

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.182.43+543.545.2+546.59

ВАРЬИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В
МИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ SPAN 80, АОТ И SPAN 80 + АОТ В *n*-ДЕКАНЕ

© 2020 г. Е. В. Полеева^{a,b,*}, А. Т. Арымбаева^a, А. И. Булавченко^a

^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

^b Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: e.poleeva@g.nsu.ru

Поступила в редакцию 27.02.2020 г.

После доработки 27.02.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Наночастицы золота с различным диаметром металлического ядра получены восстановлением HAuCl_4 гидразином в обратных эмульсиях, стабилизированных Span 80 (9.4 ± 0.4 нм), АОТ (6.1 ± 0.2 нм), и эквимольной смесью Span 80 + АОТ (10.0 ± 0.2 нм). После синтеза электрофоретическую подвижность проявили только наночастицы в растворах АОТ (ζ -потенциал 16.8 ± 0.9 мВ). Далее концентрированием (неводным электрофорезом, или центрифугированием) наночастицы в виде жидкофазного концентрата малого объема отделяли от избытка реагентов и побочных продуктов и разбавляли мицеллярными растворами (Span 80, АОТ и смесью Span 80 + АОТ) или чистыми растворителями (*n*-деканом и хлороформом). В результате получены 24 органозоля, в том числе с положительно (11), отрицательно (8) и незаряженными (5) наночастицами. В перспективном плане особый интерес представляют органозоли, имеющие одинаковый макросостав по ПАВ, но с противоположно заряженными наночастицами золота (получено 7 пар органозолой).

Ключевые слова: электрокинетический потенциал, заряд, наночастицы, эмульсии, концентрирование, фотон-корреляционная спектроскопия, поверхностно-активные вещества

DOI: 10.31857/S0044453720110278

Образование упорядоченных структур в результате электростатических взаимодействий наночастиц с разноименными поверхностными зарядами является широко известным способом формирования коллоидных кристаллов (“электростатическая самосборка”) [1, 2], в том числе и из наночастиц серебра [3] и золота [3, 4]. При этом смешиваются два золя с предварительно введенными различными заряжающими агентами (в англоязычной литературе “charging agents”), которые формируют противоположные по знаку заряды на поверхности наночастиц. Данная процедура не всегда приводит к положительному результату, вследствие различных макросоставов растворов. При смешении возможно взаимодействие введенных разнозаряженных агентов непосредственно между собой, обычно имеющих помимо заряженной гидрофильной функциональной группы большой углеводородный радикал. Поэтому для формирования коллоидных кристаллов наиболее перспективны золи с наночастицами, имеющими противоположный заряд при одинаковом макросоставе.

Поверхностный заряд на частицах в жидких средах формируется двумя способами: диссоциа-

цией поверхностных групп, или адсорбцией ионов из объема раствора [5]. Для целенаправленного формирования поверхностного заряда наиболее удобна и чаще всего применяется адсорбция [6], осуществляемая посредством введения в золи наночастиц поверхностно-активных веществ с различными функциональными группами. В результате потенциал-определяющие ионы (поверхностно-активные катионы, или анионы) адсорбируются на поверхность, а противоионы, роль которых в обратномицеллярных растворах выполняют мицеллы с единичным избытком одного из ионов [7, 8], формируют диффузную часть двойного электрического слоя. Таким образом, заряд наночастицы задается макросоставом жидкой фазы. Варьируя ее составляющие, можно изменить поверхностный заряд наночастиц.

Цель данной работы заключалась в исследовании возможности варьирования поверхностного заряда наночастиц золота в мицеллярных системах Span 80, АОТ и Span 80+АОТ. Для реализации поставленной цели первоначально в обратных эмульсиях, стабилизированных различными ПАВ, синтезировали наночастицы золота разного размера с различным составом адсорбционно-

