

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.1

МЕЖФАЗНЫЙ СИНТЕЗ: МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ

© 2021 г. Е. Н. Голубина^{а,*}, Н. Ф. Кизим^а

^а Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

*e-mail: Elena-Golubina@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 20.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Обобщены результаты исследований в области межфазного синтеза и межфазных образований в системах жидкость–жидкость. Рассмотрены механизмы формирования межфазных образований. Приведены результаты исследований в области самосборки наночастиц, пленок, 3D-материалов. Описаны свойства материалов межфазных образований в системах с редкоземельными элементами и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой, полученных как при локальном колебательном воздействии, так и при его отсутствии. Установлено, что материалы, полученные при локальном колебательном воздействии в межфазном слое, обладают более высокой плотностью, температурой плавления, магнитной восприимчивостью, более низкой электропроводностью. Уделено внимание влиянию параметров силового поля на свойства формирующихся межфазных образований. Рассмотрены практические приложения и перспективы исследований в области межфазных образований.

Ключевые слова: колебательное воздействие, межфазный синтез, наноматериалы, самосборка, редкоземельный элемент

DOI: 10.31857/S0044453721040075

Синтез в гетерофазных жидкостных системах, заключающийся в протекании химической реакции между веществами, изначально находящимися в разных жидких фазах, называют межфазным синтезом. Реакция может протекать на плоской поверхности, разделяющей несмешивающиеся жидкости, или неплоской поверхности в микроэмульсиях. По микроэмульсиям имеется подробный обзор [1], поэтому в данной работе реакции в микроэмульсиях не обсуждаются. Межфазной реакцией может быть реакция полимеризации, давно используемая для получения пленок полимеров. В обзоре по реакции полимеризации отражены лишь публикации, в которых рассматривают получение наноматериалов [2, 3].

В результате гетерофазной реакции на границе раздела жидкость–жидкость возникают молекулы нового вещества, которые могут локализоваться на межфазной поверхности или распределиться в объеме жидкости. Локализованные на межфазной поверхности молекулы могут образовывать наночастицы (НЧ); в этом случае реализуется получение наноматериалов по методу “снизу–вверх”. Граница жидкость–жидкость способствует самоорганизации и самосборке НЧ. Самосборка НЧ широко обсуждается в публикациях. В обзорах [4–10] описаны подходы к созданию упоря-

доченных структур из наночастиц, приведены примеры формирования упорядоченных структур, проанализированы движущие силы процесса самоорганизации и особенности физико-химических свойств их упорядоченных ансамблей. Авторы [4] обращают внимание на важность понимания сил, движущих межфазной сборкой, расширение спектра методов, применяемых в качестве зондов межфазной сборки, контроля над взаимодействиями частиц и возможностью внешнего влияния. В [7] представлен обзор от основ до приложений использования границы раздела жидкость–жидкость для создания сложных, полностью жидкостных устройств с множеством потенциальных применений. В обзоре [8] основное внимание уделено модифицированию межфазной границы сборки наночастиц золота или нанопленок. Поведение самосборки биологических и синтетических частиц обсуждается в [9]. По мнению авторов, межфазная сборка одностенных углеродных нанотрубок на жидких границах раздела будет играть ключевую роль в таких приложениях, как фракционирование нанотрубок, изготовление тонких пленок, синтез пористых пенопластов, полимерных композитов. Применение функционализированных границ раздела двух несмешивающихся растворов элект-

тролитов в областях электрокатализа и электроанализа модифицированных границ рассматривается в работе [10].

Интерес к межфазным образованиям в системах с органическими кислотами и солями *d*- и *f*-элементов обусловлен возможностями их использования на практике и получения на их основе наноматериалов с заданными свойствами. Более того, свойства данных материалов зависят от условий их получения, в частности, наличия внешнего силового поля, которое может оказывать влияние как на реакцию межфазного синтеза, так и на самосборку наночастиц на межфазной границе.

По влиянию поля колебаний на межфазный синтез, формированию межфазных образований имеются публикации [11, 12], но нет обзора. В настоящей работе предпринята попытка устранить этот пробел. Представлен межфазный синтез веществ, приводящих к получению наночастиц металлов, оксидов металлов и солей металлов на межфазной границе жидкость–жидкость, пленок, гелей, осадков, а также получение материалов, в том числе и в силовых полях. Отражены особенности межфазных образований в системах с органическими кислотами и солями *d*- и *f*-элементов, изменения их свойств в зависимости от условий синтеза и параметров локального колебательного воздействия, что может быть использовано при получении материалов с улучшенными свойствами. Рассмотрены практические приложения и перспективы.

Улучшение нашего понимания химической реактивности в неоднородных средах, таких как граница раздела жидкость–жидкость, имеет первостепенное значение, поскольку она определяет фундаментальные процессы в биохимии, биофизике, катализе [13] и от себя добавим — коллоидной химии и химии поверхностей раздела фаз.

МЕЖФАЗНЫЙ СИНТЕЗ

При межфазном синтезе реакция протекает на границе раздела фаз жидкость–жидкость. При этом неважно, являются ли жидкости смешивающимися или несмешивающимися, поскольку микропроцессы, протекающие в переходной области, подобны [14, 15]. В случае смешивающихся жидкостей вследствие больших перепадов концентраций реагентов возникает переходный слой и, как считают авторы [14, 15], межфазное натяжение.

Образование молекул новых веществ, их агрегация и последующая коагуляция происходят в переходном слое. Этот “нанореактор” характеризуется высокой неоднородностью, что влияет и на продукты реакции. Продукты реакции накапливаются на межфазной границе или распределя-

ются в одной или в обеих фазах, чаще всего в коллоидном состоянии.

Согласно Brust [16], получение коллоидных металлов в двухфазной системе было установлено Фарадеем, который восстановил растворимую в воде соль золота фосфором в сероуглероде и получил рубиновый водный раствор дисперсных частиц золота. Впоследствии этот подход был использован для получения наночастиц золота на межфазной поверхности с применением алкантиолов и выращивания металлических кластеров с одновременным прикреплением самособирающихся монослоев тиола к растущим ядрам. В присутствии алкантиола в водно-толуольной системе восстановлением AuCl_4^- борогидридом натрия получены наночастицы золота размером 1–3 нм с поверхностным покрытием из тиола [16].

Межфазные реакции восстановления на границе раздела жидкость–жидкость могут быть очень эффективно использованы для получения различных наноструктур [17, 18]. Получение ультратонких пленок не только металлов, но и сульфидов, халькогенидов, оксидов на границе раздела жидкость–жидкость включает реакцию металл–органического соединения в органической фазе и соответствующего реагента для восстановления, сульфидирования и т. д. в водной фазе. Результаты [17] демонстрируют универсальность и потенциал межфазного синтеза для получения наноматериалов и ультратонких пленок.

Межфазным восстановлением на границе неполярный растворитель/ вода получены коллоидные системы с частицами Au, Ag, Pd, Ag-Pd в одну стадию без стабилизирующих добавок тиолов, аминов, которые обычно используют для стабилизации органогелей [19–24]. Металлы получали при взаимодействии борогидрида натрия, растворенного в водной фазе, и комплексных соединений металлов с четвертичными аммониевыми соединениями, растворенными в органической фазе [25]. В системе гексан/вода [26–28] использовали N,N,N-тридецил-(3-аза-3-децилтридекан)аммоний иодид. Он растворялся в неполярных растворителях (гексан, октан) в виде комплексных соединений с металлами, поэтому Au, Ag, Pd переходят в органическую фазу [25]. Вначале в органической фазе образуется дисперсия Ag, но спустя 3–4 ч на дно сосуда осаждается металлическое серебро; частицы сферические или близкие к сферической форме. Максимум на кривой распределения частиц по размеру отвечает 26 нм.

Золото в отличие от серебра после восстановления присутствует в органической фазе (растворитель — гексан) в дисперсном виде, и со стороны водной фазы — в виде фиолетовой пленки на стенке реакционного сосуда. Частицы в органической фазе сферические, размером 2.6 нм в точке максимума на кривой распределения, со вре-

менем укрупняются и седиментируют. В осадке золота содержится комплекс $[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{NR}'$, R'' [25]. Частицы золота образуют скопления, не имеющие плотной упаковки, среднее значение фрактальной размерности 1.8. Пленка золота на стенках со стороны водной фазы образована кристаллическими частицами золота. Максимум на кривой распределения соответствует размеру 8.2 нм [25].

Синтез наночастиц золота проводят на межфазной поверхности, в результате гетерофазной реакции между хлоридом золота, растворенным в водной фазе, и раствором декаметилферроцена в гексане [29]. Используя поток капель, изменяя их размер, получают НЧ золота сферической и несферической формы от нанометровых до микронных размеров [29]. Добавление других наночастиц в каплю позволяет легко образовывать частицы ядро–оболочка, и, по мнению авторов [29], это может быть универсальным способом крупномасштабного производства частиц ядро–оболочка. Реакция между декаметилферроценом в гексане и солью металла (Ag^+) в водной фазе приводит к образованию НЧ Ag, которые накапливались на границе раздела, сохраняя форму капли [29].

Дисперсия Pd в органической фазе образуется при межфазном восстановлении его комплексной соли NaBH_4 . Частицы сферические диаметром 0.8–2.8 нм образуют скопления, не имеющие определенной формы и размера. Со временем выпадает рентгеноаморфный осадок Pd [25].

Наночастицы сульфиды меди, цинка и кадмия получали обменным взаимодействием их олеатов в гексане (хлороформе) и сульфида натрия в водном растворе. Сульфид меди находился в водной фазе в виде дисперсии. Сульфид кадмия присутствовал одновременно и в каждой фазе, и в виде осадка на межфазной границе. В системе хлороформ/вода при взаимодействии олеата цинка с сульфидом натрия объемный белый осадок сульфида цинка образовывался на границе раздела фаз [25].

Межфазным синтезом получают наночастицы в оболочке из металлов, частицы Fe_3O_4 в оболочке из Au или Ag; или неметаллов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdS}$ [30–33]. Синтез наночастиц Fe_3O_4 с золотой оболочкой проводили, используя раствор комплексного соединения золота в октане и магнитную жидкость [30]. Восстановление золота осуществляли борогидридом натрия, растворенным в воде. Синтезированные наночастицы ядро–оболочка имеют размер частиц 12.8 нм при толщине золотой оболочки ~1.2 нм, демонстрировали пик поверхностного плазмонного резонанса при 590 нм [30]. Гетеронаночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ получали на межфазной границе дихлорметан / вода [33].

Межфазный синтез биметаллических частиц Pd-Ni проводили в результате взаимодействия водного раствора комплексного соединения палладия с раствором четвертичной аммониевой соли (тетрадециламмоний нитрат) в смеси гексан – хлороформ в соотношении 5 : 1. Биметаллические частицы Pd-Ni локализовывались в водной фазе, а на границе раздела фаз образовывался гель [34].

Информация о динамике межфазной реакции при взаимодействии органического производного золота(III), растворенного в толуоле с восстановителем в водном растворе, указывает на образование монослоя кластеров, содержащих 13 наночастиц золота диаметром 12 Å, 1 в центре и 12 окружающих ее в компактной сферической оболочке, имеющей органическую оболочку [35].

Нанокompозит из полипиррола и многостенных углеродных нанотрубок с высокой кристаллическостью синтезируется посредством межфазной полимеризации на границе раздела между водной и органической фазами. Углеродные нанотрубки, равномерно распределенные в полимерной матрице, покрыты полимером [2]. Синтез коллоидных наночастиц с оболочкой из полиметакриловой кислоты и липидного ядра посредством межфазной полимеризации описан в [3].

При межфазном синтезе возникают молекулы нового вещества, которые могут привести к формированию межфазных образований.

МЕЖФАЗНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ

На субмикроскопическом уровне граница раздела фаз в системе из двух чистых несмешивающихся жидкостей представляет собой переходную область, протяженность которой оценивается от 0.4–0.6 нм (система вода/алкан) [36] до десятков мкм (система *n*-ксилон/этиленгликоль) [37], в которой свойства одной жидкости переходят в свойства другой. Значительные изменения претерпевают диэлектрическая проницаемость, электрический потенциал, вязкость, а иногда и плотность, причем эти изменения имеют особый характер [38]. На макроскопическом уровне граница раздела жидкость–жидкость считается не имеющей толщины поверхностью, разделяющей несмешивающиеся жидкости. Вследствие изначальной энергетической однородности, граница раздела жидкость–жидкость служит идеальным местом для сборки наноматериалов, обеспечивая воспроизводимые условия для создания организованных структур.

