсорного эффекта кластерами CeO_2 происходит, вероятнее всего, на границе раздела между этими кластерами и поверхностью In_2O_3 , и уменьшение этой границы вследствие агрегации кластеров можно рассматривать как одну из причин наблюдаемого снижения сенсорного эффекта с увеличением концентрации CeO₂.

Следует отметить, при использовании в качестве матричного оксида не In_2O_3 , а SnO_2 , обладающего значительно меньшей концентрацией электронов проводимости по сравнению с In_2O_3 , добавки оксида церия не только не приводят к повышению сенсорного отклика на водород, но существенно уменьшают его, и уже в присутствии 3 вес. % оксида церия сенсорный отклик композита CeO_2 -SnO₂ на водород полностью отсутствует [16].

Еще более эффективным сенсором на водород является композитная система $SnO_2-In_2O_3$, сформированная в результате импрегнирования нанопорошка In_2O_3 оксидом олова [18]. В этой системе



Рис. 1. ПЭМ-изображение композита 3%CeO₂-97%In₂O₃, синтезированного методом импрегнирования.

при содержании импрегнированного оксида олова 40 вес. % сенсорный отклик на 1100 ppm водорода при температуре 340°С достигает 1380 (см. табл. 2), даже при концентрации водорода 60 ppm (0.006%) отклик композита составляет около 200. По своей эффективности при детектировании водорода данная система значительно превосходит эффективность системы SnO₂–In₂O₃, получен-

Таблица 1. Зависимость максимального сенсорного отклика на 1100 ppm водорода от состава наноструктурированного композита CeO₂–In₂O₃. Температура – 265°C

Содержание СеО ₂ в композите СеО ₂ —In ₂ O ₃ , вес %	Максимальный сенсорный отклик (<i>R</i> ₀ / <i>R</i> _g)
0	75
3	220
10	157
20	2.3
40	2.2
60	1.2

Таблица 2. Зависимость максимального сенсорного отклика на 1100 ррт водорода от состава наноструктурированного композита SnO₂—In₂O₃. Температура – 320°C

Содержание SnO ₂ в композите SnO ₂ —In ₂ O ₃ , вес. %	Максимальный сенсорный отклик (<i>R</i> ₀ / <i>R</i> _g)
0	75
5	28
10	23
20	620
40	1380
60	525
80	590

ной методом трафаретной печати из водной суспензии смеси коммерческих нанопорошков этих оксидов размером 40—70 нм [19].

Важной характеристикой этих композитов является их высокая скорость отклика на водород при его концентрации в интервале от 60 до 1100 ppm. На рис. 3 представлена кинетика изменения сопротивления композита, содержащего 40 вес. % SnO₂, в процессе детектирования водорода при 320°C. Видно, что при всех изученных концентрациях водорода время отклика составляет около 1 с. По этому показателю, который является важным параметром, определяющим практическую ценность материала, данная сенсорная система является одним из самых эффективных металлоксидных

сенсоров. Так, время отклика на водород оксида олова, допированного CeO_2 , составляет около 10 с [20].

В приведенных выше примерах сенсорный композит состоит из металлоксидов с проводимостью *n*-типа. Однако сенсибилизация отклика на водород наблюдается и при использовании оксида *n*-типа (In_2O_3) в сочетании с оксидом металла *p*-типа (Co_3O_4) [21]. Полученные нами результаты показали, что при добавлении к In_2O_3 10 вес. % оксида кобальта Co_3O_4 , не изменяющего *n*-тип проводимости композита, наблюдается увеличение отклика на 1100 ррт водорода до 1300, что на порядки превышает отклик чистых In_2O_3 и Co_3O_4 .

Этот эффект обусловлен высокой каталитической активностью нанокластеров Co_3O_4 на поверхности частиц In_2O , обеспечивающих проводимость композита. Эти нанокластеры катализируют адсорбцию и диссоциацию O_2 , с образованием кислородных атомов, переходящих на поверхность частиц In_2O_3 и захватывающих электроны проводимости с превращением в активные центры сенсорной реакции O^- . В результате, увеличивается концентрация таких центров и растет сенсорный отклик [21].

Следует отметить, что резкая сенсибилизация сенсорного отклика малыми добавками оксида кобальта была установлена ранее и в системе $SnO_2-Co_3O_4$ [22].



Рис. 2. Кинетика изменения сопротивления композита 40% SnO₂-60% In₂O₃ при напуске водорода и после его удаления. Температура $- 320^{\circ}$ C.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Монооксид углерода или угарный газ, присутствующий в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, а также образующийся в процессе неполного сгорания различных других видов топлива, является исключительно сильным отравляющим веществом. При вдыхании он попадает в кровь и реагирует с гемоглобином, приводя в конечном итоге к развитию кислородной недостаточности. Легкая степень отравления наступает уже при концентрации угарного газа в воздухе 800 ррт (0.08%). Повышение концентрации СО до 0.32% вызывает двигательный паралич и обморок; смерть наступает примерно через полчаса. При концентрации СО 1.2% и выше развивается молниеносная форма отравления, летальный исход наступает максимум через 3 мин. Максимально разовая ПДК для СО составляет 5 мг/м³, а среднесуточная — 3 мг/м^3 .

Этот газ не имеет ни запаха, ни цвета, поэтому для его обнаружения особенно необходимы эффективные сенсоры. В отличие от водорода монооксид углерода не подвергается диссоциации. Видимо, с этим связан тот факт, что отклик различных металлоксидных сенсоров на СО значительно меньше, чем отклик на водород.

В отличие от появившихся в последнее время работ, в которых для детектирования СО использовали композиты, содержащие дорогостоящие благородные металлы [23, 24], разработанные нами высокоэффективные сенсоры содержали только значительно более дешевые легкодоступные оксилы металлов. Перспективной сенсорной системой для детектирования СО является наноструктурированный композит, состоящий из n- и p-типа оксидов металлов, например In₂O₃ и Co₃O₄ [21]. Максимальный отклик на СО был достигнут в системе, содержащей 10 вес. % Со₃О₄. При содержании в воздухе 930 ррт (0.093%) СО и температуре 350°С величина сенсорного отклика достигала 22; при концентрации СО в воздухе 350 ррт (0.035%) отклик этого сенсора составлял 14.5. По этому показателю система In₂O₃- Co₃O₄ находится на уровне наиболее эффективных систем, в состав которых входит золото, NiO-Au(SnO₂) и Au–SnO₂ [8]. Важно, что при обеих исследованных концентрациях СО время достижения 90% максимального отклика не превышало 1 с. Такое время отклика значительно отличается от времени отклика ~50 с, наблюдаемого при детектировании СО системой In₂O₃-SnO₂, сформированной гидротермальным методом [25].

Монооксид углерода, как и водород, является восстановителем поэтому сенсибилизирующее действие Co_3O_4 при детектировании монооксида углерода сенсором Co_3O_4 – In_2O_3 можно



Рис. 3. Зависимость сенсорного отклика пленки 3% ZnO-97% In_2O_3 от температуры. Концентрация NH₃-300 ppm.

объяснить так же, как и при детектировании водорода, каталитической активностью Co₃O₄.

Отличительной чертой изученной нами сенсорной системы Co_3O_4 — In_2O_3 является ее значительно более высокая эффективность при детектировании водорода по сравнению с СО. Действительно, максимальный отклик композита, содержащего 10% Co_3O_4 , на водород практически на 2 порядка превышает отклик на СО. Этот факт позволяет использовать эту систему для надежного селективного детектирования водорода в присутствии СО.

По своей эффективности система Co_3O_4 — In_2O_3 значительно превосходит наноструктурированный композит ZnO— In_2O_3 , для которого максимальный отклик на CO практически не зависит от состава композита. При концентрации CO в воздухе 4600 ppm (0.46%) и температуре 450°C величина максимального отклика в этой системе не превышала 20 [26].

Повышение сенсорного отклика на СО при добавлении малых количеств Co_3O_4 к оксиду индия найдено также в системе $In_2O_3-Co_3O_4$ -Au [27]. Сенсибилизирующий эффект оксида кобальта при детектировании СО установлен и в работе [28], где показано, что добавление 0.5 мол. % Co_3O_4 к SnO₂ повышает отклик на СО в 128 раз.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ АММИАКА

Аммиак является газом удушающего и нейротропного действия, способным при ингаляционном поражении вызывать токсический отек легких и тяжелое поражение нервной системы. Токсический отек легких развивается при воздействии аммиака с концентрацией 1.5 г/м³ в течение часа. Кратковременное воздействие аммиака в концентрации



Рис. 4. Зависимость сенсорного отклика пленки 3% ZnO-97% In₂O₃ от концентрации аммиака. Температура – 480° C.

3.5 г/м³ и более быстро приводит к развитию общетоксических эффектов. При действии концентраций аммиак в интервале от 7 до 20 г/м³ наблюдается возникновению дерматита. По своей токсичности он относится к 4-му уровню опасности.

Как и в случае других восстановительных газов, эффективными для обнаружения аммиака в воздухе являются сенсорные системы, состоящие из оксида металла с высокой проводимостью и оксида, обладающего каталитической активностью в процессе диссоциации. Так, система из проводящего оксида индия и каталитически активного оксида цинка, обладает достаточно высокой эффективностью при детектировании аммиака.

Как видно из приведенных на рис. 3 данных, чувствительность сенсора к аммиаку возрастает с повышением температуры детектирования. Оптимальной температурой детектирования аммиака в воздухе является 480°С. При более низкой температуре ухудшаются динамические характеристики сенсора (особенно время отклика) и его чувствительность. В то же время при более высокой температуре резко возрастает время релаксации сенсора до исходного состояния.

При использовании для детектирования системы 97 вес. % In_2O_3 -3 вес. % ZnO при 480°C наблюдается линейная зависимость величины отклика от концентрации аммиака. При содержании в воздухе 300 ppm аммиака отклик составляет 8 (рис. 4), что близко к эффективности таких сенсорных систем, как Au-SnO₂ или V₂O₅-SnO₂ [25]

Время отклика в этом случае не превышает 2– 3 с, а время релаксации сенсора после удаления аммиака – около 35 с. При более низкой температуре ухудшаются как чувствительность сенсора, так и его динамические характеристики (особенно время отклика). Повышение температуры, хотя и приводит к некоторому росту сенсорного отклика, но сопровождается существенным увеличением времени релаксации.

Добавление к оксиду цинка с *n*-типом проводимости около 2 вес. $\% \alpha$ - или γ -Fe₂O₃, характеризующихся проводимостью *p*-типа, также приводит к формированию сенсорного материала, способного обнаруживать в воздухе малые концентрации аммиака. Величина отклика на 300 ррт аммиака при этом, как правило, составляет 4—10.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ МЕТАНА

Метан не является отравляющим веществом, но в смеси с воздухом при концентрации 4.4-17% он становится взрывоопасным. В наибольшей степени взрывоопасной является возлушная смесь. содержащая 9.5 об. % метана. Выделение метана из угольных пластов в угледобывающих шахтах довольно часто приводит к взрывам и многочисленным человеческим жертвам. Одной из наиболее крупных является авария на шахте Бэньсиху в Китае в результате взрыва угольной пыли, в результате которой погибло более полутора тысяч человек. Метан также играет заметную роль в глобальном потеплении, поскольку его парниковый потенциал превышает таковой у СО₂ в 30 раз, а большая часть объема его эмиссии не контролируется. Как и СО, метан не обладает запахом, что обусловливает необходимость использования специальных приборов для его определения.

Малая химическая активность метана приводит к тому, что при его детектировании индивидуальными оксидами, такими как WO₃, SnO₂, In₂O₃ или ZnO, процесс необходимо проводить при температуре, близкой к 500°С. В то же время применение для обнаружения метана композитных сенсоров, состоящих из In₂O₃ с высокой концентрацией электронов проводимости и каталитически активного ZnO, позволило получить материал. обладающий высокой сенсорной активностью, а также значительно понизить температуру детектирования и тем самым существенно уменьшить потребляемую измерительным прибором мощность. Детальные исследования показали, что оптимальными свойствами обладает система, состоящая из 20 вес. % ZnO и 80 вес. % In₂O₃. При содержании в воздухе 2.5% метана и температуре 350°С сенсорный отклик такого композита, достигаемый в течение 1–1.5 с, превышал 25.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ОЗОНА

К числу распространенных отравляющих веществ можно отнести также и озон. Хотя при умеренных концентрациях в воздухе озон не является токсичным газом, при повышении его концентрации выше ПДК он становится исключительно



Рис. 5. Зависимость сенсорного отклика пленки 3% Fe₂O₃-97%In₂O₃ от концентрации озона. Температура -250° C.

опасным для человека. Отравиться этим газом возможно не только на производстве, но и летом на свежем воздухе при высокой температуре, когда его концентрация в атмосфере возрастает в несколько раз. Поэтому среди опасных веществ в России этот газ относится к первому, самому высокому классу опасности. В населенных местах среднесуточная ПДК озона равна 0.03 мг/м³, а его минимальная смертельная концентрация (LC₅₀) в воздухе составляет 4.8 ppm. Всемирная организация здравоохранения относит озон к веществам беспорогового действия. Поэтому длительное пребывание в местах, содержащих даже самые малые концентрации озона, является небезопасным.

Одной из самых чувствительных сенсорных систем для обнаружения озона в воздухе является изученная нами система Fe₂O₃-In₂O₃, содержащая 3 вес. % оксида железа [29]. Сенсорная активность такого наноструктурированного композита зависит от метода его получения и температуры. Наши исследования показали, что тонкие пленки Fe₂O₃–In₂O₃, полученные лазерной абляцией соответствующих мишеней на подложки из оксида алюминия, обладают значительно более высокой эффективностью по сравнению с более толстыми пленками, сформированными методом трафаретной печати из водных суспензий этих оксидов. Установлено также, что отклик тонких пленок Fe_2O_3 — In_2O_3 на 100 ppb (частей на миллиард) озона при 250°C составляет 350, в то время как отклик пленок такого же состава, полученных методом трафаретной печати, на 180 ppb озона равен 50.

Повышение температуры сенсора приводит к уменьшению отклика, который составляет 225 и 27 при 300 и 375°С соответственно. Важно также, что по своей чувствительности полученный нами сенсор, по крайней мере, не уступает используемому в настоящее время электрохимическому прибору, а по кинетическим показателям превосходит его. Действительно, сенсор на основе пленок $Fe_2O_3-In_2O_3$ позволяет надежно обнаруживать озон даже при его концентрации менее 10 ppb (рис. 5), причем время достижения максимального отклика для нашего сенсора и время его релаксации составляют 1.5–2 и 3–4 мин, тогда как для электрохимического сенсора они равны 3.5–4 и 15 мин соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены наноструктурированные композитные металлоксидные сенсоры, состоящие, с одной стороны, из оксида индия, обладающего достаточно высокой проводимостью, и с другой оксидов с высококаталитической активностью в процессах диссоциации кислорода и анализируемого газа и в реакции образующихся ионов (таких как CeO₂, ZnO, Co₃O₄ и др.). Найдены оптимальные составы металлоксидных композитов, обладающих максимальной сенсорной активностью при детектировании водорода, монооксида углерода, аммиака, метана и озона и исключительно высокой скоростью отклика на анализируемый газ.

По сенсорной чувствительности полученные нами сенсорные системы находятся на уровне показателей лучших металлоксидных сенсоров. При детектировании водорода при его содержании в воздухе 0.1% сенсорный отклик составляет приблизительно 1500. Вместе с тем по своему быстродействию наши образцы заметно превосходят приведенные в литературе сенсорные системы: время их срабатывания составляет ~1 с. Установлена большая разница в величине отклика на водород и СО таких сенсоров, как Co_3O_4 – In_2O_3 , что позволяет использовать их для селективного детектирования водорода в присутствии монооксида углерода.

Таким образом, разработаны сенсорные системы, которые в перспективе могут быть использованы в качестве агентов, обеспечивающих химическую безопасность, поскольку они способны своевременно предупреждать о появлении в атмосфере отравляющих, взрывчатых и воспламеняющихся соединений в концентрациях, превышающих ПДК. По совокупности эксплуатационных и технологических характеристик в ряде случаев эти системы превосходят используемые в настоящее время методы обнаружения газов.

В то же время непрерывное развитие промышленного производства и связанное с этим ухудшение экологической обстановки требует дальнейшего развития новых подходов к созданию более эффективных сенсорных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме "Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами" (регистрационный номер №122040500071-0) и гранта РФФИ № 20-07-00158.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Taguchi N*. Gas-detecting device // Pat. U.S. 3,631,436. 1971.
- Yamazoe N., Kurorawa Y., Seiyama T. Effects of additives on semiconductor gas sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 1983. V. 4. P. 283–289. https://doi.org/10.1016/0250-6874(83)85034-3
- Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. The mechanisms of sensory phenomena in binary metal-oxide nanocomposites // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. V. 240. P. 613–624. https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.007
- Korotcenkov G., Cho B.K. Metal oxide composites in conductometric gas sensors: achievements and challenges // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. V. 244. P. 182–210. https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.117
- Schwarz A., Contescu C., Contescu A. Methods for preparation of catalytic materials // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 477–510.
 https://doi.org/10.1021/or00025c002

https://doi.org/10.1021/cr00035a002

- Кривецкий В.В., Понзони А., Комини Э., Бадалян С.М., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Материалы на основе модифицированного SnO₂ для селективных газовых сенсоров // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 10. С. 1218–1224.
- 7. *Korotcenkov G., Cho B.K.* The role of grain size on the thermal instability of nanostructured metal oxides used in gas sensor applications and approaches for grain-size stabilization // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2012. V. 58. P. 167–208. https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2012.07.001
- Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров // Успехи химии 2013. Т. 82. № 10. С. 917–941.
- Miller D.R., Akbar S.A., Morris P.A. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: a review // Sensors and Actuators B: Chemical. 2014. V. 204. P. 250–272.
 https://doi.org/10.1016/j.org/2014.07.074

https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.074

- Miller T.A., Bakrania S.D., Perez C., Wooldridge M.S. Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications // Functional Nanomaterials. 2006. V. 30. P. 453–476.
- Dey A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review // Materials Science & Engineering B. 2018. V. 229. P. 206–217. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036

- Walker J.M., Akbar S.A., Morris P.A. Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nano-heterostructures: A review // Sensors and Actuators B: Chemical. 2019. V. 286. P. 624–640. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.049
- 13. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Rosenberg V.I.* Gas sensitive materials for gas detection and method of making // Pat. U.S. 8,338,206 B2. 2012.
- Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Rosenberg V.I., Ferguson L. Sensitive materials for gas sensing and method of making same // Pat. U.S. 8,501,269 B2. 2013.
- Degler D., Weimar U., Barsan N. Current understanding of the fundamental mechanisms of doped and loaded semiconducting metal-oxide-based gas sensing materials // ACS Sensors. 2019. V. 4. P. 2228–2249. https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00975
- Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ikim M.I., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. Effect of interaction between components of In₂O₃-CeO₂ and SnO₂-CeO₂ nanocomposites on structure and sensing properties // Sensors and Actuators B: Chemical. 2019. V. 279. P. 22–30. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.093
- Badri A., Binet C., Lavalley J.C. An FTIR study of surface ceria hydroxy groups during a redox process with H₂ // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 4669–4673. https://doi.org/10.1039/FT9969204669
- Gerasimov G.N., Ikim M.I., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. Chemical modification of impregnated SnO₂-In₂O₃ nanocomposites due to interaction of sensor components // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 883. P. 160817(1–8). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160817
- Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusy O.J. Effect of composition on sensing properties of SnO²⁺ In₂O₃ mixed nanostructured films // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. V. 169. P. 32–38. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.01.064
- Mou H., Sun Y., Zeng Z., Zhao H., An B., Xu J., Wang X. Low-temperature hydrogen detection sensor based on CeO₂-doped SnO₂ // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2020. V. 31. P. 15785–15793. https://doi.org/10.1007/s10854-020-04141-9
- 21. Громов В.Ф., Герасимов Г. Н., Белышева Т.В., Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Грехов М.М., Ализаде Р.А., Трахтенбере Л.И. Сенсорные свойства наноструктурированных систем на основе оксида индия, содержащих Co₃O₄ или ZrO₂//Химическая физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 76–82.
- Choi U.S., Sakai G., Shimanoe K., Yamazoe N. Sensing properties of SnO2–Co₃O₄ composites to CO and H₂ // Sensors and Actuators B: Chemical. 2004. V. 98. P. 166–173. https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.09.033

 Hwang J., Jung H., Shin H.-S., Kim D.-S., Kim D.S., Ju B.-K., Chun M. The effect of noble metals on co gas sensing properties of In₂O₃ nanoparticles // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 4903. https://doi.org/10.3390/app11114903

24. Sun Y., Zhao Z., Zhou R., Li P., Zhang W., Suematsu K., Hu J. Synthesis of In₂O₃ nanocubes, nanocube clus-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

ters, and nanocubes-embedded Au nanoparticles for conductometric CO sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 2021. V. 345. P. 130433. https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130433

- Nam B., Ko T.-K., Hyun S.-K., Lee C. CO Sensing properties of chemiresistive In₂O₃/SnO₂ composite nanoparticle sensors // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2020. V. 22. P. 4344–4348. https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17577
- Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J. Conductivity and sensing properties of In₂O³⁺ ZnO mixed nanostructured films: effect of composition and temperature // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. V. 187. P. 514–521. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.017
- 27. Yamaura H., Tamaki J., Moriya K., Miura N., Yamazoe N. Highly selective CO sensor using indium oxide doubly promoted by cobalt oxide and gold // Journal of the Electrochemical Society. 1997. V.144. № 6. P. L158. https://doi.org/10.1149/1.1837710
- 28. Yamaura H., Moriya K., Miura N., Yamazoe N. Mechanism of sensitivity promotion in CO sensor using indium oxide and cobalt oxide // Sensors and Actuators B: Chemical. 2000. V. 65. № 1–3. P. 39–41. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00456-6
- 29. Белышева Т.В., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Трахтенберг Л.И. Сенсорные свойства пленок Fe₂O₃ · In₂O₃: детектирование низких концентраций озона в воздухе // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 10. С. 1921–1926.

УДК 541.18

МИЦЕЛЛЫ БРОМИДА ОКТАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ КАК ТЕМПЛАТ ПРИ БЕЗЗАТРАВОЧНОМ СИНТЕЗЕ ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ¹

© 2022 г. О. В. Дементьева^{1, *}, В. А. Мацур², А. С. Заикин², Н. А. Салаватов¹, М. С. Стальцов³, В. М. Рудой¹

 ¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия
 ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119992 Россия
 ³Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия *e-mail: dema_ol@mail.ru Поступила в редакцию 12.08.2022 г. После доработки 05.09.2022 г. Принята к публикации 06.09.2022 г.

Исследованы особенности беззатравочного синтеза наночастиц золота в мицеллярных растворах индивидуальных бромидов алкилтриметиламмония с разной длиной углеводородной цепи и их смесей. Основной акцент сделан на изучении возможности регулирования формы, а следовательно, и положения локализованного поверхностного плазмонного резонанса наночастиц в присутствии октадецилтриметиламмония бромида (ОТАБ). Установлено, что его использование приводит к формированию монодисперсных золотых наностержней с бо́льшим осевым отношением, чем в случае обычно применяемого для этой цели цетилтриметиламмония бромида. Показано также, что введение ОТАБ в мицеллярные растворы его гомолога с заметно меньшей длиной алкильной цепи (додециламмония бромида) способствует изменению формы образующихся золотых наночастиц со сферической на стержневидную.

DOI: 10.31857/S0023291222600468

введение

Синтез в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) является одним из наиболее активно развивающихся направлений в области получения наночастиц металлов с заданными размером и формой [1, 2]. Особенное внимание исследователей привлекают анизотропные наночастицы Аи, в первую очередь. – золотые наностержни (ЗНСт), для которых характерно наличие двух полос локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), отвечающих коллективным колебаниям электронов проводимости вдоль и поперек ЗНСт [2, 3]. Возможность тонкой настройки положения продольного ЛППР на заданную длину волны в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах за счет изменения осевого отношения частиц (т.е. отношения их длины к диаметру) обусловливает широкое применение

ЗНСт при решении различных практических задач наноплазмоники [3].

На сегодняшний день существуют два способа получения ЗНСт [3, 4]: затравочный и беззатравочный (или одностадийный). Первый из них подразумевает внесение в реакционную систему предварительно синтезированных затравочных частиц и их доращивание в мицеллах катионного ПАВ – цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ). Второй основан на последовательном введении в содержащую ЦТАБ реакционную систему слабого и сильного восстановителей. В результате образование затравочных частиц и их анизотропный рост происходят в одном сосуде. По мнению многих авторов (см., например, [4–11]), беззатравочный способ обладает целым рядом преимуществ по сравнению с затравочным. В частности, он позволяет получать ультратонкие ЗНСт диаметром (*d*) менее 10 нм [4, 5, 10], способные наиболее эффективно трансформировать излучение ближнего ИК-диапазона в тепло, что весьма существенно с точки зрения тераностики опухолей.

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0023291222600468 для авторизованных пользователей.

Как правило, синтез ЗНСт проводят при 30°С [3]. При этом морфология частиц, их выход и распределение по размеру критическим образом зависят от чистоты использованных реагентов, их соотношения, а также от наличия в реакционной системе тех или иных добавок [3, 4, 7, 9, 11-17]. Например, введение в систему 5-бромсалициловой кислоты или других ароматических соединений, способных взаимодействовать с катионами ЦТАБ, позволяет значительно повысить качество ЗНСт, синтезируемых как затравочным, так и беззатравочным способом, и получать ЗНСт с большим осевым отношением [9, 14]. К аналогичному эффекту приводит использование катионных или анионных со-ПАВ – олеата натрия, хлорида бензилдиметилгексадециламмония и др. [3, 7, 11-13, 17].

Не менее важными факторами, влияющими на размер и осевое отношение ЗНСт, являются температура синтеза и длина гидрофобного "хвоста" темплатирующего ПАВ. К сожалению, этим вопросам уделяется сравнительно мало внимания [12, 18]. Так, в частности, нам известна только одна работа, в которой рассматривалось влияние числа атомов углерода (*n*) в алкильной цепи бромидов алкилтриметиламмония на морфологию наночастиц Au, получаемых путем трехстадийного² затравочного синтеза при 30°С [12]. Согласно полученным данным, с увеличением *n* от 10 до 16 осевое отношение частиц увеличивается от 1 (сферы) до 23. Отметим, что использование ПАВ с бо́льшим значением *n* – октадецилтриметиламмония бромида (ОТАБ) авторы сочли невозможным вследствие его низкой растворимости в воде. По-видимому, это связано с тем, что температура синтеза ЗНСт оказалась ниже точки Крафта этого ПАВ.

Цель данной работы заключается в изучении возможности беззатравочного синтеза ЗНСт в мицеллах ОТАБ, а также в оценке влияния температуры на этот процесс. При этом будет проанализировано влияние длины алкильной цепи бромидов алкилтриметиламмония на морфологию наночастиц Au, образующихся в их мицеллярных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и методы исследования

В работе использовали следующие реактивы: тригидрат золотохлористоводородной кислоты с содержанием основного вещества ≥99% (ООО Аурат), а также нитрат серебра (99.9999%), борогидрид натрия (99%), гидрохинон (≥99.5%), додецилтриметиламмония бромид (ДТАБ) (98%), ЦТАБ (≥96%), ОТАБ (98%) производства Sigma-Aldrich. Для осаждения частиц на разных стадиях эксперимента использовали центрифугу 320R (Hettich, Германия); их редиспергирование проводили в ультразвуковой ванне.

Форму и размеры частиц анализировали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (К. Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 120 кВ. Для этого каплю водной дисперсии частиц помещали на медную сеточку, покрытую формваром, выдерживали ее в течение 1 мин, а затем удаляли фильтровальной бумагой. Полученные ПЭМ-изображения обрабатывали с помощью программы JMicroVision.

Спектры экстинкции исследуемых растворов регистрировали с помощью двухлучевого спектрофотометра Evolution 300 (Thermo Electron Corp., США) в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм в полистирольных или кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм; в луч сравнения помещали кювету с дистиллированной водой. В ряде случаев для удобства представления спектров их нормировали на величину оптической плотности золя на длине волны 390 нм.

Синтез наночастиц золота

Синтез наночастиц Аи проводили беззатравочным способом, взяв за основу протокол, разработанный ранее для получения ЗНСт [4]. В колбу вносили заданное количество ПАВ (или смеси ПАВ), добавляли 10-50 мл воды и интенсивно перемешивали на водяной бане при 30-35°С. В случае ОТАБ реакционную смесь сначала нагревали до 70-80°C, а затем охлаждали до 35°C. После полного растворения ПАВ в систему последовательно, с интервалами в 5 мин, вводили растворы HAuCl₄ (0.01 M), AgNO₃ (0.02 M), гидрохинона (0.14 М) и NaBH₄ (5 мМ); значения концентрации каждого компонента в реакционной смеси (C) приведены в табл. 1. Спустя 30 с после введения борогидрида натрия перемешивание прекращали, оставляя смесь на сутки на водяной бане при 30°С или 35°С. В ряде случаев сразу после введения NaBH₄ из системы отбирали пробу и оставляли ее на сутки при комнатной температуре (25° C).

По окончании синтеза частицы очищали от продуктов реакции и избытка ПАВ путем их осаждения центрифугированием в течение 1 ч при скорости вращения ротора 14000 об./мин и последующего редиспергирования в дистиллированной воде. Эту процедуру повторяли дважды. В случае дисперсий, полученных с использованием ОТАБ, характеризующегося крайне низкой растворимостью в воде, сначала экстрагировали избыток ПАВ хлороформом, а затем проводили процедуру осаждения/редиспергирования частиц.

² К сожалению, авторы [12] не приводят данных об осевом отношении частиц, формирующихся на каждой из этих стадий. На наш взгляд, эта информация позволила бы лучше понять влияние изменения *n* на характер роста ЗНСт.

ДЕМЕНТЬЕВА и др.

№ п/п	ПАВ		C vM	C vM	<i>С</i> _{гидрохинон} ,	C				
	Тип ПАВ	<i>С</i> _{ПАВ} *, мМ	C_{HAuCl_4} , MIVI	C_{AgNO_3} , MNI	мМ	C_{NaBH_4} , MM	<i>I</i> , C			
1	ДТАБ						35			
2		90					30			
3	ЦТАБ									
4		30		0.07		36.4				
5	ДТАБ/ОТАБ	90 (1/1)		0.07	5 1	50.4	35			
6	ДТАБ/ОТАБ	90 (7/3)	0.4		5.1		55			
7		30								
8										
9	ОТАБ	00				0.1	35			
10		90		0.2		9.1	25			
11					2.6	18.2	35			

Таблица 1. Состав реакционной смеси и условия синтеза ЗНСт

* Для смесей двух ПАВ в скобках указано их мольное соотношение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, синтез ЗНСт обычно проводят при 30°С, однако это значение действительно оказалось несколько ниже точки Крафта ОТАБ, равной по нашим оценкам примерно 33°С.

В то же время анализ спектров частиц, синтезированных в мицеллах ЦТАБ при 30 и 35°С (рис. 1), показал, что даже такое незначительное повышение температуры приводит к уменьшению осевого отношения ЗНСт и, соответственно, сдвигу их продольного ЛППР в коротковолновую область. Одновременно наблюдается некоторое уширение этого пика, что косвенным образом свидетельствует об уширении распределения частиц по размеру. Все это полностью согласуется с результатами нашей предыдущей работы [18]. С учетом этих данных температура дальнейших экспериментов была выбрана равной 35°С.

Как следует из представленных на рис. 2 спектров образца № 8, введение в реакционную систему на основе ОТАБ раствора борогидрида натрия приводит к достаточно быстрому формированию ЗНСт. Так, уже спустя 20 мин после начала процесса (кривая 1) в спектре отчетливо регистрируются два пика вблизи 510 и 680 нм, отвечающие поперечному и продольному ЛППР соответственно. С течением времени интенсивность продольного ЛППР сушественно возрастает, а сам резонансный пик сдвигается в длинноволновую область, что свидетельствует об увеличении осевого отношения ЗНСт. По прошествии примерно 1.5 ч процесс роста полностью завершается. Учитывая форму спектра и положение ЛППР (кривая 4), можно предположить, что полученные в результате ЗНСт характеризуются не только более узким

распределением по размеру по сравнению с синтезированными в мицеллах ЦТАБ (образец № 3), но и бо́льшим осевым отношением.

Этот вывод полностью подтверждают результаты ПЭМ, согласно которым использование ОТАБ приводит еще и к заметному увеличению диаметра наностержней. Так, образец № 3 содержит ЗНСт со средним диаметром 5.6 ± 0.7 и длиной 15.1 ± 2.6 нм (рис. 3а); осевое отношение таких частиц равно 2.7 ± 0.7 . В случае образца № 8 (рис. 36) диаметр и длина ЗНСт составляют 8.4 ± 0.7 и 30.1 ± 3.3 нм со-



Рис. 1. Нормированные спектры экстинкции ЗНСт, синтезированных в мицеллах ЦТАБ при 30 (1) и 35°С (2).



Рис. 2. Спектры экстинкции ЗНСт, синтезированных в мицеллах ОТАБ (образец № 8), записанные спустя 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100 мин (5) после введения NaBH₄ в реакционную систему.

ответственно, а осевое отношение увеличивается до 3.6 \pm 0.6.

Как показали дальнейшие эксперименты, характер изменения осевого отношения ЗНСт при варьировании соотношения компонентов реакционной смеси в целом подчиняется зависимостям, полученным ранее в процессе беззатравочного синтеза ЗНСт в мицеллах ЦТАБ [4]. При этом качество стержней критическим образом зависит от концентрации гидрохинона. Так, золь, образующийся при относительно небольшом содержании гидрохинона в системе (2.6 мМ), характеризуется весьма широким пиком продольного ЛППР (см. кривую 1 на рис. 4), что, согласно данным работы [19], свидетельствует о существенной полидисперсности ЗНСт. Кроме того, соотношение интенсивностей полос продольного и поперечного ЛППР для этого золя сравнительно невелико (≈4.5). Это является одним из признаков присутствия в нем достаточно большого количества побочных частиц сфероидальной формы [20].

Увеличение количества гидрохинона примерно в два раза (до 5.1 мМ) способствует формированию монодисперсных ЗНСт с узким симметричным пиком продольного ЛППР. Его положение сдвигается в длинноволновую область при уменьшении концентрации борогидрида (см. кривую 5 на рис. 2 и кривую 2 на рис. 4). Более того, оказалось, что в этом случае рост ЗНСт может происходить даже при 25° С, т.е. заметно ниже точки Крафта ОТАБ. Интересно, что понижение температуры приводит к уменьшению скорости роста частиц, но практически не влияет на оптические характеристики итогового золя (сравните

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

кривую 2 на рис. 4 и вставку на том же рисунке), а значит и осевое отношение ЗНСт.

Полученный результат, указывает, на наш взгляд, на специфическое взаимодействие молекул гидрохинона с катионами и/или мицеллами ОТАБ³. Нельзя исключить, что оно будет приводить и к изменению значения температуры Крафта этого ПАВ. Детальное изучение природы этого взаимодействия, а также взаимосвязи между составом реакционной смеси, точкой Крафта и характером роста ЗНСт будет одной из целей нашей дальнейшей работы.

Отметим, что одной из актуальных задач в области синтеза ЗНСт является разработка способов понижения концентрации темплатирующего ПАВ (в первую очередь, с целью повышения экологичности процесса). До сих пор практически единственным способом ее решения являлось введение в систему добавок, способных взаимодействовать с ЦТАБ, повышая "жесткость" мицеллярного темплата (см., например, [14]). В то же время, результаты наших предварительных экспериментов свидетельствуют о том, что замена ЦТАБ на ОТАБ позволяет уменьшить концентрацию ПАВ, как минимум, в три раза без использования каких-либо добавок. В качестве примера на рис. 5 представлены спектры наночастиц Au, синтезированных в относительно разбавленных мицеллярных растворах этих двух ПАВ. Видно, что в растворе ЦТАБ образуются сфероидальные частицы, максимум ЛППР которых находится вблизи 530 нм, тогда как в растворе ОТАБ основным продуктом являются ЗНСт.

В заключение обратимся к результатам экспериментов, посвященных синтезу наночастиц Аи в мицеллярном растворе короткоцепочечного (n = 12) бромида алкилтриметиламмония – ДТАБ. Как следует из данных, приведенных на рис. 6 (кривая 1) и рис. 7, в этом случае в системе образуются сферические частицы со средним диаметром около 10 нм. Напомним, что авторы [12] наблюдали формирование в растворе ДТАБ наностержней Аи с осевым отношением, равным 5. Такое различие в форме частиц может быть обусловлено использованием нами более высокой температуры синтеза. Необходимо также учитывать, что в нашем случае процесс проходил в одну стадию, тогда как в [12] речь шла о трехстадийном доращивании затравочных частиц.

Введение ОТАБ в мицеллярный раствор ДТАБ способствует отклонению формы образующихся частиц от сферической, о чем свидетельствует по-

³ О наличии такого взаимодействия свидетельствуют как результаты работы [21], посвященной изучению адсолюбилизации гидрохинона на поверхности частиц SiO₂, покрытых ЦТАБ, так и наши данные, согласно которым введение гидрохинона в раствор ЦТАБ приводит к увеличению размера мицелл этого ПАВ [4].



Рис. 3. Микрофотографии частиц золей № 3 (а) и № 8 (б) и соответствующие распределения ЗНСт по их осевому отношению.

явление в спектрах соответствующих золей второй полосы ЛППР в области больших длин волн (кривые 2 и 3 на рис. 6). Положение этой полосы претерпевает батохромный сдвиг с увеличением мольного содержания ОТАБ в смеси ПАВ. Однако в процессе выдержки таких золей в течение суток длинноволновая полоса в спектрах золей практически полностью исчезает (см. вставку на рис. 6). Очевидно, это происходит в результате преимущественного стравливания материала анизотропных частиц с их концов. На такую возможность указано в работе [22]. Подчеркнем, что в случае ЗНСт, синтезированных в мицеллах ЦТАБ и ОТАБ, такое селективное стравливание практически не имеет места. На наш взгляд, это связано с тем, что эти два ПАВ формируют более плотные бислои на концах ЗНСт, чем ДТАБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен беззатравочный синтез наночастиц золота в мицеллярных растворах бромидов алкилтриметиламмония с разной длиной алкильной цепи, и обнаружено, что увеличение числа атомов


Рис. 4. Нормированные спектры экстинкции золей № 11 (*1*) и № 9 (*2*). На вставке приведен спектр золя № 10, полученного при 25°С.

углерода в ней способствует образованию ЗНСт. При этом впервые продемонстрирована возможность использования ОТАБ в качестве темплатирующего агента при беззатравочном синтезе ЗНСт, и показано, что в мицеллярных растворах этого ПАВ можно получать практически монодисперсные наностержни с бо́льшим осевым отношением по сравнению с формирующимися в растворе ЦТАБ при том же соотношении реагентов. Установлено также, что введение ОТАБ в мицеллярный раствор его гомолога с меньшей длиной цепи (ДТАБ) способствует изменению формы синтезируемых частиц золота со сферической на стержневидную.

Получены данные о взаимосвязи состава реакционной смеси, положения точки Крафта темплатирующего ПАВ и характера роста ЗНСт. Та-



Рис. 5. Нормированные спектры экстинкции золей № 4 (1) и № 7 (2), полученных в 30 М растворах ЦТАБ и ОТАБ соответственно.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022



Рис. 6. Нормированные спектры экстинкции золей № 1, 5, 6, синтезированных в мицеллах чистого ДТАБ (I) и его смесях с ОТАБ в мольном соотношении 7/3 (2) и 1/1 (3), зарегистрированные непосредственно по окончании процесса. На вставке приведен спектр золя № 6, записанный спустя сутки после этого (комментарии в тексте).

ким образом, появляется возможность понизить температуру синтеза наностержней за счет оптимизации состава реакционной смеси, что весьма существенно с практической точки зрения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90266).



Рис. 7. ПЭМ-изображение частиц золя № 1, синтезированных в мицеллах ДТАБ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Song T., Gao F., Guo S., Zhang Y., Li S., You H., Du Y. A review of the role and mechanism of surfactants in the morphology control of metal nanoparticles // Nanoscale. 2021. V. 13. P. 3895.
- González-Rubio G., Scarabelli L., Guerrero-Martínez A., Liz-Marzán L.M. Surfactant-assisted symmetry breaking in colloidal gold nanocrystal growth // ChemNano-Mat. 2020. V. 6. P. 698.
- 3. Zheng J., Cheng X., Zhang H., Bai X., Ai R., Shao L., Wang J. Gold nanorods: the most versatile plasmonic nanoparticles // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 13342.
- Салаватов Н.А., Дементьева О.В., Михайличенко А.И., Рудой В.М. Некоторые аспекты беззатравочного синтеза золотых наностержней // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 571.
- Ali M.R.K., Snyder B., El-Sayed M.A. Synthesis and optical properties of small Au nanorods using a seedless growth technique // Langmuir. 2012. V. 28. P. 9807.
- 6. Zhang L., Xia K., Lu Z., Li G., Chen J., Deng Y., Li S., Zhou F., He N. Efficient and facile synthesis of gold na-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

norods with finely tunable plasmonic peaks from visible to near-IR range // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 1794.

- Lai J., Zhang L., Niu W., Qi W., Zhao J., Liu Z., Zhang W., Xu G. One-pot synthesis of gold nanorods using binary surfactant systems with improved monodispersity, dimensional tunability and plasmon resonance scattering Properties // Nanotechnology. 2014. V. 25. 125601.
- 8. *Liopo A., Wang S., Derry P.J., Oraevsky A.A., Zubarev E.R.* Seedless synthesis of gold nanorods using dopamine as a reducing agent // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 91587.
- Liu K., Bu Y., Zheng Y., Jiang X., Yu A., Wang H. Seedless synthesis of monodispersed gold nanorods with remarkably high yield: synergistic effect of template modification and growth kinetics regulation // Chem.-Eur. J. 2017. V. 23. P. 3291.
- Chang H.-H., Murphy C.J. Mini gold nanorods with tunable plasmonic peaks beyond 1000 nm // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 1427.
- Roach L., Coletta P.L., Critchley K., Evans S.D. // Controlling the optical properties of gold nanorods in onepot syntheses // J. Phys. Chem. C. 2022. V. 126. P. 3235.
- Gao J., Bender C.M., Murphy C.J. Dependence of the gold nanorod aspect ratio on the nature of the directing surfactant in aqueous solution // Langmuir. 2003. V. 19. P. 9065.
- Nikoobakht B., El-Sayed M.A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 1957.
- Ye X., Jin L., Caglayan H., Chen J., Xing G., Zheng C., Doan-Nguyen V., Kang Y., Engheta N., Kagan C.R., Murray C.B. Improved size-tunable synthesis of monodisperse gold nanorods through the use of aromatic additives // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 2804.

- González-Rubio G., Kumar V., Llombart P., Díaz-Núñez P., Bladt E., Altantzis T., Bals S., Peña-Rodríguez O., Noya E.G., MacDowell L.G., Guerrero-Martínez A., Liz-Marzán L.M. Disconnecting symmetry breaking from seeded growth for the reproducible synthesis of high quality gold nanorods // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 4424.
- Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Юшков Е.С., Разумов В.Ф. Влияние поверхностно-активных веществ на форму наночастиц золота // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. С. 339.
- Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Лизунова А.А, Разумов В.Ф. Синтез наностержней золота в бинарной смеси катионных поверхностно-активных веществ // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. С. 105.
- Семенов С.А., Рудой В.М., Хлебцов Н.Г. Температура синтеза как инструмент настройки плазмонного резонанса золотых наностержней // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 374.
- 19. *Eustis S., El-Sayed M.A.* Determination of the aspect ratio statistical distribution of gold nanorods in solution from a theoretical fit of the observed inhomogeneously broadened longitudinal plasmon resonance absorption spectrum // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. 044324.
- Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A., Ye J., Sukhorukov G.B., Khlebtsov N.G. Overgrowth of gold nanorods by using a binary surfactant mixture // Langmuir. 2014. V. 30. P. 1696–1703.
- Li L., Wang L., Du X., Lu Y., Yang Z. Adsolubilization of dihydroxybenzenes into CTAB layers on silica particles // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 315. P. 671.
- Rodriguez-Fernandez J., Perez-Juste G., Mulvaney P., Liz-Marzán L.M. Spatially-directed oxidation of gold nanoparticles by Au(III)-CTAB complexes // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 14257.

УДК 544.77.032.12

О ПРИЧИНАХ ОБРАТИМОГО АГРЕГИРОВАНИЯ МАГНЕТИТОВЫХ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ ПРИ ИХ РАЗБАВЛЕНИИ ЧИСТЫМ НОСИТЕЛЕМ В НУЛЕВОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2022 г. А.С.Иванов*

"Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук" — филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, ул. Академика Королева, 1, Пермь, Пермский край, 614000 Россия

*e-mail: lesnichiy@icmm.ru Поступила в редакцию 17.05.2022 г. После доработки 20.06.2022 г. Принята к публикации 15.07.2022 г.

Экспериментально и численно исследуется причина обратимого агрегирования коллоидных частиц в магнитных жидкостях вида "магнетит—олеиновая кислота—керосин", вызванного разбавлением чистой жидкостью-носителем в нулевом магнитном поле. Проверяется предположение о присоединении молекул олеиновой кислоты к поверхности магнетитовых частиц посредством как ковалентной, так и водородной связи. Выполнено численное моделирование, позволяющее оценить характерные значения энергии химической связи в обоих случаях. Гравиметрическим методом анализируются осадки частиц, полученные либо после обратимой флоккуляции, вызванной избытком коагулянта при комнатной температуре, либо после необратимой флоккуляции, вызванной длительным кипячением в ацетоне при 100°С. Экспериментально показано, что в лабораторных и коммерческих феррожидкостях присутствует заметная (несколько процентов) доля молекул олеиновой кислоты, адсорбированных посредством водородной связи. Результаты косвенно подтверждают гипотезу о динамических дефектах в защитных оболочках коллоидных частиц, объясняют их обратимое агрегирование, а также природу агрегатов квазисферической формы.

DOI: 10.31857/S0023291222600274

введение

Феррожидкости (ФЖ) – это коллоиды феррои ферримагнитных материалов в немагнитных жидкостях-носителях [1, 2]. Коллоидные частицы (кристаллики с эффективными диаметрами d от 3 до 20 нм) стабилизируются либо двойным электрическим слоем (ДЭС), либо слоем молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ). Несмотря на стабилизацию, в ФЖ экспериментально наблюдается агрегирование частиц, влияющее на ее коллоидную стабильность, магнитные свойства, реологию и т.д. Агрегирование бывает обратимым и необратимым. Пример обратимого агрегирования — магнитоуправляемый фазовый переход [3], когда частицы объединяются в концентрированные агрегаты размером до 1 мм. После отключения магнитного поля агрегаты полностью пептизируются. Другой способ [4] заключается в добавлении полярной жидкости (коагулянта) к ФЖ с неполярным носителем, что используется для замены последнего. Коагулянтом может быть также неполярная жидкость, если ее диэлектрическая проницаемость больше, чем у носителя [5], что увеличивает силу межчастичного Ван-дер-Ваальсова притяжения [6].

