

На правах рукописи



Малова Анастасия Валериевна

**Синтез и коллоидно-химические свойства
гидрозолей кислородсодержащих соединений европия**

02.00.11 – Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре коллоидной химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Гродский Александр Сергеевич
доцент кафедры коллоидной химии
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, заведующий
лабораторией химии экстракционных
процессов ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН
Булавченко Александр Иванович

кандидат химических наук, ведущий научный
сотрудник кафедры коллоидной химии МГУ
им. М.В. Ломоносова
Проценко Павел Валерьевич

Ведущая организация: Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Защита диссертации состоится «13» июня 2017 г. В 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.204.11 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте diss.muctr.ru

Автореферат диссертации разослан «.....»2017 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета Д 212.204.11



Мурашова Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Соединения редкоземельных элементов, в частности европия, в последнее время все чаще становятся объектами исследования в различных научных направлениях. В коллоидном состоянии соединения европия используются в твердофазных лазерах, в качестве флуоресцентных маркеров в биомедицинских анализах, в оптических и магнитных устройствах.

Перспективным направлением в этих сферах применения является получение европийсодержащих люминофоров на основе нанодисперсных систем (гидрозолей). Агрегативная и седиментационная устойчивость таких систем, прежде всего, зависит от их коллоидно-химических свойств: размера, формы, наличия на их поверхности защитных слоев стабилизатора и др.

Однако литературные данные по синтезу и свойствам гидрозолей кислородсодержащих соединений в настоящее время практически отсутствуют. Это предопределяет необходимость разработки методов синтеза, определения основных коллоидно-химических характеристик, влияющих на агрегативную устойчивость гидрозолей кислородсодержащих соединений европия.

Целью данной работы является разработка методики синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей кислородсодержащих соединений европия и исследование их основных коллоидно-химических свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- ✓ разработать методики синтеза, позволяющие получать агрегативно устойчивые гидрозоли кислородсодержащих соединений европия;
- ✓ определить коллоидно-химические характеристики зольей, обуславливающие агрегативную устойчивость гидрозолей и обратимость агрегации частиц;
- ✓ приближенно оценить константу Гамакера для синтезированных систем для расчета потенциальных кривых взаимодействия частиц;
- ✓ изучить флуоресцентные свойства синтезированных систем и порошков на их основе.

Научная новизна. Впервые синтезированы агрегативно устойчивые гидрозоли аморфного оксигидроксида европия при комнатной температуре методом конденсации с максимальной концентрацией дисперсной фазы 2 % масс и средним размером частиц 130 нм. Определены область рН устойчивости гидрозолей, размер, форма и плотность частиц дисперсной фазы, а также их электрокинетический потенциал.

Установлено, что частицы EuOОН , в зависимости от рН и ионной силы дисперсионной среды, агрегируют либо на дальних расстояниях (обратимо), либо в первом энергетическом минимуме (необратимо). Показано, что синтезированные золи проявляют высокую склонность к структурообразованию. Характерно, что образование в них гелей, являющихся тиксотропными, возможно даже в отсутствие электролитов.

Установлено, что агрегативная устойчивость гидрозолей оксогидроксида европия определяется не только электростатическим фактором, но и наличием на частицах гидратных поверхностных слоев. Учитывая это, предложен новый способ расчета сложной константы Гамакера по экспериментальным данным исследования электролитной коагуляции зольей и электрофоретических измерений. В соответствии с ним рассчитано значение константы Гамакера для исследуемых зольей, а также проведена оценка вклада структурной составляющей в энергию взаимодействия частиц EuOОН .

Практическая значимость работы. Разработана методика синтеза агрегативно устойчивых в течение длительного времени гидрозолей на основе кислородсодержащих соединений европия и определены оптимальные условия его проведения. Определена максимально возможная концентрация дисперсной фазы в этих золях при их переходе в гелеобразное состояние в процессе концентрирования.

Полученные данные по устойчивости синтезированных гидрозолей и характеру агрегации частиц позволят в дальнейшем оптимизировать процесс получения наноматериалов на основе кислородсодержащих соединений европия.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, из них 2 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ.

Результаты исследований докладывались на X международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (2014 год), на третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (2014 год), на всероссийской конференции «Новые химико-фармацевтические технологии» (2014 год), на всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» (2015 год).

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 133 ссылки. Работа изложена на 130 страницах, содержит 68 рисунков и 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы основная цель и задачи исследования, а также научная новизна.

В первой главе представлен аналитический обзор литературных данных. Приведены основные химические свойства редкоземельных элементов (РЗЭ), а также их соединений. Рассмотрены основные методы получения наноматериалов на основе соединений европия. Отмечено, что одним из основных свойств соединений европия и других РЗЭ является флуоресценция, и что для европийсодержащих наноматериалов характерно длительное интенсивное свечение. Рассмотрены факторы, определяющие агрегативную устойчивость дисперсных систем с водной дисперсионной средой, влияние ее состава на механизмы и обратимость агрегации частиц. Указаны существующие и перспективные области применения европийсодержащих материалов.

Во второй главе приведены описание исходных веществ и методики определения физико-химических и коллоидно-химических свойств исследуемых гидрозолей, а также порошков, получаемых на их основе.

Концентрацию золей определяли термогравиметрическим методом и с помощью фотометрического титрования. Размер частиц определяли методом фотон-корреляционной спектроскопии на приборе Compact-Z.

Методом рентгенофазового анализа с помощью картотеки JCPDC был оценен примерный химический состав дисперсной фазы. Термический анализ ксерогелей и гелей проводили с помощью термоанализатора марки NETZSCH STA 449 C, при анализе использовали открытые алундовые тигли. Плотность частиц дисперсной фазы (как с учетом связанной воды, так и без нее) определяли по данным пикнометрических измерений плотности золей.

Электрофоретическую подвижность частиц измеряли методом макроэлектрофореза с подвижной границей золь-контактная жидкость, а также с помощью z-сайзера.