го слоя. Затем из них выделяли концентраты наночастиц, которые разбавляли в 10^3 раз мицеллярными растворами тех же ПАВ. Заряжающим агентом во всех системах служил анионный АОТ; Span 80 выполнял функцию гидрофобизатора поверхности наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Исходный раствор золота(III) состава 0.25 М $\text{HAuCl}_4 + 3 \text{ M HCl}$ готовили растворением металлического золота (золотая проволока, содержание металла 99.9%) в царской водке с последующим переводом в хлоридный комплекс и разбавлением до соответствующей концентрации HCl . В роли восстановителя был моногидрат гидразина (99%, ЗАО “Вектон”). В качестве дисперсионных сред обратных эмульсий для синтеза наночастиц золота использовали 0.25 М растворы ПАВ-стабилизаторов в *n*-декане (99%, ЗАО “Союзхимпром”): Span 80 (Sigma-Aldrich), бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (Аэрозоль ОТ, АОТ, Sigma-Aldrich, 97%) и эквимольную смесь Span 80 + АОТ с суммарным содержанием ПАВ 0.25 М. В работе также использовали соляную кислоту (“х.ч.”), сульфат натрия (“ч.д.а”), уксусную кислоту (“Реахим”, “х.ч.”), *n*-гептан (эталонный 99.9%, ОАО «Компонент реактив»), хлороформ (“Реахим”, “х.ч.”).

Эмульсионный синтез наночастиц Au

Синтез в обратной эмульсии Span 80. Наночастицы золота в обратной эмульсии Span 80 получали следующим образом. К 20 мл 0.25 М раствора Span 80 в *n*-декане по каплям при перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин) добавляли 4 мл 0.135 М водного раствора HAuCl_4 (фоновый электролит содержал 3 М HCl), а затем сразу вводили равный объем 10 М раствора гидразина. Восстановление велось при перемешивании в течение 1 ч. После стадии синтеза обратную эмульсию разрушали добавлением 6 мл концентрированной уксусной кислоты. Для полного разделения фаз полученную систему центрифугировали 10 минут со скоростью 1500 об./мин; органическую фазу отделяли от водной и перемешивали на магнитной мешалке (500 об./мин) в открытом стакане в течение 2 ч для удаления остатков воды. Аликвоту органозоля разбавляли и анализировали спектрофотометрически на содержание золота; выход составлял порядка 30%.

Синтез в обратной эмульсии АОТ. Наночастицы золота в обратной эмульсии АОТ получали следующим образом [9]. В 10 мл мицеллярного раствора АОТ в *n*-декане при перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин) вначале вводи-

ли 10 мл водного раствора 0.02 М HAuCl_4 (фоновый электролит содержал 3 М HCl и 3.55 М Na_2SO_4), а затем такой же объем 10 М раствора гидразина. Итоговое соотношение объемов водной и органической фаз составляло 2 : 1. Восстановление велось в течение 60 мин при интенсивном перемешивании при комнатной температуре. После стадии синтеза обратную эмульсию разрушали выдерживанием в термостате при 60°C в течение 35 мин до полного разделения фаз и затем центрифугировали 10 мин при 1500 об./мин. Органическую фазу отделяли, а затем перемешивали 2 ч на магнитной мешалке (500 об./мин) в открытом стакане до полного испарения воды. Выход составлял 60–70%.

Синтез в обратной эмульсии Span 80 + АОТ. К 20 мл эквимольной смеси Span 80 + АОТ в *n*-декане по каплям при перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин) добавляли 4 мл 0.135 М водного раствора HAuCl_4 (фоновый электролит содержал 3 М HCl), а затем сразу вводили эквивалентный объем 10 М раствора гидразина. Далее восстановление вели при перемешивании в течение 1 ч. После стадии синтеза обратную эмульсию разрушали добавлением 6 мл концентрированной уксусной кислоты. Для полного разделения фаз полученную систему центрифугировали 10 мин со скоростью 1500 об./мин; органическую фазу отделяли от водной и перемешивали на магнитной мешалке (500 об./мин) в открытом стакане в течение 2 ч для удаления остатков воды. Выход составлял 40%.

Далее для концентрирования, а также для отделения наночастиц от избытка реагентов и побочных продуктов реакции органозоль подвергали неводному электрофорезу или (в отсутствие заряда) центрифугированию.

Концентрирование наночастиц золота

Перед проведением электрофореза в дегидратированный органозоль вводили 1 об. % воды. Полученную микроэмульсию заливали в электрофоретическую ячейку конденсаторного типа с горизонтально ориентированными плоскопараллельными медными электродами площадью 16 см² и межэлектродным зазором 1 см и подвергали электрофорезу в течение 30–60 мин при постоянном напряжении 300–600 В. В процессе электрофореза жидкий концентрат наночастиц оседал на катоде (в случае положительно заряженных частиц), образуя четкую границу раздела рафинат/концентрат. По окончании электрофореза концентрат отбирали микродозатором.

