

На правах рукописи

Малова Анастасия Валериевна

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

02.00.11 – Коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
доцент Гродский А.С.

Москва – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	7
1.1. Химические свойства лантаноидов.....	7
1.2. Методы получения европийсодержащих наночастиц и наноматериалов.....	12
1.3. Факторы, влияющие на агрегативную устойчивость гидрозолей...	20
1.4. Применение соединений европия.....	30
1.4.1. Применение европия в биологических, медицинских анализах, диагностике и терапии.....	31
1.4.2. Применение в сельском хозяйстве и пищевой промышленности...	38
1.4.3. Другие области применения европия.....	41
1.5. Выводы из литературного обзора.....	44
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	45
2.1. Объекты исследований.....	45
2.2. Методы исследований.....	45
2.2.1. Методики синтеза гидрозоля.....	45
2.2.2. Определение концентрации соединений европия.....	46
2.2.2.1. Определение концентрации соединений европия термогравиметрическим методом.....	46
2.2.2.2. определение концентрации соединений европия комплексонометрическим титрованием.....	46
2.2.3. Определение величины рН гидрозоля.....	47
2.2.4. Определение удельной электропроводности.....	47
2.2.5. Определение фазового состава частиц гидрозолей.....	48
2.2.6. Определение размеров частиц гидрозоля.....	48
2.2.7. Определение плотности частиц гидрозоля.....	49
2.2.8. Термический анализ.....	50

2.2.9.	Определение электрофоретической подвижности частиц дисперсной фазы.....	50
2.2.10.	Исследование кинетики коагуляции.....	51
2.2.11.	Определение реологических свойств гидрозоля.....	51
2.2.12	Определение флуоресцентных свойств	52
3.	СИНТЕЗ И ОСНОВНЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ EuOON	53
3.1.	Синтез гидрозолей оксогидроксида европия.....	53
3.2.	Фазовый состав и размер частиц дисперсной фазы.....	57
3.3.	Плотность и строение частиц дисперсной фазы.....	59
4.	ФАКТОРЫ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ ОКСОГИДРОКСИДА ЕВРОПИЯ.....	69
5.	РАСЧЕТ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ.....	92
6.	ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ EuOON И КСЕРОГЕЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ.....	110
	ВЫВОДЫ.....	115
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	116

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения имеют широкий спектр применения. Как правило, использование того или иного соединения РЗЭ определяется его флуоресцентными свойствами.

Благодаря долгому времени жизни флуоресценции, одиночному пику и ряду других свойств, соединения европия все чаще и чаще становятся объектами научных и научно-практических исследований [1-3].

Широко известны и наиболее изучены комплексные соединения европия с различными органическими веществами. В частности, они используются для диагностики различных заболеваний [4] и их лечения [5-6], для нанесения эмиссионного покрытия [7], а также в качестве люминесцентного пленкообразующего материала [8].

Неорганические соединения европия, как правило, применяются для получения люминофоров различного назначения. В основном это кислородсодержащие соединения, такие как оксиды и гидроксиды. Основной проблемой при получении флуоресцентных материалов является равномерность нанесения (распределения по объему). Кроме того, свойства конечного продукта во многом определяются параметрами исходных компонентов. Эти и многие другие задачи позволяет решить синтез устойчивых гидрозолей.

В настоящее время, в литературе практически отсутствуют данные о синтезе гидрозолей соединений европия. Тем не менее, получение таких наносистем и изучение их свойств позволит открыть большие перспективы использования данных соединений.

Кроме того, гидрозолы кислородсодержащих соединений европия могут служить модельными системами для дальнейших исследований гидрозолей других лантаноидов.

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 гидрозолы кислородсодержащих соединений европия;
- ✓ определить коллоидно-химические характеристики зольей, обуславливающие агрегативную устойчивость гидрозольей и обратимость агрегации частиц;
- ✓ приближенно оценить константу Гамакера для синтезированных систем для расчета потенциальных кривых взаимодействия частиц;

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

Установлено, что частицы EuOOH , 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 гидрозольей оксигидроксида 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 EuOOH .

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 8 печатных работ, из них 2 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ.

Результаты исследований докладывались на Xмеждународном 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).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Химические свойства лантаноидов

Лантаноиды (лантаниды) – это 14 элементов (от церия (Ce) до лютеция (Lu)), которые расположены в шестом периоде периодической системы химических элементов. Лантан, лантаноиды и сходные с ними скандий и иттрий образуют группу редкоземельных элементов (РЗЭ) [9]. Лантаноиды начали изучать еще в XVIII веке. В 1787 году К.Аррениус вблизи города Иттербю нашел неизвестный черный минерал, а через десять лет Ю.Гадолин изучил этот минерал и установил в нем наличие нового оксида. Позже минерал из города Иттербю получил название гадолинита, а новый оксид назвали «иттриевой землей». В начале XIX века М. Клапрот при исследовании минерала охрита, нашел оксиды церия («цериевую землю»). Позднее при восстановлении этих оксидов было установлено, что церий – это металл по своим свойствам похожий на некоторые другие известные элементы [10].

