УДК 541.18

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ И ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ГРАФИТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КСІ

© 2020 г. О. С. Везо¹, А. В. Войтылов¹, В. В. Войтылов¹, А. В. Волкова¹, М. П. Петров¹, *, А. А. Трусов¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет Ульяновская ул., 1, Петродворец, Санкт-Петербург, 198504 Россия *e-mail: m.p.petrov@spbu.ru

Поступила в редакцию 13.01.2020 г. После доработки 02.03.2020 г. Принята к публикации 10.03.2020 г.

Представлены результаты изучения электрической поляризуемости коллоидных частиц графита в водном растворе 1 : 1-электролита в диапазоне частот от 100 Гц до 2.5 МГц. Исследовались анизотропия поляризуемости частиц графита, их поверхностная проводимость и электрокинетический потенциал в водных растворах КСl с концентрацией менее 0.2 ммоль/л. Для изучения дисперсии анизотропии поляризуемости частиц графита был использован электрооптический метод, а для определения их электрокинетического потенциала — метод лазерного доплеровского микроэлектрофореза. Показано, что при низких частотах электрического поля частицы поляризуются как диэлектрические. Теория поляризуемости диэлектрических частиц использована для расчета поверхностной проводимости частиц графита как функции концентрации КСl. Повышение частоты приводит к тому, что механизм поляризуемости электропроводящей частицы доминирует над механизмом поляризуемости диэлектрической частицы. В данной области концентрации КСl электрокинетический потенциал частиц изменялся существенно слабее, чем их поляризуемость, и лежал в диапазоне 30–36 мВ.

DOI: 10.31857/S0023291220040163

введение

Водные нанодисперсные системы, содержащие коллоидный графит разной степени дисперсности, широко используются в промышленности и медицине. Свойства частиц графита зависят от их размеров [1-3]. Большое семейство дисперсных систем, представляющих углеродные материалы, такие как нанотрубки, активированные углеродные волокна и другие, имеют измененную структуру графита [2, 4]. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, в частицах, имеющих слоистую структуру, наблюдается продольное и поперечное смещение атомов углерода в слое [5, 6]. Эти смещения также можно определить, изучая спектр комбинационного рассеяния. Если G-линия характеризует кристаллическую структуру графита, то интенсивностям D- и Т-линий отвечает продольное и поперечное смешение атомов углерода в кристаллической решетке. Обычно коллоидные частицы графита представляют собой поликристаллы. Входящие в них монокристаллические домены разделены порами [5] и аморфным углеродом. Они состоят из 2-3 графеновых слоев. Размеры доменов в плоскости слоев лежат в интервале 1–10 нм [7, 8]. Чем менее

400

упорядочены монокристаллы, тем выше интенсивность D-линии. Для порошка графита с частицами коллоидного размера, так же как и для активированных углеродных волокон, интенсивность D-линии высока, что может быть связано как с высокой степенью разупорядоченности доменов [9], так и с изогнутостью графеновых слоев внутри частиц [10].

Физико-химические свойства коллоидных частиц существенно зависят от их размеров [4], однако согласно результатам рентгеноструктурного и оптического анализа можно полагать, что частицы графита с размерами более нескольких десятков нанометров обладают высокой электропроводностью во всех направлениях вне зависимости от их формы. Было теоретически и экспериментально показано, что воздействие на π -электронные зоны вблизи краев наноструктур графита может существенно влиять на свойства частиц [11-17]. В настоящее время разрабатываются технологии направленного воздействия на эти зоны, что позволит получать наноструктуры углерода с заданными характеристиками [15, 16, 18, 19]. Адсорбция молекул на поверхности частиц графита может оказать аналогичное воздей-



Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок частиц графита.

ствие на их характеристики [8, 20]. Такие исследования проведены с использованием молекул кислорода, хлора и воды [8, 21].