Если жидкости являются растворами веществ, способных вступать в химическое взаимодействие, то протекает химическая реакция или на границе раздела фаз, или в прилегающих к ней частях одной из жидкостей. Образующиеся моле-

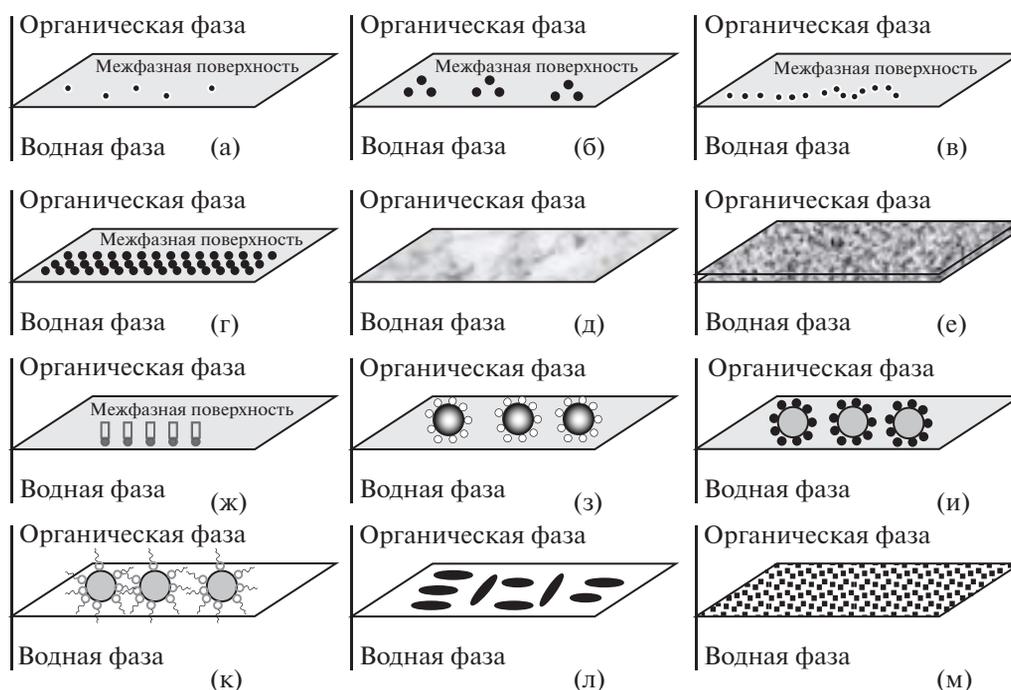


Рис. 1. Межфазные образования: наночастицы (а), сборки наночастиц (б), организованные сборки наночастиц (в), монослой наночастиц (г), пленка (д), гель (е); Янус-частицы (частицы, имеющие гидрофильную и гидрофобную части) (ж); частицы “ядро—оболочка” (з), эмульсия Пикеринга (эмульсия, стабилизированная адсорбированными твердыми частицами) (и); эмульсии, стабилизированные ПАВ (к); нанотрубки, наностержни, нанопластинки (л); пленки из нанокристаллов (м).

кулы нового вещества могут локализоваться на межфазной границе, образуя наночастицы, которые могут кристаллизоваться, образовывать агрегаты, оставаться неагрегированными, взаимодействовать или с одинаково заряженными или с противоположно заряженными частицами [39], образовывать монослойную [40] или многослойную упорядоченную структуру или неупорядоченные скопления [41–43], пленки [44–47], гели [34], осадки [25, 48–54]. Спектр межфазных образований весьма широк (рис. 1). Обладая особыми свойствами динамический межфазный слой [55, 56], способствует самоорганизации [5, 57] и самосборке наночастиц [44, 58–61].

Особое место занимает граница раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРНРЭ). Процессы переноса заряда через эту границу имеют большое значение в различных областях химии и биологии. Возможна управляемая сборка молекул и нанообъектов; электрогенерация *in situ* наноматериалов и мембран [10]. Авторы работ [62–64] показали, что разность гальванических потенциалов на ГРНРЭ может эффективно применяться для манипулирования реакционной способностью золотых наночастиц через изменение уровня Ферми (как химически, так и электрохимически), а также через изменение положения наночастиц на границе раздела жид-

кость—жидкость. Установлено, что классическая электроаналитическая методология с твердым электродом может быть непосредственно перенесена на ГРНРЭ, что позволяет легко отслеживать и интерпретировать обратимые реакции переноса заряда [65]. Электрохимические методы позволяют осуществлять синтез наночастиц металлов, электропроводящих полимеров и металлополимерных нанокомпозитов [66, 67], применяемых в производстве биосенсоров, суперконденсаторов и электрокатализаторов. Функциональность ГРНРЭ, может быть заметно улучшена путем модификации надмолекулярными сборками или твердыми наноматериалами [8].

Эмульсии вода-в-толуоле, образованные путем самоэмульгирования и стабилизированные наночастицами CdSe–ZnS, предоставили хорошую модель для исследования динамики наночастиц. На границе раздела жидкость—жидкость НЧ образуют неупорядоченные или подвижные узлы, которые диффундируют в плоскости границы раздела. По мере того, как удельная плотность НЧ на границе увеличивается, доступная межфазная площадь уменьшается, изменяется и межфазная динамика сборок НЧ, указывая на переход из жидкого состояния в твердообразное [68]. Динамику наночастиц на межфазной поверхности можно контролировать [69].

Механизм формирования межфазных образований

Управляемая сборка наночастиц на границе раздела жидкость–жидкость становится центральной темой, как в физической, так и в коллоидной химии. Эффективное манипулирование самосборками НЧ возможно путем выбора системы и условий ее проведения, поверхностных свойств НЧ и их размеров [70, 71]. Поиск стратегии организации наночастиц на межфазной поверхности через самосборку обусловлен уникальностью свойств образующихся материалов. Имеются три подхода [59]: кристаллизация наночастиц, приводящая к трехмерному упорядочению; направленное (электростатическое) взаимодействие наночастиц и поверхности; использование границы раздела двух жидкостей, особенно несмешивающихся, характеризующихся высокой поверхностной энергией.

Самосборка наночастиц на межфазной границе обсуждается в рамках термодинамического подхода, в котором учитывается действие вандер-ваальсовых и электростатических взаимодействий, тепловых колебаний, стерические факторы [41, 72]. Теория самосборки наночастиц на межфазной поверхности жидкость–жидкость предложена Binks [73–75]. Эта проблема тесно связана с проблемой стабилизации эмульсий Пикеринга [76]. Согласно этой теории, высокая межфазная энергия может быть понижена при появлении на межфазной поверхности монослоя частиц, разделяющих жидкие фазы. Важно, чтобы частицы находились именно на границе раздела, а, следовательно, краевой угол должен быть равен 90° (рис. 2). Контактный угол охватывает практически все аспекты поведения частицы на границе раздела: термодинамику (энергию связи с границей раздела), динамику (движение и сопротивление на границе раздела) и взаимодействие с границей раздела (адсорбция и смачивание) [77].

Частицы на межфазной поверхности уменьшают поверхностную энергию, изменение которой выражается как разность энергий масло/вода и энергий частица/масло и частица/вода. Изменение свободной энергии, сопровождающее десорбцию сферической частицы с границы раздела масло/вода к любой объемной фазе, отвечает формуле

$$\Delta A = \pi r^2 \gamma_{ow} (1 \pm \cos \theta)^2,$$

где r – радиус частицы, γ_{ow} – межфазное натяжение масло–вода, знак плюс относится к десорбции в масло, знак минус относится к десорбции в воду. Значения ΔA для субмикронных частиц на границе раздела масло–вода обычно на порядки превышают тепловую энергию частицы (например, для сферической частицы радиусом 1 мкм при величине $\gamma_{ow} = 50$ мН/м в 10^8 раз), так что ча-

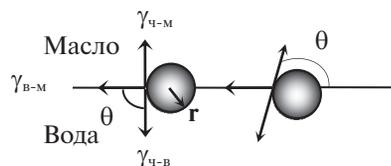


Рис. 2. Частицы на границе раздела вода – масло (под маслом здесь понимают любую органическую жидкость, не смешивающуюся с водой), γ_i – межфазное натяжение на i -й границе, θ – контактный угол.

стицы можно рассматривать как необратимо связанные с поверхностью раздела жидкостей. Можно считать, что изолированная частица с краевым углом $\sim 90^\circ$ находится в глубокой энергетической яме. Это согласуется с экспериментальными наблюдениями, согласно которым, плотноупакованная двумерная структура частиц образуется на границах раздела масло/вода эмульсионных капель, стабилизированных частицами [78].

Если краевой угол меньше или больше 90° , то считается, что наночастицы адсорбированы на межфазной поверхности. Энергия адсорбции нелинейно зависит от радиуса частиц, причем лучше адсорбируются более крупные частицы. На основе данных по флуоресценции адсорбированных частиц CdSe размером 2.7 и 4.2 нм на межфазной поверхности толуол/вода авторами [79, 80] подтверждена преимущественная адсорбция более крупных частиц. Частицы в межфазном слое подвижны; формируют образования без упорядоченной структуры.

Локализация наночастиц в межфазном слое [58, 81, 82], обусловленная защитным действием лигандов (концевые группы сложного эфира карбоновой кислоты), приводит к самосборке наночастиц в плотно упакованные пленки и, таким образом, позволяет создавать двух- или трехмерные гомо- или гетерогенные самосборки.

Для регулирования самосборкой в работе [39] предложено наночастицы золота или серебра функционализировать смешанными монослоями, содержащими лиганды группы карбоновой кислоты, а также положительно заряженные лиганды четвертичного аммония. Последние группы вызывают электростатические межчастичные отталкивания, которые частично компенсируют водородные связи между карбоновыми кислотами. Именно баланс между этими двумя взаимодействиями приводит к самосборке.

Формирование поверхностных структур может происходить по двум механизмам. Согласно первому, они возникают в результате ассоциации промежуточных или побочных продуктов. Эти продукты обладают поверхностно-активными свойствами и являются часто координационно-ненасыщенными. В силу этого они не только

концентрируются на межфазной границе, но и образуют здесь (за счет сил когезии) конденсированные пленки. Согласно второму механизму, происходит адсорбция на межфазной поверхности гидролизованных форм, ассоциатов, коллоидных частиц и взвесей, заранее присутствующих в растворе, приводящая к образованию гелеподобных поверхностных структур [83–86].

Наночастицы, пленки, 3D-материалы

Наночастицы, локализованные на межфазной поверхности, различаются размером и формой. Их размер определяется составом системы, концентрацией реагентов, наличием и концентрацией ПАВ и соПАВ и зависит от температуры, при которой проводится процесс их получения, вязкости среды и времени. Размер наночастиц определяется концентрацией, температурой, вязкостью и временем. Морфология наночастиц может изменяться. В системе раствор $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2$ в толуоле – водный раствор Na_2S после 1 ч реакции на границе раздела образуются аморфные частицы, а после 12 ч – кристаллические [87].

На примере межфазного синтеза сульфата бария показано, что природа ПАВ (стеариновая кислота, октадециламин) или модификатора (ЭДТА, аминокарбоксилат) влияет на размер и форму частиц [88, 89]. Замена водного раствора $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ на его раствор в тетрагидрофуране приводит к уменьшению размера частиц агрегатов в 4.5 раза [90]. Синтез наночастиц в межфазном слое разных систем представлен в работах [19, 91–95].

Методы получения наночастиц золота, содержащих на поверхности координационно-связанные ионы металла, описаны в обзоре [96]. Поверхность НЧ модифицируется серосодержащими органическими лигандами с дополнительными терминальными группировками. Образование координационных соединений на поверхности НЧ позволяет получать новые материалы.

Наночастицы α -Fe размером 10 нм синтезируются методом дугового разряда на границе вода/толуол. Наночастицы сферические с частичной агрегацией характеризуются высокой намагниченностью [97].