Реологические исследования разбавленных золей и гелей проводили с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ – 2 и рео-вискозиметра. Электролитную коагуляцию исследовали турбидиметрическим методом на спектрофотометре КФК-2МП.

Третья глава содержит подробное описание методики синтеза гидрозолей кислородсодержащих соединений европия и результаты исследований основных коллоидно-химических характеристик синтезированных систем.

В основе получения гидрозолей лежит реакция взаимодействия нитрата европия и концентрированного раствора аммиака. Синтез осуществляли двумя способами: 1) к

сильно разбавленному раствору нитрата европия при интенсивном перемешивании резко вливали расчетное количество концентрированного раствора аммиака; получившийся осадок промывали от избытка электролита с помощью центрифугирования; промытый осадок обрабатывали ультразвуком (золь-1); 2) синтез осадка проводили аналогично первому способу, только на последней стадии для дополнительной стабилизации вводили пептизирующий агент – нитрат европия (золь-2). Было установлено, что оптимальная концентрация добавляемого пептизатора в золе составляет 0,6 ммоль/л.

Рентгенофазовый анализ показал, что дисперсная фаза в золях слабо закристаллизована и состоит, в основном, из оксигидроксида европия (карточка 18-0510). Концентрация EuOOH в золях составляла 20 г/л (золь-1) и 10 г/л (золь-2). С помощью просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что частицы дисперсной фазы имеют форму близкую к сферической (рис.1.)

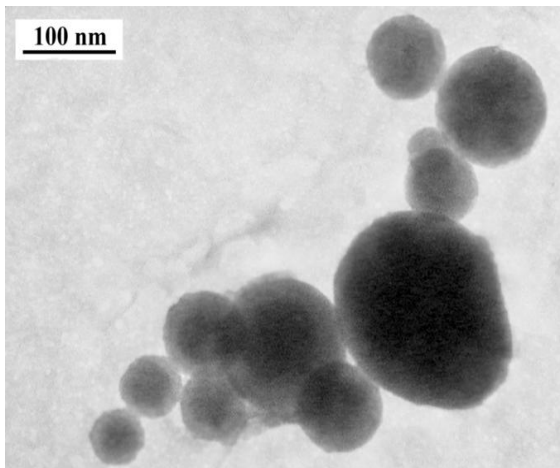


Рисунок 1 – Микрофотографии дисперсной фазы золя-1.

Методами фотон-корреляционной спектроскопии и турбидиметрии установлено, что средний диаметр частиц в золе-1 составляет 130 нм, а в золе-2 – 120 нм.

С помощью автоматического гелиевого пикнометра были проведены измерения плотности измельченного в ступке ксерогеля, полученного сушкой золя при 300 °С до постоянной массы образца. Измерения показали, что плотность исследуемого порошка EuOOH составила 3,92 г/см³. Термический анализ геля, полученного концентрированием золя-1, показал, что дисперсная фаза содержит большое количество связанной воды: соотношение массы воды к массе оксигидроксида европия $n = 1,75$. Учитывая это значение n , рассчитали концентрацию дисперсной фазы в исследуемых системах (в геле и в золе) и по зависимости плотности золя ρ_z от $c_{д.ф.}$ (см. рис.2) плотность частиц ($\rho_{д.ф.}$).

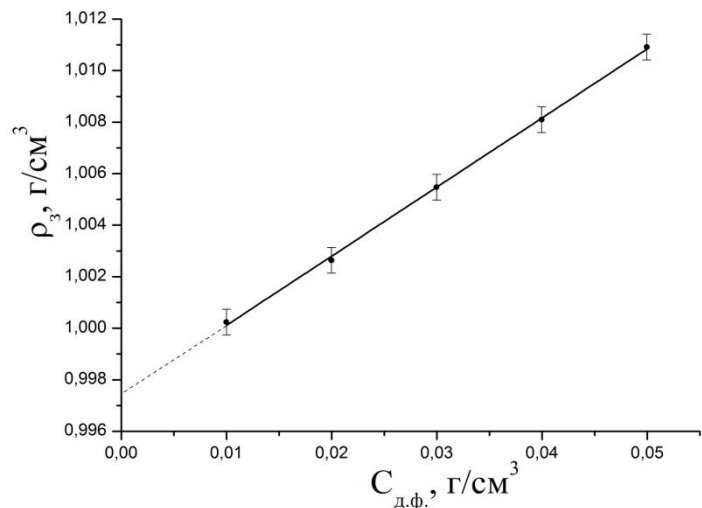


Рисунок 2 – Зависимость плотности золя от концентрации дисперсной фазы.

Анализируя комплекс проведенных исследований, был сделан вывод о том, что частицы дисперсной фазы гидрозолей оксигидроксида европия имеют пористую структуру, а молекулы связанной воды находятся как внутри, так и на поверхности частиц.

Образование на частицах гидратных оболочек подтверждается результатами измерений вязкости золь при больших разбавлениях. На рисунках 3 и 4 приведены концентрационные зависимости приведенной вязкости, полученные с помощью капиллярного вискозиметра для разбавленных золь оксигидроксида европия.

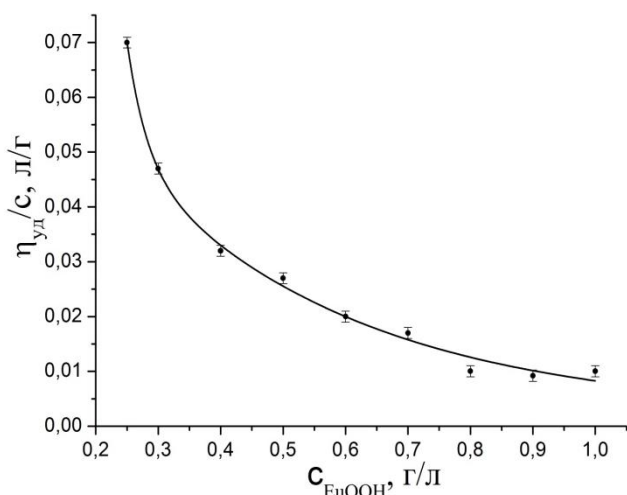


Рисунок 3 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации $EuOOH$ для золя-1.