Помимо макроскопических эффектов, в ФЖ наблюдаются наноскопические процессы объединения частиц в цепочечные и квазисферические агрегаты, содержащие от нескольких единиц до нескольких десятков частиц. Формирование цепочек объясняется диполь-дипольным взаимодействием частиц, в то время как природа квазисферических агрегатов не объяснена. Тем не менее, известны различные по тематикам экспериментальные исследования (i) температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости [7], (іі) динамического светорассеяния [8], (ііі) магнитофореза и диффузии частиц [9, 10] в ФЖ, авторы которых независимо друг от друга пришли к обшему выводу: эксперименты можно объяснить теоретически только в рамках двухфракционной модели. Последняя описывает состав ФЖ как совокупность одиночных частиц с $d \approx 10$ нм (1-ая фракция), и квазисферических (т.е. нечувствительных к мгновенному распределению магнитных моментов частиц в пространстве) агрегатов с $d \approx 100$ нм (2-ая фракция). Образование квазисферических

агрегатов объясняется гипотезой о дефектах защитных оболочек. Частицы являются несферическими наноразмерными кристалликами [11], чья граненая поверхность не может равномерно покрываться ПАВ. Локальные участки поверхности (где молекул ПАВ меньше среднего) можно трактовать как дефекты оболочки. Частицы с дефектами оболочек взаимно ориентируются, образуя казисферический агрегат, экранирующий все дефекты внутри себя. Эта гипотеза имеет существенный недостаток: крупные агрегаты должны выпадать в осадок, особенно в разбавленных коллоидах. Объяснение этого противоречия предложено в работе [12], посвященной экспериментальному исследованию распределения частиц по размерам с помощью метода динамического рассеяния света. Было показано, что квазисферические агрегаты ($10^2 - 10^3$ нм в диаметре) образуются в ФЖ сразу после ее разбавления чистым носителем (керосином), однако спустя 2-4 дня новообразовавшиеся агрегаты пептизируются. Другими словами, было показано, что формирование наноскопических агрегатов тоже является динамическим обратимым процессом. Это явление хорошо известно экспериментаторам: у лабораторных ФЖ оно проявляется сильнее, у более качественных промышленных ФЖ – менее выраженно. На практике экспериментаторы стараются разбавлять концентрированные ФЖ 1-2% раствором ПАВ в носителе, - это предотвращает негативные последствия разбавления чистым носителем. Полезные свойства избытка ПАВ известны с 1980-х [13], однако механизм влияния свободного ПАВ на устойчивость ФЖ был неизвестен [14]. В 1990е было установлено, что ФЖ стабильна только в определенном диапазоне избыточных концентраций ПАВ. Высокие концентрации (более 10-15%), наоборот, вредят стабилизации. ПАВ становится коагулянтом [5], что приводит к слипанию частиц в квазитвердые агрегаты с собственным ненулевым магнитным моментом [15, 16].

Целью предлагаемой работы является экспериментальное и численное исследование причин обратимого агрегирования коллоидных частиц в ФЖ, основанное на анализе энергии химической связи между частицей (магнетитом) и ПАВ (олеиновой кислотой). Высказывается и обосновывается предположение, объясняющее появление свободных молекул ПАВ после разбавления МЖ чистым носителем и, следовательно, влияние свободного ПАВ на устойчивость МЖ. Исследуются классические ФЖ вида "магнетит—олеиновая кислота керосин", так как они доступны и хорошо описаны в литературе.

ОСНОВНАЯ ГИПОТЕЗА

Вначале детализируем объект исследования поверхность магнетитовых частиц, синтезирован-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

ных методом химического осаждения [17, 18], с прикрепленными молекулами ПАВ. Формула магнетита FeOFe₂O₃, а его элементарная ячейка содержит 8 таких молекул: 32 аниона О^{2–}, 8 катионов Fe³⁺ в тетраэдрических позициях и по 8 катионов Fe³⁺ и Fe²⁺ в октаэдрических позициях [19]. Последние обмениваются электронами [20], поэтому точное расположение Fe²⁺ в кристалле неизвестно. Более того, атомы на поверхности частицы участвуют в окислительно-восстановительных реакциях [21], что изменяет соотношение Fe²⁺ : Fe³⁺ от 1:2 до 1:1.5 [22]. Сразу после осаждения поверхность частиц покрыта группами ОН, что используется в синтезе частиц с ДЭС [22, 23]. Учитывая сказанное, поверхность частицы до стабилизации можно формально изображать совокупностью анионов кислорода и катионов железа (без указания их степени окисления) с гидроксильными группами.

Следующая стадия приготовления частиц – это хемосорбция молекул ПАВ [24–26] на поверхность магнетита. Выбор ПАВ является ключевым решением при производстве ФЖ и часто является коммерческой тайной. В нашем случае используется олеиновая кислота С₁₇Н₃₃СООН.

Основная гипотеза предлагаемой работы заключается в том, что существует два способа хемосорбции олеиновой кислоты. Первый вариант (основной) заключается в присоединении ПАВ посредством ковалентной связи. При этом от гидроксильной группы (которая к этому моменту находилась на поверхности магнетита) отсоединяется катион H⁺, а от карбоксильной группы отсоединяется анион OH⁻, которые образуют H₂O. Энергия ковалентной связи $E_{\rm C} \sim 150-400$ кДж/моль [27] велика в сравнении со средней энергией теплового движения молекул при комнатной температуре (T = 300 K)

$$\langle E_T \rangle \approx 3k_{\rm b}TN_{\rm A}/2 \approx 4$$
 кДж/моль,

где $k_{\rm b}$ – константа Больцмана, $N_{\rm A}$ – число Авогадро. Второй (гипотетический) вариант заключается в том, что не все ОН группы удаляются с магнетита и ПАВ присоединяется посредством водородной связи (Н-связи), энергия которой $E_{\rm H} \sim 8$ – 40 кДж/моль [27] ($E_{\rm H} \ll E_{\rm C}$). Следующая теоретическая оценка показывает, что в коллоиде существует значительная доля *dw* молекул с энергией теплового движения ε , превышающей энергию Н-связи ε^* . Частично предвосхищая результаты численного моделирования, вычислим *dw* для значения $\varepsilon^* =$ = 10 кДж/моль (что соответствует $E_{\rm H} = 4k_{\rm b}T$)

$$dw = \int_{\epsilon^*}^{+\infty} F(\epsilon) d\epsilon \approx 4.6\%,$$

$$F(\epsilon) = \frac{2\sqrt{\epsilon/k_{\rm b}T}}{\sqrt{\pi}k_{\rm b}T} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_{\rm b}T}\right),$$
(1)

где $F(\varepsilon)$ — функция распределения Максвелла, справедливая для всех структурных элементов коллоида, включая молекулы ПАВ и жидкости-носителя [1, 28]. Повторяя расчет (1) для значений $\varepsilon^* = 15$ и 20 кДж/моль, вычислим монотонное снижение доли молекул *dw* до значений 0.74 и 0.11% соответственно.

Оценка (1) показывает, что в коллоиде существует термодинамическое равновесие между закрепленными на частицах посредством Н-связи, и свободными молекулами ПАВ. Это термодинамическое равновесие нарушается, когда ФЖ разбавляется чистым носителем (керосином). Вакантные места на поверхности частиц можно трактовать как дефекты оболочек, способствующие появлению квазисферических агрегатов. Такие объединения частиц не являются жесткими и могут распадаться под действием теплового движения [12].

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Несмотря на выдающиеся результаты, достигнутые за последние 30 лет в вычислительной технике и квантовой химии [29-31], прямое численное моделирование кристалла магнетита диаметром 10 нм, покрытого защитной оболочкой из молекул олеиновой кислоты, на сегодняшний день является трудновыполнимой задачей. Все пригодные для вычисления энергии химической связи методы (метод Хартри–Фока, метод функционала плотности, метод Мюллера-Плессе) позволяют исследовать системы, размер которых не может существенно превышать 100 "тяжелых" атомов (т.е. любых атомов, кроме Н). В исследовании многоатомных органических соединений помогают полуэмпирические методы, однако разработчики вычислительных пакетов категорически не рекомендуют применять их к соединениям переходных металлов [30, 31] ввиду плохой точности. Как правило, сложность теоретической модели и доступность вычислительных ресурсов (времени) требуют компромиссного подхода. Численное моделирование оказывается результативным, когда от рассматриваемой системы заимствуются только существенные для конкретного исследования характеристики, а все несущественное игнорируется. В предлагаемой работе перед численным моделированием было поставлено два вопроса:

1. Возможно ли присоединение ПАВ к магнетиту двумя видами связи?

2. Чему (приближенно) равна энергия химической связи в обоих случаях?

Учитывая перечисленные ограничения, моделирование выполнялось с помощью программ квантовой химии Avogadro, GAMESS, Spartan не для элементарной ячейки магнетита и олеиновой кислоты, а для более простых соединений: моле-

кул Fe₃O₄ и CH₃COOH. Выбор уксусной кислоты требует пояснения, так как на практике она не применяется для стабилизации частиц магнетита. Молекула СН₃СООН короткая (0.2 нм вместо требуемых 1-2 нм) и не содержит изгиба – важного для молекул ПАВ свойства, имеющегося у олеиновой кислоты [1, 14]. Однако при этом у молекул уксусной и олеиновой кислот есть общие черты. Во-первых, обе молекулы имеют одинаковую компоновку из двух характерных частей: полярная группа (головка) и неполярная часть (хвост). Во-вторых, полярная группа у них одна и та же – карбоксильная, то есть молекулы имеют общий вид R-СООН. Так как ПАВ прикрепляется к магнетиту полярной группой, то конкретная структура неполярного хвоста имеет второстепенное значение. Как видно, общие черты у молекул уксусной и олеиновой кислот существеннее их отличий в контексте тех вопросов, которые ставились перед численным моделированием.

Таким образом, исследовалось прикрепление CH₃COOH к молекуле Fe₃O₄ двумя способами: водородной или ковалентной связью. Согласно рекомендациям разработчиков программ [30, 31] расчет выполнялся в два этапа: сначала полуэмпирическим (приближенным) методом вычислялась равновесная геометрия молекулы – начальное приближение, на основании которого в дальнейшем выполнялся более точный расчет самосогласованного поля молекулы в рамках метода функционала плотности. Сразу воспользоваться вторым методом затруднительно из-за ошибок сходимости вычислений самосогласованного поля.

Равновесная геометрия рассчитывалась для основного (не возбужденного) состояния в рамках стандартной полуэмпирической модели "PM3", базирующейся на аппроксимации решения Хартри-Фока с известными эмпирическими параметрами, которые значительно упрощают вычисления. После отыскания равновесной геометрии молекулы Fe_3O_4 пространственное расположение атомов фиксировалось ("freezed") подобно тому как атомы в кристаллической решетке занимают фиксированное положение, чтобы при добавлении любых новых элементов, например, OH группы, не менялась исходная конфигурация и, соответственно, энергия "кристалла" Fe_3O_4 .

Выбор теоретической модели для вычислений определяется методом и набором базисных функций. В качестве метода использовалась модель функционала плотности "EDF2" и набор базисных Гауссовых функций 6-31G*, позволяющий описывать гибридизацию атомных орбиталей. Этот набор использует 6 Гауссовых (G) функций для описания внутренних электронных орбиталей (Gaussian type orbital, GTO), а для внешних (валентных) электронов радиальное распределение вероятности описывается двойным дзета-по-



Рис. 1. Пространственное расположение атомов в соединении Fe₃O₄ (a), их электростатический заряд (б) и облако вероятности нахождения электрона на верхней занятой молекулярной орбитали (в).



Рис. 2. Соединение Fe₃O₄ с гидроксильной группой и молекулой уксусной кислоты посредством (а) водородной связи, обозначенной пунктиром; посредством (б) ковалентной связи после образования молекулы воды (не показана).

тенциалом (два слагаемых которого описываются 3 и 1 GTO соответственно) [32]. Параметру "SCF" присваивалось значение "UNRESTRICTED", что позволяло вычислять самосогласованное поле молекул с неспаренными электронами (мультиплетность больше 1). В рамках модели функционала плотности вычислительные пакеты позволяют находить термодинамические величины с погрешностью, не превышающей типичную экспериментальную погрешность (≈6 кДж/моль) [32]. Результаты численного моделирования приведены на рис. 1, 2.

На рис. 1 показана модель нейтрального соединения Fe_3O_4 (число неспаренных электронов $e_n = 14$). Пространственное расположение атомов

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

показано на рис. la, при этом химические связи между ионами не показаны чертами в явном виде, так как ионная связь не является направленной. При этом рис. lб, на котором названия элементов заменены величинами их электростатических зарядов (в единицах элементарного заряда, равного $+1.602 \times 10^{-19}$ Kл), показывает, что это не просто совокупность отдельных нейтральных атомов, а их соединение. Дополнительно на lв показано облако вероятности нахождения электрона на верхней занятой молекулярной орбитали (highest occupied molecular orbital, HOMO), которое охватывает все атомы, что говорит о принадлежности электрона молекуле, а не отдельно взятому атому.

На рис. 2а, 26 показано два варианта связи молекулы уксусной кислоты CH_3COOH и Fe_3O_4 . В первом случае вычислялась связь между нейтральной молекулой CH_3COOH ($e_n = 0$) и нейтральным соединением Fe_3O_4 с OH группой ($e_n = 13$). Результатом вычислений является конфигурация системы с H-связью (показана пунктирными линиями на рис. 2а). Отметим, что обозначенная H-связь никак не задавалась в исходном конфигурационном файле системы, но была обнаружена в ходе численного моделирования. Это подтверждает правильность высказанного предположения о возможности подобного соединения в реальном коллоиде.

Здесь интересно отметить, что возможность существования системы с Н-связью также имеет косвенное экспериментальное обоснование в работе [33]. Так, при исследовании электрокинетических явлений в ФЖ вида "магнетит-олеиновая кислота-керосин" [33] было обнаружено, что примерно 10-3 коллоидных частиц имеют электрический заряд, причем знак заряда отрицательный. В контексте предлагаемой работы этот результат можно трактовать следующим образом. В процессе химического осаждения магнетитовых наночастиц они покрываются гидроксильными группами и выпадают в осадок, который требуется промыть дистиллированной водой, чтобы удалить остатки раствора солей и избытка щелочи. Однако на практике хорошо известно, что при промывке осадка надо контролировать pH раствора, потому что пептизация осадка идет только в щелочной среде. Если переусердствовать и промыть осадок (более двух раз) до образования нейтрального рН, пептизация будет крайне затруднительной, а готовый коллоид будет нестабильным. Сказанное можно интерпретировать следующим образом: в щелочной среде часть групп ОН, покрывающих магнетитовую частицу, отдают ион H⁺ в окружающий раствор. Если при этом добавить в раствор ПАВ, то его молекулы прикрепятся Н-связью, а заряд частицы останется отрицательным. Такое объяснение позволяет непротиворечиво объединить разнородные экспериментальные наблюдения, является, конечно, лишь предположением.

Далее, по аналогии было выполнено моделирование соединения катиона $[CH_3CO]^+$ с анионом $[Fe_3O_5]^-$. Равновесная конфигурация системы показана на рис. 26, из которой видно, что исходные молекулы теперь связаны ковалентной связью, и атом кислорода, к которому прикрепляется ПАВ, принципиально неотличим от других атомов О в молекуле Fe₃O₄. Помимо вычислений, проиллюстрированных на рис. 2а, 26, также по отдельности было выполнено моделирование молекул H₂O и CH₃COOH. Конечная цель моделирования заключалась в вычислении энергии связи, которая определялась через разность полной энергии продуктов реакции $E_{\rm p}$ и полной энергии исходных реагентов $E_{\rm r}$

$$E = E_{\rm p} - E_{\rm r} = E_{\rm p1} + E_{\rm p2} + \dots - E_{\rm r1} - E_{\rm r2} - \dots \quad (2)$$

Под полной энергией E молекулы в вычислительных пакетах понимается энергия гипотетической реакции, в результате которой из совокупности отдельных (изолированных) ядер и электронов образуется молекула. Полная энергия всегда отрицательна (E < 0), а энергия реакции (2) может быть отрицательной (экзотермическая реакция), либо положительной (эндотермическая реакция). В нашем случае энергия связи была всегда отрицательна, что говорит о том, что образование соединений, показанных на рис. 1, 2 является энергетически выгодным.

Итак, в соответствии с (2) было получено следующее оценочное значение для энергии ковалентной связи $E_{\rm C} = 220$ кДж/моль. Энергия Hсвязи для системы, изображенной на рис. 2a, равна $E_{\rm H} = 10$ кДж/моль. Если же система состоит из нейтральной молекулы CH₃COOH и аниона [Fe₃O₅]⁻ (такой вариант описан выше), то энергия H-связи возрастает до $E_{\rm H} = 25$ кДж/моль.

Подведем краткий итог. Численное моделирование качественно показывает возможность появления как ковалентной, так и водородной связи при хемосорбции карбоновых кислот на поверхности магнетитовых частиц. Полученные значения для энергий ковалентной и водородной связи не противоречат известным данным [27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предложенная гипотеза проверялась экспериментально. С помощью гравиметрического метода исследовалась массовая доля оболочек ПАВ в сухих осадках коллоидных частиц, извлеченных из 4 различных образцов ФЖ. Первый образец MF1 вида "магнетит-олеиновая кислота-керосин" был изготовлен в АО "НИПИгазпереработка" (г. Краснодар, Россия) в 1980х. Второй образец MF2 вида "магнетит-олеиновая кислота-трансформаторное масло" был изготовлен в "Проблемной научно-исследовательской лаборатории прикладной феррогидродинамики" (Ивановский Государственный Энергетический Университет им. В.И. Ленина, г. Иваново, Россия) в 2007 году. Третий и четвертый образцы MF3, MF4 вида "магнетит-олеиновая кислота-керосин" были изготовлены автором в лаборатории "Динамики дисперсных систем" (ИМСС УрО РАН, г. Пермь, Россия) в 2019 г. При этом образец MF4 получался из MF3 после его длительного прогрева (при T = $= 100^{\circ}$ C) на водяной бане при интенсивном перемешивании. Роль и влияние этого технологического процесса на свойства ФЖ обсуждаются ни-

Таблица 1. Параметры четырех образцов ΦX . Относительные изменения масс $\Delta m/m_0$ определены гравиметр	и-
ческим методом. Параметры Г-распределения частиц по размерам (x_0, α), средний диаметр $\langle x \rangle$ и средняя пл	í 0 -
щадь (S) частиц	

ФЖ	$\Delta m/m_0, \%$ (I)	$\Delta m/m_0, \%$ (II)	((I)–(II))/(I), %	<i>x</i> ₀ , нм	α	$\langle x \rangle$, нм	$\langle S angle / \pi$, нм ²
MF1	17.2 ± 0.5	16.0 ± 0.2	7.0	0.60	13.7	8.2	83
MF2	15.1 ± 0.1	14.7 ± 0.3	2.6	1.15	6.17	8.2	77
MF3	15.7 ± 0.2	7.9 ± 0.1	49.7	1.01	7.4	8.5	80
MF4	15.9 ± 0.2	15.7 ± 0.6	1.3	1.01	7.4	8.5	80

же. Все исследованные образцы обнаруживали хорошую коллоидную стабильность в других лабораторных исследованиях, не давали осадка из коллоидных частиц на стенках контейнеров под действием внешнего магнитного поля и в его отсутствии, в этих образцах не наблюдалось квазитвердых намагниченных агрегатов [15].

Информация о дисперсном составе образцов (параметры функции распределения f(x) частиц по диаметрам магнитного ядра x) была получена с помощью стандартного магнитогранулометрического анализа [34]. Так как анализ использует модельное представление о Г-функции в качестве f(x), то двух соответствующих параметров x_0 и α достаточно для вычисления любых гранулометрических данных по формуле

$$\langle x^n \rangle = x_0^n (\alpha + 1)(\alpha + 2)...(\alpha + n).$$
 (3)

Например, средний диаметр частиц равен $\langle x \rangle = x_0(\alpha + 1)$, а средняя площадь поверхности одной частицы $\langle S \rangle = \pi x_0^2(\alpha + 1)(\alpha + 2)$. Судя по данным в таблице, все образцы являются типичными ФЖ, пригодными для промышленного применения, с почти одинаковыми значениями среднего диаметра $\langle x \rangle$ частиц. Основное отличие образцов заключается в ширине распределения f(x), которое зависит от параметров x_0 и α , влияющих на среднюю площадь поверхности одной коллоидной частицы, что определяет относительный вклад молекул ПАВ в ее массу.

Каждый образец ФЖ исследовался согласно протоколу, состоящему из следующих последовательных шагов:

1. Приготовление первого контрольного образца (I) – осадка коллоидных частиц (~6 мл), полученного из исходного образца ФЖ с помощью обратимой флоккуляции [4], вызванной избытком изопропилового спирта при комнатной $T \approx 20^{\circ}$ С. При этом предполагается, что к осажденным магнетитовым частицам молекулы ПАВ остаются прикрепленными посредством обеих (ковалентной и водородной) связей. Свободные молекулы ПАВ, изначально пребывавшие в жидкости-носителе, удаляются (сливаются) вместе с носителем и спиртом.

2. Приготовление второго контрольного образца (II) из половины (~3 мл) первого образца (I). Образец (II) дополнительно кипятился в ацетоне при $T = 100^{\circ}$ С в течение 30 минут. Для этой цели использовался самодельный сосуд высокого давления, так как давление насыщенных паров ацетона при 100°С равняется примерно 3.7 атм. После этого осадок дополнительно промывался чистым ацетоном, чтобы удалить свободные молекулы олеиновой кислоты. При этом предполагается, что на магнетитовых частицах остаются только те молекулы ПАВ, которые прикреплены ковалентной связью, а молекулы олеиновой кислоты с H-связью удаляются.

3. Высушивание полученных осадков частиц в 4—6 фарфоровых тиглях, в муфельной печи с приоткрытой дверцей при температуре около 50—60°С в течение 5—8 часов с целью удаления остатков несущей и промывочной жидкостей. После охлаждения образцов в эксикаторе измерялась исходная масса сухого осадка ($m_0 \approx 1.5$ г) на аналитических весах ВЛА-200г-М. Сушка прекращалась после того как значение m_0 совпадало с измерением, полученным на предыдущем цикле сушки.

4. Прокаливание высушенных образцов в закрытых тиглях на огне газовой горелки в течение 20 мин с целью сжигания олеиновой кислоты. После этого каждый тигель с прокаленным магнетитовым порошком остужался в эксикаторе и взвешивался на аналитических весах. Прокаливание повторялось (3–4 раза) до тех пор, пока вес тиглей с порошком не переставал меняться.

Гравиметрический метод позволяет определить относительное уменьшение массы (I) и (II) контрольных образцов порошка $\Delta m/m_0$ для каждого из четырех исследованных ФЖ. Как видно из таблицы, уменьшение массы за счет сжигания органических молекул ПАВ составляет около 15—17%, что хорошо согласуется с известными данными [14] для магнетитовых ФЖ на углеводородных основах. Сравнение результатов для (I) и (II) серии образцов позволяет оценить доли молекул ПАВ, присоединенных ковалентной и водородной связями, соответственно. Полученные результаты (см. табл. 1) для образцов MF1, MF2 и MF4 свидетельствуют о том, что в ФЖ присутствует значи-

тельная (несколько процентов) доля молекул ПАВ, адсорбированных посредством слабой Н-связи, способной разорваться в результате теплового движения молекул. Аномально высокое значение (около 50%) продемонстрировал "сырой" образец ФЖ MF3, приготовленный по технологии, описанной в [18]. Этот образец содержал большое количество молекул ПАВ, закрепленных посредством слабой Н-связи, потому что он не подвергался необходимой технологической процедуре прогрева. В монографиях, посвященных свойствам и синтезу ФЖ [1, 18] самый ответственный этап приготовления ФЖ – этап пептизации коллоидного магнетита в присутствии органического растворителя и ПАВ рекомендуется проводить при подогреве. При этом в [1] не указывается конкретное значение температуры подогрева, а в [18] четко указывается (очевидно, заниженная) температура 60-70°С, при которой необходимо производить пептизацию. В лаконичной статье [25] проф. Е.Е. Бибик указывает на принципиальную необходимость прогрева ФЖ на финальной стадии приготовления до 90-110°C при постоянном перемешивании. К аналогичному выводу (необходимость прогрева ФЖ до 90°С) приходят авторы патента [17]. Отметим, что и в [17], и в [25] цель прогрева ФЖ объясняется необходимостью удаления остатков жидкости-носителя, в которой приготавливался раствор солей железа (в [17] и в нашем случае – воды, а в [25] – толуола). В контексте предлагаемой работы прогрев ФЖ обретает иной смысловой акцент: это помогает закрепить ПАВ на поверхности частиц посредством прочной ковалентной связи, а удаление остатков растворителя (воды) оказывается полезным "побочным" следствием прогрева. Принимая во внимание сказанное, образец MF3 прогревался при постоянном перемешивании на водяной бане $(T = 100^{\circ}C)$ в течение 4 ч (с периодическим, раз в час, — добавлением чистого керосина взамен испарившегося). Влияние времени прогрева ФЖ на ее качество не исследовалось. Интервал в 4 ч был выбран заведомо избыточным, однако позволил получить хороший результат: как видно (см. табл. 1), прогрев позволил значительно улучшить показатели "сырой" ФЖ MF3 до показателей образца MF2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель работы заключалась в объяснении причин обратимого агрегирования коллоидных частиц, наблюдаемого экспериментально при разбавлении магнитной жидкости чистым носителем в нулевом магнитном поле. Разбавление ФЖ чистым неполярным носителем представляется ничтожной причиной, которая, тем не менее, приводит к отсоединению ПАВ от поверхности частиц, что свидетельствует о слабой энергии их химической связи. Это в свою очередь противоречит известным теоретическим оценкам энергии хемосорбции ПАВ ($\approx 40k_{\rm h}T$). Данное противоречие содержит одновременно и описание проблемы и ключ к ее разрешению. Работа основывается на предположении о присоединении молекул ПАВ к поверхности частии посредством двух видов связи: сильной (ковалентной) и слабой (водородной). Численное моделирование подтвердило возможность образования обоих типов связи и позволило оценить характерные значения энергии связи в обоих случаях. Экспериментально показано, что в ФЖ присутствует заметная (несколько процентов) доля молекул ПАВ, присоединенных к частицам посредством слабой (водородной) связи, способной разорваться в результате теплового движения. Полученные результаты косвенно подтверждают гипотезу о динамических дефектах в защитных оболочках коллоидных частиц, объясняют обратимое агрегирование и природу квазисферических агрегатов частиц. В контексте предлагаемой работы получила очередное подтверждение мысль, высказывавшаяся проф. Е.Е. Бибиком на заре становления науки о магнитных жидкостях: прогрев на финальной стадии приготовления ФЖ до температуры порядка 100°С значительно улучшает ее коллоидную стабильность, потому что позволяет закрепить молекулы ПАВ на частицах магнетита посредством сильной (ковалентной) химической связи.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен химику С.Н. Лысенко из Института технической химии УрО РАН (г. Пермь, Россия) за полезное обсуждение материала.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Розенцвейг Р*. Феррогидродинамика. Москва: Мир, 1989.
- Шлиомис М.И. Магнитные жидкости // УФН. 1974. Т. 112. С. 427–458.
- Hayes C.-F. Observation of association in ferromagnetic colloid // J. Colloid Interface Sci. 1975. V. 52. № 2. P. 239–243.
- 4. *Rosensweig R.E.* Method of substituting one ferrofluid solvent for another. United States Patent 3,531,413.
- Lopez-Lopez M.T., Duran J., Delgado A.V., Gonzalez-Caballero F. Stability and magnetic characterization of oleate-covered magnetite ferrofluids in different nonpolar carriers // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 291. № 1. P. 144–151.
- Дзялошинский И.Е., Лифииц Е.М., Питаевский Л.П. Общая теория ван-дер-Ваальсовых сил // УФН. 1961. Т. 73. С. 381–422.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

- Лахтина Е.В., Пшеничников А.Ф. Дисперсия магнитной восприимчивости и микроструктура магнитной жидкости // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68. № 3. С. 327–337.
- Дроздова В.И., Скибин Ю.Н., Шагрова Г.В. Исследование структуры разбавленных магнитных жидкостей по анизотропному светорассеянию // Магнитная гидродинамика. 1987. Т. 23. № 2. С. 63–66.
- Ivanov A.S., Pshenichnikov A.F. Magnetophoresis and diffusion of colloidal particles in a thin layer of magnetic fluids // J. Magn. Magn. Mat. 2010. V. 322. № 17. P. 2575–2580.
- Pshenichnikov A.F., Ivanov A.S. Magnetophoresis of particles and aggregates in concentrated magnetic fluids // Phys. Rev. E. 2012. V. 86. № 5. P. 051401-11.
- Si S., Li C., Wang X., Yu D., Peng Q., Li Y. Magnetic monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles // Crystal Growth and Design. 2005. V. 5. № 2. P. 391–393.
- Yerin C.V. Particles size distribution in diluted magnetic fluids // J. Magn. Magn. Mat. 2017. V. 431. P. 27–29.
- Матусевич Н.П., Рахуба В.К. Получение магнитных жидкостей методом пептизации // Гидродинамика и теплофизика магнитных жидкостей. – Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума. Саласпилс, 1980. С. 21–28.
- 14. *Фертман В.Е.* Магнитные жидкости. Справочное пособие. Минск: "Вышэйшая школа", 1988.
- Диканский Ю.И., Балабанов К.А., Борисенко О.В., Киселев В.В. Магнитное упорядочение в магнитной жидкости с квазитвердыми агрегатами // Магнитная гидродинамика. 1997. Т. 33. № 2. С. 243–245.
- 16. Диканский Ю.И., Вегера Ж.Г., Закинян Р.Г., Нечаева О.А., Гладких Д.В. О возможности структурного и магнитного упорядочения в магнитных коллоидах // Коллоидный журнал. 2005. Т. 67. № 2. С. 1–6.
- 17. *Reimers G.W., Khalafalla S.E.* Production of magnetic fluids by peptization techniques. United States Patent 3,843,540, 22. 10. 1974.
- 18. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. Москва: Химия, 1989.
- Bragg W.H. The structure of the spinel group of crystals // Philosophical Magazine. 1915. V. 30. № 176. P. 305–315.
- 20. Fernandez-Pacheco A. Studies of nanoconstrictions, nanowires and Fe_3O_4 thin films electrical conduction

and magnetic properties. Fabrication by focused electron/ion beam. Berlin, Heilderberg: Springer, 2011.

- Jolivet J.P., Tronc E., Barbe C., Livage J. Interfacial electron transfer in colloidal spinel iron oxide silver ion reduction in aqueous medium // J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 138. № 2. P. 465–472.
- 22. *Massart R*. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media // IEEE Transactions on Magnetics. 1981. V. 17. № 2. P. 1247–1248.
- Bacri J.-C., Perzynski R., Salin D., Cabuil V., Massart R. Ionic ferrofluids: a crossing of chemistry and physics // J. Magn. Mang. Mat. 1990. V. 85. № 1–3. P. 27–32.
- 24. *Elmore W.C.* Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 309–310.
- 25. *Бибик Е.Е.* Приготовление феррожидкости // Коллоидный журнал. 1973. Т. 35. № 6. С. 1141–1142.
- 26. *Charles S.W.* The Preparation of Magnetic fluids. Ferrofluids. Lecture Notes in Physics. P. 3–18. Berlin: Springer, 2002.
- 27. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: "Химия", 1978.
- Сивухин Д.В. Курс общей физики. Том 2. Термодинамика и молекулярная физика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.
- Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic structure system // Journal of Computational Chemistry. 1993. V. 14. № 11. P. 1347–1363.
- Gordon M.S., Schmidt M.W. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later / Theory and Applications of Computational Chemistry. Elsevier. 2005. P. 1167–1189.
- Shao Y., Molnar L.F., Jung Y., Kussmann J., Ochsenfeld C., Brown S.T. Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package // Physical Chemistry Chemical Physics. 2006. V. 8. P. 3172–3191.
- 32. *Hehre W.J.* A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations. Irvine CA: Wavefunction, Inc., 2003.
- 33. Закинян А.Р., Верега Ж.Г., Борисенко О.В. Электрокинетические явления в магнитной жидкости на основе керосина // Журнал технической физики. 2012. Т. 82. № 3. С. 30–36.
- Pshenichnikov A.F., Mekhonoshin V.V., Lebedev A.V. Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids // J. Magn. Magn. Mat. 1996. V. 161. P. 94–102.

УДК 544.77.023.5:544.774.4:620.187.3:535.34:535.36

РОЛЬ КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ В ДИСПЕРСИЯХ¹

© 2022 г. Е. В. Кузнецова^{1, *}, Н. М. Кузнецов¹, К. Т. Калинин¹, П. В. Лебедев-Степанов^{2, 3}, А. А. Новиков⁴, С. Н. Чвалун^{1, 5}

¹Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182 Россия

²Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника"

Российской академии наук, Ленинский пр-т, д. 59, Москва, 119333 Россия ³Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ,

Каширское ш., д. 31, Москва, 115409 Россия

⁴Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, Ленинский пр-т, д. 65 корп. 1, Москва, 119991 Россия ⁵Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Профсоюзная ул., д. 70, Москва, 117393 Россия

*e-mail: kuznetsova.kate992@gmail.com Поступила в редакцию 13.07.2022 г. После доработки 25.08.2022 г. Принята к публикации 28.08.2022 г.

В работе получены водные дисперсии металлических наночастиц (HЧ) золота и серебра, стабилизированных цитратом натрия, а также полимерных HЧ на основе поли(лактида-*co*-гликолида) (70 : 30 мол. %), стабилизированных поли(виниловым) спиртом, размер которых определяли методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), динамического рассеяния света (ДРС) и аналитического ультрацентрифугирования (АУЦ). Показано, что диаметр как металлических, так и полимерных частиц, определенный методом ПЭМ, существенно ниже гидродинамического диаметра (D_h) НЧ, установленного методом ДРС. Также обнаружено, что величина (D_h) исследуемых частиц, полученная из ДРС распределений, завышена по сравнению со значением (D_h), определенным АУЦ, поскольку метод АУЦ менее чувствителен к полидисперсности частиц по размерам и наличию в дисперсии крупных объектов.

DOI: 10.31857/S0023291222600389

введение

В настоящее время наночастицы (**HY**) активно используют в различных областях промышленности в качестве красителей, пищевых и косметических добавок, химических и биологических сенсоров, катализаторов и пр. [1-3]. В биомедицинской области НЧ также находят свое применение в качестве диагностических агентов [4], средств фотодинамической терапии раковых опухолей [5], систем адресной доставки различных лекарственных препаратов [6–8] и др.

НЧ обладают уникальными свойствами, которые существенно зависят от их размера, формы, поверхностного заряда и пр. Известно, что размер частиц влияет на их биосовместимость, биораспределение и способность проникать через кле-

точные мембраны. Например, в работе [9] авторы обнаружили, что внутрибрюшинное введение малых и крупных золотых НЧ (ЗНЧ) со средним диаметром (D) менее 5 и более 50 нм, соответственно, не оказывает негативного влияния на здоровье лабораторных мышей, тогда как введение ЗНЧ, у которых величина D варьируется от 8 до 37 нм. приводит к гибели большинства животных в течение трех недель. Sahin и др. показали, что при одинаковой весовой концентрации полимерных НЧ на основе статистического сополимера поли(лактида-со-гликолида) (ПЛГА), стабилизированных поли(виниловым) спиртом (ПВС), частицы с величиной гидродинамического диаметра $(D_{\rm h})$, равной 160 нм, эффективнее проникают в клетки линии НЕК293 по сравнению с более крупными частицами с величиной $D_{\rm h} = 230$ нм [10]. Таким образом, аккуратное определение размера НЧ является актуальной задачей с точки зрения их при-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0023291222600389 для авторизованных пользователей.

менения в биомедицине и предсказания их воздействия на организм.

В настоящее время наиболее распространенными и относительно простыми методами определения размера НЧ являются просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и динамическое рассеяние света (ДРС). В методе ПЭМ тонкий слой предварительно высушенного на сетке образца исследуют с помощью пучка электронов высокой энергии (80-300 кэВ), проходящих сквозь образец и взаимодействующих с ним [11]. Контраст на ПЭМ, возникающий из-за поглощения образцом электронов, позволяет получать изображения высокого разрешения, анализ которых дает информацию о форме и размере исследуемых частиц. Для получения достоверных и воспроизводимых результатов методом ПЭМ необходимо надлежащее количество репрезентативных изображений с равномерным распределением частиц. Количество частиц в образце, которое может быть визуализировано методом ПЭМ, так называемый лимит обнаружения, зависит от многих факторов, таких как подготовка пробы, объем образца, а также размер и состав частиц. Так, при одинаковой концентрации серебряных НЧ (**СНЧ**) (0.01 мас./об. %) в 1 мкм³ образца, который содержит СНЧ с D = 10 нм, может быть визуализировано 18 частиц, тогда как в 55 мкм³ образца, содержащего СНЧ с D = 100 нм, — всего одна [11]. К недостаткам метода относится необходимость удаления растворителя на этапе подготовки пробы, что может приводить к нежелательной агрегации частиц. Кроме того, анализ изображений. осушествляемый вручную или в автоматическом режиме (попиксельно) с помощью специального программного обеспечения, может приводить к неточностям и ошибкам определения размера частиц. Это связано с характерным для ПЭМ изображений шумом, который затрудняет четкое установление границ частицы.

В большей степени предварительная сушка образца затрудняет исследование методом ПЭМ биологических объектов, так как удаление растворителя может приводить к существенному изменению их структуры. Предотвратить нежелательные структурные изменения и/или агрегацию частиц позволяет использование крио просвечивающей электронной микроскопии (крио-ПЭМ), в рамках которой образцы предварительно замораживают, а не высушивают. Крио-ПЭМ успешно применяют для исследования не только биологических объектов, но и металлических НЧ [12, 13], детонационных наноалмазов [14] и пр. Однако лимит обнаружения, сложность подбора режима замораживания и постобработки изображений, а также высокая стоимость оборудования ограничивает повсеместное использование крио-ПЭМ.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

741

Отметим, что исследование методом ПЭМ полимерных НЧ имеет ряд дополнительных сложностей. Во-первых, сверхглубокий вакуум и высокоинтенсивное ионизирующее излучение в камере электронного микроскопа может приводить к нагреву, загрязнению углеводородами и радиолизу полимеров [15]. Во-вторых, полимерные НЧ типа "ядро-корона" и "Янус" возможно исследовать методом ПЭМ лишь с помощью процедуры селективного контрастирования [15]. Так, для изучения методом ПЭМ полимерных НЧ со строением "ядро-корона", формируемых амфифильными блок-сополимерами поли(лактид)-б-поли(этиленоксид) (ПЛА-б-ПЭО) [16, 17], а также гидрофобными сополимерами ПЛГА в присутствии гидрофильного стабилизатора ПВС [18, 19], как правило, применяют токсичный негативный контрастирующий агент ацетат уранила. Кроме того, при сушке образцов на этапе пробоподготовки происходит коллапс стабилизирующей короны частиц, и величина D НЧ, определенная методом ПЭМ, оказывается существенно ниже величины их $D_{\rm h}$. Например, в работе [19] значение $D_{\rm h}$ частиц на основе ПЛГА (соотношение лактидных и гликолидных звеньев – 75 : 25 мол. %, средневесовая молекулярная масса – 19 кДа, индекс полидисперсности – 2.2), стабилизированных ПВС, превышало величину D на ~ 50 нм. Таким образом, для определения размера как металлических, так и полимерных НЧ и, соответственно, предсказания их поведения в организме человека необходимо привлекать дополнительные методы исследования.

В отличие от ПЭМ метод ДРС позволяет исследовать коллоидные растворы НЧ in situ. Кроме того, в методе ДРС усреднение полученных экспериментальных данных производится по существенно большему числу частиц, чем в исследовании ПЭМ. В ДРС измеряется зависимость флуктуации интенсивности рассеяния света, возникающей в результате броуновского движения частиц в растворе, от времени [20, 21]. Получаемые экспериментальные данные представляют собой автокорреляционную функцию фототока ($g_2(\tau)$), для которой рассчитывают распределения по размерам исследуемых частиц с помощью, как правило, специального программного обеспечения, например, "Zetasizer software" [22]. Широко используемый для определения размера коллоидных НЧ метод ДРС имеет ряд ограничений и недостатков. Так, при исследовании ДРС полидисперсных образцов присутствие крупных частиц может затруднять детектирование частиц малых размеров [16, 23, 24], так как известно, что интенсивность рассеяния света (I) находится в степенной зависимости от диаметра частицы ($I \sim D^6$ для частиц с *D* < 100 нм, *I* ~ *D*² для частиц с *D* > 200 нм) [25]. В работе [23] авторы установили, что при наличии в растворе всего 5 мас. % крупных СНЧ с величиной D_h , равной 55 или 80 нм, сигнал от основной фракции СНЧ малого размера ($D_h = 10$ нм) на распределении интенсивности рассеяния света по D_h частиц отсутствует. Кроме того, ДРС чаще используют для характеризации сферических частиц. Исследование же объектов несферической формы (эллипсоидальных частиц, стержней, дисков, ламелей и пр.) затруднено, так как классический метод ДРС не учитывает вклад вращательного движения частицы, и может приводить к артефактам, например, появлению ложного пика на распределении интенсивности рассеяния света по D_h частиц [26].

Помимо ПЭМ и ЛРС лля опрелеления размера коллоидных НЧ и оценки полидисперсности по размерам применяют также атомно-силовую микроскопию, анализ траекторий частиц, рентгеновское рассеяние, аналитическое ультрацентрифугирование (АУЦ), флуоресцентную корреляционную спектроскопию и пр. [27]. Методом АУШ исслелуют селиментацию НЧ под воздействием центробежной силы, а возникающие при этом в образце градиенты концентрации детектируют в реальном времени с помощью оптической системы. Экспериментальные данные записываются в виде профилей концентрации c(r, t) в зависимости от радиального расстояния от ротора (r) и времени (t), которые можно преобразовать в распределения коэффициентов седиментации c(s)и коэффициентов диффузии $c(D_f)$ с помощью программного обеспечения "Sedfit" [28]. В отличие от метода ДРС АУЦ подходит для исследования полидисперсных систем [29]. Кроме того, метод позволяет исследовать поверхность частиц [30], взаимодействия металлических частиц с белками [31] и пр. К недостаткам метода относятся сложность интерпретации данных, высокая стоимость оборудования и длительное время анализа.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны два типа HЧ: металлические частицы (ЗНЧ и СНЧ), стабилизированные цитратом натрия, и полимерные (ПЛГА) частицы, стабилизированные ПВС. С использованием взаимодополняющих экспериментальных методов, а именно ПЭМ, ДРС и АУЦ, был определен средний размер коллоидных HЧ, а также проведена оценка полидисперсности по размерам. Показано, что величина D как металлических, так и полимерных частиц возрастает в ряду $D_{\PiЭM} < D_{AУЦ} < D_{дPC}$, что связано с особенностями методов исследования, обсуждению которых посвящена данная статья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Цитрат натрия, золотохлористоводородную кислоту (HAuCl₄), дубильную кислоту и нитрат серебра (AgNO₃) (все – Sigma Aldrich, США) использовали без дополнительной очистки. По-

ли(лактид-со-гликолид) (ПЛГА) синтезировали методом полимеризации с раскрытием цикла. Сополимеризацию D,L-лактида (3.92 г) и гликолида (0.98 г) проводили в расплаве в конической колбе при температуре 160°С в присутствии активатора этиленгликоля (4.9 мг) (Sigma Aldrich, США) и катализатора октоата олова (2.45 мг) (Sigma Aldrich, США) в течение 3 ч. Продукт реакции растворяли в тетрагидрофуране и осаждали в охлажденный гексан. Методом ¹Н ядерно-магнитного резонанса установили, что соотношение лактидных и гликолидных звеньев в полимере составило 70: 30 мол. %. Методом гель-проникающей хроматографии определили средневесовую молекулярную масса сополимера ($M_{\rm w}$) – 97 кДа и его индекс полидисперсности – 2.12. Поли(виниловый) спирт (ПВС) ($M_w = 30-70$ кДа, гидролизованный 87%) (Sigma Aldrich, США) использовали без дополнительной очистки. Используемые органические растворители класса "ос. ч." (Химреактив, Россия) дополнительно не очищали. Для приготовления растворов использовали деионизированную воду (17.5 МОм см), полученную на установке "Водолей-М" (Химэлектроника, Россия).

Получение золотых наночастиц (ЗНЧ)

Для получения ЗНЧ, стабилизированных цитратом натрия, использовали модифицированную методику Bastús et al. [32, 33]: в полипропиленовой пробирке объемом 10 мл смешивали 6 мл дважды дистиллированной воды, 71 мкл раствора HAuCl₄ (25 мМ) и 88 мкл раствора цитрата натрия (60 мМ). Затем полученный раствор инкубировали в закрытой пробирке при 90°С в течение 15 мин на циркулирующей водяной бане. В результате получали окрашенную в розовый цвет дисперсию ЗНЧ, которую затем охлаждали до 15°С на водяной бане. Полученную дисперсию хранили при 4°С.

Получение серебряных наночастиц (СНЧ)

Для получения серебряных наночастиц (СНЧ), стабилизированных танином и цитратом натрия, использовали методику Bastús et al. [34]: готовили 100 мл водного раствора, содержащего цитрат натрия (5 мМ) и дубильную кислоту (25 мкМ). Затем раствор переносили в трехгорлую круглодонную колбу и нагревали до температуры кипения растворителя (100°С) в течение 15 мин при интенсивном перемешивании. Для предотвращения испарения растворителя использовали обратный холодильник. После начала кипения к раствору добавляли 1 мл AgNO₃ (25 мМ), после чего наблюдали изменение окраски раствора в ярко-желтый цвет. Полученную дисперсию хранили при 4°С.

Получение полимерных наночастиц

Для получения ПЛГА частиц, стабилизированных ПВС, использовали стандартную методику наноосаждения [35]. Навеску полимера массой 100 мг растворяли в 10 мл ацетона. Полученный раствор по каплям добавляли к 10 мл водного раствора стабилизатора ПВС с концентрацией 5 мг/мл. Ацетон испаряли в течение 4 ч при комнатной температуре при постоянном перемешивании (700 об./мин). Поученную водную дисперсию центрифугировали (40000 g, 30 мин) для удаления остатков ацетона и несвязанного ПВС. Супернатант отбирали, осажденные ПЛГА НЧ диспергировали в деионизированной воде. Процедуру очистки повторяли трижды. Полученную дисперсию хранили при 4°С.

Динамическое рассеяние света (ДРС)

Водные дисперсии металлических и полимерных НЧ исследовали на анализаторе "Zetasizer Nano ZS" (Malvern Instruments Ltdio, США), оснащенным Не–Ne лазером с длиной воны 633 нм. Фотодетектор анализатора расположен под углом 173°. Дисперсии объемом 1 мл помещали в кварцевую кювету толщиной 10 мм, измерения проводили при 25°С. Распределения гидродинамических диаметров (D_h , нм) НЧ в дисперсиях были рассчитаны из автокорреляционных функций интенсивности рассеянного света с использованием программного обеспечения "Zetasizer software".

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Металлические НЧ исследовали с помощью электронного микроскопа "JEOL JEM-2100" (JEOL Ltd., Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ, оснащенным камерой "Ultrascan 4000" (Gatan, США) в качестве детектора, в режиме светлого поля. Медные сетки, покрытые углеродной пленкой, использовали в качестве подложек. На подложку наносили 3 мкл водной дисперсии НЧ, выдерживали 1 мин. Затем подложку промывали 10 мкл деионизированной воды, избыток раствора удаляли фильтровальной бумагой. Перед ПЭМ измерениями образец высушивали в течение 30 мин.