В течение XIX века были открыты и выделены все лантаноиды. Поскольку данные элементы выделяли из так называемых «иттриевой земли» и «цериевой земли», условно все лантаноиды делятся на две группы: цериевая (от церия до европия) и иттриевая (от гадолиния до лютеция) [9].

Лантаниды можно охарактеризовать как серебристые металлы, обладающие низкой твердостью, ковкостью и относительно небольшими температурами плавления. Одной из важнейших физических особенностей этих металлов является способность к поглощению тепловых нейтронов. В этом отношении особенно отличаются гадолиний, самарий, европий и диспрозий [10].

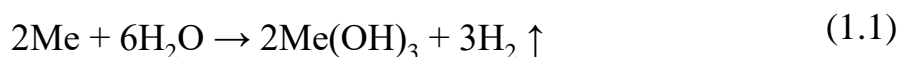
По своим химическим свойствам лантаноиды очень похожи друг на друга, что можно объяснить строением электронных оболочек атомов (табл.1.1.) [9].

Таблица 1.1. Некоторые свойства элементов семейства лантана и лантаноидов [9].

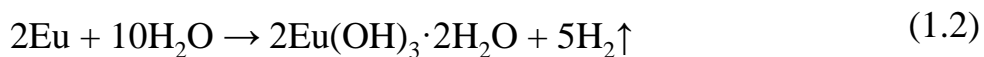
Название	Символ	Электронная структура	Валентность	Ионный радиус
Лантан	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	3	1,061
Церий	Ce	[Xe] 4f ² 5d ⁰ 6s ²	3, 4	1,034
Празеодим	Pr	[Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	3, 4	1,013
Неодим	Nd	[Xe] 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	3	0,995
Прометий	Pm	[Xe] 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	3	0,979
Самарий	Sm	[Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	2, 3	0,964
Европий	Eu	[Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	2, 3	0,950
Гадолиний	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	3	0,938
Тербий	Tb	[Xe] 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	3, 4	0,923
Диспрозий	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	3 (4)	0,908
Гольмий	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	3	0,894
Эрбий	Er	[Xe] 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	3	0,881
Тулий	Tm	[Xe] 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	3 (2)	0,869
Иттербий	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	2, 3	0,858
Лютеций	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	3	0,848

Как видно из таблицы, лантаноиды отличаются только числом электронов на f-подуровне, что отражается, в частности, на цветности их ионов.

Все лантаноиды обладают высокой химической активностью. Их активность уменьшается с увеличением порядкового номера. В ряду напряжений элементы лантаноидной группы находятся левее водорода, и поэтому для многих из них характерны потеря металлического блеска и образование на поверхности оксидной пленки. Все лантаноиды реагируют с водой по реакции (1.1) [11].



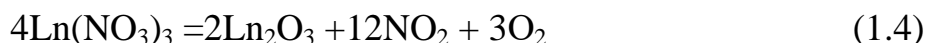
И только европий образует растворимый кристаллогидрат желтого цвета, который белеет при хранении:



Лантаноиды, как и другие элементы, могут образовывать оксиды, гидроксиды, сульфиды, нитриды, гидриды и другие соединения.

В отличие от металлов, *оксиды* лантаноидов обладают химической прочностью. В воде они практически не растворимы. Их основность уменьшается от церия к лютецию, что подтверждается возможностью сплавления некоторых из этих элементов с оксидами щелочных металлов с образованием соединений типа MeLnO_2 [12].

Оксиды лантаноидов получают разложением нитратов при нагревании:



Большинство оксидов группы лантана растворимы в соляной, серной, азотной и некоторых органических кислотах.

При взаимодействии растворимых солей лантаноидов со щелочами образуются соответствующие *гидроксиды*. Величина pH их осаждения понижается от соединений церия (7,82) к соединениям лютеция (6,82), а основные свойства в этом ряду постепенно ослабевают из-за уменьшения ионного радиуса (лантаноидное сжатие). В качестве примера на рисунке 1.1. представлены зависимости содержания различных гидроксидных форм некоторых лантаноидов.

Гидроксиды лантаноидов по основной силе уступают лишь гидроксидам щелочноземельных металлов [14].

Из солей лантаноидов в воде хорошо растворимы хлориды, нитраты, сульфаты, малорастворимы карбонаты, фториды, фосфаты [15].

