Бюджетное учреждение высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа – Югры
«Сургутский государственный университет»

На правах рукописи

Зеленцов Дмитрий Олегович

Физико-химические закономерности модификации ряда оксидных и углеродных наночастиц поверхностно-активными веществами для создания стабильных дисперсий

Специальность 1.4.4 Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
канидад химических наук, доцент
Петрова Ю.Ю.

Сургут – 2026

Оглавление

Введение 4

1. Физико-химические закономерности стабилизации дисперсий наночастиц поверхностно-активными веществами 11

1.1. Фундаментальные аспекты коллоидной стабильности наночастиц 11

1.1.1 Свойства, применение и проблема коллоидной стабильности дисперсий наночастиц 11

1.1.2 Факторы, определяющие агрегацию и стабилизацию наночастиц в дисперсиях 13

1.1.3 Теория ДЛФО для описания коллоидной стабильности 17

1.2. Поверхностно-активные вещества как стабилизаторы дисперсий наночастиц 19

1.2.1 Роль поверхностно-активных веществ в стабилизации нанодисперсий 19

1.2.2 Методы модификации поверхности наночастиц с использованием поверхностно-активных веществ 22

1.2.3 Ключевые параметры процесса нековалентной поверхностной модификации наночастиц 26

2. Методы и материалы исследования 34

2.1. Объекты исследования 34

2.2. Методики и оборудование 34

2.2.1. Методика (I) модификации наночастиц поверхностно-активным веществом 34

2.2.2. Методика (II) модификации наночастиц поверхностно-активным веществами 35

2.2.3. Методики исследования модифицированных наночастиц 35

2.2.4. Методики исследования стабильности дисперсий наночастиц 36

2.2.5. Методика исследования влияния pH на стабильность наночастиц 37

2.2.6. Методика исследования влияния ионной силы на стабильность наночастиц 37

2.2.7. Методика исследования влияния pH на стабильность наночастиц при фиксированной ионной силе 38

2.2.8. Методика расчета межчастичных взаимодействий 38

2.2.9. Методика исследования влияния наночастиц на межфазное натяжение 40

2.2.10. Методика определения концентрации додецилсульфата натрия методом спектрофотометрии с метиленовым синим 41

2.2.11. Построение изотерм адсорбции додецилсульфата натрия на Al–O .. 42

2.2.12. Методика исследования агрегативной устойчивости дисперсий наночастиц методом спектрофотометрии 44

3. Выбор условий модификации наночастиц поверхностно-активными веществами 46

3.1. Выбор наночастиц 46

3.2. Влияние pH на агрегацию наночастиц 52

3.3. Выбор поверхностно-активных веществ для коллоидной стабилизации и модификации наночастиц 55

3.4. Влияние ионной силы на стабильность дисперсий наночастиц, стабилизированных поверхностно-активными веществами 60

3.5. Влияние pH на стабильность дисперсий наночастиц, стабилизированных поверхностно-активными веществами 63

4. Модификация наночастиц поверхностно-активными веществами и их характеризация комплексом физико-химических методов анализа 72

4.1. ИК-Фурье спектроскопия наночастиц, модифицированных поверхностно-активными веществами 72

4.1.1. Общая характеристика спектров 72

4.1.2. Анализ смещения полос и конформационной упорядоченности углеводородных цепей 77

4.2. Рентгенофлуоресцентный анализ наночастиц, модифицированных поверхностно-активными веществами 82

4.3. Термогравиметрический анализ 85

4.4. Динамическое и электрофоретическое светорассеяние 88

4.5. Тензиометрия 91

4.6. Изотермы адсорбции додецилсульфата натрия на наночастицах Al–O 94

4.6.1. Спектрофотометрическое определение концентрации SDS 94

4.6.2. Изотерма адсорбции SDS на Al–O 96

4.7. Агрегативная устойчивость дисперсий наночастиц Ti–O, Al–O и C-NPs .. 99

Выводы 104

Заключение 106

Список литературы: 110

Введение

Актуальность темы исследования. Наночастицы (НЧ) являются одним из ключевых элементов современных высокотехнологичных материалов, находящих применение в широчайшем спектре областей: от высокоэффективного катализа и систем целевой доставки лекарств до компонентов функциональных покрытий и теплоносителей нового поколения [Kim and Park, 2021; Alrehili, 2023]. Уникальные оптические, магнитные и каталитические свойства наночастиц, обусловленные их малым размером и развитой поверхностью, делают их незаменимыми при создании инновационной продукции, объем мирового рынка которой исчисляется сотнями миллиардов долларов [Khan et al., 2025].

Однако практическая реализация потенциала наночастиц сталкивается с фундаментальной проблемой, а именно высокой склонностью к агрегации. Избыточная поверхностная энергия и сильные ван-дер-ваальсовы взаимодействия приводят к самопроизвольному слипанию частиц, что влечет за собой потерю их уникальных размерно-зависимых свойств. Как следствие, агрегация резко ограничивает возможности применения нанодисперсных систем. Так, в теплотехнике агрегация приводит к закупорке микроканалов и падению эффективности теплообмена [Sarkar, 2011], в экологической ремедиации – к снижению подвижности и реакционной способности частиц [Tratnyek et al., 2011], а в биомедицине – к неконтролируемому изменению фармакокинетики [Hartmann et al., 2015]. Таким образом, проблема обеспечения коллоидной стабильности, то есть способности дисперсии сохранять степень дисперсности, препятствуя агрегации и седиментации, является критическим фактором, определяющим эффективность наноматериалов во всех существующих и перспективных приложениях.

Наиболее распространенным и технологичным способом решения данной проблемы является нековалентная модификация поверхности наночастиц поверхностно-активными веществами (ПАВ). Адсорбируясь на поверхности, молекулы ПАВ создают электростатический и/или стерический барьер, предотвращающий неконтролируемое сближение и агрегацию частиц. Однако

эффективность такой стабилизации не является универсальной и в значительной степени определяется химической природой наночастиц, типом ПАВ, а также параметрами дисперсионной среды – ионной силой, температурой и pH. В литературе представлены разрозненные данные о стабилизации конкретных систем, но отсутствуют систематические исследования, выявляющие физико-химические закономерности формирования устойчивых адсорбционных слоев ПАВ на частицах, полученных перспективными отечественными методами. Понимание этих закономерностей необходимо для научно обоснованного выбора условий получения стабильных дисперсий НЧ, пригодных для дальнейшего использования в различных технологических процессах.

В связи с этим, выявление ключевых факторов, определяющих агрегативную устойчивость дисперсий НЧ различной природы при их модификации ПАВ, является актуальной задачей физической химии дисперсных систем, решение которой создает основу для разработки функциональных наноматериалов с заданными межфазными свойствами.

Степень разработанности темы. Проблематике коллоидной стабильности и стабилизации наночастиц посвящено значительное число фундаментальных и прикладных работ. Классические труды Дерягина, Ландау, Фервея и Овербека заложили теоретическую основу для описания агрегативной устойчивости дисперсных систем, которая в настоящее время широко применяется для анализа поведения наночастиц. Вопросы использования ПАВ для стабилизации нанодисперсий детально рассмотрены в ряде обзорных работ [Heinz et al., 2017; Kamiya and Iijima, 2010], где показано, что адсорбция ПАВ является эффективным инструментом повышения стабильности за счет реализации электростатического, стерического и электростерического механизмов.

Многочисленные экспериментальные исследования демонстрируют, что эффективность стабилизации конкретных наночастиц (оксидов металлов, углеродных материалов) критическим образом зависит от концентрации ПАВ и характеристик среды. Показано, что варьирование pH и ионной силы может кардинально влиять на дзета-потенциал и размер агрегатов вплоть до полной

потери устойчивости системы [Loosli and Stoll, 2017; Blute et al., 2009]. Отдельное внимание уделяется влиянию температуры, которая может вызывать десорбцию модификатора и последующую дестабилизацию дисперсии [Ngouangna et al., 2022].

Вместе с тем, систематические исследования, направленные на установление общих физико-химических закономерностей модификации и стабилизации наночастиц, синтезированных современными плазменными методами, в доступной литературе отсутствуют. Комплексные данные о совместном влиянии природы частиц, концентрации ПАВ, ионной силы и pH на агрегативную устойчивость, структурную организацию адсорбционных слоев и межфазную активность для таких систем ранее не были представлены. Выявленные пробелы определяют необходимость проведения настоящего исследования.

Цель работы – выявление физико-химических закономерностей модификации наночастиц различной природы (оксиды титана, алюминия, углеродные) анионными и катионными поверхностно-активными веществами для создания стабильных дисперсий с контролируемыми межфазными свойствами.

Задачи исследования:

1. Установить закономерности влияния типа и концентрации ПАВ, pH и ионной силы на агрегативную устойчивость и стабильность водных дисперсий наночастиц оксида титана, оксида алюминия и углерода.
2. Определить рабочие условия для нековалентной модификации поверхности наночастиц и осуществить модификацию оксидных и углеродных наночастиц в молекулярных и мицеллярных растворах ПАВ.
3. Охарактеризовать модифицированные наночастицы комплексом физико-химических методов и установить особенности адсорбции катионного и анионного ПАВ на поверхности оксидных и углеродных наночастиц.
4. Оценить влияние модификации на стабильность и межфазное натяжение на границе «*н*-гексан/водная дисперсия», выявить наиболее эффективные модифицированные наночастицы для снижения МФН.

Научная новизна.

1. Для водных дисперсий наночастиц Ti–O, Al–O и C-NPs, полученных плазменными методами, установлены закономерности влияния природы и концентрации ионных ПАВ и KCl, а также pH на агрегативную устойчивость, размеры агрегатов и дзета-потенциал. Показано, что для систем Ti–O/CTAB и Al–O/SDS адсорбция противоположно заряженных ПАВ приводит к компенсации поверхностного заряда Ti–O и Al–O наночастиц, увеличению размеров агрегатов при приближении к изоэлектрическому состоянию и последующей рестабилизации дисперсий при увеличении концентрации ПАВ, а потеря устойчивости при повышении концентрации KCl наблюдается выше 15 мМ для Al–O/SDS, выше 50 мМ для Ti–O/CTAB и при 250 мМ для C-NPs/CTAB.

2. Для оксидных и углеродных наночастиц, полученных плазменными методами, выявлены различия в характере адсорбции ионных ПАВ на поверхности: для Ti–O, модифицированных CTAB, и Al–O, модифицированных SDS, установлена преимущественная роль электростатического взаимодействия ПАВ с заряженными поверхностными центрами оксидов, тогда как для C-NPs, модифицированных CTAB, показано преобладание гидрофобного взаимодействия алкильных цепей CTAB с углеродной поверхностью с формированием внешнего катионного адсорбционного слоя.

3. Установлена связь между гидрофобной природой поверхности углеродных C-NPs, ориентацией молекул CTAB алкильными цепями к углеродной поверхности, формированием внешнего катионного адсорбционного слоя и повышением агрегативной устойчивости после редиспергирования. Показано, что такая структура адсорбционного слоя определяет большую межфазную активность C-NPs, модифицированных CTAB, по сравнению с исследованными оксидными наночастицами, модифицированными ПАВ.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о физико-химических механизмах стабилизации дисперсий наночастиц ионными ПАВ. Установленные корреляции между условиями модификации, структурой адсорбционного слоя,

электрокинетическим потенциалом и межфазной активностью вносят вклад в физическую и коллоидную химию дисперсных систем.

Практическая значимость работы состоит в обосновании условий модификации наночастиц, обеспечивающих получение дисперсий с контролируемыми размерными, электрокинетическими и межфазными характеристиками: для Ti–O и C-NPs – растворы CTAB 0.5 и 10 мМ, для Al–O – растворы SDS 5 и 25 мМ, добавленная ионная сила 5 мМ KCl и pH 5.5–7.0. Продемонстрирована эффективность C-NPs, модифицированных в 10 мМ растворе CTAB, как межфазных модификаторов: их использование обеспечивает снижение межфазного натяжения в модельной системе *н*-гексан/водная дисперсия с 45.0 до 22.4 мН/м. Показана возможность использования наночастиц, полученных отечественными плазменными методами, для создания дисперсий с контролируемыми межфазными свойствами, что способствует технологической независимости и решению задач импортозамещения в области создания функциональных наноматериалов.

Методология и методы исследования. В работе применен комплекс физико-химических методов, включающий динамическое и электрофоретическое светорассеяние (DLS/ELS), ИК-Фурье спектроскопию, спектрофотометрию, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), термогравиметрический анализ (ТГА) совместно с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), а также тензиометрию, реализованную методом вращающейся капли. Количественная интерпретация агрегативной устойчивости проведена с использованием расчетов по теории ДЛФО.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Оптимальными условиями нековалентной модификации наночастиц Ti–O, Al–O и C-NPs, обеспечивающими минимальные размеры агрегатов (170–400 нм) и высокий дзета-потенциал (не менее 50 мВ), являются концентрации противоположно заряженных ПАВ (≥ 0.25 мМ CTAB для Ti–O и C-NPs, ≥ 5 мМ SDS для Al–O), ионная сила 5 мМ и pH 5.5–7.0.

2. Модификация поверхности оксидных наночастиц Ti–O и Al–O противоположно заряженными ионными ПАВ приводит к компенсации исходного поверхностного заряда, росту размеров агрегатов и снижению дзета-потенциала до нулевых значений. Модификация углеродных наночастиц C-NPs CTAB обеспечивает перезарядку поверхности с −35 до 63 мВ и агрегативную устойчивость дисперсий после редиспергирования.

3. Модификация углеродных наночастиц C-NPs мицеллярным раствором CTAB (10 мМ) обеспечивает снижение межфазного натяжения на границе с н-гексаном до 22.4 мН/м. Среди исследованных оксидных систем максимальное снижение межфазного натяжения (до 34.7 мН/м) достигнуто для Ti–O, также модифицированных в 10 мМ растворе CTAB.

Степень достоверности и апробация результатов.

По материалам диссертации опубликовано 15 работ, из них: 4 статей в российских и международных журналах, в том числе 3 индексируемых в базе данных Scopus и Web of Science; 11 публикаций в российских и международных сборниках трудов и материалов научных конференций.

Основные результаты, полученные при работе над диссертацией, были представлены в виде устных и стендовых докладов на конференциях различного уровня: Международная научно-практическая конференция «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2022, 2023 и 2024); IV Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем» (Москва, 2022); Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых Химия и химическая технология в XXI веке (Томск, 2023, 2024 и 2025); IX Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2023); Открытая региональная студенческая научная конференция имени Г. И. Назина «Наука 60-й параллели» (Сургут, 2023, 2024 и 2025); The 8th Asian symposium on advanced materials (Новосибирск, 2023); XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2024); XXXIV Российская молодёжная научная

конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2024); X международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Алматы, 2024); XXII Менделеевский съезд проводится под эгидой Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) (Сочи, 2024). Материалы работы представлялись и обсуждались на научных семинарах и заседаниях кафедры химии института естественных и технических наук Сургутского государственного университета.

Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, заключения и списка литературы из 167 наименований. Работа содержит 126 страниц, 34 рисунка и 6 таблиц.

1. Физико-химические закономерности стабилизации дисперсий наночастиц поверхностно-активными веществами

1.1. Фундаментальные аспекты коллоидной стабильности наночастиц

1.1.1 Свойства, применение и проблема коллоидной стабильности дисперсий наночастиц

Наночастицы (НЧ) представляют собой частицы, имеющие хотя бы один размер в диапазоне от 1 до 100 нм, и обладают уникальными размер-зависимыми электрическими, магнитными, механическими, оптическими и химическими свойствами, которые принципиально отличаются от свойств массивных материалов [Wiesner and Bottero, 2007; Jun et al., 2005; Altammar, 2023]. Эти уникальные свойства, часто называемые «наноэффектом» [You et al., 2023], обусловливают широкое применение наночастиц в самых различных областях: от катализаторов [Kim and Park, 2021; Li et al., 2013] и магнитных жидкостей [Sharifi et al., 2012] до косметики и солнцезащитных кремов [Zhou and Wu, 2009; Anwer et al., 2025], в теплотехнике для повышения эффективности теплообмена [Eastman et al., 2004; Keblinski et al., 2005; Alrehili, 2023], в биомедицине для адресной доставки лекарств и диагностики [Zhang et al., 2008; Oh et al., 2018; Pandya et al., 2024; Islam et al., 2025], в методах увеличения нефтеотдачи [Hou et al., 2022; Almahfood and Bai, 2018], а также для очистки грунтовых вод и почв от токсичных металлов и радионуклидов [He and Zhao, 2007; Mathur et al., 2022]. Мировой рынок нанопродукции оценивается в сотни миллиардов долларов [Mitra et al., 2024; Khan et al., 2025; Rambaran and Schirhagl, 2022], что подчёркивает промышленную значимость этих материалов.

Однако наночастицы характеризуются высокой склонностью к агрегации. Это связано с их высокой поверхностной энергией и сильными межчастичными взаимодействиями, в частности, силами ван-дер-ваальса [Israelachvili, 2011; Homede et al., 2018]. Агрегация наночастиц приводит к потере их уникальных свойств, снижению эффективности в целевых применениях и, в конечном счёте, к ограничению практического использования нанодисперсных систем. Так, в теплотехнике агрегированные наночастицы теряют способность эффективно

увеличивать теплопроводность и могут вызывать закупорку каналов в микроэлектронных системах [Trisaksri and Wongwises, 2007; Sarkar, 2011]. В экологической ремедиации агрегация наночастиц приводит к потере их подвижности в пористой среде и снижению реакционной способности [Tratnyek et al., 2011; He and Zhao, 2005]. В токсикологических исследованиях агрегированные наночастицы могут давать ложноположительные или ложноотрицательные результаты [Hartmann et al., 2015]. Таким образом, проблема коллоидной стабильности наночастиц является одной из ключевых как для фундаментальной науки, так и для практических приложений.

Под коллоидной стабильностью понимают способность дисперсной системы сохранять степень дисперсности, препятствуя агрегации и седиментации частиц. Различают два основных типа стабильности: кинетическую (устойчивость к оседанию под действием гравитации) и агрегативную (способность частиц сохранять степень дисперсности) [Pomogailo et al., 2010; Kharisov et al., 2014]. Кинетическая стабильность определяется балансом между силой тяжести, выталкивающей силой Архимеда и силой вязкого сопротивления, а также броуновским движением. Согласно закону Стокса, скорость седиментации сферических частиц пропорциональна квадрату их радиуса [Singh et al., 2020]. Броуновское движение, напротив, препятствует оседанию, и для частиц размером менее 100 нм оно становится доминирующим фактором [Kamiya and Iijima, 2010]. Агрегативная стабильность определяется балансом межчастичных взаимодействий – притяжения (силы ван-дер-ваальса) и отталкивания (электростатические, стерические и другие силы) [Singh et al., 2020].

В связи с многообразием областей применения наночастиц разработка эффективных методов стабилизации их дисперсий является актуальной задачей. К ним относятся физические методы (ультразвуковая обработка, высокосдвиговое перемешивание) и химические методы (регулирование pH, добавление ПАВ и полимеров) [An et al., 2011; Lee and Wagner, 2006; Taurozzi et al., 2012]. Однако, несмотря на значительный прогресс, проблема получения долгоживущих стабильных дисперсий наночастиц, особенно в условиях высоких температур,

повышенной ионной силы и в присутствии органических загрязнителей, остаётся далеко не решённой [Urmi et al., 2021]. В связи с этим, систематическое изучение фундаментальных аспектов коллоидной стабильности наночастиц и разработка научно обоснованных подходов к их стабилизации являются актуальными задачами современной физической химии дисперсных систем.

1.1.2 Факторы, определяющие агрегацию и стабилизацию наночастиц в дисперсиях

Поведение нанодисперсий определяется совокупностью микроскопических сил, действующих как на отдельные наночастицы, так и между ними. Для отдельной наночастицы в дисперсионной среде сила гравитации, обусловленная разностью плотностей, способствует её седиментации. Одновременно с этим частица совершает хаотическое тепловое движение – броуновское движение, которое противодействует гравитационному осаждению и способствует диспергированию [Sharma et al., 2009]. Согласно теории диффузионно-седиментационного равновесия, для удержания наночастицы во взвешенном состоянии за счёт броуновского движения её размер должен быть ниже некоторого критического значения [Cates and Evans, 2000]. Так, для частиц с низкой плотностью (разность плотностей ~1 г/см^3) максимальный размер составляет около 1 мкм, тогда как для высокоплотных частиц (например, золото) – около 500 нм. Типичный размер металлических, оксидных и керамических наночастиц, используемых в большинстве приложений, составляет менее 100 нм, что обеспечивает эффективное броуновское движение.

Помимо сил, действующих на отдельные частицы, доминирующую роль в поведении нанодисперсий играют межчастичные взаимодействия [Szilagyi et al., 2014; Luo et al., 2015]. Агрегация соседних наночастиц происходит под действием сил притяжения, в частности, ван-дер-ваальсовой дисперсионной силы. Величина этой силы пропорциональна эффективной константе Гамакера (A_{eff}), которая зависит от диэлектрических свойств частиц и среды [Visser, 1972].

Абсолютная величина межчастичных сил существенно зависит от расстояния между частицами. На малых расстояниях, когда силы притяжения доминируют над силами отталкивания, частицы образуют агрегаты. Форма наночастиц также влияет на межчастичное притяжение. Так, пластинчатые или стержневидные частицы имеют большую площадь контакта по сравнению со сферическими, что приводит к более сильному притяжению и большей склонности к агрегации [Restrepo and Villa, 2021].

В агрегированном состоянии влияние гравитации преобладает над эффектом броуновского движения, что приводит к седиментации частиц. С термодинамической точки зрения, нанодисперсия в целом стремится к максимизации энтропии смешения, что способствует гомогенному распределению частиц.

Для нанодисперсий, эксплуатируемых при повышенных температурах (например, теплоносители), высокие температуры, с одной стороны, усиливают броуновское движение, увеличивая частоту столкновений и, как следствие, способствуя агрегации. С другой стороны, вязкость жидкости с ростом температуры снижается, что уменьшает сопротивление движению частиц и также благоприятствует агрегации [Saidur et al., 2011].

Таким образом, стабильность дисперсий обеспечивается компенсацией сил межчастичного притяжения. Для этого разработаны два основных механизма стабилизации: электростатический и стерический (рисунок 1) [Kuroiwa et al., 2015; Dijkstra, 2001; Bijlard et al., 2017].

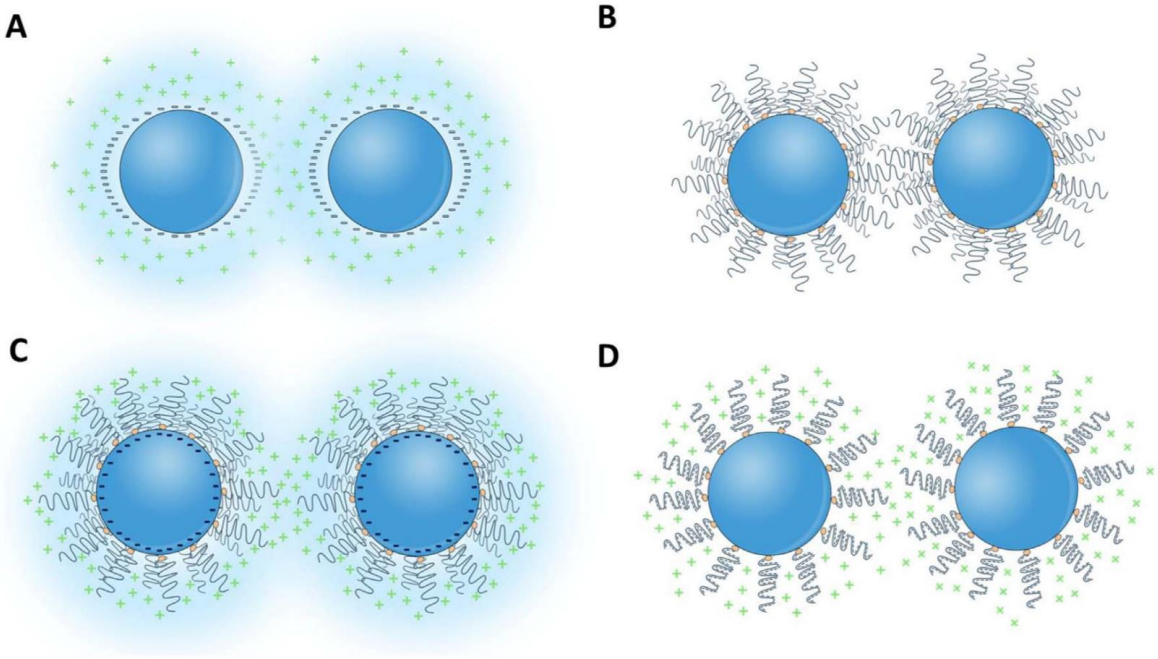


Рисунок 1 – Схема механизмов стабилизации наножидкостей: A – электростатический, B – стерический, C, D – электростерический [Yu et al., 2017]

Электростатическая стабилизация основана на возникновении сил отталкивания между частицами, имеющими одинаковый поверхностный заряд (положительный или отрицательный). Заряд на поверхности может быть создан различными способами: адсорбцией ионов, диссоциацией поверхностных групп, накоплением или обеднением электронов на поверхности. В жидкой дисперсионной среде вокруг заряженных частиц формируется двойной электрический слой, состоящий из плотного слоя Штерна и диффузного слоя Гуи [Lyklema and Duval, 2005]. При сближении двух частиц происходит перекрытие их двойных слоёв, что приводит к возникновению электростатического отталкивания. Этот механизм описывается теорией ДЛФО (Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека), согласно которой полная энергия взаимодействия частиц складывается из энергии ван-дер-ваальсового притяжения и электростатического отталкивания.

Электростатическая стабилизация эффективна только для разбавленных дисперсий в полярных средах (вода, этанол). Добавление электролита приводит к сжатию двойного электрического слоя, снижению потенциала отталкивания и, как следствие, к агрегации частиц. Увеличение концентрации наночастиц также

снижает расстояние между ними, уменьшая электростатическое отталкивание. Кроме того, электростатическая стабилизация является кинетической, а не термодинамической: после образования агрегатов редиспергирование частиц становится невозможным. Также затруднительно одновременное диспергирование различных типов частиц, имеющих разную поверхностную плотность заряда и разный электрокинетический потенциал [Yu et al., 2017].

Стерическая стабилизация основана на прикреплении к поверхности наночастиц макромолекул (обычно полимерных цепей), которые создают стерический барьер, препятствующий сближению частиц. Полимеры могут быть ковалентно связаны с поверхностью или адсорбированы на ней. Прикреплённые полимерные цепи должны быть совместимы с дисперсионной средой, чтобы они находились в «хороших» условиях растворителя и были расправлены. Высокая плотность прививки и большая длина полимерных цепей обеспечивают более эффективное экранирование ван-дер-ваальсового притяжения. При сближении частиц, покрытых полимерными цепями, происходит ограничение конформационной свободы цепей (снижение энтропии) и возникает осмотическое давление в области перекрытия полимерных слоёв, что приводит к появлению сил отталкивания [Amstad et al., 2011; Pavón et al., 2024].

Электростатическая и стерическая стабилизации могут быть объединены, образуя электростерическую стабилизацию. В этом случае полимерные цепи привиты к заряженной поверхности частиц (рисунок 1 C), или на поверхность частиц адсорбированы полиэлектролиты (рисунок 1 D). При сближении двух таких частиц вклад в отталкивание вносят как электростатические, так и стерические силы [Piacenza et al., 2018].

Таким образом, понимание баланса сил, действующих на наночастицы, и механизмов стабилизации является ключевым для целенаправленного управления коллоидной стабильностью нанодисперсий и разработки эффективных методов их получения.

1.1.3 Теория ДЛФО для описания коллоидной стабильности

Для количественного описания агрегативной устойчивости дисперсий наночастиц наиболее широко применяется теория Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО), названная по именам учёных, разработавших её независимо в 1941 и 1948 годах [Derjaguin and Landau, 1993; Verwey, 1947]. Согласно этой теории, полная энергия взаимодействия между двумя частицами складывается из двух основных составляющих: энергии притяжения (ван-дер-ваальсовой – U_{vdW}) и энергии отталкивания (электростатической – U_{el}), возникающей вследствие перекрытия двойных электрических слоёв [French, 2000]:

$$U_{ДЛФО} = U_{el} + U_{vdW} \quad (1)$$

Ван-дер-ваальсово притяжение между двумя сферическими частицами одинакового радиуса *R* описывается уравнением (2) [Hamaker, 1937]:

$$U_{vdW} = \frac{A_{eff} R}{12h} \quad (2)$$

где h – расстояние между поверхностями частиц, A_{eff} – эффективная константа Гамакера, зависящая от диэлектрических свойств взаимодействующих материалов и среды [Meurk et al., 1997; Pierre, 2020; Jiang and Pinchuk, 2016]. Знак минус указывает на притягивающий характер взаимодействия. Важно отметить, что константа Гамакера может быть как положительной, так и отрицательной. В последнем случае ван-дер-ваальсово взаимодействие становится отталкивающим, что возможно только при взаимодействии двух разных материалов в среде. Из уравнения (2) следует, что энергия притяжения обратно пропорциональна расстоянию между частицами, то есть возрастает при их сближении.

Электростатическое отталкивание возникает вследствие наличия на поверхности наночастиц электрического заряда. В полярных средах (например, в воде) заряд поверхности образуется за счёт диссоциации поверхностных групп, адсорбции ионов или наличия кристаллических дефектов. Вокруг заряженной частицы формируется двойной электрический слой, состоящий из плотного слоя Штерна и диффузного слоя Гуи [Agmo Hernández, 2023]. При сближении двух частиц происходит перекрытие их диффузных слоёв, что приводит к

возникновению сил отталкивания. Толщина диффузного слоя характеризуется дебаевской длиной κ^{-1} [Israelachvili, 2011]:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{2 N_A e^2 I^2}} \quad (3)$$

где ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, N_A – число Авогадро, e – элементарный заряд, I – ионная сила раствора. Из уравнения (3) следует, что увеличение ионной силы приводит к сжатию двойного электрического слоя и, как следствие, к уменьшению дальнодействия электростатических сил отталкивания.

Характерный вид зависимости полной энергии взаимодействия от расстояния между частицами представлен на рисунке 2. При малых расстояниях доминирует ван-дер-ваальсово притяжение, что соответствует первичному минимуму на кривой потенциальной энергии. При увеличении расстояния электростатическое отталкивание создаёт энергетический барьер, высота которого определяет агрегативную устойчивость дисперсии. При ещё больших расстояниях может наблюдаться вторичный минимум, соответствующий обратимому флокулированию частиц. Ключевым параметром, определяющим устойчивость дисперсии, является высота энергетического барьера U_{max}. При $U_{max} \geq 10–15\ k_BT$ дисперсия считается кинетически стабильной, тогда как при $U_{max} < 5\ k_BT$ наблюдается быстрая коагуляция [Agmo Hernández, 2023].

Важно отметить, что классическая теория ДЛФО имеет ряд ограничений. Она не учитывает кислотно-основные взаимодействия, которые могут становиться значимыми для гидрофобных или, напротив, сильно гидратированных поверхностей, а также для наночастиц с высокой долей поверхностных атомов. Эти взаимодействия являются короткодействующими и могут вносить вклад как в притяжение (для неполярных гидрофобных поверхностей), так и в отталкивание (для полярных гидрофильных поверхностей) [Labille and Brant, 2010].

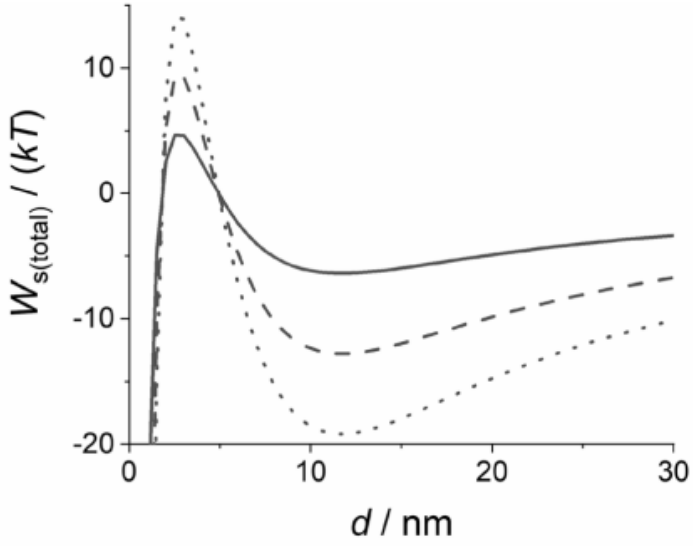


Рисунок 2 – Пример зависимости полной энергии взаимодействия ($W_{s(total)}/(kT)$) от расстояния между частицами (d) [Agmo Hernández, 2023]

Кроме того, для очень малых наночастиц (менее 20–30 нм) существенную роль играет эффект Лапласа: давление внутри частицы обратно пропорционально её радиусу кривизны [Jolivet et al., 2004]. Это приводит к тому, что такие частицы становятся термодинамически нестабильными и стремятся к агрегации как к способу снижения поверхностной энергии [Finnegan et al., 2007].

1.2. Поверхностно-активные вещества как стабилизаторы дисперсий наночастиц

1.2.1 Роль поверхностно-активных веществ в стабилизации нанодисперсий

Согласно рассмотренным в разделе 1.1 представлениям, стабильность нанодисперсий определяется балансом сил межмолекулярного притяжения (прежде всего, ван-дер-ваальсовых) и электростатического или стерического отталкивания. ПАВ являются распространённым способом целенаправленного изменения этого баланса. Амфифильная природа молекул ПАВ, обусловленная наличием в их структуре гидрофильной (полярной) и гидрофобной (неполярной) частей, обеспечивает их самопроизвольную адсорбцию на границе раздела фаз, в

том числе на поверхности НЧ в жидкой дисперсионной среде [Sperling and Parak, 2010; Xuan and Li, 2000].

Эффективность стабилизации нанодисперсии с помощью ПАВ определяется типом используемого вещества, его концентрацией, а также природой поверхности НЧ и дисперсионной среды. Адсорбируясь на поверхности частиц, молекулы ПАВ модифицируют её физико-химические свойства, что приводит к возникновению дополнительных сил отталкивания. В зависимости от строения молекулы ПАВ (наличия и типа заряженной группы) реализуются различные механизмы стабилизации.

Электростатический механизм реализуется при адсорбции ионогенных ПАВ. В этом случае поверхностный заряд наночастицы возрастает, что приводит к увеличению потенциала двойного электрического слоя и, как следствие, к возрастанию энергетического барьера, препятствующего сближению частиц. Данный механизм эффективен в разбавленных дисперсиях в полярных средах (например, вода, этанол) и критическим образом зависит от ионной силы раствора и pH [Yu et al., 2017; Dickson et al., 2012]. Например, в работе [Li et al., 2008] показано, что стабильность водных дисперсий наночастиц Cu, модифицированных додецилбензолсульфонатом натрия (SDBS), существенно возрастает при увеличении pH от 2 до 9.5, что обусловлено ростом отрицательного дзета-потенциала.

Стерический механизм стабилизации является доминирующим при использовании неионогенных ПАВ или высокомолекулярных соединений (полимеров). В этом случае адсорбированные макромолекулы формируют на поверхности частиц слой, который препятствует их сближению на расстояние, где становятся значимыми силы Ван-дер-Ваальса. Эффективность стерической стабилизации определяется толщиной и плотностью адсорбционного слоя, а также сродством растворителя к полимерным цепям. В отличие от электростатического, стерический механизм обеспечивает устойчивость дисперсий в средах с высокой ионной силой и при больших концентрациях НЧ [Mukherjee et al., 2013; Farade et al., 2025].