Непрерывный и сверхбыстрый метод получения квантовых точек сульфида серебра реализован в микрокапельном варианте, с реакцией на границе раздела жидкость–жидкость [98]. Получаемые НЧ имеют средний размер 4,5 нм и характеризуются узким распределением.

Пленки, формирующиеся на межфазной поверхности, могут быть результатом уплотнения и агрегации НЧ металлов, оксидов, халькогенидов, или результатом полимеризации, коагуляции. Пленки монослойные и многослойные, аморф-

ные или кристаллические, индивидуальных веществ или композиты, жидкие или твердообразные. Пленки извлекают (переносят на подложку) или методом Ленгмюра–Блоджет, или испарением растворителя. Свойства пленок зависят от тех же факторов, что и наночастиц. Пленки могут быть прозрачными [99], с высокой отражательной способностью [100], гибкими [99], высокоэластичными [99], вязкоупругими [101], обратимо деформируемыми [102].

Ультратонкие нанокристаллические пленки золота, серебра и халькогенидов кадмия и меди получены на межфазной поверхности толуол / вода [101]. Свойства пленок зависят кроме указанных факторов от воздействия механических колебаний. Пленки золота и серебра монослойные; обладают вязкоупругими свойствами [101].

Методика приготовления упорядоченных гидрофильных наночастиц металлов в плотноупакованные двумерные матрицы на границе раздела гексан–вода с алкантиолом в гексановом слое представлена в [103]. Поверхность наночастицы Au была покрыта *in situ* алкантиолами с длинной цепью, присутствующими в гексановом слое. Адсорбция алкантиола на поверхности наночастиц привела к замене электростатического взаимодействия ван-дер-ваальсовым, что обусловило формирование высокоупорядоченных массивов наночастиц [103]. Сборка наночастиц Au размером 25–100 нм в плотноупакованные двумерные массивы на межфазной поверхности с высокой степенью локального порядка осуществлена с использованием алкантиолов. Структура пленки зависит от концентрации 1-додекантиола [104].

Монослойные сверхрешетки наночастиц золота, в которых частицы скреплены длинноцепочными алкантиолами, описаны в [19]. Введение этанола может увеличивать гидрофильность системы наночастиц Au, стабилизированной солью лимонной кислоты, на межфазной границе вода/гептан, и создавать плотно упакованный монослой [105]. Самосборные пленки наночастиц золота, иммобилизованные на границе раздела гидрозоль–органический раствор, стабилизированные ПАВ, быстро растут на подложке [106].

При межфазном восстановлении серебра и палладия из иодидных комплексов металлов в водной фазе образуется пленка на межфазной границе, которая состоит из сферических неагрегированных частиц диаметром 1.5–4.6 нм [25]. В пленке содержится 64% серебра и 36% палладия. Частицы укрупняются, и спустя 3 ч наблюдается выпадение осадка рентгеноаморфного палладия с диаметром частиц 1.5–3.5 нм. Метод получения наночастиц палладия на границе раздела 1,2-дихлорэтана/вода описан в [107]. Установлено, что первичный размер частиц находится в

диапазоне 50–100 нм, и начальный рост частиц контролируется диффузией. Пленки наночастиц серебра на межфазной границе дихлорметан/вода жидкие, заживают сразу после разрыва, имеют высокую отражающую способность [100], но не являются проводящими [102].

В присутствии антрацена на границе раздела жидкость/жидкость образуется высокоэластичная пленка, которая может быть перенесена на подложку при испарении растворителя [108, 109].

Реакция полимеризации приводит к самоорганизующимся нанокompозитным тонким пленкам из НЧ, локализованным в межфазном слое [99]. Их структура и морфология зависит от соотношения реагентов и времени реакции. Пленки гомогенны, стабильны, гибки и обладают обратимыми электрохромными свойствами, что делает их пригодными для применения в различных системах и устройствах.

Метод получения многослойных пленок из наночастиц сульфида кадмия на границе водного раствора карбоната кадмия/раствор CS_2 в тетра-хлорметане без применения стабилизатора описан в [110]. На границе раздела вода/толуол самосборкой наночастиц получены пленки из CdSe и CdTe; причем в случае CdTe из наночастиц заданного размера [80].

Нанокристаллические пленки Au, возникшие в результате межфазного синтеза на границе толуол–вода, проявляют зависимость электрического сопротивления от температуры. Аналогично на жидкой межфазной границе получены тонкие пленки других металлов: Ag, Pd и Cu. Пленки CuS и CuSe, приготовленные по реакции купферроната меди, растворенного в толуоле, с Na_2S и Na_2Se в водном слое, являются монокристаллическими [18].

Образование монослойных межфазных пленок наночастиц золота с производными краун-эфира на границе раздела масло/вода и перенос их на слюдяную подложку описан в [40].

Реологические свойства сборки монослоя НЧ поверхностно-активного вещества на границе раздела после достижения равновесного покрытия можно оценить путем колебательного расширения межфазной зоны, измеряя составляющие межфазного натяжения [19]. Реологические исследования [101, 111] показывают, что монокристаллическая пленка CuS и многослойная пленка CdS проявляют вязкоупругое поведение, сильно напоминающее стекловидные системы. Пленки CuS, и CdS демонстрируют предел текучести при постоянном сдвиге. Пленки CdS разрушаются при высоких скоростях сдвига [101, 111]. Пленки наночастиц серебра на границе вода/дихлорметан подвергаются обратной деформации, при которой двумерная форма замещается трехмерной [102].

Граница раздела жидкость–жидкость может быть использована для получения неорганических наноматериалов.

Наночастицы оксида цинка получают обменным взаимодействием олеата цинка и гидроксида натрия в системе декан/вода. Изменение условия осаждения (температура, соотношение концентраций реагентов и состава системы декан/вода или декан/этанол) позволяет получать разные частицы оксида цинка. В системе декан/вода частицы оксида цинка в осадке игольчатые длиной 200–500 нм, толщиной 90–150 нм. При стехиометрическом соотношении растворов оксид цинка образуется в органической фазе в виде золя с частицами 10–250 нм. Полученный при межфазном синтезе оксид цинка существует в виде сферических частиц диаметром 90–170 нм, а осажденный из водного раствора – в виде сросшихся игольчатых частиц длиной 270–460 нм и толщиной 50–100 нм [25].

Получение наноматериалов на границе жидкость/жидкость и возможность их извлечения методом Ленгмюра–Блоджетт показана в работах [112–114]. Монодисперсные сферы из диоксида кремния диаметром 220–1100 нм получали гидролизом тетраэтилортосиликата в спиртовой среде в присутствии воды и аммиака. Путем прививки винильных или аминогрупп на поверхности кремнезема с использованием связующих агентов аллилтриметоксисилана и аминопропилтриэтоксисилана соответственно получают амфифильные кремнеземные сферы, которые можно организовать для образования стабильной пленки Ленгмюра. Контролируемый перенос этого монослоя частиц на твердую подложку позволил строить трехмерные правильные кристаллы с четко определенной толщиной и организацией [112].

Метод послойного нанесения, являющийся альтернативой метода Ленгмюра–Блоджетт, заключается в последовательном погружении подложки в дисперсную систему. Данным методом получены композитные пленки из наночастиц CdTe, размер которых увеличивается с ростом толщины пленки [115]. Следует отметить, что метод послойного нанесения позволяет получать упорядоченные слои наночастиц с заданным градиентом их концентраций [5].

Межфазные образования в системах с d- или f-элементами и Д2ЭГФК

Образование на межфазной границе соли металла при контакте водного раствора соли d- или f-элемента и раствора ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) (или ее натриевой соли) или других кислых экстрагентов, или трибутилфосфата в неводном растворителе, не смешивающимся с водой, рассмотрено в ряде работ [43–48],

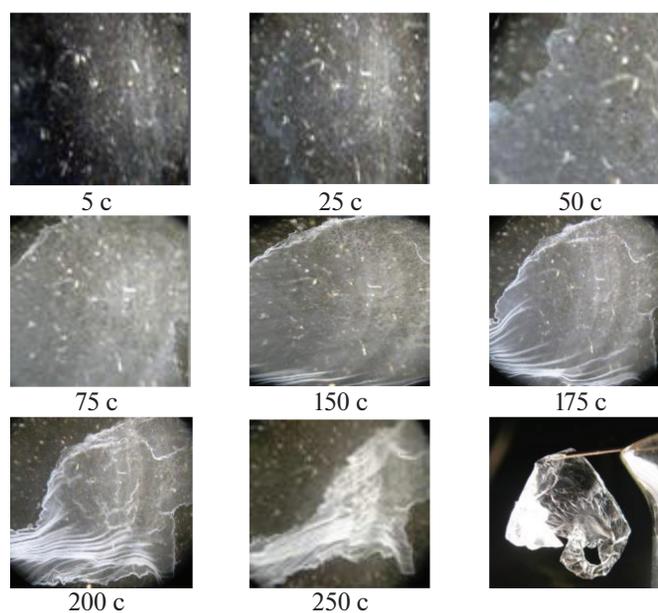


Рис. 3. Микроскопическое изображение фрагмента межфазной поверхности через указанное время после начала опыта для системы 0.1 М водный раствор ErCl_3 (рН 5.3)/0.05 М Д2ЭГФК в гептане и фрагмента межфазных образований, извлеченных из переходного слоя экстракционной системы (внизу справа).

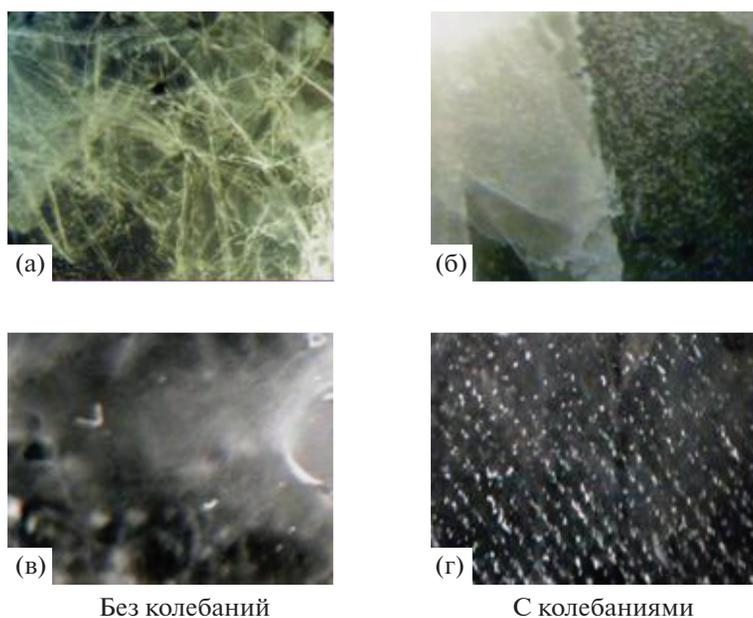


Рис. 4. Фотографические изображения неодимовой соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (а, б) и материала межфазных образований (в, г), адгезированного к стеклянной пластинке.

55, 83–86, 116–121]. В результате взаимодействия катионов редкоземельного элемента (РЗЭ) с молекулами Д2ЭГФК протекают химические реакции, образуется в основном средняя соль ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, которая накапливается в переходном слое системы.

При невысокой концентрации реагентов появляется межфазная пленка [44–46], при более

высоких концентрациях и рН среды образуется осадок (межфазная взвесь) со свойствами твердого тела с разной долей кристалличности [48–53, 121–124]. Так как при самосборке наночастицы могут образовывать структуры, обладающие определенной степенью упорядоченности и плотностью частиц, могут наблюдаться ближний и дальний порядки.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки ММОЛ в системе 0.1 М водный раствор хлорида празеодима pH 5.3/0.05 М раствор Д2ЭГФК в растворителе

РЗЭ	Растворитель	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	α	β	γ
без колебаний							
Ho(III)	гексан	1.03	1.28	1.35	100.0	116.1	73.3
	гептан	1.05	1.38	1.33	109.3	107.9	74.2
	декан	1.20	2.45	1.29	90.0	90.6	90.0
Pr(III)	гексан	0.80	2.02	1.78	90.0	91.5	90
Yb(III)		1.07	1.13	1.12	94.8	112.3	70.1
с колебаниями							
Ho(III)	гексан	1.25	1.25	0.85	91.1	89.7	120
	гептан	1.09	1.09	0.72	90.0	89.2	117
	декан	1.18	1.18	0.68	91.2	92.0	122
Pr(III)	гексан	1.50	1.50	1.05	90.2	89.7	117
Yb(III)		1.22	1.22	1.02	90.8	91.7	122

Обозначения: *a*, *b*, *c*, α , β , γ – координаты и углы между осями.