Полимерные НЧ исследовали с помощью электронного микроскопа "Titan 80-300 TEM/STEM" ("FEI", США) с ускоряющим напряжением 300 кВ, оснащенным камерой "BM-Ultrascan" (Gatan, США), в режиме светлого поля. Для усиления контраста применяли процедуру негативного контрастирования с помощью контрастирующего агента ацетата уранила. В качестве подложек также использовали медные сетки, покрытые углеродной пленкой. На подложку наносили 3 мкл водной дисперсии НЧ, выдерживали 1 мин. Затем под-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

ложку промывали 10 мкл деионизированной воды и сразу же наносили 10 мкл 0.5 мас. % раствора ацетата уранила, выдерживали 30 с. После каждого этапа избыток раствора удаляли фильтровальной бумагой. Перед ПЭМ исследованиями образец высушивали в течение 30 мин.

Аналитическое ультрацентрифугирование (АУЦ)

Скоростную седиментацию металлических НЧ исследовали с помошью аналитической ультрацентрифуги "Optima AUC" (Beckman Coulter, США) с использованием оптической системы сканирования поглощения в УФ/видимой области. В ультрацентрифугу помещали четырехъячеечный титановый ротор "An-60 Ti", загруженный аналитической ячейкой с двухсекторным центральным элементом Epon (длина оптического пути 12 мм) и балансировочной ячейкой. В ячейку загружали 420 мкл раствора металлических НЧ и 440 мкл чистого растворителя цитратного буфера ($[\eta_0] = 0.001$ Па с, $\rho_0 = 0.9971$ г/см³). Скорость вращения ротора составила 3000 об./мин, сканирование поглощения проводили при длине волны $\lambda = 430$ и 525 нм для СНЧ и ЗНЧ соответственно. Измерения проводили при 25°С.

Для исследования скоростной седиментации полимерных НЧ с помощью аналитической ультрацентрифуги "Орtima AUC" (Весктап Coulter, США) использовали оптическую систему интерференции (длина волны $\lambda = 660$ нм). В ультрацентрифугу помещали четырехъячеечный титановый ротор "An-60 Ti", загруженный аналитической ячейкой с двухсекторным центральным элементом Ероп (длина оптического пути 12 мм) и балансировочной ячейкой. В ячейку загружали 420 мкл раствора полимерных НЧ и 440 мкл чистого растворителя деионизированной воды ([η_0] = 0.001 Па с, ρ_0 = 0.9971 г/см³). Скорость вращения ротора составила 5000 об./мин. Измерения проводили при 25°С.

Для анализа полученных седиментационных профилей использовали модель $I_{s-g}^{*}(s)$ с регуляризацией Тихонова–Филлипса, входящую в программное обеспечение "Sedfit" [36]. Модель $I_{s-g}^{*}(s)$ описывает седиментацию не диффундирующих частиц, и представляет собой анализ граничных значений методом наименьших квадратов.

Перед всеми измерениями водные дисперсии НЧ извлекали из холодильника (4°С) и термостатировали при комнатной температуре в течение 1 ч, затем обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 15 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для безопасного и эффективного применения как металлических, так и полимерных НЧ в био-



Рис. 1. Репрезентативные ПЭМ изображения ЗНЧ (а), СНЧ (г) и ПЛГА НЧ (ж). Распределения ЗНЧ (б), СНЧ (д) и ПЛГА НЧ (з) по диаметрам (D, нм), полученные при анализе ПЭМ изображений. Распределения ЗНЧ (в) и СНЧ (е) по характеристическим отношениям (D_{max}/D_{min}), полученные при анализе ПЭМ изображений. Стрелками на рис. 1а и 1г обозначены металлические НЧ несферической формы. Стрелками на рис. 1ж обозначены ПЛГА ядра, окруженные слоем ПВС.

медицине требуется аккуратное определение их размера, а также оценка полидисперсности по размерам, поскольку известно, что размер НЧ существенно влияет на их биосовместимость, биораспределение, эффективность проникновения в клетки и пр.

Для характеризации металлических и полимерных частиц в работе использовали ПЭМ, ДРС и АУЦ. Репрезентативные ПЭМ изображения ЗНЧ и СНЧ, стабилизированных цитратом натрия, и ПЛГА частиц, стабилизированных ПВС, приведены на рис. 1а, 1г и 1ж соответственно.

Металлические частицы обладают преимущественно сферической морфологией, однако на полученных снимках также присутствуют ЗНЧ и СНЧ несферической формы (обозначены стрелками на рис. 1а и 1г). Как видно из рис. 1б и 1д, ПЭМ распределения частиц мономодальные с хорошо выраженным максимумом, положение которого соответствует наиболее вероятному диаметру (D) ЗНЧ и СНЧ, равному 14 и 13 нм соответственно. Средняя относительная полуширина ПЭМ

распределения $\sigma_{\Pi \ni M} = \left(\frac{\sigma_D}{D}\right) \times 100\%$, где σ_D – полу-

ширина распределения на полувысоте максимума, для ЗНЧ составила 14%, тогда как для СНЧ – 29%. Из анализа ПЭМ изображений получили также распределения характеристического отношения $(D_{\text{max}}/D_{\text{min}})$ металлических частиц, то есть отношения максимального диаметра частицы (D_{max}) к

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

минимальному (D_{\min}) (рис. 1в, 1е). Величина D_{\max}/D_{\min} для ЗНЧ и СНЧ варьируется в диапазоне от 1.0 до 1.8 и от 1.0 до 1.4, тогда как наиболее вероятное значение D_{\max}/D_{\min} составляет 1.1 ± 0.1 и 1.2 ± 0.1 соответственно.

Как видно из рис. 1ж, полимерные частицы на основе ПЛГА также обладают сферической морфологией. Отметим, что в водной дисперсии исследуемые полимерные НЧ представляют собой гидрофобное ПЛГА ядро, покрытое стабилизирующей ПВС короной, которая препятствует агрегации частиц и выделению их в отдельную фазу (осадок) [18, 19]. При осаждении на подложку и последующей сушке образца происходит коллапс стабилизирующего ПВС слоя [18, 19]. Таким образом, метод ПЭМ позволяет оценить лишь диаметр ПЛГА ядер (обозначены стрелкой на рис. 1ж), величина которого существенно ниже значения среднего диаметра частиц в сольватированном состоянии. Полученное ПЭМ распределение мономодальное с хорошо выраженным максимумом (рис. 1з), положение которого соответствует величине *D*, равной 52 нм ($\sigma_{\Pi \Theta M} = 30\%$).

Водные дисперсии металлических и полимерных НЧ исследовали методом ДРС. В случае ЗНЧ обнаружили бимодальное распределение интенсивности рассеяния света по гидродинамическим диаметрам (D_h) частиц (рис. 2а). Положение максимума основного и минорного пика на распределении соответствует величине D_h , равной 35 и 2 нм соответственно. При этом автоматический пересчет в программном обеспечении "Zetasizer software" распределения интенсивности рассеяния в распределения объема и числа частиц приводит к мономодальным распределениям с максимумом ~ 2 нм (рис. 26). Отметим, что при анализе ПЭМ изображений ЗНЧ с *D* менее 5 нм обнаружены не были (рис. 16).

Ранее Хлебцов и др. при исследовании методом ДРС водной дисперсии ЗНЧ со средним диаметром 60 нм также обнаружили бимодальное распределение интенсивности рассеяния света по D_h частиц с основным (~59 нм) и минорным (~5– 6 нм) максимумами [37]. Авторы установили, что появление ложного минорного пика малых размеров на распределении ДРС связано с вкладом вращательной диффузии в измеряемую корреляционную функцию вследствие анизотропии исследуемых ЗНЧ (по данным ПЭМ характеристическое отношение частиц составляло 1.33 ± 0.22). Вероятно, бимодальное распределение интенсивности рассеяния света, наблюдаемое для исследуемых в данной работе ЗНЧ (рис. 2а), может быть связано с присутствием в дисперсии некоторого количества анизотропных ЗНЧ с $D_{max}/D_{min} > 1.1$ (рис. 1в).

Отметим, что значение D_h ЗНЧ, соответствующее положению основного максимума на распределении ДРС интенсивности рассеяния (рис. 2а), в 2.5 раза превышает величину D, полученную из анализа ПЭМ изображений (табл. 1). В свою очередь величина $\sigma_{\rm ДРС}$ основного пика ДРС распределения в ~5 раз выше относительной ширины ПЭМ гистограммы (табл. 1).

Для водной дисперсии СНЧ наблюдали мономодальное распределение интенсивности рассеяния света по D_h частиц (рис. 2в). Величина D_h , соответствующая максимуму на полученном распределении, составила 21 нм. Пересчет распределения интенсивности рассеяния в распределения объема и числа частиц приводит к мономодальным распределениям с максимумом 16 и 13 нм соответственно (рис. 2г). Мономодальность распределения, по-видимому, обусловлена более узким распределением характеристических отношений СНЧ по сравнению с ЗНЧ (рис. 1в, 1е). Относительная ширина ДРС распределения интенсивности рассеяния оказалась в ~ 1.4 раза выше относительной ширины ПЭМ распределения (табл. 1).

Для водной дисперсии ПЛГА частиц, стабилизированных ПВС, также обнаружили мономодальное распределение интенсивности рассеяния света по D_h частиц (рис. 2д). Величина D_h , соответствующая максимуму на полученном распределении, составила 141 нм. Автоматический пересчет распределения интенсивности рассеяния в распределения объема и числа частиц приводит к мономодальным распределениям с максимумом 132 и 108 нм соответственно (рис. 2е). Величина D_h ПЛГА НЧ значительно превышает (в ~2.7 раза) значение D частиц. Это может быть связано с тем, что при исследовании ПЛГА частиц методом ДРС стабилизирующая гидрофильная ПВС корона на-

Таблица 1. Средний размер металлических и полимерных НЧ, а также средняя относительная полуширина распределения по размерам, определенные методами ПЭМ, ДРС и АУЦ

Образец	<i>D</i> , нм (ПЭМ)	$\sigma_{\Pi \Im M}, \%$	<i>D</i> _h , нм (ДРС)	$\sigma_{\rm ZPC},\%$	<i>D</i> _h , нм (АУЦ)	$\sigma_{AYII},\%$		
Металлические НЧ								
ЗНЧ	14	14	35	75	22	14		
СНЧ	13	29	21	41	16	11		
Полимерные НЧ								
ПЛГА	52	30	141	39	111	29		

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022



Рис. 2. Распределения интенсивности рассеяния света по гидродинамическим диаметрам (D_h , нм) для ЗНЧ (а), СНЧ (в) и ПЛГА НЧ (д); распределения объема и числа частиц по D_h для ЗНЧ (б), СНЧ (г) и ПЛГА НЧ (е).

ходится в набухшем состоянии из-за сольватации молекул растворителя, тогда как при изучении частиц методом ПЭМ ПВС корона, напротив, находится в сколлапсированном состоянии [18, 19]. В свою очередь, относительная ширина ДРС распределения интенсивности рассеяния в ~1.3 раза превышает относительную ширину ПЭМ гистограммы (табл. 1).

Как видно из табл. 1, величины D металлических и полимерных НЧ оказались ниже соответствующих величин D_h в 1.75–2.7 раза, причем наиболее существенная разница наблюдается для ПЛГА частиц. Таким образом, метод ПЭМ в отличие от ДРС не позволяет определить средний размер исследуемых частиц в сольватированном состоянии. Также отметим, что из-за высокой чувствительности ДРС к полидисперсности и присутствию крупных частиц в образце экспериментально определенные величины D_h НЧ могут быть завышены [38, 39]. Поэтому в данной работе в качестве дополнительного метода определения среднего размера НЧ в сольватированном состоянии, а также оценки ширины распределения по размерам был выбран метод АУЦ.

Репрезентативные экспериментальные седиментационные профили, то есть профили концентрации c(r, t) в зависимости от радиального расстояния от ротора (r) и времени (t), для



Рис. 3. Экспериментальные седиментационные профили ЗНЧ (а) и ПЛГА НЧ (б) в водной дисперсии, полученные в режиме поглощения и интерференции соответственно.

водной дисперсии ЗНЧ и ПЛГА частиц, полученные в режиме поглощения и интерференции, приведены на рис. За и 36 соответственно.

Рассчитанное в программе "Sedfit" распределение коэффициентов седиментации c(s) ЗНЧ, где *s* есть отношение скорости осаждения частиц в растворителе к приложенному ускорению, имеет хорошо выраженный максимум, положение которого соответствует величине $s_{max} \sim 3600$ Св (рис. 4а). Помимо основной фракции ЗНЧ с $s_{max} \sim 3600$ Св в дисперсии также присутствуют частицы, для которых величина *s* варьируется в достаточно широком диапазоне от 5000 до 13000 Св. Распределение $c(D_h)$, полученное автоматическим пересчетом распределения c(s) в "Sedfit", приведено на рис. 4б. Величина D_h , соответствующая положению максимума на $c(D_h)$, составляет 22 нм, средняя относительная полуширина распределения

 σ_{AYII} — 14%. Сравнение ПЭМ гистограммы (рис. 16), распределения частиц по размерам от интенсивности рассеяния света, полученного методом ДРС (рис. 2а), и распределения $c(D_h)$ (рис. 46) для ЗНЧ указывает на то, что минорный пик на распределении ДРС в области размеров ~2–5 нм является ложным, так как методами ПЭМ и АУЦ частиц столь малого размера обнаружено не было. Кроме того, при центрифугировании дисперсии ЗНЧ на более высоких скоростях (10000 об./мин) седиментации частиц малого размера ($D_h < 10$ нм) также не наблюдали.

Водную дисперсию СНЧ также исследовали методом АУЦ, рассчитанные для частиц распределения c(s) и $c(D_h)$ приведены на рис. 4в и 4г соответственно. Согласно рассчитанному распределению c(s) основной фракцией в дисперсии являются СНЧ с величиной $s_{max} \sim 800$ Св, однако также присутствует малая доля частиц с $s \sim 290$ Св



Рис. 4. Рассчитанные распределения коэффициентов седиментации (*s*, Св) ЗНЧ (а), СНЧ (в) и ПЛГА НЧ (д) и гидродинамических диаметров (*D*_h, нм) ЗНЧ (б), СНЧ (г) и ПЛГА НЧ (е) в водной дисперсии.

и частиц, для которых *s* варьируется в диапазоне от 1200 до 4000 Св (рис. 4в). Распределение $c(D_h)$ частиц серебра имеет хорошо выраженный максимум, величина D_h , соответствующая его положению, составляет 16 нм. Отметим, что по сравнению с ЗНЧ (рис. 46) доля крупных СНЧ, для которых $s > s_{max}$, оказалась ниже (рис. 4г). Рассчитанные распределения c(s) и $c(D_h)$ для ПЛГА частиц, стабилизированных ПВС, приведены на рис. 4д и 4е соответственно. Согласно полученному распределению c(s) основной фракцией в дисперсии являются частицы с величиной $s_{\rm max} \sim 430$ Св, однако также присутствуют частицы, для которых *s* варьируется в диапазоне от 1000 до 5000 Св (рис. 4д). Распределение $c(D_h)$ частиц характеризуется хорошо выраженным максимумом, величина D_h , соответствующая его положению, составляет 111 нм. Отметим, что ранее в работе [19] водную дисперсию стабилизированных ПВС частиц на основе ПЛГА с близким молекулярным составом (75 : 25 мол. %) исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). По данным МУРР размер рассеивающего объекта (D_{max}), учитывающий вклад ПЛГА ядра и ПВС короны, составляет 100 нм. Таким образом, величина D_h , полученная при исследовании ДРС, оказалась завышена по сравнению с размерами ПЛГА частиц, определенными методами АУЦ и МУРР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Водные дисперсии металлических и полимерных НЧ исследовали методами ПЭМ, ДРС и АУЦ. Показано, что диаметр (D) частиц в зависимости от метода определения возрастает в ряду $D_{\Pi \ni M} < D_{AYII} < D_{ДPC}$. Меньшие значения $D_{\Pi \ni M}$ по сравнению с величинами D_{AYII} и D_{IPC} частиц связаны с особенностью подготовки пробы, а именно с осаждением дисперсии на подложку и ее последующей сушкой, в результате чего происходит десольватация молекул гидрофильного стабилизатора, адсорбированных на поверхности частиц, и их коллапс. Таким образом, метод ПЭМ позволяет визуализировать форму ядер металлических и полимерных НЧ, а также оценить их размер и полидисперсность по размерам, однако не дает информации о размере частицы в сольватированном состоянии, необходимой для их безопасного и эффективного использования в биомедицине. Метод ДРС, напротив, подходит для определения размера НЧ непосредственно в растворе, однако величины $D_{\text{ЛРС}}$ частиц оказались завышены по сравнению с D_{AYII} , поскольку в случае ДРС полидисперсность по размерам НЧ. а также наличие небольшого количества крупных частиц в большей степени влияет на точность определения размера.

Таким образом, для характеризации НЧ различной природы (определения их размеров и формы) следует использовать несколько взаимодополняющих экспериментальных методов. Применение ПЭМ в качестве базового метода не позволяет получить полное представление о размере частиц в дисперсии в виду своей локальности и невозможности учета вклада сольватной оболочки в размер частицы. Поэтому всегда следует проводить дополнительные исследования как минимум одним интегральным методом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование коллоидных частиц методом АУЦ выполнено в рамках госзадания НИЦ "Курчатов-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

ский институт". Работы по синтезу и характеризации полимера ПЛГА выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (номер темы FFSM-2022-0001). Работы по получению и исследованию полимерных наночастиц на основе ПЛГА выполнены при финансовой поддержке РНФ (грант № 18-73-10079-П).

БЛАГОДАРНОСТИ

Коллектив авторов благодарит Ресурсные Центры "Оптика" и "Нанозонд" НИЦ "Курчатовский институт" за возможность проведения ДРС и ПЭМ экспериментов, а также Губкинский университет за синтез металлических наночастиц и исследования их методом ПЭМ. Авторы выражают благодарность за помощь Линаре Телековой и Ph.D. Кириллу Чередниченко. П.В. Лебедев-Степанов благодарит ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Stark W.J., Stoessel P.R., Wohlleben W., Hafner A. Industrial applications of nanoparticles // Chemical Society Reviews. 2015. V. 44. P. 5793–5805. https://doi.org/10.1039/C4CS00362D
- Aithal S., Mishriki S., Gupta R. et al. SARS-CoV-2 detection with aptamer-functionalized gold nanoparticles // Talanta. 2022. V. 236. P. 122841. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122841
- 3. Nguyen T.H.A., Nguyen V.C., Phan T.N.H. et al. Novel biogenic silver and gold nanoparticles for multifunctional applications: green synthesis, catalytic and antibacterial activity, and colorimetric detection of Fe(III) ions // Chemosphere. 2022. V. 287. № 3. P. 132271. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132271
- 4. Салаватов Н.А., Большакова А.В., Морозов В.Н. и др. Золотые наностержни с функционализированной органокремнеземной оболочкой: синтез и перспективы применения в тераностике опухолей // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 1. С. 97–104. https://doi.org/10.1134/S1061933X22010100
- Bucharskaya A.B., Khlebtsov N.G., Khlebtsov B.N. et al. Photothermal and photodymanic therapy of tumors with plasmonic nanoparticles: challenges and prospects // Materials. 2022. V. 15. № 4. P. 1606. https://doi.org/10.3390/ma15041606
- Xiang Q., Wu Z., Tian E.-K. et al. Gold nanoparticle drug delivery system: principle and application // Journal of Biomaterials and Tissue Engineering. 2022. V. 12. № 3. P. 445–460. https://doi.org/10.1166/jbt.2022.2934
- Miranda R.R., Sampaio I., Zucolotto V. Exploring silver nanoparticles for cancer therapy and diagnosis // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2022. V. 210. P. 112254. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.112254

- 8. Седуш Н.Г., Кадина Ю.А., Разуваева Е.В. и др. Наносомальные лекарственные формы на основе биоразлагаемых сополимеров лактида с различной молекулярной структурой и архитектурой // Российские нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 4. С. 462–481. https://doi.org/10.1134/S2635167621040121
- 9. *Chen Y.-S., Hung Y.-C., Liau I., Huang G.S.* Assessment of the in vivo toxicity of gold nanoparticles // Nanoscale Research Letters. 2009. V. 4. P. 858–864. https://doi.org/10.1007/s11671-009-9334-6
- 10. Sahin A., Esendagli G., Yerlikaya F. et al. A small variation in average particle size of PLGA nanoparticles prepared by nanoprecipitation leads to considerable change in nanoparticles' characteristics and efficacy of intracellular delivery // Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology. 2017. V. 45. № 8. P. 1657–1664. https://doi.org/10.1080/21691401.2016.1276924
- Dudkiewicz A., Tiede K., Loeschner K. et al. Characterization of nanomaterials in food by electron microscopy // Trends in Analytical Chemistry. 2011. V. 30. P. 28–43. https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.10.007
- 12. Камышинский Р.А., Кузнецов Н.М., Лебедев-Степанов П.В. и др. Микроструктура и реологическое поведение стабилизированного гидрозоля наночастиц золота // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 4. С. 572–577.

https://doi.org/10.1134/S106377452104009X

- Михуткин А.А., Камышинский Р.А., Кузнецов Н.М. и др. Исследование 3D-структуры гидрогеля с наночастицами золота методом криогенной электронной микроскопии // Российские нанотехнологии. 2022. Т. 17. № 3. С. 394–399. https://doi.org/10.1134/S2635167622030119
- Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Bakirov A.V. et al. Unique rheological behavior of detonation nanodiamond hydrosols: The nature of sol-gel transition // Carbon. 2020. V. 161. P. 486–494. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.054
- Renz P., Kokkinopoulou M., Landfester K., Lieberwirth I. Imaging of polymeric nanoparticles: Hard Challenge for Soft Objects // Macromolecular Chemistry and Physics. 2016. V. 217. P. 1879–1885. https://doi.org/10.1002/macp.201600246
- Razuvaeva E.V., Kulebyakina A.I., Streltsov D.R. et al. Effect of composition and molecular structure of poly(L-lactic acid)/poly(ethylene oxide) block copolymers on micellar morphology in aqueous solution // Langmuir. 2018. V. 34. P. 15470–15482. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03379
- Kadina Y.A., Razuvaeva E.V., Streltsov D.R. et al. Poly(ethylene glycol)-b-poly(D,L-lactide) nanoparticles as potential carriers for anticancer drug oxaliplatin // Molecules. 2021. V. 26. P. 602. https://doi.org/10.3390/molecules26030602
- Razuvaeva E.V., Kalinin K.T., Sedush N.G. et al. Structure and cytotoxicity of biodegradable poly(D,L-lactideco-glycolide) nanoparticles loaded with oxaliplatin // Mendeleev Communications. 2021. V. 31. P. 512–514. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.025
- 19. *Razuvaeva E., Sedush N., Shirokova E. et al.* Effect of preparation conditions on the size of nanoparticles based on poly(D,L-lactide-*co*-glycolide) synthesized with bismuth subsalicylate // Colloids and Surfaces A:

Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. V. 648. P. 129198. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129198

- 20. *Brar S.K., Verma M.* Measurements of nanoparticles by light-scattering techniques // Trends in Analytical Chemistry. 2011. V. 30. № 1. P. 4–17. https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.08.008
- 21. *Bhattacharjee S.* DLS and zeta potential What they are and what they are not? // Journal of Controlled Release. 2016. V. 235. P. 337–351. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017
- 22. Dynamic Light Scattering (DLS), Malvern, UK. https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering (accessed on July 13, 2022).
- Tomaszewska E., Soliwoda K., Kadziola K. et al. Detection limits of DLS and UV-Vis spectroscopy in characterization of polydisperse nanoparticles colloids // Journal of Nanomaterials. 2013. V. 2013. P. 60. https://doi.org/10.1155/2013/313081
- 24. Desyatskova A.M., Razuvaeva E.V., Puchkova Y.A. et al. Effect of stereocomplex formation between enantiomeric poly(L,L)- and poly(D,D-lactide) chains on self-organization of amphiphilic poly(lactide)-b-poly(ethylene oxide) copolymers in dilute aqueous solution // Mendeleev Communications. In press.
- Stetefeld J., MeKenna S.A., Patel T.R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences // Biophysical Reviews. 2016. V. 8. P. 409–427. https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6
- 26. Хлебцов Б.Н., Хлебцов Н.Г. Об измерении размера золотых наночастиц методом динамического светорассеяния // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. № 1. С. 105–114.

https://doi.org/10.1134/S1061933X11010078

- 27. Сапрыкин А.И., Самойлов П.П. Проблемы аналитики наночастиц в объектах окружающей среды и других сложных системах // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. 2020. № 109. С. 1–70.
- 28. Analytical ultracentrifugation (AUC). Sedfit. https://sedfitsedphat.github.io/sedfit.htm (accessed on July 13, 2022).
- Carney R.P., Kim J.Y., Qian H. et al. Determination of nanoparticle size distribution together with density or molecular weight by 2D analytical centrifugation // Nature Communications. 2011. V. 2. P. 335. https://doi.org/10.1038/ncomms1338
- Krpetic Z., Davidson A.M., Volk M. et al. High-resolution sizing of monolayer-protected gold clusters by differential centrifugal sedimentation // ACS Nano. 2013. V. 7. № 10. P. 8881–8890. https://doi.org/10.1021/nn403350v
- 31. *Bekdemir A., Stellacci F.* A centrifugation-based physicochemical characterization method for the interaction between proteins and nanoparticles // Nature Communications. 2016. V. 7. P. 13121. https://doi.org/0.1038/ncomms13121
- 32. *Bastús N.G., Comenge J., Puntes V.* Kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: size focusing versus Ostwald ripen-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

750

ing // Langmuir. 2011. V. 27. № 17. P. 11098–11105. https://doi.org/10.1021/la201938u

- 33. Gorbachevskii M.V., Kopitsyn D.S., Kotelev M.S. et al. Amplification of surface-enhanced Raman scattering by the oxidation of capping agents on gold nanoparticles // RSC Advances. 2018. V. 8. P. 19051–19057. https://doi.org/10.1039/C8RA00417J
- Bastús N.G., Merkoçi P., Piella J., Puntes V. Synthesis of highly monodisperse citrate-stabilized silver nanoparticles of up to 200 nm: kinetic control and catalytic properties // Chemistry of Materials. 2014. V. 26. № 9. P. 2836–2846. https://doi.org/10.1021/cm500316k
- Fessi H., Puisieux F., Devissaguet J.Ph. et al. Nanocapsule formation by interfacial polymer deposition following solvent displacement // International Journal of Pharmaceutics. 1989. V. 55. P. 1–4. https://doi.org/10.1016/0378-5173(89)90281-0

36. Schuck P. Size-distribution analysis of macromolecules by sedimentation velocity ultracentrifugation and Lamm equation modeling // Biophysical Journal. 2000. V. 78. N

 № 3. P. 1606–1619.
 https://doi.org/10.1016/S0006.3405(00)76713.0

https://doi.org/10.1016/S0006-3495(00)76713-0

- 37. Хлебцов Б.Н., Ханадеев В.А., Пылаев Т.Е., Хлебцов Н.Г. Метод динамического рассеяния света в исследованиях силикатных и золотых наночастиц // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2017. Т. 17. № 2. С. 71-84.
- Souza T.G.F., Ciminelli V.S.T., Mohallem N.D.S. A comparison of TEM and DLS methods to characterize size distribution of ceramic nanoparticles // Journal of Physics: Conference Series. 2016. V. 733. P. 012039. https://doi.org/10.1088/1742-6596/733/1/012039
- 39. Filipe V., Hawe A., Jiskoot W. Critical evaluation of nanoparticle tracking analysis (NTA) by NanoSight for the measurement of nanoparticle and protein aggregates // Pharmaceutical Research. 2010. V. 27. P. 796–810. https://doi.org/10.1007/s11095-010-0073-2

УДК 544.72

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ РЕШЕТОК В ТОНКИХ СЛОЯХ МАГНИТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

© 2022 г. В. Д. Мкртчян^{1,} *, Ю. И. Диканский¹

¹Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355017 Россия *e-mail: vika_g96@mail.ru Поступила в редакцию 21.06.2022 г.

После доработки 08.08.2022 г. Принята к публикации 09.08.2022 г.

Приведены результаты исследования формирования гексагональных и лабиринтных структурных решеток в тонких слоях магнитных эмульсий при воздействии магнитного поля, перпендикулярного плоскости слоя. Установлен характер температурной зависимости параметра решеток, обнаружено, что она качественно согласуется с рассчитанной на основе известных теоретических выражений только для решеток лабиринтного типа. Показано, что при использовании для подобных исследований источников лазерного излучения необходимо учитывать проявление термокапиллярных эффектов.

DOI: 10.31857/S0023291222600286

введение

Воздействие магнитного поля, перпендикулярно направленного плоскости слоя магнитной жидкости, содержащей микрокапельные агрегаты, может приводить к формированию в нем упорядоченных структурных решеток. Исследованию таких периодических концентрационных структур, возникающих в тонких слоях магнитных коллоидов, ранее было посвяшено достаточно большое количество работ (например, [1-3]). Параметры возникающих структурных решеток определяются величиной магнитной проницаемости микрокапельных агрегатов и омывающей их среды, напряженностью поля и межфазным натяжением на границе капля-среда. Кроме того, существенную роль играет также изначальный размер микрокапель, в зависимости от величины которого могут формироваться как гексагональная, так и лабиринтная структурные решетки [4]. Теоретическое рассмотрение образования периодических концентрационных структур проводилось в работах [3, 5, 6], однако количественное подтверждение установленных закономерностей экспериментально представляет затруднения из-за сложности определения параметров микрокапельных агрегатов. В настоящей работе предприняты экспериментальные исследования структурных решеток, формирующихся в тонких слоях магнитных эмульсий, представляющих собой взвесь микрокапель магнитной жидкости на основе керосина в несмешивающемся с ней масле АМГ-10. Отличительной чертой таких эмульсий является малое межфазное натяжение на границах микрокапель,

в результате чего воздействие магнитного поля приводит к их деформации — вытягиванию вдоль направления поля [7]. Физические параметры микрокапель эмульсии определяются параметрами использованной магнитной жидкости и могут быть легко установлены, что дает возможность сравнения экспериментальных результатов с теоретическими. В ранее проводимых исследованиях структурных решеток основной упор делался на зависимость их параметров от величины напряженности воздействующего магнитного поля. Однако, существенное влияние на структуру решеток может также оказывать и изменение температуры, что и представилось необходимым изучить.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Особенности формирования структурных решеток в магнитном поле изучались с помощью оптического микроскопа типа Биолам, не содержащего намагничивающихся деталей. Микроскоп был снабжен видеокамерой, сопряженной с компьютером. При проведении исследования использовалась установка, изображенная на рис. 1. Кювета представляла собой две прозрачные прямоугольные стеклянные пластины. Между поверхностями стекол помешалась фторопластовая пленка с круглым отверстием посредине, которое заполнялось магнитной эмульсией. Толщина слоя жидкости составляла 50-70 мкм и регулировалась подбором пленок полимера разной толщины. Кювету с исследуемой эмульсией прижимали с помощью механического зажима к термостатирующей системе, которая представляла собой массив-



Рис. 1. Схема измерительной установки: *1*, *2* – лазеры, *3*, *4* – экраны, *5* – катушки Гельмгольца, *6* – кювета с термостатирующей системой.

ный медный параллелепипед, через пазы в толще которого прокачивалась вода с заданной температурой с помощью жидкостного термостата LAUDA ALPHA. Температуру контролировали с помощью медь-константановой термопары, расположенной под прижатой к термостатирующей системе стенкой кюветы с эмульсией. Для осуществления воздействия магнитным полем, ячейка была снабжена намагничивающей системой (катушками Гельмгольца), создающей однородное поле в объеме, в несколько раз превышающем габариты кюветы

Определение размерных параметров структурных решеток проводилось как с помощью наблюдений в оптический микроскоп, так и исследования дифракционного рассеяния света. С этой целью через слой эмульсии пропускался луч лазера (LASOS, 15 мВт, 633 нм) перпендикулярно плоскости слоя. Возникающая дифракционная картина наблюдалась на экране, расположенном на расстоянии 55 см от кюветы с образцом.

Исследования были проведены для двух образцов эмульсий. Образец № 1 был получен путем эмульгирования магнитной жидкости на основе керосина с магнетитовыми частицами в масле типа АМГ-10. Аналогичным образом был получен образец № 2, однако для его получения была использована не однородная магнитная жидкость (как для образца № 1), а содержащая хорошо развитую систему намагниченных агрегатов, исследование особенностей намагничивания которой ранее проводилось в [8, 9].



Рис. 2. Гексагональная решетка, сформированная при температуре 308 К в слое образца № 1 в перпендикулярном слою магнитном поле.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выяснено, что воздействие магнитного поля, направленного перпендикулярно плоскости тонкого слоя исследованных образцов, приводит к формированию гексагональной структурной решетки, аналогичной полученной ранее для магнитной жидкости с микрокапельными агрегатами [1, 2]. В качестве примера на рис. 2 приведена гексагональная решетка, наблюдавшаяся в образце № 1. Оказалось, что период полученной решетки существенно зависит не только от напряженности воздействующего магнитного поля, но и температуры. На рис. 3 приведена температурная зависимость периода решетки, полученная при использовании образца № 1.

Как можно видеть из рисунка, после первоначального увеличения, рост периода решетки за-



Рис. 3. Температурная зависимость периода решетки, сформированной магнитным полем в тонком слое образца № 1.



Рис. 4. Температурная зависимость периода решетки, сформировавшейся в образце № 2.

медляется в интервале температур 293–308 К, после чего период вновь монотонно возрастает. Зависимость периода аналогичной решетки, полученной при использовании образца № 2, приведена на рис. 4. Для этой решетки также наблюдается увеличение роста ее периода после достижения температуры 303 К.

При пропускании лазерного луча через слой эмульсии, с сформировавшейся под действием магнитного поля гексагональной решеткой, на экране наблюдалась дифракционная картина в виде одного или нескольких колец (рис. 5, образец № 2). На рис. 6 приведены температурные зависимости относительного радиуса первого дифракционного кольца, полученные на дифракционных решетках, сформировавшихся в образцах № 1 и № 2. Очевидно, результаты исследований дифракционного рассеяния свет на упорядоченных структурах могут быть использованы для оценки их размерных параметров. Для этого, необходимо определить связь углового диаметра дифракционного кольца и периода гексагональной решетки.

Явление дифракции света на гексагональной структуре ранее было рассмотрено в [3]. Интенсивность дифрагированного света определяется значениями функций интерференции на сфере Эвальда [10], из построения которых вытекает условие для углового диаметра дифракционного круга $\theta = 7\lambda/2\pi l$ (λ – длина волны света, l – расстояние меду двумя соседними вытянутыми каплями). Таким образом, размерный параметр (период) решетки может быть оценен при использовании экспериментально определенного значения углового диаметра дифракционного кольца, который в свою очередь, определяется значением его радиуса. В соответствии с этим соотношением наблюдается удовлетворительная корреляция температурных зависимостей периода дифракционной решетки и радиуса дифракционного кольца.



Рис. 5. Дифракционная картина, наблюдающаяся при пропускании лазерного луча через слой эмульсии в перпендикулярном слою магнитном поле.

Следует отметить, что при использовании лазерных источников света для исследования структуры жидких объектов необходимо учитывать возможность локального изменения температуры в результате воздействия лазерного излучения. Оно может привести к проявлению термокапиллярных эффектов, существенным образом влияющих на структуру объекта. Так, известно [11-13], что воздействие луча лазера на свободную поверхность жидкости вызывает термокапиллярную конвекцию, обусловленную изменением поверхностного натяжения. В результате этого происходит деформация поверхности в виде углубления, профиль которого определяется рядом факторов. Результаты исследования такого эффекта на поверхности магнитных коллоидов приведены нами ра-



Рис. 6. Температурные зависимости относительного радиуса первого дифракционного кольца, полученные на гексагональных решетках: *a* − образец № 1, δ − образец № 2.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84



Рис. 7. Зависимость относительной величины радиуса дифракционного кольца от времени после включения лазера (структурная решетка, сформирована магнитным полем в слое эмульсии, ограниченном с обеих сторон стеклянными поверхностями).

нее в [14]. Очевидно, в случае магнитной эмульсии, являющейся двухфазной средой изменение температуры приведет к изменению не только поверхностного натяжения ее свободной поверхности, но и межфазного натяжения на границах микрокапель, на что уже обращалось внимание выше. Сочетание таких факторов может привести к существенному изменению структуры эмульсии, сформировавшейся при воздействии магнитного поля.

Действительно, при использовании более мощного лазера (Laser 301, 532 нм, 500 мВт) было замечено изменение радиуса дифракционного кольца в течение некоторого времени после включения лазера (рис. 7). Очевидно, это связано как с изменением межфазного натяжения, так и намагниченности среды микрокапель в результате нагрева образца в области падения лазерного луча.

Более существенное влияние термокапиллярного эффекта на результаты исследования рассеяния света тонкими слоями жидких сред наблюдается при открытой поверхности слоя. В этом случае при отражении лазерного луча от образовавшегося на поверхности жидкости углубления формируется интерференционная картина, называемая ТК откликом. При достаточно малой толщине слоя можно также наблюдать интерференционное пятно и в проходящем свете. Подобный эффект искажает дифракционную картину, сформировавшуюся структурной решеткой эмульсии. Так на рис. 8а приведена дифракционная картина, полученная после пропускания через слой эмульсии (образец № 1) с открытой поверхностью луча лазера типа Laser 301, интенсивность которого предварительно была уменьшена на 75% за счет фильтра. Как можно видеть, она аналогична полученной при использовании лазера малой



Рис. 8. Дифракционная картина, полученная после пропускания через слой эмульсии с открытой поверхностью луча лазера: (а) с использованием нейтрального фильтра. (б) без фильтра.

(б)

мощности при пропускании его луча через слой эмульсии, ограниченном твердыми поверхностями. При удалении фильтра дифракционная картина претерпевает существенные изменения (рис. 8б), при этом отраженный луч формирует на экране характерную для термокапиллярного эффекта интерференционную картину (рис. 9).

Оказалось, что повышение объемного содержания микрокапель в эмульсии может привести к изменению характера структуры, формирующейся в ее тонких слоях при воздействии перпендикулярно направленного поля. Так, в этом случае может наблюдаться не гексагональная, а лабиринтная структурная решетка. Ее период зависит как от величины напряженности приложенного магнитного поля, так и температуры. В качестве примера на рис. 10 представлены фотографии такой структуры, полученные при различной температуре.



Рис. 9. Дифракционная картина, полученная при отражении луча лазера от слоя эмульсии с открытой поверхностью.

При пропускании через такую структуру луча лазера небольшой мошности наблюдается дифракционная картина в виде колец (рис. 11), по характеру аналогичная полученной на гексагональной решетке. На рис. 12 представлены графики зависимости радиуса первого дифракционного кольца от напряженности приложенного магнитного поля (а) и температуры (б), характеризующие изменение периода структуры. Ранее в работе [15] нами наблюдалась подобная дифракционная картина, полученная на решетках лабиринтного типа, формирующихся в тонком слое эмульсии в переменном электрическом поле низкой частоты. Анализ рассеяния света подобными структурами был проведен методом численного расчета дифракционной картины, на основе микроскопических изображений наблюдаемых структур. Результаты проведенных расчетов подтвердили характер визуально наблюдаемой дифракционной картины.

Установлено, что лабиринтная структура, образующаяся в слое эмульсии с открытой поверхностью в большей степени подвержена воздействию температуры, чем гексагональная решетка, полученная в ограниченном слое эмульсии. Так, изменение радиуса дифракционного кольца от времени после включения лазера наблюдается даже при использовании лазера небольшой мощности (рис. 13). При этом наблюдается его увеличение со временем, а не уменьшение, как в подобной ситуации в случае дифракции на гексагональной структуре. Последнее обусловлено увеличением радиуса кольца (уменьшение периода решетки) при первоначальном повышении температуры (рис. 126).



Рис. 10. Образование лабиринтной структуры в слое образца № 1 при различных температурах: (а) T = 288 K, (б) T = 303 K, (в) T = 323 K.

Воздействие на лабиринтную структуру луча лазера типа Laser 301 без использования ослабляющего его интенсивность фильтра приводит к кардинальному изменению ее характера вследствие возникновения термокапиллярного эффекта. В качестве подтверждения этого на рис. 14



Рис. 11. Дифракционная картина, образующаяся при пропускании лазерного луча небольшой мощности через лабиринтную решетку, сформировавшуюся в слое эмульсии в магнитном поле.

приведена фотография изменения лабиринтной структуры при воздействии на образец луча такого лазера (точка падения луча находится вне видимого поля вблизи правого верхнего угла фотографии). Очевидно, наблюдающиеся структурные изменения связаны с термокапиллярной конвекцией, вызванной тепловым действием лазера. Как видно из рис. 14, возникающие локальные конвективные течения приводят к выпрямлению изогнутых полос лабиринтной структуры в непосредственной близости от точки падения луча.

Следует указать на различный характер температурных зависимостей параметров гексагональной и лабиринтной решеток, что хорошо видно из сравнения температурных зависимостей радиусов дифракционных колец, полученных при пропускании через эти структуры луча лазера малой мощности (рис. 6 и 126). Для выяснения причин этого различия необходимо рассмотреть условия устойчивости обеих структурных решеток. Анализ условий образования гексагональной структуры ранее был рассмотрен А.О. Цеберсом [3]. Им было получено выражение для характерного масштаба решетки в виде:

$$l = \pi \sqrt{2\pi\sigma h} / \sqrt{\mu_0} (M_2 - M_1), \qquad (1)$$

где h — толщина слоя, σ — межфазное натяжение на границе полоса-среда, ($M_2 - M_1$) разность намагниченностей полос и окружающей их среды.

Последнее выражение может быть представлено в виде:

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022



Рис. 12. Зависимость радиуса дифракционного кольца от напряженности приложенного магнитного поля (а) и температуры (б).

$$l = \pi h / \sqrt{B_m},\tag{2}$$

где $B_m = \mu_0 M^2 / 2\pi \sigma$ — магнитное число Бонда (здесь учтено, что элементы из магнитной жидкости омываются немагнитной средой).

Как следует из (1), характер температурной зависимости масштаба гексагональной структуры



Рис. 13. Зависимость радиуса дифракционного кольца от времени после включения лазера: (*a*) получена при использовании лазера типа LASOS мощностью 15 мВт, (*б*) при использовании лазера типа Laser 301 мощностью 500 мВт с фильтром, ослабляющим его интенсивность на 75%.



Рис. 14. Изменение характера структурной решетки при воздействии на нее луча лазера типа Laser 301 без ослабляющего фильтра.

определяется температурными зависимостями намагниченности M и межфазного натяжения σ . С учетом этого была рассчитана температурная зависимость параметра структурной решетки l, при этом зависимости M(T) и $\sigma(T)$ были определены экспериментально.

Определение температурной зависимости величины межфазного натяжения было проведено на основе анализа результатов измерения деформации микрокапли магнитной эмульсии в однородного стационарном магнитном поле при различных значениях температуры. При этом были использовано достаточно слабое магнитное поле, в котором форму капли можно считать эллипсоидальной. Расчет численных значений межфазного натяжения осуществлялся при использовании аналитической зависимости, приведенной в [16]:

$$H^{2} = \frac{2\sigma}{\mu_{0}R} \left(\frac{1}{(\mu - 1)} + N\right)^{2} \times \frac{(3 - 2e)^{2}/e^{2} - (3 - 4e^{2}) \arcsin e/(e^{3}(1 - e^{2})^{\frac{1}{2}}}{(1 - e^{2})^{\frac{2}{3}}[(3 - e^{2})\ln((1 + e)/1 - e))/e^{5} - 6/e^{4}]},$$
(3)

где *N* — деполяризующий фактор деформированной капли,

$$N = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left(\ln \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right), \quad e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$$

Расчет температурной зависимости намагниченности проводился при использовании предварительно полученной экспериментально зависимости магнитной восприимчивости χ от температуры. Измерение последней осуществлялось мостовым методом, согласно методике, подробно описанной в [17]. Значение намагниченности магнитной жидкости при фиксированных температурах опре-



Рис. 15. Температурные зависимости межфазного натяжения σ на границе капля—среда и намагниченности *М* магнитной жидкости.

делялось по формуле $M = \chi H$, что является правомерным вследствие проведения экспериментальных исследованиях структурных изменений в достаточно слабых полях, где сохраняется линейность зависимости M(H).

На рис. 15 приведены полученные температурные зависимости σ и *M*. Рассчитанная при их использовании температурная зависимость периода гексагональной решетки представлена на рис. 16 (кривая 2). Для сравнения на этом же рисунке приведена аналогичная зависимость, полученная экспериментально (кривая 1), соответствующая представленной выше на рис. 4. Как можно видеть из рис. 16, рассчитанная зависимость не согласуется с полученной экспериментально. Так, согласно рассчитанной зависимости, параметр гексагональной решетки должен уменьшаться при увеличении температуры, тогда как экспериментально полученная зависимость указывает на его увеличение в этой ситуации. Можно сделать предположение, что это связано с тепловым расширением составляющих эмульсии жидкостей, которое не учитывалось при расчетах. Кроме того, причиной этого может быть также проявление капиллярных эффектов, характерных для используемой измерительной ячейки. Вместе с тем, очевидно, что этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Формирование устойчивой лабиринтной структуры, ранее рассматривалось в ряд работе [16, 18– 20]. В [20] для выяснения условий устойчивости такой структуры был проведен расчет полной энергии полосы, шириной *d* сформировавшейся в слое магнитной жидкости толщиной *h* и взаимодействующей с другими такими же полосами. Минимизация этой энергия по безразмерному параметру *d/h* позволила определить равновесное магнитное число Бонда N_B^0 как функцию равновесной безразмерной ширины полоски $x_0 = d_0/h$:

X



Рис. 16. Температурная зависимость относительной величины периода гексагональной решетки: *1* – экспериментальная кривая, *2* – теоретическая кривая.

$$N_{B}^{0}(x_{0}) = \frac{2\left(\frac{1+\chi D(x_{0})}{\chi}\right)}{1-\frac{\chi x_{0}}{1+\chi D(x_{0})}\left(\frac{dD}{dx}\right)_{x=x_{0}}},$$
(4)

где $D = D_0 + \frac{3.289\Phi_0^2}{2\pi x}$ — размагничивающий фактор системы полос, χ — магнитная восприимчивость магнитной жидкости, Φ_0 — доля площади лабиринтной структуры, заполненная магнитной жидкостью (полагается равной отношению ширины полосы к расстоянию между полосами).

Формула (4) содержит неявную зависимость параметра решетки от температуры, определение которой, однако, в аналитическом виде затруднительно.

В [16] при анализе механизма и условий образования подобных лабиринтных структур было указано на аналогию подобных структур доменной структуре Киттеля в тонких слоях ферромагнетика [21]. При этом, показано, что при равном содержании магнитной и немагнитной фаз справедливо выражение

$$\frac{2l}{h} = 1.56 \left(\frac{\sigma}{M^2 h}\right)^{\frac{1}{2}},\tag{5}$$

где 2*l* – ширина магнитной полоски.

Проведенные расчеты температурной зависимости параметра лабиринтной решетки по формуле (5) при использовании экспериментально определенных температурных зависимостей намагниченности и межфазного натяжения показали ее удовлетворительное согласие с аналогичной экспериментально полученной зависимостью (рис. 17).