Электростерический механизм представляет собой комбинацию двух описанных выше подходов. Он реализуется при использовании полиэлектролитов – полимеров, содержащих ионогенные группы. Адсорбция полиэлектролита на поверхности НЧ приводит как к увеличению поверхностного заряда (электростатический вклад), так и к формированию пространственного барьера (стерический вклад) [Muhammad and Endrino, 2025]. Такой комбинированный подход обеспечивает высокую стабильность дисперсий в широком диапазоне условий и часто применяется для стабилизации концентрированных нанодисперсий.

Практические аспекты стабилизации различных наночастиц с использованием ПАВ широко освещены в литературе. Многочисленные исследования показывают, что тип ПАВ и его концентрация являются ключевыми параметрами, определяющими долговременную стабильность нанодисперсий. В работе [Li et al., 2008] было продемонстрировано, что водные дисперсии наночастиц Cu (25 нм), стабилизированные катионным ПАВ CTAB, сохраняли устойчивость в течение одной недели, в то время как в отсутствие ПАВ агрегация происходила практически мгновенно. Аналогичные результаты были получены для дисперсий наночастиц CuO, где использование CTAB не только увеличило время стабильности до 7 дн, но и привело к уменьшению среднего гидродинамического диаметра частиц [Byrne et al., 2012]. Сравнительный анализ эффективности различных ПАВ для стабилиции дисперсий Al_2O_3 показал, что поливинилпирролидон обеспечивает более высокую устойчивость по сравнению с додецилсульфатом натрия (SDS) [Xia et al., 2014]. Для наночастиц ZnO длительная стабильность (до 9–12 месяцев) была достигнута при использовании в качестве стабилизатора ацетилацетона [Raykar and Singh, 2010].

В ряде работ показана эффективность комбинирования ПАВ с физическими методами диспергирования, такими как ультразвуковая (УЗ) обработка. Например, для получения стабильных дисперсий наночастиц TiO_2 в воде использовали CTAB и уксусную кислоту в качестве диспергаторов в сочетании с УЗ обработкой в течение 2–3 ч, что позволило сохранять стабильность в течение нескольких дней

[Das et al., 2016]. В другом исследовании [Mo et al., 2012] смесь наночастиц TiO_2 (анатаз и рутил) стабилизировали с помощью SDS при pH 8, достигая стабильности в течение 15 дн.

Однако важно отметить, что увеличение концентрации ПАВ не всегда приводит к повышению стабильности. При превышении некоторого порога, называемого критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), избыток ПАВ может формировать мицеллы в объёме растворителя, что не оказывает дополнительного стабилизирующего эффекта, а в ряде случаев может вызывать флокуляцию частиц [Yang et al., 2017]. Более того, для некоторых систем был обнаружен оптимальный диапазон концентраций, выход за пределы которого приводит к нестабильности. Так, в работе [Chang et al., 2011] при синтезе наножидкости CuO с использованием гексаметафосфата натрия в качестве диспергатора было установлено, что при объёмной доле частиц, превышающей 0.40%, раствор становился нестабильным.

Таким образом, выбор ПАВ и его оптимальной концентрации является определяющим этапом получения стабильных нанодисперсий. Однако простое добавление ПАВ в систему не всегда обеспечивает требуемую долговременную устойчивость, особенно в сложных по составу средах или при повышенных температурах. В этих случаях необходима направленная модификация поверхности наночастиц, которая обеспечивает более прочное и функциональное связывание стабилизирующих агентов.

1.2.2 Методы модификации поверхности наночастиц с использованием поверхностно-активных веществ

Модификация поверхности наночастиц представляет собой целенаправленное изменение её физико-химических свойств, включая заряд, энергию, химическую активность и сродство к дисперсионной среде. Использование ПАВ для модификации поверхности позволяет не только повысить агрегативную устойчивость дисперсий за счет стерического отталкивания, но и придать наночастицам новые функциональные свойства. Например, введение в

состав адсорбционного слоя молекул с гидрофобными и гидрофильными фрагментами, а также реакционноспособными группами дает возможность контролировать смачиваемость частиц и их совместимость с различными по полярности растворителями и полимерными матрицами [Iijima et al., 2009]. По способу взаимодействия модификатора с поверхностью различают нековалентную и ковалентную модификацию.

Нековалентная модификация основана на обратимых взаимодействиях, таких как электростатические силы, водородные связи и гидрофобные эффекты. Данный метод отличается простотой реализации и широко распространён. При добавлении ионогенного ПАВ в водную дисперсию оксидных НЧ (например, SiO_2, TiO_2, Al_2O_3) молекулы ПАВ адсорбируются на противоположно заряженных участках поверхности. Характер адсорбции и структура формирующегося слоя определяются концентрацией ПАВ. При низких концентрациях молекулы адсорбируются в виде изолированных мономеров. По мере увеличения концентрации, гидрофобные взаимодействия между алкильными хвостами адсорбированных молекул инициируют их ассоциацию, что приводит к образованию гемимицелл и, затем, адмицелл на поверхности. Дальнейшее увеличение концентрации может приводить к формированию бислоя (адсорбционной двойной молекулярной плёнки), в котором гидрофобные хвосты обращены друг к другу, а наружный слой образован полярными головками, что часто сопровождается инверсией поверхностного заряда [Heinz et al., 2017; Paria and Khilar, 2004].

В качестве примера эффективной нековалентной модификации можно привести стабилизацию водных дисперсий наночастиц ZnO с использованием полиметакриловой кислоты. Адсорбция этого полимера на поверхности частиц привела к значительному повышению устойчивости дисперсии [Tang et al., 2006]. Исследование [Shah et al., 2019] показало, что использование поливинилового спирта в качестве модификатора не только увеличивает стабильность дисперсий CuO, но и повышает их дзета-потенциал. Примечательно, что эффективность модификации может зависеть от природы ПАВ даже в пределах одного класса: для

стабилизации диоксида кремния в среде с высокой ионной силой анионный ПАВ (SDS) оказался более эффективным, чем катионный (CTAB) [Al-Anssari et al., 2017].

В исследовании [Roy et al., 2020] проведена модификация поверхности НЧ TiO_2 катионными ПАВ (CTAB) и тетраэтиламмония бромидом (TEAB). Результаты показали, что модификация обусловлена электростатическими взаимодействиями между положительно заряженными молекулами ПАВ и отрицательно заряженными гидроксильными группами на поверхности TiO_2. Данные ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа подтвердили, что CTAB (более длинноцепочечный ПАВ) обеспечивает более эффективную модификацию по сравнению с TEAB.

Ковалентная модификация предполагает образование прочных ковалентных связей между модификатором и поверхностью наночастицы. Этот подход обеспечивает значительно более высокую стабильность модифицирующего слоя в агрессивных средах (экстремальные pH, высокая температура, присутствие электролитов), где физически адсорбированные молекулы могут десорбироваться [Diao et al., 2024; Xue et al., 2014]. Наиболее распространённым методом ковалентной модификации оксидных НЧ является использование силановых связующих агентов (силанов), содержащих алкокси- и органические функциональные группы. Реакция протекает с участием поверхностных гидроксильных групп (−OH) с образованием прочных ковалентных связей [Ali et al., 2025].

Эффективность модификации силанами критическим образом зависит от условий проведения реакции, в частности от pH среды и количества воды. Исследования [Chaimberg and Cohen, 1990] показали, что количество хемосорбированного силана может существенно различаться в зависимости от этих параметров. В работе [Iijima et al., 2007] было продемонстрировано, что обработка наночастиц диоксида кремния в метилэтилкетоне 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом при добавлении небольшого количества подкисленной воды (pH 4) приводит к формированию стерического барьера и

значительному снижению вязкости суспензии. В щелочных условиях (pH 12) аналогичного эффекта достичь не удалось.

Авторы [Zhao et al., 2012] исследовали модификацию поверхности НЧ TiO_2 с использованием 3-аминопропилтриметоксисилана и 3-изоцианатопропилтриметоксисилана. Установлено, что после модификации изоэлектрическая точка частиц сместилась с pH 6.4 до pH 9.4, а дзета-потенциал значительно увеличился. Это явление авторы объясняют протонированием NH_2–групп в кислой среде. Снижение гидродинамического диаметра частиц и индекса полидисперсности свидетельствует о повышении стабильности дисперсии, обусловленном ростом дзета-потенциала.

Для модификации гидрофобных НЧ, таких как карбид кремния (SiC) или углеродные нанотрубки (CNT), необходима предварительная функционализация поверхности с созданием реакционноспособных центров. В случае углеродных материалов в качестве таких центров могут выступать ненасыщенные связи, связанные с дефектами графитовых слоёв. Например, модификация поверхности наночастиц SiC была успешно проведена с использованием азо-инициаторов радикальной полимеризации [Iijima and Kamiya, 2008]. Полимерные цепи (например, полиметилметакрилата, PMMA) могут быть привиты к поверхности CNT с использованием реакций радикальной полимеризации с переносом атома [Liu et al., 2009].

Выбор между нековалентной и ковалентной модификацией определяется требованиями к конечному применению нанодисперсии. Нековалентная модификация предпочтительна, если требуется более простой и экономичный метод, в то время как ковалентная модификация необходима для создания систем с высокой долговременной стабильностью в жёстких условиях эксплуатации. В ряде случаев эти подходы комбинируют, используя физические методы (например, ультразвуковое диспергирование) для первичного разрушения агломератов с последующей прививкой стабилизирующих агентов для закрепления результата.

1.2.3 Ключевые параметры процесса нековалентной поверхностной модификации наночастиц

Нековалентная модификация поверхности наночастиц, основанная на нековалентных взаимодействиях (электростатических, гидрофобных, водородных связях) между модификатором и поверхностью, относится к числу наиболее распространённых и технологически освоенных методов повышения агрегативной устойчивости дисперсий. Однако эффективность такой модификации не является абсолютной и в значительной степени определяется набором внешних и внутренних параметров системы. В отличие от химической прививки, где связь модификатор–поверхность устойчива к изменениям среды, физически адсорбированные слои молекул ПАВ или полимеров находятся в динамическом равновесии с раствором и крайне чувствительны к условиям окружающей среды. Понимание влияния этих параметров критически важно для прогнозирования поведения модифицированных наночастиц в реальных технологических процессах, , включая среды с высокой минерализацией и температурой. В данном разделе рассмотрено влияние четырех ключевых факторов: концентрации модификатора, pH среды, ионной силы раствора и температуры.

В работах [Devi et al., 2012; Devi et al., 2013] методом Ленгмюра-Блоджетт было изучено влияние концентрации катионного ПАВ (CTAB) на эффективность нековалентной модификации поверхности наночастиц диоксида кремния (SiO_2). Установлено, что степень гидрофобизации частиц, определяющая их способность формировать стабильный монослой на границе раздела вода/воздух, немонотонно зависит от количества вводимого ПАВ. Для частиц размером 150 нм максимальное насыщение монослоя (до 90%) достигалось при промежуточной концентрации CTAB (≈1.1 г/л), тогда как при более низких (0.5 г/л) и более высоких (1.5 г/л) концентрациях наблюдалось снижение эффективности. Авторы связывают это с тем, что при недостатке ПАВ поверхность модифицируется не полностью, а избыток ПАВ может приводить к формированию бислойных структур и обращению заряда, что дестабилизирует межфазный слой.

В работе [Song et al., 2014] было установлено, что рост концентрации анионного ПАВ при модификации наночастиц $CaCO_3$ приводил к возрастанию гидрофобности частиц, достигая максимума при формировании насыщенного монослоя. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ, однако, сопровождается формированием бислойной структуры с ориентацией полярных групп в водную фазу, что приводит к гидрофилизации поверхности и снижению краевого угла.

В [Gholivand et al., 2015] получали адсорбенты для красителей на основе магнитных наночастиц Fe_3O_4, модифицированных SDS. Критерием эффективности модификации служила степень последующего извлечения катионных красителей из водных растворов. Установлено, что среди четырех исследуемых параметров (pH, количество SDS, количество наночастиц, время контакта) именно количество SDS оказывает наиболее значимое влияние на адсорбционную емкость конечного материала. Для каждого красителя выявлены свои оптимумы максимального извлечения. Так, для метиленового синего оптимум достигается при использовании 3.2 мг SDS, тогда как для нейтрального красного достаточно 1.8 мг (при объеме 40 мл и массе Fe_3O_4 20 и 10 мг, соответственно). Отклонение от оптимального количества SDS в любую сторону приводит к снижению эффективности удаления красителей, что авторы связывают с формированием неполного монослоя ПАВ при недостатке SDS и мицеллообразованием или многослойной адсорбцией при его избытке.

Водородный показатель (pH) дисперсионной среды является одним из наиболее мощных инструментов управления эффективностью нековалентной модификации, особенно для оксидных наночастиц, поверхность которых амфотерна по своей природе. Варьирование pH позволяет целенаправленно изменять как поверхностный заряд самих наночастиц, так и степень ионизации адсорбирующихся молекул ПАВ. Ключевым понятием здесь является изоэлектрическая точка (ИЭТ). Вблизи ИЭТ поверхностный заряд частиц минимален, что приводит к снижению электростатического отталкивания и быстрой коагуляции. Сдвиг pH в область, далекую от ИЭТ, увеличивает абсолютное значение дзета-потенциала, усиливая взаимное отталкивание частиц и

создавая благоприятные условия для адсорбции ионогенных ПАВ. Кроме того, pH может влиять на конформацию адсорбированных полиэлектролитов: при высокой степени ионизации полимерные цепи распрямляются, увеличивая толщину стерического барьера, тогда как вблизи точки нулевого заряда полимера они сворачиваются в клубки. Поэтому для практических приложений критически важно определять оптимальный диапазон pH, в котором достигается максимальная агрегативная устойчивость модифицированных частиц.

В исследовании [Loosli and Stoll, 2017] детально изучено влияние pH на стабильность электростатических комплексов наночастиц TiO_2 с анионным ПАВ SDS. Показано, что при низких значениях pH 3.1, когда поверхность TiO_2 заряжена положительно, а SDS отрицательно, формируются стабильные комплексы за счет электростатического притяжения. Однако повышение pH приводит к депротонированию поверхности TiO_2, снижению ее положительного заряда и, как следствие, к десорбции SDS. При значениях pH, соответствующих ИЭТ, наблюдалась максимальная агломерация частиц. Авторы подчеркивают, что только при значительном избытке SDS стабильность комплексов сохраняется во всем исследованном диапазоне pH.

В [Muramatsu et al., 2001] исследовали влияние pH на эффективность иммобилизации коллоидных частиц SiO_2 и TiO_2 на катионный монослой октадециламина (ODA) методом Ленгмюра-Блоджетт. Установлено, что максимальное количество осажденных частиц SiO_2 достигается в диапазоне pH 5.5–8.7, где как поверхность частиц, так и аминогруппы ODA несут достаточный заряд для электростатического взаимодействия. При pH выше 10, где ODA практически не ионизирован, адсорбция частиц на монослой становится пренебрежимо малой. Таким образом, pH дисперсионной среды напрямую регулирует силу ионного взаимодействия между модификатором и поверхностью наночастиц, определяя конечную степень модификации.

В [Blute et al., 2009] с помощью техники Ленгмюра-Блоджетт исследовали поведение гидрофильных и частично гидрофобизированных наночастиц SiO2 на границе раздела вода/воздух при различных pH. Показано, что изменение pH

субфазы от нейтрального до 3.2 или 10.2 приводит к резкому сдвигу изотерм сжатия гидрофильных частиц в сторону меньших площадей, что свидетельствует об их значительной агломерации. Данный эффект объясняется снижением электростатического отталкивания вблизи точки нулевого заряда при pH 3.2 и дегидратацией/гелеобразованием при pH 10.2. В то же время, пленки из гидрофобизированных частиц проявили значительно меньшую чувствительность к изменению pH, что указывает на доминирующую роль стерического фактора в их стабилизации.

Способность нанодисперсий сохранять стабильность в средах с высокой ионной силой является определяющим фактором их применимости в таких областях, как нефтедобыча или биомедицина [Al-Asadi et al., 2022; Ly et al., 2024]. Влияние ионной силы на нековалентно модифицированные частицы проявляется в первую очередь через сжатие ДЭС. Согласно классической теории ДЛФО, толщина ДЭС обратно пропорциональна корню квадратному из ионной силы раствора. При увеличении концентрации фонового электролита (например, NaCl, $CaCl_2$) толщина диффузного слоя уменьшается, что приводит к экранированию поверхностного заряда и резкому падению энергии электростатического отталкивания. В этих условиях нанодисперсии, стабилизированные исключительно электростатическим механизмом, утрачивают агрегативную устойчивость. Модификация неионогенными ПАВ или полимерами обеспечивает стерическую составляющую стабилизации, которая, в отличие от электростатической, малочувствительна к присутствию солей. Однако для ионогенных модификаторов или полиэлектролитов повышение ионной силы может приводить к ослаблению их адсорбции и переходу в раствор. Таким образом, исследование поведения модифицированных частиц в солевых растворах позволяет оценить вклад электростатической и стерической составляющих в общий потенциал стабильности системы.

В [Loosli and Stoll, 2017] также показано влияние поливалентных ионов (Ca^{2+} и Mg^{2+}), моделирующих жесткость воды, на стабильность комплексов TiO_2-SDS. Установлено, что введение двухвалентных катионов приводит к

значительному увеличению размера агломератов (до 3 μm) по сравнению с условиями их отсутствия. Авторы объясняют это комбинацией нескольких эффектов: специфической адсорбцией катионов на поверхности TiO_2, что снижает ее отрицательный заряд, образованием комплексов между катионами и молекулами SDS, что уменьшает количество ПАВ, доступного для стабилизации частиц, и мостиковым связыванием частиц двухвалентными катионами.

В [Yen Doan et al., 2020] показано влияние ионной силы на модификацию наночастиц α-Al_2O_3 анионным ПАВ (SDS). При pH 5 увеличение концентрации фонового электролита NaCl с 1 до 10 мМ приводило к усилению адсорбции SDS. Это проявлялось в более выраженном снижении дзета-потенциала частиц и объясняется экранированием как электростатического притяжения ПАВ к поверхности, так и латерального отталкивания между адсорбированными молекулами SDS.

Температурные условия эксплуатации и хранения нанодисперсий являются одним из важнейших параметров, определяющих надежность нековалентной модификации. Поскольку взаимодействие модификатора с поверхностью при физической адсорбции носит обратимый характер, повышение температуры способствует десорбции молекул с поверхности в результате усиления теплового движения. Это может приводить к частичной или полной десорбции модификатора с поверхности наночастиц и их последующей агломерации. Данный эффект особенно критичен для низкомолекулярных ПАВ, энергия адсорбции которых невелика. Следовательно, выбор модификатора для процессов, протекающих при повышенных температурах, требует отдельного изучения термической стабильности адсорбционного слоя и его способности сохранять функциональные свойства в заданном температурном диапазоне.

В работе [Zhang and Han, 2018] исследовали влияние температуры на вязкость наножидкостей на основе гидрофильных и гидрофильно-липофильных наночастиц TiO_2. Показано, что вязкость всех исследованных наножидкостей снижается с ростом температуры в диапазоне 283–303 К, что объясняется интенсификацией броуновского движения и ослаблением межмолекулярных

взаимодействий. Гидрофильные частицы формируют более толстый гидратный слой на своей поверхности, что приводит к стабильно более высокой вязкости их дисперсий по сравнению с дисперсиями гидрофильно-липофильных частиц во всем исследованном диапазоне температур и концентраций.

Влияние температуры на модификацию поверхности НЧ изучено недостаточно, однако данный параметр играет критическую роль, поскольку высокие температуры могут вызывать разрыв связей, приводя к деградации материала [Ngouangna et al., 2022]. На примере работы [Čampelj et al., 2009] показано, что температура влияет на эффективность модификации НЧ с использованием (3-аминопропил)триэтоксисилана (APTES). Эксперименты выявили, что при комнатной температуре процесс протекает медленнее, чем при 50 °C, а дальнейшее повышение температуры не увеличивает концентрацию аминогрупп на поверхности. В другом исследовании [Sodipo et al., 2014] комбинация нагрева и перемешивания признана оптимальной для прививки APTES к поверхности НЧ оксида железа. Известно, что повышение температуры (выше 60 °C) интенсифицирует десорбцию молекул ПАВ с поверхности наночастиц, что приводит к последующей дестабилизации наножидкости [Ghadimi et al., 2011; Nasiri et al., 2011].

В [Das et al., 2016] исследовали влияние температуры на реологические свойства стабилизированных наножидкостей TiO_2. Показано, что вязкость наножидкостей, модифицированных как CTAB, так и уксусной кислотой, монотонно снижается с ростом температуры в диапазоне 20–60 °C. Авторы связывают это с уменьшением вязкости базовой жидкости и ослаблением межчастичных взаимодействий. При этом различие в вязкости между образцами наножидкостей, стабилизированных CTAB и уксусной кислотой, заметное при комнатной температуре, становится незначительным при более высоких температурах, что указывает на снижение роли адсорбированного слоя ПАВ в формировании реологического отклика системы при нагреве.

В работе [Chou and Liao, 2005], посвященной определению точки нулевого заряда TiO_2, была экспериментально зафиксирована отчетливая температурная

зависимость данного параметра. Авторами установлено, что при повышении температуры от 5 до 55 °C точка нулевого заряда смещалась с 6.62 до 5.61, соответственно. Наблюдаемый сдвиг объясняется температурной зависимостью констант кислотно-основного равновесия, характеризующих процессы протонирования и депротонирования поверхностных гидроксильных групп TiO_2.

В [Zhou et al., 2019] разработали наножидкость на основе амино-модифицированных наночастиц SiO2, функционализированных анионным ПАВ (Soloterra 964). Авторы продемонстрировали долговременную стабильность полученной системы в жестких условиях (65 °C и 15 мас.% NaCl) на протяжении 30 сут. Мониторинг гидродинамического диаметра частиц не выявил признаков агрегации модифицированных наночастиц (~71 нм), в то время как немодифицированные наночастицы в тех же условиях образовывали агломераты размером более 660 нм уже через 5 сут. Авторы связывают высокую стабильность с формированием на поверхности частиц плотного адсорбционного слоя ПАВ, который за счет стерического отталкивания и гидрофобных взаимодействий между алкильными цепями молекул ПАВ эффективно предотвращает агрегацию даже при высокой ионной силе и повышенной температуре.

Таким образом, анализ литературы демонстрирует, что, несмотря на значительный прогресс в области стабилизации нанодисперсий с использованием ПАВ, существующие подходы не обеспечивают универсального решения проблемы агрегативной устойчивости. Эффективность нековалентной модификации поверхности наночастиц обусловлена сложной совокупностью параметров, включая природу и концентрацию ПАВ, а также условия среды (pH, ионную силу и температуру), причём влияние последних остаётся изученным фрагментарно и не позволяет прогнозировать поведение дисперсий в технологически значимых условиях. Кроме того, в литературе отсутствуют систематические сравнительные исследования, раскрывающие фундаментальные физико-химические закономерности, которые определяют специфику межфазных взаимодействий дисперсий при модификации наночастиц различной химической природы (оксиды титана, алюминия, углеродные материалы) анионными и

катионными ПАВ. Установление таких закономерностей является необходимым для научно обоснованного создания стабильных дисперсий с контролируемыми свойствами, что и определяет актуальность настоящего исследования.

2. Методы и материалы исследования

2.1. Объекты исследования

В работе использовали наночастицы SiO_2 (Sigma-Aldrich, Германия, 637238, 99.5%, размер частиц 10–20 нм) и TiO_2 (TiO_2-SA, Sigma-Aldrich, Германия, 718467, ≥99.5%, 21 нм), графитоподобные углеродные наночастицы (C-NPs), полученные плазменной переработкой асфальтенов [Пак и др., 2022], наночастицы β-Bi_2O_3, полученные термическим разложением $BiC_2H_4(OH)$, а также наночастицы Ti–O, Fe–O и Al–O, полученные методом плазмодинамического синтеза [Shanenkov et al., 2019]: Ti–O (21.1 мас.% рутил; 21.1 мас.% анатаз и 40.8 мас.% γ-Ti_3O_5 фазы магнели), Fe–O (55 мас.% Fe_3O_4; 33 мас.% ε-Fe_2O_3 и 12 мас.% α-Fe_2O_3; средний размер частиц ~105 нм) и Al–O (50.7 мас.% γ-Al_2O_3; 20.7 мас.% δ-$MgAl_{26}O_{30}$ и 4.8 мас.% Al, средний размер частиц ~70 нм). Использовали анионный ПАВ додецилсульфат натрия (SDS, х.ч., PanReac, Германия), катионный ПАВ цетилтриметиламмония бромид (CTAB, Вектон, Россия, ч.), неионогенный ПАВ полисорбат 80 (Tween-80, Химпром-М, Россия, ос. ч.) и амфотерный ПАВ кокамидопропилбетаин (CAPB, ХИМПЭК, Россия, 45 мас.%).

Для измерений межфазного натяжения использовали *н*-гексан (Криохром, Россия, >99.9%). Для пробоподготовки использовали сверхчистую воду (<0.5 мкСм/см), полученную на установке УВОИ-”МФ”-1812 (Аквалаб, Россия). Бромид калия (PanReac, Германия, для ИК) использовали для изготовления таблеток для ИК-Фурье спектроскопии.

2.2. Методики и оборудование

2.2.1. Методика (I) модификации наночастиц поверхностно-активным веществом

Для модифицирования поверхности НЧ Ti–O и C-NPs в растворах SDS, 250 мг Ti–O и 75 мг C-NPs диспергировали в 25 мл фосфатного буферного раствора (pH 6.1) и 25 мл деионизированной воды соответственно с помощью УЗ ванны Град 28–35 (Град Технолоджи, Россия) в течение 10 мин при мощности 110 Вт. Затем дисперсии смешивали с 25 мл растворов SDS с концентрацией 2, 10, 20, 50 и 100 мМ с перемешиванием на магнитной мешалке ММ-135 (Таглер, Россия) в течение

2 ч. Модифицированные частицы отделяли от раствора центрифугированием (14 000 об/мин, 10 мин), дважды промывали деионизированной водой и сушили в термостате в течение 2 сут при 60 °C. Таким образом, получены наночастицы, модифицированные в растворах SDS и обозначаемые как Ti–O@1SDS, Ti–O@5SDS, Ti–O@10SDS, Ti–O@25SDS, Ti–O@50SDS и C-NPs@50SDS.

2.2.2. Методика (II) модификации наночастиц поверхностно-активным веществами

Для модифицирования поверхности НЧ Ti–O, Al–O и C-NPs смешивали реагенты в следующем соотношении: 0.1 г навески НЧ, 50 мл раствора ПАВ (1 и 20 мМ растворы CTAB, а также 10 и 50 мМ растворы SDS), 25 мл раствора электролита KCl с концентрацией 20 мМ и 25 мл деионизованной воды (ионная сила 5 мМ без учета влияния ПАВ). Модифицирование поверхности НЧ Ti–O и C-NPs проводили в 0.5 и 10 мМ растворах CTAB, а НЧ Al–O – в 5 и 25 мМ растворах SDS, что соответствовало молекулярным и мицеллярным концентрациям ПАВ.

Полученные смеси обрабатывали в УЗ ванне Град 28–35 (Град Технолоджи, Россия) в течение 10 мин и перемешивали на магнитной мешалке ММ-135 (Таглер, Россия) в течение 3 ч при мощности 110 Вт. По истечении этого времени, модифицированные наночастицы отделяли центрифугированием при 20000 об/мин и двукратно промывали дистиллированной водой. Полученные наночастицы сушили 16 ч при температуре 90 °C. Таким образом, получили порошки модифицированных НЧ: Ti–O@0.5CTAB, Ti–O@10CTAB, Al–O@5SDS, Al–O@25SDS, C-NPs@0.5CTAB и C-NPs@10CTAB.

2.2.3. Методики исследования модифицированных наночастиц

Для исследования модифицированных наночастиц использовали ИК-Фурье спектроскопию в режимах однократно нарушенного полного внутреннего отражения (ОНПВО) и пропускания. Таблетки KBr готовили с 0.1–0.5% мас. образцов исследуемых наночастиц, при помощи лабораторного пресса ПЛГ-20 (Lab Tools, Россия). ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-спектрометра Spectrum 100 Series (PerkinElmer, США) в следующих условиях:

спектральный диапазон 4000–400 $см^{-1}$, разрешение 2 $см^{-1}$, количество сканирований 16.

Элементный анализ модифицированных и немодифицированных наночастиц проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с использованием энергодисперсионного спектрометра EDX-8000 (Shimadzu, Япония) под вакуумом 8–12 Па (напряжение 15 / 50 кВ).

Термогравиметрический анализ (ТГА) НЧ проводили с использованием анализатора TGA/DSC 3+ Star System (Mettler Toledo, США) при скорости нагрева 20°C/мин в инертной атмосфере (N_2) со скоростью потока 50 мл/мин.

0.01 мас.% дисперсии модифицированных и немодифицированных НЧ в воде готовили в УЗ ванне Град 28–35 (Град Технолоджи, Россия) в течение 10 мин при мощности 110 Вт. Массы веществ измеряли на аналитических весах Pioneer PA64C (Ohaus, США) и лабораторных весах GF-403A (AND, Япония). Высушивание образцов проводили в воздушном термостате ТС-1/80М (Смоленское СКТБ СПУ, Россия).

2.2.4. Методики исследования стабильности дисперсий наночастиц

0.5 мл 0.02 мас.% дисперсии оксидных наночастиц помещали в кювету лазерного дифракционного анализатора частиц SALD-2300 (Shimadzu, Япония), заполненную 9.5 мл деионизованной воды (<0.5 мкСм/см), полученную на установке УВОИ-”МФ”-1812 (Аквалаб, Россия), или раствором SDS с концентрацией 5, 10 или 50 мМ, проводили измерения размеров частиц в течение 1 ч при перемешивании.

Распределение агрегатов НЧ по размерам и их дзета-потенциал в 0.01 мас.% дисперсиях модифицированных и немодифицированных НЧ измеряли методами динамического (DLS) и электрофоретического (ELS) светорассеяния, соответственно, при помощи анализатора частиц Litesizer 500 (Anton Paar, Австрия). Дисперсии готовили как в деионизованной воде, так и в растворах ПАВ. Для этого ~1 мл приготовленных дисперсий НЧ помещали в соответствующие кюветы анализатора и проводили измерения размеров частиц и дзета-потенциала.

Распределения частиц по размерам получали при термостатировании смеси при 25℃ в течение 1 мин.

По результатам исследования методом DLS регистрировали гидродинамический диаметр агрегатов НЧ [Bhattacharjee, 2016], по результатам ELS измеряли значения дзета-потенциала агрегатов НЧ [Varenne et al., 2019]. Частицы, имеющие дзета-потенциал между −30 и 30 мВ, проявляют тенденцию к коагуляции [Marsalek et al., 2014]. Соответственно, дисперсии, частицы которых имеют абсолютное значение дзета-потенциала свыше 30 мВ, считаются стабильными.

2.2.5. Методика исследования влияния pH на стабильность наночастиц

Для оценки влияния pH на стабильность 0.01 мас.% дисперсий наночастиц варьировании pH в диапазоне от 1 до 12. Для контроля и регулирования pH в дисперсиях использовали ионометр pX-150МИ (Измерительная техника, Россия), а также гидроксид натрия (ЛенРеактив, Россия, >99%), фосфорную кислоту (Компонент-Реактив, Россия, >99%) и фосфатные буферные растворы, приготовленные из гидроортофосфата (Merck, Германия, >99.9%) и дигидроортофосфата натрия (Merck, Германия, >99.9%).

2.2.6. Методика исследования влияния ионной силы на стабильность наночастиц

Для изучения влияния ионной силы на стабильность и агрегацию наночастиц Ti–O, Al–O и C-NPs готовили 0.01 мас.% дисперсии наночастиц в растворах, содержащих ПАВ и электролит (KCl, ЛенРеактив, Россия, ос.ч.) в диапазоне концентраций 0.5–500 мМ. Дисперсии обрабатывали УЗ в течение 10 мин при мощности 110 Вт для диспергирования НЧ.

Изучение влияния ионной силы на агрегацию наночастиц и их дзета-потенциал проводили как в молекулярных, так и в мицеллярных растворах ПАВ. Для наночастиц Al–O использовали растворы 10 и 50 мМ SDS, а для Ti–O и C-NPs – растворы 0.5 и 10 мМ CTAB, которые разбавляли 1:1 раствором KCl (1–1000 мМ).

При построении зависимостей переводили концентрацию электролита в ионную силу по следующей формуле, причем диссоциацией ПАВ пренебрегали:

$$I = \frac{1}{2}\sum C_i Z_i^2 \quad (4)$$

где I – ионная сила раствора, C_i – концентрация i-го иона в растворе, Z_i - заряд i-го иона в растворе.

2.2.7. Методика исследования влияния pH на стабильность наночастиц при фиксированной ионной силе

Для изучения влияния pH на стабильность дисперсий наночастиц при фиксированной ионной силе готовили 0.01 мас.% дисперсии наночастиц в растворах, содержащих раствор ПАВ и электролит KCl, а также HCl (Уралхиминвест, Россия, х.ч.) или NaOH (Уралхиминвест, Россия, х.ч.) для установления необходимого значения pH. Рабочие растворы готовили смешиванием компонентов в следующем соотношении: 25 мл 20 мМ раствора KCl, 25 мл деионизованной воды и 50 мл раствора ПАВ с удвоенной целевой концентрацией. В результате получали дисперсии с ионной силой 5 мМ и заданной концентрацией ПАВ. Для систем на основе Ti–O и C-NPs использовали CTAB в конечных концентрациях 0.25 или 5 мМ, а для системы Al–O/SDS в конечных концентрациях 5 или 25 мМ. Смеси обрабатывали УЗ в течение 10 мин при мощности 110 Вт для диспергирования НЧ. Затем доводили pH дисперсий до требуемого значения 3 М раствором соляной кислоты или гидроксида натрия.

2.2.8. Методика расчета межчастичных взаимодействий

Для количественной оценки механизмов коллоидной стабильности и интерпретации экспериментальных данных, полученных методами DLS и ELS, проведен расчет полной энергии межчастичного взаимодействия в рамках классической теории ДЛФО [Tadmor, 2001]. Данный подход позволяет разделить вклад электростатического отталкивания и ван-дер-ваальсова притяжения, оценить высоту энергетического барьера, предотвращающего коагуляцию, и определить условия потери устойчивости дисперсий.

Расчет проводили для сферических частиц одинакового размера. Полная энергия взаимодействия двух частиц ($U_{ДЛФО}$) как функция расстояния между их

поверхностями (h) складывается из электростатической (U_{el}) и ван-дер-ваальсовой (U_{vdW}) составляющих:

$$U_{ДЛФО} = U_{el} + U_{vdW} \quad (5)$$

Электростатическая составляющая (U_{el}) рассчитывалась в рамках модели постоянного поверхностного потенциала по формуле [Israelachvili, 2011; Agmo Hernández, 2023]:

$$U_{el} = 2\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 R\psi_0{}^2 \ln(1 + e^{(-\kappa h)}) \quad (6)$$

где:

- ψ_0 – поверхностный потенциал частицы, В. В расчетах использовали приближение $\psi_0 \approx \zeta$-потенциал, измеренный методом ELS;
- ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость воды (78.5 при 25 °C);
- ε_0 – электрическая постоянная ($8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м);
- R – средний радиус частицы, м;
- k_B – постоянная Больцмана ($1.381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);
- T – температура (298.15 К);
- q_0 – элементарный электрический заряд ($1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл);
- h – расстояние между частицами;
- κ – обратная дебаевская длина, рассчитываемая по формуле (7).