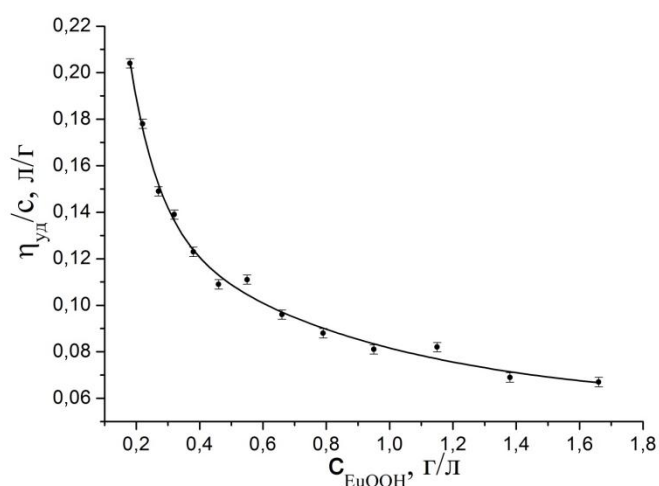


Рисунок 4 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации $EuOOH$ для золя-2.

Из них видно, что в области малых концентраций разбавление как золя-1, так и золя-2 сопровождается довольно резким ростом значений $\eta_{уд}/c$. Подобное поведение характерно для растворов полимерных электролитов, в которых проявляется так называемый полиэлектролитный эффект, возникающий за счет разбухания клубков макромолекул при уменьшении концентрации растворов. В растворах полиэлектролитов изменение размеров клубков макромолекул при разбавлении системы связано с гибкостью полимерных цепей, а в золе частицы, несмотря на пористую структуру, являются жесткими и не могут существенно изменить размеры внутренней части. Последнее подтверждается довольно близкими значениями средних размеров частиц $EuOOH$, найденными методами светорассеяния и электронной микроскопии. Поэтому наблюдаемый рост приведенной вязкости при уменьшении концентрации исследуемых золь, прежде всего, отражает изменение толщины поверхностных слоев на частицах $EuOOH$.

В четвертой главе представлены результаты исследования коагуляции золь оксигидроксида европия и рассмотрены факторы их агрегативной устойчивости.

Агрегативная устойчивость золей с водной дисперсионной средой, как правило, определяется действием электростатической составляющей расклинивающего давления, а, следовательно, сильно зависит от pH и ионной силы дисперсионной среды.

Электрофоретические исследования золей при различных значениях pH (рис.5) показали, что частицы во всем исследуемом интервале pH заряжены положительно и значение ζ -потенциала частиц в золе-2, содержащем пептизатор, существенно выше, чем в золе, полученном без добавления пептизатора, но это имеет место только в узкой области pH . В то же время ζ -потенциал частиц в золе-1 также имеет достаточно высокие значения, не менее 30 мВ, и что особенно важно, он с ростом pH среды изменяется незначительно. Отсюда можно было бы заключить, что в указанном интервале pH среды только за счет ионно-электростатического фактора гидрозоль оксигидроксида европия должны быть устойчивы к агрегации. Однако результаты турбидиметрических исследований несколько противоречат такому предположению. Как видно из приведенных на рисунке 6 данных, золь-1 оксигидроксида европия устойчив и не коагулирует лишь в области $pH \approx 7,0 \div 8,2$. Только при этих pH среды оптическая плотность золя практически не изменялась. За пределами указанной области pH оптическая плотность системы либо уменьшалась, либо превышала первоначальное значение. Поведение золя-2 при изменении pH дисперсионной среды имеет несколько иной характер. Область устойчивости этого золя составляет всего лишь 0,6 ед. pH (от 7,4 до 8,0) и на зависимости D - pH не наблюдается четкого плато (см. рис. 6).

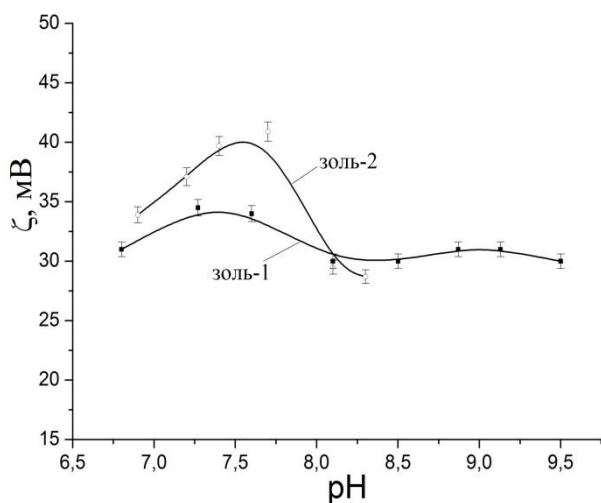


Рисунок 5 – Влияние pH дисперсионной среды на ζ -потенциал частиц дисперсионной фазы ($c_{EuOOH} = 1$ г/л).

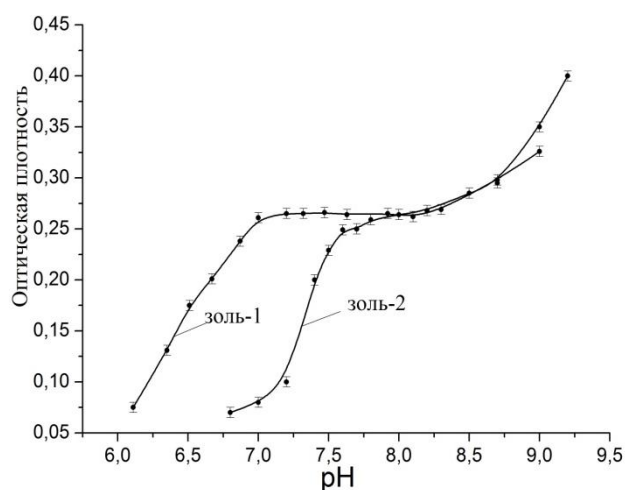


Рисунок 6 – Зависимость оптической плотности золя-1 и золя-2 ($c_{EuOOH} = 1$ г/л) от pH дисперсионной среды.