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022



Рис. 17. Зависимость периода лабиринтной решетки от температуры, определенная расчетным путем (кривая *I*) и полученная экспериментально (кривая *2*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе исследованы особенности формирования в тонких слоях магнитных эмульсий решеток гексагонального и лабиринтного типа при воздействии перпендикулярного слою магнитного поля. Определен характер и особенности полевых и температурных зависимостей параметров таких решеток, исследованы особенности наблюдаюшегося на них дифракционного рассеяния света. Установлено, что экспериментально полученные температурные зависимости параметров исследованных решеток согласуются с рассчитанными с помощью полученных ранее в теоретических работах выражений для условий устойчивости таких структур только для решеток лабиринтного типа. Показано, что при использовании лазерных источников света для исследования подобных структурных образований необходимо учитывать дополнительное влияние на них термокапиллярных явлений, связанных с воздействием теплового излучения как на микрокапли, так и на открытую поверхность исследуемого слоя эмульсии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ 0795-2020-0030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Диканский Ю.И., Катранова Н.И., Темирчев Г.И. О дифракции света в агрегированной магнитной жидкости // Материалы 18-й Всесоюз. конф. по физике магнитных явлений. Калинин. 1988. С. 856–857.

- Диканский Ю.И., Цеберс А.О. Концентрационные доменные структуры в тонких слоях магнитной жидкости и дифракция света // Магнитная гидродинамика. 1990. № 2. С. 47–53.
- Bacri J.C., Salin D. Optical scattering of ferrofluid agglomerates // J. Physique (Lettres). 1882. V. 43. P. 771–777.
- Диканский Ю.И., Бондаренко Е.Н., Рубачева В.И. Дифракция света на структурных образованиях в магнитной жидкости // Материалы 13-го Рижского совещания по магнитной гидродинамике. Рига. 1990. Т. 3. С. 15–16
- 5. *Цеберс А.О.* К вопросу об образовании коллоидными ферромагнетиками периодических структур в плоских слоях // Магнитная гидродинамика. 1986. № 4. С. 132–135.
- 6. *Цеберс А.О.* Пространственные структуры ферроколлоидов в плоских слоях // Магнитная гидродинамика. 1988. № 2. С. 57–62.
- Zakinyan A., Dikansky Y. Drops deformation and magnetic permeability of a ferrofluid emulsion // Colloids Surf. A. 2011. V. 380. P. 314.
- Диканский Ю.И., Вегера Ж.Г., Закинян Р.Г., Нечаева О.А., Гладких Д.В. О возможности структурного и магнитного упорядочения в магнитных коллоидах // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 2. С. 161–166.
- 9. Dikansky Y.I., Gladkikh D.V., Zakinyan A.A., Ispiryan A.G., Zakinyan A.R. Magnetic and structural properties of magnetic colloids with a well-developed system of magnetized aggregates // Journal of Molecular Liquids. 2020. P. 319.
- Гинье А. Рентгенография кристаллов / Пер. с франц. М.: Гос. изд-во физ.- мат. лит., 1961. 604 с.
- 11. Da Costa G., Bentolila F., Ruiz E. Interaction between light beams in thermocapillary liquid media // Phys. Lett. A. 1983. V. 95. P. 313.

- 12. *Bezugly B.A., Flyagin V.M.* Thermocapillary convection in a liquid layer with a quasi-point heat source in the substrate // Izv. RAS. Mechanics of Liquid and Gas. 2007. № 6. P. 124.
- Мизев А.И. Экспериментальное исследование влияния толщины газовой фазы на устойчивость и структуру течения в двухслойной системе жидкость-газ // Прикладная механика и техническая физика. 2004. Т. 45. С. 14–18.
- 14. Диканский Ю.И., Закинян А.Р., Мкртчян В.Д., Усманов Г.Х. Фотоиндуцированная термокапиллярная деформация поверхности магнитной жидкости, регулируемая магнитным полем // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 5. С. 553–559.
- 15. Бекетова Е.С., Нечаева О.А., Мкртчян В.Д., Закинян А.Р., Диканский Ю.И. Структурные превращения в магнитных эмульсиях при их взаимодействии с переменным электрическим полем // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 2. С. 157–170.
- 16. *Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О.* Магнитные жидкости. Рига: Зинатне, 1989. 386 с.
- 17. Dikansky Yu.I., Ispiryan A.G., Kunikin S.A., Zakharzhevskii M. and Drozdov A.S. Temperature dependences of the magnetic susceptibility of water-based magnetic fluids // Journal of Nanofluids. 2020. V. 9. P. 90.
- Розенцвейг Р. Феррогидродинамика / Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 357 с.
- 19. *Цеберс А.О., Майоров М.М.* Структура границы раздела пузырька в магнитной жидкости в поле // Магнитная гидродинамика. 1980. № 3. С. 15.
- Elias F., Flament C., Bacri J.C., and Neveu S. Macroorganized patterns in ferrofluid layer: experimental studies // J. Phys. I France. 1997. V. 7. P. 711–728.
- 21. Привороцкий И.А. Термодинамическая теория ферромагнитных доменов // УФН. 1972. Т. 108. Вып. 1. С. 43-80.

УДК 544.77;547.64

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В АССОЦИАТАХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО АМФИФИЛА И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. Ю. Э. Морозова^{1, *, **}, К. Р. Мяльдзина², И. С. Антипин²

¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Ак. Арбузова, 8, Казань, Республика Татарстан, 420088 Россия ²Химический институт им. А.М. Бутлерова, ул. Кремлевская, 29/1, Казань, Республика Татарстан, 420008 Россия

> *e-mail: moroz@iopc.ru **e-mail: ernestina34@gmail.com Поступила в редакцию 20.05.2022 г. После доработки 09.06.2022 г. Принята к публикации 14.06.2022 г.

Методами кондуктометрии, флуориметрии, динамического рассеяния света и измерения электрокинетического потенциала выявлены закономерности ассоциации макроциклического амфифила – катионного кавитанда каликсрезорцина (Кв), – и полиакриловой кислоты (ПАК) при варьировании концентрации Кв. Измерение электропроводности Кв в растворе ПАК показало наличие четырех концентрационных областей с разным характером взаимодействия кавитанд–полимер. Показано, что в зависимости от состава раствора супрамолекулярная ассоциация приводит к варьированию среднего гидродинамического диаметра (от 106 ± 1 до 220 ± 1 нм) и заряда поверхности полимерных частиц (от -21.6 ± 0.01 до $+30 \pm 0.03$ мВ), а также полярности микроокружения флуоресцентного зонда. На основе анализа данных, полученных разными экспериментальными методами, предложена схема ассоциации ПАК-кавитанд при варьировании концентрации последнего.

DOI: 10.31857/S0023291222600225

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время дизайн самоорганизующихся супрамолекулярных систем является одним из современных направлений получения функциональных материалов с контролируемыми и настраиваемыми свойствами. Макроциклические амфифилы способны к формированию в растворе различных само- и соассоциатов, морфологию которых можно изменить путем изменения состава раствора (концентрация, ионная сила, pH среды) или внешних условий (температура, облучение и т.д.) [1]. Как и традиционные поверхностно-активные соединения, амфифильные макроциклы имеют в своей структуре четко разделенные гидрофильные и гидрофобные части, при этом они обладают замечательной способностью к образованию комплексов гость-хозяин [1–5]. Это обуславливает интерес к изучению супрамолекулярных систем с участием амфифильных макроциклов для создания нанопереносчиков, потенциальных систем доставки лекарств, биосенсорных систем, катализаторов и т.д.

Данная работа посвящена исследованию супрамолекулярной системы, образуемой в коллоидных растворах катионного амфифильного кавитанда (Кв), структура которого представлена на рис. 1, и анионного полиэлектролита ПАК. Кавитанд Кв является производным каликс [4]метилрезорцина, в котором гидроксо-группы соединены метиленовыми мостиками. На верхнем ободе ароматической платформы кавитанд несет четыре триэтиламмонийные группы, что приводит к его растворимости в водных средах, четыре пентильных заместителя на нижнем ободе обуславливают его амфифильные свойства. Ранее было показано, что Кв формирует в растворе вода/ДМСО (5 об. % ДМСО) самоассоциаты при концентрации 1.20×10^{-3} моль/л (метод кондуктометрии). Кв проявляет цитотоксические свойства в отношении раковых клеток M-HeLa (IC_{50} 43 ± 3.5 × × 10⁻⁶ моль/л) и способен понижать мембранный потенциал митохондрий раковых клеток [6]. Для успешного применения потенциальных терапевтических свойств кавитанда возможно проведение его супрамолекулярной модификации, например, с помощью образования соассоциатов с полиэлектролитом противоположного знака.

Благодаря интересу к супрамолекулярным системам полиэлектролитов с ионными ПАВ описаны основные закономерности их ассоциации



Рис. 1. Структурная формула кавитанда Кв.

[7]. Известно, что в растворе постепенное увеличение концентрации ионного ПАВ в присутствии полиэлектролита противоположного знака приводит к изменению свойств системы с четырьмя характеристичными концентрациями (как правило, выражающимися изломами на изотерме поверхностного натяжения, электропроводности или вязкости), которые соответствуют образованию комплекса мономер ПАВ — полиэлектролит (C_{κ}), критической концентрации ассоциации (ККА), критической концентрации насыщения (С_{нас}) и критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [7, 8]. Вблизи концентрации Ск происходит адсорбция мономеров ПАВ на поверхность полимера, и по мере увеличения концентрации ПАВ наблюдается вытеснение противоионов полиэлектролита за счет электростатического взаимодействия заряженных групп ПАВ и полимера и стабилизации комплекса посредством гидрофобных взаимодействий между алкильными хвостами молекул ПАВ; с ростом содержания ПАВ это приводит к нейтрализации заряда полимера и может привести к выпадению осадка (в растворе часто при этом наблюдается помутнение). Дальнейший рост концентрации ПАВ приводит к насыщению молекул полимера мономерами ПАВ (C_{hac}), и затем к появлению "свободных" мицелл ПАВ в растворе (ККМ). Причем понижение величины ККМ ПАВ в присутствии полиэлектролита означает преобладание электростатического взаимодействия в растворе между заряженными группами ПАВ и полимера над гидрофобным взаимодействием внутри мицелл ПАВ, что приводит к образованию мицелл при сравнительно более низкой концентрации, чем в индивидуальном растворе ПАВ [7].

Как и традиционные ионные ПАВ, ионные амфифильные макроциклы образуют с полиэлектролитами противоположного знака супрамолекулярные системы, в которых формируются полимерные комплексы с мономерами и самоассоциатами амфифила, что приводит к изменению размеров и рецепторных свойств супрамолекулярных систем [6, 9-15]. Так, в работе [10] было показано, что самоассоциаты амфифильного сульфокаликс[4]арена связываются поливиниловым спиртом, модифицированным виологеновыми фрагментами, за счет электростатического взаимодействия и образования комплекса включения между молекулами макроцикла и катионными группами полимера. Исследование ряда амфифильных карбокси-каликс[4]резорцинов в растворах разветвленного полиэтиленимина (ПЭИ) показало снижение их критических концентраций самоассоциации (ККА) в 10-40 раз в зависимости от концентрации ПЭИ (метод флуориметрии), при этом связывание самоассоциатов макроциклов молекулами ПЭИ приводило к усилению связывающих свойств супрамолекулярных систем в результате формирования общих гидрофобных областей [15].

Данная работа посвящена исследованию свойств супрамолекулярной системы Кв-ПАК в растворе вода/ДМСО (5 об. % ДМСО) при варьировании концентрации кавитанда. С привлечением комплекса физико-химических методов (кондуктометрия, флуориметрия пирена, динамическое рассеяние света и измерение электрокинетического потенциала) предпринята попытка осуществить детальное исследование системы амфифильный макроцикл – полиэлектролит и выявить закономерности изменения свойств и состава полимерных комплексов Кв-ПАК при варьировании концентрации кавитанда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,8,14,20-Тетрапентил-5,11,17,23-тетракис((триэтиламмоний)метил)-(4,23),(6,10),(12,16),(18,22)тетракис(метиленбис(окси))-каликс[4]резорцина тетрабромид (Кв) синтезирован согласно [6]. Структура соединения подтверждена¹Н ЯМР спектром в ДМСО- d_6 (Bruker AVANCE(III)-500). Использовалась полиакриловая кислота фирмы Аеsar с M_w 240000, 25% водный раствор. Все исследования проводили в растворе ДМСО-Н₂О (5 об. % ДМСО). Молярная концентрация ПАК в растворах рассчитывалась, исходя из молекулярной массы мономера, и соответствовала количеству молей мономерного фрагмента на 1000 мл раствора. Растворы готовили, исходя из начального раствора Кв в ДМСО (5 ммоль/л), добавляя аликвоту в водный раствор таким образом, чтобы общая концентрация ДМСО в растворе составляла 5 об. %. Серии растворов кавитанда в ДМСО-Н₂О (5 об. % ДМСО) в отсутствии и в присутствии ПАК (1 × 10⁻³ моль/л) готовили последовательным разбавлением смесью ДМСО-H₂O (5 об. % ДМСО) либо раствором ПАК $(1 \times 10^{-3} \text{ моль/л})$ в ДМСО-H₂O (5 об. % ДМСО), соответственно, при перемешивании со скоростью 360 об./мин в течение 10 мин. Образцы для исследования методом динамического рассеяния света готовили без фильтрования добавлением к раствору ПАК в ДМСО-H₂O (5 об. % ДМСО) аликвоты раствора Кв в ДМСО с перемешиванием со скоростью 360 об./мин в течение 30 мин. Получили 4 раствора с постоянной концентрацией ПАК 1 × 10⁻³ моль/л и концентрациями Кв 5 × 10⁻⁵, 1.5 × 10⁻⁴, 5 × 10⁻⁴ и 1 × 10⁻³ моль/л.

Электропроводность растворов измеряли на кондуктометре Toledo FE-30. Электропроводность ПАК (1 × 10⁻³ моль/л) в ДМСО-Н₂О (5 об. % ДМСО) составила 43 мкСм/см. Флуоресцентные спектры пирена регистрировали на спектрометре Hitachi F-7100, в 1 см кварцевой кювете, при концентрации пирена 1×10^{-6} моль/л, λ_{ex} 333 нм, диапазон 345-500 нм. Измерения гидродинамического лиаметра и дзета-потенциала частиц проводили на фотонном корреляционном спектрометре динамического рассеяния света Zetasizer Nano-ZS (MALVERN) с источником лазерного излучения — He-Ne газовым лазером мощностью 10 мВт и длиной волны 633 нм. Угол рассеяния света составлял 173°. Анализ сигналов осуществляли одноплатным многоканальным коррелятором, сопряженным с IBM PC совместимым компьютером. Время накопления импульсов - 5-7 мин. Анализ корреляционной функции проводили с помощью программы DynaLS. pH растворов регистрировали на pH-метре Thermo pH-meter (Thermo Electron). Все эксперименты осуществляли при 25°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в коллоидных растворах полиэлектролитов и амфифильных соединений противоположного знака в результате электростатического взаимодействия заряженных групп компонентов и гидрофобных взаимодействий в самоассоциатах амфифилов параметры самоассоциации последних меняются [7, 8]. Исследование взаимодействия Кв с ПАК было начато с измерения электропроводности растворов кавитанда при постоянной концентрации ПАК $(1 \times 10^{-3} \text{ моль/л})$. Ранее было показано, что в среде ДМСО-H₂O (5 об. % ДМСО) кривая электропроводности Кв содержит два излома при 1.2 × 10⁻³ (KKA_1) и 3.34 × 10⁻³ моль/л (*KKA*₂), которые отражают формирование самоассоциатов кавитанда в растворе и их структурную перестройку, соответственно [6].

Как показано на рис. 2, в присутствии ПАК кривая электропроводности Кв имеет три изгиба. Величины критических концентраций составили 7.80 × 10⁻⁵ ($C_{\rm K}$), 2.15 × 10⁻⁴ (*KKA*_K) и 7.37 ×



Рис. 2. Кривые электропроводности Кв в растворе ДМСО-вода (5 об. % ДМСО) в отсутствие и в присутствие ПАК (1×10^{-3} моль/л). Области I–IV приписаны отрезкам на кривой Кв + ПАК, ограниченным критическими концентрациями.

 $\times 10^{-4}$ моль/л (*KKA*). Рассматривая полученные перегибы на кривой электропроводности, можно предположить, что рост концентрации Кв до Ск означает сорбцию мономерных молекул кавитанда на полимерную цепь, точка ККА, достигается при формировании на ПАК самоассоциатов кавитанда, а ККА означает формирование в растворе "свободных" самоассоциатов кавитанда. Можно отметить, что концентрации, при которых начинается формирование самоассоциатов Кв на ПАК (ККАк) и "свободных" самоассоциатов Кв (ККА) ниже, чем величина его *ККА*₁ (1.2×10^{-3} моль/л), что, согласно литературным данным [7, 8], свидетельствует о сильном взаимодействии компонентов в растворе и сильное электростатическое взаимодействие "свободных" самоассоциатов кавитанда с поверхностью ПАК, соответственно.

Для дальнейшего изучения процессов ассоциации в системе Кв–ПАК был применен метод флуориметрии пирена. Как известно, отношение первой и третьей эмиссионных полос пирена является мерой гидрофобности микроокружения флуоресцентного зонда в растворе, и анализ зависимости I_1/I_3 (lg $C_{\rm KB}$) позволяет получить величину критической концентрации самоассоциации (мицеллообразования) амфифильных соединений. Как можно видеть из рис. 3, кривая зависимости I_1/I_3 пирена от логарифма концентрации кавитанда носит не обычный сигмоидальный характер, а имеет более сложный вид. После паде-



Рис. 3. Зависимость I_1/I_3 пирена от концентрации Кв в отсутствие и присутствии ПАК (1 × 10⁻³ моль/л). Области I–IV соответствуют концентрационным областям, полученным методом кондуктометрии.

ния величины I_1/I_3 до 1.62 (lg $C_{KB} = -3.82$) наблюдается ее рост с выходом на небольшое плато $(I_1/I_3 = 1.70 - 1.71)$ и вновь уменьшение, причем на этом отрезке значения I_1/I_3 близки к таковым для растворов кавитанда в отсутствие ПАК (рис. 3). Критические концентрации ассоциации, при которых наблюдается резкое изменение I_1/I_3 пирена, отмечены на рис. 3 и приведены в табл. 1. Перегиб в точке $\hat{C_1}$ на кривой $I_1/I_3(\lg C_{\rm KB})$ может означать начало формирования общих гидрофобных зон при сорбшии кавитанда на молекулы ПАК, которое заканчивается при концентрации, обозначенной как $KKA_{\rm K}$ с минимумом I_1/I_3 , равным 1.62, и новым ростом гидрофильности микроокружения пирена до C_2 , где значения I_1/I_3 выходят на плато (1.70–1.71) вплоть до точки C_{нас} – концентрации, при которой происходит насыщение полимера молекулами кавитанда. Такой вывод можно сделать из сравнения кривых $I_1/I_3(\lg C_{K_B})$

на рис. З для кавитанда в отсутствие и присутствии ПАК, где видно, что при концентрациях выше $C_{\text{нас}}$ изменение величин I_1/I_3 соответствует попаданию молекул пирена в "свободные" самоассоциаты кавитанда.

Концентрационные пределы (области I-IV), найденные методом кондуктометрии, отмечены на кривой I_1/I_3 (lg C_{K_B}) для системы кавитанд + ПАК. Можно видеть, что область І в обоих случаях можно интерпретировать как сорбцию молекул кавитанда на молекулы ПАК, область II, где возможно формирование самоассоциатов кавитандов, связанных с полимерной цепью, соответствует нижней части отрезка с резким падением величины I_1/I_3 пирена. Середина данного отрезка дает величину С_к – образование комплекса между мономерными молекулами кавитанда и ПАК, которая немного ниже значения Ск, полученного методом кондуктометрии (табл. 1). Область II включает точку *ККА*_к, а область III – соответствует участку между C_2 и $C_{\text{нас}}$, где значение I_1/I_3 пирена увеличивается и вновь уменьшается, вероятно, являясь средней величиной при распределении пирена в самоассоциатах кавитанда как связанных с ПАК, так и "свободных". И область IV в обоих случаях соответствует формированию в растворе достаточного количества "свободных" самоассоциатов кавитанда, гидрофобность внутренней зоны которых более благоприятна для солюбилизации пирена, чем в ассоциатах кавитанд-ПАК. Величины критических концентраций ассоциации в системе Кв-ПАК, полученные методом флуориметрии пирена, всегда ниже, чем полученные методом кондуктометрии, что, по-видимому, связано с усилением самоассоциации молекул кавитанда при солюбилизации гидрофобного пирена.

Были проанализированы данные по размеру и дзета-потенциалу коллоидных частиц в растворах каждой из областей I–IV (рис. 4). Следует отметить, что дзета-потенциал частиц кавитанда в растворе составляет +18.3 ± 0.1 мВ ($C = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, рН 5.11), при этом отмечается высокая полидис-персность частиц в растворе (ПДИ 0.49 ± 0.05). Частицы ПАК (1×10^{-3} моль/л) имеют дзета-потенциал –29.90 ± 0.05 мВ и средний гидродинами-

Таблица 1. Величины критических концентраций ассоциации кавитанда Кв и I/III пирена при этих концентрациях в среде ДМСО-вода (5 об. % ДМСО) в индивидуальном растворе и в присутствии ПАК (1 × 10⁻³ моль/л), полученные методом флуориметрии пирена

	C ₁ , моль/л (I/III)	С _к , моль/л (I/III)	<i>ККА</i> _к , моль/л (I/III)	C ₂ , моль/л (I/III)	С _{нас} , моль/л (I/III)	<i>ККА</i> , моль/л (I/III)
Кв	_	_	_	_	_	$9.5 \times 10^{-4} (1.44)^*$
Кв + ПАК	2.0×10^{-5} (1.89)	5.5×10^{-5} (1.75)	1.5×10^{-4} (1.62)	2.5×10^{-4} (1.71)	5.0×10^{-4} (1.70)	_

* Данные из [6].
| | 0 дней | | через 1 неделю | | через 3 недели | |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | $d_{ m h}$, нм | ПДИ | $d_{ m h}$, нм | пди | $d_{ m h}$, нм | пди |
| Ι | 190 ± 2 | 0.194 ± 0.030 | 190 ± 0.8 | 0.216 ± 0.004 | Осадок | _ |
| II | 220 ± 1 | 0.242 ± 0.020 | Осадок | - | — | _ |
| III | 122 ± 1.5 | 0.262 ± 0.006 | 122 ± 0.7 | 0.220 ± 0.003 | 141 ± 1.5 | 0.208 ± 0.009 |
| IV | 106 ± 1 | 0.275 ± 0.003 | 106 ± 0.5 | 0.290 ± 0.004 | 122 ± 0.5 | 0.275 ± 0.010 |

Таблица 2. Средние гидродинамические диаметры частиц в растворах Кв + ПАК, усредненные по интенсивности, и значения ПДИ

ческий диаметр ($d_{\rm h}$) 342 ± 12 нм (ПДИ 0.366 ± 0.011). Раствор ПАК в ДМСО-Н2О (5 об. % ДМСО) имеет спонтанный рН 4.52, то есть около 50% карбокси-групп в молекулах ПАК депротонировано (в водном растворе *pKa* ПАК составляет 4.5 [16]). В этих условиях размеры частиц ПАК будут определяться как наличием внутри- и межмолекулярных водородных связей, так и отталкиванием одноименнозаряженных групп в молекулах. Добавление катионного кавитанда в раствор ПАК может приводить как к компенсации заряда анионных групп полимера, так и дополнительному депротонированию карбокси-групп. По данным ДРС, депротонирование молекул ПАК (при добавлении NaOH, pH 11) приводит к уменьшению размеров частиц ПАК до 164 ± 20 нм (ПДИ 0.57 ± 0.105), будучи в нейтральной форме размеры частиц ПАК составляют 220 \pm 20 и 18 \pm 5 нм (ПДИ 0.719 \pm 0.09) (в присутствии HCl, pH 2.4). Вероятно, в обоих случаях уменьшение размеров частиц полиэлектролита можно связать с уменьшением самоассоциации его молекул, вызванным в присутствии щелочи отталкиванием одноименнозаряженных групп, а в присутствии кислоты – уменьшением внутри- и межмолекулярных водородных связей. Величина рН растворов Кв + ПАК при добавлении кавитанда постепенно уменьшается до 3.49, что может быть вызвано избытком ионов гидроксония в растворе из-за присутствия кавитанда либо из-за депротонирования части карбоксильных групп ПАК. При малых концентрациях кавитанда (область I) $d_{\rm h}$ ПАК уменьшается до 190 ± 2 нм (ПДИ 0.194 \pm 0.03), при этом ξ -потенциал составляет -21.6 ± 0.01 мВ (pH 4.1), что свидетельствует о частичной компенсации заряда ПАК; уменьшение размеров частиц можно связать с уменьшением самоассоциации молекул ПАК в результате уменьшения межмолекулярного водородного связывания при взаимодействии карбокси-групп полимера с аммонийными группами кавитанда. В области II $d_{\rm h}$ немного растет (220 ± 1 нм, ПДИ 0.242 ± 0.020), что можно объяснить более сильной компенсацией заряда полимерных частиц: Е-потенциал $+17.1 \pm 0.3$ мВ (pH 4.05), и в растворе через несколько часов наблюдается выпадение осадка. Можно предположить, что в этом случае самоассоциаты кавитанда, адсорбируясь на поверхности ПАК, могут связывать различные участки как на одной, так и на разных молекулах ПАК. При этом общая гидрофобность системы увеличивается, и размеры частиц растут. Дальнейший рост концентрации кавитанда приводит к уменьшению размера частиц почти в два раза (область $III - d_h =$ $= 122 \pm 1.5$ нм, ПДИ 0.262 ± 0.006 , область IV – $d_{\rm h} =$ $= 106 \pm 1$ нм, ПДИ 0.275 ± 0.003), при этом ξ -потенциал частиц $+29 \pm 0.1...+30 \pm 0.03$ мВ. Возможно, что в области III состав комплекса ПАК-кавитад уже полностью сформировался и в растворе существует достаточное количество свободных молекул кавитанда, которые в области IV начинают образовывать самоассоциаты, электростатически связанные с полимерными частицами. Присутствие одноименнозаряженных частиц, как на поверхности полимерных молекул, так и в растворе приводит к уменьшению размеров частиц комплекса. Предположительная схема ассоциации кавитанда с ПАК при возрастающей концентрации кавитанда приведена на рис. 5.

В табл. 2 приведены размеры частиц в растворах Кв–ПАК, хранившихся в течение трех недель при комнатной температуре без перемешивания. Можно видеть, что частицы в растворах III и IV подвержены более медленному укрупнению, что связано с их более высокими значениями поверхностного потенциала частиц, и приводит к их относительной стабильности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами кондуктометрии, флуориметрии пирена, динамического рассеяния света, измерения электрокинетического потенциала проанализированы процессы ассоциации, идущие в коллоидном растворе ПАК при возрастающей концентрации катионного амфифильного кавитанда. Показано, что выбор концентрационных условий влияет на размер, заряд и гидрофильно-гидрофобный баланс в системе кавитанд–ПАК. С ро-



Рис. 4. Кривые распределения по размерам (а–д) и ξ -потенциалам (а'–д') частиц ПАК (а, а') и частиц комплексов Кв-ПАК(б–д, б'–д'): (б, б') $C_{\text{KB}} = 5 \times 10^{-5}$ моль/л (область I), (в, в') $C_{\text{KB}} = 1.5 \times 10^{-4}$ моль/л (область II), (г, г') $C_{\text{KB}} = 5 \times 10^{-4}$ (область II), (д, д') $C_{\text{KB}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л (область IV). Области I–IV соответствуют концентрационным областям, полученным методом кондуктометрии.

стом концентрации кавитанда в растворе система проходит стадии: 1) комплекса ПАК с мономерными молекулами кавитанда, 2) комплекса ПАК с самоассоциатами кавитанда, 3) область насыщения ПАК мономерными молекулами и самоассоциатами кавитанда, 4) область существования самоассоциатов кавитанда, связанных и не связанных с ПАК. Полученные данные могут быть использованы для интерпретации данных систем полиэлектролит — амфифильный макроцикл и подбора супрамолекулярных систем с определенными характеристиками заряда и размера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Институту органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанского научного центра РАН, № 122011800132-5, и за счет средств субсидии, выделенной Казанскому фе-



Рис. 5. Схема взаимодействия ПАК-Кв при росте концентрации кавитанда в растворе.

деральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, № 0671-2020-0063.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В. и др. Функциональные супрамолекулярные системы: дизайн и области применения // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 8. С. 895–1107.
- Jie K., Zhou Y., Yao Y., Huang F. Macrocyclic amphiphiles // Chemical Society Reviews. 2015. V. 44. P. 3568–3587.
- Shinkai S., Mori S., Koreishi H. et al. Hexasulfonated calix[6]arene derivatives: a new class of catalysts, surfactants, and host molecules // Journal of the American Chemical Society. 1986. V. 108. P. 2409–2416.
- 4. *Zhu H., Shangguan L., Shi B. et al.* Recent progress in macrocyclic amphiphiles and macrocyclic host-based supra-amphiphiles // Materials Chemistry Frontiers. 2018. V. 2. P. 2152–2174.
- Zheng Z., Geng W.-Ch., Xu Z., Guo D.-S. Macrocyclic amphiphiles for drug delivery // Israel Journal of Chemistry. 2019. V. 59. P. 913–927.
- Morozova Ju.E., Myaldzina C.R., Voloshina A.D. et al. Calixresorcine cavitands bearing lipophilic cationic fragments in the construction of mitochondrial-targeting supramolecular nanoparticles // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. V. 642. P. 128622.
- Mohsenipour A.A., Pal R. A Review of polymer–surfactant interactions // Handbook of Surface and Colloid Chemistry Fourth Edition. / Ed. by Birdi K.S. CRC Press, 2015. P. 639.

- Pal A., Maan R. Interactional behavior of surface active ionic liquid lauryl isoquinolinium bromide and anionic polyelectrolyte poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) sodium salt in aqueous solution // Colloid and Polymer Science. 2018. V. 296. P. 483–494.
- Wang Y.-X., Guo D.-S., Duan Y.-C. et al. Amphiphilic p-sulfonatocalix[4]arene as "drug chaperone" for escorting anticancer drugs // Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 9019.
- 10. *Wang K.-P., Chen Y., Liu Y.* A Polycation-induced secondary assembly of amphiphilic calixarene and its multi-stimuli responsive gelation behavior // Chemical Communications. 2015. V. 51. № 9. P. 1647–1649.
- 11. Zakharova L.Ya., Syakaev V.V., Voronin M.A. et al. NMR and spectrophotometry study of the supramolecular catalytic system based on polyethyleneimine and amphiphilic sulfonatomethylated calix[4]resorcinarene // The Journal of Physical Chemistry C. 2009. V. 113. № 15. P. 6182–6190.
- Kazakova E., Morozova Ju., Mironova D. et al. Influence of amidoammonium calix[4]resorcinarenes on methyl orange protolytic equilibrium: supramolecular indicator systems // Supramolecular Chemistry. 2013. V. 25. № 12. P. 831–841.
- 13. Гайнанова Г.А., Вагапова Г.И., Князева И.Р. и др. Агрегация в бинарной системе на основе каликс[4]резорцина, функционализированного фосфониевыми группами, и гидрофильных полимеров // Макрогетероциклы. 2016. Т. 9. № 1. С. 23–28.
- Shalaeva Ya.V., Morozova Ju.E., Syakaev V.V. et al. Supramolecular nanoscale systems based on amphiphilic tetramethylensulfonatocalix[4]resorcinarenes and cationic polyelectrolyte with controlled guest molecule binding // Supramolecular Chemistry. 2017. V. 29. N
 № 4. P. 278–289.
- 15. *Morozova Ju. E., Syakaev V.V., Shalaeva Ya.V. et al.* The supramolecular polymer complexes with oppositely charged calixresorcinarene: hydrophobic domain formation and synergistic binding modes // Soft Matter. 2018. V. 14. № 10. P. 1799–1810.
- Swift T., Swanson L., Geoghegan M., Rimmer S. The pH-responsive behaviour of poly(acrylic acid) in aqueous solution is dependent on molar mass // Soft Matter. 2016. V. 12. P. 2542–2549.

УДК 544.344.3:66.065.2

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПАН–N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИД–ВОДА

© 2022 г. Е. Э. Пальчикова^{1,} *, И. С. Макаров¹, М. В. Миронова¹, М. И. Виноградов¹, Л. К. Голова¹, В. Г. Куличихин¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия *e-mail: shatokhina@ips.ac.ru Поступила в редакцию 24.04.2022 г. После доработки 06.06.2022 г.

Принята к публикации 29.06.2022 г.

Методом оптической интерферометрии исследованы массообменные процессы, протекающие при растворении тройного сополимера ПАН, и установлены предельные концентрации растворов сополимера в различных кристаллогидратных формах N-метилморфолин-N-оксида (NMMO). С помощью методов спектра мутности, интерферометрии и оптической микроскопии изучено влияние природы осадителя на фазовые превращения системы в процессе коагуляции раствора и определены осадительные числа при введении в разбавленные растворы ПАН воды и водных растворов NMMO (20–50 мас. %). Для водного коагулянта осадительное число для раствора ПАН в NMMO почти в 4 раза ниже соответствующего значения для традиционных растворов ПАН в ДМСО и ДМФА, что обусловлено высоким сродством NMMO к воде. Анализ диффузионных процессов при контакте раствора ПАН с коагулянтами позволила выявить условия получения практически бездефектной пленки ПАН, которые могут быть перенесены на реальные процессы формования. С этой точки зрения, оптимальными осадителями растворов ПАН являются водные растворы, содержащие порядка 20% NMMO, в то время как 50%-ные растворы осадителями не являются.

DOI: 10.31857/S0023291222600055

ВВЕДЕНИЕ

Волокнообразующие сополимеры на основе акрилонитрила (ПАН) пользуются высоким спросом в различных областях народного хозяйства и техники. Прежде всего, это текстильная промышленность, где нет ни одного шерстеподобного материала, не содержащего ПАН. В связи с этим, проблеме получения волокон ПАН уделяется большое внимание в технической литературе. Особенностью ПАН является его неплавкость, что делает необходимым его растворение в удобных для производства волокон растворителях, изучение свойств прядильных растворов, выбор оптимального состава осадительной ванны, анализ фазовых процессов, происходящих при коагуляции струй растворов в ходе трансформации в готовые волокна, температурно-деформационные режимы формования и т.д. Таким образом, в ряду проблем, связанных с переработкой ПАН в формованные изделия, одно из важнейших мест занимает природа используемого растворителя. Наибольшее применение получили водно-солевые [1] и такие апротонные растворители, как ДМСО, ДМФА, ДМАА и др. [2].

Поиски более эффективных растворителей продолжаются и по настоящее время. К числу новых

растворителей ПАН можно отнести ионные жилкости [3, 4], а также, как впервые показано в наших исследованиях [5, 6], высокодонорный растворитель – N-метилморфолин-N-оксид (NMMO). Главным преимуществом последнего является возможность получения высококонцентрированных формовочных растворов ПАН. Эффективность взаимодействия NMMO с ПАН обеспечивает наличие в молекуле NMMO семиполярной $N \rightarrow O$ связи с двумя неподеленными электронными парами на атоме кислорода, способными взаимодействовать с двумя протон-содержащими или полярными группами. Однако, благодаря высокой электронодонорной активности N \rightarrow O группы, NMMO легко образует и кристаллогидраты: моногидрат с $T_{nn} = 76^{\circ}$ С, бигидрат с $T_{nn} = 28^{\circ}$ С, а также серию сесквигидратов с промежуточными точками плавления, характеризующиеся различной растворяющей способностью. Казалось бы, наличие воды в растворителе благоприятно для растворения только гидрофильных полимеров, но оказалось, что NMMO растворяет и гидрофобные полиэфиры, и полиамиды, и сополимеры на основе акрилонитрила [7]. По-видимому, основным в механизме растворения является не только разрушение имеющихся в полимерах H-связей, но и влияние N-оксидной группы на процесс перераспределения электронной плотности взаимодействующих полярных групп разных макромолекул в пользу формирования соответствующих связей с молекулами растворителя.

Основными способами формования ПАН волокон из растворов в традиционных растворителях являются мокрый, в котором фильера погружена в осадитель [8, 9], сухой (без использования осадителя), когда струи прядильного раствора попадают в нагретую шахту, где растворитель испаряется и формируются волокна [10], сухо-мокрый (сформировавшиеся на выходе из фильеры струи раствора проходят через воздушный зазор и далее попадают в ванну с осадителем) [11] и, недавно разработанный в ИНХС РАН, механотропный [12], в котором распад раствора на фазы происходит за счет интенсивного растяжения свободных струй прядильного раствора.

В промышленной практике наибольшее распространение получили мокрый и сухо-мокрый способы формования ПАН волокон [13]. Формование волокон этими способами подразумевает коагуляцию раствора при его контакте с нерастворителем (осадителем) и формирование гель-волокна, способного к фильерной и ориентационной вытяжкам, в ходе которых удаляется растворитель и формируется твердое волокно. Массообменные процессы в осадительной ванне являются одной из основных стадий, где формируется структура и морфология будущих волокон или пленок [14].

К числу факторов, позволяющих регулировать скорость и глубину взаимодействия осадителя с раствором, относятся: химическая природа полимера, состав раствора и его реологические свойства, природа осадителя, температура, концентрация раствора и др. [15-18]. Как показано многочисленными исследованиями, ключевую роль в поведении полимерных растворов при формовании играет эволюция фазового равновесия полимерных систем [19]. Так, в работах [20-22] предложено использование топологического анализа фазовых равновесий полимерных систем и рассмотрен принцип взаимной независимости различных типов равновесия. В простейшем случае, эволюцию фазовых превращений при контакте раствора с коагулянтом оценивали с позиций фазового равновесия бинарной системы полимеррастворитель, описываемого бинодалью. Переход системы из состояния истинного раствора в двухфазную область, сопровождаемый гелеобразованием, происходит за счет изменения параметра взаимодействия Флори–Хаггинса, вызываемого присутствием нерастворителя (осадителя) или изменением температуры [23, 24].

В этих условиях происходит распад раствора на разбавленную и концентрированную по полимеру фазы. Формально, при более медленном росте концентрированной фазы формируется гель, который представляет собой совокупность двух равновесных фаз с незавершенным фазовым разделением. При более быстром росте концентрированной фазы происходит полный распад системы на фазы с их макроразделением, что может приводить к потере сплошности материала. Таким образом, в процессе коагуляции струй раствора существенное влияние на процессы распада на фазы, форму и размеры фрагментов образующихся фаз оказывают термодинамика и кинетика фазовых превращений, создающая предпосылки для формирования различных промежуточных физических форм, как то: незавершенный фазовый распад (образование гелей-студней), жидкофазное расслоение, кристаллизация либо полимера, либо растворителя, и т.д. [21].

Эти основополагающие представления об эволюции фазового состояния растворов были перенесены на формование волокон из растворов полимеров и легли в основу интерпретации многочисленных экспериментальных данных. Так, в работах по изучению фазовых превращений в тройных системах ПАН-растворитель (ДМСО, ДМФА)-осадитель [25, 26] достаточно подробно изучены массообменные процессы при взаимодействии раствора с коагулянтом, приводящие к изменению фазового состояния трехкомпонентной композиции и формирование первичной структуры пленки/волокна.

Так как NMMO является и наиболее популярным в настоящее время растворителем целлюлозы и широко используется в технологической практике, то некоторые аспекты формования целлюлозных и ПАН волокон оказываются общими и поэтому могут быть сопоставимыми. Анализ процесса коагуляции растворов целлюлозы в NMMO разными коагулянтами была проведена в работах [27-29], в которых на основании двойных фазовых диаграмм была показана разница в кинетике осаждения в гомогенном и гетерогенном режимах, регулируемых температурой коагулянта. Оценка "жесткости" и "мягкости" процесса осаждения позволила построить гипотетическую диаграмму состояния с суперпозицией аморфного и кристаллического равновесий.

В этой связи чрезвычайно важным является изучение и анализ фазовых превращений в системе ПАН–NMMO–осадитель, начиная от получения растворов в различных кристаллогидратах NMMO до осаждения при контакте с осадителями различной термодинамической афинности (сродства) по отношению к растворителю, что позволит в дальнейшем направленно выбирать состав осадительных ванн, обеспечивающих формирование однородной и способной эффективно деформироваться и ориентироваться первичной морфологии. Именно этим вопросам и посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тройной сополимер состава: 93.0% акрилонитрила, 5.7% метилакрилата и 1.3% итаконовой кислоты (базовый сополимер волокна Нитрон, ООО "Саратоворгсинтез"). В качестве прямого растворителя ПАН использовали N-метилморфолин-N-оксид (Demochem, Китай), с содержанием воды 13.3% – моногидратная форма (МГ NMMO) и 10% – высокоплавкая сесквигидратная форма (ВП NMMO), с температурами плавления ~76 и ~120°С соответственно.

Содержание воды в NMMO определяли с помощью методов титрования по Фишеру (ЭКСПЕРТ-007М, Россия), а также по точке плавления растворителя с помощью поляризационной микроскопии (Boetius, VEB Kombinat Nadema, бывшая ГДР) и метода дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC 2920 (TA Instruments, США)).

Для определения т.н. осадительных чисел проводили измерения коэффициентов пропускания растворов с добавками осадителя в диапазоне длин волн 315–980 нм использовали фотоэлектрический колориметр КФК-2 (ПО "Загорский оптико-механический завод", Россия). Основная абсолютная погрешность колориметра при измерении коэффициентов пропускания не более $\pm 1\%$. Для задания и поддержания температуры в рабочей камере колориметра использовали электрическую нагревательную поверхность, температуру которой контролировали с помощью термопары. Исследования проводили при $T = 100^{\circ}$ С.

Контроль за содержанием растворителя в осадительных составах осуществляли по величине показателя преломления раствора NMMO в воде, определяемой с помощью рефрактометра [30].

Растворимость ПАН в NMMO и изменение фазового состояния бинарной системы полимеррастворитель изучали методом оптической интерферометрии в интервале температур от 70 до 120°С. Данный метод позволяет регистрировать процесс взаимодиффузии растворителя и полимера. Пленку ПАН и NMMO приводили в контакт в клиновидном зазоре с двухгранным углом 2°, образованном двумя полупрозрачными стеклами с высокой отражательной способностью. Момент соприкосновения расплавленного NMMO с пленкой толщиной 93 мкм, наблюдаемый в микроскопе, считали началом процесса взаимодействия компонентов.

Монохроматический лазерный луч при прохождении через ячейку генерирует две интерференционные картины, присущие ПАН и NMMO, разделенные фазовой границей. При знании показателей преломления композиций анализ про-



Рис. 1. Фазовая диаграмма системы NMMO– $H_2O: I - M\Gamma$ NMMO воды, II – бигидрат NMMO.

филей концентрации в диффузионной зоне позволяет рассчитать параметры диффузионного процесса и по определенным граничным концентрациям построить фазовые диаграммы. Аналогичную процедуру проводили и для моделирования процесса формования волокон и пленок, наблюдая за диффузионным массообменом между раствором ПАН и осадителем. Методика проведения эксперимента и обработка интерферограмм не отличались от традиционных [31, 32]. Эксперименты проводили в режиме ступенчатого нагрева и охлаждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности процесса растворения тройного сополимера ПАН в различных кристаллогидратах NMMO были изучены с помощью метода интерферометрии при 120°С в температурной области, лежащей выше температуры плавления используемых растворителей – МГ NMMO и ВП NMMO (сесквигидрата), т.е. выше кривой ликвидуса, согласно фазовой диаграмме системы NMMO–вода, представленной на рис. 1.

Подробный анализ фазового равновесия в системе NMMO-вода был выполнен методами поляризационной микроскопии и ДСК в [33]. Точки, соответствующие полному исчезновению кристаллической фазы, образуют линию ликвидуса. Кроме однофазной области L, где происходит полная взаимная растворимость NMMO и воды, на фазовой диаграмме наблюдаются несколько двухфазных областей: (L + BH) – равновесие между насыщенным раствором и бигидратом NMMO, (L + MH) – равновесие между насыщенным раствором и моногидратом NMMO, (L + AS) – равновесие между насыщенным раствором и безводным раство-



Рис. 2. Интерферограммы систем ПАН-МГ NMMO (a, б) и ПАН-ВП NMMO (b, г) через 1 (a, b) и 40 (б, г) мин после контакта компонентов, $T = 120^{\circ}$ С.

рителем, (BH + MH) – смесь кристаллов бигидрата и моногидрата NMMO и (MH + AS) – смесь кристаллов моногидрата и безводного растворителя. Ход линии ликвидуса и положение линии солидуса, соответствующей композиции (MH – BH), позволяет ожидать инконгруентное плавление с разложением кристаллогидратов NMMO.

На рис. 2 представлены интерферограммы, иллюстрирующие формирование зон взаимодиффузии в системе ПАН-МГ NMMO и ПАН-ВП NMMO. В зоне контакта компонентов – жидкого МГ ММО и оптически прозрачной твердой пленки ПАН формируется фазовая граница (Φ). Зоны I и IV соответствуют областям 100%-ных компонентов, зоны II и III – областям диффузии ПАН в МГ NMMO и МГ NMMO в ПАН, соответственно. Обращает на себя внимание большая ширина диффузионной области со стороны растворителя, которая, наряду с большими загибами интерференционных полос, свидетельствуют о высокой скорости проникновения полимера в растворитель, т.е. процесс взаимодиффузии является несимметричным. С увеличением времени контакта угол наклона полос уменьшается.

Количественная интерпретация интерферограмм с учетом частичной совместимости компонентов и температурных зависимостей показателей преломления позволила построить профили распределения концентрации в диффузионной зоне для систем ПАН–МГ NMMO и ПАН–ВП NMMO при температуре 120°С (рис. 3).

Согласно полученным данным, предельная концентрация ПАН в МГ NMMO равна 15%, а в высокоплавком NMMO – 56%. Полученные значения находятся в хорошем соответствии с величинами предельной растворимости ПАН в используемых гидратах NMMO [34].

По температурно-временным зависимостям составов сосуществующих фаз, определенным, в

качестве примера, на расстоянии 0.2 мм от фазовой границы, были построены кривые растворимости ПАН при 120°С в гидратах NMMO, представленные на рис. 4. Отдельно расположенные точки соответствуют предельной концентрации полимера в растворах используемых гидратов.

При ступенчатом охлаждении систем до комнатной температуры на интерферограммах наблюдается появление кристаллов NMMO (рис. 5).

Следует отметить, что если кристаллизация МГ NMMO в растворе ПАН проявляется в районе 80°С, т.е. температуре, соответствующей точке плавления МГ NMMO, то в ВП NMMO кристаллогидрат начинает образовываться только при 70°С. Отсюда следует, что высококонцентрированные растворы ПАН в маловодном NMMO, в котором свободных валентностей существенно больше, чем в МГ NMMO, склонны к переохлаждению фактически на ~50°С, что, по-видимому, обусловлено высокой энергией взаимодействия свободных N–O групп с функциональными группами полимера.

Имея представление о кинетике растворения ПАН в различных кристаллогидратах NMMO, на следующем этапе работы перешли на получение концентрированных растворов по методу твердофазного растворения целлюлозы, описанному в [34, 35]. Согласно этому подходу, в условиях всестороннего сжатия и сдвига между твердыми частицами целлюлозы и кристаллического NMMO при комнатной температуре протекают механохимические процессы взаимодействия N-оксидных групп растворителя с гидроксильными группами целлюлозы, приводя к разрушению сетки Н-связей полимера и, фактически, образование твердых пред-растворов. При нагреве выше точки плавления NMMO они плавятся и переходят в высококонцентрированные, текучие растворы, характеризующиеся достаточно высокой степенью гомогенности.