В коллоидах графита влияние на свойства частиц может оказать и адсорбция ионов на их поверхности. По этой причине представляет интерес изучение адсорбции ионов и характеристик двойного электрического слоя (ДЭС) частиц графита, таких как электрокинетический потенциал и поверхностная проводимость, а также влияние этих характеристик на способность частиц поляризоваться во внешнем электрическом поле. В данной статье представлены результаты исследования поляризуемости и электрокинетического потенциала частиц графита в водном растворе KCl.

ИССЛЕДУЕМЫЕ СИСТЕМЫ

При получении дисперсных систем для исследования был использован аквадаг, содержащий частицы термографита и натриевые соли лигносульфоновых кислот в качестве стабилизатора. Исходная система была полидисперсной, имела высокую концентрацию частиц и электропроводность более 1 мСм/см. Основная доля дисперсной фазы состояла из частиц, размеры которых лежали в диапазоне от 20 нм до 1 мкм. Для исследований были необходимы водные дисперсные системы с низкой электропроводностью и более узким диапазоном размеров частиц, чем исходная система. На поверхности частиц графита не должно было быть молекул поверхностно-активных веществ или функциональных групп, способных влиять на устойчивость его водных дисперсий и электроповерхностные свойства частиц. Для получения таких систем из исходной суспензии были использованы классические методы, а именно: многократно повторяемые разбавление

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 4 2020

водой, отстаивание, центрифугирование, прокаливание дисперсной фазы и ультразвуковая обработка. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа использованные для исследований частицы содержали полиморфную модификацию графита 2H с незначительными добавками модификации 3R. Функциональных групп на поверхности частиц, способных существенно повлиять на их ДЭС, не наблюдалось.

Спектр комбинационного рассеяния дисперсной фазы выявил только узкие полосы графита G, D1 и D2. Однако полосе D1 (1355 см⁻¹) также соответствовали небольшие добавки оксида углерода. Широких полос G и D1, свойственных аморфному углероду, не наблюдалось. Спектр комбинационного рассеяния частиц графита в воде также содержал широкую полосу, свойственную гидроксилам на поверхности частиц.

Приготовленные коллоидные системы содержали плоские частицы графита. Для исследования из дисперсной фазы была выделена фракция, в которой размеры частиц в плоскости, как показали электронно-микроскопические измерения, лежали в диапазоне 60–350 нм. Для определения толщины частиц проводилось напыление платины под углом 7° к подложке, на которую были высажены частицы. По длине области без напыления на подложке у частицы (длине ее тени) определялась толщина частицы. Она практически не зависела от остальных размеров частиц и составляла 22–26 нм. Электронно-микроскопический снимок частиц графита на кремниевой подложке представлен на рис. 1.

Все исследуемые дисперсные системы имели низкую концентрацию частиц, которая не изменялась в процессе экспериментов. При периодических встряхиваниях и ультразвуковой обработке дисперсные системы без добавок электролита были стабильными, и их оптические и электрические свойства не изменялись в течение 1–2 недель.

По результатам электронно-микроскопических измерений была построена гистограмма распределения по размерам частиц графита в их водных дисперсиях, приготовленных для электрооптических и электрофоретических исследований. В качестве размера *d* частицы принимался диаметр круга равновеликого плоской части частицы. Гистограмма распределения частиц графита по размеру представлена на рис. 2.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования дисперсных систем, содержащих частицы графита в водных растворах электролита, проводились измерения электрофоретической подвижности, коэффициента экстинкции, характеристик электрического дихроизма и динамического рассеяния света.

Электрооптическая методика изучения поляризуемости частиц

Для определения средних значений поляризуемости частиц может быть использована кондуктометрическая методика, основанная на определении разности значений электропроводности дисперсной системы и дисперсионной среды [22]. Однако в случае сильно разбавленных систем эта разность мала, и ее трудно измерить по причине флуктуаций температуры и неточности определения электропроводности дисперсионной среды.