Концентрирование центрифугированием проводили в пластиковых эппендорфах в течение 1 ч при 15000 об./мин (ускорение 15520 g) на центри-

фуге ПЭ-6926 (ротор $12 \times 1.5/2$ мл) группы компаний “ЭКРОС”.

Для наночастиц, полученных в эмульсиях АОТ, провели сопоставление двух методов концентрирования. В качестве критериев использовали степень извлечения R и коэффициент концентрирования K :

$$R = \frac{C_0 - C_r}{C_0} \times 100\%,$$

$$K = \frac{C_c}{C_0},$$

где C_0 – исходная концентрация золота в золе, C_r – концентрация в рафинате после концентрирования, C_c – концентрация золота в электрофоретическом концентрате.

Для центрифугирования эти параметры составили $R = 74\%$, $K = 15$, тогда как для электрофоретического концентрирования $R = 99.7\%$, $K = 62$. Полученные данные свидетельствуют о том, что в случае наличия поверхностного заряда на частицах метод электрофоретического концентрирования дает возможность получать концентраты с содержанием золота практически в 4 раза больше, чем при использовании центрифугирования (табл. 1). Однако, в случае незаряженных наночастиц золота, полученных в эмульсиях, стабилизированных Span 80 и смесью Span 80+АОТ, электрофорез технически применить невозможно, в связи с чем в данной работе для концентрирования этих систем мы использовали центрифугирование.

Варьирование поверхностного заряда наночастиц

После синтеза и концентрирования для каждой из систем были получены концентраты, содержащие частицы с различным диаметром металлического ядра. Каждый концентрат делили на 5 порций объемом по 10 мкл, которые разбавляли в 1000 раз мицеллярными растворами Span 80, АОТ и Span 80 + АОТ (с водой и без) и чистыми растворителями (n -деканом и хлороформом). Таким образом, в полученных 8-ми органозолях концентрация наночастиц была одинакова, диаметр металлического ядра был одним и тем же, а тип и концентрация ПАВ – различными, что в свою очередь влияло на заряд и структуру адсорбционного слоя наночастиц. Схема приготвления органозолей представлена в табл. 2. Данную методику разбавления применяли ко всем концентратам – в результате получено 24 органозоля, в которых определяли размер наночастиц и электрофоретическую подвижность.

Таблица 1. Сравнение параметров концентрирования методами неводного электрофореза и центрифугирования на примере положительно заряженных наночастиц золота, полученных в обратных эмульсиях АОТ

Параметры	Неводный электрофорез	Центрифугирование
$C_0(\text{Au}), \text{M}$	0.011	
$C_c(\text{Au}), \text{M}$	0.68	0.16
$C_r(\text{Au}), \text{M}$	3.7×10^{-5}	2.9×10^{-3}
$R, \%$	99.7	74
K	62	15

Обозначения: C_0 – концентрация золота до процедуры концентрирования, C_c – концентрация золота в электрофоретическом концентрате, C_r – концентрация в рафинате после концентрирования, R – степень извлечения, K – коэффициент концентрирования.

Таблица 2. Схема разбавления концентратов наночастиц золота для исследования возможности варьирования поверхностного заряда

№	Объем и состав разбавителя	Содержание воды, об. %
1	10 мл 0.25 М Span 80 в n -декане	нет 0.5 об. %
2	10 мл 0.25 М АОТ в n -декане	нет 1 об. %
3	10 мл эквимольной смеси Span 80 + АОТ в n -декане	нет 1 об. %
4	10 мл хлороформа	нет
5	10 мл n -декана	нет

Примечание. Объем концентрата наночастиц золота – 10 мкл.

Методы характеристики органозолей

Эффективный гидродинамический диаметр частиц определяли методом динамического рассеяния света (фотон-корреляционной спектроскопии, ФКС) на спектрометре NanoBrook Omni (Brookhaven, США). Перед измерением размеров частиц образцы очищали пятикратным циклическим фильтрованием через PTFE мембранный фильтр с диаметром пор 0.2 мкм (Sartorius, Германия) непосредственно в стеклянную измерительную кювету. Мощность твердотельного лазера составляла 35 мВт, длина волны 640 нм, рассеянные частицами фотоны детектировались под углом 90° к источнику излучения. Время накопления фотонов для одного измерения составляло 10 с. Автокорреляционная функция обрабатывалась с использованием мономодального анализа по методу куммулянтов и полимодального анализа при помощи алгоритма Non-Negatively Constrained Least Squares (NNLS). Гидродинамический диаметр определялся как среднее из 30 значений,

рассчитанных для сферических частиц с использованием формулы Стокса–Эйнштейна:

$$d_h = \frac{k_b T}{3\eta D},$$

где k_b – постоянная Больцмана, T – температура, d_h – гидродинамический диаметр, D – коэффициент диффузии, η – вязкость растворителя.