Следует отметить, что в щелочной области в золе-2, также как и в золе-1, может протекать не только агрегация частиц, но и образование пространственной структуры. Это наблюдается даже при небольшой концентрации дисперсной фазы.

Дальнейшие исследования показали, что несоответствие результатов турбидиметрических и электрофоретических измерений зольей при изменении рН связано с тем, что частицы EuOОН первоначально образуют контакты не в первом энергетическом минимуме, как это, в основном, происходит при коагуляции высокодисперсных систем, а во втором минимуме, т.е. на дальних расстояниях.

При коагуляции на дальних расстояниях, в отличие от агрегации частиц в первом энергетическом минимуме, образующиеся контакты имеют значительно меньшую прочность. В гидрозолях энергия связи между частицами, агрегированными во втором минимуме обычно соизмерима со средним значением их кинетической энергии. Поэтому такие контакты являются обратимыми и могут легко разрушаться при механическом воздействии на систему, например, при воздействии ультразвукового поля. Учитывая это, была исследована обратимость коагуляции, протекающая в золях оксогидроксида европия при pH их агрегативной неустойчивости.

Турбидиметрические измерения зольей EuOОН , скоагулировавших в этих условиях, показали, что оптическая плотность в течение длительного времени (нескольких суток) остается постоянной, т.е. системы находятся в равновесном состоянии и размеры, и концентрация агрегатов в них со временем не изменяются. Однако после кратковременного (10 секунд) ультразвукового облучения таких образцов наблюдалось уменьшение оптической плотности до первоначальных значений, соответствующих области рН устойчивого состояния зольей. После снятия ультразвукового воздействия коагуляционные контакты между частицами быстро восстанавливались и оптическая плотность зольей в образцах вновь повышалась. При последующем воздействии ультразвука и его снятии процессы дезагрегирования и коагуляции в золях повторялись. Все это указывает на образование непрочных и обратимых межчастичных контактов при коагуляции исследуемых зольей, что в данном случае, учитывая высокие значения ζ -потенциала частиц EuOОН , возможно только при агрегации их на дальних расстояниях.

Необходимо отметить, что обратимый характер агрегации частиц оксогидроксида европия наблюдался лишь в слабощелочной среде. Так дальняя агрегация частиц в золе-1 происходила при pH от 8,2 до 8,7 (см. рис. 7), а в золе-2 – при pH среды от 8,0 до 8,6. При более высоких значениях pH среды исследуемые золи уже коагулировали в первой

потенциальной яме, о чем свидетельствует отсутствие их дезагрегирования даже при длительном воздействии ультразвука (см. рис. 8).

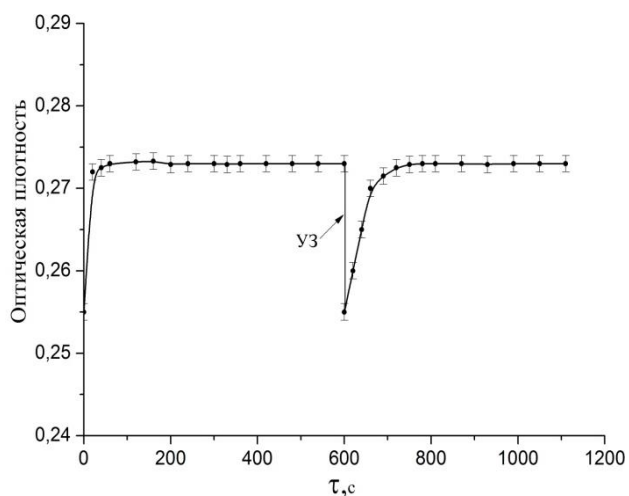


Рисунок 7 - Влияние ультразвуковой обработки на оптическую плотность золя-1 ($c_{\text{EmOOH}} = 1$ г/л) при $pH=8,5$.

Введение электролитов в дисперсионную среду является наиболее часто встречающимся на практике фактором, вызывающим коагуляцию гидрозолей. Поскольку частицы дисперсной фазы исследуемых систем заряжены положительно, их коагуляцию могут вызвать анионы. В качестве электролитов для исследования были выбраны нитрат и хлорид натрия, а так же сульфат натрия, т.е. электролиты, диссоциирующие с образованием однозарядных или двухзарядных анионов.

Исследования показали, что поведение золя-1 и золя-2 при введении электролитов (кинетика коагуляции, механизм и характер агрегации частиц) отличается незначительно. В качестве примера, иллюстрирующего кинетику электролитной коагуляции, на рисунке 9 приведены зависимости оптической плотности образцов золя-1 от времени при различных концентрациях нитрата натрия. При незначительном количестве электролита (до 10 ммоль/л) существенных изменений оптической плотности образцов золя не наблюдалось.

Однако с ростом концентрации NaNO_3 оптическая плотность зольей возрастала практически сразу после введения электролита, а с ростом концентрации электролита скорость процесса коагуляции увеличивалась. Аналогичные зависимости были получены для золя-2. При введении хлорида натрия в исследуемые золи, резкое увеличение оптической плотности наблюдается уже при 5 ммоль/л, из чего следует, что хлорид-ионы оказывают более сильное коагулирующее действие на исследуемую систему, нежели нитрат-ионы.