Другой способ связан с использованием электроориентационных эффектов [23] и применим к сильно разбавленным системам, частицы которых имеют несферическую форму. Он связан с определением не поляризуемости, а анизотропии поляризуемости частиц. При таких исследованиях создается ориентационная упорядоченность несферических частиц внешним электрическим полем и определяется возникающая при этом анизотропия всей дисперсной системы. Электрооптические эффекты, такие как электрические двойное лучепреломление (ЭДЛ) и дихроизм (ЭД), обусловлены наведенной внешним электрическим полем оптической анизотропией дисперсных систем и позволяют определять анизотропию поляризуемости частиц даже при их крайне низкой объемной доле в дисперсной системе. Другая особенность этих методов – это возможность определять полидисперсность систем и учитывать ее при исследовании поляризуемости частии. ЭДЛ легко наблюдается в дисперсных системах, частицы которых малы по сравнению с длиной световой волны (менее 20 нм) [24, 25]. В системах с более крупными частицами (20-1000 нм) теоретически описать ЭДЛ сложно [26], а ЭД ярко выражен и более прост при его теоретическом описании [27]. В изученных в данной работе дисперсных системах графита ЭД можно надежно экспериментально регистрировать, даже если объемная доля частиц не превышает 10⁻⁶. Ниже кратко изложена методика, связанная с использованием в данной работе ЭД при исследовании поляризуемости частиц графита.

Если в дисперсной системе электрическим полем создать ориентационную упорядоченность частиц и пропустить сквозь нее световой луч перпендикулярно полю, то интенсивности J_{\parallel} и J_{\perp} света, прошедшего сквозь исследуемую систему и линейно поляризованного вдоль и ортогонально полю соответственно, будут различаться. Величину ЭД, обусловленного этим различием, можно определить соотношением

$$N = \ln \left(J_{\perp} / J_{\parallel} \right)$$

Возрастанию степени ориентационной упорядоченности частиц вдоль поля соответствует возрастание отношения $N/N_{\rm max}$ от 0 до 1. Здесь $N_{\rm max}$ – это



Рис. 2. Распределение частиц графита по размеру *d*.

значение N, отвечающее полной ориентации частиц вдоль поля. Релаксация ЭД из состояния, отвечающего полной ориентации частиц, в полидисперсной системе определяется соотношением [28]

$$N(t)/N_{\rm max} = \int \exp(-6D_{\rm r}t)\Delta K \varphi(r) dr, \qquad (1)$$

в котором t — время, r — размер частицы, равный радиусу сферы, имеющей ту же константу вращательной диффузии D_r , что и частица, $\varphi(r)$ — функция распределения частиц по размерам r, ΔK дихроический вес. Константа D_r изменяется пропорционально r^{-3} , а ΔK — пропорционально r^2 при измерениях, проводимых в белом свете [29]. После экспериментального определения релаксационной зависимости N(t) функция распределения частиц по размерам r с дихроическим весом $f(r) = \Delta K \varphi(r)$ рассчитывается как численное решение уравнения (1) [30].

В знакопеременном поле *E* достаточно высокой частоты ориентация частиц зависит только от анизотропии их поляризуемости $\Delta \gamma$ и определяется произведением $\Delta \gamma E^2$. В таком поле вкладом постоянного дипольного момента частиц в их ориентационную упорядоченность можно пренебречь (достаточно, чтобы частота поля была больше обратного времени ориентации частиц). В полидисперсных системах при низкой степени ориентационной упорядоченности частиц величина ЭД изменяется пропорционально среднему значению анизотропии их поляризуемости $\langle \Delta \gamma \rangle$. Зависимость величины дихроизма от напряженности поля *E* в этом случае определяется соотношением [31]

$$N(E^{2}) = N_{\max} \frac{E^{2}}{15kT} \langle \Delta \gamma \rangle, \qquad (2)$$

где

$$\langle \Delta \gamma \rangle = \int \Delta \gamma f(r) dr.$$

Если экспериментально определить зависимость $N(E^2)$ в слабом поле и значение $N_{\rm max}$, то можно рассчитать анизотропию поляризуемости $\langle \Delta \gamma \rangle$, используя соотношение (2).