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000 N_A e^2 I}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}} \quad (7)$$

где:

- k_B – постоянная Больцмана ($1.381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);
- T – абсолютная температура (298.15 К);
- N_A – число Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$);
- e – элементарный заряд ($1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл);
- I – ионная сила раствора, моль/л.

Поскольку ионы, вносимые в раствор для коррекции pH, вносят существенный вклад в общую ионную силу, особенно в сильнокислой pH < 3 и сильнощелочной pH > 11 областях, для каждого конкретного значения pH

проводили индивидуальный расчет. Ионная сила I определена по формуле (4) из раздела 2.2.6. В расчете учитывались вклады фонового электролита KCl, диссоциированных ионов ПАВ в соответствующей концентрации и ионов, вносимых при регулировании pH (H^+ и Cl^- от HCl или Na^+ и OH^- от NaOH). Концентрации ионов H^+ и OH^- рассчитывались по измеренным значениям pH: $[H^+] = 10^{-pH}$, $[OH^-] = 10^{pH-14}$.

Ван-дер-ваальсова составляющая (U_{vdW}) для двух сферических частиц в дисперсионной среде рассчитывалась по упрощенной формуле Хамейкера:

$$U_{vdW} = \frac{A_{eff} R}{12h} \quad (8)$$

где:

- A_{eff} – эффективная константа Гамакера (постоянная Гамакера) для системы «частица–вода–частица», Дж. Использовались следующие значения, определенные из литературных данных для соответствующих материалов: $A_{eff}(TiO_2)=6.0\cdot10^{-20}$ Дж, $A_{eff}(Al_2O_3)=2.75\cdot10^{-20}$ Дж [Ackler et al., 1996], $A_{eff}(C) = 2.38\cdot10^{-19}$ Дж [Maurer et al., 2001].

Полная энергия $U_{ДЛФО}$ для каждой исследуемой системы (тип частиц, ПАВ, pH) рассчитана в диапазоне расстояний h от 0.1 до 30 нм с шагом 0.1–0.2 нм. Для наглядности и количественного сравнения все значения энергии нормированы на тепловую энергию k_BT (~$4.11\cdot10^{-21}$ Дж при 25 °C). Таким образом, конечным результатом являлась безразмерная величина – $U_{ДЛФО}/k_BT$.

2.2.9. Методика исследования влияния наночастиц на межфазное натяжение

Для оценки влияния НЧ на МФН на границе раздела фаз масло-вода использовали метод вращающейся капли на тензиометре SDT (Kruss, Германия). Стеклянный капилляр тензиометра заполняли тяжелой фазой – 0.01 мас.% дисперсией НЧ. Затем в неё вводили легкую фазу – *н*-гексан. Измерения МФН проводили при скорости вращения капилляра 8000–9000 об/мин при 25°C.

2.2.10. Методика определения концентрации додецилсульфата натрия методом спектрофотометрии с метиленовым синим

Концентрацию SDS в растворах определяли спектрофотометрическим методом, основанным на образовании ионного ассоциата анионного ПАВ с катионным красителем метиленовым синим [Chitikela et al., 1995; Sanchez Novoa et al., 2024].

Исходный раствор SDS с концентрацией 1000 мг/л готовили растворением 1.042 г додецилсульфата натрия в 500 мл деионизированной воды с последующим доведением объема до 1.0 л. Рабочий раствор SDS с концентрацией 10 мг/л готовили ежедневно путем разбавления 10 мл исходного раствора деионизированной водой до 1.0 л. Из рабочего раствора готовили серию стандартных растворов SDS с концентрациями 0.4, 0.6, 1.0, 1.2, 1.5, 2.0, 3.0 и 4.0 мг/л.

1 г/л раствор метиленового синего готовили растворением 100 мг метиленового синего в 100 мл деионизированной воды. 30 мл полученного раствора смешивали с 500 мл деионизированной воды, 41 мл 3 М серной кислоты (ос.ч., Экос-1, Россия) и 50 г $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ (Merck, Германия, >99.9%), предварительно растворенного в 200 мл деионизированной воды, после растворения компонентов объем доводили до 1.0 л, получая рабочий 0.03 г/л раствор метиленового синего.

В стеклянные пробирки объемом 50 мл помещали по 5.0 мл каждого стандартного раствора SDS. Растворы подщелачивали 3 М раствором гидроксида натрия (Уралхиминвест, Россия, х.ч.) до pH > 8.3 по фенолфталеину (ч.д.а., Химреактивснаб, Россия), затем добавляли несколько капель 3М раствора серной кислоты до обесцвечивания индикатора. Добавляли 2.0 мл метиленового синего реагента и 2.0 мл хлороформа (ос.ч., Криохром, Россия). Пробирки закрывали и перемешивали на ротаторе MX-RL-Pro (Biobase, Китай) при 70 об/мин в течение 3 мин. После расслоения фаз нижний хлороформный экстракт, содержащий окрашенный ионный ассоциат, отбирали пипеткой Пастера и переносили во вторую пробирку. Процедуру экстракции повторяли дважды, каждый раз добавляя

2.0 мл свежего хлороформа. Объединенный экстракт (6.0 мл) доводили до объема 20.0 мл хлороформом.

Оптическую плотность полученных растворов измеряли на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 400–700 нм с шагом 0.2 нм в стеклянных кюветах с толщиной оптического слоя 1 см. В качестве раствора сравнения использовали хлороформ. Для каждого стандартного раствора регистрировали спектр поглощения и определяли значение оптической плотности при длине волны 652 нм, соответствующей максимуму поглощения ионного ассоциата.

Градуировочную зависимость строили в координатах оптическая плотность (А) – концентрация SDS (мг/л). Обработку данных проводили методом линейной регрессии.

Предел обнаружения (C_{lim}) и предел количественного определения (C_{min}) рассчитывали по следующим формулам:

$$C_{lim} = \frac{3s_0}{b} \quad (9)$$

$$C_{min} = \frac{10s_0}{b} \quad (10)$$

где s_0 – стандартное отклонение остатков регрессии, b – угловой коэффициент градуировочного графика.

2.2.11. Построение изотерм адсорбции додецилсульфата натрия на Al–O

Адсорбцию SDS на поверхности наночастиц Al–O исследовали в статических условиях. Навеску Al–O массой 50 мг помещали в стеклянные сосуды объемом 100 мл. Добавляли раствор SDS заданной концентрации, 12.5 мл 20 мМ раствора KCl и деионизированную воду для получения общего объема дисперсии 50 мл. Конечные концентрации SDS в модифицирующих растворах варьировались в диапазоне от 0.0069 до 37 мМ.

Полученные дисперсии обрабатывали в УЗ ванне Град 28–35 (Град Технолоджи, Россия) в течение 10 мин при мощности 110 Вт для диспергирования

наночастиц. Затем смеси перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 ч при температуре 24–26 °C.

После завершения перемешивания дисперсии центрифугировали при 14000 об/мин в течение 15 мин для отделения наночастиц. Надосадочную жидкость отбирали для определения равновесной концентрации SDS. Для образцов с высокой исходной концентрацией ПАВ (2.5 мМ и выше) надосадочную жидкость перед анализом разбавляли деионизированной водой для приведения концентрации в рабочий диапазон градуировочной зависимости (0.4–4.0 мг/л). Концентрацию SDS в надосадочной жидкости, а также в исходных растворах SDS, определяли по методике, описанной в разделе 2.2.10. Все адсорбционные эксперименты проводили не менее трех раз.

Сорбционную емкость q (ммоль/г) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций ПАВ:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \tag{11}$$

где C_0 – исходная концентрация SDS в растворе, ммоль/л; C – равновесная концентрация SDS после адсорбции, ммоль/л; V – объем дисперсии, л; m – масса навески наночастиц, г.

По полученным данным строили изотермы адсорбции в координатах $q – C$. Для описания изотерм использовали модели Ленгмюра и Фрейндлиха.

Модель Ленгмюра описывает мономолекулярную адсорбцию на гомогенной поверхности с одинаковой энергией адсорбционных центров и отсутствием латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами [Kalam et al., 2021]:

$$q = \frac{q_0 K_L C}{1 + K_L C} \tag{12}$$

где q_0 – максимальная адсорбционная емкость, ммоль/г; K_L – константа Ленгмюра, л/ммоль. Линеаризация уравнения Ленгмюра позволяет определить параметры модели:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_L q_0} + \frac{C}{q_0} \quad (13)$$

Модель Фрейндлиха является эмпирической и описывает адсорбцию на гетерогенной поверхности с образованием полимолекулярного слоя [Kalam et al., 2021]:

$$q = bC^{1/n} \quad (14)$$

где b – константа Фрейндлиха, характеризующая адсорбционную емкость, (ммоль/г)·(л/ммоль)$^{1/n}$; 1/n – параметр, отражающий интенсивность адсорбции и степень гетерогенности поверхности. Линеаризованная форма уравнения имеет вид:

$$\ln q = \ln b + \frac{1}{n} \ln C \quad (15)$$

Для оценки качества аппроксимации экспериментальных данных моделями Ленгмюра и Фрейндлиха рассчитывали среднеквадратичную ошибку *RMSE*:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left(q_{i,\text{эксп}} - q_{i,\text{теор}}\right)^2} \quad (16)$$

где $q_{i,эксп}$ – экспериментальное значение адсорбции, $q_{i,теор}$ – значение, рассчитанное по модели, n – число экспериментальных точек.

2.2.12. Методика исследования агрегативной устойчивости дисперсий наночастиц методом спектрофотометрии

Агрегативную устойчивость водных дисперсий наночастиц Ti–O, Al–O, C-NPs до и после модификации ПАВ исследовали спектрофотометрическим методом по изменению оптической плотности во времени [Keller et al., 2010.; Quik et al., 2012.; Qiu et al., 2020].

Для приготовления 0.01 мас.% дисперсий 5.0 мг наночастиц помещали в стеклянные пробирки и добавляли 50 мл деионизированной воды. Гомогенизацию проводили на ротаторе MX-RL-Pro (Biobase, Китай) при 70 об/мин в течение 30 мин, затем пробы диспергировали в УЗ ванне Град 28–35 (Град Технолоджи, Россия) в течение 10 мин при 110 Вт.

Для исключения влияния седиментационной составляющей устойчивости перед каждым измерением пробирки с дисперсией ресуспендировали на ротаторе в течение 3 мин при скорости вращения 70 об/мин. Непосредственно после ресуспендирования 3 мл дисперсии переносили в стеклянную кювету с толщиной оптического слоя 10 мм и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 200–700 нм с шагом 0.2 нм. В качестве раствора сравнения использовали деионизированную воду.

Относительную концентрацию неагрегированных частиц в момент времени t рассчитывали по формуле:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{A_t(\lambda_{\text{фикс}})}{A_0(\lambda_{\text{фикс}})} \qquad (17)$$

где C_t и C_0 – концентрации неагрегированных частиц в момент времени t и в начальный момент времени, соответственно, A_t и A_0 – оптическая плотность при фиксированной длине волны в момент времени t и в начальный момент времени. В качестве $\lambda_{\text{фикс}}$ использовали длину волны, соответствующую максимуму поглощения в спектре исходной дисперсии для каждого типа наночастиц. Общая продолжительность эксперимента составляла 23–31 сут.

3. Выбор условий модификации наночастиц поверхностно-активными веществами

3.1. Выбор наночастиц

На начальном этапе проведен отбор наночастиц, способных формировать стабильные дисперсии в растворах додецилсульфата натрия (SDS). В работе исследованы три группы наночастиц: коммерческие SiO_2 и TiO_2-SA (Sigma-Aldrich); наночастицы оксидов железа, алюминия и титана (Fe–O, Al–O, Ti–O), полученные методом плазмодинамического синтеза; а также наночастицы β-Bi_2O_3, полученные термическим разложением $BiC_2H_4(OH)$, и углеродные наночастицы (C-NPs), синтезированные плазменной переработкой асфальтенов. Выбор SDS в качестве модификатора обусловлен его широкой распространенностью, низкой стоимостью и распространённостью его использования в качестве модельного анионного ПАВ при изучении стабилизации нанодисперсий [Negin et al., 2017; Heydari et al., 2019]. Стабильность дисперсий оценивали методом лазерной дифракции [Klimkevicius et al., 2015; Gontijo et al., 2020]. Критерием отбора служил размер агрегатов: для сохранения наноразмерных свойств и развитой поверхности частиц размер агрегатов в стабильных дисперсиях должен быть минимальным и, согласно литературным данным, не превышать субмикронного диапазона [Wu et al., 2023]. Исследование коммерческих наночастиц SiO_2 и TiO_2-SA показало, что их агрегаты существенно превышают указанный критерий (рисунок 3). Для SiO_2 модальный размер агрегатов в воде составлял ~100 мкм, в растворах SDS он снижался до 60–70 мкм, что на несколько порядков выше допустимого.

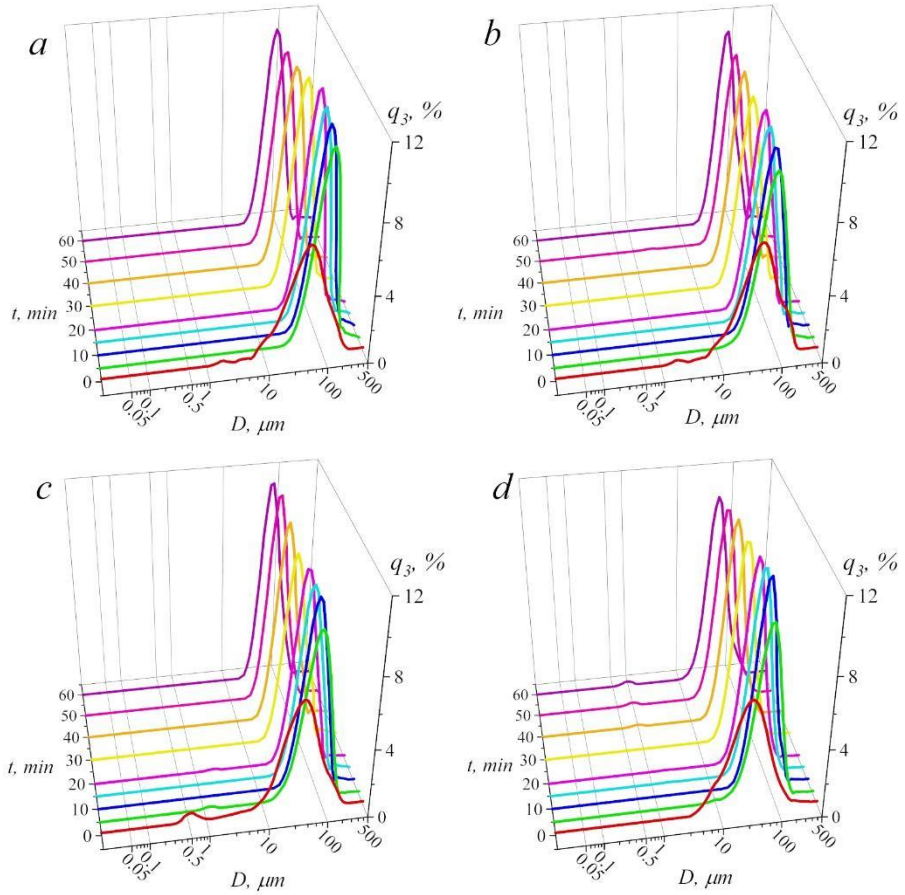


Рисунок 3 – Распределение агрегатов НЧ SiO_2 по размерам: *a* - в воде, *b* - в 5 мМ SDS; *c* - в 10 мМ SDS; *d* - в 50 мМ SDS

Наночастицы TiO_2-SA демонстрировали меньшие размеры агрегатов по сравнению с SiO_2, однако также не достигали требуемых значений (рисунок 4). В водной среде основная фракция агрегатов имела размер ~32 мкм. В растворах SDS наблюдалась нелинейная зависимость размера агрегатов от концентрации ПАВ: при 5 мМ SDS размер снижался до ~4 мкм, тогда как при 10 и 50 мМ SDS возрастал до ~127 и ~71 мкм соответственно.

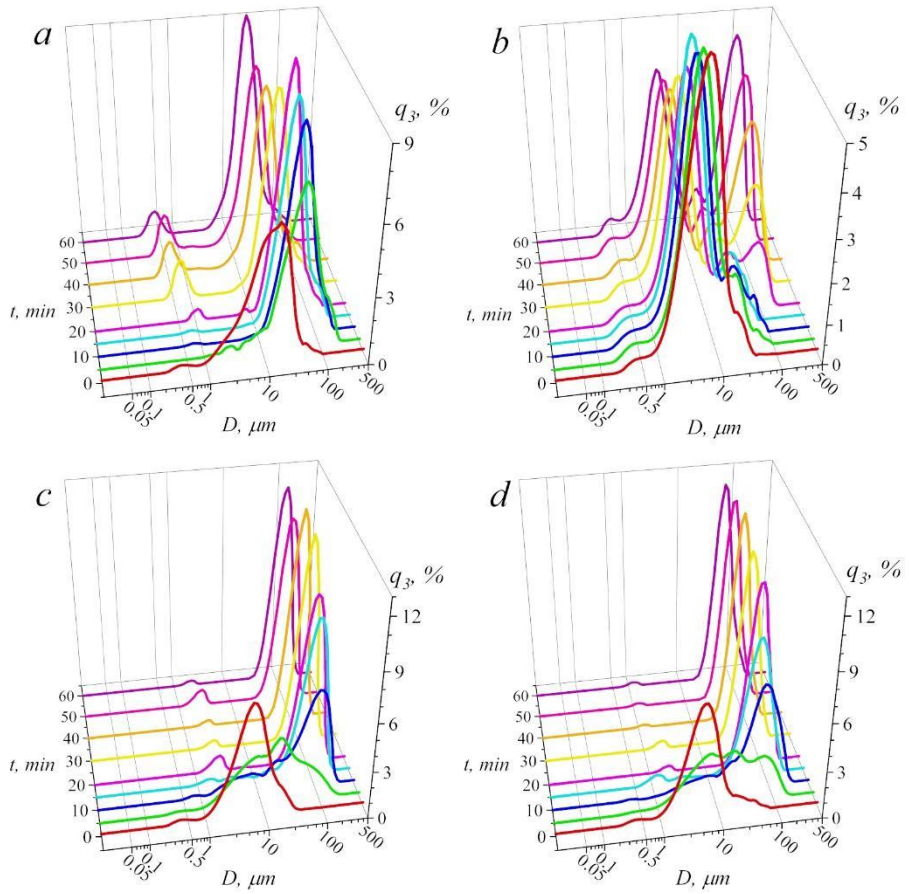


Рисунок 4 – Распределение агрегатов НЧ TiO_2-SA по размерам: *a* - в воде, *b* - в 5 мМ SDS; *c* - в 10 мМ SDS; *d* - в 50 мМ SDS

Дальнейший анализ проведен для наночастиц оксидов железа, алюминия и титана, полученных плазмодинамическим синтезом. Данные наночастицы характеризуются гетерогенным фазовым составом [Shanenkov et al., 2019]. Система Fe–O представляет собой смесь магнетита (Fe_3O_4), гематита (α-Fe_2O_3) и ε-Fe_2O_3. Состав Al–O включает γ-Al_2O_3 и шпинельную фазу. Ti–O содержит не только кристаллические модификации TiO_2 (рутил и анатаз), но и нестехиометрические оксиды титана (фазы Магнелли).

Наночастицы Fe–O в воде и в растворах SDS с концентрацией 5 и 50 мМ проявляли низкую стабильность. Наблюдалась быстрая седиментация в течение 30 мин (рисунок 5 a, b, d). В 10 мМ растворе SDS формируется стабильная бимодальная система с модальными диаметрами 0.16 и 2.29 мкм (рисунок 5 c). Субмикронная фракция 0.16 мкм сосуществует с более крупными агрегатами,

поэтому полная доля частиц размером менее 1 мкм не может быть достоверно установлена данным методом.

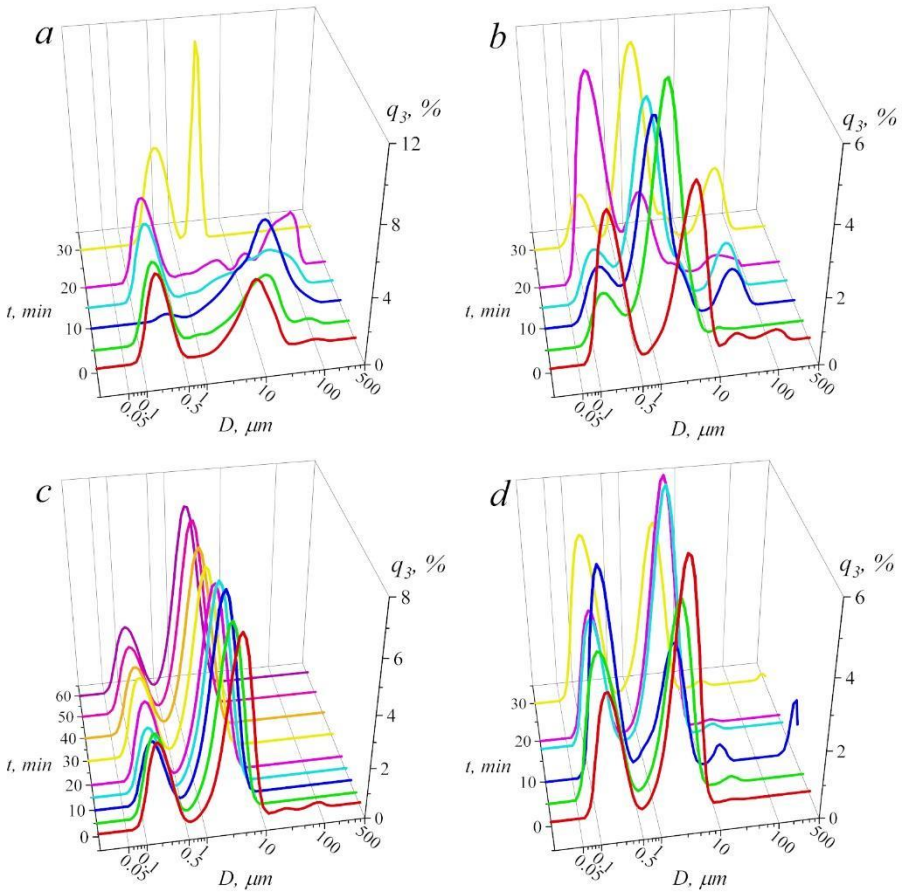


Рисунок 5 – Распределение агрегатов НЧ Fe–O по размерам: *a* - в воде, *b* - в 5 мМ SDS; *c* - в 10 мМ SDS; *d* - в 50 мМ SDS

Для Al–O во всех исследованных средах наблюдалось полимодальное распределение агрегатов в широком диапазоне от 20 нм до 160 мкм (рисунок 6). Дисперсии обладают низкой стабильностью и оседают в течение 30 мин. Согласно [Pei et al., 2021], при лазерной дифракции полидисперсных систем возможно слияние сигналов от разных фракций и завышение погрешности для субмикронных частиц в присутствии микронных агрегатов, что ограничивает количественную интерпретацию результатов для Al–O.

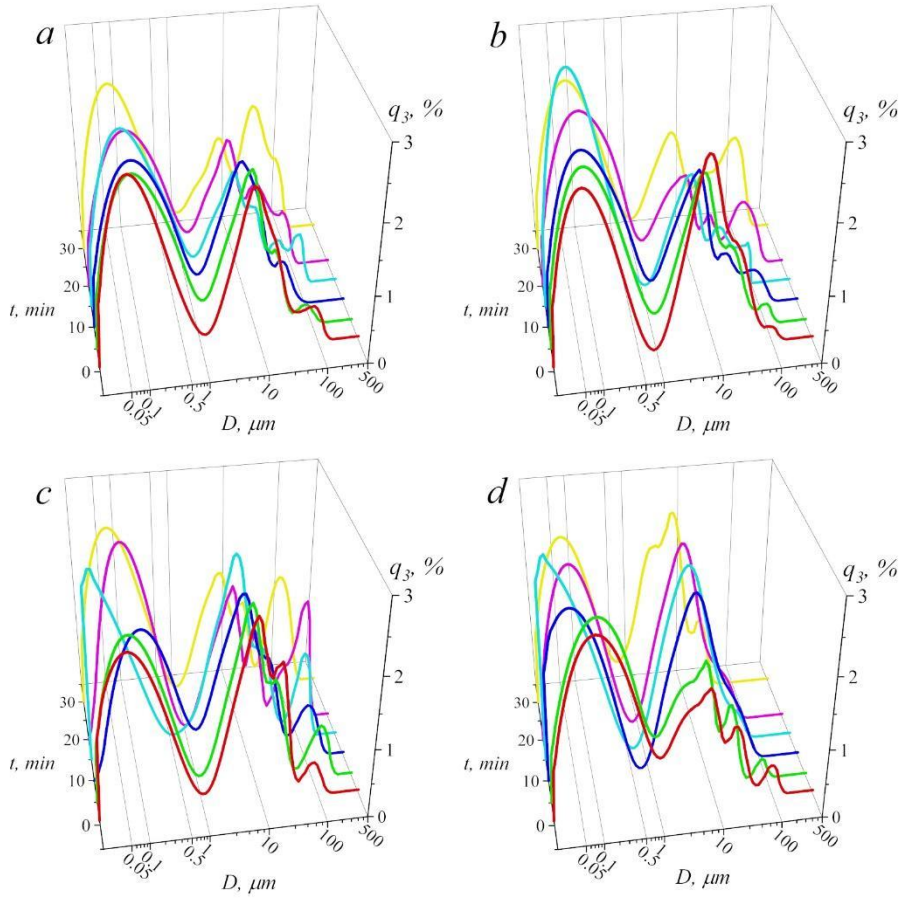


Рисунок 6 – Распределение агрегатов НЧ Al–O по размерам: *a* - в воде, *b* - в 5 мМ SDS; *c* - в 10 мМ SDS; *d* - в 50 мМ SDS

В отличие от рассмотренных систем, наночастицы Ti–O и β-Bi_2O_3 в присутствии SDS формировали агрегаты, по размеру сопоставимые с критерием отбора (рисунок 7 a). Для Ti–O в водной среде наблюдалось нестабильное поведение с формированием двух фракций 0.4 и 24.9 мкм за 60 мин. В растворах SDS всех исследованных концентраций система стабилизированная и демонстрирует преимущественно мономодальное распределение с размером ~0.4 мкм (рисунок 7 b–d). При увеличении концентрации SDS до 10 и 50 мМ отмечалось некоторое возрастание доли агрегатов размером 1–10 мкм.

Наночастицы β-Bi_2O_3 в воде образуют крупные агрегаты ~90 мкм (рисунок 8 a). Введение SDS приводило к стабилизации дисперсий: во всем диапазоне концентраций формировалось бимодальное распределение с фракциями ~0.18 и ~6.94 мкм (рисунок 8 b–d).

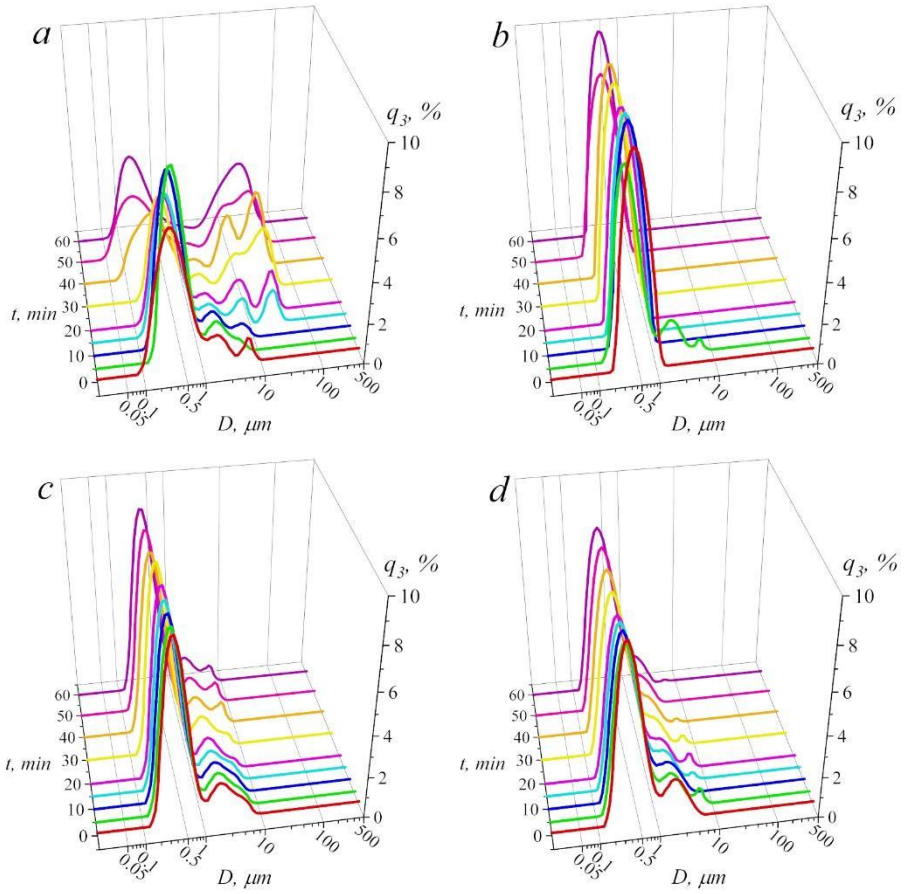


Рисунок 7 – Распределение агрегатов НЧ Ti–O по размерам: *a* - в воде, *b* - в 5 мМ SDS; *c* - в 10 мМ SDS; *d* - в 50 мМ SDS

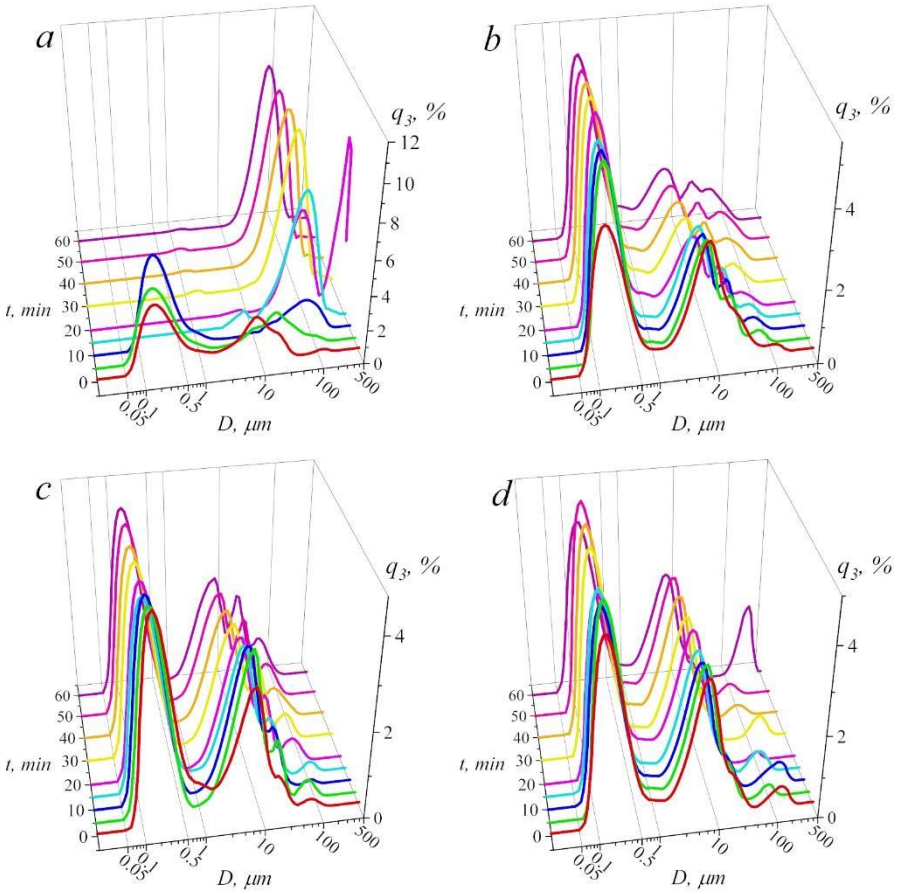


Рисунок 8 – Распределение агрегатов НЧ β-Bi_2O_3 по размерам: *a* - в воде, *b* - в 5 мМ SDS; *c* - в 10 мМ SDS; *d* - в 50 мМ SDS

Таким образом, две исследованные системы Ti–O и β-Bi_2O_3 в присутствии SDS демонстрировали сочетание стабильности во времени и размера агрегатов, близкого к субмикронному диапазону. Обе системы проявляют чувствительность к концентрации ПАВ, выражающуюся в изменении доли субмикронной фракции. На основании этих критериев наночастицы Ti–O и β-Bi_2O_3 выбраны для дальнейшего изучения влияния pH на их агрегационное поведение.

3.2. Влияние pH на агрегацию наночастиц

Заряд поверхности наночастиц определяется как их собственной химической природой, так и переносом заряда из дисперсионной среды. Например, для гидратированных оксидных поверхностей (M–OH) характерна переменная величина заряда, которая прямо зависит от pH среды. В кислых растворах происходит протонирование поверхностных гидроксильных групп с образованием $M–OH_2^+$, что приводит к появлению положительного заряда на поверхности. В щелочных условиях наблюдается депротонирование с образованием $M–O^-$, что придает поверхности отрицательный заряд [Zhu et al., 2017]. Методами динамического и электрофоретического светорассеяния (DLS и ELS) исследовано влияние pH на агрегацию наночастиц Ti–O и β-Bi_2O_3, выбранных для исследования на предыдущем этапе (раздел 3.1). Измерения проводили в присутствии 5 мМ SDS при фиксированной ионной силе [Kim et al., 2014].

Для наночастиц Ti–O обнаружена зависимость размера агрегатов от pH (рисунок 9а). В водной дисперсии (без буфера и SDS) медианный диаметр агрегатов составлял 200 нм. Добавление SDS без контроля pH приводит к увеличению размера агрегатов примерно в 1.6 раза. Наименьшие агрегаты размером 170–180 нм формировались в интервале pH 5.0–6.5. В кислой среде при pH < 5 размер агрегатов возрастал до ~900 нм, что связано с протонированием поверхностных групп и снижением электростатической стабилизации. В щелочной

области при pH > 7 также отмечается увеличение размера агрегатов (до 650 нм). Таким образом, область pH 5.0–6.5 является единственно оптимальной для формирования устойчивых дисперсий Ti–O в присутствии SDS.

Для наночастиц β-Bi_2O_3 (рисунок 9b) во всех исследованных условиях размер агрегатов превышал 1200 нм. Минимальный размер агрегатов 1210 нм зафиксирован в водной дисперсии без ПАВ. Добавление SDS приводит к увеличению размера агрегатов до 1690 нм. Также общей закономерностью является увеличение размера агрегатов в присутствии SDS при сравнении с результатами для водной дисперсии для всего диапазона pH, за исключением сильнокислой области около pH 3.