Межфазные образования наблюдаются визуально. Их внешний вид изменяется во времени, они могут сжиматься, расширяться, деформироваться [53]. Они легко извлекаются из межфазного слоя (рис. 3). Их можно перенести на любую подложку, например, стеклянную пластинку (рис. 4).

Материал межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида (ММОЛ) неоднороден, прослеживаются участки с кристаллической и аморфной структурой. ММОЛ – результат самосборки НЧ, образуемых солями металлов с Д2ЭГФК, адсорбированной Д2ЭГФК, не израсходованной на реакцию, и небольшим количеством воды [122, 123]. Синтезированные кристаллы ММОЛ имеют триклинную сингонию. Параметры кристаллической решетки ММОЛ (табл. 1) зависят от природы РЗЭ и растворителя Д2ЭГФК [125].

Основа конденсационной структуры – линейные полимеры, в которых грани связаны между собой мостиковыми связями $\text{Ln}-(\text{O}-\text{P}-\text{O})_3-\text{Ln}$, на что указывает наличие полос в ИК-спектрах при 1180 и 1090 cm^{-1} , относящихся к колебаниям асимметричных и симметричных мостиковых алкилфосфатных групп в линейных полимерах [126, 127]. Наряду с образованием полимеров с невысокой степенью полимеризации, происходит образование агрегатов [116, 117]. Свойства ММОЛ представлены в работах [11, 122–124].

ВЛИЯНИЕ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ

Внешнее силовое поле воздействует на протекание химических реакций, фазовые переходы,

рекристаллизацию, гомогенизацию, релаксационные процессы, оказывая тем самым влияние на структуру и свойства материалов.

Внешнее силовое поле может способствовать самоорганизации наночастиц, локализованных в межфазном слое. Эффекты влияния магнитного поля хорошо иллюстрируют результаты работ [128, 129]. При испарении в магнитном поле с напряженностью < 1 Тл капли дисперсии, содержащей нанокристаллы железа и кобальта, образуются двумерные коллоидные кристаллы, а в поле 6 Тл формируются 3D-кристаллы. Если магнитное поле направлено перпендикулярно подложке, происходит формирование 2D-структур с гексагональной упаковкой наночастиц кобальта [128]. Осаждение наночастиц кобальта размером 8 нм из капли дисперсии на подложку из графита при испарении растворителя в магнитном поле, направленном перпендикулярно подложке, приводит к образованию гексагональной структуры [129]. При ориентации магнитного поля вдоль подложки формируются параллельные “нити” из наночастиц толщиной 2 мкм, расположенные равноудалено. В магнитном поле возможно получение жидкокристаллических оболочек с контролируемой дефектной структурой [130].

Воздействие стоячей электромагнитной волны на коллоидную систему изменяет формирующуюся структуру; наблюдается переход к кристаллоподобному порядку [131].

Влиянию акустических колебаний посвящено множество работ в физике, химии, материаловедении, химической технологии. Акустические колебания ускоряют кристаллизацию [132], при

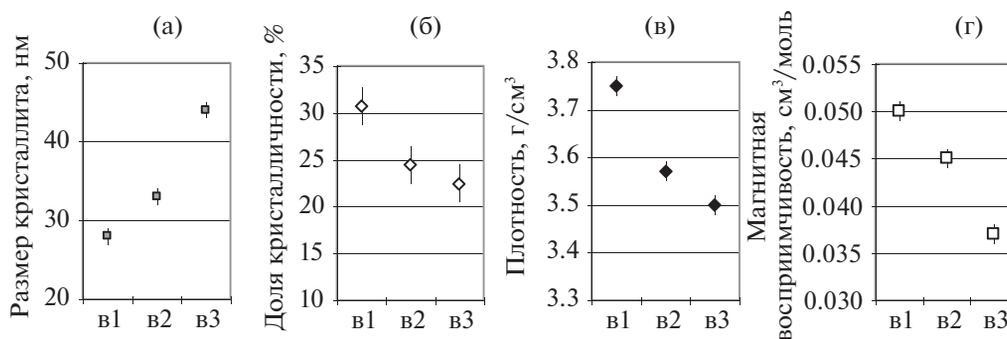


Рис. 5. Влияние формы виброэлемента на размер кристаллита (а), долю кристалличности (б), плотность (в), магнитную восприимчивость (г) ММОЛ. Виброэлемент 1 (в1) – треугольная призма из фторопласта, обращенная к межфазной поверхности ребром; виброэлемент 2 (в2) – цилиндр с плоским торцом из нержавеющей стали; виброэлемент 3 (в3) – прямоугольная призма из фторопласта.

определенных условиях приводят к взрывоподобному зарождению мелких кристаллов [133], влияют на морфологическую нестабильность при кристаллизации [134–136], на свойства сплавов [137–139], структуру полимеров [140] и композиционных материалов [141], формирование микроструктуры [142, 143], пластичность [144], дефектность структуры [145], рост тонких пленок [146], колебания поверхности жидкости [147], интенсивность массообмена при жидкостной экстракции [114, 119, 148–150], лиганд-рецепторное связывание [151], кинетику химической реакции [152]. В последнем случае влияние осуществляется через константу скорости реакции, которая, по мнению авторов [152], зависит от подводимой к реакционной смеси энергии.

Вибрация влияет на самосборки наночастиц золота. В отсутствие вибрации получены однослойные пленки толщиной 2.3 нм, состоящие из наночастиц золота диаметром 1.2 нм, с органическим покрытием 1.1 нм. При влиянии вибрации образуются более толстые пленки [153]. Звуковое воздействие частотой 16 кГц улучшает качество покрытия нитридом титана методом PVD биомедицинского сплава Ti–Zr–Nb [154]. Самосборка ансамбля коллоидных частиц может регулироваться акустическим воздействием [155]. Акустическая кавитация использована при самосборке наночастиц серебра [134].

Ультразвук (УЗ) достаточно широко используется в лабораторной практике и в производстве. УЗ-обработка расплавов интенсифицирует процесс дегазации, препятствует дендритной ликвации и положительно влияет на однородность структуры материала. Механизм УЗ-воздействия детально описан в многочисленных публикациях.

Вместе с тем УЗ высокой интенсивности – инструмент создания наноматериалов, получение которых недоступно обычными методами. Локальный перегрев (до 5000 К) и высокое давление (до 1000 атм) позволяют протекать тем химиче-

ским реакциям, которые не протекают при обычных условиях. Особенность состоит в действии УЗ на среду, которое проявляется в виде кавитации или распыления [156].

Однако акустическое воздействие в упомянутых выше случаях оказывалось на систему в целом. Локальное колебательное воздействие в переходном слое системы жидкость–жидкость также оказывает влияние и на межфазные процессы, и на свойства межфазных образований, но механизм здесь иной, поскольку подводимая энергия значительно меньше.

Механическое колебательное воздействие на гетерофазную жидкостную систему, в которой протекает реакция и возникают межфазные образования, позволяет снизить их влияние на скорость экстракции [52, 150, 157]. Это достигается путем возвратно-поступательного движения ленты через межфазную поверхность [150], или искусственно возбуждаемым эффектом Марангони [158].

Свойства ММОЛ, полученных при локальном колебательном воздействии в переходном слое гетерогенной жидкостной системы [11, 12, 159], отличаются от свойств материалов, сформированных в отсутствие внешнего воздействия [48–50, 160]. Локальное колебательное воздействие осуществляется с помощью виброэлемента, устанавливаемого в начале опыта на межфазную поверхность. Форма виброэлемента, его положение в ячейке и ее форма влияют на структуру и свойства ММОЛ (рис. 5).

При локальном колебательном воздействии в межфазном слое накопление РЗЭ возрастает до 45% от первоначально взятого количества [118]; при его отсутствии не превышает 20% [116].

Процесс межфазного синтеза осложнен спонтанной поверхностной конвекцией (СПК), проявляющейся при невысоких концентрациях реагентов в виде колебаний межфазной поверхности

[122, 123, 161]. Внешнее локальное колебательное воздействие обуславливает эффективное поглощение механической энергии, если частота внешних колебаний будет близка к одной из мод СПК [52, 161], что приводит к интенсификации межфазного массообмена. Такая резонансная частота действительно наблюдается [162, 163], при этом коэффициент ускорения экстракции максимален [52, 148, 149, 162, 163]. При частоте ниже или выше резонансной образуется меньшее количество ММОЛ, а структура поверхностного слоя материала, адгезированного к стеклянной пластинке, менее выражена (рис. 4г).

При интенсивной СПК происходит нарушение сплошности межфазной поверхности. Явление самоэмульгирования использовано при получении на границе жидкость–жидкость цветкообразных микрочастиц [164]. Подвод энергии на уровне частиц на границах раздела жидкость–жидкость приводит их в движение и влияет на сборки наночастиц [165].

Влияние поля колебаний на свойства ММОЛ

ММОЛ, синтезируемый в поле колебаний, имеет гексагональную сингонию. Полимерные цепи расположены параллельно друг другу вдоль оси c элементарной ячейки (табл. 1). Расстояние между соседними, одинаково ориентированными радикалами, составляет c нм. Между двумя такими радикалами размещается третий радикал, принадлежащей соседней цепи. Каждая цепь окружена шестью соседними цепями на расстоянии a нм, образуя каркас из полимеров [49, 50, 126, 127].

ММОЛ, полученный в отсутствие внешнего колебательного воздействия, имеет волокнистую структуру (рис. 4а), а в поле колебаний формируется материал безволокнутой структуры (рис. 4б).

ММОЛ, синтезированный при колебательном воздействии в переходном слое, отличается по температуре плавления, причем максимальную температуру плавления имеет ММОЛ, полученный при резонансной частоте колебаний. Этот материал имеет минимальный размер кристаллита, а доля кристалличности максимальна [124]. Существование температурного диапазона плавления ММОЛ указывает на наличие в его составе нескольких солей и/или изменение доли полимеров [11, 48]. Температура плавления ММОЛ на основе редкоземельных элементов иттриевой подгруппы выше, чем температура плавления материала на основе редкоземельных элементов цериевой подгруппы, что коррелирует с долей кристалличности материала (рис. 4). Влияние уменьшения размера кристаллита на температуру плавления можно объяснить наличием поверхностного давления [48].

Свойства ММОЛ, сформировавшегося при локальном колебательном воздействии в переходном слое, определяются природой РЗЭ и разбавителя ДЭГФК (рис. 6). Эффект влияния поля колебаний на свойства ММОЛ зависит как от состава системы (рис. 6), так и от условий проведения процесса (частоты и амплитуды колебаний).

Электрические свойства наноматериалов представляют интерес в связи с их физическими приложениями. Пленка НЧ серебра является непроводящей [102]. Разрабатываются стратегии создания проводящих наноматериалов [66, 69, 166].

Электропроводность ММОЛ, извлеченного из межфазного слоя и помещенного на электроды, невелика и зависит от состава системы, наличия локального колебательного воздействия при его синтезе. При наличии колебаний электропроводность ниже (рис. 7). Малая электропроводность ММОЛ обусловлена низкой концентрацией носителей тока. Основными носителями тока, являются ионы водорода и хлорид-ионы, образующиеся при реакции и оставшиеся в ММОЛ после отмывки [50].

При локальном колебательном воздействии молярная масса и вязкость ММОЛ ниже, чем в его отсутствие, что приводит к повышению электропроводности [118].

ММОЛ рассматривают как возможный материал для устройств магнитной записи. При создании устройств для хранения и записи информации магнитные наночастицы представляют большой интерес ввиду однодоменности. Поскольку уменьшение размера частицы приводит к увеличению доли поверхностных атомов, то магнитные свойства наночастиц отличаются от свойств объемных материалов.