Повышение концентрации электролита в дисперсной системе понижает ее устойчивость. Критерием стабильности системы в процессе ее электрооптического исследования являлась неизменность релаксационной зависимости N(t) и показателя экстинкции у. Значение у определяется соотношением

$$\chi = \ln \left(J_0 / J \right) / l, \qquad (3)$$

в котором J_0 и J – интенсивности падающего и прошедшего через исследуемую систему лучей, а l – длина оптического пути светового луча в системе.

Собранная нами экспериментальная установка для исследования ЭД была использована для определения зависимостей анизотропии поляризуемости $\langle \Delta \gamma \rangle$ частиц в дисперсиях графита от частоты поля у в диапазоне 100 Гц-2.5 МГц, а также функции распределения частиц по размерам $\phi(r)$ и контроля ее неизменности в процессе эксперимента.

Определение размеров частиц и агрегатов методом динамического рассеяния света

Для определения функции $\phi(r)$ в исследуемых системах также был использован метод динамического рассеяния света (ДРС) [32]. Приготовленные для исследования системы содержали частицы размера, соизмеримого с длинами световых волн. При использовании в этом случае стандартного метода, основанного на определении автокорреляционной функции $G_V^V(t)$ интен-сивности рассеянного света, поляризованного параллельно падающему свету, следует учитывать, что в данной области размеров частиц $G_V^V(t)$ существенно зависит как от поступательной, так и от вращательной составляющих броуновского движения частиц. Это осложняет определение функции $\phi(r)$ стандартным методом ДРС, не учитывающим вращательного движения частиц. Однако если выделить компоненту деполяризованного рассеянного света и определять для него автокорреляционную функцию интенсивности

 $G_{\rm H}^{
m V}(t),$ то следует учитывать только вращательную

составляющую броуновского движения частиц [33]. В этом случае уравнение для определения $\phi(r)$ аналогично уравнению (1). Для его получения достаточно в (1) $N(t)/N_{\text{max}}$ заменить на $G_{\text{H}}^{\text{V}}(t)$, а дихроический вес ΔK заменить оптическим весом ΔS , обусловленным рассеянием света частицами заданного размера [29]. Экспериментальное определение $G_{\rm H}^{\rm V}(t)$ проводилось на длине волны 633 нм с помощью прибора Photocor Complex, в котором дополнительным поляризатором выделялась компонента деполяризованного рассеянного света и измерялась его интенсивность при угле рассеяния 90°. При определении функции ф(r) мы полагали, что для поглощающих свет частиц графита оптический вес ΔS , так же как и се-

чение рассеяния, изменяется пропорционально r^2 .

Измерение концентрации частиц

Для определения весовой и счетной концентрации частиц рассчитывалась объемная доля дисперсной фазы. Объем дисперсной фазы был мал, и для его определения измерялась плотность исследованных систем, и рассчитывалась объемная доля частиц $\Delta V/V$ согласно формуле

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_p - \rho_0}.$$
 (4)

Здесь V и ΔV – объемы исследуемой системы и дисперсной фазы в ней, а ρ , ρ_0 и ρ_p – плотности дисперсной системы, дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно. Измерения плотности дисперсной системы и дисперсионной среды проводились с точностью 5 × 10⁻⁶ г/см³ (плотномер DMA 5000, Anton Paar). Для селиментации частиц и получения свободной от них дисперсионной среды коллоиды центрифугировали в течение 1 ч в центробежном поле 1500g.