Рис. 3. Профили распределений концентраций в системах ПАН–МГ NMMO (а) и ПАН–ВП NMMO (б) при температуре 120°С. Ф – фазовая граница, II – область диффузии ПАН в NMMO, III – области диффузии NMMO в ПАН.

Как оказалось, несмотря на гидрофобную природу ПАН, наличие в нем высокополярных функциональных групп сомономеров обеспечивает эффективное взаимодействие с NMMO в процессах твердофазной активации/растворения [36— 38]. Отличительной особенностью этих процессов является постоянство фазового состава системы в процессе растворения полимера от стадии приготовления "твердых растворов" до их плавления и перехода в текучее состояние. Другими словами, никаких фазовых изменений компонентов ни в процессе механического воздействия на смесь твердых порошков, ни их плавления не происходит.

Поскольку мы работаем с трехкомпонентной системой ПАН–NMMO–вода, то для описания фазовых равновесий в ней целесообразно работать с тройной фазовой диаграммой (рис. 6), которая была построена с использованием двух ме-



Рис. 4. Кривые растворимости ПАН в МГ NMMO и ВП NMMO при 120°С.

тодов перевода ПАН в раствор. Метод твердофазной активации-растворения был описан выше. Но наряду с этом методом, существует и иной, суть которого состоит в предварительной обработке полимера водным раствором NMMO. содержащим не менее 40% воды. Данный подход широко используется в промышленных процессах получения прядильных растворов целлюлозы в NMMO [39]. Несмотря на то, что при столь высоком содержании воды такой раствор не является растворителем, он облегчает проникновение жидкой фазы в микроволокна целлюлозы. Далее следует многоступенчатое удаление воды до ее содержания в растворителе менее 13.3%, получение жидких прядильных растворов и их формование. Процесс получил название ММО-процесс. Аналогичный подход был использован и для растворения ПАН.

Затемненная область на диаграмме отвечает формированию гомогенных растворов ПАН. Представленные в этой области светлые точки соответствуют растворам с содержанием ПАН от 10 до 56%, полученным по твердофазному процессу.

Фактически, с точки зрения расположения зоны истинных растворов в данном растворителе, форма этой диаграммы аналогична диаграмме системы целлюлоза–NMMO-вода [36, 37]. В частности, растворение начинается при содержании воды в NMMO равным или менее 13.3%, отвечающем моногидрату (рис. 1). Данное обстоятельство свидетельствует о том, что это критическое содержание воды для растворения обоих полимеров, хотя механизм растворения является существенно различным. В случае ПАН речь идет не о разрушении плотной сетки Н-связей, характерной для целлюлозы, а скорее о "точечном" взаимодействии –N–О групп с карбоксильными или акрилатными группами, содержание которых в

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ



Рис. 5. Интерферограммы системы ПАН–МГ NMMO (а–в) и ПАН–ВП NMMO (г–е) при охлаждении: а, г – 120° С; б, д – 90° С; в, е – 70° С.



Рис. 6. Схематическая диаграмма состояния системы ПАН–NMMO–H₂O при 120°C.

сополимере ПАН не превышает 2–3%, но те нарушения в структуре полимера, которые создаются при таком локальном взаимодействии, распространяются на соседние участки макромолекулы, ослабляя взаимодействия нитрильных групп и приводя к сольватации и растворению полимера. Схематическое изображение стадий ММО-процесса получения растворов ПАН в NMMO, т.е. поэтапного удаления избытка воды, представленное темными точками на диаграмме, позволяет проследить изменение состава трехкомпонентной системы ПАН–NMMO–H₂O. На рис. 7 показан

ПАЛЬЧИКОВА и др.



Рис. 7. Фотографии системы ПАН–NMMO–вода с различным содержанием воды: а – 50, б – 28, в – 13.3% (микрофотография раствора).

внешний вид композиций на каждом этапе. При обработке 0.1 г ПАН 1.6 мл 50%-ного водного раствора NMMO формируется дисперсия частиц полимера с распределением близким к однородному (рис. 7а и крайняя правая точка на рис. 6). Второй этап — частичное удаление избытка воды и образование суспензии состава: 7% ПАН, 28% H_2O и 65% NMMO (рис. 76 и средняя точка на диаграмме). При дальнейшем удалении избытка воды происходит собственно растворение при составе компонентов: ~10% ПАН, ~13.3% H_2O и 76.7% NMMO (черная точка в заштрихованной области диаграммы и микрофотография растворе на рис. 7в).

Учитывая то, что ПАН — гидрофобный полимер, водная активация для него, в отличие от системы с целлюлозой, малоэффективна. Более того, в отличие от твердофазного способа, где среднее время приготовления раствора не превышает 10–15 мин, растворение по ММО-способу (с удалением избыточной воды) занимает значительно больший промежуток времени и сопряжено с достаточно сложными процессами вакуумной отгонки или выпарки воды из вязкой системы, подвергаемой воздействию температуры.

Линия, соединяющая темные точки на диаграмме, демонстрирует эволюцию состава и фазовых превращений системы ПАН-ММО-вода от двухфазной дисперсии до однофазного раствора, происходящее при уменьшении содержания в системе только одного компонента – воды. Эта особенность позволяет проанализировать характер поведения системы и в обратном направлении т.е. при увеличении содержания воды, в какой-то степени моделирующей формование волокон в водный осадитель. Гипотетически, двигаясь по диаграмме слева направо и пересекая кривую растворимости в направлении повышения содержания нерастворителя — воды, трехкомпонентная композиция попадает в область распада на фазы. В переводе на язык формования волокон это означает появление высококонцентрированной фазы, придающей струе раствора в осадителе консистенцию

гель-волокна, и разбавленной по полимеру фазы, играющей роль дисперсионной среды.

Анализ таких трансформаций фазового состава системы в процессе коагуляции позволяет выбрать наиболее оптимальные условия выделения полимера из раствора. В качестве параметра, характеризующего глубину коагуляции полимерных растворов, часто используют осадительное число требуемое количество осадителя, вызывающего распад раствора на фазы. Как правило, этот процесс вызывает изменение оптических свойств раствора, т.е. появление мутности. Традиционно, этот параметр определяют на основании фазовых превращений разбавленных растворов, происходящих под действием коагулянтов.

Методика определения осадительных чисел состоит в постепенном введении нерастворителя в 1%-ный раствор полимера и определению его мутности в момент начала коагуляции. Для растворов ПАН в ДМСО, ДМФА и этиленкарбонате – наиболее популярных на практике растворителей ПАН, осадительные числа при использовании в качестве осадителя воды составляют 13.5, 13.5 и 18 мл, соответственно [38]. Осадительное число можно использовать в качестве оценки термодинамической активности осадителей, а также оценивать их "мягкость/жесткость" по отношению к интенсивности процесса коагуляции. Так, малые значения осадительного числа говорят о большом сродстве осадителя к растворителю [40] и указывают на высокую скорость фазового распада, т.е. на "жесткий" режим формования. Высокая растворяющая способность NMMO и его высокая термодинамическая активность к воде дает основание предположить, что процесс коагуляции растворов ПАН в NMMO будет отличаться от присущего традиционным растворам при использовании одного и того же коагулянта – воды. Для определения осадительного числа использовали раствор ПАН в моногидрате NMMO, который готовили и осаждали при $T = 100^{\circ}$ C. Оптические свойства композиции определяли по изменению коэффи-



Рис. 8. Зависимость коэффициента пропускания при длинах волн 540 и 750 нм для 1%-ного раствора ПАН в МГ NMMO от содержания введенной воды.

циента пропускания (величина, обратная коэффициенту экстинкции) при различных длинах волн для образцов с различным содержанием введенной воды (рис. 8).

При добавлении в раствор до 2.5 мл воды, что соответствует концентрации 15.8%, коэффициент пропускания светового потока практически не изменяется. Дальнейшее увеличение содержания воды в системе до 16% приводит к незначительному снижению коэффициента пропускания. Наконец, при достижении содержания воды в системе 16.8% наблюдается резкое падение значений коэффициентов пропускания, т.е. раствор "мутнеет".

Таким образом, проведенное контролируемое осаждение 1%-ных растворов ПАН в NMMO водой выявило, что распад 1%-ного раствора объемом 100 мл на фазы по изменением оптических свойств системы наблюдается при добавлении 3.5 мл (16.8%) воды. Это означает, что в случае NMMO в качестве растворителя значения осадительного числа при коагуляции раствора водой почти в 4 раза ниже, чем для ДМСО и ДМФА, и в 5 раз ниже по сравнению с системами на основе этиленкарбоната, что подтверждает высказанное ранее предположение об особенностях процесса осаждения растворов ПАН в NMMO водой по сравнению с растворами в традиционных апротонных растворителях.

В промышленных процессах 100%-ный осадитель, например, вода, используется крайне редко. Такой осадитель приводит к высоким скоростям выделения полимерной фазы и образованию дефектной морфологии волокон, приводящей к их невысоким механическим характеристикам. Более того, регенерация таких ванн экономически не выгодна. Для снижения скоростей коагуляции используют более "мягкие" осадители – для рас-



Рис. 9. Зависимость коэффициента пропускания для 1%-ного раствора ПАН в МГ NMMO от содержания введенного 20%-ного водного раствора NMMO.

творов ПАН, как правило, водные растворы растворителя [27, 39, 41, 42]. В случае ММО-процесса, при формовании целлюлозных волокон используют осадительные ванны с содержанием растворителя порядка 20% или, в поисковом плане — спирты [29].

В связи с этим, представляло реальный интерес проанализировать процесс коагуляции раствора ПАН 20%-ным водным раствором NMMO. Соответствующие данные представлены на рис. 9.

Из приведенных зависимостей видно, что с увеличением содержания осадителя в системе до 6.3 мл (18.3%) значения коэффициента пропускания снижаются плавно. Дальнейшее увеличение доли введенного в раствор осадителя до 8.2 мл (19.8%) приводит к резкому повышению коэффициента экстинкции и раствор становится мутным.

Как обсуждалось ранее, оптимальным содержанием NMMO в осадительной ванне является 20%. Использование осадительных ванн с более высоким содержанием растворителя хотя и нетехнологично, но может быть востребовано в процессах получения мембран и полых волокон, где требуется тонкое регулирование морфологии полимерного материала.

Как видно из рис. 10, наибольшее изменение коэффициента пропускания светового потока 1%-ного раствора ПАН в МГ NMMO с различным содержанием 40%-ного водного раствора NMMO наблюдается при длине волны 750 нм, соответствующей минимальным размерам частиц выделяющейся при осаждении фазы. С увеличением содержания осадителя в системе значения коэффициента пропускания плавно снижаются, а при добавлении 12.8 мл (21%) осадителя раствор мутнеет, и значения коэффициента пропускания резко падают.



Рис. 10. Зависимость коэффициента пропускания для 1%-ного раствора ПАН в МГ NMMO с различным содержанием введенного 40%-ного водного раствора NMMO.



Рис. 11. Зависимость коэффициента пропускания для 1%-ного раствора ПАН в МГ NMMO с различным содержанием 50%-ного водного раствора NMMO.



Рис. 12. Фотографии исходного 1%-ного раствора ПАН (а) и композиций после добавления к 100 мл раствора 5.8 (б) и 19.8 (в) мл 50%-ного водного раствора NMMO.

При осаждении исследуемых растворов 50%ным водным раствором NMMO постоянства коэффициента пропускания в начальной стадии накопления в системе такого нерастворителя практически не происходит, но наблюдается более резкое его падение по сравнению с водой, 20 и 40%-ными водными растворами NMMO (рис. 11).

При добавлении более 15—20 мл такого псевдо-осадителя коэффициент пропускания достигает минимума и практически не изменяется при введении дальнейших порций 50%-ного водного раствора NMMO, т.е. такой осадитель не вызывает фазового распада и является скорее разбавителем раствора. Финальная композиция находится в термодинамически неравновесном состоянии незавершенного микрофазового разделения и кинетически устойчива.

Состояние этой системы наглядно демонстрируют приведенные на рис. 12 фотографии исходного раствора ПАН и смесевых растворов с различным количеством введенного 50%-ного водного раствора NMMO.

Как видно из представленных фотографий, добавление 19.8 мл 50%-ного водного раствора NMMO к раствору ПАН приводит к легкому помутнению, свидетельствующему о двухфазности смесевой системы при отсутствии ожидаемого гелеобразования. По-видимому, это связано с высоким содержанием растворителя в таком "осадителе", которое приводит к общему содержанию воды в композиции ~23%, что примерно соответствует бигидрату NMMO с точкой плавления ниже 35°C, который способен локально кристаллизоваться при комнатной температуре.

Как следует из полученных данных, приведенных в табл. 1, для растворов ПАН в NMMO наиболее активным — жестким осадителем является вода. Увеличение содержания NMMO в водной

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ

Коагулянт	Вода, мл	20% NMMO, мл	40% NMMO, мл	50% NMMO, мл	Вода (для 1%-ного раствора в ДМСО), мл
Осадительное число	3.5	8.2	12.8	_	13.5

Таблица 1. Осадительные числа для 1%-ного раствора ПАН в МГ NMMO с разными коагулянтами

осадительной ванне до 20 и 40% сдвигает порог осаждения вправо, тем самым увеличивается время распада на фазы, т.е. происходит смягчение водного осадителя, что способствует формированию более выгодной морфологии и улучшает технологичность процесса. При этом 50%-ный водный раствор NMMO практически не приводит к коагуляции раствора.

Осадительное число характеризует термодинамическую способность осадителя снижать активность растворителя и, тем самым, перераспределять взаимодействия полимер-растворитель в пользу полимер-полимерных контактов, но не учитывает кинетику коагуляции, представляло интерес рассмотреть кинетические особенности этого процесса. В качестве кинетического критерия взаимодействия раствор-осадитель целесообразно использовать диффузионные характеристики.

С помощью интерференционного метода были исследованы массообменные процессы, протекающие при контакте растворов ПАН в МГ NMMO с водой и водными растворами NMMO (40 и 50 мас. %). На рис. 13 представлены интерферограммы, иллюстрирующие процесс взаимодиффузии в начальный момент контакта раствора ПАН в МГ NMMO (5 мас. %) с осадителем и спустя 10 минут после начала процесса. Эти исследования проводили при температуре 95°С, превышающей температуру плавления МГ NMMO. Как видно из рис. 13а, 13г, при контакте раствора с водой в диффузионной зоне происходит формирование полимерной пленки, при этом интенсивное проникновение осадителя приводит к появлению в ней анизометричных дефектов (вакуолей). При замене воды на более мягкий осадитель (40%-ный раствор NMMO в воде) можно наблюдать формирование пленки с меньшим количеством вакуолей (рис. 136, 13д).

В случае использования в качестве жидкой фазы, контактирующей с раствором ПАН, 50%-ного водного раствора NMMO оптическая картина зоны взаимодиффузии принципиально изменяется (рис. 13в, 13е). В первые секунды контакта в диффузионной зоне формируется не полимерная пленка, а гелеобразный слой. С увеличением времени контакта он рассасывается, а интерференционные полосы непрерывно переходят из одной фазы в другую, как в случае систем с полной совместимостью. Эти данные подтверждают вывод, сделанный при анализе данных по порогу осаждения, что 50%-ный раствор NMMO не вызывает коагуляцию раствора ПАН.



Рис. 13. Интерферограммы диффузионной зоны в ходе взаимодействия 5%-ного раствора ПАН с водой (а, г) и водными растворами NMMO – 40 (б, д) и 50 мас. % (в, е) через 10 с (а, б, в) и 10 мин (г, д, е) после контакта компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем использования двух подходов: твердофазной активации смесей твердых полимера и растворителя с последующим нагреванием (1) и предварительной обработки порошка ПАН водным раствором NMMO и удалением избытка воды (2) впервые построена тройная фазовая диаграмма ПАН–МММО–вода. Использование системы двух гидратов NMMO показало, что процесс растворения ПАН начинается с моногидрата, в котором достигается максимальная концентрация полимера 15%, в то время как в NMMO, содержащем 10% воды, возможно получить даже 56%ный раствор. Исследование диффузионных процессов, протекающих при растворении пленки ПАН в различных гидратах NMMO показало, что определяющей является диффузия полимера в растворитель, а не наоборот. Моделирование процесса формования волокон/пленок позволило выявить переход от жестких коагулянтов к более мягким при добавлении растворителя в жесткий осадитель (воду). Оптимальные осадительные составы (в зависимости от области применения волокон/пленок) содержат от 20 до 40% NMMO в воле.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-79-30108).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Iovleva M.M., Smirnova V.N., Budnitskii G.A.* The solubility of polyacryonitrile // Fibre Chem. 2001. V. 33. No 4. P. 262–264. https://doi.org/10.1023/A:1012934313303
- 2. *Некрасов И.К., Кузовлева Р.В.* Свойства полиакрилонитрила в водных растворах роданистого натрия // Высокомолек. соед. Сер. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2607–2611.
- Zhang J., Yamagishi N., Gotoh Y. Facilitated fibrillation of regenerated cellulose fibers by immiscible polymer blending using an ionic liquid // Cellulose. 2019. V. 26. P. 889–902.
 - https://doi.org/10.1007/s10570-018-2120-9
- Byrne N., Leblaisa A., Fox B. Preparation of polyacrylonitrile-natural polymer composite precursors for carbon fiber using ionic liquid co solvent solutions // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 3424–3429. https://doi.org/10.1039/C3TA15227H
- Makarov I.S., Golova L.K., Kuznetsova L.K., Rebrov A.V., Berkovich A.K., Skvortsov I.Yu., Kulichikhin V.G. Composite fibers based on cellulose and polyacrylonitrile copolymers // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 6. P. 1351–1356.
- Golova L.K., Makarov I.S., Vinogradov M.I., Kuznetsova L.K., Kulichikhin V.G. Morphological features and rheological properties of combined cellulose and polyacrylonitrile solutions in N-methylmorpholine-N-

oxide // Polym. Sci. Ser. A. 2018. V. 60. P. 796–804. https://doi.org/10.1134/S0965545X18060056

- Голова Л.К., Макаров И.С., Матухина Е.В., Купцов С.А., Шамбилова Г.К., Куличихин В.Г. Кристаллосольваты термотропных алкиленароматических сополиэфиров и поли-*м*-фениленизофталамида с N-метилморфолин-N-оксидом // Высокомолек. соед. Сер. А. 2008. Т. 50. № 6. С. 1020–1036.
- Pakshver E.A. Advances in the production of polyacrylonitrile fibres (review) // Fibre Chem. 1977. V. 8. № 5. P. 463–474. https://doi.org/10.1007/BF00546830
- 9. *Mezhirov M.S.* The gelation time in wet spinning // Fibre Chem. 1973. V. 4. № 4. P. 367–369. https://doi.org/10.1007/BF00545782
- 10. Knoop M.T., Lieske A. Pat. 11180869B2 USA. 2016.
- Kruchinin N.P., Spirova T.A., Medvedev V.A., Serkov A.T., Radishevskii M.B., Volodin V.I., Prokhorov V.A., Krutova I.N., Egorova R.V., Grekhova E.V. Morphological and structural features of polyacrylonitrile fibres spun by the dry-wet method // Fibre Chem. 1992. V. 23. № 3. P. 169–174. https://doi.org/10.1007/BF00545854
- Kotomin S.V., Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu. Mechanotropic mechanism of electrospinning // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 1981. P. 020183. https://doi.org/10.1063/1.5046045
- 13. *Mezhirov M.S.* A new method of studying the gelation rate in wet spinning // Fibre Chem. 1972. V. 3. № 3. P. 247–250. https://doi.org/10.1007/BF00543240
- Skvortsov I.Y., Kulichikhin V.G., Ponomarev I.I., Varfolomeeva L.A., Kuzin M.S., Skupov K.M., Volkova Y.A., Razorenov D.Y., Serenko O.A. Solubility, rheology, and coagulation kinetics of poly-(o-aminophenylene)naphthoylenimide solutions // Polymers. 2020. V. 12. № 11. P. 2454.

https://doi.org/10.3390/polym12112454

- Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu., Mironova M.I., Ozerin A.N., Kurkin T.S., Berkovich A.K., Frenkin E.I., Malkin A.Ya. From polyacrylonitrile, its solutions, and filaments to carbon fibers II. Spinning PAN-precursors and their thermal treatment // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. № 4. P. 1099–1113. https://doi.org/10.1002/adv.21761
- 16. Peng G.-Q., Zhang X.-H., Wen Y.-F., Yang Y.-G., Liu L. Effect of coagulation bath DMSO concentration on the structure and properties of polyacrylonitrile (PAN) nascent fibers during wet-spinning // J. Macromol. Sci. Part B. 2008. V. 47. № 6. P. 1130–1141. https://doi.org/10.1080/00222340802403214
- Hao J., An F., Yu Y., Zhou P., Liu Y., Lu Ch. Effect of coagulation conditions on solvent diffusions and the structures and tensile properties of solution spun polyacrylonitrile fibers // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. № 5. P. 44390.

https://doi.org/10.1002/app.44390

 Wang Y.-X., Wang C.-G., Yu M.-J. Effects of different coagulation conditions on polyacrylonitrile fibers wet spun in a system of dimethylsulphoxide and water // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 104. № 6. P. 3723–3729. https://doi.org/10.1002/app.25723

- 19. Koningsveld R., Stockmayer W.H., Nies E. Polymer Phase Diagrams: A Textbook. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- Папков С.П., Ефимова С.Г. О классификации систем полимер–растворитель // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 11. С. 1984–1989.
- 21. Иовлева М.М., Бандурян С.И. Фазовые равновесия в системах полимер-растворитель: развитие в области волокон // Высокомолекулярные соединения. 2010. Т. 52. № 11. С. 2033–2037 (Iovleva M.M., Banduryan S.I. // Polym. Sci. Ser. A. 2010. V. 52. Р. 1228.)
- 22. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
- Flory P.J. The configuration of real polymer chains // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 303. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2853-7_5
- Huggins M.L.In: Ulrich R.D. (eds) Macromolecular science. Contemporary topics in polymer science, vol. 1. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2853-7 6
- Dong R., Zhao J., Zhang Y., Pan D. Morphology control of polyacrylonitrile (PAN) fibers by phase separation technique // J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. 2009. V. 47. № 3. P. 261–275.
- 26. *Pakshver E.A., Kalabin A.L.* Gelation in spinning chemical fibres from solutions of polymers // Fiber Chem. 2005. V. 37. № 5. P. 315–318.
- Biganska O., Navard P. Morphology of cellulose objects regenerated from cellulose–N-methylmorpholine N-oxide–water solutions // Cellulose. 2009. V. 16. P. 179–188.
- Romanov V.V., Kruchinin N.P., Lunina O.B., Trifonova N.P., Kulichikhin V.G. Effect of precipitation conditions on the properties of yarns obtained from solutions of cellulose in methylmorpholine oxide // Fibre Chem. 1986. V. 17. P. 417–419. https://doi.org/10.1007/BF00543772
- Makarov I.S., Golova L.K., Vinogradov M.I., Mironova M.V., Arkharova N.A., Klechkovskaya V.V., Kulichikhin V.G. Morphological transformations in the process of coagulation of cellulose solution in N-methylmorpholine N-oxide with isobutanol // Polym. Sci. Ser. C. 2021. V. 63. P. 161–169. https://doi.org/10.1134/S181123822102003X
- 30. *Biganska O.* PhD Thesis. Paris: École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.

- Bairamov D.F., Chalykh A.E., Feldstein M.M., Siegel R.A., Platé N.A. Dissolution and mutual diffusion of poly(Nvinyl pyrrolidone) in short-chain poly(ethylene glycol) as observed by optical wedge microinterferometry // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 85. P. 1128–1136. https://doi.org/10.1002/app.10635
- 32. Чалых А.Е. Диффузия метод исследования полимерных систем // Высокомолек. соед. 2001. Т. 43. № 12. С. 2304–2328.
- Платонов В.А., Куличихин В.Г., Белоусов Ю.Я. // Сб. тез. докл. Всесоюз. семинара "Структура и реакционная способность целлюлозы и ее производных". Минск, 1982.
- 34. Golova L.K., Bondarenko G.N., Makarov I.S., Kuznetsova L.K., Vinogradov M.I., Kulichikhin V.G. Peculiarities of dissolving polyacrylonitrile copolymer containing methylsulfo groups in N-methylmorpholine-Noxide // Polym. Sci. Ser. A. 2020. V. 62. P. 597–606. https://doi.org/10.1134/S0965545X20060036
- Makarov I.S., Golova L.K., Kuznetsova L.K., Shljakhtin A.V., Nifant'ev I.E., Kulichikhin V.G. Πατ. 2541473C2 PΦ. 2013.
- Golova L.K. New cellulose fiber lyocell // Rus. J. Gen. Chem. 2002. V. XLVI. P. 49–57.
- 37. Куличихин В.Г., Голова Л.К. Растворы целлюлозы в оксидах третичных аминов: межмолекулярные взаимодействия, структура, реология. Научные основы химической технологии углеводов. М.: ЛКИ, 2008.
- Лакшвер А.Б. Карбоцепные волокна. М.: Химия, 1966.
- Fink H.P., Weigel P., Purz H.J. Formation of lyocelltype fibres with skin-core structure // Lenzing. Ber. 1998. V. 78. P. 41.
- Основы физики и химии полимеров / Под ред. В.Н. Кулезнева. Учебное пособие для вузов. М.: Высш. школа, 1977.
- 41. *Romanov V.V., Sokira A.N., Lunina O.B., Iovleva M.M.* Morphological features of the structure of fibres prepared from solutions of cellulose in methylmorpholine oxide // Fibre Chem. 1988. V. 20. № 1. P. 38.
- Голова Л.К., Бородина О.Е., Кузнецова Л.К., Любова Т.А., Крылова Т.Б. Твердофазный ММО-процесс // Хим. волокна. 2000. № 4. С. 14–20 (Golova L.K., Borodina O.E., Kuznetsova L.K., Lyubova T.A., Krylova T.B. // Fibre Chem. 2000. V. 32. № 4. Р. 243.)

УДК 538.95+541.18

НЕЛИНЕЙНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ВЯЗКОУПРУГОГО ФЕРРОКОЛЛОИДА: ВЛИЯНИЕ ПОЛЯ СМЕЩЕНИЯ¹

© 2022 г. В. В. Русаков^{1, 2, *}, Ю. Л. Райхер¹

¹Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН, ул. Академика Королева, 1, Пермь, 614018 Россия ²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский проспект, 29А, Пермь, 614000 Россия *e-mail: vvr@icmm.ru Поступила в редакцию 30.04.2022 г. После доработки 25.06.2022 г.

Принята к публикации 25.06.2022 г.

Рассмотрена модель неньютоновского ферроколлоида — нанодисперсии частиц феррита в вязкоупругой жидкости, свойства которой описываются реологической схемой Джефриса. Преимущество последней в том, что она позволяет построить корректное описание броуновского движения частиц при наличии запаздывающих вязких напряжений. Изучены нелинейные отклики такого ферроколлоида на зондирующее переменное магнитное поле в условиях, когда он находится также под действием постоянного магнитного поля произвольной величины (поле смещения). В указанной ситуации спектр системы при продольном зондировании (оба приложенных поля коллинеарны) содержит дополнительные гармоники: динамическая намагниченность приобретает вклад квадратичный по амплитуде зондирующего поля, а оптическая анизотропия появляется в уже первом порядке. Показано, что спектры этих мод имеют существенные отличия от фундаментальных компонент отклика и сильно изменяются с ростом вязкоупругости жидкости-носителя коллоида. Измерение названных характеристик способно расширить набор микрореологических тестов и повысить их чувствительность.

DOI: 10.31857/S002329122270001X

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наночастицы находят разнообразное применение в биоинженерии и медицине как сами по себе (например, как контрастирующие агенты для MPT), так и в составе физико-химических комплексов (магнитные полимеросомы [1, 2], микроферрогели [3–5] и пр.). Хорошо известны уникальные свойства малых феррочастиц применительно к целевой доставке лекарств [6, 7], магнитной гипертермии [8, 9] и клеточной хирургии [10, 11].

Однако наиболее легко реализуемой и поэтому близкой к полноценному практическом использованию является применение магнитных наночастиц в качестве сенсоров для изучения масштабнозависимых реологических свойств сложных жидкостей (включая слабые гели) как неорганической, так и органической природы. В отличие от биологических применений, при микро- и нанореологическом анализе сложных жидкостей частицы не требуется целенаправленно функционализировать, необходимо и достаточно, чтобы они просто смачивались изучаемой средой [12, 13].

Уникальное преимущество магнитных частиц как реологических сенсоров – это возможность дистанционно задавать режим их движения (вращение), бесконтактно регистрировать сигнал отклика и по нему судить о свойствах среды, в которой движутся частицы. Отметим, что магнитная нанореология – именно на разработку ее теоретических основ направлена настоящая работа – предполагает, как минимум, два варианта регистрации сигнала отклика частиц. Во-первых, по динамической намагниченности, возникающей в ответ на приложение зондирующего поля. Этот способ вполне универсален, так как не накладывает ограничений на оптические свойства среды. Однако в случае прозрачных сред (или при использовании тонких слоев анализируемой жидкости) возможен и другой путь: поляризационнооптическое измерение двойного лучепреломления, индуцированного приложенным магнитным полем. Для его реализации нужны или/и анизометричные наночастицы или частицы с анизо-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S002329122270001Х для авторизованных пользователей.

тропией внутренних оптических свойств. Второе условие, очевидно, гораздо труднее в реализации, в то время как первое выполняется почти всегда. Кроме того, что есть много способов создания игольчатых или дискообразных наночастиц, анизометрию могут также создавать короткие цепочки сферических частиц, целостность которых обеспечивает магнитное диполь-дипольное взаимодействие на близких расстояниях. При зондировании, то есть под влиянием слабого приложенного поля, такие цепочки ведут себя как цельные частицы.

Таким образом, при подходящих условиях ориентация частиц ферроколлоида магнитным полем сообщает всей среде макроскопическую одноосную оптическую анизотропию. Это означает, что в намагниченном коллоиде показатели преломления света с поляризациями вдоль и поперек направления поля становятся различными. Возникающий магнито-оптический эффект (эффект Коттона–Мутона в коллоиде [13]) – он возможен как в статическом так и в динамическом вариантах – измеряется по стандартным методикам.

Высокая чувствительность магнитных и оптических измерений позволяет получать достоверные результаты при концентрации магнитных наночастиц менее 1 об. %, что хорошо сочетается с условием минимального воздействия сенсора на свойства изучаемого объекта. По этой причине анализируемую среду можно с хорошей точностью рассматривать как разбавленный ферроколлоид — систему, где взаимное влияние частиц является пренебрежимо слабым.

Регулярные перемещения (трансляционные и/или ориентационные), вызванные приложением зондирующего поля, из-за малости размеров частиц всегда происходят на фоне их броуновского движения. Поэтому учет теплового (диффузионного) фактора является необходимым моментом при построении моделей магнитной нанореологии. Перенос этой теории, хорошо развитой для обычных линейно вязких жидкостей, на вязкоупругие среды нетривиален и существенно зависит от деталей их реологии.

В настоящей работе построена модель нелинейных — магнитного и магнито-оптического откликов — ферроколлоида, несущей средой которого является жидкость Джефриса; полезность этой простой реологической схемы хорошо известна, см., например, [15, 16].

2. РОЛЬ ПОЛЯ СМЕЩЕНИЯ

Расширить возможности магнитной нанореологии позволяет его легко реализуемая в эксперименте модификация: переменное зондирующее поле накладывается на образец, уже находящийся (и достигший состояния равновесия) в постоянном магнитном поле, называемом полем смеще-

ния. Последнее является контролируемым параметром и может варьироваться в широких пределах. Очевидно, что этот дополнительный фактор дает возможность регулировать вовлеченность частиц в броуновское движение: при данной температуре в нулевом и слабом поле смещения случайные блуждания частиц максимальны, в сильном поле стохастическая компонента фактически подавлена. Другим, менее очевидным, следствием ввода поля смешения является обогашение отклика дополнительными гармониками. Так, в магнитооптическом спектре появляется основная частота, а в магнитодинамическом спектре – удвоенная. Возможность измерять эти отклики и влиять на их интенсивность составляет главное преимущество использования поля смещения, см. например, [17, 18].

Линейная динамическая магнитная восприимчивость вязкоупругого ферроколлоида (ФК), находящегося под воздействием постоянного поля, была рассмотрена ранее в работе [19]. Там в предположении, что реологию среды, окружающей каждую наночастицу, можно описать моделью Джефриса, был выполнен точный учет влияния высших моментов запаздывающего трения на низкочастотный магнитный спектр ФК. Однако, с точки зрения измерений, нелинейная восприимчивость во многих случаях является более предпочтительной характеристикой для анализа состояния системы. В частности, потому, что хотя интенсивность отклика ниже – отношение сигнал/шум в нем существенно лучше. Более того, в старших порядках по амплитуде зондирующего поля в ФК, как и большинстве систем, где намагничивание влияет на ориентационные степени свободы, возникает не только магнитный, но и магнито-оптический отклик, который хорошо регистрируется поляризационно-оптическими методами.

В отсутствие постоянного поля указанные отклики имеют разную зависимость от амплитуды H зондирующего поля: индуцированная динамическая намагниченность нечетна по H, в то время как индуцированная ориентацией оптическая анизотропия содержит только четные степени амплитуды.

В присутствии поля смещения – пусть его величина $H_0 \gg H$ – ситуация изменяется. Поскольку в таких условиях намагниченность и оптическая анизотропия системы отличны от нуля уже при нулевом зондирующем поле, отклик каждой из этих ориентационно-зависимых переменных содержит вклады всех порядков по *H*. Например, индуцированная оптическая анизотропия появляется уже на основной частоте (первая гармоника), а динамическая намагниченность приобретает вторую гармонику квадратичную по *H*. Таким образом, включение поля смещения расширяет набор возможностей для измерения параметров магнитных частиц (магнитометрия) и вязкоупругой матрицы (микрореология).

Нелинейные магнитные восприимчивости находящегося при $H_0 = 0$ — то есть изотропного вязкоупругого ферроколлоида Джефриса (ФКД) были исследованы в работе [20] с использованием приближения эффективного поля. В настоящей работе указанный подход применен для изучения нелинейных откликов (восприимчивостей) этой системы, в условиях, когда она находится под воздействием постоянного однородного магнитного поля H_0 .

3. ФЕРРОКОЛЛОИД ДЖЕФРИСА

Используемая модель представляет ФКД как ансамбль невзаимодействующих магнитожестких геометрически анизотропных (анизометричных) наночастиц, погруженных в вязкоупругую среду Джефриса см. рис. 1. Выбор этой реологической схемы – она подробно описана, например, в [15, 16] – не случаен. Он обусловлен, тем, что, удачно сочетая простоту и общность – схема Джефриса характеризуется всего тремя феноменологическими параметрами – она, в отличие от схемы Максвелла, не порождает нефизических следствий при описании броуновского движения частиц.

На качественном уровне среду Джефриса можно представить – см. рис. 1 – как взаимопроникающую смесь двух компонент. Первая из них подвижная низкомолекулярная (квази-ньютоновская) имеет коэффициент вязкости η_N . Другая компонента – высокомолекулярная (квази-максвелловская) – способна как к обратимым, характеризуемым модулем динамической упругости *G*, так и к необратимым, характеризуемым коэффициентом вязкости η_M , деформациям. Исходя из естественного условия $\eta_N \ll \eta_M$, заключаем, что реакция жидкости Джефриса на внешнее воздействие содержит две составляющих – быструю и медленную.

4. УРАВНЕНИЯ ЛАНЖЕВЕНА И ФОККЕРА–ПЛАНКА

Система уравнений, описывающих ориентационное движение броуновской частицы в жидкости Джефриса без учета инерции, имеет вид [20–22]:

$$\dot{\boldsymbol{e}} = (\boldsymbol{\Omega} \times \boldsymbol{e}),$$

$$\dot{\boldsymbol{\Omega}} = \frac{1}{\zeta_{\mathrm{N}}} \Big[-\hat{\boldsymbol{L}}\boldsymbol{U} + \boldsymbol{Q} + \boldsymbol{y}_{\mathrm{N}}(t) \Big], \quad \hat{\boldsymbol{L}} = \Big(\boldsymbol{e} \times \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{e}} \Big), \quad (1)$$

$$\Big(1 + \tau_{\mathrm{M}} \frac{\partial}{\partial t} \Big) \boldsymbol{Q} = -\zeta_{\mathrm{M}} \boldsymbol{\Omega} + \boldsymbol{y}_{\mathrm{M}}(t), \quad \tau_{\mathrm{M}} = \frac{\zeta_{\mathrm{M}}}{K},$$

где e – единичный вектор ориентации частицы, Ω – угловая скорость, U – энергия взаимодей-



Рис. 1. Схема модели ФКД: анизометричная феррочастица, погруженная в среду Джефриса; направление переменного поля соответсвует задаче о продольном зондировании.

ствия частицы с полем, а \hat{L} — оператор бесконечного малого поворота; здесь использовано стандартное обозначение для векторного произведения. Коэффициенты реакции среды задаются общепринятыми микрореологическими соотношениями [23]:

$$\zeta_{\alpha} = 6\eta_{\alpha}V, \quad K = 6GV, \quad \alpha = N, M, \quad (2)$$

где η_{α} – ньютонова ($\alpha = N$) и максвеллова ($\alpha = M$) вязкости, а V – гидродинамический объем частицы. Корреляторы случайных сил, моделирующие тепловой шум в системе, определяются с помощью флуктуационно-диссипативной теоремы и имеют вид [21, 22]:

$$\langle y_{i\alpha}(t) y_{j\beta}(t+t') \rangle = 2T \zeta_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta(t');$$
 (3)

здесь и далее температура T измеряется в энергетических единицах ($k_B = 1$). В системе уравнений (1) величина Q имеет смысл момента сил, действующих на частицу со стороны физической сетки, где время жизни зацеплений (узлов) есть τ_M . Таким образом, фазовая переменная Q моделирует запаздывающую составляющую реакции среды.

Как видно из системы (1), в рассматриваемой модели механизмы запаздывающего и обычного вязкого трения, обусловленного диссипативным взаимодействием частицы с низкомолекулярной компонентой среды, работают параллельно. Отметим, что с помощью схемы Джефриса можно описать и наличие постоянной сетки (гель); для этого нужно перейти к пределу $\tau_{\rm M} \rightarrow \infty$. Действи-

тельно, в указанном пределе уравнение для запаздывающего момента сил трения сводится [21, 22] к соотношению $\dot{Q} = -K\Omega$, означающему чисто упругую реакцию высокомолекулярной компоненты среды. Тогда, как показано в [24, 25], система (1), в случае плоского вращения частиц, превращается в одномерную модель Кельвина.

Системе стохастических уравнений (1) соответствует кинетическое уравнение (УФП) для функции распределения W(e, Q, t), получаемое стандартным способом, см., например, [20, 22]:

$$\frac{\partial}{\partial t}W = \left[\frac{1}{\zeta_{\rm N}}\left(\hat{L} - \frac{\partial}{\partial Q}\right)W\left(\hat{L} - \frac{\partial}{\partial Q}\right) + \frac{1}{\zeta_{\rm M}}\frac{\partial}{\partial Q}W\frac{\partial}{\partial Q}\right] \times \left[U + \frac{KQ^2}{2} + T\ln W\right].$$

Здесь и далее переменной Q придана безразмерная форма, то есть, произведена замена $Q \to KQ$.

Из структуры УФП следует, что его стационарным (равновесным) решением является обобщенное распределение Больцмана

$$W_0(\boldsymbol{e},\boldsymbol{Q}) \propto \exp\left[-\frac{1}{T}\left(U(\boldsymbol{e}) + \frac{KQ^2}{2}\right)\right],$$
 (5)

откуда следует, что в отсутствие поля (U = 0) равновесное состояние системы изотропно, а в постоянном внешнем поле фазовые переменные e и Q остаются статистически независимыми.

В рассматриваемой задаче магнитный дипольный момент μ закреплен (вморожен) в теле частицы, так что энергия его взаимодействия с полем имеет стандартный вид ориентационного потенциала Зеемана:

$$U(\boldsymbol{e}) = -(\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{H}) = -\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{e}\boldsymbol{H}). \tag{6}$$

Поскольку на частицу, наряду с переменным зондирующим полем H(t), действует постоянное поле смещения H_0 , полное поле можно записать в виде

$$H = H_0 + H = H_0 k + H(t) p, \ k^2 = p^2 = 1,$$
 (7)

откуда

$$U(\boldsymbol{e})/\mu H_0 = -(\boldsymbol{e}\boldsymbol{k}) - \varepsilon(\boldsymbol{e}\boldsymbol{p}),$$

$$\varepsilon = \varepsilon(t) \equiv H(t)/H_0.$$
(8)

Для расчета отклика ансамбля частиц на зондирующее поле проведем статистическое усреднение уравнений (1); этот метод хорошо зарекомендовал себя при решении широкого круга задач физической кинетики [26]. После подстановки потенциала (8), система (1) принимает форму

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

$$\dot{\boldsymbol{e}} = \gamma_{H} \left(\boldsymbol{e} \times (\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{e}) \right) + \varepsilon \gamma_{H} \left(\boldsymbol{e} \times (\boldsymbol{p} \times \boldsymbol{e}) \right) + + \gamma_{N} \left(\boldsymbol{Q} \times \boldsymbol{e} \right) + \left(\boldsymbol{u} \times \boldsymbol{e} \right). \dot{\boldsymbol{Q}} + \tilde{\gamma} \boldsymbol{Q} = -\gamma_{H} \left[\left(\boldsymbol{e} \times \boldsymbol{k} \right) + \varepsilon \left(\boldsymbol{e} \times \boldsymbol{p} \right) \right] + \tilde{\boldsymbol{u}}, \gamma_{H} = \mu H_{0} / \zeta_{N}, \quad \gamma_{\alpha} = K / \zeta_{\alpha}, \boldsymbol{u} = \boldsymbol{y}_{N} / \zeta_{N}, \quad \tilde{\boldsymbol{u}} = \boldsymbol{y}_{M} / \zeta_{M} - \boldsymbol{u}, \tilde{\gamma} = \gamma_{N} + \gamma_{M} = \gamma_{N} \left(1 + 1/q \right), \quad q = \zeta_{M} / \zeta_{N},$$
(9)

а корреляционные функции входящих сюда случайных сил u и \tilde{u} следуют из соотношений (3).

Поле смещения придает ФКД свойства одноосно анизотропной среды, это значит, что отклик системы на поле H(t) зависит от его направления относительно H_0 . Принимая H_0 за главную ось, рассмотрим продольное и поперечное зондирование. Искомые наблюдаемые величины (в безразмерном виде) выражаются через средние от соответствующих компонент вектора ориентации. В рассматриваемом случае магнитожестких частиц в этой роли выступает единичный вектор магнитного момента е, поскольку он одновременно указывает и направление главной оси наночастицы. Таким образом, получаем, что усредненный вектор ориентации е пропорционален макроскопической намагниченности: $\langle e \rangle = M / n \mu$, где *n* — числовая концентрация частиц; этот отклик будем для краткости называть "магнитным". С другой стороны, определенные компоненты квадратичного тензора $\langle e_i e_k \rangle$ пропорциональны магнито-индуцированному показателю преломления Δn , этот отклик назовем "магнито-оптическим".

Легко видеть, что в плоскости поперечной полю смещения ориентационное распределение частиц $\Phi K Д$ остается изотропным, и поэтому поперечный магнитный отклик будет содержать, как и в изотропном случае, только компоненты нечетные по степеням амплитуды H зондирующего поля, а магнито-оптический — только четные.

При зондировании в направлении вдоль поля смещения в спектре возникают дополнительные моды: в магнитном отклике — это слагаемые с четными степенями H при четных частотных гармониках, а в магнито-оптическом — нечетные вклады аналогичной структуры. Другими словами, в рассматриваемом случае продольные восприимчивости не имеют четности. Эти особенности должны проявляться и при квазиравновесном зондировании, то есть в приближении H = const(t), к рассмотрению которого мы переходим.

5. ОТКЛИК НА СТАТИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

В статическом случае поле H является стационарным фактором, возмущающим состояние системы, сформировавшееся при заданном значении H_0 . Рассмотрим сначала *поперечное зондирование*, когда вектор p = (0, 1, 0) перпендикулярен k = (0, 0, 1), то есть $H \perp H_0$. Переход в функции распределения (5) к безразмерным параметрам $\xi = \mu H/T$ и $\xi_0 = \mu H_0 / T$ (ланжевеновские аргументы) после разложения по ξ приводит к выражениям

$$W_{\rm st}^{\perp} \cong W_0(\xi_0) \frac{1 + \xi e_y + \frac{1}{2} \xi^2 e_y^2 + \frac{1}{6} \xi^3 e_y^3 + \dots}{1 + \frac{1}{2} \xi^2 e_{y0}^2 + \dots},$$

$$W_0(\xi_0) = \xi_0 \frac{\exp(\xi_0 x)}{4\pi \mathrm{sh} \xi_0}.$$
(10)

Здесь и всюду ниже угловые скобки с индексом "0" означают усреднение с равновесным распределением $W_0(\xi_0)$. Как следует из (10), все четные моменты поперечной компоненты вектора ориентации тождественно обращаются в нуль. Выполняя интегрирование по угловым переменным, и вводя вспомогательные моменты

,

$$c_{k}(\xi_{0}) \equiv \left\langle \cos^{k} \vartheta \right\rangle_{0} =$$

$$= \frac{e^{\xi_{0}} - (-1)^{k} e^{-\xi_{0}}}{e^{\xi_{0}} - e^{-\xi_{0}}} - k \frac{c_{k-1}(\xi_{0})}{\xi_{0}},$$
(11)

находим квазистатические магнитный и магнито-оптический отклики в виде

Здесь и всюду ниже аргумент ξ_0 функций c_k для краткости опущен. В изотропной системе ($H_0 = 0$) эти формулы сводятся к хорошо известным соотношениям

$$\begin{split} \left(\delta_{1} e^{\perp} \right)_{\mathrm{st}} &\equiv \left\langle e_{y} \right\rangle_{\mathrm{st}} \cong \frac{1}{3} \xi - \frac{1}{45} \xi^{3}, \\ \left(\delta_{2} e^{\perp} \right)_{\mathrm{st}} &\equiv \left\langle e_{y}^{2} \right\rangle_{\mathrm{st}} - \frac{1}{3} \cong \frac{2}{45} \xi^{2}. \end{split}$$

Если же поле смещения неограниченно растет, все коэффициенты разложений (12) монотонно стремятся к нулю.