Магнитные свойства ионов РЗЭ обусловлены незаполненной $4f$ -подоболочкой ($4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0(1)} 6s^2$, где $n = 1-14$), которая расположена глубоко внутри атома и заэкранирована от действия кристаллического поля вышележащими электронными слоями $5s^2$, $5p^6$ и $5d^{0(1)}$. У гадолиния число $4f$ -электронов равно 7, что соответствует наполовину заполненной $4f$ -подоболочке. Незаполненность $4f$ -подоболочки (за исключением лантана и лютеция) приводит к появлению нескомпенсированного спинового (S) и орбитального (L) моментов [167]. Согласно правилам Хунда, при заполнении электронной оболочки у РЗЭ цериевой подгруппы (от церия до европия) должны иметь в основном состоянии ориентированные навстречу друг другу орбитальные и спиновые моменты, т.е. $J = L - S$, а для элементов иттриевой подгруппы (от гадолиния до иттербия) – должны быть параллельны, $J = L + S$ [168, 169].

При комнатной температуре магнитная восприимчивость ММОЛ зависит от природы РЗЭ. Как и в случае оксидов [167, 168], она выше у солей Ho(III), Yb(III). Однако магнитная воспри-

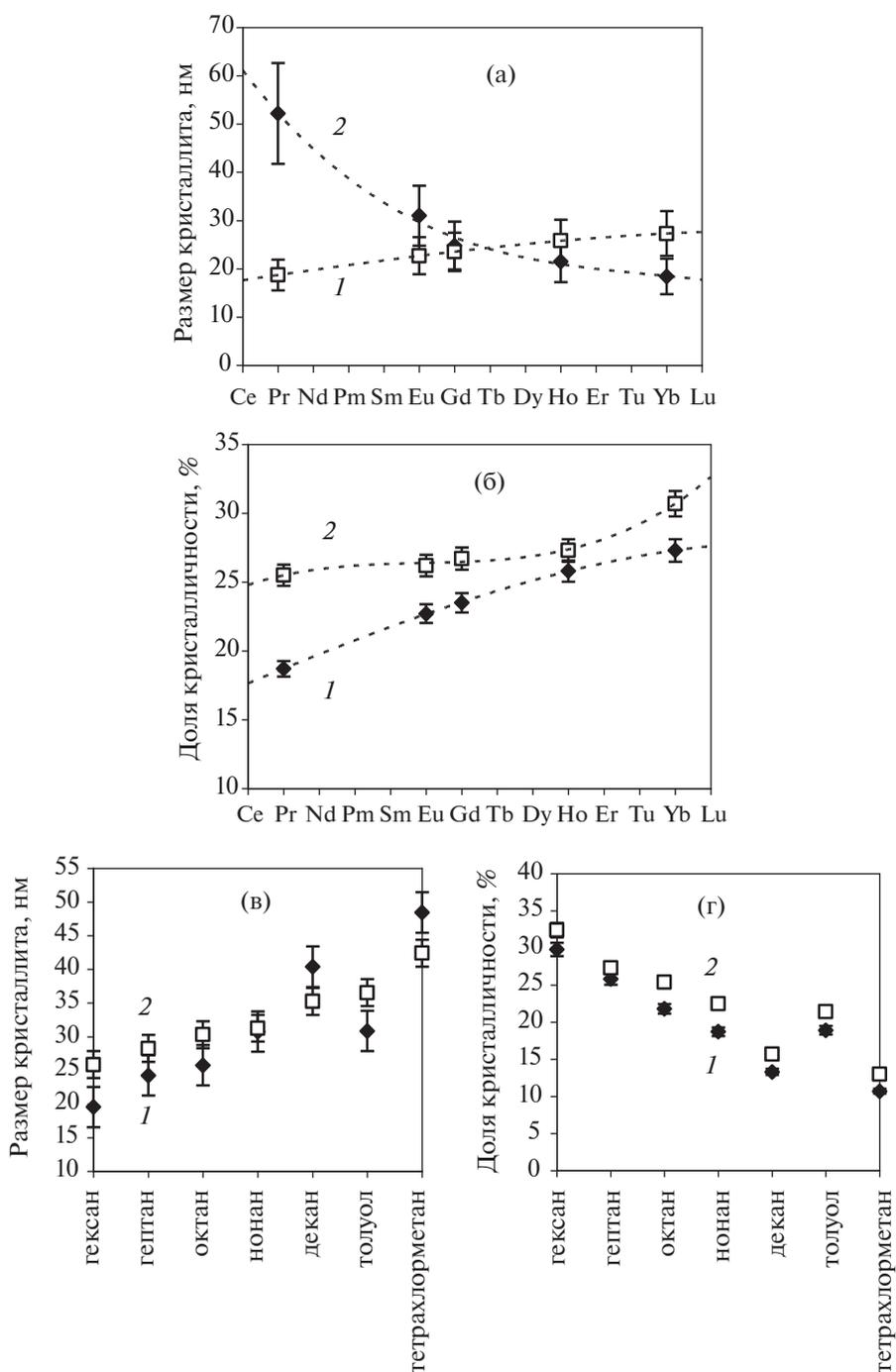


Рис. 6. Влияние природы РЗЭ и природы растворителя Д2ЭГФК на размер кристаллитов (а, в) и долю кристалличности (б, г) ММОЛ при наличии колебаний (а,1), (б,2), (в,2), (г,2) в системе 0.1 М водный раствор Ln(III) pH 5.3 / 0.05 М раствор Д2ЭГФК в растворителе при времени контакта фаз 60 мин.

имчивость ММОЛ зависит и от природы растворителя Д2ЭГФК. Материал, полученный при локальном колебательном воздействии, имеет более высокую магнитную восприимчивость (рис. 7).

Твердые материалы с адгезированными ММОЛ обладают гидрофобностью, что может найти применение в энергосбытовых, сервисных

и других службах при модификации поверхности проводов, керамических плиток и т.п.

Величина краевого угла ММОЛ, адгезированного к твердому носителю, зависит от условий его получения и природы носителя (табл. 2). Измерения контактного угла на плоских стеклянных подложках показывает на гидрофильность нано-

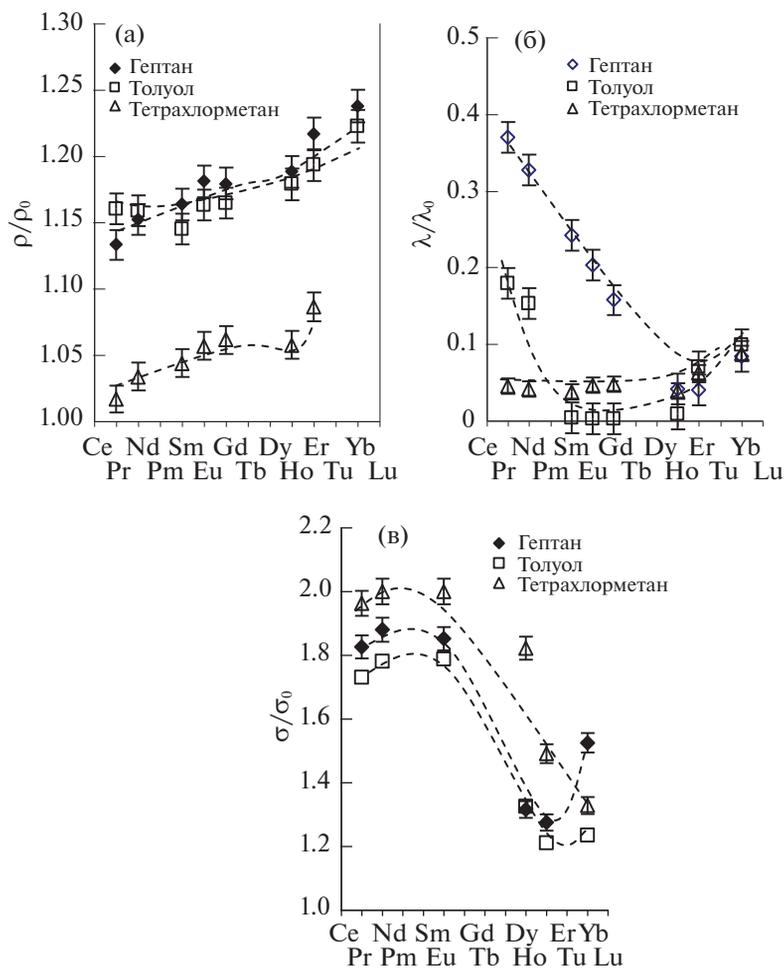


Рис. 7. Эффект влияния колебательного воздействия на плотность (а), магнитную восприимчивость (б), электропроводность (в) ММОЛ в системе 0.1 М водный раствор Ln(III) pH 5.3 / 0.05 М раствор Д2ЭГФК в растворитель. С нижним индексом 0 – свойство ММОЛ в отсутствие колебательного воздействия.

частиц на межфазной поверхности [170], которая облегчает синтез материалов с заданной смачиваемостью. Нередко частицы можно сделать более гидрофильными, просто увеличив pH водной фазы [170].

В поле механических колебаний получаемый материал гидрофобен, в его составе меньше воды. Смачиваемость адгезированного к стеклу ММОЛ зависит от параметров силового поля (частоты колебаний, амплитуды), влияющих на шерохова-

Таблица 2. Величина краевого угла ММОЛ (θ , град) адгезированных к разным носителям

Материал	I	II	III	IV	V
Стекло	27	116 ± 3	89 ± 2	74 ± 2	81 ± 3
Медный провод	45	110 ± 4	86 ± 2	67 ± 2	74 ± 3
Хлопчатобумажная ткань	0	20 ± 1	27 ± 1	12 ± 1	23 ± 1
Алюминиевый провод	48	122 ± 3	95 ± 2	72 ± 2	80 ± 2
Кожа	67	102 ± 3	95 ± 2	70 ± 2	75 ± 2
Платина	55	107 ± 3	87 ± 2	70 ± 2	77 ± 3
Нихром	65	103 ± 4	93 ± 2	78 ± 2	83 ± 3

Обозначения: I – без нанесения на поверхность ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ; II–V – при нанесении на поверхность ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ (II, IV) и полученного при колебательном воздействии (III, V); РЗЭ = Er(II, IV) и Nd(III, V).

тость поверхности, конструктивных особенностей экспериментальной установки, состава системы [12, 159]. Известно, что смачивание зависит не только от шероховатости поверхности, но и от кристаллической природы и химического состояния поверхности [171].

Краевой угол (θ) ММОЛ, адгезированного к стеклу, зависит от времени контакта фаз при его синтезе. С увеличением времени формирования структуры в межфазном слое она приобретает гидрофобные свойства. Гидрофобность ММОЛ зависит от частоты колебаний. При изменении частоты колебаний при синтезе материала изменяется и его смачиваемость, причем зависимость $\cos\theta$ от частоты вынуждаемых колебаний проходит через минимум [159]. Замена растворителя ДЭГФК на алифатический углеводород позволяет получать гидрофобное покрытие на основе ММОЛ с величиной краевого угла смачивания более 120° .

Уникальность ММОЛ состоит в зависимости его свойств от условий получения. При локальном колебательном воздействии в межфазном слое в системе формируется материал с более высокими плотностью, температурой плавления, магнитной восприимчивостью, более низкой электропроводностью. Синтез материала с прогнозируемыми свойствами можно считать элементом совершенствования технологии получения покрытий, что расширяет знания в области свойств структурированных пленок и их получения по принципу “снизу-вверх”.