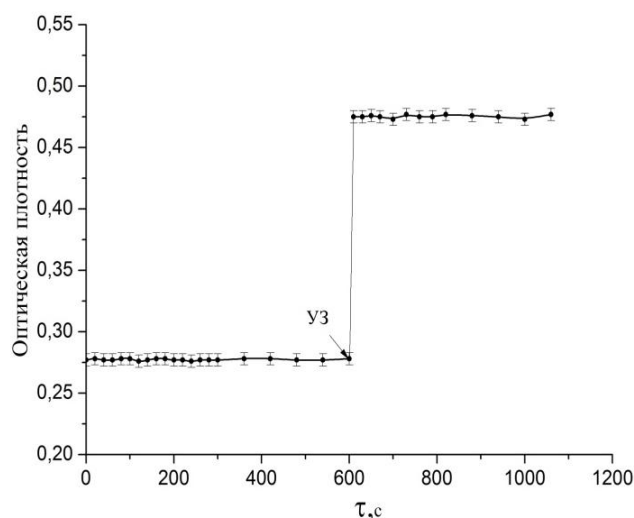


Рисунок 8 - Влияние ультразвуковой обработки на оптическую плотность золя-1 ($c_{\text{EmOOH}} = 1$ г/л) при $pH=8,7$.

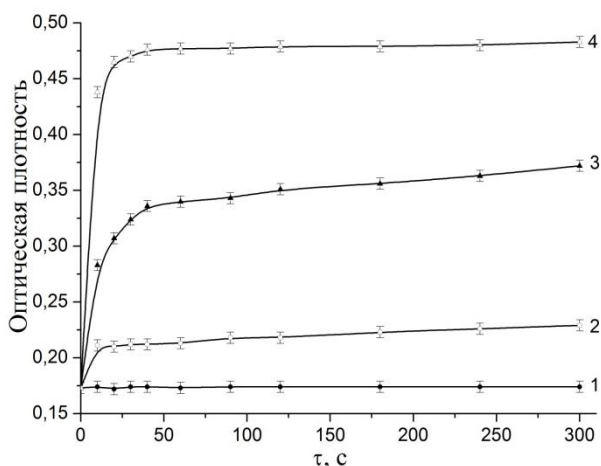


Рисунок 9 – Зависимость оптической плотности золя-1 ($c_{EuOON} = 1$ г/л) от времени при различных концентрациях $NaNO_3$: 1 – 10 ммоль/л; 2 – 30 ммоль/л; 3 – 50 ммоль/л; 4 – 70 ммоль/л.

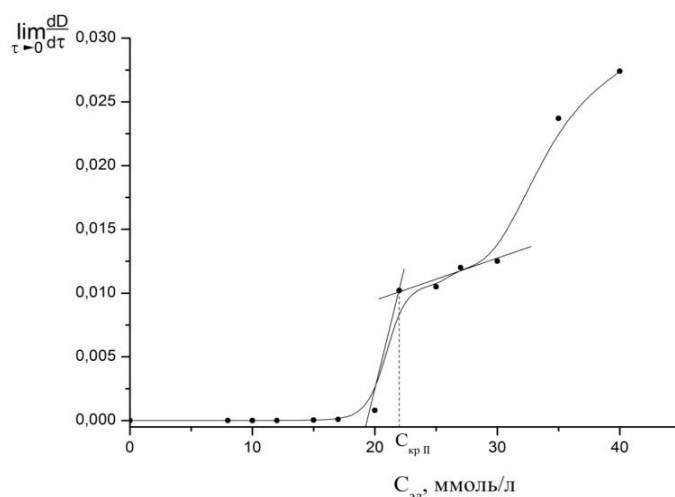


Рисунок 10 – Зависимость $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ от концентрации нитрата натрия для золя-1

Зависимости $D = f(\tau)$, полученные при различных концентрациях электролитов $c_{эл}$ позволили определить критические значения $c_{эл}$, при которых в золях происходит агрегация частиц. Для нахождения $c_{кр}$, использовали начальные участки кинетических кривых изменения оптической плотности зольей, построив графики в координатах $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau} - c_{эл}$. Такая зависимость для золя-1 при $c_{EuOON} = 1$ г/л представлена на рисунке 10. Поскольку при концентрациях нитрата натрия в золе в области первого плато частицы агрегируют обратимо, то принимали, что минимальная концентрация электролита, при которой достигается первое плато, соответствует $c_{кр II}$. За порог быстрой коагуляции золя принимали концентрацию электролита, при которой на зависимости $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau} - c_{эл}$ достигается второе плато. Значения $c_{кр II}$ и $c_{кр}$ для всех использовавшихся в исследованиях электролитов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения порогов коагуляции зольей.

	$NaNO_3$		$NaCl$		Na_2SO_4	
	$c_{кр II}$, ммоль/л	$c_{кр}$, ммоль/л	$c_{кр II}$, ммоль/л	$c_{кр}$, ммоль/л	$c_{кр II}$, ммоль/л	$c_{кр}$, ммоль/л
Золь-1	22	75	15	40	0,06	2,5
Золь-2	20	70	10	40	0,05	2,0

Обратимые контакты между частицами оксигидроксида европия могут возникать не только при их агрегации, но и в процессе структурообразования. Золи $EuOON$ вообще

проявляют довольно высокую склонность к образованию пространственных структур. Это очень часто имело место при их исследованиях, в частности, при электрофоретических измерениях, измерениях вязкости в капиллярном и рео-вискозиметре, а также при проведении концентрирования золя. Образование пространственных структур фактически ограничивало достижение высокой концентрации дисперсной фазы в золях при их концентрировании с помощью роторного испарителя. Было установлено, что даже при таком щадящем систему способе ее концентрирования максимально возможная концентрация EuOOH не превышала 40 г/л.

Образующиеся в золях EuOOH структуры являются тиксотропными и легко разрушающимися при небольшом механическом воздействии и довольно быстро восстанавливающимися после его снятия. Характерно, что такие структуры в золях оксигидроксида европия могут формироваться и при небольших его концентрациях, причем даже без введения в систему электролитов. Реологическое поведение структурированных зольей EuOOH иллюстрируют приведенная на рисунке 11 кривая течения, и, рассчитанная по ней, зависимость эффективной вязкости η от напряжения сдвига (рис. 12).