Продольное зондирование в статическом пределе описывается функцией распределения

$$W_{\rm st}^{\parallel} \cong W_0(\xi_0 + \xi) \cong$$

$$\cong W_0(\xi_0) \frac{1 + \xi e_z + \frac{1}{2}\xi^2 e_z^2 + \frac{1}{6}\xi^3 e_z^3 + \dots}{1 + \xi c_1 + \frac{1}{2}\xi^2 c_2 + \frac{1}{6}\xi^3 c_3 + \dots},$$
 (13)

получаемой так же, как и в случае поперечного зондирования. Однако здесь вместо прямого вычисления, удобнее рассчитывать отклики, раскладывая соответствующие равновесные моменты в ряд Тейлора:

$$\begin{pmatrix} \delta_{1}e^{\perp} \end{pmatrix}_{\text{st}} \equiv c_{1} (\xi_{0} + \xi) - c_{1} (\xi_{0}) \cong \\ \cong \xi (c_{2} - c_{1}^{2}) + \frac{1}{2} \xi^{2} (c_{3} - 3c_{1}c_{2} + 2c_{1}^{3}), \\ (\delta_{2}e^{\perp})_{\text{st}} \equiv c_{2} (\xi_{0} + \xi) - c_{2} (\xi_{0}) \cong \\ \cong \xi (c_{3} - c_{1}c_{2}) + \frac{1}{2} \xi^{2} (c_{4} - 2c_{1}c_{3} + 2c_{1}^{2}c_{2} - c_{2}^{2}),$$

$$(14)$$

пользуясь соотношением

$$\partial c_n(\xi) / \partial \xi = c_{n+1}(\xi) - c_n(\xi) c_1(\xi), \qquad (15)$$

получающимся дифференцированием равновесных моментов (11). В изотропном случае выражения (14), как и должно быть, совпадают с соответствующей асимптотикой формул (12). Полученный результат показывает, что продольное зондирование порождает дополнительные отклики, они четны по степеням амплитуды зондирующего поля для намагниченности и нечетны для оптической анизотропии.

Поле смещения задает преимущественную ориентацию частиц, и зондирующее поле тем слабее возмущает это состояние, чем меньше отношение $\varepsilon_0 = H/H_0$. Иными словами, с ростом поля смещения отклики всех порядков монотонно убывают. На рис. 2 показаны результаты расчетов статических откликов по формулам (12)-(14). Как видно, с ростом H_0 все фундаментальные (существующие при $H_0 = 0$) компоненты монотонно стремятся к нулю, тогда как дополнительные гармоники сначала растут по величине, достигают максимума и затем снижаются. Из соображений непрерывности следует ожидать, что такое же поведение будет присуше амплитудам дополнительных компонент при зондировании переменным полем.

6. ПОПЕРЕЧНОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ

Рассмотрим зондирование ФКД переменным магнитным полем, направленным по нормали к полю смещения ($p \perp k$). Уравнения для наблюдаемых величин можно получить усреднением системы стохастических уравнений (9). Существенными величинами являются здесь статистические моменты -компонент вектора ориентации частицы e и вектора реакции среды $M \equiv (Q \times e)$, а также перекрестные произведения этих компонент. Макроскопические переменные, подлежащие определению – это безразмерные динамическая намагниченность $\langle e_v \rangle$ и динамическая оптическая анизотропия $\langle e_y^2 \rangle - \frac{1}{3}$.



Рис. 2. Статические отклики в зависимости от поля смещения; фундаментальные — магнитный (линейный) и магнито-оптический (квадратичный) при поперечном (*1* и *2*) и продольном (*3* и *6*) зондировании, соответственно. Дополнительные отклики при продольном зондировании: *4* — квадратичный магнитный e_{12} и *5* — линейный магнито-оптический e_{21} отклики; координаты их экстремумов суть $[e_{12}^* = -0.053, \xi_0^* = 1.36]$ и $[e_{21}^* = 0.094, \xi_0^* = 1.93].$

Как известно, усреднение стохастических систем типа (9) приводит к бесконечной системе зацепляющихся уравнений. В настоящей работе для замыкания цепочки мы используем приближение эффективного поля [27, 28], ограничивающее число моментов, которыми описывается неравновесное состояние системы. В рассматриваемой задаче этот набор включает в себя, помимо указанных наблюдаемых величин, еще и непосредственно связанные с ними моменты сил запаздывающего трения. Соответствующая этому приближению неравновесная функция распределения имеет вид

$$W^{\perp}(e,Q,t) = W_0(e,Q)[1+a(t)e_y + b(t)\delta e_y^2 + c(t)M_y + d(t)e_yM_y],$$
(16)

где $\delta e_y^2 \equiv e_y^2 - \langle e_y^2 \rangle_0$. Здесь и всюду ниже угловые скобки с индексом ноль означают усреднение с равновесным распределением (5). Таким образом, разложение (16) задает конечный базис из четырех функций, на который проецируются все старшие моменты, возникающие при усреднении. Легко видеть, что функция распределения $W^{\perp}(e, Q, t)$ нормирована, а базисные функции взаимно ортогональны:

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

$$\left\langle e_{y} \delta e_{y}^{2} \right\rangle_{0} = \left\langle e_{y} M_{y} \right\rangle_{0} = \left\langle e_{y}^{2} M_{y} \right\rangle_{0} =$$
$$= \left\langle M_{y} \delta e_{y}^{2} \right\rangle_{0} = \left\langle e_{y} M_{y} \delta e_{y}^{2} \right\rangle_{0} = \left\langle e_{y} M_{y}^{2} \right\rangle_{0} = 0.$$

Вывод искомой системы моментных уравнений связан с довольно громоздкими вычислениями и поэтому вынесен в Приложение 1.

С помощью полученных там уравнений рассмотрим стандартную задачу о магнитной спектроскопии, использующей *гармонический сигнал* $\varepsilon(t) = \frac{1}{2}\varepsilon_0 [\exp(-i\omega t) + c.c.]$. В этом случае решения ищутся в виде разложений

$$\begin{pmatrix} \langle e_y \rangle \\ \langle \delta M_y \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left[\begin{pmatrix} e_{11} \\ m_{11} \end{pmatrix} \exp(-i\omega t) + c.c. \right] + \\ + \frac{1}{8} \varepsilon_0^3 \left[\begin{pmatrix} e_{13} \\ m_{13} \end{pmatrix} \exp(-3i\omega t) + c.c. \right] + \dots$$

$$\begin{pmatrix} \langle \delta e_y^2 \rangle \\ \langle e_y \delta M_y \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \varepsilon_0^2 \left[\begin{pmatrix} e_{22} \\ m_{22} \end{pmatrix} \exp(-2i\omega t) + c.c. \right] + \\ + \frac{1}{2} \varepsilon_0^2 \begin{pmatrix} e_{20} \\ m_{20} \end{pmatrix} + \dots,$$

$$(18)$$

подстановка которых в уравнения (A9)–(A13) из Приложения 1 дает алгебраическую систему для амплитуд гармоник. Эта система, в свою очередь, распадается на две несвязанные между собой пары уравнений. Измеряя время в единицах τ_D (время ориентационной диффузии), в первом порядке по амплитуде зондирующего поля ξ для магнитного отклика получаем

$$(-x + g_e)e_{11} = \frac{1}{4}(1 + c_2) + \beta m_{11}, \quad x = i\omega t,$$

$$\beta = K/2T, \quad g_e = (1 + c_2)/2(1 - c_2),$$

$$(-x + \tilde{\beta} + g_m)m_{11} = -\frac{1}{4}(1 + c_2) + g_e e_{11}, \quad (19)$$

$$\tilde{\beta} = (\gamma_N + \gamma_M)\tau_D = \beta(1 + 1/q),$$

$$g_m = (3 - c_2)/2(1 + c_2).$$

Отсюда для первой гармоники, то есть безразмерной динамической намагниченности, в линейном приближении имеем

$$e_{11}(\omega) = \frac{\frac{1}{2}(1-c_2)}{1-\frac{x}{g_e}\left(1+\frac{\beta}{g_m+\beta/q-x}\right)};$$
 (20)

при $c_2(0) = 1/3$, то есть при $H_0 = 0$, этот результат совпадает с полученным в работе [29]. Как видно, динамическая упругость — она определяется параметром β — существенно влияет на свойства



Рис. 3. Поперечное зондирование: частотные зависимости вещественной (штрихи) и мнимой (сплошные линии) компонент линейного магнитного отклика; параметр вязкоупругости $\beta = K/2T - 0.5$ (a), 5.0 (б); поле смещения $\xi_0 = 0.2$ (1); 2 (2); 3 (3); 5 (4).

изучаемой системы. При β ≥ *g_e* спектр магнитного отклика (20) можно редуцировать в сумму двух релаксационных мод – быстрой и медленной:

$$e_{11}(\omega) \cong \left(\frac{1-c_2}{2}\right) \left[\frac{1-\frac{g_e}{\beta}}{1-i\omega\tau_{\rm s}} + \left(\frac{g_e}{\beta}\right)\frac{1}{1-i\omega\tau_{\rm f}}\right],$$

где τ_s (slow) и τ_f (fast), определенные соотношениями

$$\tau_{\rm s} = \frac{\tau_{\rm D}}{g_e} \left(1 + \frac{\beta}{g_m} \right), \quad \tau_{\rm f} = \frac{\tau_{\rm D}}{\beta} = \frac{\zeta_{\rm N}}{K}, \quad (\beta \ge g_e), \quad (21)$$

 – соответствующие эффективные времена релаксации.

Рис. 3 иллюстрирует частотные зависимости действительной и мнимой частей первой гармоники магнитного отклика для $\Phi K \Delta c$ различной динамической упругостью и в разных полях смещения. С ростом H_0 амплитуда магнитного отклика уменьшается, при этом убывает и относительная высота пика медленной релаксации. Время быстрой релаксации τ_f определяется, в основном, упругостью среды-носителя и слабо зависит от поля.

Во втором порядке по амплитуде зондирующего поля получаем систему уравнений, определяющих магнито-оптический отклик на удвоенной частоте. Ее решение имеет вид

$$e_{22}(\omega) = \frac{e_{11}(\omega)}{g_{e2}} \times \frac{1 - E + \beta x \frac{1 - 2N}{(g_m + \beta/q - x)(g_{em} + \beta/q - 2x)}}{1 - \frac{2x}{g_{e2}} \left(1 + \frac{\beta}{g_{em} + \beta/q - 2x}\right)}; \quad (23)$$

$$E = \frac{3(1 - 2c_2 + c_4)}{4(1 - c_2)}, \quad N = \frac{1 + 2c_2 - 3c_4}{4(1 + c_2)},$$

$$g_{e2} = 2\frac{1 + 2c_2 - 3c_4}{1 - 2c_2 + 3c_4 - 2c_2^2}, \quad g_{em} = 2\frac{2 - 3c_2 + 3c_4}{1 + 2c_2 - 3c_4}.$$

Результаты расчетов по формуле (23) приведены на рис. 4. В целом, частотная зависимость поперечного магнито-оптического отклика аналогична спектру динамической намагниченности за тем исключением, что знак его компонент не имеет существенного значения: на квадратичный сигнал соотношения Крамерса–Кронига не распространяются.

В том же (втором) порядке теории возмущений по ξ находим уравнения для статической компоненты магнито-оптического отклика

$$g_{e2}e_{20} = (1 - E)e'_{11} + 2\beta m_{20},$$

$$e'_{11} = \operatorname{Re}(e_{11}), \quad m'_{11} = \operatorname{Re}(m_{11}),$$

$$(\tilde{\beta} + g_{em})m_{20} = -\frac{1}{2}(1 - E)e'_{11} + \frac{1}{2}(1 - 2N)m'_{11} + \frac{1}{2}g_{e2}e_{20}.$$



Рис. 4. Поперечное зондирование: частотные зависимости вещественной (штрихи) и мнимой (сплошные линии) компонент магнито-оптического (квадратичного) отклика; параметр вязкоупругости $\beta = K/2T - 0.5$ (a), 5.0 (б); поле смещения $\xi_0 = 0.2$ (*I*); 2 (*2*); 3 (*3*); 5 (*4*).



Рис. 5. Поперечное зондирование: частотная зависимость статической компоненты магнито-оптического (квадратичного) отклика; параметр вязкоупругости $\beta = K/2T - 0.5$ (a) и 5.0 (б); поле смещения $\xi_0 = 0.2$ (*1*); 2 (*2*); 3 (*3*); 5 (*4*).

Простые, но громоздкие вычисления дают

$$e_{20}(\omega) = \frac{e_{11}'(\omega)}{g_{e2}} \left\{ 1 - E - \beta \times \frac{|x|^2 (1 - 2N) (\tilde{\beta} + g_e + g_m)}{(g_{em} + \beta/q) [|x|^2 (\beta + g_e) + g_e (g_m + \beta/q)^2]} \right\}.$$
(24)

Статический предел магнито-оптического отклика, который следует из (23) и (24), совпадает с

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

полученным выше выражением (12) для этой величины.

Отметим специфическую особенность частотной зависимости амплитуды нулевой гармоники e_{20} . В некотором интервале значений упругости среды и поля смещения, если частота превышает определенное значение, эта величина становится отрицательной, см. рис. 5. В простой вязкой жидкости такой эффект отсутствует во всем допустимом диапазоне значений материальных параметров.



Рис. 6. Поперечное зондирование: полевая зависимость критического значения параметра упругости β.

Формула (24), позволяет найти критическое значение параметра упругости, при котором происходит инверсия постоянной составляющей отклика в заданном поле смещения. Зависимость критического значения упругости среды от поля смещения показана на рис. 6. Как и следовало ожидать, увеличение поля, усиливая ориентационное упорядочение частиц, сужает область инверсии знака.

7. ПРОДОЛЬНОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ

Из свойств статических характеристик и соображений непрерывности следует, что продольные отклики ФКД на зондирующее *H* поле содержат дополнительные компоненты: четные по амплитуде зондирующего поля для магнитного отклика и нечетные – для магнито-оптического.

В поле H, направленном вдоль поля смещения H_0 , то есть при $p \parallel k$, наблюдаемые величины определяются средними от *z*-компонент векторов e и M. Зацепляющаяся система моментных уравнений получается из УФП (4) по уже примененной выше схеме. Ее замыкание в приближении эффективного поля производится с помощью функции распределения

$$W^{\parallel}(e, Q, t) = W_{0}(e, Q) \Big[1 + a(t) \,\delta e_{z} + b(t) \,\delta e_{z}^{2} + c(t) \,M_{z} + d(t) \,e_{z} M_{z} \Big],$$
(25)
$$\delta e_{z} \equiv e_{z} - c_{1}, \quad \delta e_{z}^{2} \equiv e_{z}^{2} - c_{2};$$

детали соответствующих вычислений изложены в Приложении 2.

Рассмотрим с помощью полученной там системы уравнений (B5) случай поперечного зондирования гармоническим сигналом $\varepsilon(t) = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \left[\exp(-i\omega t) + c.c.\right]$, так что отклики следует искать в виде

$$\begin{pmatrix} \delta e_{z} \\ M_{z} \\ \delta e_{z}^{2} \\ e_{z}M_{z} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \xi \begin{cases} \begin{pmatrix} e_{11} \\ m_{11} \\ e_{21} \\ m_{21} \end{pmatrix} e^{-i\omega t} + c.c. \\ + \frac{1}{4} \xi^{2} \begin{cases} \begin{pmatrix} e_{12} \\ m_{12} \\ e_{22} \\ m_{22} \end{pmatrix} e^{-2i\omega t} + c.c. + 2 \begin{pmatrix} e_{10} \\ m_{10} \\ e_{20} \\ m_{20} \end{pmatrix} \end{cases}$$

$$(26)$$

В первом порядке по амплитуде зондирующего поля получаем из (В5) систему уравнений для амплитуд линейного отклика:

$$(-x+1)e_{11} - \beta m_{11} + \frac{1}{2}\xi_{0}e_{21} = \frac{1}{2}c_{02},$$

$$(-x+1+\tilde{\beta})m_{11} - e_{11} - \frac{1}{2}\xi_{0}(e_{21} - m_{21}) = -\frac{1}{2}c_{02},$$

$$(-x+3+\xi_{0}E_{2})e_{21} - 2\beta m_{21} - \xi_{0}(1-E_{1})e_{11} = c_{13},$$

$$(-x+3+\tilde{\beta}+\xi_{0}N_{2})m_{21} +$$

$$+ \frac{1}{2}\xi_{0}(1-E_{1})e_{11} - \frac{1}{2}(3+\xi_{0}E_{2})e_{21}$$

$$- \frac{1}{2}\xi_{0}(1-2N_{1})m_{11} = -\frac{1}{2}c_{13}.$$
(27)

Аналитическое решение системы (27), хотя и возможно, но приводит к громоздким и поэтому малопригодным для исследования формулам. Зато матричное представление этой и аналогичных (для высших порядков) систем уравнений легко поддается численному анализу и позволяет найти все существенные зависимости наблюдаемых моментов.

Запишем амплитуды гармоник базовых моментов, пропорциональных k-ой степени амплитуды сигнала, в виде вектора (транспонированного):

$$\left(V^{(k)}\right)^{T} = \left(e_{1k}, m_{1k}, e_{2k}, m_{2k}\right).$$

В результате, система, описывающая первые гармоника отклика, принимает вид



Рис. 7. Продольное зондирование: нормированные спектры вещественной (штриховые) и мнимой (сплошные линии) компонент дополнительной (на частоте 2 ω) гармоники магнитного отклика; параметр вязкоупругости $\beta = K/2T - 0.5$ (а) и 5.0 (б); поле смещения $\xi_0 = 0.2$ (*1*); 2 (*2*); 3 (*3*); 5 (*4*).

$$\hat{M}(x)V^{(1)} = f_{1}, \quad (f_{1})^{T} = \left(\frac{1}{2}c_{02}, -\frac{1}{2}c_{02}, c_{13}, -\frac{1}{2}c_{13}\right),$$

$$\hat{M}(x) = \begin{pmatrix} g_{e1}(x) & -\beta & \xi_{0}/2 & 0\\ -1 & g_{m1}(x) & -\xi_{0}/2 & \xi_{0}/2\\ -\xi_{0}(1-E_{1}) & 0 & g_{e2}(x) & -2\beta\\ \xi_{0}(1-E_{1})/2 & -\xi_{0}(1-2N_{2})/2 - (3+\xi_{0}E_{2})/2 g_{m2}(x) \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} g_{e1}(x)\\ g_{m1}(x)\\ g_{e2}(x)\\ g_{m2}(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1-x\\ 1+\tilde{\beta}-x\\ 3+\xi_{0}E_{2}-x\\ 3+\tilde{\beta}+\xi_{0}N_{2}-x \end{pmatrix}.$$
(28)

Матричная форма системы уравнений для квадратичных гармоник есть

$$\hat{M}(2x)V^{(2)} = (f_1^{(2)})^T,$$

$$(f_1^{(2)})^T = (-\frac{1}{2}e_{21}, \frac{1}{2}(e_{21} - m_{21}), (1 - E_1)e_{11} - E_2e_{21}, (29)$$

$$\frac{1}{2}[(E_1 - 1)e_{11} + E_2e_{21} + (1 - 2N_1)m_{11} - 2N_2m_{21}]).$$

Здесь верхний индекс у вектора указывает порядок входящих в него амплитуд отклика. Хорошо видно, что квадратичные амплитуды определяются амплитудами линейного отклика. Уравнение для стационарных компонент квадратичного отклика имеет вид

$$\hat{M}(0)V^{(2)} = \operatorname{Re}(f_1^{(2)}).$$
 (30)

Аналогичным образом легко представить уравнения для амплитуд отклика на утроенной частоте сигнала:

$$\hat{M}(3x)V^{(3)} = f_2^{(2)}, \qquad (31)$$

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

то есть, как и ожидалось, амплитуды кубического отклика определяются квадратичными гармониками.

Очевидно, что при продольном зондировании наиболее интересны дополнительные гармоники откликов – вторая – для магнитного и первая – для оптического. На рис. 7 представлены результаты расчета частотной зависимости магнитного отклика в нормировке на соответствующие статические значения. Хорошо видно, что в случае слабой динамической упругости мнимая часть амплитуды второй гармоники динамической намагниченности имеет единственный экстремум, координата которого монотонно растет с увеличением поля. При развитой динамической упругости среды-носителя – см. рис. 7 (справа) – в спектре ФКД появляется второй экстремум. Возникающий узел $e_{12}(\omega) = 0$ на соответствующих кривых смещается в сторону высоких частот при увеличении поля смещения.

Частотные зависимости амплитуды дополнительной гармоники магнито-оптического отклика представлены на рис. 8. Видно явное сходство этих спектров с теми, что характеризуют линейный



Рис. 8. Продольное зондирование: нормированные спектры вещественной (штриховые) и мнимой (сплошные линии) компонент дополнительной (на частоте ω) гармоники магнито-оптического отклика; параметр вязкоупругости $\beta = K/2T - 0.5$ (а) и 5.0 (б); поле смещения $\xi_0 = 0.2$ (*1*); 2 (*2*); 3 (*3*); 5 (*4*).



Рис. 9. Продольное зондирование: частотная зависимость нормированной статической компоненты дополнительного ($\infty \xi^2$) магнитного отклика; параметр вязкоупругости $\beta = K/2T - 0.5$ (а) и 5.0 (б); поле смещения $\xi_0 = 0.2$ (*I*); 2 (*2*); 3 (*3*); 5 (*4*).

магнитный отклик. В частности, в случае развитой динамической упругости спектр содержит две релаксационные моды – медленную и быструю.

С ростом поля смещения пики этих мод сдвигаются в область больших частот, а их высоты уменьшаются. Напомним, что в обычной вязкой жидкости всегда имеется только одна релаксационная (дебаевская) мода.

На рис. 9 представлены частотные зависимости постоянной компоненты дополнительного (на частоте 2 ω) магнитного отклика. Они наглядно демонстрируют, что следствием развитой динами-

ческой упругости среды-носителя является знакопеременность статической составляющей, тогда как для простой вязкой жидкости ($\beta = 0$) и слабо вязкоупругой ($\beta < 1$) статическая компонента всегда положительна.

8. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Решена задача о магнитном отклике ферроколлоида с выраженными вязкоупругими свойствами. Вязкоупругость описывается моделью Джефриса — простой схемой, которая качественно верно отражает реологическое поведение широкого круга неньютоновских жидкостей, в том числе тех, где динамическая упругость играет преобладающую роль. В качестве зондов рассматриваются наночастицы ферромагнетика, так что система в целом: жидкость носитель + зондирующая присадка, представляет собой разбавленный ферроколлоид. Использование магнитного поля позволяет бесконтактно возбуждать регулярное движение зондов (активная нанореология).

Постановка задачи соответствует ситуации, которая часто используется в эксперименте: измеряется отклик на слабое переменное поле такого образца, равновесное состояние которого предварительно сформировалось в присутствие постоянного поля (поле смещения).

Поскольку частицы-зонды являются наноразмерными объектами, их интенсивное броуновское движение является не исключаемым фактором. Важная роль поля смещения заключается в возможности управляемо понижать относительное влияние случайных блужданий (в рассматриваемом случае — ориентационных) по сравнению с тем максимальным уровнем, который они имеют в нулевом поле смещения.

Рассматриваемый ферроколлоид является ориентируемой системой: приложенное поле создает в нем не только намагниченность, но и оптическую анизотропию. Представленные в виде рядов (амплитуда H зондирующего поля — малый параметр) эти характеристики имеют определенную четность: намагниченность нечетна, а оптическая анизотропия четна по H. Такая ситуация имеет место, однако, только в нулевом поле смещения. При его появлении обе характеристики приобретают анизотропию, осью которой является направление поля смещения. В этих условиях поперечные отклики сохраняют свою четность, но продольные — ее утрачивают.

В продольных откликах, наряду с фундаментальными модами, появляются дополнительные, имеющие противоположную четность. В настоящей работе этот эффект исследован в низших порядках по H: намагниченность содержит вклад $^{\infty} H^2$, а магнито-оптический отклик линеен по H. Показано, что частотные спектры дополнительных и фундаментальных мод указанных откликов существенно отличаются; при этом спектры дополнительных мод сильно зависят от параметра динамической упругости среды Джефриса.

Принципиальным отличием дополнительных гармоник является их немонотонная зависимость от поля смещения. В самом деле, поскольку в отсутствие поля указанных гармоник нет, то по мере увеличения поля их амплитуды сначала возрастают, но затем, достигнув максимума, монотонно уменьшаются, так как в сильном поле все отклики стремятся к нулю. Как показывает анализ, наиболее подходящим для исследования дополнительных гармоник диапазон поля смещения задается условием $\xi_0 = \mu H_0/k_BT \sim 1$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках программы государственного задания № АААА-А20-120020690030-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sanson C., Diou O., Thévenot J., Ibarboure E., Soum A., Brûlet A., Miraux S., Thiaudière E., Tan, S., Brisson A., Dupuis V., Sandre O., Lecommandoux S. Doxorubicin loaded magnetic polymersomes: theranostic nanocarriers for MR imaging and magneto-chemotherapy // ACS Nano. 2011. V. 5. № 2. P. 1122–1140.
- Oliveira H., Pérez-Andrés E., Thévenot J., Sandre O., Berra E., Lecommandoux S. Magnetic field triggered drug release from polymersomes for cancer therapeutics // Journal of Controlled Release. 2013. № 3. V. 169. P. 165–170.
- 3. Li Y., Huang G., Zhang X., Li B., Chen Y., Lu T., Lu T. J., Xu F. Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications // Advanced Functional Materials. 2013. V. 23. № 6. P. 660–672.
- 4. *Weeber R., Hermes M., Schmidt A.M., Holm C.* Polymer architecture of magnetic gels: a review // Journal of Physics: Condensed Matter. 2018. V. 30. № 6. P. 063002.
- 5. Veloso S.R.S., Andrade R.G.D., Castanheira E.M.S. Review on the advancements of magnetic gels: towards multifunctional magnetic liposome-hydrogel composites for biomedical applications // Advances in Colloid and Interface Science. 2021. V. 288. P. 102351.
- 6. Pankhurst Q.A., Thanh N.K.T., Jones S.K., Dobson J. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // Journal of Physics D: Applied Physics. 2009. V. 42. № 22. P. 224001.
- Zahn D., Klein K., Radon P., Berkov D., Erokhin S., Nagel1 T., Eichhorn M, Wiekhorst F., Dutz S. Investigation of magnetically driven passage of magnetic nanoparticles through eye tissues for magnetic drug targeting // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 49. P. 495101.

- Cheng Y., Muroski M.E., Petit D., Mansell R., Vemulkar T., Morshed R.A., Han Y., Balyasnikova I.V., Horbinski C.M., Huang X., Zhang L., Cowburn R.P., Lesniak M.S. Rotating magnetic field induced oscillation of magnetic particles for in vivo mechanical destruction of malignant glioma // Journal of Controlled Release. 2016. V. 223. № 1. P. 75–84.
- Wells J., Ortega D., Steinhoff U., Dutz S., Garaio E., Sandre O., Natividad E., Cruz M. M., Brero F., Southern P., Pankhurst Q.A., Spassov S. Challenges and recommendations for magnetic hyperthermia characterization measurements // International Journal of Hyperthermia. 2021. V. 38. № 1. P. 447–460.
- Sanchez C., El Hajj Diab D., Connord V., Clerc P., Meunier E., Pipy B., Payré B., Tan R.P., Gougeon M., Carrey J., Gigoux V., Fourmy D. Targeting a G-protein-coupled receptor overexpressed in endocrine tumors by magnetic nanoparticles to induce cell death. // ACS Nano. 2014. V. 8. № 2. P. 1350–1363.
- Clerc P., Jeanjean P., Hallali N., Gougeon M., Pipy B., Carrey J., Fourmy D. Gigoux V. Targeted magnetic intralysosomal hyperthermia produces lysosomal reactive oxygen species and causes Caspase-1 dependent cell death // Journal of Controlled Release. 2018. V. 270. № 1. P. 120–134.
- Roeben E., Roeder L., Teusch S., Effertz M., Ulrich K.D., Schmidt A.M. Magnetic particle nanorheology // Colloid and Polymer Science. 2014. V. 292. P. 2013–2023.
- 13. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. Москва-Ленинград: ГИТТЛ, 1951. Гл. 10.
- 14. *Ilg P., Evangelopoulos A.E.* Magnetic susceptibility, nanorheology, and magnetoviscosity of magnetic nanoparticles in viscoelastic environments // Physical Review E. 2018. V. 97. № 3. P. 032610.
- 15. *Malkin A.Y., Isayev A.I.* Rheology: Concepts, Methods, Applications. Toronto: ChemTech Publishing, 2005.
- 16. Oswald P. Rheophysics: The Deformation and Flow of Matter. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- Raikher Yu.L., Stepanov V.I., Bacri J.-C., Perzynski R. Orientational dynamics of ferrofluids with finite magnetic anisotropy of the particles. Relaxation of magneto-birefringence in crossed fields // Physical Review E. 2002. V. 66. P. 021203.
- 18. Райхер Ю.Л., Степанов В.И. Динамическое двулучепреломление в ферроколлоиде в скрещенных

полях: Взаимодействие механических и магнитных степеней свободы // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. С. 73–86.

- 19. *Русаков В.В., Райхер Ю.Л.* Магнитная релаксация в вязкоупругом ферроколлоиде // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 2. С. 204–222.
- Русаков В.В., Райхер Ю.Л. Нелинейный магнитный отклик вязкоупругого ферроколлоида: приближение эффективного поля // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 1. С. 86–97.
- 21. *Rusakov V.V., Raikher Yu.L., Perzynski R.* Brownian motion in a viscoelastic medium modelled by a Jeffreys fluid // Soft Matter. 2013. V. 9. № 9. P. 10857–10865.
- Rusakov V.V., Raikher Yu.L., Perzynksi R. Brownian motion in the fluids with complex rheology // Mathematical Modelling of Natural Phenomena. 2015. V. 10. № 4. P. 1–43.
- Gardel M.L., Valentine M.T., Weitz D.A. Microrheology. In: Microscale Diagnostic Techniques, K. Breuer, Ed. New York: Springer. 2005.
- Raikher Yu.L., Rusakov V.V., Coffey W.T., Kalmykov Yu.P. Dynamic susceptibilities of an assembly of dipolar particles in an elastic environment // Physical Review E. 2001. V. 63. № 3. P. 031402.
- 25. Русаков В.В., Райхер Ю.Л. Ориентационное броуновское движение в упруговязкой среде // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. № 2. С. 212–218.
- 26. *Coffey W.T., Kalmykov Yu.P.* The Langevin Equation. 3rd ed. Singapore: World Scientific, 2012.
- Raikher Yu.L., Shliomis M.I. Effective field method for orientational kinetics of magnetic fluids and liquid crystals // Advances in Chemical Physics. 1994. V. 87. P. 595–751.
- Raikher Yu.L., Stepanov V.I. Nonlinear dynamic susceptibilities and field-induced birefringence in magnetic fluids // Advances in Chemical Physics. 2004. V. 129. P. 419–588.
- 29. *Raikher Yu.L., Rusakov V.V.* Viscoelastic ferrocolloid modelled as the Jeffreys fluid: dynamic magnetic susceptibility in the presence of a bias field // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 581. № 1. P. 012001.
- Климонтович Ю.Л. Статистическая теория открытых систем. Москва: Янус, 1995.

УДК 544.722.537.364

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

© 2022 г. В. Д. Соболев^{1, *}, И. П. Сергеева¹, Е. Р. Васильева¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия *e-mail: vsobolev@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 23.05.2022 г. После доработки 20.07.2022 г. Принята к публикации 25.07.2022 г.

Методом капиллярной электрокинетики были проведены измерения тока течения в растворах хлоридов щелочных металлов при концентрациях электролита 0.1 и 1 М. Полученные результаты подтвердили сделанный ранее вывод об отсутствии гидродинамически неподвижных слоев вблизи твердой молекулярно гладкой поверхности. Показано, что величина тока и рассчитанного электрокинетического потенциала уменьшается в ряду LiCl, NaCl, KCl, RbCl и CsCl. В этом ряду соответственно увеличивается кристаллографический радиус и уменьшается радиус гидратированного иона. На основании полученных зависимостей можно сделать вывод, что катионы вблизи отрицательно заряженной поверхности находятся в негидратированном состоянии.

DOI: 10.31857/S0023291222600237

введение

Образование положительного или отрицательного заряда на твердых поверхностях при контакте с водными растворами электролитов приводит к возникновению двойного электрического слоя (ДЭС), поскольку ионы в электролите перестраиваются, экранируя заряд поверхности. Строение двойного электрического слоя обсуждается уже более века из-за его фундаментальной и технологической значимости в управлении структурой поверхности, регулировании межфазной реактивности и коллоидно-коллоидных взаимодействий, кинетики адсорбции, электрохимии, гетерогенного катализа и ионного обмена.

Наличие избыточного заряда противоинов вблизи поверхности приводит к возникновению электрокинетических явлений при движении жидкости и твердой фазы относительно друг друга. Различают течение жидкости в капиллярах и пористых телах, вызванное внешним электрическим полем — электроосмос. Обратное электроосмосу явление — появление электрической разности потенциалов на концах капилляра или мембраны при протекании жидкости под действием внешнего давления —потенциал течения. Электрофорез — движение коллоидных частиц в электролите, при наложении электрического поля. Обратное электрокинетическое явление — появление разности потенциалов на границах облака оседающих (седиментирующих) частиц в электролите (эффект Дорна).

Теория электрокинетических явлений была разработана в тесной связи с теорией электрического двойного слоя и электростатических поверхностных сил [1–5].

В соответствии с современными представлениями о структуре ДЭС заряду твердой поверхности σ_0 соответствует электрический потенциал ψ° . Затем идет слой Гельмгольца, в котором различают внутреннюю часть, свободную от заряда, или слой Штерна, на границе которого располагаются гидратированные противоионы. Диффузная часть ДЭС, или слой Гуи, располагается за внешней плоскостью Гельмгольца, которой соответствуют заряд σ_d и потенциал Ψ^d [1]. Однако, невозможность прямого измерения потенциала поверхности раздела не позволяет количественно определить структуру межфазного электрического слоя. Теория строения ДЭС включает представление о существовании плоскости скольжения, не совпадающей с твердой поверхностью. В соответствии с этим ближайшая к поверхности зона является гидродинамически неподвижной, и только часть приповерхностного заряда вовлечена в течение, что объясняет расхождение между электрокинетическим зарядом и зарядом поверхности, измеренным методом титрования. В работах [4, 6] на основе анализа экспериментальных данных делается вывод о том, что наличие застойной зоны универсально и не зависит от смачиваемости поверхности и наличия заряда на поверхности. Потенциал, соответствующий плоскости скольжениая, называют электрокинетическим, или дзета-потенциалом. Поскольку в течении участвует только часть противоионов, величина ζ -потенциала меньше величины потенциала поверхности. Для большинства практических целей использование ζ -потенциала работает достаточно хорошо. Дзета-потенциал широко применяется для оценки устойчивости электростатически стабилизированных коллоидов.

Вопросы происхождения застойного слоя, его толщины и свойств до сих пор являются предметом дискуссии.

Избыток заряда в гидродинамически неподвижном слое может двигаться под действием электрического поля, направленного тангенциально поверхности, что вносит существенный вклад в поверхностную проводимость. Изучению этого явления посвящено значительное количество теоретических [1, 4, 6, 7] и экспериментальных работ, которые проводились на различных объектах [8-16]. В ряде работ установлено, что подвижность ионов в застойной зоне незначительно отличается от объемной [6, 8, 17] и понижена в присутствии полимера [16]. На основании этих исследований был сделан вывод о том, что плотный слой ведет себя так, как будто растворитель в нем неподвижен, в то время как подвижность ионов сохраняется. Макроскопически неподвижный слой представляют как двумерный эквивалент геля [17]. На основании зависимости величины потенциала отрицательно заряженной поверхности от радиуса гидратированного катиона, изученной методом рентгеновской электронной спектроскопии на жидких микроструях, был сделан вывод, что толщина слоя Штерна соответствует единичному слою молекул воды плюс радиус гидратированного катиона [18].

Величина заряда поверхности зависит от состава раствора электролита. Возникновение заряда на оксидных поверхностях определяется реакциями протонирования и депротонирования, и концентрация и тип противоионов влияет на эти реакции. Хотя катионы в объемном растворе можно рассматривать как точечные заряды, это приближение нарушается, когда катионы находятся вблизи поверхности. Для катионов одной и той же валентности чем короче минимальное расстояние до поверхности, тем эффективнее нейтрализация заряда и, следовательно, тем больше заряда может быть получено на поверхности при данном значении рН и концентрации соли. Изучению влияния состава раствора на величину заряда поверхности посвящено большое число исследований. Большинство из них проводилось на поверхности оксида кремния ввиду широкого распро-

странения силикатов в природе и использования их в технологических целях. Методом потенциометрического титрования изучалась зависимость заряда поверхности аэросила в растворах хлоридов щелочных металлов [19], щелочных и щелочноземельных металлов [20, 21]. Влияние катионов шелочных металлов и рН раствора на величину заряда и потенциала поверхности наночастиц оксида кремния изучали с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье совместно с потенциометрическим титрованием и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией [22]. Метод микрокалориметрии использовали для исследования адсорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов на поверхности кварца [23]. Адсорбция одновалентных ионов в миллимолярных концентрациях на поверхности кремнезема была исследована с использованием стоячих рентгеновских волн [24]. В целом было обнаружено, что абсолютная величина поверхностного заряда увеличивается для данного рН выше точки нулевого заряда в следующем порядке: Li⁺ < Na⁺ < $< {
m K}^+ < {
m Rb}^+ < {
m Cs}^+$ и ${
m Ba}^{2+} < {
m Sr}^{2+} < {
m Ca}^{2+} < {
m Mg}^{2+}$ для катионов щелочных и щелочноземельных металлов соответственно. На основании теоретического анализа этих данных был сделан вывод об определяющей роли энергии гидратации в случае щелочных металлов и размера радиуса гидратации для щелочноземельных металлов [25, 26], тогда как в работе [21] обе тенденции объясняют с точки зрения водоструктурирующей способности катионов. В работах [20, 21] отмечается, что измеренная плотность заряда кремнезема в растворах электролитов IA и IIA групп является самой низкой для тех электролитов, которые имеют катионы с самыми слабыми свойствами к изменению структуры растворителя. На основании этого делают вывод, что энтропия сольватации может играть роль в определении ионной специфичности, и что концепция лиотропии коренится в способности катионов к структурированию растворителя на поверхности раздела.

Специфические эффекты катионов также были отмечены в исследованиях растворения оксида кремния. В работе [27] было установлено, что растворение кварца увеличивается почти на два порядка в присутствии небольших количеств некоторых катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Теоретическое рассмотрение этого явления предсказывает, что в присутствии катионов Na⁺ и Mg²⁺ вблизи поверхности происходит переупорядочение сети водородных связей воды. Кроме того, прогнозируется, что влияние Na⁺ будет больше, чем Mg²⁺, что согласуется с большим увеличением скорости растворения, наблюдаемым для NaCl по сравнению с MgCl₂ [27].

Целью данной статьи является выяснение влияния радиуса катиона на течение в плотной части ДЭС и получение на основе этих данных новых сведений о строении ДЭС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

В работе использовали метод капиллярной электрокинетики, основанный на измерении потенциала и тока течения в тонком кварцевом капилляре радиусом 5-6 мкм. Измерения проводили с помощью установки, сконструированной в нашей лаборатории [28]. В контакте с водными растворами поверхность плавленого кварца заряжена отрицательно, плотность поверхностного заряда в нейтральной среде равна 1–2 мкКл/см². Измерения проводили в капиллярах, для которых $\kappa r > 100$ (где к обратный дебаевский радиус, *r* радиус капилляра). Для небольших концентраций раствора, вплоть до 10⁻² M, измерение ζ-потенциала проводилось по методике описанной в [28]. В этом случае, ζ-потенциал рассчитывался по уравнению Гельмгольца-Смолуховского (1):

$$\xi = -\frac{\Delta E \eta \kappa^*}{\Delta P \epsilon \epsilon_0},\tag{1}$$

где є и ε_0 — диэлектрические проницаемости среды и вакуума соответственно, η — вязкость раствора, κ^* — электропроводность раствора в капилляре, включающая все виды проводимости, ΔE — потенциал течения и ΔP — перепад давления.

В растворах с концентрациями, большими, чем 0.01 М, проводились измерения тока течения при ступенчатом изменении давления. Сначала измеряли ток течения при нулевом давлении, а затем при различных ненулевых давлениях. ζ-потенциал в этом случае рассчитывался по формуле (2):

$$\xi = \frac{\Delta I \eta l}{\pi \epsilon \epsilon_0 r^2 \Delta P},\tag{2}$$

где ΔI — изменение тока течения при изменении давления ΔP , *r* — радиус и *l* —длина капилляра.

Ток измерялся при помощи электрометрического пикоамперметра A2-4 и оцифровывался модулем АЦП Е-140. Общая погрешность измерения, включая погрешность измерения тока и погрешность измерения давления, не превышала 5%.

Измерения тока и потенциала течения проводили в растворах хлоридов щелочных металлов: LiCl, NaCl, KCl, RbCl и CsCl.

Растворы с концентрацией 1 М готовили по навеске из реактивов марки хч. Растворы меньших концентраций получали последовательным разбавлением. Использовался бидистиллят с электропроводностью 1.2 мкСм см⁻¹.

Для экспериментов отбирали капилляры радиусом 5–6 мкм и длиной 9–10 см с величиной ζ-потенциала 90—100 мВ в нейтральном растворе KCl с концентрацией 10^{-4} M.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование тонких капилляров в методике капиллярной электрокинетики позволяет проводить измерения потенциала и тока течения при высоких перепадах давления, не выходя за пределы ламинарного режима течения. Поскольку ток течения прямо пропорционален величине давления, создается возможность измерения токов течения даже при низких значениях заряда и потенциала поверхности. При концентрации 0.01 М измерения проводили в режиме потенциала течения и ζ-потенциал рассчитывали по уравнению (1). При больших концентрациях (кроме 1 М) измерения проводили как в режиме потенциала, так и в режиме тока течения. Значения ζ-потенциала практически совпадали.

При высоких концентрациях электролитов цикл измерений состоял из измерения при нулевом давлении, затем давление повышалось и проводилось измерение тока течения в течение нескольких десятков секунд при выбранном давлении, потом давление уменьшалось до нуля и после установления постоянного значения тока снова подавали давление и цикл повторялся несколько раз при разных давлениях. Время измерения одного значения тока составляло 0.6 с. Таким образом, при каждом давлении ток измерялся не менее 50–100 раз. Рассматривались только промежутки с постоянным давлением (ненулевым и нулевым), интервалы с возрастающим давлением исключались из рассмотрения.

Для примера на рис. 1а и 16 представлены результаты измерений для раствора LiCl с концентрацией 0.1 М. На рис. 1а показаны исходные результаты измерения тока течения при разных давлениях, на основании которых были рассчитаны зависимости тока течения от приложенного давления (рис. 16).

Массив данных измерения тока обрабатывался по стандартной методике методом наименьших квадратов. Как видно из рис. 16, ток течения с достаточно хорошей точностью линейно зависит от давления, т.е. отношение ток/давление остается постоянным, что свидетельствует о постоянстве дзета-потенциала, и, следовательно, о постоянстве положения плоскости скольжения. В этом случае угловой коэффициент В линейной зависимости равен $B = \Delta I / \Delta P$. Для приведенного примера $\Delta I / \Delta P = 7.45 \times 10^{-3}$ нА/атм и $\zeta = -48.0$ мВ.

Дебаевский радиус экранирования, приближенно характеризующий толщину ДЭС, рассчитывается по уравнению:



Рис. 1. Зависимость тока течения для раствора LiCl. 0.1 моль/л, от времени при разных перепадах давления (а) и от приложенного давления (б): $\Delta I/\Delta P =$ = 7.45 × 10⁻³ нА/атм.

$$\delta = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon R_0 T}{2F_0^2 I}},\tag{3}$$

где F_0 – число Фарадея, R_0 – универсальная газовая постоянная, T – температура, I – ионная сила раствора, $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} c_i z_i^2$, z –заряд иона.

Для водных растворов
$$\delta \sim \frac{3 \times 10^{-10}}{\sqrt{I}}$$
 [м].

Для одно-одно зарядных электролитов при $C = 10^{-1}$ М дебаевский радиус = 1 нм. При C = 1 М – 0.3 нм, т.е. становится сравнимым с радиусом самих ионов и молекул растворителя, следовательно диффузный слой практически полностью отсутствует. Ранее нами было изучено влияние заряда катиона на величину тока течения при высоких концентрациях в растворах KCl, BaCl₂ и LaCl₃ [29]. В соответствии с уравнением (3) толщина диффузного слоя уменьшается с ростом ионной силы раствора. Ионная сила в растворах BaCl₂ в 3 раза, а в растворах LaCl₃ в 6 раз больше,



Рис. 2. Зависимости ζ-потенциала от концентрации нейтральных растворов хлоридов щелочных металлов.

чем в растворах КСІ при одинаковых концентрациях. Следовательно, в этих растворах диффузный слой отсутствует полностью. Наличие тока течения в этом случае свидетельствует о том, что в плотных слоях концентрированных растворов существует гидродинамический поток, который обеспечивает перенос ионов. В то время как в работах по измерению подвижности ионов в плотном слое был сделан вывод о том, что плотный слой ведет себя так, как будто растворитель в нем неподвижен, а подвижность ионов сохраняется [16, 17].

На рис. 2 представлены зависимости ζ -потенциала от концентрации нейтральных растворов хлоридов щелочных металлов. Из рисунка видно, что абсолютные величины потенциалов уменьшаются в ряду LiCl >NaCl > KCl > RbCl > CsCl, что соответствует уменьшению величины тока течения в этих растворах.

Наибольшая величина тока при одинаковой концентрации наблюдается в растворах хлорида лития. Для наглядности на рис. 3 представлены результаты измерения ζ -потенциала для растворов LiCl и CsCl. В этом случае разница в величинах радиусов катионов максимальна. Величина тока определяется числом заряженных частиц, следовательно большие значения величины ζ -потенциала соответствуют электролиту с катионом меньшего радиуса.

На рис. 4 показаны данные, полученные в растворах RbCl и CsCl. Величины радиусов этих катионов близки и измеренные значения потенциала практически одинаковы.

Величины радиусов ионов калия и натрия отличаются друг от друга и, соответственно, различают-



Рис. 3. Зависимости ζ-потенциала от концентрации нейтральных растворов LiCl и CsCl.

ся зависимости ζ-потенциала от концентрации (рис. 5). Причем значения потенциала меньше для катиона с большим кристаллографическим радиусом.

Результаты наших измерений свидетельствуют о том, что наибольший ток, а следовательно наибольшее число ионов в плотном слое, находится в растворе хлорида лития. В соответствии с данными табл. 1 литий имеет самый маленький кристаллизационный и самый большой радиус гидратированного катиона. На основании этого можно сделать вывод, что катионы вблизи твердой поверхности находятся в негидратированном состоянии. В противном случае зависимость потенциала от величины заряда была бы противоположной.

В большинстве работ при рассмотрении строения ДЭС утверждается, что ионы вблизи поверхности гидратированы [5, 6, 17-19, 22, 32]. Результаты нашей работы свидетельствуют о том, что ионы в плотной части двойного слоя присутствуют в негидратированном состоянии, иначе в растворах хлорида лития плотный слой содержал бы меньшее число ионов, чем в растворах с гидратированными катионами, имеющими меньший радиус, и, следовательно, ток течения был бы наименьшим. Подтверждением такому выводу могут служить результаты работы [24], в которой методом стоячих рентгеновских волн было обнаружено, что концентрация иона калия в слое Штерна в разбавленных растворах была выше, чем концентрация ионов цезия. Экспериментальные результаты подтверждены данными молекулярного моделирования. Измерение сил взаимодействия между поверхностями оксида кремния методом



Рис. 4. Зависимости ζ-потенциала от концентрации нейтральных растворов RbCl и CsCl.

ACM [33] показало, что преимущественная адсорбция ионов цезия наблюдается при низких значениях pH, когда электростатические взаимодействия незначительны. С увеличением величины pH происходит вытеснение больших ионов ионами натрия и лития.

При расчете ζ -потенциала по уравнениям (1) и (2) помимо отношения $\Delta I / \Delta P$, полученного в эксперименте, необходимо знать величины диэлек-



Рис. 5. Зависимости ζ-потенциала от концентрации нейтральных растворов NaCl и KCl.