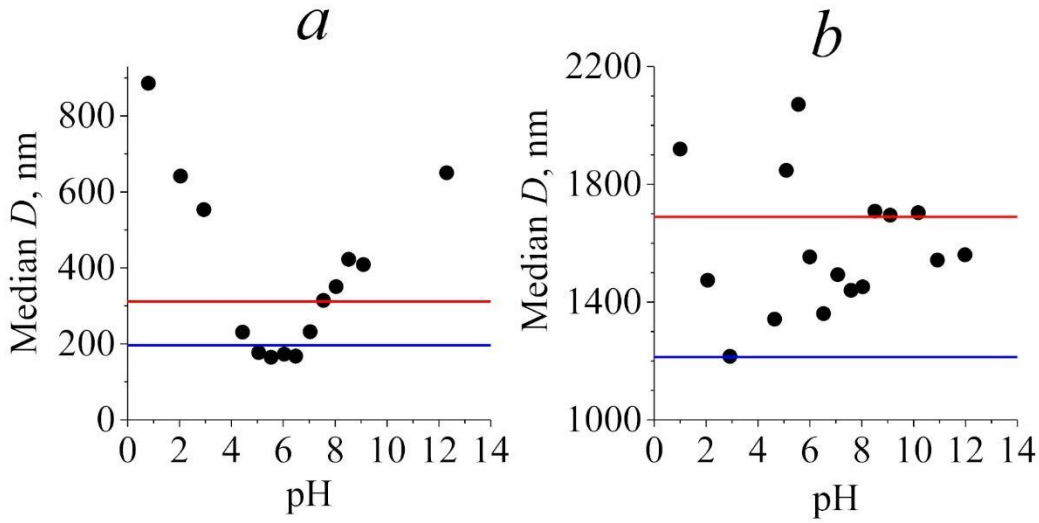


Рисунок 9 – Зависимости медианных диаметров частиц Ti–O (*a*) и β-Bi_2O_3 (*b*) от pH дисперсии в присутствии 5 мМ SDS (маркеры), без контроля pH в присутствии SDS (синие линии) и без контроля pH в отсутствии ПАВ (красные линии)

Данные по дзета-потенциалу (рисунок 10) согласуются с результатами измерений размеров агрегатов. Для Ti–O область pH 4.5–7.5 характеризуются высокими абсолютными значениями дзета-потенциала, что подтверждает устойчивое состояние дисперсии. Для β-Bi_2O_3 значения дзета-потенциала, достаточные для стабилизации, достигнуты только в сильнокислой (pH 2) и сильнощелочной (pH 10–12) областях.

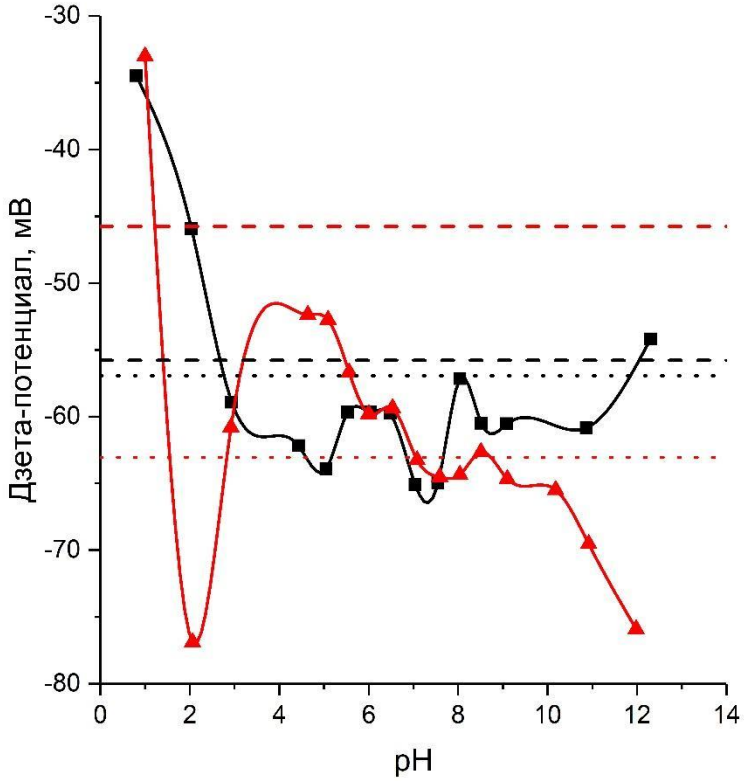


Рисунок 10 – Зависимости дзета-потенциала частиц Ti–O (черная сплошная линия) и β-Bi_2O_3 (красная сплошная линия) от pH дисперсии в присутствии 5 мМ SDS, без контроля pH в присутствии SDS (штриховые линии), а также без контроля pH и в отсутствии ПАВ (пунктирные линии)

На основании полученных данных установлено, что наночастицы β-Bi_2O_3 демонстрируют низкую стабильность в исследованных условиях и не будут в дальнейшем рассмотрены вследствие образования крупных агрегатов (>1200 нм) во всем диапазоне pH, а также дополнительной дестабилизации системы в присутствии SDS. В отличие от β-Bi_2O_3, наночастицы Ti–O проявили высокую стабильность и предсказуемое поведение при варьировании pH. Наличие области pH 5.0–6.5, в которой формируются агрегаты минимального размера (170–180 нм), позволяет рассматривать Ti–O для дальнейших исследований.

3.3. Выбор поверхностно-активных веществ для коллоидной стабилизации и модификации наночастиц

Методы DLS и ELS использованы для выявления ПАВ, обеспечивающих устойчивую коллоидную стабильность дисперсий Ti–O, Al–O и C-NPs (0.01 мас.%) и, следовательно, подходящих для модификации поверхности (рисунок 11–13).

Исследование дисперсий Ti–O в растворах CTAB и Al–O в растворах SDS методами DLS и ELS показало, что зависимости как среднего диаметра частиц, так и ζ-потенциала от концентрации ПАВ имеют качественно сходный характер для каждой из этих двух пар дисперсионных частиц и ПАВ (рисунок 11a и 12b). При низких концентрациях введение противоположно заряженного ПАВ вызывает постепенное смещение ζ-потенциала к нулевому значению и приводит к появлению выраженного максимума на зависимости среднего диаметра агрегатов. При этом ζ-потенциал меняет знак, пересекая изоэлектрическую точку при концентрациях ~0.05 мМ CTAB для Ti–O и ~0.3 мМ SDS для Al–O соответственно. В этом случае адсорбция ПАВ протекает преимущественно за счет электростатического взаимодействия, в результате чего на поверхности частиц формируются отдельные гемимицеллы, компенсирующие заряд. Компенсация заряда приводит к снижению электростатического отталкивания между частицами, в результате адсорбция ПАВ способствует гидрофобизации поверхности и, как следствие, вызывает быструю агрегацию частиц [Phan and Haes, 2019; Chen and Elimelech, 2006].

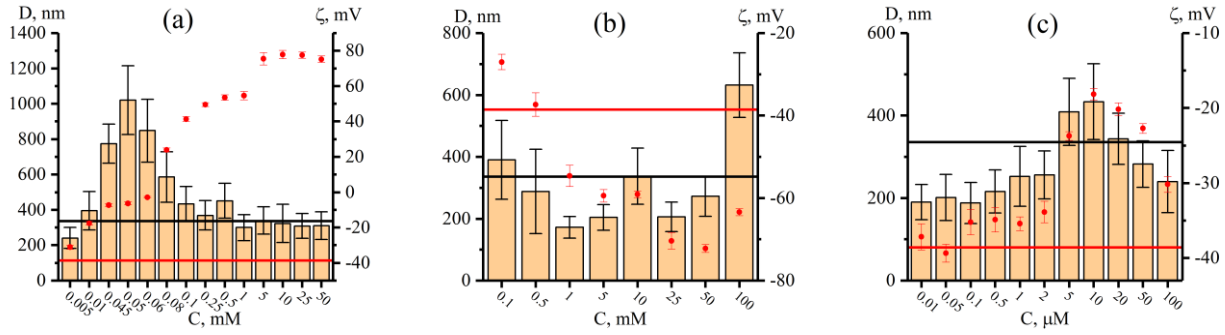


Рисунок 11 – Зависимость среднего диаметра (D, столбцы) и ζ-потенциала (красные символы) от концентрации ПАВ (C) в 0.01 мас.% дисперсиях Ti–O в присутствии (a) CTAB, (b) SDS и (c) Tween-80. Горизонтальные линии: значения для дисперсий без ПАВ (D = 340 ± 40 нм, ζ = −38.6 ± 2.3 мВ)

При концентрациях, превышающих изоэлектрическую точку, дальнейший рост содержания CTAB или SDS обусловливает обращение (перезарядку) поверхностного заряда частиц и восстановление устойчивости дисперсий. Описанная картина соответствует переходу от монослойной или гемимицеллярной адсорбции к формированию бислоев либо поверхностно-ассоциированных мицеллярных структур (адмицелл). В таких структурах головные группы ПАВ ориентированы в объем раствора, что приводит к восстановлению высоких по абсолютной величине значений ζ-потенциала [Ngouangna et al., 2022; Heinz H. et al., 2017]. Для Ti–O в CTAB эта электростатическая рестабилизация наблюдается в широком диапазоне концентраций 0.1–50 мМ, в то время как Al–O в SDS становится коллоидно стабильным при 25–50 мМ SDS, где абсолютное значение ζ-потенциала превышает 50 мВ, что характерно для электростатически стабилизированных дисперсий, а средний диаметр снижается, выходя на постоянное значение порядка 300–400 нм (рисунок 11a, рисунок 12b).

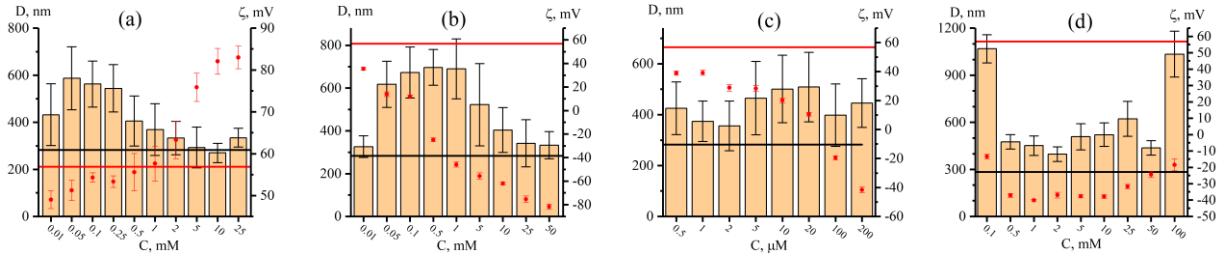


Рисунок 12 – Зависимость среднего диаметра (D, столбцы) и ζ-потенциала (красные символы) от концентрации ПАВ (C) в 0.01 мас.% дисперсиях Al–O в присутствии (a) CTAB, (b) SDS, (c) Tween-80 и (d) CAPB. Горизонтальные линии: значения для дисперсий без ПАВ (D = 283 ± 2 нм, ζ = 56.9 ± 0.6 мВ)

Зависимости среднего диаметра и ζ-потенциала частиц в дисперсиях Al–O от концентрации CTAB носят более сложный характер (рисунок 12a). В области очень низких концентраций CTAB 0.01–0.5 мМ добавление ПАВ вызывает резкое увеличение среднего диаметра по сравнению с дисперсией Al–O без ПАВ, тогда как ζ-потенциал остается положительным, снижаясь лишь незначительно. Это свидетельствует об образовании крупных, но слабо заряженных агрегатов, в отличие от случая прямой нейтрализации заряда [Erdogan and Bayar, 2026]. При более высоких концентрациях CTAB (≥ 0.5–1 мМ) ζ-потенциал возрастает, вновь

достигая высоких положительных значений, а средний диаметр снижается, что указывает на частичную рестабилизацию дисперсии.

Композиционная гетерогенность образца Al–O обуславливает различия в поверхностной химии и точках нулевого заряда для частиц разного типа [Shanenkov et al., 2023; Sivkov et al., 2019]. Следовательно, при нейтральном pH (6~7) порошок представляет собой смесь частиц, несущих как положительный, так и (в меньшей доле) отрицательный поверхностный заряд. В таких условиях CTAB будет преимущественно адсорбироваться на отрицательно заряженной фракции частиц, способствуя образованию нейтральных или слабо заряженных агрегатов за счет взаимодействия с положительно заряженными частицами. Крупные агрегаты доминируют в сигнале DLS, что проявляется в виде резкого скачка регистрируемого размера при низких концентрациях CTAB, даже несмотря на возможное сохранение части диспергированных частиц.

В противоположность этому, дисперсии Ti–O в присутствии SDS и Tween-80 (рисунок 11 b, c), а также Al–O в растворах Tween-80 и CAPB (рисунок 12 c, d) во всём исследованном диапазоне концентраций характеризуются либо значительными размерами агрегатов, либо низкими абсолютными значениями ζ-потенциала (<40 мВ). Это указывает на неспособность данных ПАВ обеспечить эффективную электростатическую или стерическую стабилизацию. В случае системы Ti–O в SDS неэффективность обусловлена электростатическим отталкиванием между отрицательно заряженной поверхностью частиц и анионной головной группой SDS, что препятствует плотной адсорбции. Для Tween-80 и CAPB слабая стабилизирующая способность связана с особенностями их молекулярной структуры. Tween-80 представляет собой неионный ПАВ с объемной гидрофильной головной группой на основе полиоксиэтилена, а CAPB – амфотерный ПАВ с крупной цвиттерионной головной группой. Высокая гидрофильность этих головных групп определяет их сильную гидратацию и, как следствие, низкое сродство к адсорбции на гидрофильных оксидных поверхностях в водной среде. Это не приводит к формированию плотного адсорбционного слоя, способного создать достаточно высокий электростатический или выраженный

стерический барьер [Cortés et al., 2021; Ngouangna et al., 2022); Guerrini et al., 2018; Heinz et al., 2017]. Таким образом, в качестве систем для дальнейшего изучения выбраны пары дисперсионных частиц и ПАВ, демонстрирующие классический механизм стабилизации противоположно заряженным ионным ПАВ: CTAB для Ti–O и SDS для Al–O. Эти системы показали чёткую последовательность нейтрализации заряда, агрегации в изоэлектрической точке и последующей электростатической рестабилизации, что представляет значительный интерес для исследований модификации поверхности и межфазного поведения.

C-NPs в основном взаимодействуют с ПАВ посредством гидрофобного притяжения между их графитовой поверхностью и углеводородными хвостами молекул ПАВ (рисунок 13). Среди исследованных ПАВ CTAB обеспечивает наиболее эффективную стабилизацию дисперсий C-NPs (рисунок 13a): в его присутствии ζ-потенциал частиц монотонно возрастает до значений порядка +80 мВ, а средний диаметр уменьшается примерно до 650 нм. Такая динамика указывает на эффективное обращение заряда поверхности и частичное разрушение рыхлых первичных агрегатов. Для анионного SDS (рисунок 13b) характерны широкие и плохо воспроизводимые распределения частиц по размерам, что соответствует нестабильному состоянию дисперсии. В то время как Tween-80 и CAPB вызывают лишь незначительные изменения ζ-потенциала и размера частиц (рисунок 13 c, d). Таким образом, полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что для эффективной стабилизации гидрофобных C-NPs предпочтительным является использование катионного ПАВ, такого как CTAB. Это обусловлено тем, что его молекулы эффективно адсорбируются на гидрофобной графитовой поверхности за счёт взаимодействия углеводородных хвостов, а катионная головная группа, ориентированная в раствор, обеспечивает возникновение высокого электрического заряда, достаточного для стабилизации дисперсии, что хорошо согласуется с литературными данными по модификации углеродных наноматериалов ПАВ [Kumar and Bohidar, 2010].

Поведение дисперсии C-NPs в присутствии амфотерного ПАВ CAPB (рисунок 13d) существенно отличается от картин, наблюдаемых для ионных ПАВ.

Головная группа CAPB представляет собой цвиттерион, содержащий одновременно четвертичный аммоний и карбоксилат, что в условиях, близких к нейтральному pH, обеспечивает её общую электронейтральность. На гидрофобной поверхности C-NPs адсорбция CAPB протекает преимущественно посредством гидрофобной ассоциации, с ориентацией гидрофобного алкильного хвоста к поверхности и цвиттерионной головной группы – в сторону водной фазы. Образующийся таким образом адсорбционный слой обладает лишь незначительным зарядом, что объясняет регистрируемые умеренные значения ζ-потенциала. Одновременно подобная ориентация молекул усиливает гидрофобность поверхности модифицированных частиц. Неспособность слабозаряженного слоя создать достаточный электростатический барьер в сочетании с возросшей гидрофобностью приводит к наблюдаемому росту крупных агрегатов. Аналогичный эффект – умеренные значения |ζ| (обычно менее 20–30 мВ) в сочетании со склонностью к агрегации – отмечался в литературе для систем, стабилизированных CAPB, где доминирующую роль играют стерические и гидрофобные взаимодействия, а не электростатическое отталкивание [Kumar and Bohidar, 2010; Blinov et al., 2022; Joshi et al., 2022; Pucek-Kaczmarek, 2024]. Таким образом, в отличие от ионных ПАВ, адсорбция CAPB на C-NPs в данных условиях индуцирует дополнительную гидрофобизацию поверхности при отсутствии эффективного зарядового барьера, что приводит не к стабилизации, а к коагуляции дисперсии.

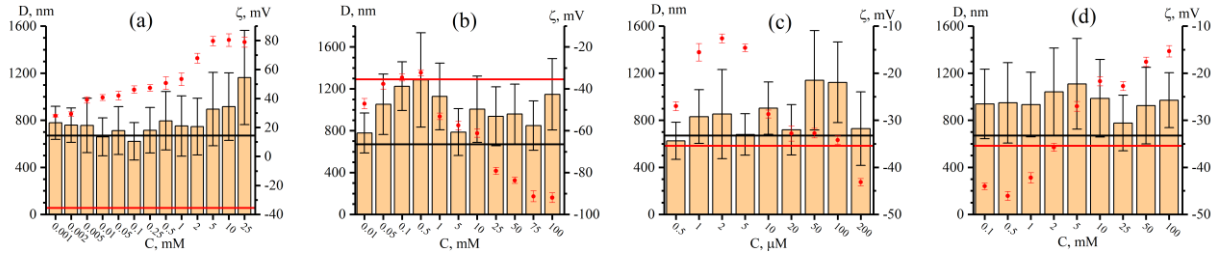


Рисунок 13 – Зависимость среднего диаметра (D, столбцы) и ζ-потенциала (красные символы) от концентрации ПАВ (C) в 0.01 мас.% дисперсиях C-NPs в присутствии (a) CTAB, (b) SDS, (c) Tween-80 и (d) CAPB. Горизонтальные линии: значения для дисперсий без ПАВ (D = 670 ± 60 нм, ζ = −35.4 ± 0.8 мВ)

Проведенный сравнительный анализ методами DLS и ELS позволяет сделать вывод, что противоположно заряженные ионные ПАВ (CTAB для Ti–O и C-NPs, а также SDS для Al–O) реализуют классический механизм коллоидной стабилизации, который включает последовательные стадии нейтрализации поверхностного заряда, агрегации вблизи изоэлектрической точки и электростатической рестабилизации при перезарядке поверхности. На основании экспериментальных данных для последующего изучения выбраны пары Ti–O/CTAB, Al–O/SDS и C-NPs/CTAB, представляющие наибольший интерес для исследований влияния ионной силы, pH и межфазного поведения, а также для задач направленной модификации поверхности.

3.4. Влияние ионной силы на стабильность дисперсий наночастиц, стабилизированных поверхностно-активными веществами

Влияние ионной силы на агрегацию и поверхностный заряд исследовано для водных дисперсий Ti–O, Al–O и C-NPs в присутствии ПАВ и электролита методами DLS и ELS (рисунок 14–16). Во всех случаях в качестве фонового 1:1 электролита использовали KCl, так что его концентрацию принимали равной ионной силе (I) в соответствии с разделом 2.2.

Для дисперсий Ti–O в растворах CTAB (рисунок 14 a, b) зависимости среднего диаметра и ζ-потенциала от ионной силы имеют нелинейный характер. При низкой ионной силе ($I \leq 50$ мМ) как молекулярные (0.25 мМ CTAB), так и мицеллярные (5 мМ CTAB) растворы обеспечивают относительно стабильные дисперсии: средний диаметр показывает умеренные колебания, а ζ-потенциал остается сильно положительным, что указывает на наличие электростатического барьера, препятствующего агрегации. При увеличении I выше 50 мМ наблюдается резкое падение ζ-потенциала до значений около +(11–20) мВ, сопровождающееся выраженным ростом среднего диаметра до ∼1.1 мкм. Такое поведение согласуется с теорией Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО), согласно которой увеличение ионной силы приводит к сжатию двойного электрического слоя, уменьшению электростатического отталкивания и снижению энергетического

барьера между сближающимися частицами, в результате чего силы ван-дер-ваальсова притяжения становятся доминирующими и происходит коагуляция [Guerrini et al., 2018; Kobayashi et al., 2005].

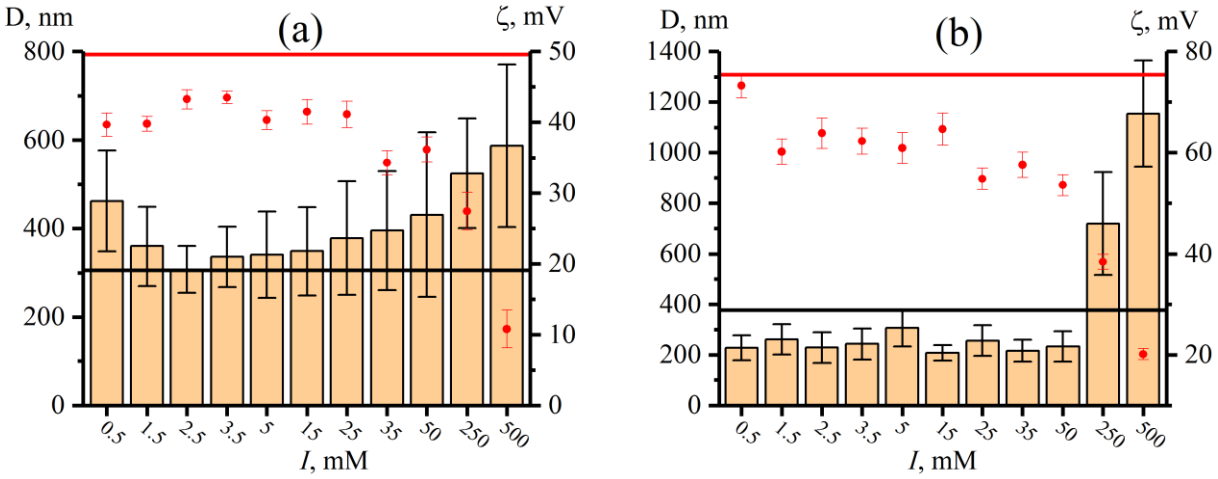


Рисунок 14 – Средний диаметр (D, столбцы, левая ось) и ζ-потенциал (красные символы, правая ось) дисперсий Ti–O (0.01 мас.%) в зависимости от ионной силы (*I*, мМ KCl) при 25 °C в растворах (a) 0.25 мМ CTAB и (b) 5 мМ CTAB. Горизонтальные линии обозначают соответствующие значения в отсутствие добавленного KCl (черная линия – D, красная линия – ζ)

Для дисперсий Al–O в SDS (рисунок 15 a, b) область устойчивости по отношению к ионной силе является более узкой. До 15 мМ ионной силы агрегаты Al–O сохраняют относительно небольшие размеры, а ζ-потенциал постепенно снижается. При I >15 мМ происходит седиментация и помутнение системы, сопровождающееся потерей надежного сигнала DLS/ELS. Такое поведение связано не только с ростом размера агрегатов оксидных частиц, но и с индуцированной фазовой сепарацией SDS в концентрированной среде KCl, что согласуется с известной чувствительностью анионных ПАВ к добавлению электролита [Guerrini et al., 2018; Kobayashi et al., 2005]. Солевая фазовая сепарация при повышенной ионной силе делает дисперсии Al–O, стабилизированные SDS, непригодными для использования в средах с высокой минерализацией, несмотря на способность ионной силы раствора поддерживать стабильные анионные поверхностные слои на оксидных поверхностях [Guerrini et al., 2018].

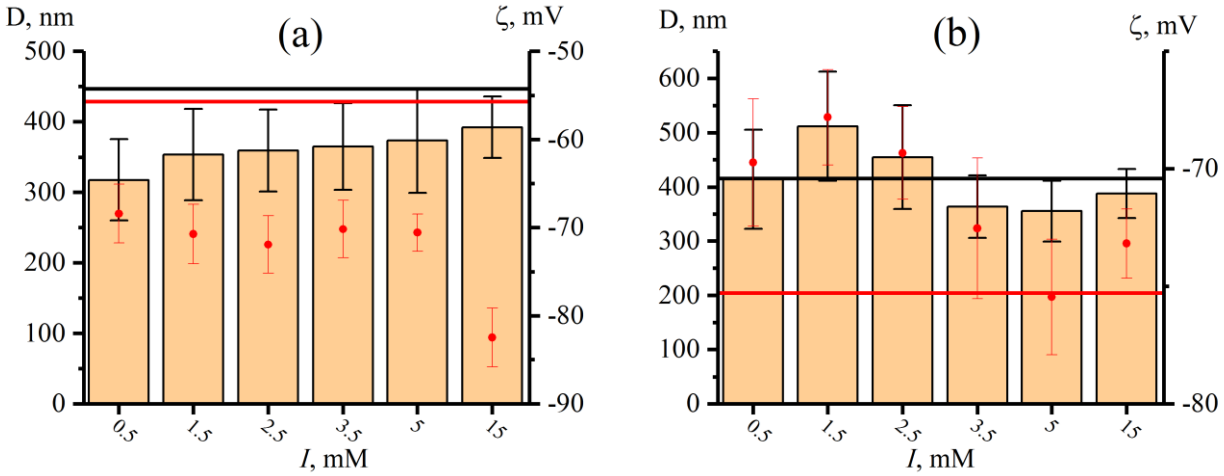


Рисунок 15 – Средний диаметр (D, столбцы, левая ось) и ζ-потенциал (красные символы, правая ось) дисперсий Al–O (0.01 мас.%) в зависимости от ионной силы (*I*, мМ KCl) при 25 °C в растворах (a) 5 мМ SDS и (b) 25 мМ SDS. Горизонтальные линии обозначают соответствующие значения в отсутствие добавленного KCl (черная линия – D, красная линия – ζ)

C-NPs в растворах CTAB демонстрируют стабильность коллоидов в широком диапазоне ионных сил (рисунок 16 a, b). Как в молекулярном (0.25 мМ CTAB), так и в мицеллярном (5 мМ CTAB) растворах увеличение *I* от 2.5 до 50 мМ приводит к умеренным изменениям среднего диаметра в диапазоне 550–800 нм, что указывает на сохранение дисперсиями относительной стабильности. В свою очередь ζ-потенциал постепенно снижается с ростом концентрации KCl, достигая +37 мВ в молекулярном растворе CTAB и +47 мВ в мицеллярном растворе при максимальной изученной *I* (500 мМ). Полученные значения превышают эмпирический порог |ζ| ~30 мВ, обычно связываемый с кинетически стабильными коллоидами [Phan and Haes, 2019; Guerrini et al., 2018], поэтому электростатическое отталкивание остается достаточным для уравновешивания ван-дер-ваальсова притяжения. При более высокой ионной силе наблюдается рост среднего диаметра частиц до 1.0–1.1 мкм, что указывает на начало агрегации вследствие сжатия диффузного слоя и снижения электростатического барьера, в соответствии с теорией ДЛФО [Phan and Haes, 2019; Sodipo and Aziz, 2014; Kobayashi et al., 2005].

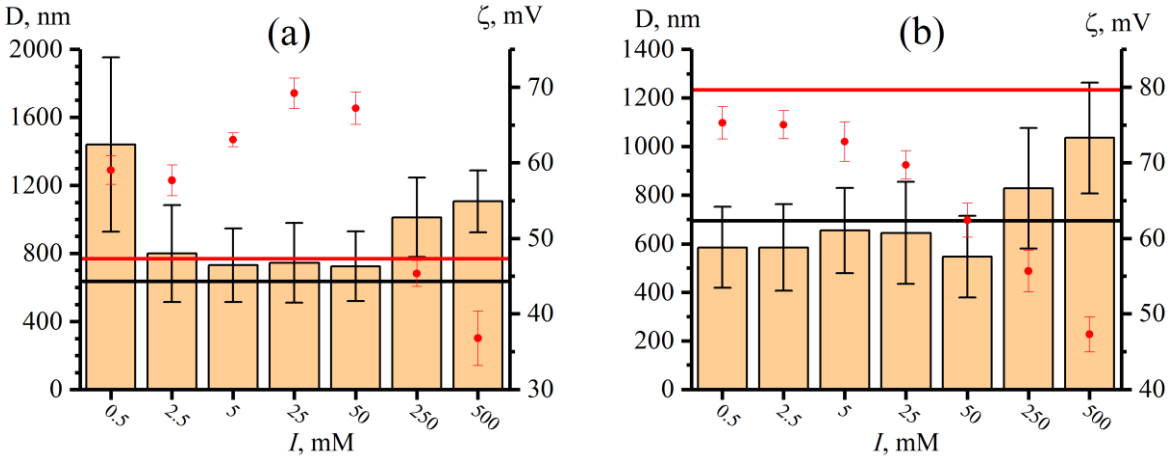


Рисунок 16 – Средний диаметр (D, столбцы, левая ось) и ζ-потенциал (красные символы, правая ось) дисперсий C-NPs (0.01 мас.%) в зависимости от ионной силы (*I*, мМ KCl) при 25 °C в растворах (a) 0.25 мМ CTAB и (b) 5 мМ CTAB. Горизонтальные линии обозначают соответствующие значения в отсутствие добавленного KCl (черная линия – D, красная линия – ζ)

В совокупности представленные результаты показывают, что ионная сила оказывает сильное, специфическое для каждой системы влияние на стабильность дисперсий наночастиц. Дисперсии Ti–O и C-NPs в CTAB выдерживают умеренные ионные силы до того, как сжатие двойного слоя запускает агрегацию, тогда как дисперсии Al–O в SDS дополнительно ограничены высаливанием ПАВ при $I \geq 15$ мМ. На основе совокупности данных DLS/ELS для последующей модификации НЧ в растворах ПАВ выбрана ионная сила 5 мМ. При этом значении *I* все три типа наночастиц демонстрируют относительно малые размеры агрегатов и высокие значения |ζ|, что указывает на надежную электростатическую стабилизацию, при этом видимое высаливание ПАВ не наблюдается.

3.5. Влияние pH на стабильность дисперсий наночастиц, стабилизированных поверхностно-активными веществами

Коллоидная стабильность дисперсий оксидных и углеродных наночастиц, стабилизированных ионными ПАВ, существенно зависит от кислотности среды. Это обусловлено влиянием pH на величину поверхностного заряда частиц, который определяется кислотно-основным равновесием поверхностных гидроксильных групп (например, M–OH, где M = Ti, Al), а также на состояние адсорбционного слоя

ПАВ и структуру двойного электрического слоя [Phan and Haes, 2019; Park et al., 2019; Shah et al., 2001]. Влияние pH на стабильность дисперсий НЧ Ti–O, Al–O и C-NPs исследовали методами DLS и ELS. Для количественной оценки межчастичных взаимодействий и барьера стабильности по экспериментальным данным провели расчет полного потенциала взаимодействия по теории ДЛФО.

В молекулярном растворе 0.25 мМ CTAB в кислой и нейтральной областях pH 2.0–7.5 ζ-потенциал частиц Ti–O сохраняет высокие положительные значения, снижаясь от ~49 мВ при pH 2.0 до ~43 мВ при pH 7.5 (рисунок 17a). Средний диаметр агрегатов в этом интервале pH остается практически постоянным, составляя ~300 нм, что указывает на эффективную электростатическую стабилизацию. При увеличении pH до 12.0 величина ζ-потенциала падает до 28 мВ, приближаясь к эмпирическому порогу коллоидной стабильности ~30 мВ [Mehrali et al., 2014]. Одновременно наблюдается рост среднего диаметра агрегатов до ~440 нм, что свидетельствует о начале коагуляции. Это поведение согласуется с депротонированием поверхностных гидроксильных групп в щелочной среде, что уменьшает положительный заряд поверхности и ослабляет электростатическое отталкивание.

Расчеты энергии межчастичного взаимодействия по теории ДЛФО количественно подтверждают эту картину (рисунок 18a). В области pH 2.0–7.5 кривые $U_{ДЛФО}/k_BT$ демонстрируют выраженный энергетический барьер. Его высота максимальная ~90 k_BT в диапазоне 4.1–5.9 pH, что коррелирует с минимальными размерами агрегатов. При pH 12.0 барьер исчезает, что указывает на преобладание ван-дер-ваальсового притяжения и объясняет наблюдаемую агрегацию.

В мицеллярном 5 мМ растворе CTAB наблюдается выраженная область стабильности (рисунок 17b) в широком диапазоне 4.0–10.1 pH, где ζ-потенциал сохраняет высокое и практически постоянное значение около 66 мВ. Одновременно средний диаметр агрегатов остается на низком уровне, составляя от ~170 до ~200 нм, что свидетельствует о высокой дисперсности системы. При pH 2.0 и особенно при pH 12.0 ζ-потенциал заметно снижается (до +56 и +44 мВ соответственно), что коррелирует с ростом размера агрегатов.

Кривые $U_{ДЛФО}/k_BT$ для мицеллярного раствора согласуются с этими данными (рисунок 18б). В диапазоне pH 4.0–10.1 высота энергетического барьера превышает 120 k_BT, что объясняет высокую дисперсность системы. Наличие одинаково высокого ζ-потенциала при близких размерах агрегатов в этом диапазоне указывает на эффективную стабилизацию, обеспечиваемую адсорбционным слоем CTAB. При pH 12.0 наблюдается снижение барьера со смещением его максимума в область отрицательных значений (около −17 k_BT), что означает преобладание ван-дер-ваальсовых сил притяжения между частицами на всех расстояниях и ведет к потере стабильности и росту размера агрегатов.

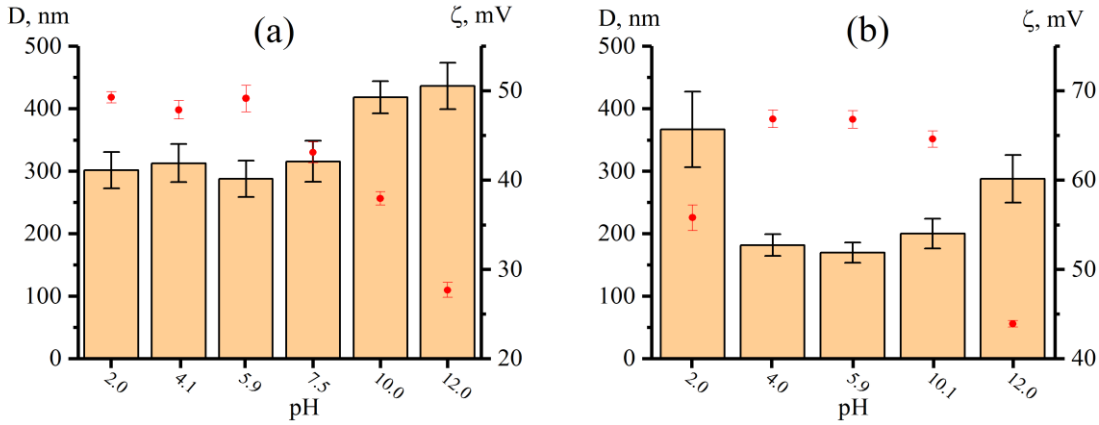


Рисунок 17 – Средний диаметр (D, столбцы, левая ось) и ζ-потенциал (красные символы, правая ось) дисперсий Ti–O (0.01 мас.%) в зависимости от pH в водных растворах, содержащих: (a) 0.25 мМ CTAB и (b) 5 мМ CTAB (I = 5 мМ)

В отличие от системы Ti–O/CTAB, стабильность дисперсий Al–O определяется взаимодействием положительно заряженной поверхности оксида ($Al–OH_2^+$) с анионным ПАВ. В молекулярном растворе 5 мМ SDS ζ-потенциал частиц Al–O во всем исследованном диапазоне pH 2.0–12.0 сохраняет высокие отрицательные значения от −76 до −61 мВ (рисунок 19а), поскольку поверхностный заряд контролируется преимущественно адсорбированным слоем сульфатных групп SDS, а не исходными гидроксильными группами оксида. Средний диаметр агрегатов при этом возрастает с ~290 нм в сильнокислой pH 2.0 до ~400 нм в щелочной pH 12.0 средах.