ПРИМЕНЕНИЕ

В настоящее время одно из наиболее активно развиваемых направлений исследований — управляемая самосборка НЧ ПАВ, синтезированных на границе жидкость—жидкость. Наиболее привлекательная тема, имеющая большие перспективы, — создание жидкостных диссипативных структур, иначе “3D-печать жидкости в жидкость” [9, 68, 70, 172–175]. Идею можно проиллюстрировать на следующем примере. Если жидкость с малой вязкостью, например, толуол тонкой цилиндрической в сечении струйкой направить в воду, то практически сразу произойдет расслоение жидкостей, и толуол как более легкая жидкость будет плавать на поверхности воды. Но если при вытекании струйки толуола на границе раздела толуол—вода будет протекать быстрая реакция образования молекул ПАВ, их самосборка в НЧ и закрепление на межфазной границе в виде монослоя, отделяющего воду от толуола, то он будет находиться в этой оболочке, и, благодаря ее эластичности, можно придать этой жидкости желаемую форму. Таким образом будет создана полностью жидкостная структурированная система. В качестве ПАВ предложено использовать:

карбоксиметилцеллюлозу натрия, которая образуется и собирается на границе раздела масло—вода [173]; ПАВ, образуемые растворимыми в воде полиоксометаллатами, взаимодействующими с концевой аминогруппой полидиметилсилоксана, растворенного в толуоле, на границе раздела вода / толуол [175]. Свойствами оболочки можно управлять, изменяя состав системы или условия синтеза. Оболочку можно функционализировать введением в нее других веществ, например, ферментов, катализаторов или ионов в водную фазу [176]. Биосовместимые оболочки могут быть использованы для герметизации и адсорбции активных материалов [173]. Плотность упаковки НЧ ПАВ на границе раздела может быть изменена путем варьирования степени экранирования добавлением катионов с различными радиусами в гидратированном состоянии [175]. Такие конструкции могут проявлять раздельную реакцию на раздражители. На основе молекулярного распознавания “хозяин—гость” на границе раздела масло—вода синтезировано фотореагирующее поверхностно-активное вещество из наночастиц для структурирования жидкостей. Сборка наночастиц может быть обратимо изменена с помощью внешнего воздействия [174].

Полимерные поверхностно-активные соединения на границе раздела масло—вода можно использовать для получения полупроницаемой мембраны, проточные каналы изготовить с использованием структурированных 2D-пленок и 3D-печати жидкость в жидкости. Стенки устройства могут быть функционализированы молекулами ферментов, НЧ с каталитической активностью. Эти полностью жидкостные системы автоматизируются с помощью насосов, детекторов и систем управления, проявляя скрытую способность к логике и обучению [176]. Использование полностью жидкостных систем позволит создать новый класс биомиметических, реконфигурируемых и адаптивных материалов [172], класс материалов, который объединяет свойства жидкостей со структурной стабильностью твердого тела [9].

Полностью жидкостные системы могут применяться в биологии, катализе и химическом разделении [173], в инкапсуляции, системах доставки лекарств, микрофлюидных устройствах [174].

“Мягкие” наночастицы являются перспективными “умными” эмульгаторами благодаря их высокой степени деформируемости и проницаемости. Наногели на границах раздела жидкость—жидкость могут быть настроены на определенную смешиваемость жидкостей, поглощающую и инвазивную способность, что важно при химическом разделении [177].

“Мягкие” полимерные наночастицы Януса, изготовленные из смеси полистирола—полибута-

Таблица 3. Применение некоторых наноматериалов

Наноматериал	Применение (предназначение)	Область применения	Литература
Неорганические наночастицы			
Платины	катализ	топливный элемент	[184–187]
	добавки к кремам	косметика	[188–190]
	антиоксидант, противовоспалительное	медицина	[191–193]
Серебра	антиоксидант, противовоспалительное	медицина	[191–194]
	добавки к кремам	косметика	[188–190]
	покрытия добавки к краскам краски, лаки, порошки	судостроение, строительство	[194–196]
Золота	катализ		[187, 194]
	наноработы с ДНК для улучшения репарации клеток, заживления ран	медицина	[191–193]
	адресная доставка лекарств	медицина	[197, 198]
Оксида цинка		косметика	[188–190]
		биосенсорика	[199–201]
		электроника	[202, 203]
	адресная доставка лекарств	медицина	[191–193, 204–206]
	стимуляторы роста растений	биология	[204, 205, 207]
Композиты			
Углеродные, металл-углеродные	покрытия	космос, авиация	[208–220]
	очистка воды	экология	[208, 217, 221, 223]
		топливные элементы	[208, 213, 214, 216]
Полимерные, металл-полимерные		электроника	[208, 211–217]
		электроника	[224]
	покрытия	космос, авиация	[225–227]
		медицина	[228, 229]

диен–полиметилметакрилат, собираются в монослой на границе раздела вода–масло. Чем длиннее полимерные цепи относительно ядра, тем они мягче, что приводит к сборке наночастиц Януса с более низкой плотностью упаковки, что может быть полезным при проектировании интеллектуальных адаптивных жидкостных систем [178].

Высокую каталитическую активность проявляют: нанокompозитная микроструктура, сформированная на границе жидкость–жидкость, включающая наночастицы меди, внедренные в самосборку полимерных молекул [179], самосборки с золотыми и серебряными наночастицами [180, 181]. Установлено, что 55-атомные наночастицы золота размером около 1 нм, нанесенные на инертные материалы [182], являются хорошим

катализатором селективного окисления стирола кислородом.

Нанопленки золота на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов оказывают влияние на электрокатализ, работу датчиков на основе поверхностного плазмонного резонанса, а также на электровизируемые оптические устройства [67].

Самосборка наночастиц ядро–оболочка (НЧ) на границах раздела жидкость–жидкость, сборка которых облегчается контролем *in situ* процесса во время его развития, могут использоваться для изготовления мембран, доставки лекарств и стабилизации эмульсий [183].

Межфазная сборка одностенных углеродных нанотрубок на жидких границах раздела будет иг-

рать ключевую роль в таких приложениях, как фракционирование нанотрубок, изготовление тонких пленок, синтез пористых пенопластов, полимерных композитов [9].

Области применения некоторых наноматериалов, обсуждаемых в данном обзоре, приведены в табл. 3. Наноматериалы на основе наночастиц карбидов и нитридов переходных металлов посредством совместной сборки с амином на границе жидкость–жидкость могут быть использованы для изготовления функциональных сборок [230].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Межфазный синтез лежит в основе получения наноматериалов по принципу “снизу–вверх”. На границе жидкость–жидкость протекают реакции восстановления, продуктом которых являются металлы, ионного обмена – при образовании оксидов, сульфидов, халькогенидов металлов, полимеризации – при синтезе ПАВ, которые накапливаются в переходном слое системы жидкость–жидкость. Установлены механизмы локализации наночастиц на межфазной поверхности. Изучена термодинамика и динамика наночастиц на поверхности раздела жидкость–жидкость. Разработаны стратегия и методы получения различных наноматериалов на поверхности раздела жидкость–жидкость. На границе раздела фаз жидкость–жидкость синтезируют квантовые точки, двумерные и трехмерные структуры из наночастиц, тонкие пленки, монослойные или многослойные упорядоченные структуры или неупорядоченные скопления. Стратегия основывается на самоорганизации и самосборке наночастиц на межфазной поверхности. Самосборка наночастиц ядро–оболочка, наночастиц Януса на границах раздела жидкость–жидкость позволяет получать новые наноматериалы, имеющие большой потенциал для применений. Изучены свойства межфазных образований. Определены направления их использования. Большое внимание уделено созданию полностью жидкостных устройств, имеющих большие перспективы. Синтез и удержание наночастиц на границах раздела жидкость–жидкость превращается в универсальный подход для придания жидкостям сохраняемой формы. Способность их перестройки путем внешнего воздействия фото-, электро- или магнитным полем существенно расширяет управляемость таких устройств.

Межфазный синтез в силовом поле позволяет получить материал с улучшенными свойствами. Привлекательным является получение уникальных материалов, приготовление которых обычными методами невозможно.

Установление закономерностей и механизмов самоорганизации и самосборки на границе разде-

ла жидкость–жидкость открывает путь к промышленному производству наноматериалов этим методом. Однако есть много нерешенных задач. Эти методы сложны в практической реализации, необходимы упрощения. Не отработаны контроль самосборки НЧ, слабо разработаны методы управления самосборкой НЧ, получаемые НЧ различаются по форме и размерам. Слабо разработано моделирование самоорганизации и самосборки НЧ. Однако уникальность получаемых материалов и большие перспективы практических приложений делают это направление исследований и разработок актуальным.

Обзор написан при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 19-13-50177, № 19-03-00194) и грантами Правительства Тульской области ДС/160 от 27.11.2019 г. и ДС/166 от 29.10.20 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tovstun S.A., Razumov V.F.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 996. *Tovstun S.A., Razumov V.F.* // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 10. P. 953. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004154>
2. *Saheeda P., Jayalekshmi* // Optical Materials. 2020. V. 104. № 6. P. 109940.
3. *Viriyakitpattana N., Sunintaboon P.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. V. 603. P. 125180.
4. *Booth S.G., Dryfe R.A.W.* // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 23295.
5. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 123. *Roldughin V.I.* // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 2. P. 115. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n02ABEH000866>
6. *Сумм Б.Д., Иванова Н.И.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 995. *Summ B.D., Ivanova N.I.* // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. № 11. P. 911. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n11ABEH000616>
7. *Forth J., Kim P.Y., Xie G. et al.* // Advanced Materials. 2019. V. 31. № 18. P. 1806370.
8. *Scanlon M.D., Smirnov E., Stockmann T.J. et al.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 7. P. 3722.
9. *Toor A., Feng T., Russell T.P.* // Eur. Phys. J. E. 2016. V. 39. P. 57.
10. *Poltorak L., Gamero-Quijano A., Herzog G. et al.* // Applied Materials Today. 2017. V. 9. P. 533.
11. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М.* // Докл. АН. 2015. Т. 465. № 3. С. 320. *Golubina E.N., Kizim N.F., Chekmarev A.M.* // Doklady Physical Chemistry. 2015. V. 465. Part 1. P. 283. <https://doi.org/10.1134/S001250161511007X>
12. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М.* // Там же. 2019. Т. 488. № 3. P. 738. *Golubina E.N., Kizim N.F., Chekmarev A.M.* // Doklady Physical Chemistry. 2019. V. 488. Part 1. P. 134. <https://doi.org/10.1134/S0012501619090069>
13. *Benjamin I.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 1449.