Измерение ζ-потенциала частиц

Электрофоретическую подвижность (µ_e) и дзета-потенциал частиц графита в дисперсиях изучали, используя анализатор Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments), оснашенный He-Ne-лазером (4 мВт, $\lambda = 633$ нм), в U-образной капиллярной ячейке DTS 1070 при 25°С. Электрофоретическую подвижность частиц измеряли с помощью лазерного доплеровского микроэлектрофореза с использованием метода фазового анализа рассеянного света M3-PALS. Значения ζ-потенциала затем рассчитывали согласно формуле Смолуховского $\zeta = \mu_e \eta / \epsilon_0 \epsilon$, где η – вязкость, ϵ_0 и ϵ – диэлектрическая проницаемость вакуума и жидкости соответственно. Потенциал был усреднен по трем повторным измерениям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовалась водная дисперсия графита, в которой объемная доля частиц $\Delta V/V$, рассчитанная по формуле (4), составляла 5.8×10^{-6} , а показатель экстинкции χ , вычисленный по формуле (3), был равен 0.082 см⁻¹. В поле напряженностью 750 В/см достигалась практически полная ориентация частиц, а отвечающие ей относительные изменения интенсивности прошедшего света и дихроизма при длине оптического пути l = 5 см в кювете с исследуемой системой были равны:

$$\frac{J_{\parallel} - J}{J} = 0.08, \quad \frac{J_{\perp} - J}{J} = -0.17,$$
$$N_{\text{max}} = -0.26,$$

На рис. З представлена функция $\varphi(r)$ распределения частиц и агрегатов графита по размерам, определенная методами ЭД и ДРС.

Как можно видеть, функция $\varphi(r)$ согласуется с гистограммой распределения частиц по размерам, представленной на рис. 2. Если полагать, что частицы графита имеют форму тонких шайб, то d = 2.3r. Это свидетельствует о том, что доля агрегатов из частиц в исследуемых дисперсных системах не велика и их влиянием на результаты исследования поляризуемости частиц можно пренебречь. Различие между зависимостями $\varphi(r)$, определенными методами ЭД и ДРС, может быть связано с тем, что для плоских частиц графита можно только приближенно полагать, что ΔK и

ΔS изменяются пропорционально r^2 .

В слабых электрических полях ЭД был изучен в водных дисперсиях графита в присутствии электролита KCl. Экспериментально измеренные зависимости $N(E^2)$ и соотношение (2) были использованы для определения зависимости анизотропии поляризуемости $\langle \Delta \gamma
angle$ от ионной силы Iраствора электролита (дисперсионной среды). Также была определена зависимость ζ-потенциала частиц от ионной силы. На зависимости $\langle \Delta \gamma \rangle$ и ζ от ионной силы может влиять изменение pH дисперсионной среды [34], обусловленное изменением I. Такое влияние велико в случае белков и оксидов металлов [35, 36]. Для исследуемых систем в отсутствие электролита pH = 6.2, а изменение концентрации КСІ при проведении исследований в диапазоне 0-0.1 ммоль/л приводило к изменениям pH менее чем на 1.7%. Таким влиянием рН на экспериментально определяемые значения $\langle \Delta \gamma \rangle$ частиц графита можно пренебречь. В ходе всех электрооптических измерений форма и характерное время релаксационных зависимостей N(t) не изменялись, что гарантировало отсутствие коагуляции и агрегации и неизменность функции $\phi(r)$ в течение эксперимента.



Рис. 3. Функция $\varphi(r)$, определенная методами ЭД (кривая *I*) и ДРС (кривая *2*).

Для изучения механизма поляризации частиц в растворах электролитов, а также влияния на него поверхностной проводимости частиц и диффузной части их ДЭС можно использовать зависимость анизотропии поляризуемости частиц от частоты внешнего электрического поля. Дисперсия анизотропии поляризуемости удлиненных частиц латекса в суспензиях была ранее исследована методом ЭДЛ [37, 38]. Слабо вытянутые частицы алмаза были также изучены методом ЭД, и зависимость $\langle \Delta \gamma \rangle$ от частоты была использована для определения поверхностной проводимости

частиц K^{σ} [39]. В случае диэлектрических частиц зависимость анизотропии поляризуемости от частоты поля может быть рассчитана в рамках теории Духина—Шилова [40, 41], которая учитывает их поверхностную проводимость K^{σ} . Сопоставление теоретически рассчитанной зависимости с аналогичной экспериментальной позволяет опреде-

лить K^{σ} , если эти зависимости согласуются.