Ионы	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Радиус крист., нм	0.068	0.098	0.133	0.149	0.165
	0.078*	0.098*	0.133*	0.164*	0.164*
Радиус гидратир., нм	0.379	0.339	0.285	0.248	0.225
	0.379*	0.339*	0.266*	0.248*	0.248*

Таблица 1. Кристаллографические радиусы ионов щелочных металлов и радиусы гидратированных ионов [30, 31], [31]*

трической константы и вязкости раствора при высоких концентрациях электролитов. Измерения вязкости растворов в зависимости от концентрации галогенидов щелочных металлов [34, 35] показали, что для LiCl и NaCl наблюдается линейный рост относительной вязкости с ростом концентрации. В растворах **KC**1 вязкость практически не изменяется вплоть до концентрации 1 M, затем вязкость растет. В растворах RbCl и CsCl вязкость сначала уменьшается и начинает расти только при концентрацях выше 2 М. Методом ЯМР были изучены концентрационные зависимости констант диффузии ионов шелочных металлов [36]. Было установлено, что коэффициент диффузии уменьшается с ростом радиуса гидратированного иона и наименьшее значение соответствует иону лития, что согласуется с такими макроскопическими свойствами, как вязкость и ионная проводимость.

Вывод уравнения Гельмгольца-Смолуховского основан на теории Пуассона-Больцмана, которая рассматривает только электростатические взаимодействия между ионами. При этом не учитываются размеры ионов, а диэлектрическая проницаемость раствора соответствует диэлектрической проницаемости воды. Зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации соли изучалась во многих работах как теоретически [37-40], так и экспериментально [37, 41, 42]. Теоретические расчеты и данные экспериментов показывают уменьшение диэлектрической константы с ростом концентрации соли (диэлектрический декремент). В работе [37] обнаружена также зависимость диэлектрической константы от размера катиона в ряду солей щелочных металлов. Причиной электрического декремента является тот факт, что локальное электрическое поле вокруг каждого иона больше, чем внешнее поле, и ориентирует диполи воды в его окрестности. Это создает гидратную оболочку, которая окружает ионы. В результате снижается действие внешнего поля на молекулы воды и, следовательно, понижается диэлектрическая проницаемость [39]. В результате теоретического анализа влияния концентрации электролита на ориентацию диполей воды была

предложена формула зависимости диэлектрической константы от концентрации соли [40].

Учитывая данные работы [34, 35] по измерению вязкости и результаты работы [41] по диэлектрической проницаемости, мы рассчитали поправку к уравнению Гельмгольца–Смолуховского. Поскольку в уравнение входит отношение вязкости к диэлектрической проницаемости, были рассчитаны поправочные коэффициенты для ζ-потенциала. Оказалось, что заметное изменение потенциала соответствует 1 М раствору LiCl. С введением этой поправки влияние радиуса катиона становится еще существеннее (фиолетовые точки на рис. 2 и 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерение тока и потенциала течения в концентрированных растворах хлоридов шелочных металлов при концентрациях 0.1 и 1 М подтвердило сделанный ранее вывод об отсутствии гидродинамически неподвижных слоев вблизи твердой молекулярно гладкой поверхности [29]. Результаты нашей работы свидетельствуют о том, что величина тока и рассчитанного электрокинетического потенциала уменьшается в ряду LiCl, NaCl, KCl, RbCl и CsCl. В этом ряду соответственно увеличивается кристаллографический радиус и уменьшается радиус гидратированного иона. На основании полученных зависимостей можно сделать вывод, что катионы вблизи отрицательно заряженной поверхности находятся в негидратированном состоянии. Полученные нами результаты говорят о том, что современные представления о строении ДЭС требуют дальнейшего уточнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Delgado A.V., González-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K., Lyklema J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 309. P. 194–224.
- Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975.

2022

- Hunter R.J. // Foundations of Colloid Science. Oxford: Univ. Press 2001. Chap. 8.
- Lyklema J. Molecular interpretation of electrokinetic potentials // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2010. V. 15. P. 125–130.
- 5. Brown M.A., Bossa G.V., May S. Emergence of a stern layer from the incorporation of hydration interactions into the Gouy–Chapman model of the electrical double layer // Langmuir. 2015. V. 31. P. 11477–11483.
- Lyklema J. Surface conduction // J. Phys. Condensed Matter. 2001. V. 13. P. 5027–5034.
- Erickson D., Li D., Werner C. An improved method of determining the zeta-potential and surface conductance // J. Colloid Interface Sci. 2000. 232(1). P. 186–197.
- Kijlstra J., van Leeuwen H.P., Lyklema J. Low-frequency dielectric relaxation of hematite and silica sols // Langmuir. 1993. V. 9. P. 1625–1633.
- Löbbus M., Van Leeuwen H.P., Lyklema J. Streaming potentials and conductivities of latex plugs. Influence of the valency of the counterion // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. V. 161. P. 103–113.
- Leroy P., Devau N., Revil A., Bizi M. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles // J. Colloid Interface Sci. 2013. V. 410. P. 81–93.
- Leroy P., Tournassat C., Bernard O., Devau N., Azaroual M. The electrophoretic mobility of montmorillonite. Zeta potential and surface conductivity effects // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 451. P. 21–39.
- Li S., Leroy P., Heberlink F., Devau N., Jougnot D., Chiaberg C. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of calcite // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 468. P. 262–275.
- Jimenez M.L., Arroyo F.J., Carrique F., Delgado A.V. Electrokinetics in extremely bimodal suspensions // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 309. P. 296–302.
- Barchini R., van Leeuwen H.P., Lyklema J. Electrodynamics of liposome dispersions // Langmuir. 2000. V. 16. № 22. P. 8238–8247.
- van der Wal A., Minor M., Norde W., Zender A.J.B., Lyklema J. Electrokinetic potential of bacterial cells // Langmuir. 1997. V. 13. P. 165–171.
- Minor M., van Leeuwen H.P., Lyklema J. Low-frequency dielectric responses, static conductivities, and streaming potentials of polymer-coated latex dispersions and porous plugs // Langmuir. 1999. V. 15. P. 6677–6685.
- Lyklema J., Rovillard S., de Coninck J. Electrokinetics: the pperties of the stagnant layer unraveled // Langmuir. 1998. V. 14. P. 5659–5663.
- Brown M.A., Abbas Z., Kleibert A., Green R.G., Goel A., May S., Squires T.M. Determination of surface potential and electrical double layer structure at the aqueous electrolyte-nanopartticle interface // Phys. Rev. 2016. V. 6. P. 1–12.
- Sonnefeld J., Gobel A., Vogelsberg W. Surface charge density on spherical silica partical in aqueous alkali chloride solutions // Colloid Polym. Sci. 1995. V. 273. P. 926–931.

- Karlsson M., Craven C., Dove P.M., Casey W.H. Surface charge concentrations on silica in different 1.0 M metal-chloride background electrolytes and implications for dissolutions rates // Aquatic Geochim. 2001. V. 7. P. 13–32.
- Dove P.M., Craven C.M. Surface charge density on silica in alkali and alkaline earth chloride electrolyte solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 4963–4970.
- Gmur T.A., Goel A., Brown M. Quantifying specific ion effects on the surface potential and charge density at silica nanoparticle – aqueous electrolyte interfaces // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 16617–16625.
- Allen N., Machesky M.L., Wesolowsky D.J., Kabengi N. Calorimetric study of alkali and alkaline-earth cation adsorption and exchange at quartz-solution interface // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 504. P. 538–548.
- 24. Maloggi F. ben Jabrallah S., Girard L., Siboulet B., Wang K., Fontaine Ph., Daillant J. X-ray Standing waves and molecular dynamics studies of ion surface interaction in water at a charged silica interface. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 30294–30304.
- Sverjensky D.A. Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: revisions for 1 : 1 (M + L–) electrolytes // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 225–257.
- Sverjensky D.A. Prediction of the speciation of alkaline earths adsorbed on mineral surfaces in salt solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 2427–2453.
- 27. *Dove P.M.* The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions // Geochim. Cosmochim. Ac-ta.1999. V. 63. P. 3715–3727.
- Churaev N.V., Sergeeva I.P., Sobolev V.D., Derjaguin B.V. Examination of the surface of quartz capillaries by electrokinetic methods // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 84. P. 451–460.
- Соболев В.Д., Сергеева И.П., Саббатовский К.Г. Электрокинетические измерения при высоких концентрациях электролитов с многозарядными катионами // Коллоидн. журн. 2019. Т. 81. С. 782–786. https://doi.org/10.1134/S0023291219060193
- Гагарин А.Н., Токмачев М.Г., Ферапонтов Н.Б. Влияние энергии гидратации ионов на степень набухания геля сшитого поливинилового спирта // Журн. физ. хим. 2020. Т. 94. С. 82–88.
- Танганов Б.Б. Характеристики сольватированных наночастиц в спиртах (сольватные числа, массы и размеры) // Фундамент. исслед. 2009. № 4. С. 29– 33.
- Donose B.C., Vakarelski I.U., Higashitani K.V. Silica surfaces lubrication by hydrated cations adsorption from electrolyte solutions // Langmuir. 2005. V. 21. P. 1834–1839.
- 33. *Morag J., Dishon M., Sivan U.* The governing role of surface hydretion in ion specific adsorption to silica: an AFM-based account of the Hofmeister universality and its reversal // Langmuir. 2013. V. 29. P. 6317–6322.
- Takaeshi S., Koteaki H. The viscosity of cocentration aqueous solutions of strong electrolytes // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. P. 1260–1264.
- 35. Goldsack D.E., Franchetto R. The viscosity of concentrated electrolyte solutions. I. Concentration depen-

dence at fixed temperature // Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 1062–1072.

- Hayamizu K., Chiba Y., Haishi T. Dynamic ionic radius of alkali metal ions in aqueous solution: a pulsed-field gradient NMR study // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 20252–20257.
- Wei Y.-Z., Chiang P., Sridhar S. Ion size effects on the dynamic and static dielectric properties of aqueous alkali solutions // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 4569–4573.
- Ben-Yaakov D., Andelman D., Harries D., Podgornik R. Beyond standard Poisson–Boltzmann theory: ion-specific interactions in aqueous solutions // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 424106.
- Levy A., Andelman D., Orland H. Dielectric constant of ionic solutions: a field-theory approach // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 227801.
- Gavish N., Promislov K. Dependence of the dielectric constant of electrolyte solutions on ionic concentration: a microfield approach // Phys. Rev. E. 2016. V. 94. P. 012611.
- 41. *Hasted J.B., Ritson D.M., Colle C.H.,* Dielectric properties of aqueous ionic solutions. Parts I and II // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 1–21.
- Norteman K., Hilland J., Kaatze U. Dielectric properties of aqueous NaCl solutions at microwave frequencies // J. Chem. Phys. A. 1997. V. 101. P. 6864–6869.
УДК 66.081.6

СОПРОТИВЛЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ С ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫМ ЗАРЯЖЕННЫМ СЛОЕМ

© 2022 г. В. В. Угрозов^{1,} *, А. Н. Филиппов²

¹Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, ул. Щербаковская 38, Москва, 123995 Россия ²Губкинский университет, Ленинский просп. 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия *e -mail: vugr@rambler.ru Поступила в редакцию 07.05.2022 г. После доработки 08.06.2022 г. Принята к публикации 22.06.2022 г.

Впервые в рамках модели тонкопористой мембраны получено простое аналитическое выражение сопротивления поверхностно-модифицированной ионообменной мембраны в зависимости от физико-химических характеристик ее заряженных слоев. Методом математического моделирования исследовано влияние физико-химических параметров модифицирующего слоя ионообменной мембраны на ее сопротивление. Определено влияние концентрации раствора на сопротивление мембраны. Получена простая формула сопротивления однослойной ионообменной мембраны.

DOI: 10.31857/S0023291222700021

введение

Развитие и совершенствование технологий электромембранного разделения, таких как электродиализ [1—3], мембранный электролиз [4], а также разработка высокоэффективных топливных элементов [5—7] невозможно без создания ионообменных мембран (**ИОМ**), обладающих улучшенными характеристиками, в зависимости от решаемой задачи разделения, по производительности, селективности, проводимости, гидрофобности и устойчивости к различному виду загрязнений.

В настоящее время одним из самых популярных подходов при создании таких мембран является метод поверхностной модификации, возможностям которого посвящено ряд обзоров [8-10]. Как правило, при модификации поверхности формируется один дополнительный слой [8, 11-14] или несколько слоев [8, 15, 16]. Сформированный слой, который в дальнейшем будем называть модифицирующим слоем, взаимодействует с поверхностью мембраны либо физически, либо химически. Физико-химические свойства и строение данного слоя используются для изменения свойств поверхности мембраны, которое позволяет улучшить ее селективность или производительности, придать ей антибактериальные свойства или гидрофобность. Существуют также другие поверхностные методы модификации мембран, например ионная имплантация, способные непосредственно модифицировать химическую структуру их поверхностей.

В данной работе мы будем рассматривать бислойную ионообменную мембрану, состоящую из ионообменной мембраны, на поверхности которой сформирован модифицирующий слой.

Важнейшей характеристикой поверхностномодифицированной ионообменной мембраны (МИОМ), наряду с проницаемостью и селективностью является ее сопротивление (проводимость), которая в последнее время активно экспериментально изучается [11-20]. Однако, теоретических исследований по определению проводимости МИОМ с учетом влияния модифицирующего слоя и других физико-химических параметров мембранных слоев и разделяемого раствора практически не проводилось ввиду их крайней сложности выполнения. Отметим лишь теоретическую работу [21], в которой в рамках бислойной модели "тонкопористой мембраны", рассмотренной также и в работах [22-24], удалось описать процесс электродиффузии в бислойной мембране с модифицирующем слоем и получить аналитические формулы для вольтамперной характеристики (ВАХ) мембраны с незаряженным модифицирующим слоем и предельных токов при разной ориентации мембраны в ячейке.

Цель данной работы состоит в нахождении аналитической формулы для сопротивления МИОМ с заряженным модифицирующим слоем в зависимости от объемной плотности заряда фиксированных групп в слое и других характеристик.



Рис. 1. Схема процесса электродиффузии через бислойную катионообменную мембрану с прилегающими диффузионными слоями. *1* – заряженный модифицирующий слой, *2* – ионообменный слой.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Будем рассматривать установившийся транспорт ионов 1 : 1 электролита через бислойную мембрану с двумя примыкающими диффузионными слоями при наложении внешнего электрического поля с перепадом напряжения U (схема процесса электродиффузии представлена на рис. 1).

Для определенности будем считать, что модифицирующий слой — 1, образующийся в результате поверхностного модифицирования катионитовой мембраны, имеет постоянную по толщине объемную плотность фиксированных зарядов ($0 < x < h_1$) ρ_1 . Плотность фиксированных зарядов в катионообменном слое — 2 бислойной мембраны ($h_1 < x < h_1 + h_2$) также постоянна по толщине и равна ρ_2 .

В обеих областях интенсивного перемешивания раствора концентрации ионов постоянны и равны между собой:

$$c_0 \equiv c_{0+} = c_{0-}$$
, при $x \langle -\delta_1; x \rangle h_1 + h_2 + \delta_2$, (1)

где индексы \pm относятся к катионам и анионам, c_0 – концентрация электролита в областях интенсивного перемешивания раствора.

Будем рассматривать концентрации электролита $c_0 > 0.001$ М, при которых наличием двойных электрических слоев (ДЭС) можно пренебречь, поскольку их толщина (<10 нм) на несколько порядков меньше характерных толщин мембраны (50–300 мкм) и толщин диффузионных слоев (100–500 мкм), и заменить ДЭС геометрическими границами, при переходе через которые концентрации ионов и электрический потенциал испытывают эффективные скачки в соответствии с равенством электрохимических потенциалов ионов по обе стороны от межфазных границ.

Поскольку толщина мембраны мала по сравнению с ее диаметром, то процесс электродиффузии можно рассматривать в одномерном приближении. Тогда в диффузионных слоях и в слоях мембраны постоянные потоки ионов описываются соотношениями Нернста–Планка:

$$J_{\pm} = -D(c_{\pm}' \pm c_{\pm} \varphi'); \quad -\delta_{1} < x < 0,$$

$$h_{1} + h_{2} < x < h_{1} + h_{2} + \delta_{2},$$
 (2)

$$J_{\pm} = -D_{m1} \left(c_{\pm}' \pm c_{\pm} \varphi' \right); \quad 0 < x < h_{1}, \quad (3)$$

$$J_{\pm} = -D_{m2} \left(c'_{\pm} \pm c_{\pm} \varphi' \right); \quad h_{1} < x < h_{1} + h_{2}, \tag{4}$$

где ф – безразмерный электрический потенциал в единицах RT/F (F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, Т – абсолютная температура), штрих означает дифференцирование по координате х, нормальной к поверхности мембраны и направленной вдоль внешнего электрического поля, D, D_{m1}, D_{m2} – коэффициенты диффузии ионов электролита в объемном растворе и ионов в слоях мембраны, соответственно. В дальнейшем будем предполагать, что $D \equiv D_{+} = D_{-}$, $D_{m1} \equiv D_{m1+} = D_{m1-}, D_{m2} \equiv D_{m2+} = D_{m2-},$ т.е. коэффициенты диффузии анионов и катионов в каждой области совпадают, что практически выполнено для электролита KCl. Заметим, что данное предположение позволяет сушественно упростить математические выкладки и получить точные формулы для искомых величин. При этом получить аналитическое решение в случае различающихся коэффициентов диффузии ионов невозможно. Однако, учет данного обстоятельства возможен, если везде в полученном решении вместо коэффициентов диффузии ионов использовать коэффициент диффузии молекулы электролита, вычисляемый по

формуле:
$$D = \frac{2D_+D_-}{D_+ + D_-}, D_{mi} = \frac{2D_{mi+}D_{mi-}}{D_{mi+} + D_{mi-}}, i = 1, 2.$$

Дополнительными являются условия электронейтральности в диффузионных слоях:

$$c_{+}(x) - c_{-}(x) = 0; \quad -\delta_{1} < x < 0,$$

$$h_{1} + h_{2} < x < h_{1} + h_{2} + \delta_{2},$$
(5)

и в слоях мембраны:

$$c_{+}(x) - c_{-}(x) - \rho_{1} = 0; \quad 0 < x < h_{1}, c_{+}(x) - c_{-}(x) - \rho_{2} = 0; \quad h_{1} < x < h_{1} + h_{2}.$$
(6)

Кроме того, задаются условия равенства электрохимических потенциалов ионов на межфазных границах слоев мембраны и раствора $x = 0, x = h_1, x = h_1 + h_2$:

$$c_{+}(-0) \exp(-\Delta\varphi_{0}) = c_{+}(+0) \gamma_{1+},$$

$$c_{-}(-0) \exp(\Delta\varphi_{0}) = c_{-}(+0) \gamma_{1-},$$

$$c_{+}(h_{1}-0) \gamma_{1+} \exp(-\Delta\varphi_{1}) = c_{+}(h_{1}+0) \gamma_{2+},$$

$$c_{-}(h_{1}-0) \gamma_{1-} \exp(\Delta\varphi_{1}) = c_{-}(h_{1}+0) \gamma_{2-},$$

$$c_{+}(h_{1}+h_{2}-0) \gamma_{2+} \exp(-\Delta\varphi_{2}) = c_{+}(h_{1}+h_{2}+0),$$

$$c_{-}(h_{1}+h_{2}-0) \gamma_{2-} \exp(\Delta\varphi_{2}) = c_{-}(h_{1}+h_{2}+0),$$
(7)

а также условия непрерывности концентраций и электрического потенциала на границе диффузионных слоев:

$$c_{\pm}(-\delta_{1}) = c_{\pm}(h_{1} + h_{2} + \delta_{2}) = c_{0};$$

$$\varphi(-\delta_{1}) = 0, \quad \varphi(h_{1} + h_{2} + \delta_{2}) = -u.$$
(8)

Плотность электрического тока в системе определяется формулой:

$$I = F(J_{+} - J_{-}).$$
(9)

В приведенных выше формулах введены следующие обозначения: $\Delta \phi_0, \Delta \phi_1$ и $\Delta \phi_2$ — скачки безразмерного электрического потенциала при переходе через поверхности мембраны x = 0, $x = h_1$ и $x = h_1 + h_2$ соответственно, $\gamma_{1\pm}, \gamma_{2\pm}$ — коэффициенты равновесного распределения ионов в слоях мембраны, U — размерное электрическое напряжение, $u = \frac{F}{RT}U$ — безразмерное электрическое напряжение в системе.

Приведем краевую задачу (1)–(9) к безразмерному виду, введя следующие безразмерные переменные и параметры:

$$y = \frac{x}{h_{1} + h_{2}}, \quad \xi_{\pm} = \frac{c_{\pm}}{c_{0}}, \quad \xi = \xi_{+} + \xi_{-},$$
$$j_{\pm} = \frac{J_{\pm}(h_{1} + h_{2})}{Dc_{0}}, \quad i = \frac{I(h_{1} + h_{2})}{c_{0}FD},$$
$$j = j_{+} + j_{-}, \quad H = \frac{h_{2}}{h_{1}} > 1, \quad \Delta_{1,2} = \frac{\delta_{1,2}}{h_{1} + h_{2}},$$
$$\sigma_{1;2} = \frac{\rho_{1;2}}{Fc_{0}}, \quad \nu_{m1,m2} = \frac{D}{D_{m1,m2}},$$
$$\gamma_{1} = \sqrt{\gamma_{1+}\gamma_{1-}}, \quad \gamma_{2} = \sqrt{\gamma_{2+}\gamma_{2-}}.$$

Тогда система (1)-(9) приобретает следующий вид:

$$\sigma = \sigma_1, \text{ при } 0 < y < \frac{1}{1+H}, \tag{1'}$$

$$\sigma = \sigma_2$$
, при $\frac{1}{1+H} < y < 1$,

$$\begin{aligned} \xi_{\pm} &= 1 \quad \text{при } y < \Delta_1, \\ \xi_{\pm} &= 1 \quad \text{при } y > \Delta_2, \end{aligned} \tag{2'}$$

$$j_{\pm} = -\left(\frac{d\xi_{\pm}}{dy} \pm \xi_{\pm} \frac{d\varphi}{dy}\right);$$

$$-\Delta_{1} < y < 0, \quad 1 < y < 1 + \Delta_{2},$$
(3')

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

$$j_{\pm} \mathbf{v}_{m1} = -\left(\frac{d\xi_{\pm}}{dy} \pm \xi_{\pm} \frac{d\varphi}{dy}\right); \quad 0 < y < \frac{1}{1+H},$$

$$j_{\pm} \mathbf{v}_{m2} = -\left(\frac{d\xi_{\pm}}{dy} \pm \xi_{\pm} \frac{d\varphi}{dy}\right); \quad \frac{1}{1+H} < y < 1,$$
(4')

$$\xi_{+}(y) = \xi_{-}(y); \quad -\Delta_{1} < y < 0, \ 1 < y < 1 + \Delta_{2}, \quad (5')$$

$$\xi_{+}(y) = \xi_{-}(y) + \sigma_{1}; \quad 0 \le y \le \frac{1}{1+H},$$

$$\xi_{+}(y) = \xi_{-}(y) + \sigma_{2}; \quad \frac{1}{1+H} \le y \le 1,$$
(6')

$$\begin{aligned} \xi_{+}(-0) &= \xi_{+}(+0) \gamma_{1+} \exp(\Delta \phi_{0}), \\ \xi_{-}(-0) &= \xi_{-}(+0) \gamma_{1-} \exp(-\Delta \phi_{0}), \\ \xi_{+}\left(\frac{1}{1+H} - 0\right) \gamma_{1+} \exp(-\Delta \phi_{1}) &= \xi_{+}\left(\frac{1}{1+H} + 0\right) \gamma_{2+}, \\ \xi_{-}\left(\frac{1}{1+H} - 0\right) \gamma_{1-} \exp(\Delta \phi_{1}) &= \xi_{-}\left(\frac{1}{1+H} + 0\right) \gamma_{2-}, \\ \xi_{+}(1-0) \gamma_{1-} \exp(-\Delta \phi_{2}) &= \xi_{+}(1+0), \\ \xi_{-}(1-0) \gamma_{1-} \exp(\Delta \phi_{2}) &= \xi_{-}(1+0), \end{aligned}$$
(7')

$$\xi_{\pm}(-\Delta_1) = \xi_{\pm}(1 + \Delta_2) = 1,$$

$$\rho(-\Delta_1) = 0, \quad \phi(1 + \Delta_2) = -u,$$
(8')

$$i = j_{+} - j_{-}.$$
 (9')

Далее для удобства решения' краевой задачи (1')–(9') вместо неизвестных постоянных плотностей потоков ионов j_{\pm} будем использовать плотность электрического тока $i = j_{+} - j_{-}$ и вспомогательную величину $j = j_{+} + j_{-}$.

В работе [21] была решена приведенная выше краевая задача и показано, что ВАХ системы, описывается следующей системой уравнений:

$$\underline{\xi} + j \frac{\overline{v}_{m1}}{1+H} = \sqrt{\overline{\sigma}_1^2 + (2-j\Delta_1)^2} + \frac{\sqrt{\overline{\sigma}_1^2 + (2-j\Delta_1)^2} - \frac{i}{j}\overline{\sigma}_1}{\sqrt{\overline{\sigma}_1^2 + (2-j\Delta_1)^2} - \frac{i}{j}\overline{\sigma}_1},$$
(10)
$$\underline{\xi} - \frac{i}{j}\overline{\sigma}_1$$

$$\overline{\xi} - j \frac{\overline{v}_{m2}H}{1+H} = \sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + (2+j\Delta_2)^2} + \frac{i}{j} \overline{\sigma}_2 \ln \frac{\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + (2+j\Delta_2)^2} - \frac{i}{j} \overline{\sigma}_2}{\overline{\xi} - \frac{i}{j} \overline{\sigma}_2}.$$
(11)

$$u = \left(\frac{i}{j} - 1\right) \ln \frac{2 + j\Delta_2}{2 - j\Delta_1} + \ln \frac{\overline{\xi} + \overline{\sigma}_2}{\underline{\xi} + \overline{\sigma}_1} + \\ + \ln \frac{\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + (2 + j\Delta_2)^2} - \overline{\sigma}_2}{\sqrt{\overline{\sigma}_1^2 + (2 - j\Delta_1)^2} - \overline{\sigma}_1}, \\ + \frac{\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + (2 + j\Delta_2)^2} - \overline{\xi} + \frac{\overline{v}_{m2}jH}{1 + H}}{\overline{\sigma}_2} - \\ \frac{\sqrt{\overline{\sigma}_1^2 + (2 - j\Delta_1)^2} - \underline{\xi} - \frac{\overline{v}_{m1}j}{1 + H}}{\overline{\sigma}_1}, \\ \underline{\xi}^2 - \overline{\sigma}_1^2 = \overline{\xi}^2 - \overline{\sigma}_2^2, \quad (13)$$

где

 $\underline{\xi} = \gamma_1 \xi \left(\frac{1}{1+H} - 0 \right), \overline{\xi} = \gamma_2 \xi \left(\frac{1}{1+H} + 0 \right),$ $\overline{\sigma}_1 = \gamma_1 \sigma_1, \overline{\sigma}_2 = \gamma_2 \sigma_2, \overline{\nu}_{m1} = \gamma_1 \nu_{m1}, \overline{\nu}_{m2} = \gamma_2 \nu_{m2}.$

С учетом (10)–(11), соотношение (12) запишем в виле

$$u = \left(\frac{i}{j} - 1\right) \ln \frac{2 + j\Delta_2}{2 - j\Delta_1} + \ln \frac{\overline{\xi} + \overline{\sigma}_2}{\underline{\xi} + \overline{\sigma}_1} + \\ + \ln \frac{\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + (2 + j\Delta_2)^2} - \overline{\sigma}_2}{\sqrt{\overline{\sigma}_1^2 + (2 - j\Delta_1)^2} - \overline{\sigma}_1} - \\ -\frac{i}{j}\overline{\sigma}_2 \times \ln \frac{\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + (2 + j\Delta_2)^2} - \frac{i}{j}\overline{\sigma}_2}{\overline{\xi} - \frac{i}{j}\overline{\sigma}_2} + \\ + \frac{i}{j}\overline{\sigma}_1 \ln \frac{\sqrt{\overline{\sigma}_1^2 + (2 - j\Delta_1)^2} - \frac{i}{j}\overline{\sigma}_1}{\underline{\xi} - \frac{i}{j}\overline{\sigma}_1}.$$
(14)

Отметим, что определение сопротивления ионообменной мембраны из экспериментальной ВАХ крайне затруднительно из-за влияния сопротивлений диффузионных слоев в электродиффузионной ячейке. Попытки уменьшить их влияние, например, путем увеличения скорости перемешивания или протока разделяемого раствора, не всегда оказываются эффективными особенно при низких концентрациях электролита или невысоких величинах сопротивления самой мембраны [25-29].

В данной работе с помощью полученных соотношений (10)-(11), (13)-(14) получим формулу сопротивления МИОМ, без влияния сопротивлений диффузионных слоев. С этой целью в выражения (10)–(11) и (14) подставим $\Delta_2 = \Delta_1 = 0$ и получим

$$\underline{\xi} + j \frac{\overline{v}_{m1}}{1+H} = \sqrt{\overline{\sigma}_1^2 + 4} + \frac{i}{j} \overline{\sigma}_1 \ln \frac{\sqrt{\overline{\sigma}_1^2 + 4} - \frac{i}{j} \overline{\sigma}_1}{\underline{\xi} - \frac{i}{j} \overline{\sigma}_1}, \quad (15)$$

$$\overline{\xi} - j\frac{\overline{\nu}_{m2}H}{1+H} = \sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + 4} + \frac{i}{j}\overline{\sigma}_2 \ln \frac{\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + 4} - \frac{i}{j}\overline{\sigma}_2}{\overline{\xi} - \frac{i}{j}\overline{\sigma}_2}, \quad (16)$$

$$u = \ln \frac{\overline{\xi} + \overline{\sigma}_2}{\underline{\xi} + \overline{\sigma}_1} + \ln \frac{\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + 4} - \overline{\sigma}_2}{\sqrt{\overline{\sigma}_1^2 + 4} - \overline{\sigma}_1} - \frac{i}{j}\overline{\sigma}_2 \ln \frac{\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + 4} - \frac{i}{j}\overline{\sigma}_2}{\frac{\xi}{\xi} - \frac{i}{j}\overline{\sigma}_2} + \frac{i}{j}\overline{\sigma}_1 \ln \frac{\sqrt{\overline{\sigma}_1^2 + 4} - \frac{i}{j}\overline{\sigma}_1}{\underline{\xi} - \frac{i}{j}\overline{\sigma}_1}.$$
(17)

С учетом того, что $i = (j_+ - j_-)$ и $j = (j_+ + j_-)$, определим число переноса противоионов t стандартным образом

$$t = \frac{j_+}{j_+ - j_-} = \frac{\frac{1}{2}(j_+ - j_-) + \frac{1}{2}(j_+ + j_-)}{(j_+ - j_-)} = \frac{1}{2} + \Delta t , \quad (18)$$

где $\Delta t = \frac{j}{2i} = \frac{J}{2I}.$

В дальнейшем будем рассматривать случай $I < \frac{c_0 FD}{(h_1 + h_2)}$ (т.е. при $i = \frac{I(h_1 + h_2)}{c_0 FD} < 1$). Решение системы (15)-(17) будем искать в виде разложения в ряд Тейлора по малым токам. Тогда в первом приближении по току распределение концентраций ионов в соответствующих слоях МИОМ может быть записано в виде

$$\underline{\xi} \approx \underline{\xi}(0) + i\underline{\xi}'(0) , \quad \overline{\xi} \approx \overline{\xi}(0) + i\overline{\xi}'(0), \quad (19)$$

где $\xi'(0)$ и $\overline{\xi}'(0)$ – производные по току при i = 0.

Подставляя (19) в выражения (15)–(16), получим в нулевом приближении

$$\underline{\xi}(0) = \sqrt{\overline{\sigma}_1^2 + 4}, \quad \overline{\xi}(0) = \sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + 4}. \tag{20}$$

Соотношения (20) удовлетворяют и граничному условию (13).

Подставляя (19)-(20), в (15)-(16) в первом приближении по *i*. Тогда с учетом (20) получим

$$\underline{\xi}'(0) = -2\Delta t \frac{\overline{\nu}_{m1}}{1+H} + \frac{\overline{\sigma}_1}{\sqrt{\overline{\sigma}_1^2 + 4}} \frac{\overline{\nu}_{m1}}{1+H},$$

$$\overline{\xi}(0) = 2\Delta t \frac{\overline{\nu}_{m2} H}{1+H} - \frac{\overline{\sigma}_2}{\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + 4}} \frac{\overline{\nu}_{m1} H}{1+H}.$$
(21)

Подставляя (19)-(21) в соотношения (13), найдем

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 Nº 6 2022

$$\Delta t = \frac{1}{2} \left(\frac{\overline{\mathbf{v}}_{m1}}{1+H} \overline{\mathbf{o}}_1 + \frac{\overline{\mathbf{v}}_{m2}H}{1+H} \overline{\mathbf{o}}_2 \right) / \left(\frac{\overline{\mathbf{v}}_{m1}}{1+H} \sqrt{\overline{\mathbf{o}}_1^2 + 4} + \frac{\overline{\mathbf{v}}_{m2}H}{1+H} \sqrt{\overline{\mathbf{o}}_2^2 + 4} \right).$$
(22)

Умножив в (22) числитель и знаменатель на р, получим

$$\Delta t = \frac{\left(R_2\overline{\sigma}_2 + R_1\overline{\sigma}_1\right)}{2\left[R_2\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + 4} + R_1\sqrt{\overline{\sigma}_1^2 + 4}\right]},\tag{23}$$

где $\rho = \frac{RT}{c_0 F^2 D}$, $R_2 = \rho \overline{v}_{m2} h_2$, $R_1 = \rho \overline{v}_{m1} h_1$.

Аналогичным образом, разлагая соотношение (17) в ряд по *i*, с учетом (19)–(22) получим

$$u = i \left(\alpha_2 \frac{\overline{\mathbf{v}}_{m2} H}{1 + H} + \alpha_1 \frac{\overline{\mathbf{v}}_{m1}}{1 + H} \right), \tag{24}$$
$$\alpha_1 = \frac{(2\Delta t + 1) \left(\sqrt{\overline{\mathbf{o}}_1^2 + 4} - \overline{\mathbf{o}}_1 \right)}{4},$$

где

$$\alpha_2 = \frac{(2\Delta t + 1)\left(\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + 4} - \overline{\sigma}_2\right)}{4}$$

Выражение (24) в размерном виде может быть записано следующим образом

$$V = I\left(\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2\right). \tag{25}$$

Из (25) находим, что сопротивление МИОМ – *R_{mc}*, описывается следующей формулой

$$R_{mc} = (\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2).$$
 (26)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для удобства проведения анализа запишем (26) в виде

$$R_{mc} = R_{m1} + R_{m2}, (27)$$

где $R_{m1} = \alpha_1 R_1$, $R_{m2} = \alpha_2 R_2$ – сопротивление заряженных слоев МИОМ.

Из (27) следует, что сопротивление бислойной мембраны определяется как сумма сопротивлений ее заряженных мембранных слоев, причем с учетом (23), сопротивление каждого из слоев зависит и от характеристик другого слоя.

Если плотность заряда модифицированного слоя равна нулю ($\rho_1 = 0$), то из (27) с учетом (24) следует, что

$$R_{mc0} = \left(\frac{\overline{\sigma}_2}{\left[\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + 4} + (2R_1/R_2)\right]} + 1 \right) \times \\ \times \left(\frac{\left(\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + 4} - \overline{\sigma}_2\right)}{4} R_2 + \frac{R_1}{2} \right).$$
(28)

В случае, если слои не заряжены ($\rho_1 = \rho_2 = 0$), из (27) следует, что сопротивление бислойной

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

мембраны представляет собой сумму взаимно независимых омических сопротивлений двух незаряженных слоев в виде $R_{mc} = \frac{R_1}{2} + \frac{R_2}{2}$, что совпадает с соответствующим выражением в работе [21]. В случае однослойной ионообменной мембраны из (27) получим, что при $\rho_2 = 0$ следует, что $R_m = \rho \frac{\overline{V}_{m2}h_2}{2}$, а при $\overline{\sigma}_2^2 > 4$ находим, что $R_m = \rho \frac{V_{m1}h_2}{\sigma_2}$, полученные выражения полностью согласуются с соответствующими формулами для сопротивления однослойной мембраны, полученными в работе [21].

С учетом (24) из (27) следует, что сопротивление бислойной ионообменной мембраны R_{mc} зависит от физико-химических параметров ее слоев и раствора (γ_1 , γ_2 , ρ_1 , ρ_2 , D, D_{m1} , D_{m2} , c_0). Влияние некоторых характеристик модифицирующего слоя на величину R_{mc} было проанализировано с помощью пакета MathCad14 и формулы (27), с учетом выражений для α_1 и α_2 и соотношения (23), при заданных значениях $c_f = 0.05$ M; ρ_2 =0.98 M; $h_1 = 15$ мкм; $h_2 = 220$ мкм; $\gamma_1 = 1$; $\gamma_2 = 0.453$; D = 3300 мкм²/с; $D_{m1} = 91$ мкм²/с; $D_{m2} = 31$ мкм²/с. Здесь c_f — фиксированная концентрация, введенная для обезразмеривания. Выбранные физико-химические параметры качественно соответствуют модифицированной мембране МФ-4СК/Пан в измерительной ячейке, заполненной 0.05 М водным раствором HCI [30].

Влияние плотности заряда модифицирующего слоя на сопротивление МИОМ (при заданных значениях остальных параметров мембранной системы) исследовано с помощью пакета MathCad 14 и полученного из (27) с учетом (24) выражения вида

$$\frac{R_{mc}}{\tilde{R}_{m2}} \approx \left[1 + \frac{\left(1 + \alpha \frac{\overline{\nu}_{m1} h_1}{\overline{\nu}_{m2} h_2}\right)}{\left(\sqrt{1 + \frac{4}{\overline{\sigma}_2^2}} + \frac{\overline{\nu}_{m1} h_1}{\overline{\nu}_{m2} h_2} \sqrt{\alpha^2 + \frac{4}{\overline{\sigma}_2^2}}\right)} \right] \times \\
\times \left(1 + \frac{\overline{\nu}_{m1} h_1}{\overline{\nu}_{m2} h_2} \frac{\left(\sqrt{\alpha^2 + 4} - \alpha\right)}{\left(\sqrt{1 + \frac{4}{\overline{\sigma}_2^2}} - 1\right)}\right), \quad (29)$$
Figure $\alpha = \frac{\overline{\alpha}_1}{\overline{\alpha}_2}, \quad \tilde{R}_{m2} = R_2 \frac{\left(\sqrt{\overline{\alpha}_2^2 + 4} - \overline{\alpha}_2\right)}{4}.$

Как видно из рис. 2, при одинаковой заряженности обоих мембранных слоев МИОМ $\left(\frac{\overline{\sigma}_1}{\overline{\sigma}_2} > 0\right)$, с увеличением величины плотности заряда модифицирующего слоя сопротивление мембраны убывает



Рис. 2. Зависимость R_{mc}/\tilde{R}_{m_2} от относительной величины заряда модифицирующего слоя $-\overline{\sigma}_1/\overline{\sigma}_2$.

и выходит на плато. При разных по знаку плотности зарядов слоев МИОМ $\left(\frac{\overline{\sigma}_1}{\overline{\sigma}_2} < 0\right)$, с увеличением величины плотности заряда модифицированного слоя сопротивление мембраны возрастает.

Влияние толщины модифицирующего слоя на сопротивление МИОМ также было выполнено с помощью пакета MathCad 14 и выражения (29). Как видно из рис. 3, при увеличении толщины модифицирующего слоя — h_1 сопротивление МИОМ возрастает независимо от знаков плотности зарядов слоев МИОМ, в то время как скорость ее роста зависит. Так из рис. За и 3б видно, что при разных по знаку плотности зарядов слоев МИОМ $\left(\frac{\overline{\sigma}_1}{\overline{\sigma}_2} < 0\right)$, скорость роста сопротивления

МИОМ при больших толщинах модифицирующего слоя $\left(\frac{h_1}{h_2} > 1\right)$ заметно меньше, чем при малых значениях, в то время как при одинаковой заряженности обоих мембранных слоев МИОМ $\left(\frac{\overline{\sigma}_{1}}{\overline{\sigma}_{2}} > 0\right)$ скорость роста сопротивления МИОМ изменяется не столь заметно при возрастании толщины модифицирующего слоя.

Влияние концентрации электролита на сопротивление МИОМ было выполнено численно с помощью пакета MathCad 14 и полученного из (29) с учетом (24) выражения вида

$$\begin{split} \frac{R_{mc}}{\tilde{R}_{m20}} &\approx \left[1 + \frac{\left(1 + \alpha \frac{\overline{v}_{m1}h_1}{\overline{v}_{m2}h_2}\right)}{\sqrt{1 + \frac{4x^2}{\overline{\sigma}_{20}^2} + \frac{\overline{v}_{m1}h_1}{\overline{v}_{m2}h_2}\sqrt{\alpha^2 + \frac{4x^2}{\overline{\sigma}_{20}^2}}} } \right] \times \\ &\times \left(1 + \frac{\overline{v}_{m1}h_1}{\overline{v}_{m2}h_2} \frac{\left(\sqrt{\alpha^2 + 4} - \alpha\right)}{\left(\sqrt{1 + \frac{4x^2}{\overline{\sigma}_{20}^2} - 1}\right)}} \right) \frac{\left(\sqrt{\frac{1}{x^2} + \frac{4}{\overline{\sigma}_{20}^2} - 1/x}\right)}{x\left(\sqrt{1 + 4/\overline{\sigma}_{20}^2} - 1\right)}, \end{split}$$
(30)
rde $\tilde{R}_{m20} = R_{20} \frac{\left(\sqrt{\overline{\sigma}_{20}^2 + 4} - \overline{\sigma}_{20}\right)}{4}, \qquad R_{20} = \rho_0 \overline{v}_{m2}h_2, \\ \overline{\sigma}_{20} = \frac{\rho_2}{Fc_{00}}, \rho_0 = \frac{RT}{c_{00}F^2D}. \end{split}$

Как видно из рис. 4, при низких концентрациях электролита уменьшение его концентрации приводит к заметному росту сопротивления МИОМ, а с ростом концентрации, сопротивление МИОМ убывает, причем величина и скорость изменения сопротивления МИОМ может заметно зависеть от знака модифицирующего слоя.

Для нахождения сопротивления однослойной ионообменной мембраны R_{mc1} положим толщину модифицирующего слоя равной нулю. Тогда с учетом (28) получим формулу сопротивления ИОМ

1

$$R_{mc1} = \frac{R_2}{\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + 4}} = \frac{\rho \overline{\nu}_{m2} h_2}{\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + 4}}.$$
 (31)



Рис. 3. Зависимости R_{mc}/\tilde{R}_{m_2} от относительной толщины мембраны h_1/h_2 : а $-h_1 \le h_2$; в $-h_1 \ge h_2$; б $-h_1 \simeq h_2$ при $\overline{\sigma}_1/\overline{\sigma}_2$: l = 2.2 и 2 - (-2.2).





Рис. 4. Зависимость сопротивления $R_{mc}/\tilde{R}_{m_{2f}}$ от от концентрации раствора $c_0/c_{\rm f}$ при различных и с. ч. описимоть сопропытатия n_{mc}/n_{m_2} гого концентрации раствора $c_0/c_{\rm f}$ при различных значениях (h1/h2; $\bar{\sigma}$ 1/ $\bar{\sigma}$ 2): I - (0;0); 2 - (0.068; 2.2); 3 - (0.068; -2.2).

Как видно из соотношения (31), сопротивление однослойной ионообменной мембраны линейно зависит от толщины мембраны $-h_2$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [26-29]. Отметим также, что в случае однослойной ИОМ сопротивление мембраны при низких концентрациях электролита практически не изменяется, однако с ростом концентрации сопротивление убывает, как видно из рис. 4. Заметим, что подобное поведение наблюдается в экспериментах [26-29], в том числе и для ионообменных нанопористых мембран [30].

Отметим также, что (31) описывает сопротивление нанокапилляра с поверхностным зарядом $\sigma_s = \sigma_2$. Так, если предположить, что $D = D_{m2}$ и $\gamma_2 = 1$ (r.e. $\overline{v}_{m2} = 1$), то сопротивление R_{nc} нанокапилляра описывается следующим выражением

$$R_{nc} = \frac{\rho h_2}{\sqrt{\overline{\sigma}_2^2 + 4}}, \qquad (32)$$

которое совпадает с формулой сопротивления нанокапилляра, полученной в работе при тех же допущениях [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в рамках модели тонкопористой мембраны получено простое аналитическое выражение сопротивления поверхностно-модифицированной ионообменной мембраны в зависимости от физико-химических характеристик ее заряженных слоев. Методом математического моделирования исследовано влияние плотности заряда модифицирующего слоя МИОМ на ее сопротивление. Показано, что сопротивление МИОМ

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ **№** 6 2022 том 84

уменьшается и выходит на плато при возрастании величины плотности заряда модифицирующего слоя, если плотности зарядов обоих мембранных слоев имеют одинаковый знак. При разных знаках плотности зарядов сопротивление МИОМ возрастает с увеличением величины плотности заряда модифицирующего слоя. Показано, что при увеличении толщины модифицирующего слоя, сопротивление мембраны МИОМ возрастает независимо от знака зарядов слоев МИОМ, в то время как скорость роста сопротивления МИОМ зависит от знака плотности.

Установлено, что при низких концентрациях раствора сопротивление МИОМ сильно возрастает с уменьшением концентрации, а при высоких – слабо убывает с увеличением концентрации. Получена простая формула для сопротивления однослойной ионообменной мембраны. Показано, что при низких концентрациях электролита сопротивление ИОМ практически не зависит от концентрации, однако при возрастании концентрации сопротивление МИОМ начинает убывать.

Полученные результаты, строго говоря, применимы для количественной оценки сопротивлений новых ионообменных мембран в растворах одновалентных электролитов типа KCl, у которых подвижности аниона и катиона, практически совпадают. К сожалению, получить аналитическое решение при различии коэффициентов диффузии ионов и зависимости их от концентрации электролита невозможно. Однако и в этом случае полученные в работе результаты могут быть использованы для прогностических оценок сопротивления МИОМ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00661).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications // Desalination. 2010. V. 264. P. 268-288.
- 2. Larchet C., Zabolotsky V.I., Pismenskaya N., Nikonenko V.V., Tskhay A., Tastanov K. et al. Comparison of different EK stack conceptions when applied for drinking water production from brackish waters // Desalination. 2008. V. 222. P. 489-496.
- 3. Apel P.Y., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampol-

skii Y.P., Yaroslavtsev A.B. Prospects of membrane science development // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. P. 45–63.