Диаметр ядра наночастиц (диаметр наночастиц без адсорбционного слоя) определяли методом просвечивающей микроскопии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа JEM-2010 с максимальным разрешением 0.2 нм на точку. Концентраты разбавляли в 500–1000 раз *n*-гептаном, затем каплю раствора наносили и высушивали при комнатной температуре на углеродной и безуглеродной подложках. Функцию распределения наночастиц по размеру строили из 100–150 измерений при различных увеличениях. Для сопоставления данных ПЭМ и ФКС использовали *n*-усредненный (усредненный по числу) диаметр.

Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) наночастиц измеряли на приборе NanoBrook Omni (Brookhaven, США) методом лазерного электрофореза с использованием опции фазового анализа рассеянного света (Phase Analysis Light Scattering, PALS). Рассеянные частицами фотоны детектировались под углом 15°. Измерения проводили в специальной ячейке SRR2, устойчивой к действию органических растворителей, с плоскопараллельными палладиевыми электродами площадью ~45 мм² и межэлектродным зазором 3.45 мм. Electroды также обеспыливались непрерывным пропуском через них растворителя в течение 20 мин с помощью специализированной фильтрующей системы BI-SFS (Brookhaven Inst. Corp, США). Скорость потока составляла 7.8 мл/мин. Среднее значение скорости движения частиц определялось из 30–40 измерений при постоянном напряжении 200 В. Выполнимость критериев “истинного” (линейного) электрофореза [10] была зафиксирована по наличию линейной зависимости скорости от напряженности поля. Электрофоретическая подвижность (μ_e) определялась из тангенса угла наклона зависимости, а расчет ζ -потенциала производился по формуле Хюккеля–Онзагера:

$$\zeta = \frac{3\eta\mu_e}{2\epsilon\epsilon_0},$$

где ζ – дзета-потенциал, ϵ – диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – электрическая постоянная, η – вязкость растворителя.

Следует отметить, что методом PALS электрофоретическую подвижность определяли только для ограниченного числа систем. Для большей части подвижность оценивали качественно по визуальной контроле скорости движения гра-

ницы раздела органозоль/рафинат в электрофоретической ячейке малого объема (1.7 × 1.7 × 3 см³) с вертикально ориентированными медными электродами при периодической смене полярности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходные системы после эмульсионного синтеза

В табл. 3 приведены результаты характеристики наночастиц золота в исходных системах. Электрофоретическую подвижность проявили только наночастицы, синтезированные в эмульсиях, стабилизированных АОТ. В тех же эмульсиях получены самые маленькие наночастицы. Снимки ПЭМ и функции распределения наночастиц по размерам приведены на рис. 1. Отметим, что по качеству полученные органозоли ничем не уступают органозолям, полученным мицеллярным (микроэмульсионным) синтезом [11], о чем свидетельствуют довольно узкие функции распределения наночастиц по размерам и незначительные значения индексов полидисперсности α . Далее из полученных органозолей выделены (из систем 1 и 3 (см. табл. 3) центрифугированием, из системы 2 – неводным электрофорезом) жидкие концентраты, которые разбавляли мицеллярными растворами ПАВ и чистыми растворителями по описанной ранее методике.

Характеризация разбавленных концентратов

После разбавления концентрата макросостав органозоля будет определяться составом разбавителя, в котором суммарная концентрация ПАВ составляет 0.25 М. С учетом тысячекратного разбавления концентрация ПАВ-стабилизатора исходной эмульсии, в которой проводился синтез, составит всего 2.5×10^{-4} М. Например, при разбавлении органозоля наночастиц золота, стабилизированных Span 80, раствором АОТ (система № 3, см. табл. 4), его концентрация будет равна 0.25 М, а концентрация Span 80 – 2.5×10^{-4} М. При разбавлении чистыми растворителями концентрация ПАВ в органозолях будет 2.5×10^{-4} М. Содержание золота в случае разбавления одинаковых концентратов будет практически равным, численные концентрации наночастиц приведены в табл. 4. Далее проведем анализ полученных результатов.