Для частиц графита дисперсионные зависимости $\langle \Delta \gamma \rangle$, определенные экспериментально, согласуются с рассчитанными при использовании данной теории [41]. Они имеют две области дисперсии поляризуемости частиц, которые наблюдаются как при высокой, так и при низкой поверхностной проводимости частиц. В полидисперсных системах эти области несколько сглажены, но все же хорошо видны, как показали более ранние исследования [42].

Низкочастотная дисперсия (НЧД) поляризуемости частиц обусловлена их концентрационной поляризацией, а высокочастотная дисперсия (ВЧД) – поляризацией Максвелла–Вагнера. В области НЧД диэлектрических частиц увеличе-

стиц близки.



Рис. 4. Зависимости анизотропии поляризуемости (1) и ζ-потенциала (2) частиц графита от ионной силы водного раствора KCl.

ние частоты приводит к возрастанию анизотропии поляризуемости $\Delta \gamma$. Дальнейшему возрастанию частоты поля соответствует значительное уменьшение $\Delta \gamma$ (в ряде случаев в несколько раз). В области ВЧД электропроводящие и диэлектрические частицы будут поляризованы по-разному [42, 43].

Если анизотропия поляризуемости слабо зависит от электропроводности частиц на низких частотах, то увеличение электропроводности частиц приводит к возрастанию $\Delta\gamma$ в области высоких частот, где частицы не экранированы их ДЭС. Также наблюдается сдвиг ВЧД в область более высоких частот. Зависимости $\langle \Delta \gamma \rangle$ от v должны быть более гладкими для проводящих частиц, чем для диэлектрических. Следует учитывать, что частицы графита состоят из большого числа мелких электропроводящих монокристаллов. Такие частицы на высокой частоте должны поляризоваться сильнее, чем диэлектрические частицы. Если учесть это, а также полидисперсность исследо-

Таблица 1. Влияние ионной силы на значения K, pH и K^{σ} в исследованных дисперсиях графита

<i>I</i> , ммоль/л	К, мкСм/см	pН	$K^{\sigma} \times 10^{11}$, См
0	1.2	6.20	3.9
0.005	1.8	6.15	4.6
0.01	2.4	6.13	6.4
0.02	3.6	6.12	9.2
0.05	7.6	6.11	17.1
0.1	12.9	6.10	27
0.2	25.4	6.10	47
КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 4 2020			

ванных частиц графита, то зависимости $\langle \Delta \gamma \rangle$ от v в случае водных дисперсий графита должны быть более гладкими, чем для систем, содержащих частицы алмаза, латекса или других диэлектриков. Дисперсионные зависимости $\langle \Delta \gamma \rangle$ в области частот менее 50–100 кГц можно использовать для определения значений K^{σ} по ранее разработанной методике [44]. В этой области частот механизмы влияния ионов дисперсионной среды на поляризацию диэлектрических и проводящих ча-

Были определены зависимости $\langle \Delta \gamma \rangle$ (при частоте электрического поля 1 кГц) и ζ -потенциала от ионной силы *I* раствора КСІ. Эти зависимости для значений *I*, меньших 3 ммоль/л, представлены на рис. 4.

В данной области концентраций КСІ величина ζ-потенциала практически не зависит от *I*, что типично для слабо адсорбирующихся ионов К⁺. Зависимость $\langle \Delta \gamma \rangle$ от *I* показывает, что при частоте 1 кГц частицы графита поляризуются как диэлектрические [41]. Такого типа зависимости наблюдались также при исследовании других электрооптических эффектов [45]. При увеличении концентрации KCl поверхностная проводимость частиц K° возрастает медленнее, чем электропроводность дисперсионной среды K [40], и отношение K^{σ}/K монотонно уменьшается. Это, согласно теории поляризуемости диэлектрических частиц [38, 41, 42], должно приводить к уменьшению анизотропии поляризуемости $\Delta \gamma$. Такую зависимость можно видеть на рис. 4. Значения K^{σ} были определены при сопоставлении экспериментально

измеренных и теоретически рассчитанных значений $\langle \Delta \gamma \rangle$. При расчетах для полидисперсной системы графита использована функция распределения $\varphi(r)$, определенная электрооптическим методом и представленная на рис. 3.