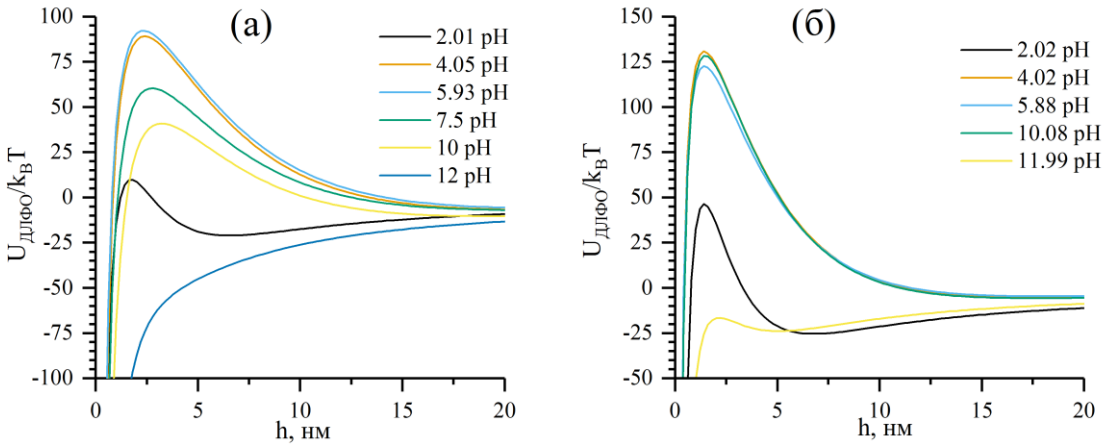


Рисунок 18 – Зависимость полной энергии межчастичного взаимодействия, отнесенной к тепловой энергии ($U_{ДЛФО}/k_BT$), от расстояния между частицами (h) для дисперсий Ti–O (0.01 мас.%) в растворах CTAB при различных значениях pH: (а) 0.25 мМ CTAB; (б) 5 мМ CTAB

Расчеты ДЛФО (рисунок 20a) объясняют высокую устойчивость системы, несмотря на рост размера. В исследованном диапазоне pH высота энергетического барьера достигает 220 k_BT, достигая максимума ~420 k_BT при pH 3.9, что в несколько раз превышает этот показатель для Ti–O в растворах CTAB. Величина энергетического барьера в сочетании с постоянным высоким ζ-потенциалом свидетельствует о преобладающей роли электростатического отталкивания в присутствии адсорбированного SDS. Постепенное увеличение размеров агрегатов с ростом pH связано с умеренным снижением плотности адсорбции ПАВ по мере уменьшения положительного заряда поверхности оксида. Следует отметить, что высокий энергетический барьер позволяет сохранять стабильность дисперсной системы в этих условиях.

В 25 мМ растворе SDS значения ζ-потенциала НЧ Al–O остаются высокоотрицательными от −82 до −71 мВ в широком диапазоне pH 2.6–12.0 (рисунок 19b). Зависимость среднего диаметра агрегатов от pH имеет минимум ~300 нм вблизи нейтральной области (pH 7.4–9.4) и показывает увеличение в более кислой и щелочной средах. При pH 13.2 происходит резкое снижение ζ-потенциала до −56 мВ, сопровождающееся ростом размера до ~400 нм.

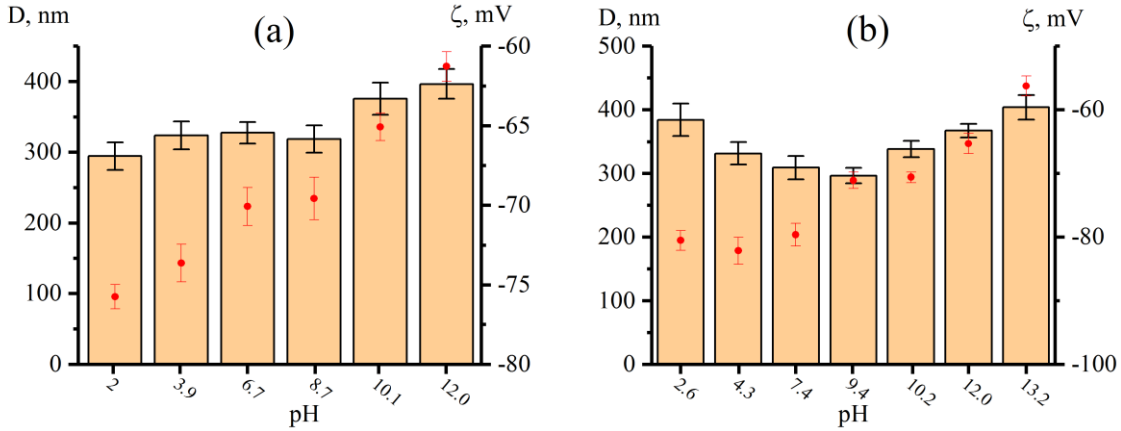


Рисунок 19 – Средний диаметр (D, столбцы, левая ось) и ζ-потенциал (красные символы, правая ось) дисперсий Al–O (0.01 мас.%) в зависимости от pH в водных растворах, содержащих: (a) 5 мМ SDS и (b) 25 мМ SDS (I = 5 мМ)

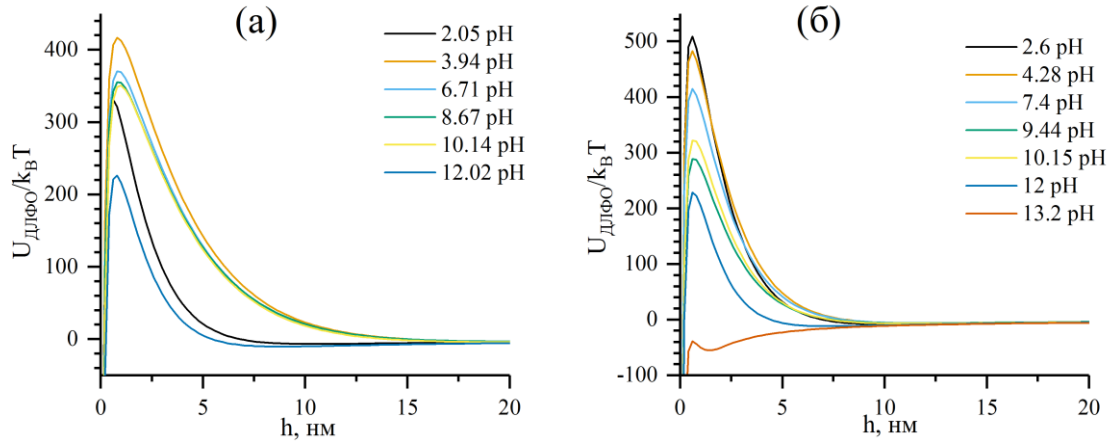


Рисунок 20 – Зависимость полной энергии межчастичного взаимодействия, отнесенной к тепловой энергии ($U_{ДЛФО}/k_BT$), от расстояния между частицами (h) для дисперсий Al–O (0.01 мас.%) в растворах SDS при различных значениях pH: (a) 5 мМ SDS; (b) 25 мМ SDS

Кривые $U_{ДЛФО}/k_BT$ для мицеллярного раствора (рисунок 20б) показывают максимальную величину > 280 k_BT энергетического барьера в диапазоне pH 2.6–12.0. Затем, при pH 13.2 максимум энергетического барьера смещается в область отрицательных значений ~ −38 k_BT, что указывает на преобладание притяжения между частицами и становится причиной дестабилизации системы.

Поведение гидрофобных C-NPs, стабилизированных катионным ПАВ CTAB существенно отличается от оксидных систем. Дисперсии C-NPs характеризуются увеличением средних диаметров агрегатов от ~640 до ~1300 нм, что указывает на их склонность к агрегации даже в присутствии ПАВ. В 0.25 мМ растворе CTAB ζ-потенциал достигает максимального значения ~70 мВ в слабокислой области pH

~4.0–6.2, средний диаметр агрегатов составляет ~730 нм (рисунок 21а). При увеличении pH до слабощелочных значений 8.0–10.0 происходит постепенное снижение ζ-потенциала до +55 мВ и резкий рост среднего диаметра > 1000 нм. Затем, в сильнощелочной среде pH 12.0 ζ-потенциал падает до 37 мВ, размер агрегатов достигает максимума ~1300 нм, что приводит к потере коллоидной стабильности.

Согласно расчетам ДЛФО, положительный энергетический барьер для C-NPs возможен только в узком диапазоне pH 4.0–6.2 (рисунок 22а). Его высота максимальная ~200 k_BT при pH 6.2 и снижается до ~12 k_BT при pH 8.0. При pH 12.0 барьер отсутствует, что приводит к массивной коагуляции дисперсной фазы.

В мицеллярном растворе 5 мМ CTAB в диапазоне pH 4.0–10.0 ζ-потенциал C-NPs сохраняет высокие значения от 64 до 70 мВ, средний диаметр агрегатов варьируется в пределах ~640–670 нм. При pH 12.0 наблюдается снижение ζ-потенциала до 45 мВ и увеличение размера до ~800 нм. Таким образом, повышение концентрации CTAB до мицеллярной существенно расширяет область коллоидной стабильности, заметная дестабилизация происходит только в сильнощелочной среде при pH 12.0, причем менее выраженная, чем в молекулярном растворе при том же pH.

Расчеты энергии межчастичного взаимодействия (рисунок 22б) показывают, что высота энергетического барьера $U_{ДЛФО}/k_BT$ в данной системе не превышает 22 k_BT при pH 5.9, в основном величины находятся в отрицательной области от −23 до −59 k_BT. Это указывает на то, что в системе C-NPs/CTAB, в отличие от оксидных частиц, электростатическое отталкивание даже при высоких значениях ζ-потенциала не всегда формирует выраженный положительный барьер, предотвращающий сближение частиц. Наблюдаемое сохранение дисперсности в широком диапазоне pH, несмотря на низкие или отрицательные значения энергетического барьера, может быть связано с высокой константой Гамакера для углеродных частиц ($2.38 \cdot 10^{-19}$ Дж [Maurer et al., 2001], существенно увеличивающей вклад ван-дер-ваальсова притяжения в общий баланс сил.

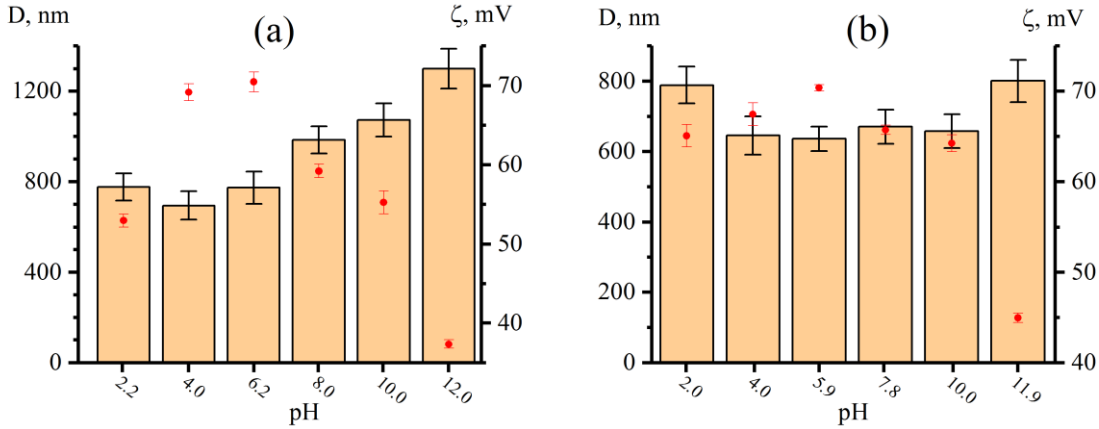


Рисунок 21 – Средний диаметр (D, столбцы, левая ось) и ζ-потенциал (красные символы, правая ось) дисперсий C-NPs (0.01 мас.%) в зависимости от pH в водных растворах, содержащих: (a) 0.25 мМ CTAB и (b) 5 мМ CTAB (I = 5 мМ)

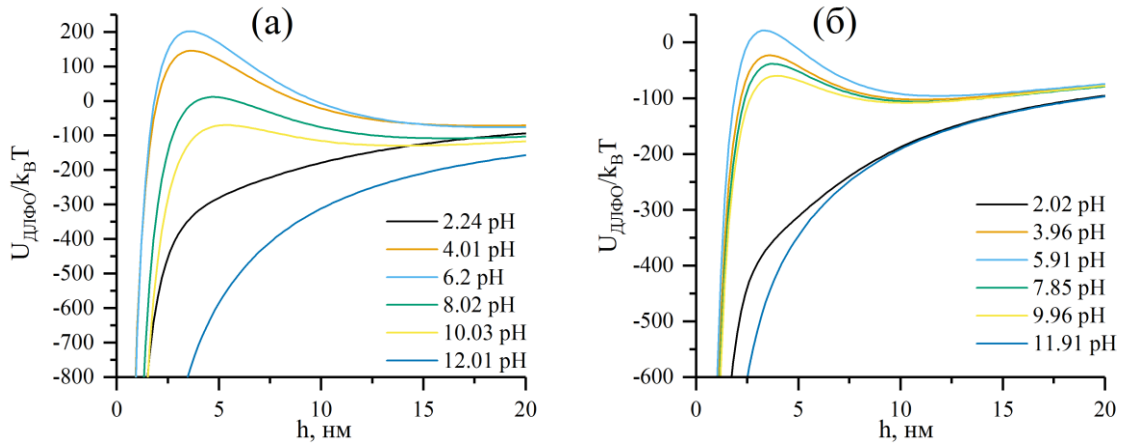


Рисунок 22 – Зависимость полной энергии межчастичного взаимодействия, отнесенной к тепловой энергии ($U_{ДЛФО}/k_BT$), от расстояния между частицами (h) для дисперсий C-NPs (0.01 мас.%) в растворах CTAB при различных значениях pH: (a) 0.25 мМ CTAB; (b) 5 мМ CTAB

На основе данных DLS, ELS и расчетов ДЛФО, установлено, что коллоидная стабильность исследуемых систем «наночастицы–ПАВ» имеет четкую зависимость от pH, обусловленную кислотно-основными свойствами поверхности и структурой адсорбционного слоя ПАВ. Для оксидных частиц Ti–O и Al–O выявлены широкие области стабильности в диапазоне pH 4–10, где сочетание высокого ζ-потенциала (> 45 мВ) и значительного энергетического барьера (> 80 k_BT) обеспечивает эффективную электростатическую стабилизацию. Для гидрофобных C-NPs в CTAB, несмотря на высокие значения ζ-потенциала до 70 мВ, энергетический барьер ДЛФО низок или отсутствует, что связано с повышенной константой Гамакера C-NPs, однако, увеличение концентрации ПАВ

расширяет область устойчивости. Практическим следствием является доказанное отсутствие необходимости дополнительной коррекции pH для приготовления стабильных дисперсий всех изученных систем из слабокислых и нейтральных сред pH 5.5–7.0.

В данной главе проведен отбор наночастиц, выбор поверхностно-активных веществ и условий среды (ионная сила, pH) для их модификации в растворах ПАВ. Экспериментально установлено, что коммерческие наночастицы SiO_2 и TiO_2-SA образуют агрегаты микронного размера, непригодные для получения стабильных нанодисперсий. Среди наночастиц, полученных плазмодинамическим синтезом, и β-Bi_2O_3 по критерию минимального размера агрегатов в растворах SDS предварительно отобраны системы Ti–O и β-Bi_2O_3. Исследование влияния pH на агрегацию Ti–O и β-Bi_2O_3 показало, что β-Bi_2O_3 демонстрирует низкую стабильность во всем диапазоне pH, в то время как наночастицы Ti–O формируют агрегаты минимального размера (170–180 нм) в интервале pH 5.0–6.5. На основании этого для дальнейших исследований выбраны наночастицы Ti–O.

Установлено, что для модификации оксидных наночастиц Al-O и Ti-O наиболее эффективны противоположно заряженные ионные ПАВ, а именно анионный SDS и катионный CTAB, соответственно. Их адсорбция за счет электростатического притяжения обеспечивает реализацию классического механизма коллоидной стабилизации, включающего нейтрализацию заряда, агрегацию в изоэлектрической точке и последующую электростатическую рестабилизацию при перезарядке поверхности. Для углеродных наночастиц C-NPs наиболее эффективным признан катионный CTAB, адсорбирующийся на гидрофобной графитовой поверхности за счёт взаимодействия углеводородных хвостов. При этом его катионная головная группа, ориентированная в раствор, обеспечивает электростатическую стабилизацию дисперсий. Исследования показали, что повышение ионной силы выше 15 мМ для системы Al–O/SDS приводит к высаливанию ПАВ, тогда как дисперсии Ti–O/CTAB и C-NPs/CTAB теряют стабильность при концентрации KCl более 50 мМ и 500 мМ, соответственно, вследствие сжатия двойного электрического слоя. На основании

совокупности данных для модификации НЧ в растворах ПАВ выбрана фиксированная ионная сила 5 мМ, при которой все исследуемые системы демонстрируют сочетание малых размеров агрегатов и высоких по модулю значений дзета-потенциала. Методами DLS, ELS и расчета потенциалов ДЛФО установлено, что коллоидная стабильность систем Ti–O/CTAB и Al–O/SDS сохраняется в широком диапазоне pH (4–10), что обусловлено формированием высокого энергетического барьера (> 80 kBT) за счет адсорбционных слоев ПАВ. Показано, что переход к мицеллярным концентрациям CTAB расширяет область устойчивости дисперсий Ti–O и C-NPs. Для системы C-NPs/CTAB, несмотря на высокие значения дзета-потенциала, барьер отталкивания снижен из-за большей константы Гамакера углеродных частиц, что объясняет их склонность к агрегации. Стабильность всех исследованных систем достигается в нейтральной и слабокислой областях, поэтому необходимость дополнительного кислотно-щелочного регулирования pH отсутствует.

4. Модификация наночастиц поверхностно-активными веществами и их характеризация комплексом физико-химических методов анализа

4.1. ИК-Фурье спектроскопия наночастиц, модифицированных поверхностно-активными веществами

4.1.1. Общая характеристика спектров

ИК-Фурье спектры получены для исходных ПАВ (SDS, CTAB), немодифицированных наночастиц (Ti–O, Al–O, C-NPs), а также для наночастиц, модифицированных в растворах ПАВ различной концентрации: Ti–O@1SDS, Ti–O@5SDS, Ti–O@10SDS, Ti–O@25SDS, Ti–O@50SDS, Al–O@5SDS, Al–O@25SDS, C-NPs@50SDS, Ti–O@0.5CTAB, Ti–O@10CTAB, C-NPs@0.5CTAB и C-NPs@10CTAB. В большинстве ИК-спектров наблюдаются широкие полосы в области 3600–3000 $см^{-1}$ и около 1640 $см^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям и деформационным колебаниям адсорбированной и кристаллической воды (рисунок 23, 24) [Roy et al., 2016]. Полосы колебаний связей Me–O и ПАВ в диапазоне 1000–400 $см^{-1}$ не рассматривались вследствие обширных перекрываний [Deka et al., 2011; Singh et al., 2014].

В спектре SDS (рисунок 23 а) присутствуют характеристические полосы валентных (3000–2790 $см^{-1}$) и деформационных (1460 $см^{-1}$) колебаний C–H связей углеводородных фрагментов ПАВ. Эти полосы сохраняются после взаимодействия SDS с НЧ (рисунок 23 б-и), их интенсивность возрастает с увеличением концентрации SDS в растворе с максимальными значениями при 25 мМ для Ti–O и Al–O. В области 1290–1000 $см^{-1}$ наблюдаются полосы, относящиеся к колебаниям головной сульфатной группы (–O–SO_3^-) SDS **[**Mehta et al., 2010], которые не проявлены для Ti–O и Al–O, однако видны для C-NPs@50SDS (рисунок 23 ж). Для Ti–O это обусловлено электростатическим отталкиванием между отрицательно заряженной поверхностью ($\zeta \approx -38$ мВ, раздел 3.3) и анионной головной группой SDS, что препятствует адсорбции. Для Al–O, напротив, поверхность заряжена положительно ($\zeta \approx 57$ мВ, раздел 3.3), что способствует электростатическому притяжению SDS. Отсутствие выраженных полос сульфатной группы в спектрах Al–O@5SDS и Al–O@25SDS объясняется прочным связыванием головных групп с

поверхностными центрами Al–OH, приводящим к сильному изменению их колебательного состояния, а это ведет к уширению и ослаблению соответствующих полос. В спектре C-NPs@50SDS полосы сульфатной группы четко различимы, поскольку адсорбция SDS на гидрофобной углеродной поверхности реализуется преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий углеводородных хвостов, а головные группы сохраняют конформационную подвижность и не иммобилизованы специфическим связыванием с поверхностью [Vatanparast et al., 2018].

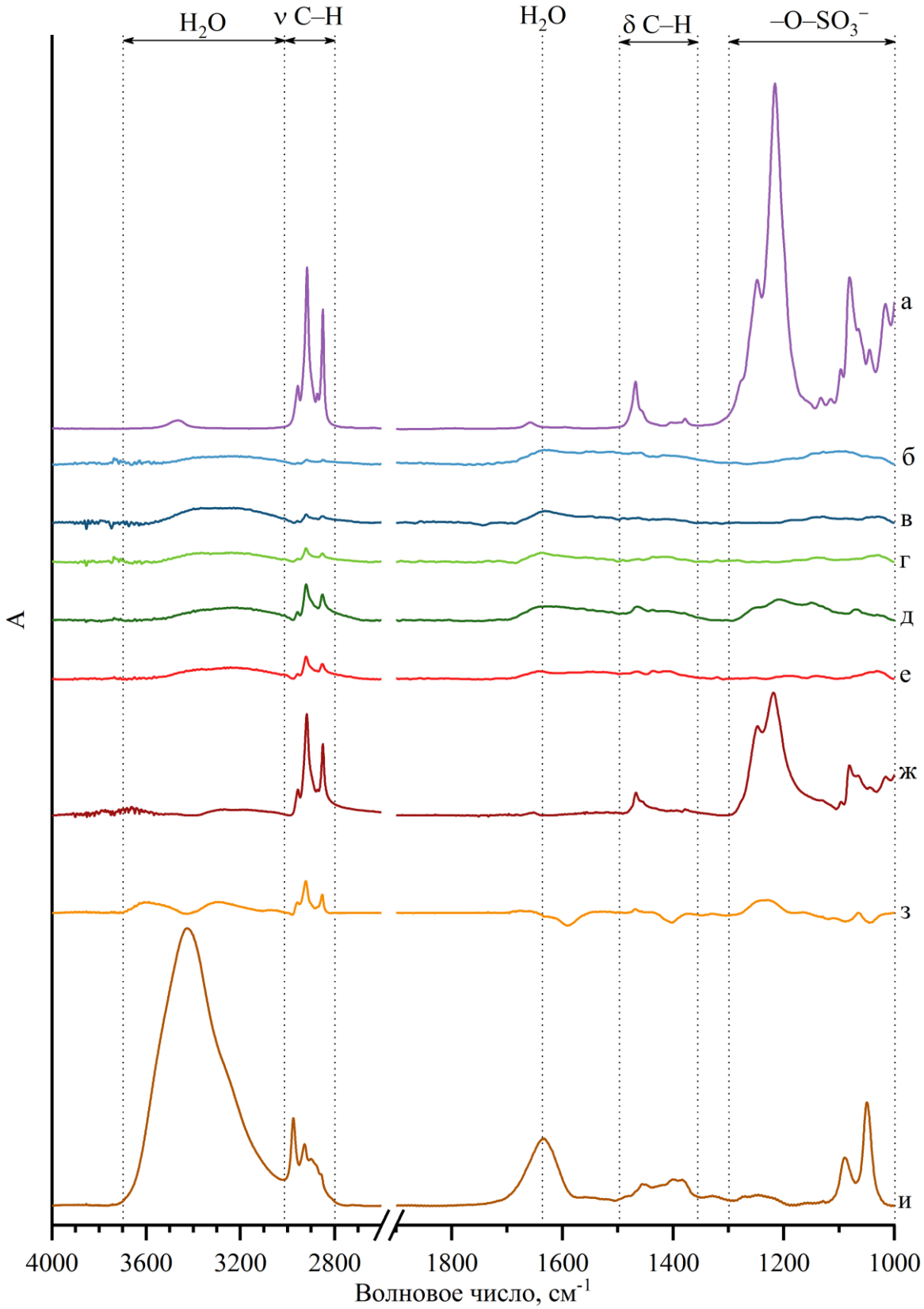


Рисунок 23 – ИК-Фурье спектры: а – SDS, б – Ti–O@1SDS, в – Ti–O@5SDS, г – Ti–O@10SDS, д – Ti–O@25SDS, е – Ti–O@50SDS, ж – C-NPs@50SDS, з – Al–O@5SDS, и – Al–O@25SDS

В спектре CTAB (рисунок 24 а) наблюдаются полосы симметричных и ассиметричных валентных колебаний C–H связей в области 3000–2800 $см^{-1}$, а также полосы, характерные валентным колебаниям в головной группе $N^+–(CH_3)_3$ в области 3050–3000 $см^{-1}$ [Taffarel et al., 2010]. Область 1490–1350 $см^{-1}$ преимущественно соответствует деформационным колебаниям C–H связей. Низкоинтенсивные полосы колебаний в области 1300–1000 $см^{-1}$ относятся к маятниковым колебаниям связей C–H и валентным колебаниям C–N–C.

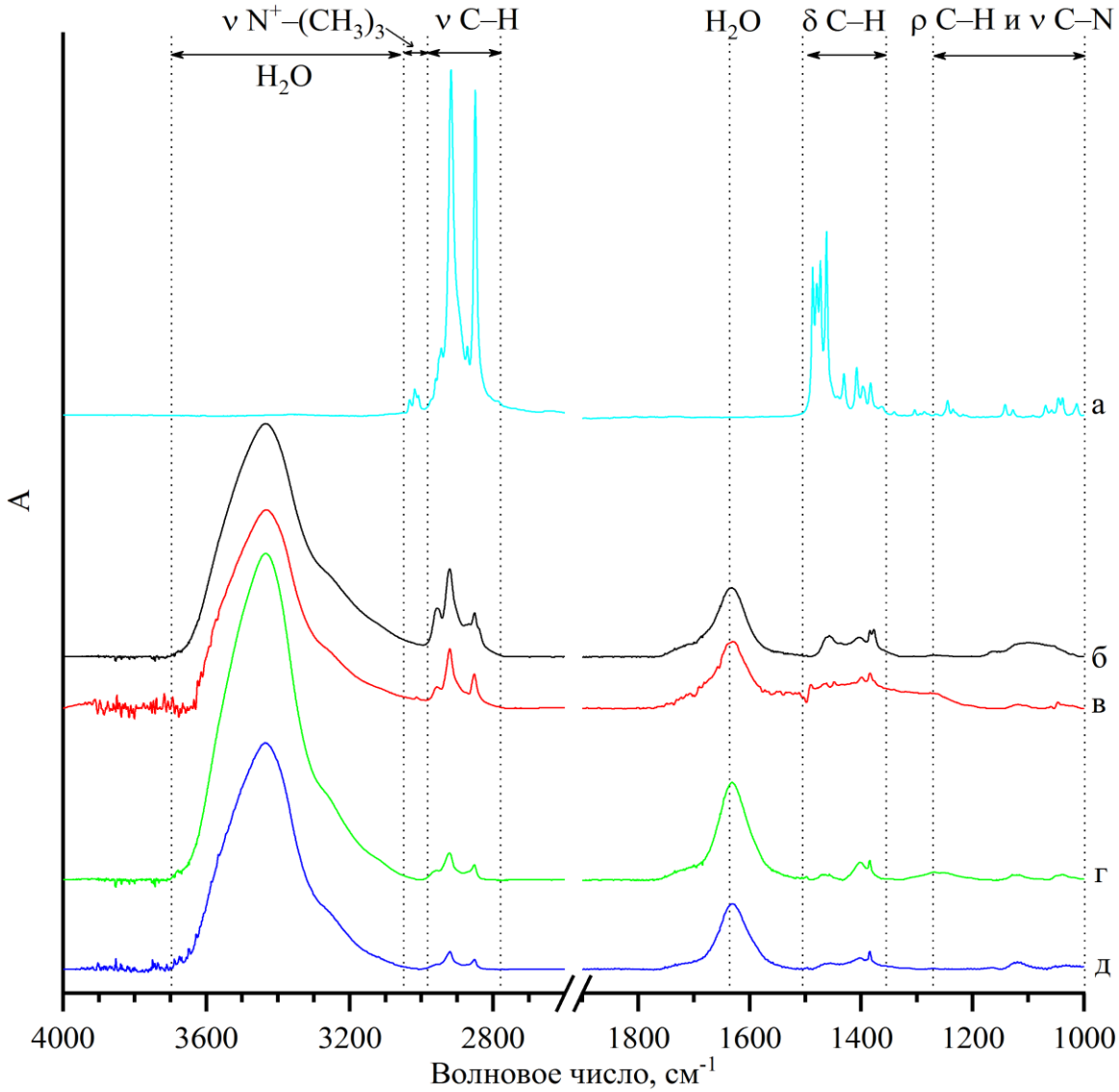


Рисунок 24 – ИК-Фурье спектры: а – CTAB, б – Ti–O@0.5CTAB, в – Ti–O@10CTAB, г – C-NPs @0.5CTAB, д – C-NPs@10CTAB

При анализе спектров НЧ, модифицированных CTAB, (рисунок 24 б-д) наблюдаются полосы колебаний в областях валентных (2990–2830 $см^{-1}$) и деформационных (~1400 $см^{-1}$) колебаний связей C–H. Следует отметить отсутствие полос характерных колебаниям $–N^+–(CH_3)_3$ группы в областях ~3050–3000 и 1390 $см^{-1}$. Для Ti–O@0.5CTAB это обусловлено электростатическим взаимодействием катионных головных групп CTAB с отрицательно заряженными участками поверхности оксида титана ($\zeta \approx -38$ мВ в отсутствие ПАВ, раздел 3.3). Иммобилизация групп $–N^+–(CH_3)_3$ в непосредственной близости от поверхности приводит к сильному ослаблению соответствующих колебаний. В спектре Ti–O@10CTAB данная полоса вновь проявляется (при 3014 $см^{-1}$), что указывает на увеличение доли молекул CTAB, головные группы которых экспонированы в водную фазу и не иммобилизованы контактом с поверхностью.

Для C-NPs адсорбция CTAB реализуется как за счет электростатического притяжения к отрицательно заряженным участкам поверхности ($\zeta \approx -35$ мВ, раздел 3.3), так и за счет гидрофобных взаимодействий. У C-NPs@0.5CTAB полоса валентных колебаний $–N^+–(CH_3)_3$ в области 3050–3000 $см^{-1}$ отсутствует. Это обусловлено малым общим количеством адсорбированных молекул, а также иммобилизацией значительной доли головных групп на отрицательно заряженных участках поверхности и кислородсодержащих функциональных группах (гидроксильных, карбоксильных), присутствие которых возможно на поверхности частиц, полученных плазменной переработкой асфальтенов [Petrova et al., 2022].

В C-NPs@10CTAB возрастает доля молекул, адсорбированных преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий. В этом случае головные группы обращены в водную фазу, однако их спектральное проявление носит избирательный характер. В спектре C-NPs@10CTAB наблюдается отчетливая полоса деформационных колебаний $–N^+–(CH_3)_3$ при ~1385 $см^{-1}$, тогда как полоса валентных колебаний при ~3020 $см^{-1}$ остается неразличимой. Образцы углеродных наночастиц даже при низких концентрациях в таблетках KBr (0.01 мас.%) характеризуются значительным поглощением и рассеянием ИК-излучения, что приводит к наклону базовой линии в спектрах. В данных условиях полоса ~1385

$см^{-1}$, обладающая более высокой интенсивностью, сохраняет достаточную контрастность для надежной идентификации, тогда как низкоинтенсивная полоса валентных колебаний $–N^+–(CH_3)_3$ может быть неразличимой на фоне указанных искажений.

4.1.2. Анализ смещения полос и конформационной упорядоченности углеводородных цепей

Анализ областей валентных и деформационных колебаний C–H дает информацию о конформационной упорядоченности алкильных цепей и механизме адсорбции. Интенсивные полосы в области 3000–2800 $см^{-1}$ в спектрах CTAB и модифицированного Ti–O (рисунок 25 а, г) соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям C–H в алкильных цепях. В кристаллическом CTAB эти полосы проявляются при относительно низких волновых числах в виде узких пиков, что отражает высокую долю *транс*-конформаций и орторомбическую упаковку цепей. В спектрах Ti–O@0.5CTAB и Ti–O@10CTAB полосы валентных колебаний C–H смещены в сторону более высоких волновых чисел и уширены. Это указывает на увеличение конформационной неупорядоченности и повышение доли *гош*-конформеров по сравнению с кристаллическим CTAB. Такое небольшое смещение полос в высокочастотную область («синее смещение») вместе с их уширением характерно для разупорядоченных, жидкообразных углеводородных цепей на границе раздела фаз [Feichtenschlager et al., 2012; Wang et al., 2004].

В спектре CTAB полоса при ~3019 $см^{-1}$ (колебания $N^+–(CH_3)_3$) и дублет при 1473/1462 $см^{-1}$ в области деформационных колебаний C–H являются признаком упорядоченных, плотно упакованных алкильных цепей в орторомбической решетке.