Заряд наночастиц

Начнем с самых простых систем, полученных разбавлением мицелляра чистыми растворителями. При разбавлении концентратов с незаряженными частицами (Span 80 и Span 80 + АОТ) *n*-деканом (табл. 4) наночастицы не проявили электрофоретической подвижности. Разбавление

Таблица 3. Характеризация наночастиц в исходных органозолях после эмульсионного синтеза

№	Стабилизатор эмульсии	ζ , мВ ($N = 45$, $P = 0.95$)	Диаметр наночастиц, нм ($N = 30$, $P = 0.95$)				C_{Au} , М	λ_{max} , нм
			ПЭМ	ФКС				
				По числу	По интен-сивности	α		
1	Span 80	0	9.4 ± 0.4	8.0 ± 0.6	14.1 ± 0.2	0.13	7.4×10^{-3}	519
2	АОТ	$16.8 \pm 0.9^*$	6.1 ± 0.2	10.6 ± 0.8	41.9 ± 2.1	0.31	1.1×10^{-2}	520
3	Span 80 + АОТ	0	10.0 ± 0.2	10.8 ± 0.8	13.1 ± 0.2	0.06	1.1×10^{-2}	522

Обозначения: ζ – электрокинетический потенциал (ζ -потенциал); α – степень полидисперсности, C_{Au} – молярная концентрация золота, λ_{max} – длина волны максимума оптического поглощения. * Исходный органоэль был разбавлен в 30 раз 0.25 М раствором АОТ в *n*-декане с добавлением 1% воды (исходный макросостав) в связи с высокой оптической плотностью раствора и поглощающей способностью наночастиц золота.

Таблица 4. Характеризация наночастиц золота в органозолях после разбавления концентратов (1 : 1000) мицеллярными растворами (Span 80, АОТ и Span 80 + АОТ с водой и без) и чистыми растворителями (*n*-деканом и хлороформом)

№	Разбавитель	$\varphi(H_2O)$, об. %	μ_e (качественно)	d_h , нм (ФКС)	d , нм (ПЭМ)	C_N , ШТ/л (C_{Au} , М)	Стабильность
Span 80							
1	Span 80	–	–	155 ± 1	9.4 ± 0.4	1.1×10^{16} (4.5×10^{-4})	Нет
2		0.5%	–	242 ± 3			Нет
3	АОТ	–	– – –	12.2 ± 0.3			Да
4		1%	+++	11.3 ± 0.3			Нет
5	Span 80 + АОТ	–	–	18.8 ± 0.2			Нет
6		1%	–	145 ± 2			Нет
7	<i>n</i> -декан	–	0	13.0 ± 0.2			Да
8	хлороформ	–		>1000			Нет
АОТ							
9	Span 80	–	++	20.5 ± 0.4	6.1 ± 0.2	5.8×10^{16} (6.8×10^{-4})	Нет
10		0.5%	++	40.1 ± 1.8			Нет
11	АОТ	–	++	15.3 ± 0.3			Да
12		1%	+++	17.7 ± 0.3			Да–нет
13	Span 80 + АОТ	–	+++	12.2 ± 0.5			Да
14		1%	–	10.8 ± 0.4			Да
15	<i>n</i> -декан	–	0	15.4 ± 0.4			Да–нет
16	хлороформ	–	++++	8.0 ± 0.3			Да
Span 80 + АОТ							
17	Span 80	–	++	60.0 ± 0.3	10.0 ± 0.2	1.4×10^{16} (7.2×10^{-4})	Нет
18		0.5%	++	109 ± 1			Нет
19	АОТ	–	– –	347 ± 5			Нет
20		1%	+	30.5 ± 1.0			Нет
21	Span 80 + АОТ	–	0	16.7 ± 0.2			Да
22		1%	–	25.6 ± 0.3			Да
23	<i>n</i> -декан	–	0	13.4 ± 0.2			Да–нет
24	хлороформ	–	++++	20.8 ± 0.4			Да–нет

Обозначения: $\varphi(H_2O)$ – объемная доля воды в разбавителе, μ_e – электрофоретическая подвижность (качественно), d_h – гидродинамический диаметр, d – диаметр металлического ядра, C_N – численная концентрация наночастиц в разбавленных органозолях, C_{Au} – молярная концентрация золота.