14. Богуславский Л.И. // Вестн. МИТХТ. 2010. Т. 5. № 5. С. 3.
15. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Тарасов В.В. // Хим. технология. 2015. Т. 16. № 2. С. 125.
16. Brust M., Walker M., Bethell D. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1994. № 7. P. 801.
17. Rao C.N.R., Kulkarni G.U., Agrawal V.V. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 289. P. 305.
18. Bera M.K., Sanyal M.K., Banerjee R. et al. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 461. P. 97.
19. Huang C., Cui M., Sun Z. et al. // Langmuir. 2017. V. 33. № 32. P. 7994.
20. Leff D.V., Brandt., Heath J. // Ibid. 1996. V. 12. № 20. P. 4723.
21. Johnson S.R., Evans S.I., Mahon S.W. et al. // Supramolecular Science. 1997. V. 4. № b-A. P. 329.
22. Kang S.V., Kim K. // Langmuir. 1998. V. 14. № 1. P. 226.
23. Fan C., Jiang L. // Ibid. 1997. V. 13. № 11. P. 3059.
24. Meguro K., Torizuka M., Esumi K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. № 2. P. 341.
25. Лесникович А.И., Воробьева С.А. // Выбранные научные труды БДУ. 2001. Т. 5. С. 60.
26. Vorobyova S.A., Sobal N.S., Lesnikovich A.I. // Colloid and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Asp. 2001. V. 176. № 2–3. P. 273.
27. Воробьева С.А., Собаль Н.С., Лесникович А.И. и др. // Докл. НАН Беларуси. 2000. Т. 44. № 1. С. 57.
28. Vorobyova S.A., Lesnikovich A.I., Sobal N.S. // Colloid and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Asp. 1999. V. 152. № 3. P. 375.
29. Sachdev S., Maugi R., Wooley J. et al. // Langmuir. 2017. V. 33. № 22. P. 5464.
30. Семенова Е.М., Воробьева С.А., Лесникович А.И. и др. // Вестник БГУ. Сер. 2. 2010. № 2. С. 126.
31. Воробьева С.А., Ржеусский С.Э. // Вестник РГМУ. 2018. № 6. С. 111.
32. Setenova E.M., Vorobyova S.A., Lesnikovich A.I. // Optical Materials. 2011. V. 34. № 1. P. 99.
33. Gu H., Yang Z., Gao J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 1. P. 34.
34. Кудлаш А.Н., Воробьева С.А., Лесникович А.И. и др. // Вестник БГУ. 2007. Сер. 2. № 2. С. 37.
35. Sanyal M. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 4300.
36. Schlossman M.L., Li M., Mitrinovic D.M. et al. // High Perform. Polym. 2000. V. 12. № 4. P. 551.
37. Serio M.D., Vader A.N., Heule M. et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 380. № 9. P. 47.
38. Shpyrko O., Huber P., Grigoriev A. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 115405.
39. Pillai P., Kowalczyk B., Grzybowski B. // Nanoscale. 2016. V. 8. № 1. P. 157.
40. Lee K.Y., Bae Y., Kim M. et al. // Thin Solid Films. 2006. V. 515. № 4. P. 2049.
41. Bresme F., Oettel M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. № 41. P. 413101.
42. Синегрибова О.А., Чижевская С.В. // Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42. № 8. С. 1397.
43. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. // Изв. ТулГУ. Естественные науки. 2014. Вып. 1. Ч. 2. С. 198.
44. Yagodin G.A., Tarasov V.V., Ivakhno S.Y. // Hydrometallurgy. 1982. T. 8. № 3. P. 293.
45. Tarasov V.V., Yagodin G.A. // Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances. 1988. V. 10. P. 141.
46. Кизим Н.Ф., Давыдов Ю.П. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1985. № 6. С. 20.
47. Кизим Н.Ф., Ларьков А.П. // Радиохимия. 1988. Т. 30. № 2. С. 190.
48. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 457. Kizim N.F., Golubina E.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 3. P. 565. <https://doi.org/10.1134/S003602441803010X>
49. Golubina E.N., Kizim N.F., Sinyugina E.V., Chernyshev I.N. // Mend. Commun. 2018. V. 28. № 1. P. 110.
50. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 517. Kizim N.F., Golubina E.N., Chekmarev A.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 3. P. 502. <https://doi.org/10.1134/S0036024413030138>
51. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1429 // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. № 9. P. 1594. <https://doi.org/10.1134/S0036024414090155>
52. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 248. Kizim N.F., Golubina E.N. // Radiochemistry. 2016. V. 58. № 3. P. 287. <https://doi.org/10.1134/S1066362216030103>
53. Golubina E., Kizim N., Alekseeva N. // Chemical Engineering & Processing: Process Intensification. 2018. V. 132. № 10. P. 98.
54. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. // Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57. № 9. С. 1363. Golubina E.N., Kizim N.F. // Russ. J. Inorgan Chem. 2012. V. 57. № 9. P. 1280.
55. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. // Докл. АН. 2013. Т. 449. № 5. С. 539. Golubina E.N., Kizim N.F., Chekmarev A.M. // Doklady Physical Chemistry. 2013. V. 449. Part 2. P. 71. <https://doi.org/10.1134/S0012501613040052>
56. Тарасов В.В., Сян Ч.Д. // Докл. АН. 1996. Т. 350. № 5. С. 647. Tarasov V.V., Xiang Z.D. Doklady Physical Chemistry. 1996. T. 350. № 4–6. P. 271.
57. Wyrwa D., Beyer N., Schmid N. // Nano Lett. 2002. V. 2. № 4. P. 419.
58. Duan H., Wang D., Kurth D.G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 5639.
59. Binder W.H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. № 33. P. 5172.
60. Popp N., Kutuzov S., Böker A. // Adv. Polym. Sci. 2010. V. 228. № 1. P. 39.
61. Dai L., Sharma R., Wu C.Y. // Langmuir. 2005. V. 21. № 7. P. 2641.
62. Suárez-Herrera M.F., Cazade P.-A., Thompson D. et al. // Electrochem. Comm. 2019. V. 109. P. 106564.
63. Suárez-Herrera M.F., Scanlon M.D. // Electrochimica Acta. 2019. V. 328. P. 135110.
64. Gschwend G.C., Smirnov E., Peljoa P. et al. // Faraday Disc. 2017. V. 199. P. 565.

65. *Peljo P., Girault H.* Liquid/Liquid Interfaces, Electrochemistry at. Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd. 2012. P. 1.
66. *Divya V., Sangaranarayanan M.V.* // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2015. V. 15. P. 6863.
67. *Gamero-Quijano A., Herzog G., Scanlon M.D.* // Electrochimica Acta. 2020. V. 330. P. 135328.
68. *Cui M., Miesch C., Kosif I. et al.* // Nano Lett. 2017. V. 17. № 11. P. 6855.
69. *Daher A., Ammar A., Hijazi A.* Dynamics of Solid Nanoparticles near a Liquid–Liquid Interface // Proceedings of the 21st International ESAFORM Conference on Material Forming. 2018. P. 080001.
70. *Shi S., Russell T.P.* // Advanced Materials. 2018. V. 30. № 44. P. 1800714.
71. *Lee K.Y., Kim M., Kwon S. et al.* // Materials Letters. 2006. V. 60. № 13–14. P. 1622.
72. *Farauo J., Bresme F.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 14. P. 6518.
73. *Binks B.P., Lumsdon S.O.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 6. P. 8622.
74. *Binks B.P., Fletcher P.D.I.* // Ibid. 2001. V. 17. № 16. P. 4708.
75. *Binks B., Clint J.H.* // Ibid. 2002. V. 18. № 4. P. 1270.
76. *Liu K., Jiang J., Cui Z., Binks B.* // Ibid. 2017. V. 33. № 9. P. 2296.
77. *Zanini M., Isa L.* // J. Physics: Condensed Matter. 2016. V. 28. № 31. P. 313002.
78. *Levine S., Bowen B., Partridge S.* // Colloids and Surfaces. 1989. V. 38. № 2. P. 325.
79. *Lin Y., Böker A., Skaff H. et al.* // Langmuir. 2005. V. 21. № 1. P. 191.
80. *Lin Y., Skaff H., Ermick T. et al.* // Sci. 2003. V. 299. № 1. P. 226.
81. *Tran P., Wang T., Yin W. et al.* // Intern. J. Pharmaceutics. 2019. V. 566. P. 697.
82. *Mao Z., Guo J., Bai S. et al.* // Angewandte Chemie International Edition. 2009. V. 48. № 27. P. 4953.
83. *Юртов Е.В., Мурашова Н.М.* // Хим. технология. 2006. № 6. С. 26. Yurtov E.V., Murashova N.M. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2007. T. 41. № 5. P. 737.
84. *Юртов Е.В., Мурашова Н.М., Даценко А.М.* // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 728. Yurtov E.V., Murashova N.M., Datsenko A.M. // Russ. J. Inorgan. Chem. 2006. T. 51. № 4. С. 670.
85. *Юртов Е.В., Мурашова Н.М.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 7. С. 1209. Yurtov E.V., Murashova N.M. // Ibid. 2003. V. 48. № 7. P. 1096.
86. *Юртов Е.В., Мурашова Н.М.* // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 5. С. 702. Yurtov E.V., Murashova N.M. // Colloid Journal. 2004. T. 66. № 5. С. 629.
87. *Gautam U.K., Ghosh M., Rao C.N.R.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 25. P. 10778.
88. *Jones F., Clegg J., Oliveira A. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2001. V. 40. № 3. P. 1.
89. *Sastry M.* // Current Science. 2003. V. 85. № 12. P. 1735.
90. *Мишихина Е.А., Христич Э.А., Попенко В.И. и др.* // Вестн. МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 93.
91. *Dell O., Lebaigue O.* // Mechanics & Industry. 2017. V. 602. P. 1.
92. *Isa L., Kumar K., Mller M. et al.* // ACS Nano. 2010. V. 4. № 10. P. 5665.
93. *Суходолов Н.Г., Иванов Н.С., Подольская Е.П.* // Научное приборостроение. 2013. Т. 23. № 1. С. 86.
94. *Хомутов Г.Б.* // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2012. Т. 4. № 2. С. 38.
95. *Yamaki T., Shinohara R., Asai K.* // Thin Solid Films. 2001. V. 303. P. 154.
96. *Белолазкина Е.К., Мажуга А.Г., Ромашикина Р.Б. и др.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 65.
97. *Kelgenbaeva Zh., Omurzak E., Takebe Sh. et al.* // J. Nanopart. Res. 2014. V. 16. P. 2603.
98. *Liu Q., Pu Y., Zhao Z. et al.* // Transactions of Tianjin University. 2019. № 12. P. 259.
99. *Inagakia C., Oliveira M., Zarbin A.* // J. Colloid and Interface Science. 2018. V. 516. P. 498.
100. *Yogev D., Efrima S.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 5754.
101. *Rao C.N.R., Kalyanikutty K.P.* // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. № 4. P. 489.
102. *Schwartz H., Harel Y., Efrima S.* // Langmuir. 2001. V. 17. № 13. P. 3884.
103. *Park Y., Yoo S., Park S.* // Ibid. 2007. V. 23. № 21. P. 10505.
104. *Park Y., Park S.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 6. P. 2388.
105. *Reincke F., Hickey S.G., Kegel W.K. et al.* // Angewandte Chemie. 2004. V. 116. P. 458.
106. *Mayya K.S., Sastry M.* // Langmuir. 1999. V. 15. № 6. P. 1902.
107. *Lee W., Chen H., Dryfeb R. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2009. V. 343. № 1–3. P. 3.
108. *Flath J., Meldrum F.C., Knoll W.* // Thin Solid Films. 1998. V. 327–329. P. 506.
109. *Meldrum F.C., Kotov N.A., Fendler J.H.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 17. P. 4506.
110. *Sathaye S.D., Patil K.R., Paranjape D.V. et al.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 7. P. 3487.
111. *Rao B.G., Mukherjee D., Reddy B.M.* // Nanostructures for Novel Therapy Synthesis, Characterization and Applications Micro and Nano Technologies. 2017. P. 1–36.
112. *Hsu Ch.-M., Connor S.T.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 133109.
113. *Khomutov G.B.* // Advanced in Colloid and Interface Science. 2004. V. 111. P. 79.
114. *Reclusa S., Masse P.* // J. Colloid and Interface Science. 2004. V. 279. P. 471.
115. *Mamedov A.A., Belov A., Giersig M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 7738.
116. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* // Хим. технология. 2009. Т. 10. № 5. С. 296.
117. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 6. С. 19.
118. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 7. С. 424.