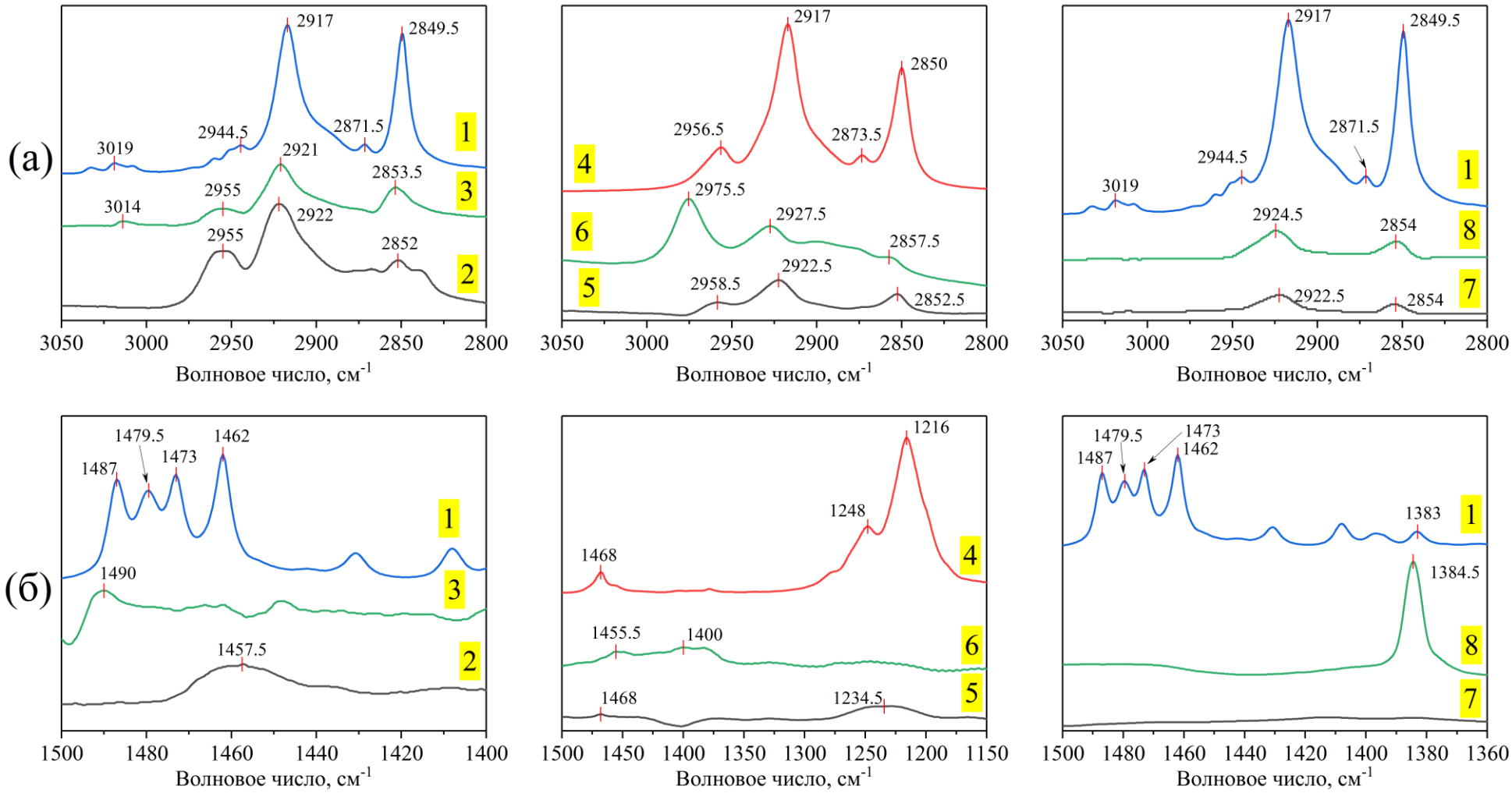


Рисунок 25 – ИК-Фурье спектры наночастиц, модифицированных ПАВ, в областях валентных (а) и деформационных (б) колебаний связей C–H: 1 – CTAB, 2 – Ti–O@0.5CTAB, 3 – Ti–O@10CTAB, 4 – SDS, 5 – Al–O@5SDS, 6 – Al–O@25SDS, 7 – C-NPs@0.5CTAB, 8 – C-NPs@10CTAB

В спектре Ti–O@0.5CTAB наблюдается слияние данного дублета в одну широкую полосу (~1470–1440 $см^{-1}$) и сильное снижение интенсивности полосы колебаний $–N^{+}–(CH_3)_3$. Указанные изменения спектра являются признаками выраженной неупорядоченности цепей и отсутствия протяженных кристаллических доменов. Наблюдаемая картина и практически полное исчезновение полос головной группы, рассмотренное в разделе 4.1.1, характерны для субмонослойного покрытия поверхности, при котором молекулы CTAB адсорбированы в виде изолированных гемимицелл или островковых агрегатов и не образуют кооперативно упорядоченной упаковки [Wang et al., 2004; Joshi et al., 2016].

Спектр Ti–O@10CTAB демонстрирует более интенсивные полосы валентных колебаний C–H, а также полосы колебаний группы $–N^{+}–(CH_3)_3$ при 3014 и ~1490 $см^{-1}$ [Kooli et al., 2019]. Возрастание интенсивности полос головной группы можно связать с увеличением доли молекул CTAB, четвертичные аммониевые группы которых направлены в водную фазу и не иммобилизованы сильным контактом с поверхностью. В сочетании с сохраняющимся жидкообразным характером алкильных цепей это свидетельствует о формировании адмицелл или бислойных агрегатов. В таких структурах вновь адсорбирующиеся молекулы CTAB ассоциируют через взаимодействие «фрагмент-фрагмент» с ранее адсорбированными, а их головные группы ориентированы в сторону раствора. Данное структурное предположение полностью согласуется с результатами DLS/ELS при высокой концентрации CTAB (раздел 3.3, рисунок 11а). ζ-потенциал возрастал от −20 мВ в 0.005 мМ растворе CTAB до 70–80 мВ при концентрации CTAB выше 5 мМ, а средний диаметр частиц уменьшался с ~1000 нм до ~300 нм, что отражало процессы перезарядки поверхности и электростатической рестабилизации дисперсий Ti–O.

Полосы при 1248 и 1216 $см^{-1}$ в спектре чистого SDS соответствуют асимметричным валентным колебаниям связей S=O сульфатной головной группы (рисунок 25 д) [Mehta et al., 2010]. В спектрах Al–O@5SDS и Al–O@25SDS эти сульфатные полосы в диапазоне 1250–1200 $см^{-1}$ сильно ослаблены и уширены.

Данное изменение свидетельствует о прочном связывании (иммобилизации) сульфогрупп с поверхностью, в отличие от их состояния в свободном SDS, и согласуется с литературными данными для анионных ПАВ на оксидах металлов [Heinz, 2014; Vatanparast et al., 2018].

В спектре Al–O@25SDS наблюдается смещение полос валентных колебаний C–H связей в высокочастотную область (рисунок 25 б). Максимумы полос сдвигаются с 2956.5, 2917 и 2850 $см^{-1}$ в спектре кристаллического SDS до 2975.5, 2927.5 и 2857.5 $см^{-1}$ в спектре Al–O@25SDS. Величина смещения составляет +(7–19) $см^{-1}$, что значительно превышает инструментальную погрешность определения положения максимумов (±0.5 $см^{-1}$). Выраженное «синее смещение» характерно для жидкообразного состояния углеводородных фрагментов с высокой долей *гош*-конформеров и пониженным порядком латеральной упаковки. В совокупности с сильным ослаблением полос сульфатных групп, эти данные позволяют предположить, что SDS формирует на Al–O компактный, но конформационно разупорядоченный слой. В таком слое головные группы прочно закреплены на поверхности, а цепи принимают динамичные, жидкообразные конформации.

Интерпретация спектров C-NPs, модифицированных CTAB (рисунок 25 в, е), осложнена сильным поглощением и рассеянием ИК-излучения углеродной матрицей. Тем не менее, спектры C-NPs@0.5CTAB и C-NPs@10CTAB проявляют полосы, связанные с ПАВ, в области 3000–2800 $см^{-1}$, отнесенные к валентным колебаниям C–H связей. Данные полосы шире и менее структурированы, чем у кристаллического CTAB [Chen and Elimelech, 2006; Kumar and Bohidar, 2010].

В области деформационных колебаний (рисунок 25 е) полосы C–H, четко разрешенные в спектре чистого CTAB, сильно ослаблены или неразличимы в спектрах C-NPs@0.5CTAB и C-NPs@10CTAB. Это обусловлено низкой общей концентрацией ПАВ, а также сильным неселективным поглощением и рассеянием ИК-излучения углеродной матрицей, что приводит к наклону базовой линии и снижению контрастности слабых полос поглощения. Кроме того, такое ослабление согласуется с моделями, в которых CTAB адсорбируется на гидрофобной поверхности в уплощенной конфигурации. Примечательно, что отчетливая полоса

при ~1384.5 $см^{-1}$, относящаяся к колебаниям $–N^{+}–(CH_3)_3$, появляется только в спектре C-NPs@10CTAB и отсутствует для C-NPs@0.5CTAB. При низкой концентрации CTAB головные группы преимущественно вовлечены в специфические взаимодействия с заряженными или полярными участками поверхности и/или менее заметны спектроскопически вследствие иммобилизаии на углеродной поверхности. При дальнейшем покрытии большая доля молекул CTAB принимает классическую ориентацию «фрагментом вперед», при которой алкильная цепь ассоциирована с углеродом, а головная группа $–N^{+}–(CH_3)_3$ выступает в водную фазу [Kumar and Aswal Vet al., 2011].

Проведенный анализ смещения и формы полос валентных и деформационных колебаний C–H, трансформации дублета 1473/1462 $см^{-1}$, а также поведения полос головных групп $–N^{+}–(CH_3)_3$ и $O–SO_3^{-}$ позволяет сделать выводы о конформационной упорядоченности алкильных цепей и ориентации адсорбированных на поверхности наночастиц молекул (иммобилизация головных групп на поверхности либо их экспонирование в объем раствора). Для системы Ti–O@CTAB спектральные изменения, включая синее смещение и уширение полос C–H, трансформацию дублета деформационных колебаний и эволюцию полос головных групп, отражают переход от разупорядоченных гемимицелл при низком покрытии к адмицеллам при высоких концентрациях CTAB. В системе Al–O@SDS наблюдается прочное связывание сульфатных групп с поверхностью на фоне выраженного жидкообразного состояния углеводородных цепей, что свидетельствует о формировании конформационно разупорядоченного, но компактного анионного адсорбционного слоя. Для системы C-NPs@CTAB ключевым наблюдением является появление полосы головной группы $–N^{+}–(CH_3)_3$ при высокой концентрации CTAB, что в совокупности с поведением полос C–H согласуется с моделью адсорбции «фрагментом вперед» и формированием положительно заряженного поверхностного слоя. Таким образом, ИК-Фурье спектроскопия предоставила прямое спектральное подтверждение ключевых структурных особенностей адсорбционных слоев на молекулярном уровне, что

дополняет и объясняет наблюдаемые изменения электростатических и агрегационных свойств наночастиц, установленные методами DLS/ELS.

4.2. Рентгенофлуоресцентный анализ наночастиц, модифицированных поверхностно-активными веществами

Элементный состав исходных и модифицированных наночастиц исследован методом РФА. Присутствие ПАВ в составе образцов контролировали по элементам-маркерам: сере (для SDS) и брому (для CTAB).

Для Ti–O, модифицированных SDS, содержание серы увеличивается при повышении концентрации ПАВ от 5 до 25 мМ, достигая 0.3 мас.% при 25 мМ (таблица 1). При дальнейшем повышении концентрации SDS до 50 мМ содержание серы незначительно снижается (до 0.2 мас.%), что может указывать на достижение насыщения доступных центров связывания на поверхности частиц либо на частичное удаление ПАВ при промывке. Увеличение содержания брома с 0.004 мас.% при 0.5 мМ CTAB до 0.2 мас.% при 10 мМ CTAB указывает на существенный рост количества адсорбированного ПАВ на поверхности Ti–O (таблица 2). Согласно данным ИК-спектроскопии (раздел 4.1.2), в этом концентрационном интервале происходит структурная перестройка адсорбционного слоя: от изолированных гемимицелл при 0.5 мМ CTAB к формированию адмицелл или бислойных агрегатов с головными группами, ориентированными в водную фазу, при 10 мМ CTAB. Наблюдаемый рост содержания брома согласуется с увеличением плотности упаковки молекул ПАВ в адсорбционном слое, а электростатические следствия этой перестройки (инверсия заряда и формирование высокого положительного ζ-потенциала при повышении концентрации ПАВ в растворе) зафиксированы методами DLS/ELS (раздел 3.3).

Для наночастиц Al–O присутствие SDS подтверждено обнаружением серы в количестве 0.6 мас.% как при 5 мМ, так и при 25 мМ SDS (таблица 3). Отсутствие роста содержания серы при увеличении концентрации SDS с 5 до 25 мМ указывает на достижение насыщения адсорбционного слоя уже при 5 мМ. Это согласуется с данными ИК-спектроскопии (раздел 4.1.2), из которых спектральные

характеристики адсорбированного SDS (положение и форма полос сульфатных групп и C–H связей) практически не различаются для образцов Al–O@5SDS и Al–O@25SDS, что также свидетельствует о формировании структурно подобных адсорбционных слоев при обеих концентрациях.

Таблица 1 – Результаты элементного анализа образцов Ti–O, в том числе модифицированных SDS

Элемент	Содержание элемента в образце, мас.%					
	Ti–O	Ti–O@1SDS	Ti–O@5SDS	Ti–O@10SDS	Ti–O@25SDS	Ti–O@50SDS
Ti	55.9	63.6	58.1	62.4	61.2	56.8
O	43.2	35.1	40.7	36.2	37.1	41.8
S	**–**	**–**	**0.05**	**0.14**	**0.25**	**0.21**
Fe	0.36	0.50	0.49	0.52	0.60	0.51
Si	0.13	0.26	0.19	0.21	0.24	0.18
P	0.13	0.18	0.18	0.17	0.28	0.18
Ca	0.08	0.16	0.14	0.13	0.09	0.12
Al	0.11	0.07	0.06	0.07	0.07	0.08
Cr	0.04	0.06	0.06	0.06	0.09	0.06
Cu	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04
Zn	–	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Pb	–	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

Таблица 2 – Результаты элементного анализа образцов Ti–O, в том числе модифицированных CTAB

Элемент	Содержание, мас.%		
	Ti–O	Ti–O@0.5CTAB	Ti–O@10CTAB
Ti	55.9	56.1	55.19
O	43.2	42.3	43.17
Br	**–**	**<0.01**	**0.20**
Fe	0.36	0.57	0.60
Si	0.13	0.36	0.16
P	0.13	0.14	0.14
Ca	0.08	0.07	0.06
Al	0.11	0.32	0.35
Cr	0.04	0.06	0.07
Cu	0.05	0.05	0.05
Zn	–	0.01	0.01
Pb	–	<0.01	<0.01

В случае углеродных наночастиц C-NPs интерпретация данных РФА осложнена высоким содержанием углерода и присутствием значительного

количества примесных элементов, унаследованных от исходного сырья (асфальтенов) и плазмохимического синтеза (таблица 4). Тем не менее, присутствие ПАВ в образцах фиксируется по изменению содержания элементов-маркеров. В образце C-NPs@50SDS содержание серы возрастает до ~0.87 мас.% (по сравнению с ~0.33 мас.% в исходных частицах), а также появляется натрий (0.14 мас.%), входящий в состав SDS. Для образцов, обработанных CTAB, содержание брома увеличивается от 0.001 мас.% при 0.5 мМ CTAB до 0.02 мас.% при 10 мМ CTAB. Повышенное содержание хлора и калия в этих образцах связано с остаточным KCl, использованным при модификации. Относительно низкие абсолютные содержания брома объясняются доминирующим вкладом углерода в РФА, однако рост содержания брома при увеличении концентрации CTAB служит качественным маркером присутствия ПАВ.

Таблица 3 – Результаты элементного анализа образцов Al–O, в том числе модифицированных SDS

Элемент	Содержание, мас.%		
	Al–O	Al–O@5SDS	Al–O@25SDS
Al	72.5	70.1	70.5
O	22.6	25.5	25.5
S	–	0.64	0.49
Mg	–	1.23	1.17
Cu	2.41	1.19	1.121
Mn	0.52	0.50	0.49
P	0.24	0.26	0.27
Zn	0.19	0.26	0.27
Ca	0.10	0.10	0.10
K	–	0.07	0.03
Fe	0.20	0.07	0.06
Si	–	0.04	–
Pb	0.02	0.02	0.03
Ti	0.03	0.02	0.01
Ga	–	<0.01	<0.01

Во всех исследованных системах дополнительно обнаружены следовые количества примесных элементов (Fe, Si, P, Ca, Cr, Cu и др.), что характерно для используемых методов плазмодинамического синтеза и не связано с обработкой ПАВ [Petrova et al., 2022].

Таким образом, методом РФА зафиксировано появление элементов-маркеров (серы для SDS, брома для CTAB) в составе модифицированных наночастиц Ti–O, Al–O и C-NPs при их отсутствии или более низкой концентрации в исходных образцах. Характер изменения содержания маркеров с концентрацией ПАВ согласуется со сценариями адсорбции, установленными методами DLS/ELS и ИК-Фурье спектроскопии.

Таблица 4 – Результаты элементного анализа образцов C-NPs, в том числе модифицированных SDS и CTAB

Элемент	Содержание, мас.%			
	C-NPs	C-NPs@50SDS	C-NPs@0.5CTAB	C-NPs@10CTAB
C	99.6	98.9	99.5	99.4
S	**0.3**	**0.9**	**0.3**	**0.3**
Br	**–**	**<0.01**	**<0.01**	**0.020**
Na	–	0.14	–	–
Cl	–	0.02	0.11	0.06
Ca	0.02	0.01	0.01	0.01
V	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
Al	<0.01	<0.01	0.01	0.06
Si	0.01	<0.01	0.03	0.03
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
K	<0.01	<0.01	0.06	0.05
Cr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

4.3. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) позволил исследовать термическое поведение модифицированных и исходных наночастиц Ti–O в атмосфере азота (рисунок 26). На начальном этапе нагрева до 200 °C модифицированные образцы Ti–O@5SDS и Ti–O@50SDS демонстрировали незначительную потерю массы, связанную с удалением адсорбированной и кристаллической воды, тогда как для исходного Ti–O потери массы в этом диапазоне практически не наблюдалось. В модифицированных образцах Ti–O@5SDS и Ti–O@50SDS в диапазоне 200–450 °C

наблюдалось дополнительное уменьшение массы, обусловленное разложением адсорбированного SDS.

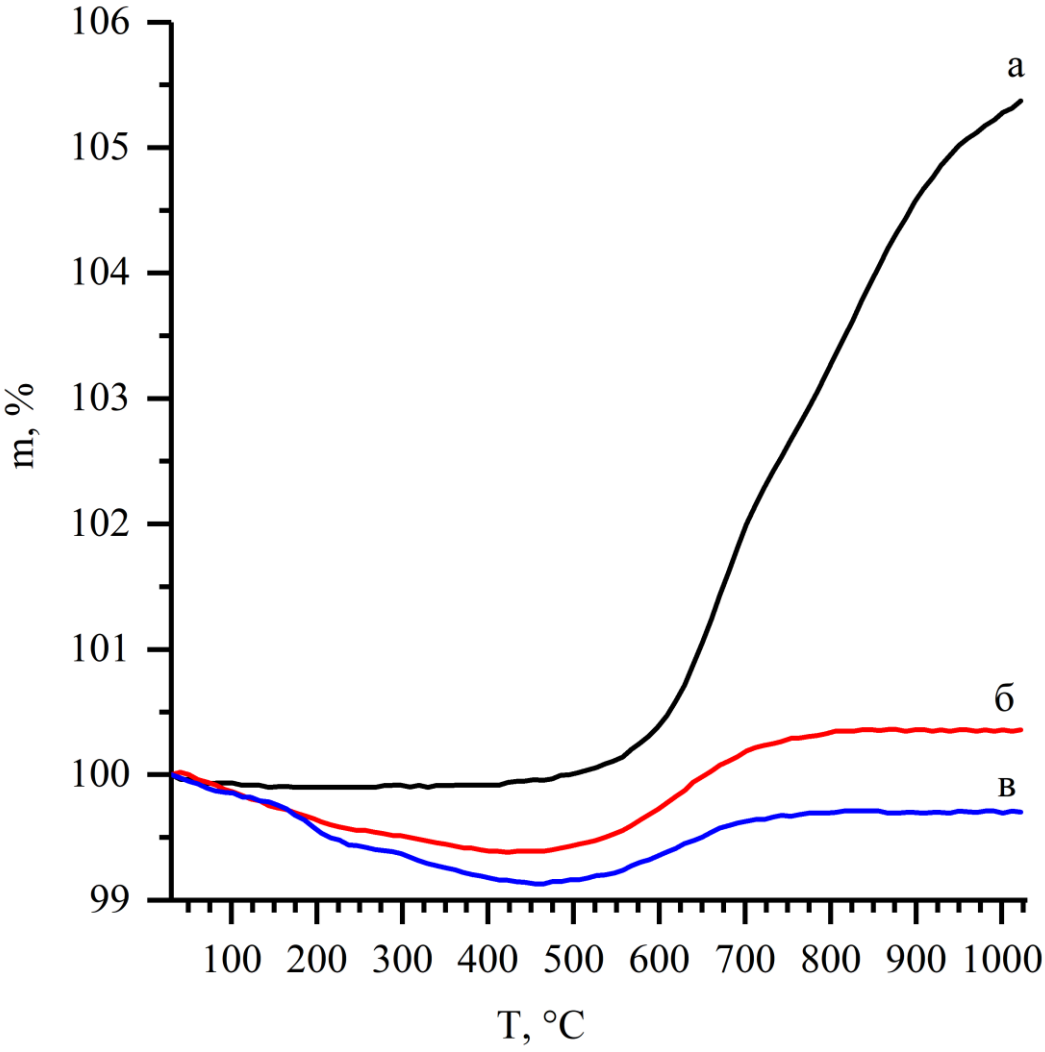


Рисунок 26 – ТГА кривые образцов Ti–O (а), Ti–O@5SDS (б) и Ti–O@50SDS (в)

Для разделения вкладов, связанных с разложением ПАВ и фазовыми превращениями на оксидной поверхности, проведено вычитание ДСК-зависимости исходного Ti–O из соответствующих зависимостей для модифицированных образцов (рисунок 27). Полученные разностные графики позволяют выделить тепловые эффекты, обусловленные присутствием SDS и его взаимодействием с поверхностью наночастиц.

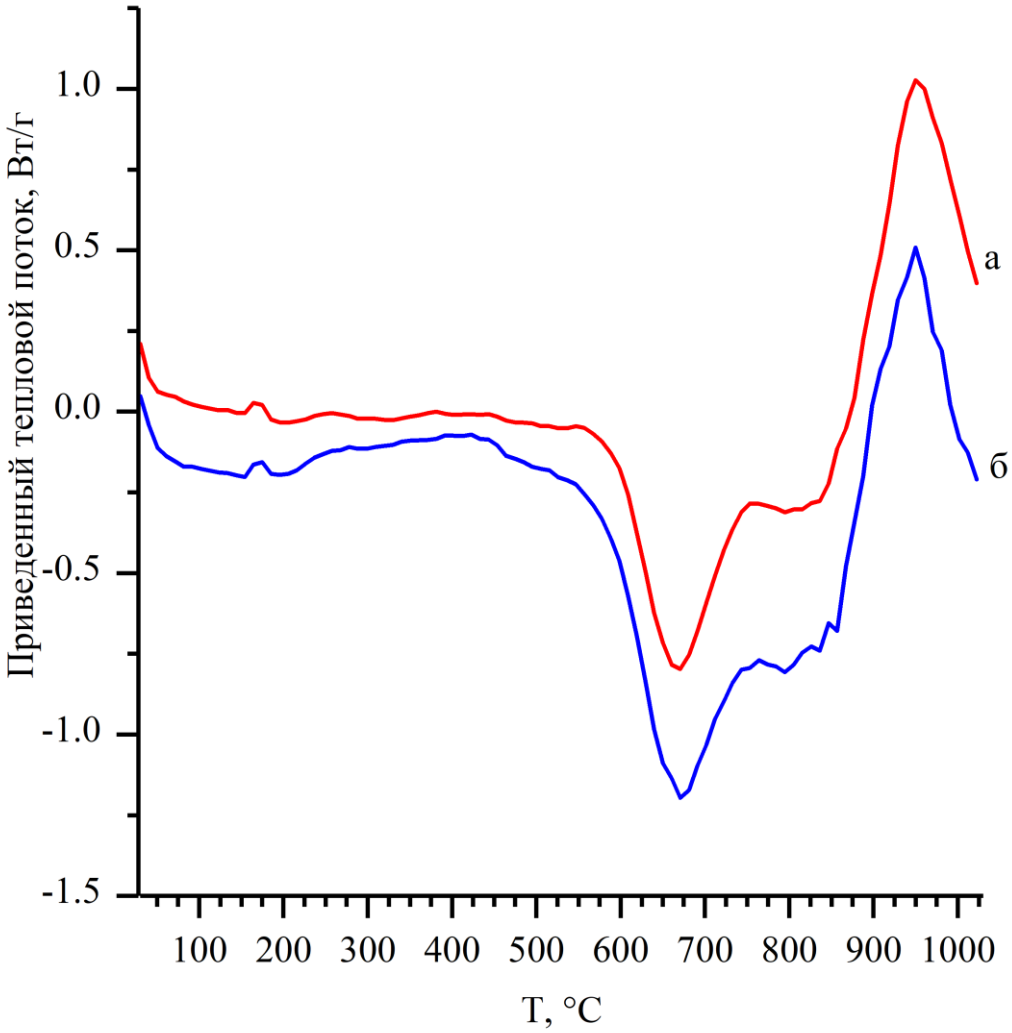


Рисунок 27 – Разностные зависимости ДСК образцов Ti–O@5SDS (а) и Ti–O@50SDS (б) после вычитания

В интервале 40–550 °C на разностных зависимостях ДСК для модифицированных образцов наблюдался эндотермический эффект, более интенсивный для Ti–O@50SDS, который соответствует потере массы, связанной с разложением адсорбированного SDS (рисунок 26). При нагреве образцов в диапазоне 450 – 800 °C наблюдалось увеличение массы модифицированных частиц с последующим выходом на плато, тогда как для исходного Ti–O увеличение массы продолжается вплоть до 1030 °C, что указывает на незавершенность процесса. Рост массы вызван нитридированием наночастиц Ti–O с образованием оксинитридов титана. Согласно литературным данным, образование нитридов титана возможно уже при 630 °C [Rode and Hlavacek, 1994; Erola, 1988]. Присутствие в образце

высокореакционноспособных нестехиометрических фаз Магнели может инициировать эти процессы при более низких температурах [Tang et al., 2012]. Различие в температурах выхода на плато между модифицированными и исходным образцами может указывать на влияние поверхностного слоя ПАВ или продуктов его разложения на кинетику нитридообразования.

На разностных зависимостях ДСК в области 670 °C наблюдался интенсивный эндотермический эффект, обусловленный наличием экзотермического пика у исходных частиц Ti–O в этой области, который отсутствует у модифицированных образцов. Данный эффект, вероятно, связан с экзотермическим фазовым переходом анатаза в рутил [Hanaor and Sorrell, 2011]. Отсутствие этого пика в модифицированных образцах может быть вызвано присутствием SDS или продуктов его разложения, которые способны смещать фазовый переход анатаз–рутил в область более высоких температур [Inagaki et al., 2005]. Этим же может объясняться эндотермический эффект с максимумом при 950 °C, наблюдаемый на разностных зависимостях для модифицированных образцов. Данный эффект не сопровождается изменением массы и, следовательно, связан с фазовыми превращениями.

4.4. Динамическое и электрофоретическое светорассеяние

Методами динамического и электрофоретического светорассеяния исследовано влияние модификации поверхности ПАВ на коллоидную стабильность наночастиц Ti–O, Al–O и C-NPs при их редиспергировании в деионизованной воде (таблица 5).

Для исходного Ti–O в воде средний диаметр составляет около 370 нм, дзета-потенциал −39 мВ, что соответствует значениям, типичным для стабильных оксидных дисперсий (таблица 5). После модификации SDS наблюдается увеличение отрицательного дзета-потенциала с ростом концентрации ПАВ в модифицирующем растворе до −62 мВ для Ti–O@50SDS, сопровождающееся уменьшением среднего диаметра агрегатов примерно до ~160 нм. Увеличение абсолютных значений дзета-потенциала и снижение размеров частиц

свидетельствуют о формировании стабильных дисперсий за счет адсорбции анионного ПАВ на поверхности оксидных частиц. Отрицательный заряд поверхности Ti–O в сочетании с анионным характером SDS предполагает, что адсорбция в данном случае не может быть обусловлена электростатическим притяжением. Согласно литературным данным, для подобных систем адсорбция может происходить за счет гидрофобных взаимодействий либо взаимодействия с немногочисленными положительно заряженными участками поверхности [Atkin et al., 2003].

Таблица 5 – Характеристики НЧ, в том числе модифицированных ПАВ, методами DLS/ELS

Образец	Средний диаметр, нм	Дзета-потенциал, мВ
Ti–O	372±11	−38.6±3.7
Ti–O@1SDS	215±40	−50.4±1.5
Ti–O@5SDS	240±60	−54.8±1.1
Ti–O@10SDS	208±37	−54.9±1.8
Ti–O@25SDS	200±47	−57.8±1.1
Ti–O@50SDS	157±18	−62.3±1.0
Ti–O@0.5CTAB	416±46	−0.4±6.5
Ti–O@10CTAB	679±98	−0.4±4.1
Al–O	283±3	56.9±1.0
Al–O@5SDS	301±23	−11.6±2.3
Al–O@25SDS	412±27	−3.1±1.9
C-NPs	691±111	−35.4±1.3
C-NPs@50SDS	401±108	−48.9±1.0
C-NPs@0.5CTAB	791±116	57.0±11.8
C-NPs@10CTAB	632±120	62.7±11.3

После модификации CTAB образцы Ti–O@0.5CTAB и Ti–O@10CTAB демонстрируют диаметры около 420 и 680 нм соответственно, тогда как дзета-потенциал обоих образцов близок к нулю. Такое поведение можно объяснить доминирующей адсорбцией CTAB за счет электростатического взаимодействия между катионными головными группами и отрицательно заряженными гидроксильными группами поверхности, приводящей к компенсации исходного отрицательного заряда [Taffarel et al., 2010]. В отсутствие избытка ПАВ в

дисперсионной среде и при низкой ионной силе десорбция слабосвязанных молекул CTAB в процессе промывки и редиспергирования приводит систему к состоянию, близкому к электронейтральному. В результате дисперсии в воде обладают ограниченной стабильностью: электростатическое отталкивание подавлено, и взаимодействие частиц определяется преимущественно короткодействующими силами.

Для исходного Al–O характерен положительный дзета-потенциал около 57 мВ и средний диаметр около 280 нм, что отражает протонированное состояние поверхности Al–OH при нейтральном pH. После модификации SDS наблюдается перезарядка поверхности: дзета-потенциал Al–O@5SDS составляет около −12 мВ, а Al–O@25SDS приближается к нулю, при этом средний диаметр возрастает до 300 и 410 нм соответственно. Перезарядка при 5 мМ SDS подтверждает формирование анионного слоя ПАВ с сульфатными группами, экспонированными в раствор, что согласуется с данными ИК-спектроскопии и РФА (разделы 4.1, 4.2), а также с литературными сведениями для оксида алюминия, модифицированного SDS [Pham et al., 2017]. Увеличение размеров агрегатов и тенденция к нейтрализации заряда при 25 мМ SDS связаны с адсорбцией из мицеллярного раствора: адсорбция целых или частично ассоциированных мицелл и их частичная десорбция при промывке приводят к формированию менее однородного, фрагментированного покрытия и снижению результирующего поверхностного заряда. Эта интерпретация согласуется с зависимостью поведения Al–O в дисперсиях SDS от ионной силы и pH (разделы 3.4, 3.5) и со склонностью бислоев и адмицелл SDS на оксиде алюминия к реорганизации или десорбции при переносе из концентрированных растворов электролитов в воду с низкой ионной силой [Park et al., 2019; Liu et al., 2001].

Немодифицированные C-NPs характеризуются низкой диспергируемостью в воде, что подтверждается визуальными наблюдениями. Средний диаметр диспергированных в воде частиц C-NPs составляет около 690 нм при умеренно отрицательном дзета-потенциале −35 мВ, что отражает гидрофобную природу частиц. Для C-NPs@50SDS наблюдается снижение дзета-потенциала до −49 мВ и

уменьшение среднего диаметра до 400 нм, что указывает на формирование анионного адсорбционного слоя и улучшение стабильности дисперсии. В случае модификации CTAB дзета-потенциал становится положительным: около 57 мВ для C-NPs@0.5CTAB и 63 мВ для C-NPs@10CTAB, что свидетельствует о перезарядке поверхности. При этом средний диаметр при низкой концентрации CTAB возрастает до 790 нм, а при высокой – снижается до 630 нм. Такое поведение согласуется с результатами, полученными в растворах CTAB (рисунок 14 а, раздел 3.3), и с модельными представлениями, согласно которым CTAB адсорбируется на углеродных наночастицах преимущественно по механизму «хвостом вперед» за счет гидрофобного взаимодействия алкильных цепей с графитоподобной поверхностью, тогда как четвертичные аммониевые головные группы остаются экспонированными в водную фазу и определяют положительный поверхностный заряд [Feichtenschlager et al., 2012; Atkin et al., 2003]. Наблюдаемая перезарядка и уменьшение размера агрегатов при увеличении концентрации CTAB свидетельствуют о формировании развитого катионного адсорбционного слоя и электростатической стабилизации в деионизованной воде.

Таким образом, данные DLS/ELS демонстрируют, что модификация поверхности позволяет регулировать баланс электростатических и гидрофобных взаимодействий на границе раздела наночастица–раствор. Для Ti–O и Al–O обработка CTAB и SDS приводит к компенсации заряда, перезарядке и, при высоких концентрациях ПАВ, к частичной потере заряда после промывки, что соответствует сценариям многослойной и адмицеллярной адсорбции, установленным методами ИК-спектроскопии и РФА. Для C-NPs CTAB обеспечивает возможность перехода от слабодиспергируемых, слабозаряженных агрегатов к перезаряженным частицам с меньшими размерами.

4.5. Тензиометрия

Методом вращающейся капли исследовано межфазное натяжение (МФН) на границе раздела *н*-гексан/вода для дисперсий исходных и модифицированных ПАВ наночастиц Ti–O, Al–O и C-NPs (рисунок 28). Модификация поверхности CTAB

или SDS позволяет снизить МФН по сравнению как с чистой водой, так и с немодифицированными нанопорошками.

Межфазное натяжение на границе *н*-гексан/вода составляет 45.04±0.07 мН/м. Добавление немодифицированных Ti–O и Al–O изменяет МФН до 44.99±0.11 и 46.3±0.8 мН/м соответственно, что указывает на отсутствие поверхностной активности исходных оксидных наночастиц на данной границе раздела.

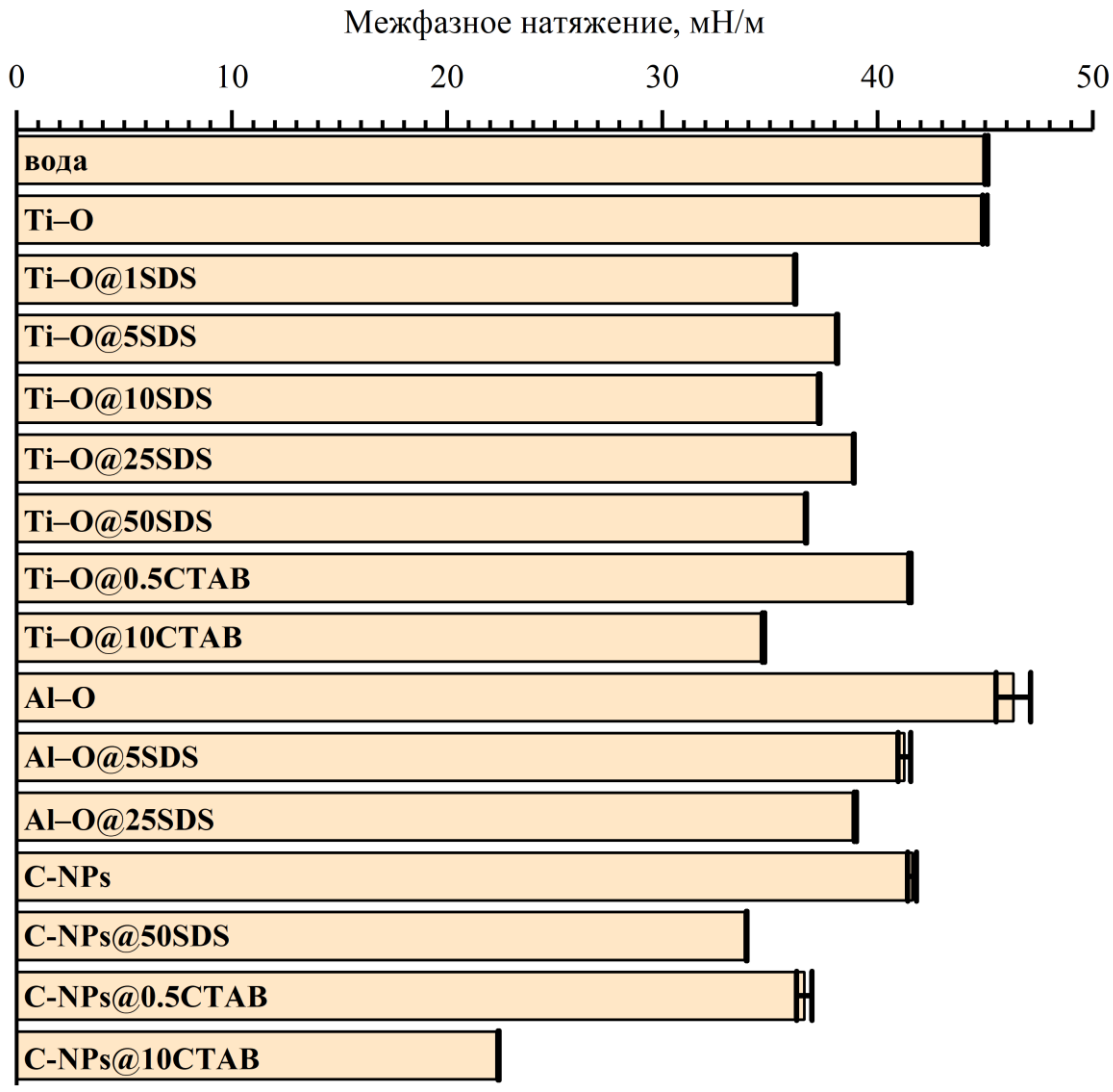


Рисунок 28 – Межфазное натяжение на границе *н*-гексан/водные дисперсии (0.01 мас.%) исходных и модифицированных ПАВ наночастиц Ti–O, Al–O и C-NPs (n = 20, P = 0.95)

Для Ti–O@SDS, значения МФН снижаются до 36–38 мН/м для большинства образцов, при этом не прослеживается монотонной зависимости от концентрации

ПАВ в модифицирующем растворе. Обработка CTAB приводит к снижению МФН до ~41.5 мН/м для Ti–O@0.5CTAB и до ~34.7 мН/м для Ti–O@10CTAB. Таким образом, для Ti–O большее снижение МФН достигается при модификации CTAB с концентрацией 10 мМ, что согласуется с формированием адсорбционных структур CTAB на поверхности частиц при высокой концентрации ПАВ, установленным методами ИК-спектроскопии и DLS/ELS (разделы 4.1.2, 4.4).