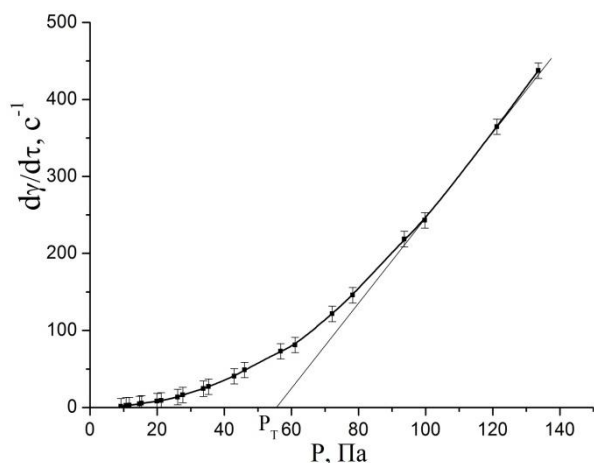


Рисунок 11 – Кривая течения для золя-1 при $c_{\text{EuOOH}} = 40$ г/л.

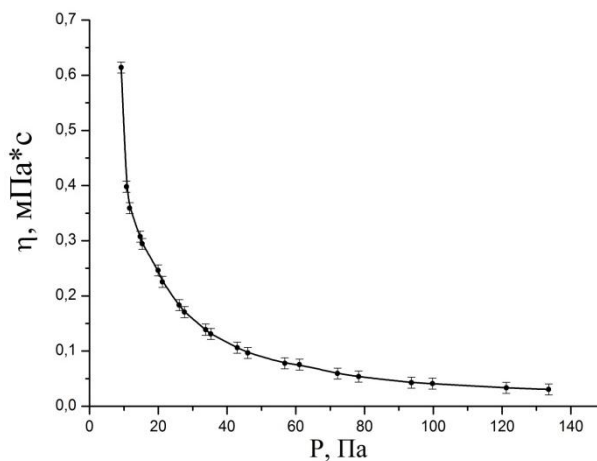


Рисунок 12 – зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига (б) для золя-1 при $c_{\text{EuOOH}} = 40$ г/л.

Реологические кривые на этих рисунках показывают, что золь при $c_{\text{EuOOH}} = 40$ г/л проявляет свойства, характерные для гелеобразных систем со структурой коагуляционного типа. Прочность таких структур отражает величина предела текучести по Бингаму P_T . Из рисунка 11 видно, что при такой концентрации EuOOH в золе $P_T \approx 55$ Па. С помощью найденного значения предела текучести была рассчитана прочность

единичного межчастичного контакта \bar{F}_1 по модели Куна. Расчеты показали, что прочность межчастичных контактов в исследуемом золе составляет $4,9 \cdot 10^{-11}$ Н, а из этого следует, что они являются довольно слабыми и относятся к контактам коагуляционного типа, возникающим при взаимодействии частиц на дальних расстояниях.

Возникновение коагуляционных контактов между частицами EuOОН при структурировании системы без введения в нее электролитов объясняется тем, что при концентрировании золя ионная сила дисперсионной среды растет, а также, возможно, проявляется так называемое коллективное взаимодействие частиц. Все это может приводить к появлению неглубокого второго минимума на потенциальной кривой взаимодействия частиц и, соответственно, взаимофиксации частиц на дальних расстояниях.

В пятой главе приведен оценочный расчет константы Гамакера A^* и рассчитаны потенциальные кривые парного взаимодействия частиц в исследованных системах с учетом наличия на их поверхности граничных гидратных слоев.

Поскольку частицы EuOОН имеют лиофилизированную поверхность, то их устойчивость к агрегации не может быть описана в рамках классической теории ДЛФО и при расчете сложной константы Гамакера по значениям порога быстрой коагуляции золя необходимо учитывать структурную составляющую расклинивающего давления. Поэтому для оценки значения константы Гамакера A^* для исследуемых золь использовали экспериментальные данные, полученные при исследовании их обратимой коагуляции (агрегации частиц во втором энергетическом минимуме) индифферентными электролитами, а также данные электрофоретических измерений золь.

При расчете значений A^* по этой методике принимали следующие допущения.

1. При концентрации электролита, равной $c_{крII}$, потенциальный барьер, обусловленный действием электростатической и структурной составляющими энергии взаимодействия частиц, остается достаточно высоким и превышает $10 \cdot k_B T$. Поэтому их необратимая агрегация исключается, и межчастичные контакты могут возникать только на расстояниях второго энергетического минимума h_{II} .
2. Глубина второго энергетического минимума U_{minII} составляет всего $(1,5-2,5) \cdot k_B T$, что следует из анализа потенциальных кривых для других гидрозолей с размером частиц, таким же, как и в золях EuOОН ($d = 100-150$ нм).

3. Расстояние фиксации частиц во втором минимуме h_{II} и его глубина U_{minII} на потенциальной кривой взаимодействия частиц в рассматриваемом золе определяются, в первую очередь, как это имеет место у большинства коллоидных систем с водной дисперсионной средой, действием электростатической и молекулярной составляющих. Структурная же составляющая на этих расстояниях ничтожно мала и реально не проявляется, так как она действует лишь при перекрытии гидратных поверхностных слоев, которые имеют толщину всего несколько нм, то есть значительно меньшую, чем толщина диффузного слоя ДЭС (λ) при концентрации электролита равной $c_{крII}$.
4. Поскольку измерить потенциал диффузного слоя ДЭС φ_δ невозможно, то при расчете энергии электростатического отталкивания частиц U_s принимается, что он равен ζ -потенциалу частиц, что вполне допустимо при невысоких концентрациях индифферентного электролита.

Для расчета A^* в исследованных системах предварительно задавались значениями сложной константы Гамакера в интервале от $2 \cdot 10^{-20}$ до $6 \cdot 10^{-20}$ Дж (такие значения A^* наиболее вероятны для большинства гидрозолей гидроксидов и оксидов). Потенциальные кривые рассчитывали для золь, содержащих электролит при концентрации, соответствующей $c_{крII}$ для NaNO_3 в золе-1.