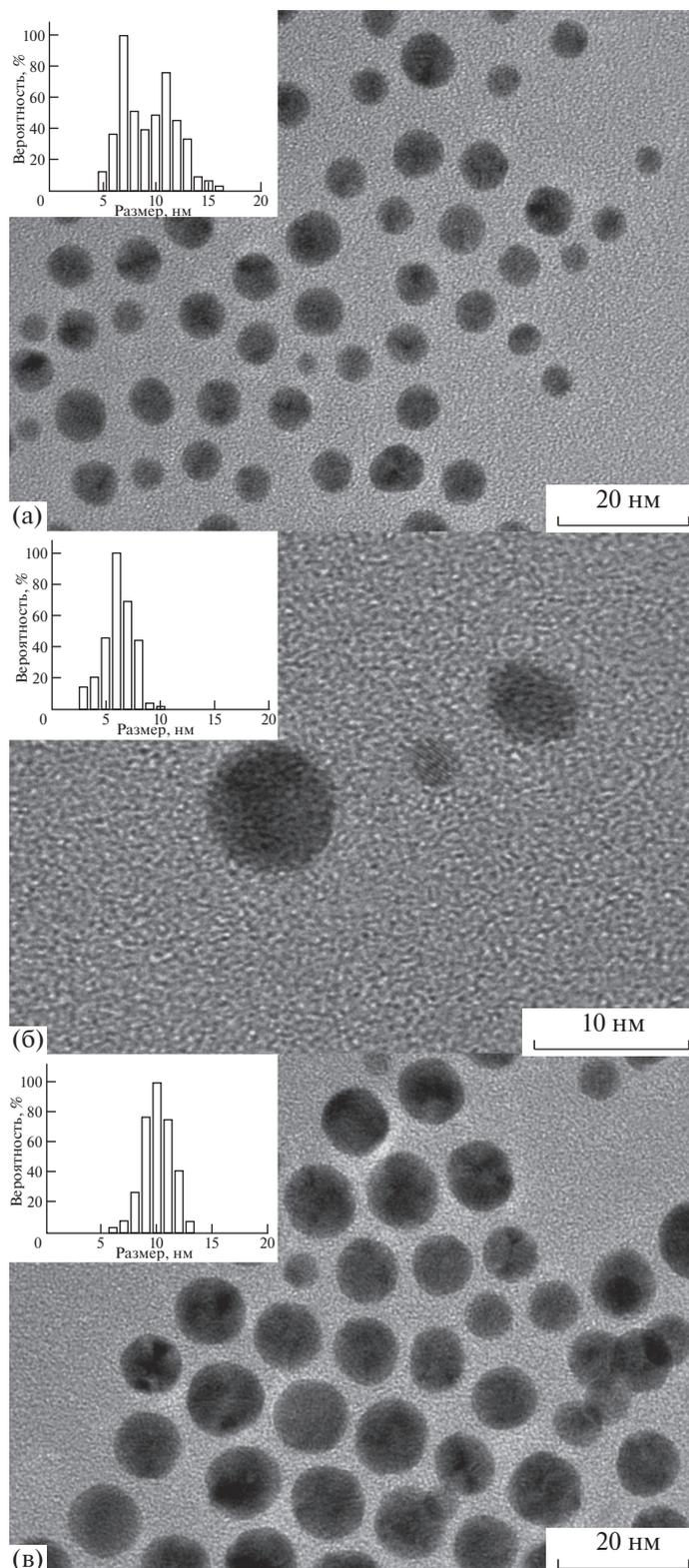


Рис. 1. ПЭМ-изображения и функции распределения по размерам наночастиц золота, полученных в обратных эмульсиях Span 80 (а), AOT (б) и Span 80 + AOT (в). Все графики нормированы на 100%.

концентрата, стабилизированного АОТ, с положительно заряженными частицами привело к потере электрофоретической подвижности. Противоположная картина получена в случае разбавления хлороформом: в отсутствие исходного заряда наночастицы после разбавления показали наиболее высокую относительную положительную электрофоретическую подвижность, а в случае исходно заряженных наночастиц она в значительной степени увеличилась. При разбавлении мицеллярными растворами распределение наночастиц по зарядам выглядело следующим образом: положительно заряженных – 9 систем, отрицательно заряженных – 8 и незаряженных – 1. В табл. 5 представлены семь пар органозолей с одинаковым макросоставом и наночастицами золота с противоположным по знаку поверхностным зарядом, а также различным диаметром металлического ядра. Следует также отметить, что пары систем № 1, 17 и 2, 18 имеют отношение размеров частиц близкое к единице, при близких численных концентрациях. Такие системы наиболее перспективны для получения коллоидных кристаллов.