Экспериментально определенные зависимо-

сти K, pH и K^{σ} от ионной силы (концентрации KCl) дисперсионной среды дисперсий графита представлены в табл. 1.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, в изученном интервале концентраций КСІ зави-

симость K^{σ} от *I* практически линейна и близка к аналогичным зависимостям для частиц алмаза [42], гётита и других диэлектриков. Экспериментальные зависимости анизотропии поляризуемости $\langle \Delta \gamma \rangle$ от частоты поля v при значениях ионной силы, не превышающих 0.2 ммоль/л, представлены на рис. 5.

При изменении частоты поля в области от 100 Гц до 2.5 МГц $\langle \Delta \gamma \rangle$ изменяется не более чем на 35%, что не типично для диэлектрических частиц. Как



Рис. 5. Влияние концентрации КСІ на вид зависимости анизотропии поляризуемости графитовых частиц от частоты поля.

можно видеть на рис. 5, при повышении частоты поля за областью слабого уменьшения $\langle \Delta \gamma \rangle$ наступает широкая область возрастания $\langle \Delta \gamma \rangle$ до значений, соответствующих частицам с высокой электропроводностью [43, 45] и не зависящих от концентрации электролита. В области низких частот, наоборот, концентрация электролита существенно сказывается на величине $\langle \Delta \gamma \rangle$, а электропроводность частиц слабо влияет на их поляризацию.

выводы

В водных дисперсных системах, содержащих коллоидные частицы графита, в электрическом поле проявляется дихроизм, который можно использовать для определения функции распределения частиц по размерам в полидисперсных системах, изучения поляризуемости частиц и определения их поверхностной проводимости при низких частотах внешнего электрического поля.

Добавление электролита в водные дисперсии графита приводит к снижению поляризуемости его частиц. Электрокинетический потенциал частиц практически не изменяется при низких концентрациях электролита. Такое влияние электролита на электрооптические и электрокинетические свойства характерно для водных дисперсных систем, содержащих 1 : 1-электролиты. Дисперсионные зависимости анизотропии поляризуемости частиц графита показывают, что теория поляризуемости диэлектрических частиц может быть использована для расчета поверхностной проводимости частиц в низкочастотной области. В области высоких частот частицы графита поляризуются как электропроводящие частицы. Теория поляризуемости диэлектрических частиц и экспериментально измеренные значения анизотропии поляризуемости частиц графита на частоте 1 кГц использованы для определения поверхностной проводимости частиц и ее зависимости от концентрации электролита КСІ. Эта зависимость, как и аналогичные зависимости для частиц алмаза и гетита, является линейной при низких концентрациях электролита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке "Междисциплинарного ресурсного центра нанотехнологий" и "Диагностического центра функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники" научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Natelson D.* Nanostructures and Nanotechnology. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2015.
- 2. Marsh H., Rodrigez-Reinoso F. Activated Carbon. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.
- 3. *Kruger A*. Carbon Materials and Nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- 4. Physics and Chemistry of Graphene: Graphene to Nanographene / Ed. by Enoki T., Ando T. Singapore: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2019.
- Knight D.S., White W.B. // J. Mater. Res. 1989. V. 4. P. 385.
- 6. Зиатдинов А.М. // Известия АН. Серия химическая. 2015. С. 1.
- 7. *Саенко Н.С., Зиатдинов А.М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. № 5. С. 10.
- Зиатдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г. // Известия АН. Серия химическая. 2017. С. 837.
- Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095.
- Tan P.H., Dimovsky S., Gototsi Yu. // Philos. Trans. R. Soc. A. 2004. V. 362. P. 2289.
- 11. Burchell T.D. Carbon Materials for Advanced Technologies. Amsterdam: Elsevier Science, 1999.
- Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 17954.
- Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 8271.
- Shimomura Y., Takane Y., Wakabayashi K.J. // J. Phys. Soc. Jpn. 2011. V. 80. 054710.
- Klusek Z., Kozlowski W., Waqar Z., Datta S., Burnell-Gray J.S., Makarenko I.V., Gall N.R., Rutkov E.V., Tontegode A.Ya., Titkov A.N. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. P. 1221.
- Ziatdinov M., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 115427.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 4 2020

том 82

2020

Nº 4

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

407

 Fujii S., Ziatdinov M., Ohtsuka M., Kusakabe K., Kiguchi M., Enoki T. // Faraday Discuss. 2014. V. 173. P. 173.