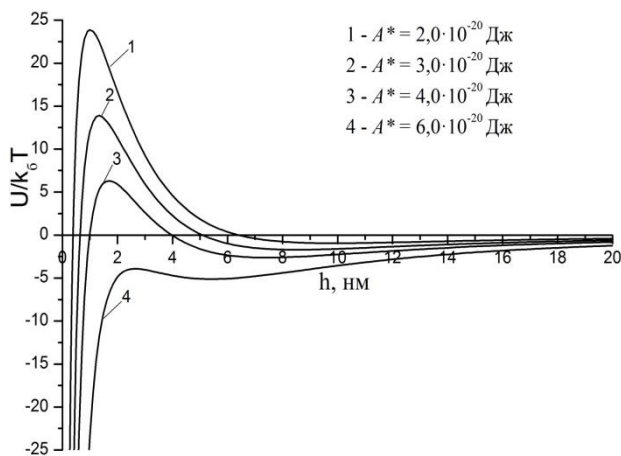


Рисунок 13 – Потенциальные кривые взаимодействия частиц золя-1 при концентрации нитрата натрия равной $c_{крII}$.

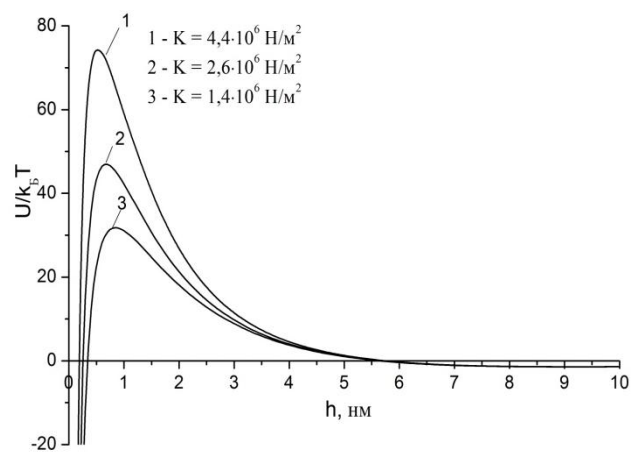


Рисунок 14 – Потенциальные кривые взаимодействия частиц в золе-1 с учетом структурной составляющей при $c_{\text{NaNO}_3} = c_{крII}$ ($l=1.0$ нм)

Из рис. 13 видно, что второй минимум на приведенных кривых $U=f(h)$, в зависимости от принятых значений константы A^* , находится на расстояниях h между частицами от 5 до 12 нм. Поскольку агрегация частиц в первом энергетическом минимуме

становится невозможной, если потенциальный барьер $U_{max} > 10 \cdot k_{\delta} T$, то для расчета константы Гамакера A^* следует использовать только 1 и 2 кривые, на которых h_{II} составляет 10 и 8 нм, соответственно. Результаты расчетов константы A^* в зависимости от значения h_{II} (в установленном интервале) по данным исследования электролитной коагуляции золя-1 нитратом натрия показали, что значение константы Гамакера составляет $\sim 2,7 \cdot 10^{-20}$ Дж.

Поскольку на агрегативную устойчивость гидрозолей оксогидроксида европия оказывает влияние структурная составляющая расклинивающего давления, был проведен оценочный расчет констант l и K , определяющих вклад этой составляющей в энергию взаимодействия частиц. Для расчета использовали данные по коагуляции зольей нитратом натрия и рассчитанное в рамках данной работы значение константы Гамакера. Поскольку при концентрации NaNO_3 , отвечающей $c_{кр}$, потенциальный барьер U_{max} становится равным нулю, то исходя из этого, задаваясь определенными значениями константы l , мы рассчитали для исследуемого золя возможные значения параметра K . На рис. 14 приведены потенциальные кривые взаимодействия частиц в гидрозоле оксогидроксида европия с учетом структурной составляющей при концентрации нитрата натрия равной $c_{крII}$. Из него видно, что на всех кривых присутствует достаточно глубокий второй минимум, при этом потенциальный барьер остается достаточно высоким, исключая агрегацию частиц в первом минимуме, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, представленными в таблице 1.

В шестой главе приведены исследования флуоресцентных свойств гидрозолей оксогидроксида европия и ксерогелей, полученных на их основе.

Положение характеристических пиков на спектрах флуоресценции исследуемых систем несколько отличается от литературных данных по соединениям европия. Это может быть связано с наличием большого количества связанной воды, присутствующей как внутри, так и на поверхности частиц дисперсной фазы. Кроме того, при высушивании зольей при комнатной температуре, то есть удалении дисперсионной среды, спектры несколько видоизменяются, что особенно заметно в случае золя-1 (см. рис.15-16).