Для Al–O снижение МФН составляет ~41.2 мН/м при 5 мМ SDS и ~39.0 мН/м при 25 мМ SDS, что менее выражено, чем для системы Ti–O@CTAB. Это может быть связано с большими размерами агрегатов Al–O после модификации (таблица 5, раздел 4.4), способными ограничивать их подвижность и адсорбцию на межфазной границе.

Максимальное снижение МФН зафиксировано для C-NPs. Немодифицированные C-NPs дают значение МФН ~41.60 мН/м, близкое к чистой воде, что подтверждает отсутствие у исходного порошка способности существенно снижать МФН в исследованных условиях. Модификация SDS приводит к снижению МФН до ~33.9 мН/м для C-NPs@50SDS. Минимальные значения МФН зафиксированы при модификации CTAB: ~36.6 мН/м для C-NPs@0.5CTAB и ~22.4 мН/м для C-NPs@10CTAB, что соответствует почти двукратному уменьшению относительно значения для воды. Данный эффект можно объяснить комбинацией факторов: гидрофобной природой углеродного ядра, способствующей распределению частиц в сторону масляной фазы, и формированием плотного катионного адсорбционного слоя CTAB, обеспечивающего совместимость поверхности с водной фазой (разделы 4.1.2, 4.4). Сочетание гидрофобного углеродного ядра и гидрофильной поверхности, обеспечиваемой адсорбированным CTAB, позволяет модифицированным частицам накапливаться и ориентироваться на границе раздела масло–вода, формируя смешанную пленку НЧ–ПАВ, снижающую МФН. Аналогичное поведение, при котором углеродные наноматериалы в комбинации с ионными ПАВ превосходят классические оксидные наночастицы (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2) в снижении МФН, описано для систем с углеродными нанотрубками и объясняется их способностью закрепляться на

границе раздела и специфическими электростатическими взаимодействиями между положительно заряженными головными группами ПАВ и отрицательно заряженной углеродной поверхностью [Yekeen et al., 2020].

Таким образом, величина снижения МФН зависит как от природы ядра наночастицы, так и от типа ПАВ. Модифицированные Ti–O@CTAB и Al–O@SDS обеспечивают умеренное снижение МФН, что согласуется с их гидрофильной оксидной природой и наличием адсорбированного ПАВ на поверхности. В отличие от них, C-NPs@CTAB сочетают гидрофобную природу углеродного ядра с положительным дзета-потенциалом (63 мВ) и коллоидной стабильностью и обеспечивают снижение МФН, что позволяет рассматривать C-NPs@10CTAB как перспективный компонент для процессов, требующих контролируемого МФН (эмульгирование, межфазный катализ, увеличение нефтеотдачи, межфазные транспортные процессы).

4.6. Изотермы адсорбции додецилсульфата натрия на наночастицах Al–O

Определение параметров адсорбции анионного ПАВ на поверхности наночастиц Al–O необходимо для понимания механизмов формирования адсорбционного слоя, построения градуировочной зависимости концентрации и изотермы адсорбции SDS на Al–O, а также интерпретации последней с использованием уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха (формулы 12 и 14).

4.6.1. Спектрофотометрическое определение концентрации SDS

Для количественного определения концентрации SDS в растворах до и после адсорбции использовали спектрофотометрический метод с метиленовым синим, основанный на образовании окрашенного ионного ассоциата анионного ПАВ с катионным красителем (раздел 2.2.10). На рисунке 29 представлены спектры поглощения хлороформных экстрактов ионного ассоциата метиленового синего (0.03 г/л) с SDS при различной концентрации ПАВ. Максимум поглощения при длине волны 652 нм соответствует литературным данным [Chitikela et al., 1995] и использован для всех последующих измерений. Рассчитанные значения предела

обнаружения и предела количественного определения SDS составили 0.15 мг/л и 0.45 мг/л соответственно, что обеспечивает надежное определение равновесных концентраций ПАВ в исследуемом диапазоне.

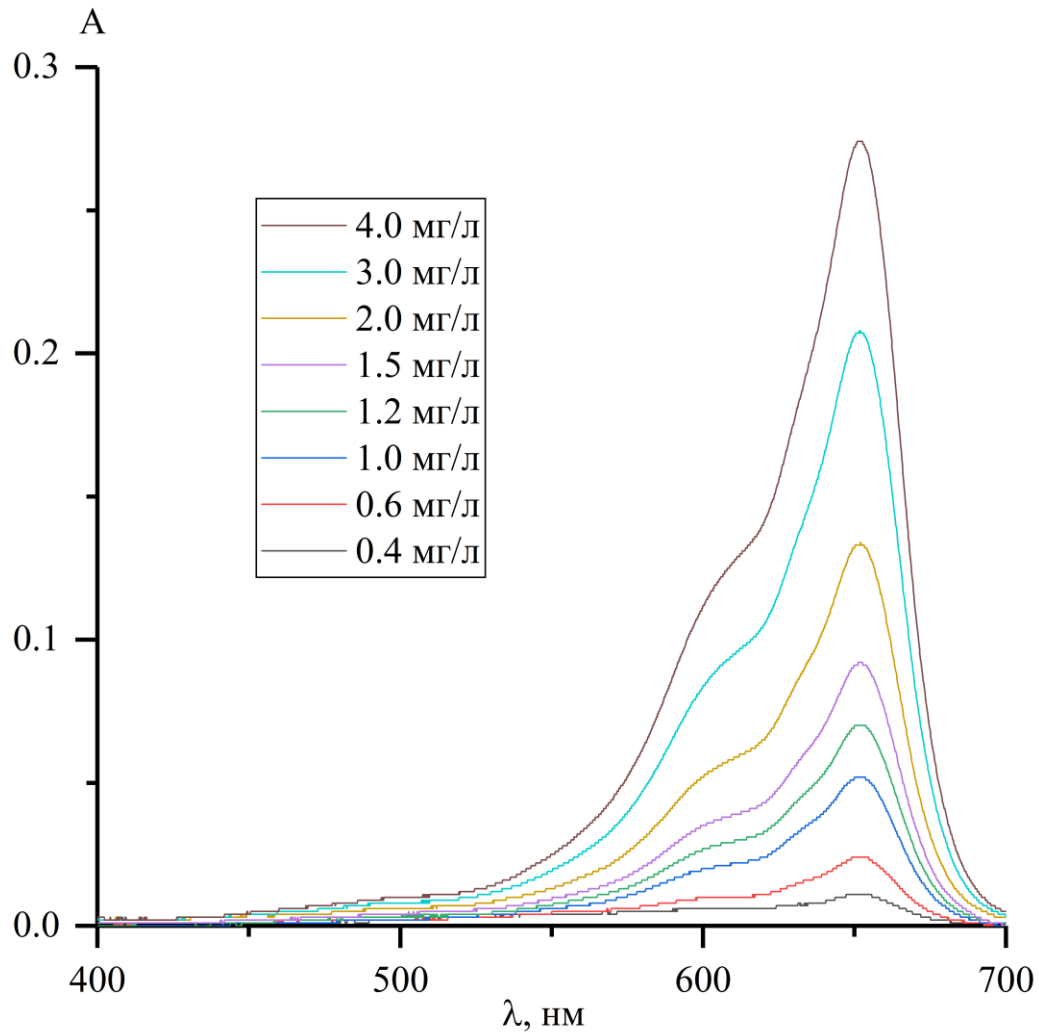


Рисунок 29 – Спектры поглощения хлороформных экстрактов ионных ассоциатов метиленового синего (0.03 г/л) с SDS

Градуировочная зависимость построена в координатах оптическая плотность (А) – концентрация SDS в диапазоне концентраций 0.4–4.0 мг/л (рисунок 30).

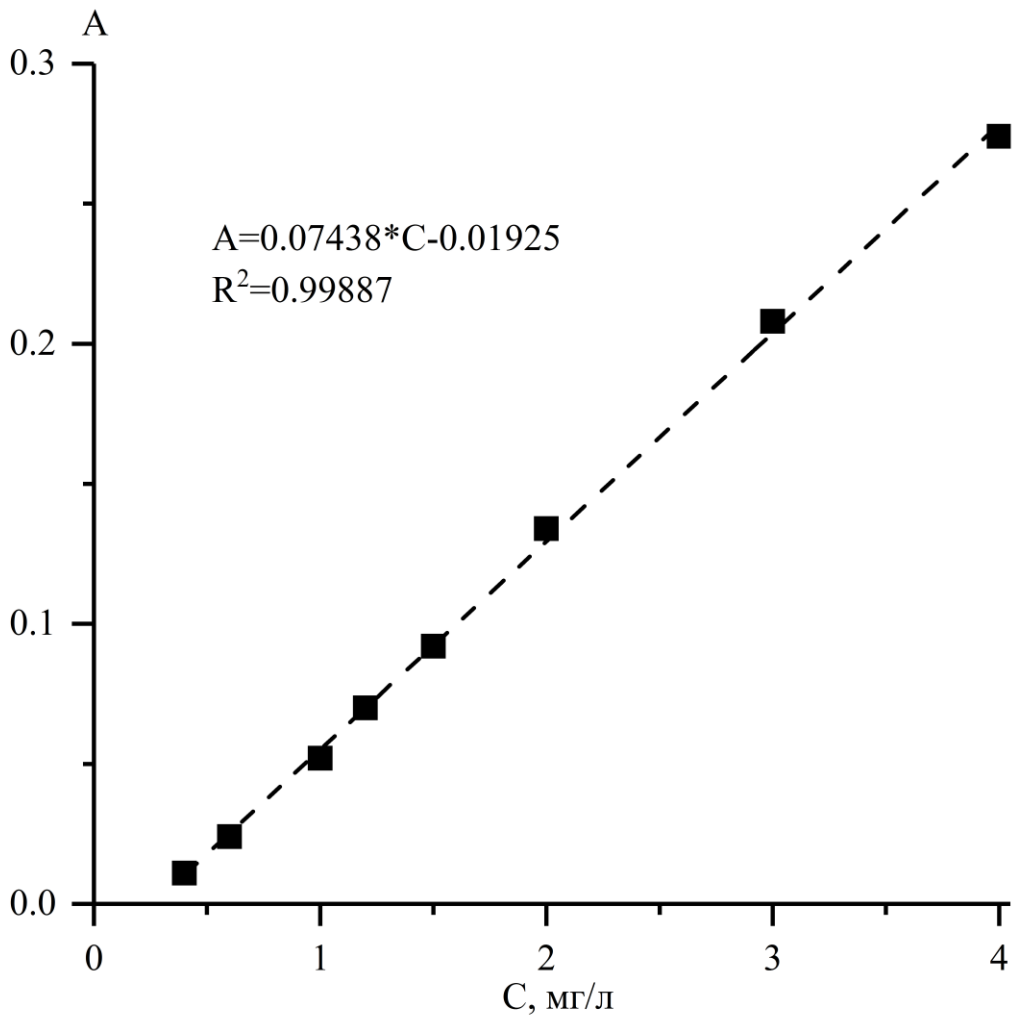


Рисунок 30 – Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации SDS

4.6.2. Изотерма адсорбции SDS на Al–O

Для определения параметров адсорбции SDS на поверхности наночастиц Al–O получена изотерма адсорбции в статических условиях при ионной силе 5 мМ и температуре 22–25 °C (рисунок 31). Исходные концентрации ПАВ варьировали в диапазоне от 0.0069 до 37 мМ. Количество адсорбированного SDS на единицу массы наночастиц рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций, определенной спектрофотометрическим методом с метиленовым синим.

Для интерпретации изотермы использовали уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха, параметры которых рассчитывали методом нелинейной регрессии.

Параметры моделей и критерии качества аппроксимации представлены в таблице 6. Сравнение среднеквадратичных ошибок (RMSE) показывает соответствие изотермы уравнению Ленгмюра. Рассчитанная максимальная адсорбционная емкость q_0 составляет 0.81 ммоль/г. Уравнение Фрейндлиха хуже описывает экспериментальные данные (*RMSE* = 0.24 ммоль/г), что обусловлено отсутствием в модели Фрейндлиха ограничения адсорбции при высоких концентрациях, тогда как экспериментальная изотерма демонстрирует выраженное плато, характерное для монослойной адсорбции. Таким образом, адсорбция SDS на Al–O подчиняется модели Ленгмюра, что указывает на формирование мономолекулярного слоя ПАВ на поверхности наночастиц.

Анализ изотермы сорбции показывает, что поверхность оксида алюминия при нейтральном pH заряжена положительно, что подтверждено дзета-потенциалом $\zeta = 56.9 \pm 0.6$ мВ, (раздел 3.3). Таким образом, начальная стадия адсорбции обусловлена электростатическим притяжением анионных головных групп SDS к локальным положительно заряженным центрам поверхности. Выход изотермы на плато при высоких равновесных концентрациях свидетельствует о полном монослойном покрытии поверхности. Согласно данным ИК-спектроскопии (раздел 4.1), адсорбционный слой SDS на Al–O характеризуется прочным связыванием сульфатных групп с поверхностью и конформационно разупорядоченным состоянием углеводородных цепей, что в сочетании с соответствием изотермы уравнению Ленгмюра указывает на формирование компактного мономолекулярного слоя с высокой долей *гош*-конформеров.

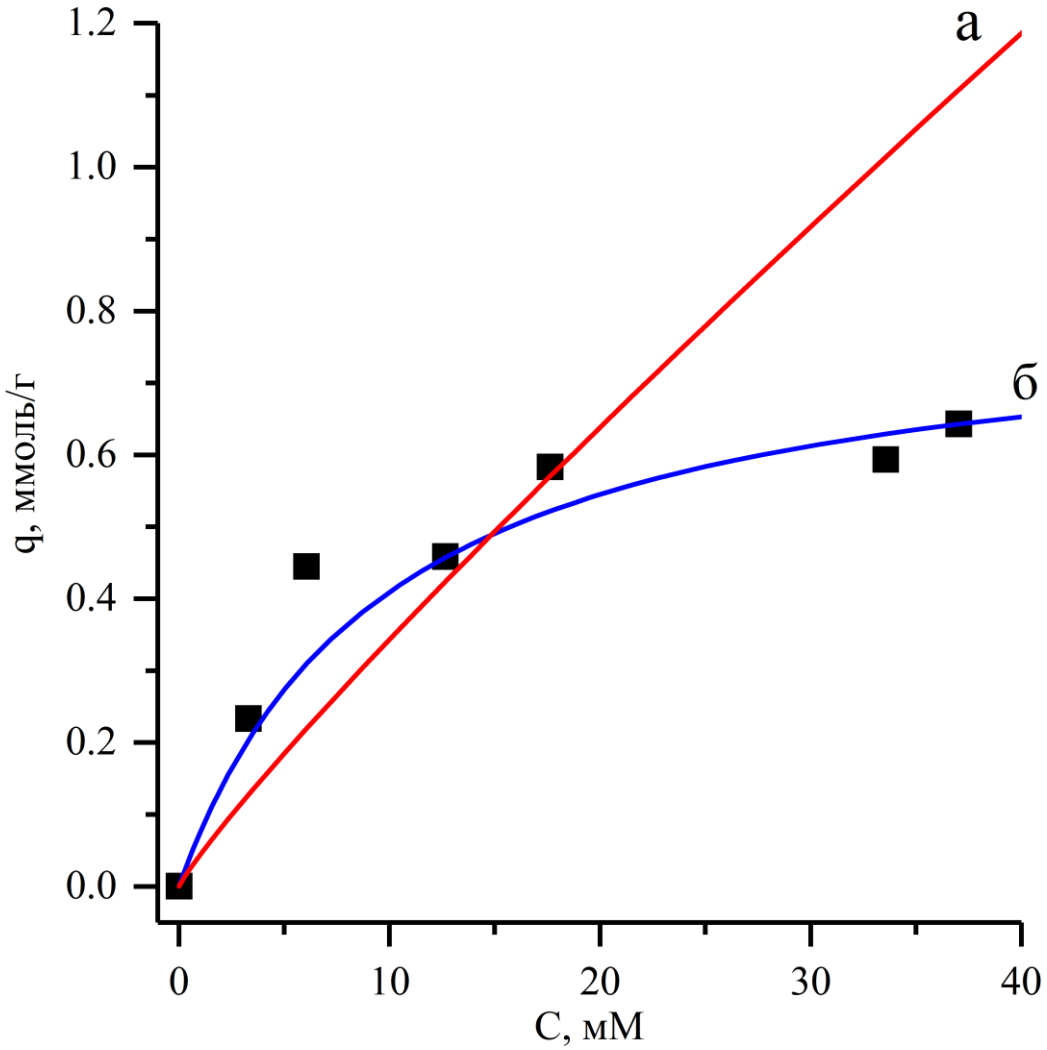


Рисунок 31 – Изотерма адсорбции SDS на Al–O и ее аппроксимация уравнениями Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б)

Таблица 6 – Параметры изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха для системы Al–O@SDS

Модель	Параметр	Значение
Ленгмюра	q_0, ммоль/г	0.81
	K_L, л/ммоль	0.10
	RMSE, ммоль/г	0.05
Фрейндлиха	b, (ммоль/г)·(л/ммоль)$^{1/n}$	0.044
	1/*n*	0.89
	RMSE, ммоль/г	0.24

4.7. Агрегативная устойчивость дисперсий наночастиц Ti–O, Al–O и C-NPs

Проведена количественная оценка агрегативной устойчивости 0.01 мас.% водных дисперсий наночастиц Ti–O, Al–O и C-NPs до и после модификации поверхностно активными веществами CTAB и SDS. Относительную концентрацию неагрегированных частиц (C_t/C_0) определяли спектрофотометрическим методом по изменению оптической плотности.

Немодифицированные Ti–O демонстрируют высокую агрегативную устойчивость на протяжении всего эксперимента (рисунок 32). За 30 сут концентрация неагрегированных частиц снизилась не более чем на 6%. Для образца Ti–O@0.5CTAB через 1 ч концентрация неагрегированных частиц снизилась на 8 %, через 48 ч на 43 %, через 30 сут на 65 %. Более выраженное снижение агрегативной устойчивости наблюдалось для Ti–O@10CTAB. Через 1 ч концентрация уменьшилась на 34 %, через 48 ч на 79 %, к окончанию эксперимента на 95 %. Адсорбция катионного ПАВ на отрицательно заряженной поверхности оксида титана нейтрализует поверхностный заряд, что снижает электростатический барьер и способствует агрегации частиц.

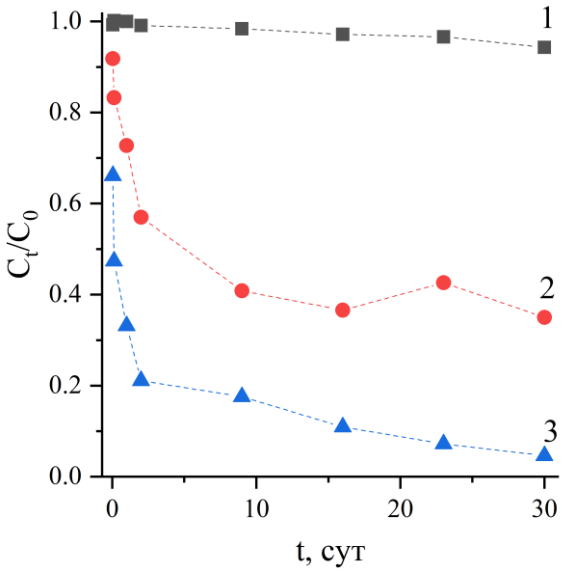


Рисунок 32 – Зависимость относительной концентрации наночастиц в объеме дисперсии НЧ от времени: 1 – Ti–O, 2 – Ti–O@0.5CTAB, 3 – Ti–O@10CTAB

Аналогично концентрация неагрегированных частиц Al–O снизилась на 50 % (рисунок 33) после 31 сут. Модифицирование поверхности наночастиц SDS в концентрации 5 мМ приводит к резкому падению стабильности. Для Al–O@5SDS

и Al–O@25SDS наблюдалось стремительное снижение относительной концентрации частиц на ~60 % уже в течение 48 ч. Через 31 сут концентрация модифицированных частиц снизилась на 83 % и более. Модификация Al–O SDS не привела к повышению агрегативной устойчивости, поскольку адсорбция ПАВ компенсировала поверхностный заряд, последующая промывка вызвала десорбцию слабосвязанных молекул, препятствуя формированию устойчивого бислойного адсорбционного слоя.

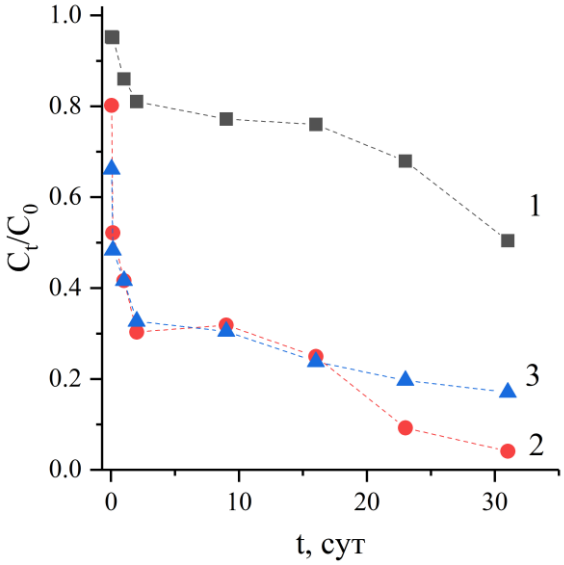


Рисунок 33 – Зависимость относительной концентрации наночастиц в объеме дисперсии НЧ от времени: 1 – Al–O, 2 – Al–O@5SDS, 3 – Al–O@25SDS

В отличие от оксидных систем, для углеродных наночастиц модификация CTAB привела к повышению агрегативной устойчивости (рисунок 34). Немодифицированные C-NPs обладают минимальной стабильностью среди исходных образцов со снижением концентрации частиц на 64 % в течение 23 сут. Модифицирование поверхности наночастиц CTAB в концентрации 0.5 мМ существенно замедлило агрегацию. Для C-NPs@0.5CTAB в течение 9 сут происходило снижение концентрации на 43 %, после чего дисперсия стабилизировалась. Для C-NPs@10CTAB наблюдался аналогичный эффект, снижение концентрации не превысило 21% за 23 сут. Повышение стабильности обусловлено адсорбцией CTAB по механизму «хвостом вперед», при котором углеводородные цепи взаимодействуют с гидрофобной поверхностью углеродных

частиц, а катионные головные группы ориентированы в водную фазу, создавая положительный поверхностный заряд и эффективный электростатический барьер.

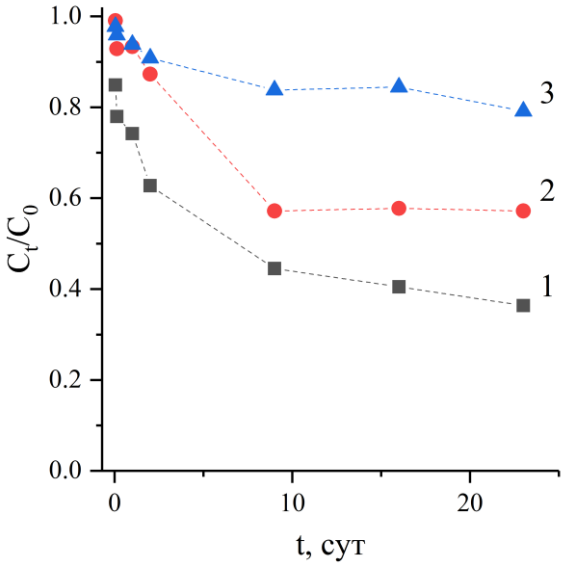


Рисунок 34 – Зависимость относительной концентрации наночастиц в объеме дисперсии НЧ от времени: 1 – C-NPs, 2 – C-NPs@0.5CTAB, 3 – C-NPs@10CTAB

Модификация оксидных наночастиц Ti–O и Al–O противоположно заряженными ионными ПАВ приводит к нейтрализации поверхностного заряда и снижению электростатического барьера. Вследствие этого агрегативная устойчивость модифицированных образцов оказывается существенно ниже по сравнению с немодифицированными частицами. Для гидрофобных углеродных наночастиц C-NPs адсорбция CTAB протекает по механизму ориентации углеводородного радикала к поверхности, что обеспечивает формирование положительно заряженного адсорбционного слоя. Это создает эффективный электростатический барьер и, как следствие, повышает агрегативную устойчивость модифицированных наночастиц относительно исходных частиц. Наибольшую агрегативную устойчивость среди всех модифицированных частиц демонстрирует C-NPs@10CTAB.

В данной главе проведена физико-химическая характеризация наночастиц Al–O, Ti–O и C-NPs, модифицированных SDS и CTAB, включая данные ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрического и рентгенофлуоресцентного анализа. Исследовано влияние модификации на дзета-потенциал, размер агрегатов при

редиспергировании в воде, агрегативную устойчивость во времени и межфазное натяжение на границе вода/н-гексан, а также определены параметры адсорбции SDS на Al–O. Методами РФА и ТГА подтверждено наличие ПАВ в составе модифицированных образцов: появление элементов-маркеров (S для SDS, Br для CTAB) и характерные потери массы при температурах разложения ПАВ зафиксированы для всех исследованных систем. Данные ТГА/ДСК для системы Ti–O@SDS выявили влияние адсорбированного ПАВ на процессы нитридирования оксида титана и смещение фазового перехода анатаз–рутил в область более высоких температур. Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено, что адсорбция ионных ПАВ на поверхности оксидных и углеродных наночастиц сопровождается закономерным смещением и уширением полос валентных и деформационных колебаний C–H связей, а также изменением интенсивности полос головных групп. Для систем Ti–O@CTAB и Al–O@SDS спектральные изменения указывают на переход от разупорядоченных гемимицелл при низких концентрациях ПАВ к формированию адмицелл или компактных бислойных структур при мицеллярных концентрациях.

Методами DLS/ELS установлено, что редиспергирование в деионизованной воде наночастиц Ti–O, модифицированных противоположно заряженным CTAB, а также Al–O, модифицированных SDS, приводит к десорбции слабосвязанного внешнего слоя ПАВ. Это вызывает компенсацию исходного поверхностного заряда частиц адсорбированным монослоем и, как следствие, их агрегацию. В противоположность этому, модификация Ti–O одноименно заряженным SDS обеспечивает рост абсолютных значений дзета-потенциала (до −62 мВ) и снижение размеров агрегатов, что указывает на формирование стабильного анионного адсорбционного слоя. Тензиометрические исследования показали, что модифицированные наночастицы снижают межфазное натяжение на границе вода/н-гексан эффективнее, чем немодифицированные. Наибольшая эффективность установлена для образца C-NPs@10CTAB, снижающего МФН с 45.0 до 22.4 мН/м, что объясняется сочетанием гидрофобной природы углеродного

ядра и гидрофильного катионного адсорбционного слоя CTAB, способствующего закреплению частиц на межфазной границе.

Изотерма адсорбции SDS на Al–O соответствует модели Ленгмюра, что указывает на формирование монослойного покрытия с максимальной адсорбционной емкостью 0.81 ммоль/г. Спектрофотометрическое исследование кинетики агрегации подтвердило, что модификация оксидных наночастиц Ti–O и Al–O противоположно заряженными ПАВ (CTAB и SDS, соответственно) приводит к резкому снижению их агрегативной устойчивости в воде (например, падение относительной концентрации до 5% для Ti–O@10CTAB за 30 сут). В противоположность этому, модифицированные углеродные наночастицы C-NPs@10CTAB демонстрируют значительно более высокую стабильность, чем исходные: снижение их относительной концентрации не превысило 21% за 23 сут.

Выводы

1. Установлено, что агрегативная устойчивость водных дисперсий определяется природой наночастиц, типом и концентрацией ПАВ, pH и ионной силой. В отличие от коммерческих SiO_2 и TiO2-SA, наночастицы Ti–O и Al–O, полученные плазмодинамическим синтезом, формируют субмикронные агрегаты в растворах ПАВ. Для систем Ti–O/CTAB и Al–O/SDS адсорбция противоположно заряженных ионных ПАВ приводит к компенсации исходного поверхностного заряда, росту размеров агрегатов в области минимальных значений дзета-потенциала и последующей рестабилизации дисперсий при увеличении концентрации ПАВ вследствие перезарядки поверхности. Для системы C-NPs/CTAB стабилизация определяется преимущественно гидрофобной адсорбцией CTAB на углеродной поверхности с формированием положительно заряженного адсорбционного слоя. Потеря устойчивости при увеличении концентрации KCl наблюдается выше 15 мМ для Al–O/SDS, выше 50 мМ для Ti–O/CTAB и при 250 мМ для C-NPs/CTAB; в области pH 4–10 системы Ti–O/CTAB и Al–O/SDS сохраняют высокую устойчивость, тогда как для C-NPs/CTAB устойчивость ограничивается усилением ван-дер-ваальсова притяжения углеродных частиц.
2. Определены рабочие условия нековалентной модификации наночастиц в молекулярных и мицеллярных растворах ПАВ: для Ti–O и C-NPs – растворы CTAB 0.5 и 10 мМ, для Al–O – растворы SDS 5 и 25 мМ, ионная сила 5 мМ и pH 5.5–7.0. Эти условия обеспечивают малые размеры агрегатов, высокие по модулю значения дзета-потенциала и отсутствие видимого высаливания ПАВ, а дополнительное кислотно-щелочное регулирование среды при модификации не требуется. В выбранных условиях осуществлена нековалентная модификация наночастиц Ti–O, Al–O и C-NPs.
3. Комплексом РФА, ТГА и ИК-Фурье спектроскопии подтверждена модификация поверхности наночастиц ПАВ. Наличие SDS и CTAB установлено по элементам-маркерам S и Br, а также по характерным потерям

массы при термическом разложении ПАВ. По ИК-спектрам выявлена перестройка адсорбционных слоёв Ti–O@CTAB и Al–O@SDS при переходе от молекулярных к мицеллярным концентрациям ПАВ. Адсорбция SDS на Al–O описывается моделью Ленгмюра с предельной адсорбционной ёмкостью 0.81 ммоль/г. Для C-NPs@CTAB установлена преимущественная ориентация молекул CTAB алкильными цепями к углеродной поверхности с формированием внешнего катионного слоя и перезарядкой поверхности.

4. Показано, что для Ti–O@CTAB и Al–O@SDS устойчивость снижается вследствие десорбции слабосвязанного слоя ПАВ и компенсации поверхностного заряда, тогда как C-NPs@10CTAB демонстрируют повышенную агрегативную устойчивость: снижение относительной концентрации за 23 сут не превышает 21% против 64% для исходных C-NPs. Модифицированные наночастицы снижают межфазное натяжение на границе н-гексан/вода эффективнее немодифицированных, а максимальное снижение МФН с 45.0 до 22.4 мН/м установлено для C-NPs@10CTAB.

Заключение

В диссертационной работе выявлены физико-химические закономерности модификации наночастиц различной природы (Ti–O, Al–O, C-NPs) анионным (додецилсульфат натрия) и катионным (цетилтриметиламмония бромид) ПАВ, а также их влияния на агрегативную устойчивость и межфазную активность в водных дисперсиях.

На первом этапе проведен отбор наночастиц, способных формировать стабильные дисперсии в растворах ПАВ. Методом лазерной дифракции установлено, что коммерческие наночастицы SiO_2 и TiO_2-SA образуют агрегаты размером от 4 до 127 мкм, что ограничивает их применение в технологиях, требующих субмикронных или меньших размеров дисперсной фазы. Наночастицы Ti–O и β-Bi_2O_3, напротив, формируют агрегаты субмикронного размера (0.18–0.40 мкм) и сохраняют стабильность в растворах SDS. Исследование влияния pH показало, что для Ti–O область стабильности соответствует pH 5.0–6.5, где медианный диаметр агрегатов составляет 170–180 нм, тогда как β-Bi_2O_3 демонстрирует низкую стабильность во всем диапазоне pH и исключен из дальнейшего рассмотрения.

Методами динамического и электрофоретического светорассеяния установлено, что для систем Ti–O@CTAB и Al–O@SDS реализуется классический механизм коллоидной стабилизации. При низких концентрациях ПАВ происходит нейтрализация поверхностного заряда и агрегация, а при увеличении концентрации (≥0.1 мМ CTAB для Ti–O, ≥5 мМ SDS для Al–O) наблюдается перезарядка поверхности и электростатическая рестабилизация с достижением дзета-потенциала ±60–80 мВ. Для углеродных наночастиц C-NPs наиболее эффективным стабилизатором является CTAB, обеспечивающий рост дзета-потенциала до 80 мВ и снижение гидродинамического диаметра до 650 нм.

Исследование влияния ионной силы показало, что для Ti–O и C-NPs в CTAB стабильность сохраняется до 50 мМ KCl, тогда как для Al–O в SDS критический предел составляет 15 мМ вследствие высаливания ПАВ. На основе полученных

данных выбрана ионная сила 5 мМ как рабочее значение для модификации всех трех типов наночастиц.

Выполнены оценочные расчеты полной энергии межчастичного взаимодействия в рамках теории ДЛФО. Установлено, что для дисперсий Ti–O в 5 мМ CTAB высота энергетического барьера в области pH 4.0–10.1 превышает 120 k_BT, что объясняет высокую агрегативную устойчивость. Для Al–O в 25 мМ SDS максимальный барьер достигает 420 k_BT при pH 3.9. Для C-NPs в CTAB, несмотря на высокие значения дзета-потенциала (до 70 мВ), положительный энергетический барьер отсутствует или не превышает 22 k_BT, а стабильность дисперсий обеспечивается высокой константой Гамакера углеродных частиц ($2.38 \cdot 10^{-19}$ Дж).