Таким образом, варьируя состав по ПАВ и содержанию воды в исходных синтетических эмульсиях и в мицеллярных разбавителях, мы получили органозоли одинакового макросостава, но имеющие наночастицы с противоположным по знаку зарядом. Детально природа происхождения заряда в работе не исследовалась. На данном этапе мы можем сделать только предварительные выводы. Синтез наночастиц в эмульсиях, стабилизированных неионным Span 80 и смесью Span 80+АОТ, не привел к формированию поверхностного заряда. По-видимому, в этих случаях адсорбционный слой формирует только неионный Span 80, полярная группа которого ориентирована к наночастице, так как поверхность золота гидрофильна [12]. В результате углеводородные радикалы направлены наружу и поверхность золота становится гидрофобной. Добавление АОТ приводит к адсорбции АОТ⁻ вторым слоем, углеводородный радикал поверхностно-активного аниона направлен к наночастице, а функциональная группа – в объем раствора; в результате поверхность становится отрицательно заряженной. Следует отметить, что АОТ способен вытеснять неионные ПАВ с поверхности наночастиц металлов [13], тем более, когда его концентрация в растворе на три порядка превышает концентрацию Span 80. Интересно влияние малых добавок воды на поверхностный заряд. Добавление к органозолу воды в ряде случаев приводит к переизменению заряда наночастиц: в мицеллярных растворах АОТ отрицательный заряд изменяется на положительный (№ 3, 4 и 19, 20), в смеси Span 80+АОТ положительный заряд изменяется на отрицательный (№ 13, 14), исходно незаряженные частицы при-

Таблица 5. Комбинации систем с противоположно заряженными частицами и одинаковым макросоставом

№	Au(-)	Au(+)	Разбавитель (φ(H ₂ O), об. %)	d(-)/d(+)	C _N (-)/C _N (+)
1	1	9	Span 80	1.52	0.19
2	1	17	Span 80	0.93	0.79
3	2	10	Span 80 (0.5%)	1.52	0.19
4	2	18	Span 80 (0.5%)	0.93	0.79
5	3	11	АОТ	1.52	0.19
6	19	11	АОТ	1.64	0.24
7	5	13	Span 80+АОТ	1.52	0.19

Обозначения: Au(-) – номер системы с отрицательно заряженными частицами (табл. 4), Au(+), Au(0) – номер системы с положительно заряженными частицами (табл. 4), φ(H₂O) – объемная доля воды в разбавителе, d(-)/d(+) – отношение размеров ядер частиц, C_N(-)/C_N(+) – отношение численных концентраций частиц в разбавленных органозолях.

обретают отрицательный заряд в смеси Span 80+АОТ (№ 21, 22).

Устойчивость органозолей

По устойчивости органозоли после разбавления концентратов мицеллярными растворами можно разделить на три группы: устойчивые – гидродинамический диаметр не изменялся в течение 20 суток (рис. 2, в табл. 4 в столбце “стабильность” маркировались как “да”); средней устойчивости – сразу после разбавления гидродинамический диаметр был постоянным в течение нескольких часов/дней (маркировка “да-нет”); неустойчивые органозоли – гидродинамический диаметр увеличивался сразу после разбавления (маркировка устойчивости – “нет”). Отметим, что устойчивость органозолей явно не определяется электростатической составляющей расклинивающего давления: нестабильными являются системы, проявляющие самые высокие значения электрофоретической подвижности, например, № 3, 4, 12 и 24. Причем также не прослеживается связь стабильности с типом основного ПАВ.

Таким образом, комбинируя состав исходной эмульсионной системы на стадии синтеза и мицеллярных разбавителей концентратов при использовании неионного Span 80 и анионного АОТ, в присутствии добавок воды и без, можно получать частицы с различным поверхностным зарядом. Из полученного набора особый интерес представляют органозоли, имеющие одинаковый макросостав по ПАВ с противоположно заряженными наночастицами золота. Нестабильные органозоли представляют интерес для формирования коллоидных (фотонных) кристаллов, а стабильные с сосуществующими отрицательно и