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ И ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

- 18. Зиатдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г. // Вестник ДВО РАН. 2017. № 6. С. 126.
- 19. Kiguchi M., Takai K., Joly V.L.J., Enoki T., Sumii R., Amemiya K. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. 045421.
- 20. *Bellunato A., Tash H.A., Cesa Y., Schneider G.F.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 17. P. 785.
- Зиатдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. № 9. С. 4.
- 22. Маляренко В.В., Овчаренко Ф.Д., Духин С.С. // Коллоид. журн. 1974. Т. 36. С. 485.
- Войтылов В.В. Электроориентационные эффекты в дисперсных системах. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. СПб.: СПбГУ, 1996.
- 24. Muller H. // J. Opt. Soc. Amer. 1941. V. 31. P. 286.
- Muller H., Sakmann B. // J. Opt. Soc. Am. 1942. V. 32. P. 309.
- 26. Шпольский Э.В. // УФН, 1945. Т. 27. С. 97.
- 27. Толстой Н.А., Феофилов П.П. // Докл. АН СССР. 1949. Т. 66. С. 617.
- 28. Войтылов В.В., Трусов А.А., Спартаков А.А. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 44. С. 606.
- Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М.: Изд-во иностранной литературы, 1961.
- Babadzanjanz L., Voitylov A. // Colloids Surf. B. 2007. V. 56. P. 121.
- Войтылов В.В., Толстой Н.А., Трусов А.А. // Коллоид. журн. 1980. Т. 42. С. 1051.
- 32. *Berne B.J., Pecora R.* Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics. North Chelmsford: Courier Corporation, 2000.

- Klemeshev S.A., Petrov M.P., Rolich V.I., Trusov A.A., Voitylov A.V., Vojtylov V.V. // Diam. Relat. Mater. 2016. V. 69. P.177.
- 34. Zhivkov A.M. // Colloids Surf. A. 2002. V. 209. P. 319.
- Zhivkov A.M., Hristov R.P. // Colloids Surf. A. 2017. V. 529. P. 523.
- Hristova S.H., Zhivkov A.M. // J. Colloid Interface Sci. 2015 V. 446. P. 252.
- 37. Bellini T., Mantegazza F., Degiorgio V., Avallone R., Saville D.A. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 1560.
- Mantegazza F., Bellini T., Buscaglia M., Degiorgio V., Saville D.A. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 6984.
- Войтылов А.В., Войтылов В.В., Клемешев С.А., Петров М.П., Трусов А.А., Шилов В.Н. // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 122. С. 451.
- 40. Духин С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной электрический слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев: Наукова Думка, 1972.
- Shilov V.N., Borkovskaia Yu.B., Budankova S.N. // Molecular and Colloidal Electro-Optics / Ed. by Stoylov S.P., Stoimenova M.V. Boca Raton: CRC Press, 2007. P. 39.
- Petrov M.P., Shilov V.N., Trusov A.A., Voitylov A.V., Vojtylov V.V. // Coll. Surf. A. 2016. V. 506. P. 40.
- 43. Gimsa J., Gimsa U. // J. Electrostat. 2017. V. 90. P. 131.
- 44. Spartakov A.A., Trusov A.A., Voitylov A.V., Vojtylov V.V. // Molecular and Colloidal Electro-Optics / Ed. by Stoylov S.P., Stoimenova M.V. Boca Raton: CRC Press, 2007. P. 193.
- 45. *Hong S.-H., Shen T.-Z., Song J.-K.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 26304.