119. *Gradov O.M., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* // Chem. Engineering and Processing. 2018. V. 131. P. 125.
120. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М.* // Хим. технология. 2014. Т. 15. № 3. С. 173. Kizim N.F., Golubina E.N., Chekmarev A.M. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. V. 49. № 4. P. 550. <https://doi.org/10.1134/S0040579515040107>
121. *Рябов Д.Д., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 10. С. 47.
122. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2286. Kizim N.F., Golubina E.N. // Russ. J. Phys. Chem. 2003. V. 77. № 12. P. 2064.
123. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* // Там же 2009. Т. 83. № 7. С. 1384. Kizim N.F., Golubina E.N. // Ibid. 2009. V. 83. № 7. P. 1230. <https://doi.org/10.1134/S0036024409070334>
124. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М.* // Докл. АН. 2012. Т. 447. № 5. С. 519. Golubina E.N., Kizim N.F., Chekmarev A.M. // Doklady Physical Chemistry. 2012. V. 447. Part 2. P. 220. <https://doi.org/10.1134/S0012501612120032>
125. *Чернышев И.Н., Сафронова Е.В., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 13. С. 11.
126. *Трифонов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н.* // Радиохимия. 1992. № 3. С. 138.
127. *Трифонов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н.* // Там же. 1992. № 3. С. 144.
128. *Hilgendorff M., Tesche B., Giersig M.* // Aust. J. Chem. 2001. V. 54. № 8. P. 497.
129. *Legrand J., Ngo A., Petit C. et al.* // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 1. P. 58.
130. *Ishii Y., Zhou Y., He K. et al.* // Soft Matter. 2020. № 6. P. 754.
131. *Loudiyi K., Ackerson B.J.* // Physica A. 1992. V. 184. № 1-2. P. 1.
132. *Gutnikov S.I., Pavlov Y.V., Zhukovskaya E.S.* // J. Non-Crystalline Solids. 2018. V. 501. P. 71.
133. *Fedorov O.P., Zhivolub E.L.* // Crystallography Reports. 2002. V. 47. 3. P. 519.
134. *Ubbenjans B., Frank-Rotsch Ch., Virbulis J. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2012. V. 47. № 3. P. 279.
135. *Lan C., Lyubimov D.V., Lyubimova T.P. et al.* // Fluid Dynamics. 2008. V. 43. № 4. P. 51.
136. *Wang F., Han X.* // Journal of Materials Science. 2000. V. 35. № 8. P. 1907.
137. *Chirita G., Stefanescu I., Soares D. et al.* // Materials and Design. 2009. V. 30. P. 1575.
138. *Ерофеев В.К., Воробьева Г.А., Лукьянов Г.А. и др.* // Металлообработка. 2007. № 4. С. 21.
139. *Belyaev S., Volkov A., Resnina N.* // Ultrasonics. 2014. V. 54. № 1. P. 84.
140. *Руденко О.В., Коробов А.И., Коршак Б.А. и др.* // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 7–8. С. 63.
141. *Мошков Ю.К., Негров Д.А., Калистратова Л.Ф.* // Омский научный вестник. 2008. Т. 73. № 4. С. 23.
142. *Zhang L., Eskin D.G., Miroux A. et al.* // Light Metals. 2012. P. 999.
143. *Puga H., Barbosa J., Costa S. et al.* // Materials Science & Engineering A. 2013. V. 560. P. 589.
144. *Xingjia H.U., Xinhe L.I., Qingyuan Q.I.* // Applied Mechanics and Materials. 2014. V. 470. № 1. P. 162.
145. *Алехин В.П., Алехин О.В., Крылова Е.В.* // ВАИТ. 2012. Т. 78. № 2. P. 120.
146. *Qi L., Guobing M.* // Surface Review and Letters. 2009. V. 16. № 6. P. 895.
147. *Tuzjuti T., Yasui K., Kozuka T. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 27. P. 7321.
148. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 715. Golubina E.N., Kizim N.F. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 5. P. 828. <https://doi.org/10.1134/S1070427218050142>
149. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* // Там же. 2016. Т. 89. № 11. С. 1386. Golubina E.N., Kizim N.F. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 11. P. 1757. <https://doi.org/10.1134/S1070427216110045>
150. *Tarasov V.V., Xiang Z.D., Larin G.G.* // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2000. V. 34. № 2. С. 166.
151. *Xue B., Wang W.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 194912.
152. *Kulagina T.P., Smirnov L.P., Andrianova Z.S.* // MOJ Biorg Org Chem. 2018. V. 2. № 3. P. 163.
153. *Bera M.K., Sanyal M.K., Banerjee R. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 461. P. 97.
154. *Shah A., Izman S., Ismail S. et al.* // Metals. 2018. V. 8. № 5. P. 317.
155. *Лебедев-Степанов П.В., Руденко О.В.* // Акуст. журн. 2009. Т. 55. № 6. С. 706.
156. *Bang J.H., Suslick K.S.* // Advanced Materials. 2010. V. 22. № 10. P. 1039.
157. *Тарасов В.В., Кизим Н.Ф., Чжан Дун Сян* // Вода: Химия и экология. 2010. № 12. С. 41.
158. *Тарасов В.В., Чжан Д.С., Хуан Х. и др.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 7. С. 1132. Tarasov V.V., Zhang D.X., Hung-Ching H. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2003. T. 76. № 7. P. 1099.
159. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* Способ получения лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты. Патент 2534012. 2014. Бюл. № 33. 9 с.
160. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Пфайфер И.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6. С. 113.
161. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 7. С. 1005. Kizim N.F., Golubina E.N. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2020. V. 93. № 7. P. 1042. <https://doi.org/10.1134/S1070427220070149>
162. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М.* // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 3. С. 362. Kizim N.F., Golubina E.N., Chekmarev A.M. // Dokl. Phys. Chem. 2003. V. 392. № 1-3. P. 362.
163. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М.* // Там же. 2006. Т. 411. № 5. С. 638. Kizim N.F., Golubina E.N., Chekmarev A.M. // Ibid. 2006. V. 411. Part 2. P. 411. <https://doi.org/10.1134/S0012501606120037>

164. *Chao Y., Hun L.T.* // *Soft Matter*. 2020. V. 16. P. 6050.
165. *Fei W., Gu Y., Bishop K.J.M.* // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2017. V. 32. P. 57.
166. *Cai D., Richter F.H., Thijssen J.H.J. et al.* // *Mater. Horiz.* 2018. V. 5. P. 499.
167. *Никитин С.А.* Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1989. 248 с.
168. *Тейлор К., Дарби М.* Физика редкоземельных соединений. М.: Мир, 1974, с. 373.
169. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
170. *Binks B.P., Lumsdon S.O.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. Issue 13. P. 2959.
171. *Shirokhar M.M., Phase D., Sathe V. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. P. 123512.
172. *Forth J., Liu X., Hasnain J., Toor A. et al.* // *Advanced Materials*. 2018. V. 30. № 16. P. 1707603.
173. *Xu R., Liu T., Sun H. et al.* // *Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 15. P. 18116.
174. *Sun H., Li L., Russell T.P. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 19. P. 8591.
175. *Huang C., Chai Y., Jiang Y. et al.* // *The Interfacial Assembly of Polyoxometalate Nanoparticle Surfactants*. *Nano Letters*, 2018. V. 18. № 4. P. 2525.
176. *Feng W., Chai Y., Forth J. et al.* // *Nature Communications*. 2019. V. 10. P. 1095.
177. *Arismendi-Arrieta D.J., Moreno A.J.* // *J. Colloid and Interface Science*. 2020. V. 570. P. 212.
178. *Jiang Y., Chakraborty R., Gröschel A.H. et al.* // *Angewandte Chemie International Edition*. 2020. V. 59. P. 548.
179. *Diao Q., Li X., Diao M. et al.* // *J. Colloid and Interface Science*. 2018. V. 522. № 7. P. 272.
180. *Li S., Han M., Liu H.-G.* // *Applied Surface Science*. 2020. V. 516. P. 146136.
181. *Velleman L., Sikdar D., Turek V.A. et al.* // *Nanoscale*. 2016. V. 8. № 46. P. 19229.
182. *Turner M., Golovko V.B., Vaughan O.P.H. et al.* // *Nature*. 2008. V. 454. P. 981.
183. *Isa L., Calzolari D.C.E., Pontoni D. et al.* // *Soft Matter*. 2013. V. 9. P. 3789.
184. *Зенченко В.О.* // *Успехи современной науки*. 2016. Т.6. № 11. С. 187.
185. *Borisov R.V., Belousov O.V.* // *J. Siberian Federal University. Chemistry*. 2014. V. 7. P. 331.
186. *Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. et al.* // *J. Siberian Federal University. Chemistry*. 2015. V. 8. P. 377.
187. *Ершов Б.Г.* // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. 45. № 3. С. 20.
188. *Nnorom I.C., Igwe J.C., Oji-Nnorom C.G. et al.* // *J. Biotechnol.* 2005. P. 1133.
189. *Nohynek G.J., Antignac E., Re T. et al.* // *Toxicol Appl Pharmacol.* 2010. V. 243. P. 239.
190. *Loretz L.J., Api A.M., Babcock L. et al.* // *Food Chem Toxicol.* 2008. V. 46. P. 1516.
191. *Абаева Л.Ф., Шумский В.И., Петрицкая Е.Н. и др.* // *Альманах клинической медицины*. 2010. № 22. С. 10.
192. *Dykman L., Khlebtsov N.* // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. № 6. P. 2256.
193. *Elahi N., Kamali M., Baghersad M.H.* // *Talanta*. 2018. V. 184. P. 537.
194. *Сосенкова Л.С., Егорова Е.М.* // *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85. № 2. С. 317. Sosenkova L.S., Egorova E.M. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 85. № 2. P. 264. <https://doi.org/10.1134/S0036024411020324>
195. *Теплов И.С., Нестерова Н.В., Чмутин И.А. и др.* // *Медицинское образование и вузовская наука*. 2018. № 3–4. С. 109.
196. *Крутиков Ю.А., Кудринский А.А., Олейник А.Ю. и др.* // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 3. С. 242. Krutyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. № 3. P. 233. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751>
197. *Xu J.J., Li L.L., Shi H.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. V. 107. P. 107456.
198. *Kim D., Jeong Y.Y., Jon S.* // *ACS Nano*. 2010. V. 4. № 7. P. 3689.
199. *Malmsten M.* // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 18. № 5. P. 468.
200. *Doria G., Conde J., Veigas B.* // *Sensors*. 2012. V. 12. № 2. P. 1657.
201. *Хлебцов Н.Г., Богатырев В.А., Дыкман Л.А. и др.* // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 2. № 3–4. С. 69.
202. *Бураков В.С., Тарасенко Н.В., Невар Е.А. и др.* // *Журн. техн. физики*. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 89.
203. *Авдеева А.В., Цзан С., Мурадова А. и др.* // *Изв. вузов. Электроника*. 2016. Т. 21. № 2. С. 152.
204. *Xia J., Diao K., Zheng Zh.* // *RSC Advances*. 2017. V. 7. P. 38444.
205. *Uboldi Ch., Urbán P., Gilliland D.* // *Toxicology in Vitro*. 2016. V. 31. P. 137.
206. *Потапов В., Мурадов С., Сивашенко В. и др.* // *Наноиндустрия*. 2012. Т. 33. № 3. С. 32.
207. *Захарова О.В., Гусев А.А.* // *Российские нанотехнологии*. 2019. Т. 14. № 9–10. С. 3.
208. *Wu B., Kuang Y., Zhang X. et al.* // *Nano Today*. 2011. V. 6. № 1. P. 75.
209. *Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П. и др.* // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 6. С. 578. Ivanov A.V., Maksimova N.V., Malakho A.P. et al. // *Inorgan. Materials*. 2017. V. 53. № 6. С. 568. <https://doi.org/10.1134/S0020168517060061>
210. *Shornikova O.N., Malakho A.P., Govorov A.V. et al.* // *Fibre Chemistry*. 2016. V. 47. № 5. С. 367.
211. *Крестинин А.В.* // *Российские нанотехнологии*. 2019. Т. 14. № 9–10. С. 18.
212. *Badamshina E.R., Gafurova M.P., Estrin Ya.I.* // *Russ. Chem. Rev.* 2010. V. 79. № 11. P. 945.
213. *Rakov E.G.* // *Ibid.* 2013. V. 2. № 1. P. 27.
214. *Irzhak T.F., Irzhak V.I.* // *Polymer Science. A*. 2017. V. 59. № 6. P. 791.
215. *Qian H., Greenhalgh E.S., Shaffer M.S.P. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 4751.

216. *Moniruzzaman M., Winey K.I.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 5194.
217. *Coleman N., Khan U., Blau W.J. et al.* // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 1624.
218. *Yengejeh S.I., Kazemi S.A., Ochsner A.* // *Computational Materials Science*. 2017. V. 136. P. 85.
219. *Tsai Ch., Zhang Ch., Jack D.A.* // *J. Nanosci. Nanotech.* 2011. V. 11. P. 2132.
220. *Halpin J.C., Karlos J.L.* // *Polym. Eng. Sci.* 1976. V. 16. № 5. P. 344.
221. *De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Baughman R.H. et al.* // *Science*. 2013. V. 339. P. 535.
222. *Hummer G., Rasaiah J.C., Noworyta J.P.* // *Nature*. 2001. V. 414. P. 188.
223. *Holt J.K., Park H.G., Wang Y.M. et al.* // *Science*. 2006. V. 312. P. 1034.
224. *Гусев А.В., Маилян К.А., Пибалк А.В. и др.* // *Радиотехника и электроника*. 2009. Т. 54. № 7. С. 875.
225. *Савин С.П.* // *Изв. Самарского научного центра Российской академии наук*. 2012. № 4. С. 686.
226. *Зимбицкий А.В., Стасюк Ю.В.* // *Научный вестник МГТУ ГА*. 2014. № 208. С. 99.
227. *Носкова А.Р., Постников В.П.* // *Master's journal*. 2018. № 1. С. 153.
228. *Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г.* // *Успехи биол. химии*. 2016. Т. 56. С. 411.
229. *Pereira S.O., Barros-Timmons A., Trindade T.* // *Colloid Polym. Sci.* 2014. V. 292. P. 33.
230. *Shi S., Qian B., Wu X. et al.* // *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 2019. V. 58. P. 18171.