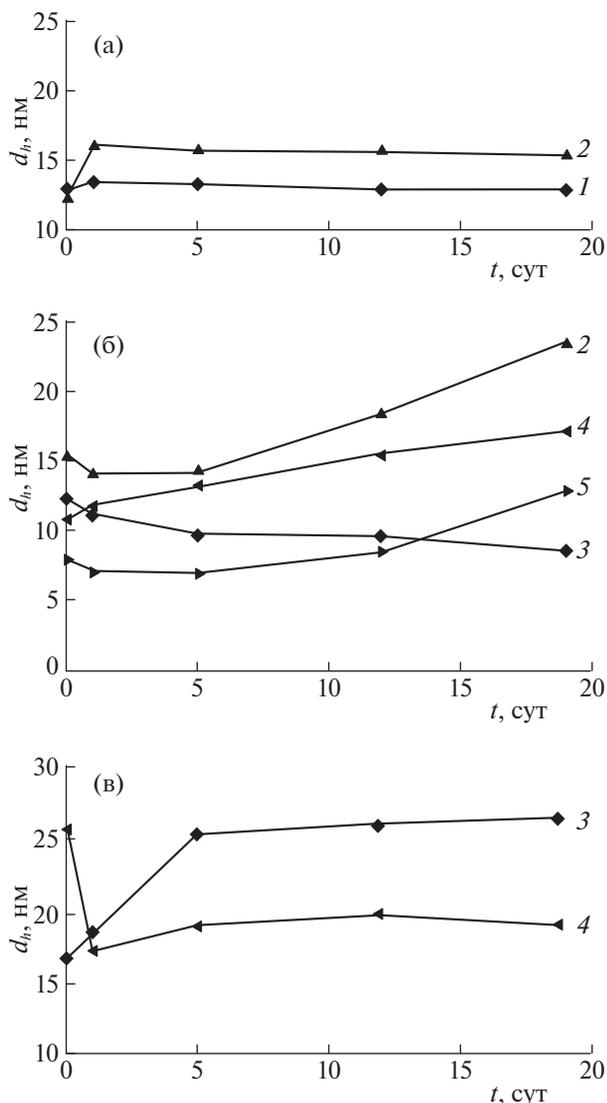


Рис. 2. Зависимости гидродинамического диаметра (d_h) наночастиц золота от времени в различных разбавленных системах, полученных в обратных эмульсиях Span 80 (а), АОТ (б) и Span 80 + АОТ (в) соответственно. Представлены зависимости только для стабильных систем (отмечены в табл. 4 как “да”). Условные обозначения разбавителей: 1 – *n*-декан, 2 – 0.25 М раствор АОТ в *n*-декане, 3 – смесь Span 80+АОТ в *n*-декане, 4 – смесь Span 80 + АОТ с добавлением 1 об. % воды, 5 – хлороформ.

положительно заряженными частицами перспективны в качестве цветных электронных чернил для электрофоретических дисплеев.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта 20-03-00017.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demirörs A.F., Stiefelhagen J.C., Vissers T. et al. // Physical Review X. 2015. V. 5. № 2. P. 021012.
2. Trau M., Aksay I. A., Saville D. A. Pat. 5855753 USA. 1999.
3. Kalsin A.M., Fialkowski M., Paszewski M. et al. // Science. 2006. V. 312. № 5772. P. 420.
4. Kolny J., Kornowski A., Weller H. // Nano Letters. 2002. V. 2. № 4. P. 361.
5. Tolpekin V.A., van den Ende D., Duits M.H., Mellema J. // Langmuir. 2004. V. 20. № 20. P. 8460.
6. Smith G.N., Eastoe J // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. V. 15. № 2. P. 424.
7. Eicke H.F., Borkovec M., Das-Gupta B. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 1. P. 314.
8. Beunis F., Strubbe F., Neyts K., Verschueren A.R.M. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. № 18. P. 182103.
9. Шапаренко Н.О., Арымбаева А.Т., Демидова М.Г. и др. // Коллоидн. журн. 2019. Т. 81. № 4. С. 532.
10. Kuo S., Osterle F. // Journal of Colloid and Interface Science. 1967. V. 25. № 3. P. 421.
11. Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G. et al. // Langmuir. 2018. V. 34. № 8. P. 2815.
12. Fratoddi I. // Nanomaterials. 2018. V. 8. № 1. P. 11.
13. Tatarchuk V.V., Sergievskaya A.P., Bulavchenko A.I. et al. // Gold Bulletin. 2011. V. 44. № 4. P. 207.