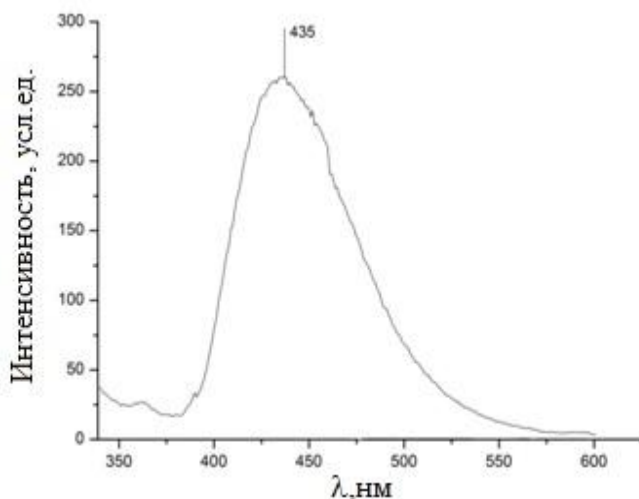


Рисунок 15 – Спектр флуоресценции золя-1

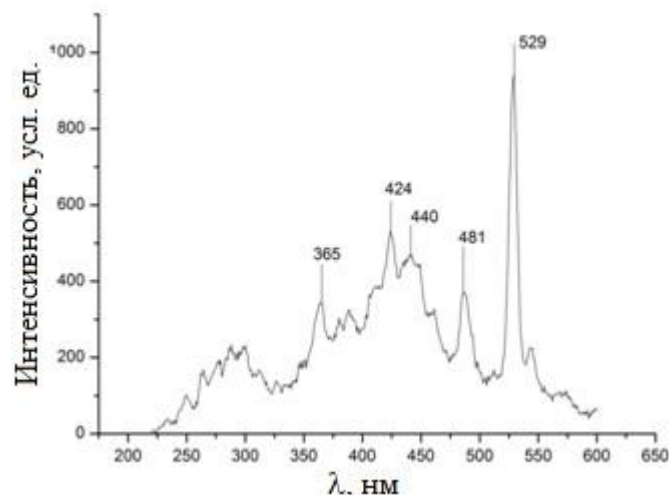


Рисунок 16 – Спектр флуоресценции ксерогеля, полученного из золя-1

Не смотря на отсутствие характерного для соединений европия (III) пика, интенсивность флуоресценции ксерогелей, полученных из зольей EuOОН , достаточно высока, что возможно позволит использовать синтезированные системы в качестве люминофоров, а также для получения различных композиционных наноматериалов, обладающих флуоресцентными свойствами.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика получения устойчивых гидрозольей кислородсодержащих соединений европия. Определены их основные характеристики, влияющие на устойчивость и коллоидно-химические свойства: размер, фазовый и химический состав частиц, знак заряда их поверхности и величина ζ -потенциала, область pH устойчивости зольей.
2. Установлено, что плотность дисперсной фазы в синтезированных золях равна $1,5 \text{ г/см}^3$ и она значительно меньше плотности основного вещества, составляющего частицы – оксигидроксида европия, что указывает на их пористую структуру.
3. Показано, что частицы EuOОН , в зависимости от pH дисперсионной среды и концентрации в системе электролитов, агрегируют либо во втором, либо в первом энергетических минимумах. Определены пороги быстрой коагуляции и критические концентрации обратимой агрегации частиц при введении в золи нитрата, хлорида и сульфата натрия.

4. Установлено, что устойчивость к коагуляции синтезированных зольей обуславливается не только электростатическим фактором, но и действием структурной составляющей расклинивающего давления. По данным электролитной коагуляции зольей рассчитаны значения констант в уравнении для структурной составляющей энергии взаимодействия частиц.
5. Показана высокая склонность гидрозольей оксогидроксида европия к образованию коагуляционно-тиксотропных структур и определена максимально возможная концентрация в них дисперсной фазы.
6. По данным вискозиметрических измерений гелей рассчитано значение прочности межчастичных контактов, возникающих в них в отсутствие электролитов.
7. Предложена методика определения сложной константы Гамакера, основанная на расчетах по результатам исследования обратимой коагуляции зольей и их электрофоретических измерений. Найдено, что ее значение для рассматриваемых гидрозольей составляет $2,7 \cdot 10^{-20}$ Дж.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Малова А.В., Гродский А.С., Белова И.А. Электролитная коагуляция гидрозольей кислородсодержащих соединений европия // Химическая технология – 2015. - Т.16, № 6. – с.358-362.
2. Малова А.В., Гродский А.С., Белова И.А. Синтез и агрегативная устойчивость гидрозольей оксогидроксида европия // Коллоидный журнал – 2016. – Т. 78, № 4, с. 1-8.
3. Малова А.В., Белова И.А., Гродский А.С. Синтез гидрозольей кислородсодержащих соединений самария, европия и гадолиния // Третья Всероссийская научная конференция (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования»: сб.науч. тр. Тезисы докладов. Секция «Физическая и коллоидная химия» - Москва.: издательство РУДН, 2014, ч.2. – с.200 (Москва, 21-25 апреля 2014 г.).
4. Малова А. В., Белова И.А., Морозенко А.Э. Флуоресцентные маркеры на основе наночастиц оксогидроксида европия // Новые химико-фармацевтические технологии: сборник тезисов. 2 часть (Новые технологии получения косметических

- и медицинских препаратов). – Москва.: типография «11-й ФОРМАТ», 2014, выпуск 1 – с.88-89 (Москва, 28 мая 2014 г.).
5. Малова А.В., Белова И.А., Гродский А.С. Синтез и некоторые коллоидно-химические свойства гидрозоль оксогидроксида европия // Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем»: сб.науч. тр. Тезисы докладов – Иваново.: издательство «Иваново», 2014 – с.32-33 (Суздаль, 8-12 сентября 2014 г.).
 6. Малова А. В., Морозенко А.Э., Белова И.А., Гродский А.С. Электролитная коагуляция гидрозоль оксогидроксида европия // Успехи в химии и химической техно-логии: сб.науч. тр. Тезисы докладов. Секция 3 –теоретическая и экспериментальная химия – Москва.: Издательство РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014, Т.ХХVIII, № 2. – с. 107 – 109 (Москва, 28 – 30 октября 2014г.).
 7. Малова А.В., Белова И.А. Гель-слои на частицах EuOОН // Сборник трудов всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных материалов» - Москва, 2015 - с.133-135. (Москва 26-27 ноября 2015).
 8. Малова А.В., Белова И.А., Васин А.Г. Структурообразование в гидрозолях кислородсодержащих соединений РЗЭ // Сборник тезисов III Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» - Черноголовка, 2016. – с.96 (Черноголовка, 3-7 июля 2016 года).
 9. Малова А.В., Белова И.А., Васин А.Г. Влияние поверхностных слоев на некоторые свойства гидрозоль YOОН и EuOОН Успехи в химии и химической техно-логии: сб.науч. тр.– Москва. : Издательство РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016.