Методами ИК-Фурье спектроскопии оценен характер предполагаемой адсорбции ПАВ на поверхности наночастиц. Для системы Ti–O@CTAB установлено, что при низкой концентрации (0.5 мМ) формируются разупорядоченные гемимицеллы, а при высокой (10 мМ) происходит структурная перестройка в адмицеллы или бислои с ориентацией головных групп в водную фазу. Для Al–O@SDS выявлено прочное связывание сульфатных групп с поверхностью при жидкообразном состоянии углеводородных цепей. Для C-NPs@CTAB показано, что адсорбция реализуется преимущественно по механизму «хвостом вперед» за счет гидрофобных взаимодействий. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа зафиксировано появление элементов-маркеров (серы для SDS, брома для CTAB) в составе модифицированных наночастиц при их отсутствии или более низкой концентрации в исходных образцах. Термогравиметрический анализ в сочетании с ДСК образцов Ti–O, модифицированных SDS, позволил зафиксировать потерю массы в диапазоне 200–450 °C, связанную с разложением адсорбированного ПАВ, а также обнаружить возможное влияние модификации на фазовый переход анатаз-рутил и кинетику нитридирования.

Построена изотерма адсорбции SDS на наночастицах Al–O, которая соответствует модели Ленгмюра с максимальной адсорбционной емкостью 0.81

ммоль/г. Это свидетельствует о формировании мономолекулярного слоя ПАВ на поверхности оксида алюминия.

Тензиометрические исследования показали, что модификация наночастиц ПАВ позволяет снизить межфазное натяжение на границе с н-гексаном. Максимальная эффективность достигнута для модифицированных наночастиц C-NPs@10CTAB, обеспечивающих снижение МФН до 22.4 мН/м, что почти вдвое ниже значения для чистой воды (45.0 мН/м). Для Ti–O@10CTAB и Al–O@25SDS значения МФН составили 34.7 и 39.0 мН/м соответственно.

Исследование агрегативной устойчивости дисперсий спектрофотометрическим методом показало, что модификация оксидных наночастиц Ti–O и Al–O противоположно заряженными ионными ПАВ приводит к нейтрализации поверхностного заряда и, как следствие, к снижению агрегативной устойчивости по сравнению с немодифицированными частицами. Для Ti–O@10CTAB через 30 сут концентрация неагрегированных частиц снизилась на 95%, тогда как для немодифицированных Ti–O за тот же период снижение составило не более 6%. Для Al–O@5SDS и Al–O@25SDS через 31 сут снижение концентрации превысило 83%, в то время как в дисперсии исходных Al–O сохранилось ~50% неагрегированных частиц. В отличие от оксидных систем, для углеродных наночастиц модификация CTAB привела к повышению агрегативной устойчивости. Для C-NPs@10CTAB снижение концентрации не превысило 21% за 23 сут, тогда как для немодифицированных C-NPs оно составило 64%. Данный эффект обусловлен адсорбцией CTAB по механизму «хвостом вперед», при котором углеводородные цепи взаимодействуют с гидрофобной поверхностью углеродных частиц, а катионные головные группы ориентированы в водную фазу, создавая положительный поверхностный заряд и эффективный электростатический барьер.

Таким образом, в работе установлены рабочие условия модификации наночастиц (мицеллярные концентрации ПАВ, pH 5.5–7.0, ионная сила ≤15 мМ), обеспечивающие минимальные размеры агрегатов (170–400 нм) и высокую коллоидную стабильность ($|\zeta| \geq 50$ мВ). Выявлены принципиальные различия в

механизмах адсорбции и стабилизации для оксидных и углеродных наночастиц, определяющие их поведение как в растворах ПАВ, так и при редиспергировании в воде. Продемонстрирована перспективность модифицированных углеродных наночастиц C-NPs@10CTAB как эффективного агента для снижения межфазного натяжения в гетерофазных системах, сочетающего высокую агрегативную устойчивость с выраженной поверхностной активностью.

Полученные данные вносят вклад в понимание физико-химии дисперсных систем, расширяя представления о механизмах стабилизации наночастиц ионными ПАВ и их межфазной активности. Результаты работы могут быть использованы для создания функциональных наноматериалов с заданной коллоидной стабильностью, что востребовано в различных областях, включая катализ, создание магнитных жидкостей и теплоносителей, разработку функциональных покрытий и композиционных материалов, биомедицинские приложения, а также экологическую ремедиацию. Установленные в работе закономерности формирования адсорбционных слоев ПАВ и их влияния на агрегативную устойчивость и межфазные свойства создают научную основу для направленного дизайна нанодисперсных систем с характеристиками, оптимизированными под требования конкретных технологических процессов.

Список литературы:

Ackler H. D., French R. H., Chiang Y. M. Comparisons of Hamaker constants for ceramic systems with intervening vacuum or water: From force laws and physical properties //Journal of colloid and interface science. – 1996. – Is. 179. – №. 2. – P. 460-469.

Agmo Hernández V. An overview of surface forces and the DLVO theory //ChemTexts. – 2023. – Is. 9. – №. 4. – P. 10.

Al-Anssari S. et al. Stabilising nanofluids in saline environments //Journal of colloid and interface science. – 2017. – Is. 508. – P. 222-229.

Al-Asadi A., Rodil E., Soto A. Nanoparticles in chemical EOR: a review on flooding tests //Nanomaterials. – 2022. – Is. 12. – №. 23. – P. 4142.

Ali Z. et al. Iron oxide nanoparticles: Surface chemistry and electrostatic stability influence silanization //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2025. – Is. 709. – P. 136123.

Almahfood M., Bai B. The synergistic effects of nanoparticle-surfactant nanofluids in EOR applications //Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – Is. 171. – P. 196-210.

Alrehili M. Viscoelastic thermal nanofluid flow and heat mass transfer due to a stretching sheet with slip velocity phenomenon and convective heating //International Journal of Thermofluids. – 2023. – Is. 17. – P. 100281.

Altammar K. A. A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges //Frontiers in microbiology. – 2023. – Is. 14. – P. 1155622.

Amstad E., Textor M., Reimhult E. Stabilization and functionalization of iron oxide nanoparticles for biomedical applications //Nanoscale. – 2011. – Is. 3. – №. 7. – P. 2819-2843.

An B., Liang Q., Zhao D. Removal of arsenic (V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles //Water research. – 2011. – Is. 45. – №. 5. – P. 1961-1972.

Anwer M. B. et al. Optimizing PVC photostability and UV blocking capability through nanoparticles incorporation: A comprehensive review //Journal of Vinyl and Additive Technology. – 2025. – Is. 31. – №. 2. – P. 259-278.

Atkin R. et al. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface //Advances in colloid and interface science. – 2003. – Is. 103. – №. 3. – P. 219-304.

Bhattacharjee S. DLS and zeta potential–what they are and what they are not? //Journal of controlled release. – 2016. – Is. 235. – P. 337-351.

Bijlard A. C. et al. Functional colloidal stabilization //Advanced Materials Interfaces. – 2017. – Is. 4. – №. 1. – P. 1600443.

Blinov A. V. et al. Synthesis and characterization of selenium nanoparticles stabilized with cocamidopropyl betaine //Scientific Reports. – 2022. – Is. 12. – №. 1. – P. 21975.

Blute I. et al. Silica nanoparticle sols. Part 3: Monitoring the state of agglomeration at the air/water interface using the Langmuir–Blodgett technique //Journal of colloid and interface science. – 2009. – Is. 336. – №. 2. – P. 584-591.

Byrne M. D., Hart R. A., da Silva A. K. Experimental thermal–hydraulic evaluation of CuO nanofluids in microchannels at various concentrations with and without suspension enhancers //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2012. – Is. 55. – №. 9-10. – P. 2684-2691.

Čampelj S., Makovec D., Drofenik M. Functionalization of magnetic nanoparticles with 3-aminopropyl silane //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321. – Is. 10. – P. 1346-1350.

Cates M. E., Evans M. R. (ed.). Soft and fragile matter: nonequilibrium dynamics, metastability and flow (PBK). – CRC Press, 2000.

Chaimberg M., Cohen Y. Note on the silylation of inorganic oxide supports //Journal of colloid and interface science. – 1990. – Is. 134. – №. 2. – P. 576-579.

Chang M. H., Liu H. S., Tai C. Y. Preparation of copper oxide nanoparticles and its application in nanofluid //Powder technology. – 2011. – Is. 207. – №. 1-3. – P. 378-386.

Chen K. L., Elimelech M. Aggregation and deposition kinetics of fullerene (C60) nanoparticles //Langmuir. – 2006. – Is. 22. – №. 26. – P. 10994-11001.

Chitikela S., Dentel S. K., Allen H. E. Modified method for the analysis of anionic surfactants as methylene blue active substances //Analyst. – 1995. – V. 120. – №. 7. – P. 2001-2004.

Chou J. C., Liao L. P. Study on pH at the point of zero charge of TiO2 pH ion-sensitive field effect transistor made by the sputtering method //Thin Solid Films. – 2005. – Is. 476. – №. 1. – P. 157-161.

Cortés H. et al. Non-ionic surfactants for stabilization of polymeric nanoparticles for biomedical uses //Materials. – 2021. – Is. 14. – №. 12. – P. 3197.

Das P. K. et al. Synthesis and characterization of TiO2–water nanofluids with different surfactants //International Communications in Heat and Mass Transfer. – 2016. – Is. 75. – P. 341-348.

Deka B. K., Maji T. K. Effect of TiO2 and nanoclay on the properties of wood polymer nanocomposite //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2011. – V. 42. – Is. 12. – P. 2117-2125.

Derjaguin B., Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes //Progress in Surface Science. – 1993. – Is. 43. – №. 1-4. – P. 30-59.

Devi P. et al. Effect of surfactant concentration, solvents and particle size on∏–A isotherm of silica nanoparticles //Materials Letters. – 2013. – Is. 107. – P. 107-110.

Devi P. et al. Isotherm behavior studies of silica nanoparticles: Role of surfactant concentration and particle size //2012 1st International Symposium on Physics and Technology of Sensors (ISPTS-1). – IEEE, 2012. – P. 79-82.

Diao K. et al. Enhancing the dynamic thermal stability of metal oxide oil-based nanofluids through synchronous chemical modification and physical coating //Surfaces and Interfaces. – 2024. – Is. 46. – P. 104119.

Dickson D. et al. Dispersion and stability of bare hematite nanoparticles: effect of dispersion tools, nanoparticle concentration, humic acid and ionic strength //Science of the Total Environment. – 2012. – Is. 419. – P. 170-177.

Dijkstra M. Computer simulations of charge and steric stabilised colloidal suspensions //Current opinion in colloid & interface science. – 2001. – Is. 6. – №. 4. – P. 372-382.

Eastman J. A. et al. Thermal transport in nanofluids //Annu. Rev. Mater. Res. – 2004. – Is. 34. – №. 1. – P. 219-246.

Erdogan B., Bayar Ç. Ç. Bridging Molecular Modeling Insights and Experimental Findings: A Comparative Study on Surfactant Effects in Al2O3 Nanofluids //Nanomaterials. – 2026. – Is. 16. – №. 2. – P. 92.

Erola M. Nitrogen migration and nitride formation during low temperature reactive annealing of titanium //Thin solid films. – 1988. – Is. 156. – №. 1. – P. 117-125.

Farade R. A. et al. Dielectric Nanofluids for Transformers: A Review on Stability, Dielectric, Thermophysical, and Chemical Properties //IEEE Access. – 2025.

Feichtenschlager B. et al. Nanoparticle assemblies as probes for self-assembled monolayer characterization: correlation between surface functionalization and agglomeration behavior //Langmuir. – 2012. – Is. 28. – №. 1. – P. 741-750.

Finnegan M. P., Zhang H., Banfield J. F. Phase stability and transformation in titania nanoparticles in aqueous solutions dominated by surface energy //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Is. 111. – №. 5. – P. 1962-1968.

French R. H. Origins and applications of London dispersion forces and Hamaker constants in ceramics //Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – Is. 83. – №. 9. – P. 2117-2146.

Ghadimi A., Saidur R., Metselaar H. S. C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions //International journal of heat and mass transfer. – 2011. – Is. 54. – №. 17-18. – P. 4051-4068.

Gholivand M. B. et al. Removal of methylene blue and neutral red from aqueous solutions by surfactant-modified magnetic nanoparticles as highly efficient adsorbent //Environmental Progress & Sustainable Energy. – 2015. – Is. 34. – №. 6. – P. 1683-1693.

Gontijo L. A. P. et al. pH effect on the synthesis of different size silver nanoparticles evaluated by DLS and their size-dependent antimicrobial activity //Matéria (Rio de Janeiro). – 2020. – Is. 25. – №. 04. – P. e-12845.

Guerrini L., Alvarez-Puebla R. A., Pazos-Perez N. Surface modifications of nanoparticles for stability in biological fluids //Materials. – 2018. – Is. 11. – №. 7. – P. 1154.

Hamaker H. C. The London–van der Waals attraction between spherical particles //physica. – 1937. – Is. 4. – №. 10. – P. 1058-1072.

Hanaor D. A. H., Sorrell C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation //Journal of Materials science. – 2011. – Is. 46. – №. 4. – P. 855-874.

Hartmann N. B. et al. Techniques and protocols for dispersing nanoparticle powders in aqueous media–Is there a rationale for harmonization? //Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B. – 2015. – Is. 18. – №. 6. – P. 299-326.

He F., Zhao D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers //Environmental science & technology. – 2007. – Is. 41. – №. 17. – P. 6216-6221.

He F., Zhao D. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water //Environmental science & technology. – 2005. – Is. 39. – №. 9. – P. 3314-3320.

Heinz H. et al. Nanoparticle decoration with surfactants: Molecular interactions, assembly, and applications //Surface Science Reports. – 2017. – V. 72. – Is. 1. – P. 1-58.

Heinz H. The role of chemistry and pH of solid surfaces for specific adsorption of biomolecules in solution–accurate computational models and experiment //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2014. – Is. 26. – №. 24. – P. 244105.

Heydari N. et al. Novel application of PEG/SDS interaction as a wettability modifier of hydrophobic carbonate surfaces //Petroleum Science. – 2019. – V. 16. – P. 318-327.

Homede E. et al. Signatures of van der Waals and Electrostatic Forces in the Deposition of Nanoparticle Assemblies //The journal of physical chemistry letters. – 2018. – Is. 9. – №. 18. – P. 5226-5232.

Hou J. et al. A review on the application of nanofluids in enhanced oil recovery //Frontiers of Chemical Science and Engineering. – 2022. – Is. 16. – №. 8. – P. 1165-1197.

Iijima M. et al. Anionic surfactant with hydrophobic and hydrophilic chains for nanoparticle dispersion and shape memory polymer nanocomposites //Journal of the American Chemical Society. – 2009. – Is. 131. – №. 45. – P. 16342-16343.

Iijima M., Kamiya H. Surface modification of silicon carbide nanoparticles by azo radical initiators //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Is. 112. – №. 31. – P. 11786-11790.

Iijima M., Tsukada M., Kamiya H. Effect of surface interaction of silica nanoparticles modified by silane coupling agents on viscosity of methylethylketone suspension //Journal of colloid and interface science. – 2007. – Is. 305. – №. 2. – P. 315-323.

Inagaki M. et al. Carbon-coated anatase: the role of the carbon layer for photocatalytic performance //Carbon. – 2005. – Is. 43. – №. 8. – P. 1652-1659.

Islam S. et al. Advances in nanoparticles in targeted drug delivery–A review //Results in Surfaces and Interfaces. – 2025. – Is. 19. – P. 100529.

Israelachvili J. N. Intermolecular and surface forces. – Academic press, 2011.

Jiang K., Pinchuk P. Temperature and size-dependent Hamaker constants for metal nanoparticles //Nanotechnology. – 2016. – Is. 27. – №. 34. – P. 345710.

Jolivet J. P. et al. Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling //Journal of Materials Chemistry. – 2004. – Is. 14. – №. 21. – P. 3281-3288.

Joshi A. S., Gahane A., Thakur A. K. Deciphering the mechanism and structural features of polysorbate 80 during adsorption on PLGA nanoparticles by attenuated total reflectance–Fourier transform infrared spectroscopy //RSC advances. – 2016. – Is. 6. – №. 110. – P. 108545-108557.

Jun Y. et al. Nanoscale size effect of magnetic nanocrystals and their utilization for cancer diagnosis via magnetic resonance imaging //Journal of the American Chemical Society. – 2005. – Is. 127. – №. 16. – P. 5732-5733.

Kalam S. et al. Surfactant adsorption isotherms: A review //ACS omega. – 2021. – V. 6. – №. 48. – P. 32342-32348.

Kamiya H., Iijima M. Surface modification and characterization for dispersion stability of inorganic nanometer-scaled particles in liquid media //Science and technology of advanced materials. – 2010. – Is. 11. – №. 4. – P. 044304.

Keblinski P., Eastman J. A., Cahill D. G. Nanofluids for thermal transport //Materials today. – 2005. – Is. 8. – №. 6. – P. 36-44.

Keller A. A. et al. Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices //Environmental science & technology. – 2010. – Is. 44. – №. 6. – P. 1962-1967.

Khan W. S., Asmatulu E., Asmatulu R. Nanotechnology emerging trends, markets and concerns //Nanotechnology safety. – Elsevier, 2025. – P. 1-21.

Kharisov B. I. et al. Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-aqueous solvents: recent trends //RSC Advances. – 2014. – Is. 4. – №. 85. – P. 45354-45381.

Kim J., Park H. Synergistic effect of nanofluid as catalyst with carbon foam electrode for improved rheological properties of aqueous electrolytes for vanadium redox flow battery //Journal of Power Sources. – 2021. – Is. 500. – P. 229974.

Kim N. A. et al. Effects of pH and buffer concentration on the thermal stability of etanercept using DSC and DLS //Biological and Pharmaceutical Bulletin. – 2014. – Is. 37. – №. 5. – P. 808-816.

Klimkevicius V., Graule T., Makuska R. Effect of structure of cationic comb copolymers on their adsorption and stabilization of titania nanoparticles //Langmuir. – 2015. – Is. 31. – №. 7. – P. 2074-2083.

Kobayashi M. et al. Aggregation and charging of colloidal silica particles: effect of particle size //Langmuir. – 2005. – Is. 21. – №. 13. – P. 5761-5769.

Kooli F. et al. Eosin removal by cetyl trimethylammonium-cloisites: influence of the surfactant solution type and regeneration properties //Molecules. – 2019. – Is. 24. – №. 16. – P. 3015.

Kumar P., Bohidar H. B. Aqueous dispersion stability of multi-carbon nanoparticles in anionic, cationic, neutral, bile salt and pulmonary surfactant solutions

//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2010. – Is. 361. – №. 1-3. – C. 13-24.

Kumar S., Aswal V. K. Tuning of nanoparticle–surfactant interactions in aqueous system //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Is. 23. – №. 3. – P. 035101.

Kuroiwa T. et al. Formulation and stabilization of nano-/microdispersion systems using naturally occurring edible polyelectrolytes by electrostatic deposition and complexation //Advances in Colloid and Interface Science. – 2015. – Is. 226. – P. 86-100.

Labille J., Brant J. Stability of nanoparticles in water //Nanomedicine. – 2010. – Is. 5. – №. 6. – P. 985-998.

Lee Y. S., Wagner N. J. Rheological properties and small-angle neutron scattering of a shear thickening, nanoparticle dispersion at high shear rates //Industrial & engineering chemistry research. – 2006. – Is. 45. – №. 21. – P. 7015-7024.

Li D. et al. Gold/oil nanofluids stabilized by a gemini surfactant and their catalytic property //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Is. 52. – №. 24. – P. 8109-8113.

Li X. F. et al. Thermal conductivity enhancement dependent pH and chemical surfactant for Cu-H2O nanofluids //Thermochimica Acta. – 2008. – Is. 469. – №. 1-2. – P. 98-103.

Liu J. F., Min G., Ducker W. A. AFM study of adsorption of cationic surfactants and cationic polyelectrolytes at the silica− water interface //Langmuir. – 2001. – Is. 17. – №. 16. – P. 4895-4903.

Liu M. et al. One-step in situ synthesis of poly (methyl methacrylate)-grafted single-walled carbon nanotube composites //The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Is. 113. – №. 22. – P. 9670-9675.

Loosli F., Stoll S. Effect of surfactants, pH and water hardness on the surface properties and agglomeration behavior of engineered TiO2 nanoparticles //Environmental Science: Nano. – 2017. – Is. 4. – №. 1. – P. 203-211.

Ly P. D. et al. Recent advances in surface decoration of nanoparticles in drug delivery //Frontiers in Nanotechnology. – 2024. – Is. 6. – P. 1456939.

Lyklema J., Duval J. F. L. Hetero-interaction between Gouy–Stern double layers: Charge and potential regulation //Advances in Colloid and Interface Science. – 2005. – Is. 114. – P. 27-45.

Marsalek R. Particle size and zeta potential of ZnO //APCBEE procedia. – 2014. – V. 9. – P. 13-17.

Mathur S., Singh D., Ranjan R. Remediation of heavy metal (loid) contaminated soil through green nanotechnology //Frontiers in Sustainable Food Systems. – 2022. – Is. 6. – P. 932424.

Maurer S., Mersmann A., Peukert W. Henry coefficients of adsorption predicted from solid Hamaker constants //Chemical engineering science. – 2001. – Is. 56. – №. 11. – P. 3443-3453.

Mehrali M. et al. Investigation of thermal conductivity and rheological properties of nanofluids containing graphene nanoplatelets //Nanoscale research letters. – 2014. – V. 9. – Is. 1. – P. 15.

Mehta S. K., Chaudhary S., Gradzielski M. Time dependence of nucleation and growth of silver nanoparticles generated by sugar reduction in micellar media //Journal of colloid and interface science. – 2010. – V. 343. – Is. 2. – P. 447-453.

Meurk A., Luckham P. F., Bergström L. Direct measurement of repulsive and attractive van der Waals forces between inorganic materials //Langmuir. – 1997. – Is. 13. – №. 14. – P. 3896-3899. 3

Mitra S. et al. A Perspective on the Global Market of Micro-and Nano-Smart Materials in Pharmaceutical Industries //Smart Micro-and Nanomaterials for Pharmaceutical Applications. – CRC Press, 2024. – P. 17-38.

Mo S. et al. Investigation on crystallization of TiO2–water nanofluids and deionized water //Applied energy. – 2012. – Is. 93. – P. 65-70.

Muhammad U. A., Endrino J. L. The effect of surface functionalization of nanoparticles with additives on surface tension of binary nanofluid //Frontiers in Materials. – 2025. – Is. 12. – P. 1639560.

Mukherjee S. et al. Preparation and stability of nanofluids-a review //IOSR Journal of Mechanical and civil engineering. – 2013. – Is. 9. – №. 2. – P. 63-69.

Muramatsu K. et al. Two-dimensional assemblies of colloidal SiO2 and TiO2 particles prepared by the Langmuir–Blodgett technique //Journal of colloid and interface science. – 2001. – Is. 242. – №. 1. – P. 127-132.

Nasiri A. et al. Effect of dispersion method on thermal conductivity and stability of nanofluid //Experimental thermal and fluid science. – 2011. – Is. 35. – №. 4. – P. 717-723.

Negin C., Ali S., Xie Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery //Petroleum. – 2017. – V. 3. – Is. 2. – P. 197-211.

Ngouangna E. N. et al. Surface modification of nanoparticles to improve oil recovery Mechanisms: A critical review of the methods, influencing Parameters, advances and prospects //Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 360. – P. 119502.

Oh J. Y. et al. Cloaking nanoparticles with protein corona shield for targeted drug delivery //Nature communications. – 2018. – Is. 9. – №. 1. – P. 4548.

Pandya T. et al. Zeolite-based nanoparticles drug delivery systems in modern pharmaceutical research and environmental remediation //Heliyon. – 2024. – Is. 10. – №. 16.

Paria S., Khilar K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface //Advances in colloid and interface science. – 2004. – Is. 110. – №. 3. – P. 75-95.

Park S. et al. Reversibly pH-responsive gold nanoparticles and their applications for photothermal cancer therapy //Scientific reports. – 2019. – Is. 9. – №. 1. – P. 20180.

Pavón C., Benetti E. M., Lorandi F. Polymer brushes on nanoparticles for controlling the interaction with protein-rich physiological media //Langmuir. – 2024. – Is. 40. – №. 23. – P. 11843-11857.

Pei Y., Hinchliffe B. A., Minelli C. Measurement of the size distribution of multimodal colloidal systems by laser diffraction //ACS omega. – 2021. – V. 6. – Is. 22. – P. 14049-14058.

Petrova Y. Y. et al. Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes //Materials Today Communications. – 2022. – Is. 33. – P. 104669.

Pham T. D. et al. Adsorptive removal of ammonium ion from aqueous solution using surfactant-modified alumina //Environmental Chemistry. – 2017. – Is. 14. – №. 5. – P. 327-337.

Phan H. T., Haes A. J. What does nanoparticle stability mean? //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Is. 123. – №. 27. – P. 16495-16507.

Piacenza E., Presentato A., Turner R. J. Stability of biogenic metal (loid) nanomaterials related to the colloidal stabilization theory of chemical nanostructures //Critical Reviews in Biotechnology. – 2018. – Is. 38. – №. 8. – P. 1137-1156.

Pierre A. C. Introduction to sol-gel processing. – Springer Nature, 2020.

Pomogailo A. D., Kestelman V. N., Dzhardimalieva G. I. Monomeric and polymeric metal carboxylates as precursors of nanocomposite materials //Macromolecular Metal Carboxylates and Their Nanocomposites. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2010. – P. 257-288.

Pucek-Kaczmarek A., Celary D., Bazylińska U. NaturAl–Origin betaine surfactants as promising components for the stabilization of lipid carriers //International Journal of Molecular Sciences. – 2024. – Is. 25. – №. 2. – P. 955.

Qiu Y. et al. The aggregation and sedimentation of two different sized copper oxide nanoparticles in soil solutions: Dependence on pH and dissolved organic matter //Science of the Total Environment. – 2020. – Is. 731. – P. 139215.

Quik J. T. K. et al. Natural colloids are the dominant factor in the sedimentation of nanoparticles //Environmental Toxicology and Chemistry. – 2012. – Is. 31. – №. 5. – P. 1019-1022.

Rambaran T., Schirhagl R. Nanotechnology from lab to industry–a look at current trends //Nanoscale advances. – 2022. – Is. 4. – №. 18. – P. 3664-3675.

Raykar V. S., Singh A. K. Thermal and rheological behavior of acetylacetone stabilized ZnO nanofluids //Thermochimica Acta. – 2010. – Is. 502. – №. 1-2. – P. 60-65.

Restrepo C. V., Villa C. C. Synthesis of silver nanoparticles, influence of capping agents, and dependence on size and shape: A review //Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. – 2021. – Is. 15. – P. 100428.

Rode H., Hlavacek V. An experimental study of titanium powder reactivity in gaseous environments. Part I: oxidation //Combustion science and technology. – 1994. – Is. 99. – №. 1-3. – P. 143-160.

Roy K. et al. Impact of surface modification on the properties of sol–gel synthesized nanotitanium dioxide (TiO2)-based styrene butadiene rubber (SBR) nanocomposites //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2016. – V. 77. – P. 718-726.

Roy K. et al. Surface modification of nano titanium dioxide (TiO_2) by cationic surfactants and investigation of its effect on the properties of natural rubber (NR) nanocomposites //Rubber Chemistry and Technology. – 2020. – V. 93. – P. 346-359.

Saidur R., Leong K. Y., Mohammed H. A. A review on applications and challenges of nanofluids //Renewable and sustainable energy reviews. – 2011. – Is. 15. – №. 3. – P. 1646-1668.

Sanchez Novoa J. G. et al. Colorimetric determination of anionic surfactants by MBAS method in surface waters and wastewater. – 2024.

Sarkar J. A critical review on convective heat transfer correlations of nanofluids //Renewable and sustainable energy reviews. – 2011. – Is. 15. – №. 6. – P. 3271-3277.

Shah J. et al. Surfactant prevented growth and enhanced thermophysical properties of CuO nanofluid //Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Is. 283. – P. 550-557.

Shanenkov I. et al. High-energy plasma dynamic synthesis of multiphase iron oxides containing Fe_3O_4 and ε-Fe_2O_3 with possibility of controlling their phase composition //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 774. – P. 637-645.

Shanenkov I. et al. Plasma dynamic synthesis of dispersed metal oxide materials in CO2 medium //Ceramics International. – 2023. – Is. 49. – №. 21. – P. 34232-34247.

Sharifi I., Shokrollahi H., Amiri S. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2012. – Is. 324. – №. 6. – P. 903-915.

Sharma V., Park K., Srinivasarao M. Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and

self-assembly //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2009. – Is. 65. – №. 1-3. – P. 1-38.

Singh R. P., Sharma K., Mausam K. Dispersion and stability of metal oxide nanoparticles in aqueous suspension: A review //Materials Today: Proceedings. – 2020. – Is. 26. – P. 2021-2025.

Singh S. et al. Synthesis of different crystallographic Al2O3 nanomaterials from solid waste for application in dye degradation //RSC Advances. – 2014. – V. 4. – P. 50801-50810.

Sivkov A. A. et al. Influence study of the plasma dynamic method energy parameters on the phase composition of the Al-Mg-O system products //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Is. 1393. – №. 1. – P. 012134.

Sodipo B. K., Aziz A. A. A sonochemical approach to the direct surface functionalization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with (3-aminopropyl) triethoxysilane //Beilstein journal of nanotechnology. – 2014. – Is. 5. – №. 1. – P. 1472-1476.

Song E. M. et al. Surface modification of CaCO3 nanoparticles by alkylbenzene sulfonic acid surfactant //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – Is. 461. – P. 1-10.

Sperling R. A., Parak W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles //Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2010. – Is. 368. – №. 1915. – P. 1333-1383.

Szilagyi I. et al. Polyelectrolyte adsorption, interparticle forces, and colloidal aggregation //Soft Matter. – 2014. – Is. 10. – №. 15. – P. 2479-2502.; Luo D., Yan C., Wang T. Interparticle forces underlying nanoparticle self-assemblies //Small. – 2015. – Is. 11. – №. 45. – P. 5984-6008.

Tadmor R. The London-van der Waals interaction energy between objects of various geometries //Journal of physics: Condensed matter. – 2001. – Is. 13. – №. 9. – P. L195-L202.

Taffarel S.R., Rubio J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB //Minerals Engineering. – 2010. – V. 23. – P. 771-779.

Tang C., Zhou D., Zhang Q. Synthesis and characterization of Magneli phases: Reduction of TiO2 in a decomposed NH3 atmosphere //Materials Letters. – 2012. – Is. 79. – P. 42-44.

Tang E. et al. Surface modification of zinc oxide nanoparticle by PMAA and its dispersion in aqueous system //Applied Surface Science. – 2006. – Is. 252. – №. 14. – P. 5227-5232.

Taurozzi J. S., Hackley V. A., Wiesner M. Preparation of nanoparticle dispersions from powdered material using ultrasonic disruption //NIST special publication. – 2012. – Is. 1200. – №. 2. – P. 1200-2.

Tratnyek P. G. et al. Reactivity of zerovalent metals in aquatic media: Effects of organic surface coatings //Aquatic Redox Chemistry. – American Chemical Society, 2011. – P. 381-406.

Trisaksri V., Wongwises S. Critical review of heat transfer characteristics of nanofluids //Renewable and sustainable energy reviews. – 2007. – Is. 11. – №. 3. – P. 512-523.

Urmi W. T. et al. An overview on synthesis, stability, opportunities and challenges of nanofluids //Materials Today: Proceedings. – 2021. – Is. 41. – P. 30-37.

Varenne F. et al. Application of validated protocols to characterize size and zeta potential of dispersed materials using light scattering methods //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2019. – Is. 560. – P. 418-425.

Vatanparast H. et al. The role of electrostatic repulsion on increasing surface activity of anionic surfactants in the presence of hydrophilic silica nanoparticles //Scientific Reports. – 2018. – Is. 8. – №. 1. – P. 7251.

Verwey E. J. W. Theory of the stability of lyophobic colloids //The Journal of Physical Chemistry. – 1947. – Is. 51. – №. 3. – P. 631-636.

Visser J. On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants //Advances in colloid and interface science. – 1972. – Is. 3. – №. 4. – P. 331-363.

Wang W. et al. Adsorption and structural arrangement of cetyltrimethylammonium cations at the silica nanoparticle− water interface //The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Is. 108. – №. 45. – P. 17477-17483.

Wiesner M., Bottero J. Y. Environmental nanotechnology. – New York : McGraw-Hill Professional Publishing, 2007.

Wu T. et al. Matching method between nanoparticle displacement agent size and pore throat in low permeability reservoir //Frontiers in Chemistry. – 2023. – V. 11. – P. 1289271.

Xia G. et al. Effects of surfactant on the stability and thermal conductivity of Al2O3/de-ionized water nanofluids //International Journal of Thermal Sciences. – 2014. – Is. 84. – P. 118-124.

Xuan Y., Li Q. Heat transfer enhancement of nanofluids //International Journal of heat and fluid flow. – 2000. – Is. 21. – №. 1. – P. 58-64.

Xue Z. et al. Effect of grafted copolymer composition on iron oxide nanoparticle stability and transport in porous media at high salinity //Energy & Fuels. – 2014. – Is. 28. – №. 6. – P. 3655-3665.; Tavakolian et al., 2020

Yang Y. J., Corti D. S., Franses E. I. Effect of Triton X-100 on the stability of titania nanoparticles against agglomeration and sedimentation: A masked depletion interaction //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Is. 516. – P. 296-304.

Yekeen N. et al. Synergistic influence of nanoparticles and surfactants on interfacial tension reduction, wettability alteration and stabilization of oil-in-water emulsion //Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2020. – Is. 186. – P. 106779.

Yen Doan T. H. et al. Adsorptive Removal of Rhodamine B Using Novel Adsorbent-Based Surfactant-Modified Alpha Alumina Nanoparticles //Journal of Analytical Methods in Chemistry. – 2020. – Is. 2020. – №. 1. – P. 6676320.

You S. et al. Nanotechnology-assisted sensors for the detection of carbon monoxide: A review //International Journal of Electrochemical Science. – 2023. – Is. 18. – №. 10. – P. 100314.

Yu F. et al. Dispersion stability of thermal nanofluids //Progress in natural science: Materials International. – 2017. – Is. 27. – №. 5. – P. 531-542.

Zhang L. et al. Nanoparticles in medicine: therapeutic applications and developments //Clinical pharmacology & therapeutics. – 2008. – Is. 83. – №. 5. – P. 761-769.

Zhang S., Han X. Effect of different surface modified nanoparticles on viscosity of nanofluids //Advances in Mechanical Engineering. – 2018. – Is. 10. – №. 2. – P. 1687814018762011.

Zhao J. et al. Surface modification of TiO_2 nanoparticles with silane coupling agents //Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects. – 2012. – V. 413. – P. 273-279.

Zhou S., Wu L. Development of nanotechnology-based organic coatings //Composite Interfaces. – 2009. – Is. 16. – №. 4-6. – P. 281-292.

Zhou Y. et al. Surfactant-augmented functional silica nanoparticle based nanofluid for enhanced oil recovery at high temperature and salinity //ACS applied materials & interfaces. – 2019. – Is. 11. – №. 49. – P. 45763-45775.

Zhu L. et al. A general theory for describing coagulation kinetics of variably charged nanoparticles //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – V. 527. – P. 158-163.

Пак А. Я. и др. Получение углеродных графитоподобных наноматериалов при переработке отходов на основе асфальтенов //Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – №. 12. – С. 25-36.