- Paidara M., Fateev V., Bouzeka K. Membrane electrolysis – history, current status and perspective // Electrochimica Acta. 2016. V. 209. P. 737–756.
- Ramaswamy N., Mukerjee S. Alkaline anion-exchange membrane fuel cells: challenges in electrocatalysis and interfacial charge transfer // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 11945–11979.
- 6. *Esmaeili N., Gray E.M., Webb C.J.* Non-fluorinated polymer composite proton exchange membranes for fuel cell applications a review // ChemPhysChem. 2019. V. 20. P. 2016–2053.
- Kalathil A., Raghavan A., Kandasubramanian B. Polymer fuel cell based on polybenzimidazole membrane: a review // Polym. Plast.Technol. Eng. 2018. V. 58. P. 465–497.
- 8. *Kotoka F., Merino-Garcia I., Velizarov S.* Surface modifications of anion exchange membranes for an improved reverse electrodialysis process performance: a review // Membranes. 2020. V. 10. № 8. P. 160–182.
- Luo T., Abdu S., Wessling M. Selectivity of ion exchange membranes: a review // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 429–454.
- 10. *Khoiruddin Ariono D., Subagjo Wenten I.G.* Surface modification of ion-exchange membranes: methods, characteristics, and performance // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. № 48. P. 45540–45553.
- Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. Development of surface-sulfonated graft anion-exchange membranes with monovalent ion selectivity and antifouling properties for electromembrane processes // J. Membr. Sci. 2020. V. 612. P. 118408–1184040.
- 12. Zheng Z., Pang X., Ruan H., Liao J., Gao C., Van der Bruggen B., Shen J. Mussel-inspired surface functionalization of AEM for simultaneously improved monovalent anion selectivity and antibacterial property // Membranes. 2019. V. 9. № 3. P. 36–50.
- Achoh A.R., Zabolotsky V.I., Lebedev K.A., Sharafan M.V., Yaroslavtsev A.B. Electrochemical properties and selectivity of bilayer ion-exchange membranes in ternary solutions of strong electrolytes // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. P. 52–71.
- Melnikov S.S., Nosova E.N., Melnikova E.D., Zabolotsky V.I. Reactive separation of inorganic and organic ions in electrodialysis with bilayer membranes // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 268. P. 118561–118575.
- Femmer R., Mani A., Wessling M. Ion transport through electrolyte/polyelectrolyte multi-layers // Scientific Reports. 2015. V. 5. № 11583–11595.
- Zhao Y., Tang K., Liu H., Van der Bruggen B., Díaz A.S., Shen J., Gao C. An anion exchange membrane modified by alternate electro-deposition layers with enhanced monovalent selectivity // J. Membr. Sci. 2016. V. 520. P. 262–271.
- Falina I., Loza N., Loza S., Titskaya E., Romanyuk N. Permselectivity of cation exchange membranes modified by polyaniline // Membranes. 2021. V. 11. P. 227– 247.
- Andreeva M.A., Loza N.V., Pis'menskaya N.D., Dammak L., Larchet C. Influence of surface modification of MK-40 membrane with polyaniline on scale formation

under electrodialysis // Membranes. 2020. V. 10. No 7. P. 145–160.

- 19. *Filippov A.N., Petrova D.A., Falina I.V., Kononenko N.A., Ivanov E.V, Lvov Y.M., Vinokurov V.A.* Transport asymmetry of novel bi-layer hybrid perfluorinated membranes on the base of MF-4SC modified by halloysite nanotubes with platinum // Polymers. 2018. V. 10. № 4. P. 366.
- Tsygurina K., Rybalkina O., Sabbatovskiy K., Kirichenko E., Sobolev V., Kirichenko K. Layer-by-layer coating of MK-40 heterogeneous membrane with polyelectrolytes creates samples with low electrical resistance and weak generation of H⁺ and OH⁻ ions // Membranes. 2021. V. 11. P. 145–165.
- Филиппов А.Н. Асимметрия вольтамперной характеристики: бислойная модель модифицированной ионообменной мембраны // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. № 3. С. 386–395.
- Filippov A.N., Starov V.M., Kononenko N.A., Berezina N.P. Asymmetry of diffusion permeability of bi-layer membranes // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 29–44.
- 23. Филиппов А.Н., Иксанов Р.Х., Кононенко Н.А., Березина Н.П., Фалина И.В. Теоретическое и экспериментальное исследование асимметрии диффузионной проницаемости композитных мембран // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. № 2. С. 238–248.
- 24. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Филиппов А.Н., Шкирская С.А., Фалина И.В., Сычева А.А. Электротранспортные свойства, морфология и модельное описание мембран МФ-4СК, поверхностно-модифицированных полианилином // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 515–524.
- Filippov A.N., Kononenko N.A, Loza N.V., Petrova D.A. Modeling asymmetry of a current–voltage curve of a novel MF-4SC/PTMSP bilayer membrane // Membranes. 2022. V. 12. P. 22–52.
- Długołecki P., Ogonowski P., Metz S.J., Saakes M., Nijmeijera K., Wessling M. On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange mem-brane transport // J. Membr. Sci. 2010. V. 349. P. 369–379.
- Geise G.M., Hickner M.A., Logan B.E. Ionic resistance and permselectivity tradeoffs in anion exchange membranes // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013. V. 5. № 20. P.10294–10301.
- Dlugolecki P, Anet B., Metz S.J., Nijmeijer K., Wessling M. Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations // J. Membr. Sci. 2010. V. 346. P. 163–171.
- Galama A.H., Hoog N.A., Yntema D.R. Method for determining ion exchange membrane resistance for electrodialysis systems // Desalination. 2016. V. 380. P. 1–11.
- Balme S., Picaud F., Manghi M., Palmeri J., Bechelany M., Cabello-Aguilar S., Abou-Chaaya A., Miele F., Balanzat E., Janot J.M. Ionic transport through sub-10 nm diameter hydrophobic high-aspect ratio nanopores: experiment, theory and simulation // Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 10135–10150.
- Secchi E., Niguus A., Jubin L., Siria A., Bocquet L. Scaling behavior for ionic transport and its fluctuations in individual carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. P. 154501–15455.

УДК 538.911

СТРУКТУРА СИСТЕМЫ СГЛАЖЕННЫХ КОЛЛАПСИРУЮЩИХ СФЕР В СИЛЬНОМ КОНФАЙНМЕНТЕ

© 2022 г. Ю. Д. Фомин^{1,} *, Е. Н. Циок¹, В. Н. Рыжов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, Калужское шоссе, стр. 14, Троицк, Москва, 108840 Россия

> *e-mail: fomin314@mail.ru Поступила в редакцию 13.07.2022 г. После доработки 09.08.2022 г. Принята к публикации 12.08.2022 г.

Методом молекулярной динамики исследовались структуры, которые формируются в системе сглаженных коллапсирующих сфер в щелевой поре с фиксированной толщиной в широком интервале плотностей. Показано, что в зависимости от плотности меняется профиль системы, и в ней формируются изолированные слои. Вычислены двумерные радиальные функции распределения и ориентационные параметры порядка в каждом слое, а также дифракционные картины системы. Обнаружено, что фазовое состояние системы сильно зависит от ее плотности: переход из неупорядоченного состояния при низких плотностях к сложному фазовому поведению с разнообразным сочетанием кристаллических фаз при достаточно больших значениях плотности.

DOI: 10.31857/S0023291222600390

введение

Известно, что присутствие конфайнмента, то есть геометрических ограничений системы частиц, может существенно изменять ее свойства. Например, в конфайнменте может изменяться температура плавления системы [1]. В системе могут даже появиться кристаллические фазы, не существующие без наличия конфайнмента (см., например, [2], где методами молекулярного моделирования изучается структура воды в углеродных нанотрубках). Конфайнмент может оказывать влияние и на динамические свойства системы. Так, для воды, заключенной в углеродные нанотрубки, наблюдалось явление супердиффузии, то есть коэффициент диффузии воды в нанотрубках оказывался выше, чем в воде без геометрических ограничений [3].

Экспериментально конфайнмент часто наблюдается в коллоидных системах, например, в золе, состоящем из частиц полистирола в воде, заключенном между двумя стеклянными пластинками [4]. Важным преимуществом таких коллоидных систем перед атомными системами является то, что их можно изучать с помощью видеомикроскопа, что позволяет получать фактически траектории движения всех частиц [5]. Таким образом можно сравнительно легко анализировать структуру системы и пути перехода из одной структуры в другую. Важным недостатком этого подхода является то, что в объектив видеомикроскопа попадает сравнительно немного частиц (не больше нескольких тысяч). Поскольку в двумерных системах наблюдаются большие флуктуации, затрагивающие подчас сотни тысяч частиц, этого может быть недостаточно для корректного описания свойств системы [6].

Важной особенностью указанных экспериментов с коллоидной смесью между стеклянными пластинками является то, что на практике невозможно установить пластинки идеально параллельно друг другу. В работе [4] указано, что в проведенных авторами экспериментах угол между плоскостями пластин составлял порядка 0.01 радиан. Несмотря на такой, казалось бы, небольшой угол, это приводит к тому, что при движении от одного края системы к другому расстояние между пластинами увеличивается на несколько диаметров частиц. В указанной работе [4] было обнаружено, что это увеличение приводит к изменению структуры системы. В системе, состоящей из коллоидных частиц полистирола в узкой поре, частицы выстраивались в один слой с треугольной симметрией (отметим, что треугольный кристалл является плотноупакованной фазой в двумерном пространстве). При увеличении расстояния между пластинами система распадалась на два слоя, при этом симметрия в каждом слое изменялась. Сначала слои демонстрировали квадратную симметрию. При дальнейшем увеличении плотности структура в слоях снова изменялась, и система переходила в состояние из двух слоев с треугольной симметрией. В целом последовательность фаз можно описать так: 1T-2K-2T-3K-3T..., где число обозначает число слоев в системе, а Т – треугольная и К – квадратная симметрии в слоях. Отметим, что внутренняя структура всех слоев оказывалась одинаковой. В работе [7] изменение структуры системы было связано с немонотонной зависимостью температуры плавления от ширины поры.

В следующей работе тех же авторов была проанализирована структура системы твердых сфер в щелевой поре [8]. Было показано, что в системе твердых сфер в конфайнменте возникает точно такая же последовательность фаз.

Важно отметить, что структуры из нескольких треугольных слоев можно рассматривать, как срез гранецентрированного кубического (ГЦК) кристалла, повернутого гранью (111) к стенкам или как срез гексагональной плотноупакованной (ГПУ) фазы, повернутой (001) гранью [4, 8]. Аналогично, система, состоящая из нескольких слоев с квадратной симметрией, может рассматриваться, как срез ГЦК фазы, повернутой гранью (100) к стенкам [4, 8]. Это позволяет предположить, что указанные фазы можно рассматривать именно как срезы соответствующих трехмерных кристаллов.

В ранних работах эта идея была отвергнута. Было предложено два доказательства такого решения. Во-первых, если предположить, что система в щелевой поре кристаллизуется в некую трехмерную решетку, то постоянная решетки будет согласована с расстоянием между стенками только в дискретном наборе значений [8]. И вовторых, в более поздних работах была обнаружена изогнутая фаза (buckled phase) [9], в которой частицы лежали не в одном слое, а образовывали некую зигзагоподобную линию возле плоскости. Считалось, что такая фаза наблюдается только в щелевой поре, и не может быть воспроизведена в объемной системе.

Указанные два утверждения были опровергнуты в нашей недавней публикации [10]. В этой работе на основе угловых параметров порядка (bond order parameters) [11] было показано, что система Леннард-Джонса в щелевой поре кристаллизуется в смесь ГЦК и ГПУ фаз. Проблема дискретного набора постоянных решетки, согласующихся с размером поры решается путем предположения, что в системе естественным образом формируются дефекты. Этот вывод хорошо согласуется с обнаруженной в некоторых экспериментах по коллоидным системам в щелевой поре призматической фазе, которая является ГЦК фазой с упорядоченной последовательностью дефектов [12].

Проблема изогнутой фазы также была решена. Было показано, что значения угловых параметров порядка этой фазы совпадают с таковыми для ГПУ кристалла [10]. Это значит, что изогнутая фаза также является ГПУ кристаллом, ориентированным некой гранью к плоскости стенок. К сожалению, индексы Миллера этой грани установлены не были. Полученный вывод также согласуется с рядом экспериментов, в которых наблюдалось несколько разных ориентаций ГПУ кристалла в коллоидной системе в щелевой поре [13, 14].

Большая часть экспериментов по изучению структуры коллоидной системы в конфайнменте была произведена с системами, которые можно описать достаточно простыми эффективными потенциалами: твердыми сферами и потенциалом Юкавы [16]. В последнее время появился большой интерес к составным частицам с ядром и "короной" (core-corona systems или core-shell systems) [16]. Примерами таких частиц являются наночастицы, состоящие из металлического ядра и адсорбированных на нем полимеров (см. [17] для обзора различных видов частиц с ядром и короной). Результатом такой составной природы этих частиц является то, что их взаимодействие друг с другом нельзя описать простой функцией, типа указанных выше. По всей видимости, эффективное взаимодействие таких частиц будет описываться так называемыми потенциалами с отрицательной кривизной (в англоязычной литературе больше распространен термин core-softened роtentials). Эти потенциалы характеризуются наличием "плеча" на отталкивательной части потенциала взаимодействия частиц. В ряде работ было показано, что в зависимости от высоты и ширины плеча фазовая диаграмма системы может сильно изменяться (см. [18] для обзора работ по этой теме).

Первой системой с потенциалом с отрицательной кривизной можно считать систему, потенциал которой состоит из твердого ядра с добавлением к нему ступеньки, предложенную в работах Стелла и Хеммера [19, 20]. В работе [21] этот потенциал было предложено называть системой коллапсирующих сфер. В работах [19, 20] было показано, что в системе слаженных коллапсирующих сфер могут возникать нетривиальные явления, например, изоструктурный переход между двумя ГЦК фазами, а в работе [21] приведено качественное обсуждение механизмов, которые могут приводить к сложному поведению этой системы.

Впоследствии в научной литературе было предложено много моделей с потенциалами с отрицательной кривизной, например, система "Леннард-Джонс + Гаусс" [22], система Хаглы (Jagla potential) [23], потенциал Дзюгутова [24] и др. Многие эти модели демонстрируют очень сложное поведение, включая возникновение сложных фаз (например, квазикристаллов [22]), переход в стекло в моноатомной системе [24], переход жидкостьжидкость [23] и др.

Наиболее изученной системой с потенциалом с отрицательной кривизной является система сглаженных коллапсирующих сфер, предложенная

в нашей работе [25]. Эта система состоит из частиц, взаимодействующих посредством потенциала:

$$\frac{U(r)}{\varepsilon} = (d/r)^n + 0.5(1 - \operatorname{th}(k(r - \sigma))), \qquad (1)$$

где параметры d и ε задают масштабы длины и энергии, а параметр σ определяет ширину ступеньки. Другие параметры были выбраны следующим образом n = 14, k = 10.0.

В статье [25] были изучены фазовые диаграммы этой системы для значений ширины ступеньки $\sigma = 1.15$, 1.35 и 1.55. Было показано, что в этих системах наблюдается много сложных эффектов. Так, для системы с шириной ступеньки 1.35 было обнаружено несколько разных кристаллических фаз, в том числе некубических, и переход в стекло [25]. В следующей статье [26] была рассчитана фазовая диаграмма системы с шириной ступеньки $\sigma = 1.8$. В этой системе была обнаружена структура алмаза. Кроме того, в этой работе в системе сглаженных коллапсирующих сфер было обнаружено наличие водоподобных аномалий аномалии плотности и диффузии, структурная аномалия.

Впоследствии в работе [27] было предложено обобщение этой системы. Посредством добавления второго гиперболического тангенса, к потенциалу системы была добавлена еще и притягивающая яма.

Остановимся подробнее на фазовой диаграмме системы с шириной ступеньки $\sigma = 1.35$. При движении от низких плотностей к высоким в системе наблюдается следующий порядок фаз: жидкость – ГЦК фаза с низкой плотностью – жидкость (стекло) – гранецентрированная тетрагональная фаза – простая кубическая – гексагональная – ГЦК фаза с высокой плотностью. Отметим, что в системе присутствует возвратное плавление (отрицательный наклон линии плавления) и участок, на котором не обнаружена ни одна устойчивая кристаллическая фаза.

В последующих работах мы обобщили эти результаты на случай двумерных систем. В работах [28–31] были изучены фазовые диаграммы двумерной системы сглаженных коллапсирующих сфер с шириной ступеньки $\sigma = 1.35$, а в работе [32] приведено сравнение фазовых диаграмм двумерной и трехмерной систем.

Важно отметить, что фазовая диаграмма двумерной системы сглаженных коллапсирующих сфер также крайне сложна. В ней наблюдается следующая последовательность фаз [31]: жидкость — треугольный кристалл с низкой плотностью — жидкость — квадратный кристалл — додекагональный квазикристалл — треугольный кристалл с высокой плотностью.

Впоследствии мы начали цикл работ, посвященных изучению структуры системы сглаженных коллапсирующих сфер с шириной ступеньки $\sigma = 1.35$ в условиях конфайнмента. В работе [33] была изучена фазовая диаграмма системы сглаженных коллапсирующих сфер в щелевой поре толщиной от 0.3 до 2.0 диаметров частиц. Взаимодействие частиц со стенками описывалось потенциалом Леннард-Джонса (9–3). При такой малой толщине поры все частицы системы выстраивались в один слой, а фазовая диаграмма качественно совпадала с фазовой диаграммой двумерной системы. Единственным ярким отличием было то, что температура плавления треугольной фазы с низкой плотностью уменьшалась с увеличением толщины поры.

В недавней работе [34] были изучены структуры, возникающие в той же системе, но в более широкой щелевой поре – расстояние между стенками составляло три диаметра частиц. Было показано, что в этом случае система формирует два слоя (при плотностях, не превышающих 0.6 частиц на единицу объема) и три слоя при больших плотностях. В целом, набор фаз в системе был такой же, как и в двумерном случае, но в щелевой поре ситуация усложнилась. Во-первых, было обнаружено, что квазикристаллическая фаза оказалась повернута относительно плоскости стенок, подобно тому, как это наблюдалось с ГЦК и ГПУ фазами (см. выше). Во-вторых, было показано, что в случае распада системы на три слоя, в системе при некоторых плотностях все слои кристаллизуются в треугольную двумерную решетку. При этом, если сравнить координаты частиц в разных слоях, оказалось, что в некоторых зернах наблюдается взаимное расположение типа А-В-А, тогда как в других – А-В-С тип. Первый тип расположения слоев соответствует ГПУ кристаллу, тогда как второй – ГЦК [35]. Таким образом, уже в случае системы с тремя слоями можно легко выделить ГЦК- и ГПУ-подобные зерна кристалла.

Настоящая статья является продолжением серии работ, посвященной исследованию структуры системы сглаженных коллапсирующих сфер с шириной ступеньки $\sigma = 1.35$ в щелевой поре. В данной статье мы рассматриваем щелевую пору толщиной в 4 диаметра частиц.

СИСТЕМА И МЕТОДЫ

В данной работе изучалась система сглаженных коллапсирующих сфер с шириной ступеньки $\sigma = 1.35$ в щелевой поре толщиной в 4 диаметра частиц. Потенциал взаимодействия этой системы описывает уравнение (1). Параметры d и ε задают масштаб длины и энергии. Везде в этой статье мы использовали безразмерные единицы, основанные на этих масштабах. Например, давление вычислялось в единицах ε/d^3 . В работе методом молекулярной динамики моделировалась система, состоящая из 32000 частиц в щелевой поре. Плоскости стенок параллельны плоскости X-Y и расположены при z = 0.0 и z == 4.0. Стенки рассматриваются, как бесструктурные и взаимодействуют с частицами посредством потенциала Леннард-Джонса (9–3):

$$\frac{U_{\text{wall}}}{\varepsilon} = \frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{z}\right)^9 - \left(\frac{\sigma}{z}\right)^3.$$
 (2)

Параметр взаимодействия $\varepsilon = 1.0$. Радиус обрезания составлял 2.5.

В плоскости стенок применялись периодические граничные условия, тогда как вдоль оси *z* граничные условия были фиксированы.

Система моделировалась в течение 50 миллионов шагов по времени, шаг по времени составлял 0.001. Уравновешивание системы определялось из полученных зависимостей энергии от времени.

Характерная частота колебаний атомов (определяемая потенциальным рельефом в точке равновесия атома) сильно зависит от плотности. При выбранных нами параметрах моделирования она меняется более, чем на два порядка. Таким образом, количество шагов моделирования, приходящееся на одно колебание, изменялось от порядка 100 при высоких плотностях до более, чем 10000 при низких плотностях. Соответственно, диапазон времен моделирования составлял от 5×10^5 до $(2-3) \times 10^3$ колебаний. Характерные частоты колебаний в коллоидных кристаллах составляют порядка гигагерц [36], из чего может быть произведено сопоставление времени моделирования в данной работе с временем в реальных экспериментах.

Существует несколько методов определения плотности системы в щелевой поре. Следуя нашим предыдущим работам [33, 34], мы считали плотность системы как $\rho = N/(L^2H)$, где N – число частиц в системе, L – размер системы в направления x и y, H – толщина поры (размер системы в направления z). Так как далее будет обсуждаться распределение плотности вдоль оси z, чтобы не возникало путаницы, мы будем называть эту плотность "средней плотностью" системы.

Моделирование проводилось при средней плотности от 0.3 до 1.5. Сначала система моделировалась при высокой температуре T = 10.0 (температура плавления как двумерной, так и трехмерной системы при относительно низких плотностях составляют порядка 0.1–0.5). Потом система быстро охлаждалась до температуры 0.1 и изучалась структура системы после спонтанной кристаллизации.

В работе применялось несколько методов определения структуры. Во-первых, было обнаружено, что система расслаивалась. Поэтому изучалось распределение плотности вдоль оси *z*. Для этого система разделялась на слои шириной h, и вычислялось количество частиц в каждом слое. Ниже эта величина называется плотностью или распределением плотности вдоль оси z.

Вычислялись двумерные радиальные функции распределения (**РФР**) в каждом слое. По положению первого минимума РФР определялось число ближайших соседей, и вычислялись ориентационные параметры порядка треугольного и квадратного кристалла, ψ_6 и ψ_4 , соответственно (подробное описание этих параметров порядка приводится в наших предыдущих работах, например, [33, 34]).

Производилось вычисление дифракционных картин системы. Для этого применялась формула:

$$S(\mathbf{k}) = \left\langle \frac{1}{N} \left(\sum_{1}^{N} \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_{i}) \right)^{2} + \frac{1}{N} \left(\sum_{1}^{N} \sin(\mathbf{k}\mathbf{r}_{i}) \right)^{2} \right\rangle, \quad (3)$$

где $\mathbf{k} = (k_x, k_y, 0.0)$ – волновой вектор. Такая дифракционная картина позволяет установить структуру системы в плоскости *XY*, то есть параллельно стенкам.

Последним методом, используемым в этой работе, было вычисление ориентационных параметров порядка (bond orientational order parameters), предложенных в статье [11]. Для этого вычислялись трехмерные РФР и по положению первого минимума определялись ближайшие соседи выбранной частицы. На основании вычисленных параметров порядка, частицы были разделены на ГЦК-подобные, ГПУ-подобные и неупорядоченные. Подробно этот метод описан в работе [10].

Структура системы при той или иной плотности определялась на основе всех указанных методов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Плотность 0.3

Начнем рассмотрение структуры системы с самой низкой из рассматриваемых плотностей – $\rho = 0.3$. На рис. 1а приведен вид сверху на эту систему, а на рис. 16 – ее дифракционная картина. Из этих рисунков видно, что система находится в разупорядоченном состоянии.

Для того, чтобы убедиться в полученных результатах, мы разбили систему на слои и рассмотрели структуру системы в каждом слое. Результаты показаны на рис. 2а–2г.

На рис. 2а показано распределение плотности вдоль оси *z*. Видно, что система разбивается на три слоя, разделенных областями, в которых частиц нет, то есть плотность равна нулю. На рис. 26 и 2в показаны виды сверху первого и второго слоев. Третий слой аналогичен первому и поэтому здесь отдельно не обсуждается. Из этих рисунков можно сказать, что в системе не наблюдается никакого



Рис. 1. Вид сверху на систему с плотностью 0.3 (а). Дифракционная картина той же системы (б).



Рис. 2. Распределение плотности вдоль оси *z* в системе со средней плотностью 0.3 (а). Вид сверху на первый слой в системе (б). Третий слой идентичен первому. Вид сверху на второй слой (в). Двумерные радиальные функции распределения в первом и втором слоях (г). РФР для третьего слоя аналогична таковой для первого и поэтому здесь не приводится.



Рис. 3. Вид сверху на систему с плотностью 0.3 (а). Дифракционная картина той же системы (б). Цифрами 1 и 2 на панели (а) отмечены два кластера с видимой различной структурой (см. текст).

видимого упорядочения. Этот вывод подтверждается двумерными РФР, приведенными на рис. 2г. Подобные РФР характерны для двумерной жидкости: в системе наблюдается достаточно большое количество примерно равноудаленных пиков.

Из всего объема приведенных данных можно сделать вывод, что в точке со средней плотностью $\rho = 0.3$ система находится в неупорядоченном состоянии.

Плотность 0.4.

Перейдем к более высокой средней плотности $\rho = 0.4$. На рис. За показан вид сверху на эту систему. В этой системе явным образом наблюдается упорядочение. Система кристаллизовалась в поликристалл, что приводит к достаточно размытой дифракционной картине (см. рис. 36). При этом в системе наблюдается два типа зерен. Эти типы отмечены на рисунке цифрами 1 и 2. Визуально зерна типа 1 похожи на треугольную решетку, тогда как зерна типа 2 – на шестиугольную гексагональную (графеноподобную) решетку. Мы вернемся к обсуждению этих зерен несколько позже.

Из рис. 4а видно, что система разбивается на три слоя. Из фотографий этих слоев и двумерных РФР можно заключить, что в каждом слое образовался поликристаллический треугольный двумерный кристалл.

В нашей предыдущей работе рассматривалась та же система в щелевой поре толщиной 3. При достаточно высоких плотностях в этой более узкой поре также наблюдалось три слоя, в которых можно было выделить два типа зерен: треугольные и гексагональные. Нами было показано, что в случае гексагональных зерен частицы в трех слоях формируют структуру типа ABA, что соответствует ГПУ решетке, тогда как в случае треугольной решетки наблюдается структура слоев ABC, то есть ГЦК фаза. Таким образом, уже на примере системы из трех атомных слоев можно увидеть различие между ГПУ и ГЦК фазами.

При изучении формирования кристаллических структур часто используют параметры порядка Штейнхарда-Нельсона (в англоязычной литературе их обычно называют bond orientational order parameters [11]). Применение таких параметров порядка к системе, состоящей всего из трех слоев, вызывает ряд вопросов. Так, очевидно, что внешние слои не будут давать "правильные" значения параметров порядка для той или иной фазы, так как у них нет ближайших соседей. Тем не менее, параметры порядка могут применяться для внутреннего слоя. На рис. 5 частицы раскрашены, как ГЦК-подобные, ГПУ-подобные и неупорядоченные. Видно, что кластеры типа 1 действительно соответствуют ГЦК фазе, тогда как кластеры типа 2 – ГПУ.

Плотность 0.5

Перейдем к более высокой средней плотности $\rho = 0.5$. В этом случае структура системы не столь очевидна. На рис. ба показан вид сверху на эту систему. Видно, что ее можно разбить на зерна, но их структура не ясна. В нашей прошлой работе





Рис. 4. Распределение плотности вдоль оси *z* в системе со средней плотностью 0.4 (а). Вид сверху на первый слой в системе (б). Третий слой идентичен первому. Вид сверху на второй слой (в). Двумерные радиальные функции распределения в первом и втором слоях (г). РФР для третьего слоя аналогична таковой для первого и поэтому здесь не приводится.

было показано, что кристаллическая структура, возникающая в щелевой поре, может вращаться по отношению к плоскости стенок. Если полученную здесь структуру несколько повернуть относительно оси Y, то становятся явно видны кластеры типа ГЦК, которые, однако, занимают только часть системы (рис. 6б).

Проведем анализ структуры системы по слоям. В данном случае система опять формирует три слоя, что видно из рис. 7а. РФР всех слоев демонстрируют кристаллоподобное поведение с большим количеством пиков (рис. 7в). На рис. 7б и 7г показаны фотографии первого и второго слоев, причем на панели (б) выделены некоторые кластеры. Видно, что часть кластеров имеет треугольную структуру. В тоже время другие кластеры демонстрируют иную структуру, что свидетельствует о двухфазной природе этой системы.

Плотность 0.6

Выводы о двухфазности системы при плотности $\rho = 0.5$ подтверждаются наблюдениями при следующей плотности 0.6. Вид сверху и сбоку на эту систему показан на рис. 8. На фотографии сверху видно, что в системе образуются зерна с

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

кубической структурой. В то же время вид сбоку показывает, что слои могут быть смещены относительно друг друга. В этом случае можно предположить, что система кристаллизуется в ГЦК структуру, повернутую гранью (001) к стенкам поры. Однако, это не совсем так.

Следуя общей методологии, применяемой в данной статье, мы разделяем систему на слои и смотрим на структуру в каждом слое. На рис. 9 показано распределение плотности, двумерные РФР и фотографии первого и второго слоев. Несмотря на то, что слои выглядят, как поликристаллическая квадратная решетка, вычисление параметров порядка Ψ_4 показывает, что эта решетка очень сильно искажена: средние значения параметров порядка оказываются около 0.4, тогда как в идеальном кристалле должны быть равны единице. В результате, эта система не распознается, как срез ГЦК или ГПУ кристалла в силу больших искажений решетки.

Плотность 0.7

В случае системы со средней плотностью $\rho = 0.7$ система распадается уже не на три, а на четыре слоя. На рис. 10а и 10б показаны виды сверху и



Рис. 5. Выделение ГЦК и ГПУ кластеров в системе со средней плотностью 0.4.

сбоку на эту систему. Видно, что, тогда как внешние слои (первый и четвертый) отделены от остальной системы, второй и третий слои фактически переплетены между собой.

Рис. 11а демонстрирует распределение плотности вдоль оси *z*. На панелях (б) и (г) представлены фотографии первого, второго и третьего слоев, соответственно. Видно, что существует сильная корреляция между расположением частиц во втором и третьем слое: частицы третьего слоя становятся над промежутками между частицами второго. Из двумерных РФР, представленных на рис. 11в, видно, что внешние слои демонстрируют более упорядоченное поведение, но из параметров порядка можно понять, что и внешние, и внутренние слои не являются кристаллическими.

В наших предыдущих работах изучалась фазовая диаграмма как трехмерной системы сглаженных коллапсирующих сфер, так и двумерной и системы в сильном конфайнменте. Было показано, что в трехмерном случае система сначала кристаллизуется в ГЦК структуру, а потом претерпевает переход в неупорядоченную фазу. В случае двумерной системы и системы в жестком конфайнменте (H = 1.0 [33] и H = 3.0 [34]) существует квазикристаллическая фаза. В данном случае мы не обнаруживаем признаков квазикристалла. Из полученных данных следует, что система находится в неупорядоченном состоянии, что делает ее ближе к трехмерному случаю.

Плотности 0.8 и 0.9

Поведение системы при этих средних плотностях качественно эквивалентно случаю с плотностью $\rho = 0.7$. Поэтому, отдельно мы их рассматривать не будем.

Плотность 1.0

Ситуация изменяется, когда средняя плотность достигает значения $\rho = 1.0$. На рис. 12 показан вид сверху этой системы. Можно видеть, что система состоит из большого числа достаточно малых кластеров, часть из которых является ГПУ структурой (шестиугольники).



Рис. 6. Вид сверху на систему со средней плотностью 0.5 (а). Тоже, система несколько повернутая относительно оси *Y* (б). Черными линиями выделены некоторые из упорядоченных кластеров в системе.

На рис. 13а показано распределение плотности вдоль оси z в этой системе. Видно, что система распадается на четыре хорошо определенных слоя. На рис. 13б и 13г показаны фотографии первого и второго слоев. На них можно выделить треугольные кластеры. Наличие треугольных кластеров подтверждается двумерными РФР, показанными на рис. 136. Первый пик расположен на расстоянии 1.034, второй – 1.806, третий – 2.085 (маленький пик на 1.47 является искажением структуры), что соответствует треугольной решетке. В то же время зерна треугольной решетки оказываются очень маленькими, и большое количество частиц оказывается на границах зерен. В результате получается, что параметр порядка Ψ_6 в этой системе оказывается небольшим (среднее значение порядка 0.15 для первого и четвертого слоев и 0.1 для второго и третьего).

Несмотря на большие искажения, вычисления параметров порядка Штейнхарда–Нельсона показывает наличие в системе зерен ГЦК и ГПУ фаз (рис. 14). Таким образом, система кристаллизуется в смесь ГЦК и ГПУ, но обе фазы образованы большим количеством мелких зерен.

Плотности 1.1, 1.2 и 1.3

Поведение системы при этих плотностях аналогично таковому при плотности 1.0. Единственным изменением является увеличение размера

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

зерен с увеличением плотности. Для краткости мы не приводим здесь эти результаты.

Плотности 1.4 и 1.5

При плотностях $\rho = 1.4$ и $\rho = 1.5$ качественное поведение системы одинаково, поэтому мы приведем данные только для плотности $\rho = 1.4$.

На рис. 15 показаны вид сверху и сбоку системы при средней плотности $\rho = 1.4$. Из этих рисунков видно, что система демонстрирует некое упорядоченное состояние.

Из распределения плотности вдоль оси *z* видно, что при этой плотности система распадается уже на пять слоев (см. рис. 16а). На рис. 16в показаны двумерные РФР первых трех слоев (четвертый эквивалентен второму, а пятый – первому). Первые три пика двумерных РФР расположены на расстояниях $r_1 = 0.94$, $r_2 = 1.356$ и $r_3 = 1.86$, то есть отношения составляют $r_2/r_1=2^{1/2}$, $r_3/r_1=2$. Такое отношение положений пиков характерно для квадратной двумерной решетки. В то же время система кристаллизуется в поликристалл с большим количеством маленьких зерен, поэтому ни двумерные параметры порядка, ни дифракционные картины не показывают наличие квадратной решетки. Наличие большого количества маленьких зерен в слоях можно видеть на фотографиях этих слоев, приведенных на рис. 166, 16г и 16д.

В то же самое время параметры порядка Штейнхарда-Нельсона показывают, что в системе фор-



Рис. 7. Распределение плотности вдоль оси *z* для системы со средней плотностью 0.5 (а). Вид сверху на первый слой этой системы (б). Двумерные РФР для первого и второго слоев системы (в). Вид сверху на второй слой системы (г).



Рис. 8. Вид сверху на систему со средней плотностью 0.6 (а). Вид сбоку на туже систему (б).



Рис. 9. Распределение плотности вдоль оси *z* в системе со средней плотностью 0.6 (а). Вид сверху на первый слой этой системы (б). Двумерные РФР этой системы (в). Вид сверху на второй той же системы (г).



Рис. 10. Вид сверху на систему со средней плотностью 0.7 (а). Вид сбоку на туже систему (б).

мируется трехмерная ГЦК решетка. На рис. 17а показан вид сбоку системы с выделением ГЦКподобных, ГПУ-подобных и неупорядоченных частиц. Видно, что большинство неупорядоченных частиц сконцентрированы на поверхностных первом и пятом слоях, на которых число ближайших соседей меньше, и, следовательно, параметры порядка в этих слоях не соответствуют тако-



Рис. 11. Распределение плотности вдоль оси *z* в системе со средней плотностью 0.7 (а). Фотография первого слоя системы (б). Двумерные радиальные функции распределения для первого и второго слоев (в). Фотография второго и третьего слоев системы (г).

вым для идеальной решетки. На рис. 176 показаны три внутренних слоя (второй, третий и четвертый) с выделением частиц с разной локальной структурой. Из этого рисунка видно, что большинство частиц находится в составе кластеров ГЦК фазы. На основании этого мы считаем, что равновесной фазой при этой плотности будет срез ГЦК структуры.

Эволюция расслоения системы и фазовых превращений с увеличением плотности представлена в табл. 1.

Важно отметить, что, тогда как в случае объемной жидкости, давление изотропно, в случае щелевой поры тензор давления имеет две независимые ненулевые компоненты: параллельную стенкам $P_{\parallel} = 0.5(P_{xx} + P_{yy})$ и перпендикулярную им P_{zz} . На рис. 18 мы сравниваем компоненты тензора давлений системы в щелевой поре и объемной системы. Из этого рисунка видно, что давление перпендикулярное стенкам совпадает с давлением в объемной системе вплоть до высоких плотностей. В то же время давление в плоскости слоев превышает давление в объемной системе. Таким образом, можно сказать, что система оказывается в более сжатом состоянии, что приводит к более быстрой смене структур, чем в объемном случае. Заметим, что наблюдаемая немонотонность поведения давления в плоскости слоев может указывать на близость фазового перехода, сопровождающегося сменой структуры, что имело место в системе с узкой щелевой порой [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе изучается структура системы сглаженных коллапсирующих сфер в щелевой поре толщиной в четыре диаметра частиц. Показано, что система может кристаллизоваться в несколько различных упорядоченных фаз. В частности, при некоторых средних плотностях в системе формируется смесь ГЦК и ГПУ кластеров. По сравнению с системой в щелевой поре толщи-



Рис. 12. Вид сверху на систему со средней плотностью 1.0.



Рис. 13. Распределение плотности вдоль оси *z* для системы со средней плотностью 1.0 (а). Фотография первого слоя системы (б). Двумерные РФР первого и второго слоя (в). Фотография второго слоя (г).



Рис. 14. Фотография системы со средней плотностью 1.0 с выделением ГЦК-подобных, ГПУ-подобных и разупорядоченных частиц. Зерна ГЦК фазы образованы красными частицами, а ГПУ – смесью красных и синих.

ной в три диаметра частиц, в изучаемой системе пропадает квазикристаллическая фаза. Напомним, что эта фаза присутствует в двумерной системе сглаженных коллапсирующих сфер, но не наблюдается в трехмерной системе. Поэтому можно сказать, что происходит постепенный переход от структуры системы "близкой к чисто двумерному случаю" к структуре, "наиболее близкой к трехмерному случаю".

Отметим, что в большинстве предыдущих работ наблюдалось, что увеличение толщины поры приводило к изменению числа слоев и изменению структуры в слое с треугольной на квадратную. Отметим отдельно нашу недавнюю работу [37], в которой было показано, что в системе с трехчастичным взаимодействием могут формироваться структуры с разной симметрией в разных слоях. По нашему мнению, основным результатом данной работы является то, что при увеличении толщины поры может изменяться сам набор упорядоченных фаз в системе. Этот результат не вписывается в картину смены числа слоев и симметрии решетки в слое между треугольной и квадратной фазами, которая наблюдается в простых системах, подобных твердым сферам. Мы ожидаем, что в системах частиц типа "ядро-корона" набор упорядоченных фаз будет более сложным, и их поведение в щелевых порах различной толщины может быть похоже на поведение, представленное в данной работе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских



Рис. 15. Вид сверху на систему со средней плотностью 1.4 (а). Вид сбоку на ту же систему (б).



Рис. 16. Распределение плотности вдоль оси *z* в системе со средней плотностью 1.4 (а). Фотография первого слоя системы (б). Двумерные РФР той же системы (в). Фотография второго слоя системы (г). Фотография третьего слоя системы (д).



Рис. 17. Вид сбоку на систему со средней плотностью 1.4 с выделением ГЦК-подобных, ГПУ-подобных и неупорядоченных частиц (а). Вид сверху на три внутренние слоя системы (б).



Рис. 18. Сравнение параллельной и перпендикулярной компонент тензора давлений с давлением в объемной системе.

Средняя плотность	Число слоев $^\circ$	Фазовое состояние по слоям
0.3	3	1 — Неупорядоченное 2 — Неупорядоченное 3 — Неупорядоченное
0.4	3	1 — Т поликристалл 2 — Т поликристалл 3 — Т поликристалл
0.5	3	1 — Двухфазное Т + Х 2 — Двухфазное Т + Х 3 — Двухфазное Т + Х
0.6	3	1 — К поликристалл 2 — К поликристалл 3 — К поликристалл
0.7, 0.8, 0.9	4	 1 — Неупорядоченное 2 — Неупорядоченное 3 — Неупорядоченное 4 — Неупорядоченное
1.0, 1.1, 1.2, 1.3	4	 1 — Т мелкозернистый* поликристалл 2 — Т мелкозернистый* поликристалл 3 — Т мелкозернистый* поликристалл 4 — Т мелкозернистый* поликристалл * Размер зерен увеличивается с увеличением плотности
1.4, 1.5	5	 К мелкозернистый поликристалл

Таблица 1. Эволюция расслоения системы и фазовых превращений в зависимости от плотности

Обозначения: Т – двумерный треугольный кристалл, Х – двумерная фаза, которую не удалось определить, К – двумерный квадратный кристалл.

установок мега- класса" НИЦ "Курчатовский институт", http://ckp.nrcki.ru" и вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСЦ РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование дифракционных картин и параметров порядка выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-12-00092, https://rscf.ru/project/19-12-00092/. Вычисление профиля плотности выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых докторов наук (грант МД-6103.2021.1.2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Mansoori G.A., Rice S.A.* Confined fluids: structure, properties and phase behavior // Advances in Chemical Physics. 2014. V. 156. Ch. 5. P. 197–294.
- Takaiwa D., Hatano I., Koga K. and Tanaka H. Phase diagram of water in carbon nanotubes // PNAS. 2008. V. 105. P. 39–43.
- 3. *Farimani A.B., Aluru N.R.* Spatial diffusion of water in carbon nanotubes: from fickian to ballistic motion // The Journal of Physical Chemistry B. 2011. V. 115. № 42. P. 12145–12149.
- Pansu B., Pieranski P. and Strzelecki L. Thin colloidal crystals: a series of structural transitions // Journal de Physique. 1983. V. 44. № 4. P. 531–536.
- Murray Ch.A., Grier D.G. Video microscopy of monodisperse colloidal systems // Annual Review of Physical Chemistry. 1996. V. 47. P. 421–462.
- Bernard E.P. and Krauth W. Two-step melting in two dimensions: first-order liquid-hexatic transition // Physical Review Letters. 2011. V. 107. P. 155704.
- Vishnyakov A. and Neimark A.V. Specifics of freezing of Lennard-Jones fluid confined to molecularly thin layers // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 7585.
- Pansu. B., Pieranski Pi., Pieranski Pa. Structures of thin layers of hard spheres: high pressure limit // Journal de Physique.1984. V. 45. P. 331–339.
- Schmidt M. and Lowen H. Phase diagram of hard spheres confined between two parallel plates // Physical Review E. 1997. V. 55. P. 7228.
- Fomin Yu.D. Between two and three dimensions: crystal structures in a slit pore // Journal of Colloid and Interface Science. 2020. V. 580. P. 135–145.
- Steinhardt P.J., Nelson D.R., Ronchetti M. Bond-orientational order in liquids and glasses // Physical Review B. 1983. V. 28. P. 784.
- Neser S., Bechinger C., Leiderer P., Palberg T. Finitesize effects on the closest packing of hard spheres // Physical Review Letters. 1997. V. 79. P. 2348–2351.

- 13. Oguz E.C., Reinmüller A., Schöpe H.J. et al. Crystalline multilayers of charged colloids in soft confinement: experiment versus theory // Journal of Physics: Condensed Matter. 2012. V. 24. № 46. P. 464123.
- Fontecha A.B., Palberg Th., Schope H.J. Construction and stability of a close-packed structure observed in thin colloidal crystals // Physical Review E. 2007. V. 76. P. 050402(R).
- Lowen H., Oguz E.C., Assoud L., Messina R. Colloidal crystallization between two and three dimensions // Advanced in Chemical Physics. 2012. V. 148. P. 225.
- Hayes R., Ahmed, A. Edge T., Zhang H. Core–shell particles: Preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography // Journal of Chromatography A. 2014. V. 1357. P. 36–52.
- Chaudhuri R.G., Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications // Chemical Reviews. 2012. V. 112. P. 2373–2433.
- Рыжов В.Н., Тареева Е.Е., Фомин Ю.Д., Циок Е.Н. Сложные фазовые диаграммы систем с изотропными потенциалами: результаты компьютерного моделирования // Успехи физических наук. 2020.Т. 190. С. 449–473.
- 19. *Hemmer P.C., Stell D.* Fluids with several phase transitions // Physical Review Letters. 1970. V. 24. P. 1284.
- 20. *Stell G., Hemmer P.C.* Phase transitions due to softness of the potential core // The Journal of Chemical Physics. 1972. V. 56 P. 4274.
- Стишов С.М. О фазовой диаграмме системы "коллапсирующих" твердых сфер // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2002. Т. 122. № 1. С. 76–78.
- Engel. M., Trebin H-R. Self-assembly of monatomic complex crystals and quasicrystals with a double-well interaction potential // Physical Review Letters. 2007. V. 98. P. 225505.
- Jagla E.A. Core-softened potentials and the anomalous properties of water // The Journal of Chemical Physics. 1999. V. 111. P. 8980–8986.
- Dzugutov M. Glass formation in a simple monatomic liquid with icosahedral inherent local order // Physical Review A. 1992. V. 46. P. R2984–R2987.
- 25. Fomin Yu.D., Gribova N.V., Ryzhov V.N., Stishov S.M. and Frenkel D. Quasibinary amorphous phase in a three-dimensional system of particles with repulsiveshoulder interactions // The Journal of Chemical Physics. 2008. V. 129. P. 064512.
- Gribova N.V., Fomin Yu.D., Frenkel D. and Ryzhov V.N. Waterlike thermodynamic anomalies in a repulsiveshoulder potential system // Physical Review E. 2009. V. 79. P. 051202.
- 27. Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N. Complex phase behavior of the system of particles with smooth potential with repulsive shoulder and attractive well // The Journal of Chemical Physics. 2011. V. 134. P. 044523.

- Dudalov D.E., Fomin Yu.D., Tsiok E.N. and Ryzhov V.N. Melting scenario of the two-dimensional core-softened system: first-order or continuous transition? // Journal of Physics: Conference Series. 2014. V. 510. P. 012016.
- Dudalov D.E., Fomin Yu.D., Tsiok E.N. and Ryzhov V.N. Effect of a potential softness on the solid-liquid transition in a two-dimensional core-softened potential system // The Journal of Chemical Physics. 2014. V. 141. P. 18C522.
- Tsiok E.N., Dudalov D.E., Fomin Yu.D. and Ryzhov V.N. Random pinning changes the melting scenario of a two-dimensional core-softened potential system // Physical Review E. 2015. V. 92. P. 032110.
- Kryuchkov N.P., Yurchenko S.O., Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N. Complex crystalline structures in a two-dimensional core-softened system // Soft Matter. 2018. V. 14. P. 2152–2162.
- 32. *Dudalov D.E., Fomin Yu.D., Tsiok E.N. and Ryzhov V.N.* How dimensionality changes the anomalous behavior

and melting scenario of a core-softened potential system? // Soft Matter. 2014. V. 10. P. 4966.

- Tsiok E.N., Fomin Yu.D., Ryzhov V.N. The effect of confinement on the solid—liquid transition in a core-softened potential system // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 2020. V. 550. P. 124521.
- Fomin Yu.D., Teslyuk A.B. The structure of a core-softened system in a narrow slit pore // Physics and Chemistry of Liquids. 2022. V. 60(6). P. 809–826. https://doi.org/10.1080/00319104.2022.2053973
- 35. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Гостехиздат, 1957.
- Penciu R.S., Kafesaki M., Fytas G., Economou E.N., Steffen W., Hollingsworth A., Russel W.B. Phonons in colloidal crystals // Europhys. Lett. 2002. V. 58(5). P. 699–704.
- Shchukin I.A., Fomin Yu.D. Crystal structure of a system with three-body interactions in strong confinement // Results in Physics. 2022. V. 34. P. 105239.