Сульфаты лантанидов, имеющие состав $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, получают путем растворения оксидов, гидроксидов или карбонатов в разбавленной серной кислоте с последующим упариванием растворов. Количество молекул кристаллизационной воды может быть различным, безводные сульфаты получают при нагревании гидратированных форм до 600-650 °C [14].

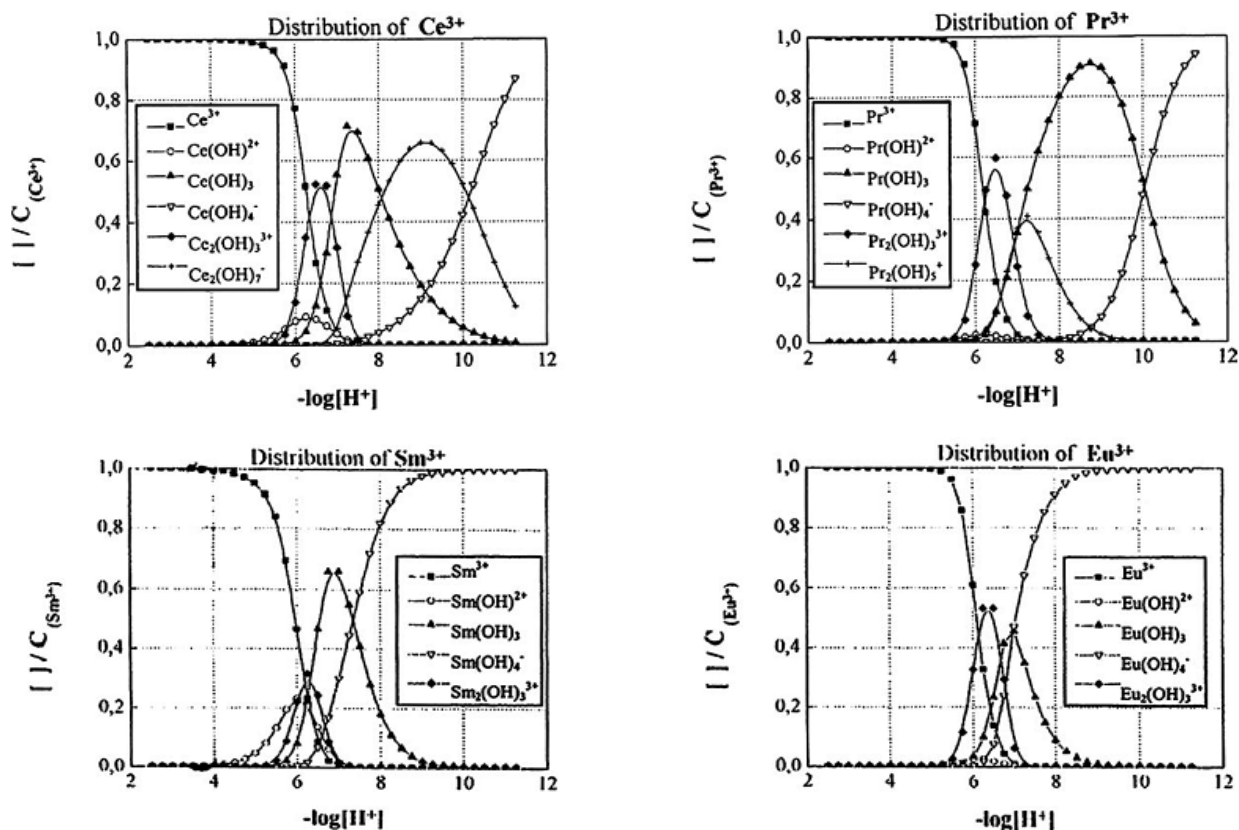


Рисунок 1.1 – Содержание различных гидроксокомплексов в зависимости от рН среды для некоторых лантаноидов [13].

Нитраты лантаноидов также существуют в виде кристаллогидратов с различным содержанием воды. Следует отметить, что лучше кристаллизуются нитраты цериевой группы, труднее – иттриевой. Растворимость нитратов уменьшается от лантана до гадолиния, а затем снова возрастает. Для нитратов, сульфатов и хлоридов лантаноидов характерно образование двойных солей. Например, при добавлении сульфатов щелочных металлов к сульфатам лантаноидов образуются двойные соединения состава $Ln_2(SO_4)_3 \cdot Me_2SO_4 \cdot nH_2O$ [15].

Как уже было сказано выше, химические свойства лантаноидов очень схожи, этот факт существенно затрудняет их разделение при промышленной переработке руды. С этой точки зрения представляют интерес комплексные соединения, в частности, с этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) и лимонной кислотами [16], образование которых способствует разделению РЗЭ.

Большое значение в комплексообразовании имеет координационное число (КЧ). Поскольку лантаноиды являются *f*-элементами, их КЧ могут превышать 9 и даже достигать 10-14, что можно объяснить участием в образовании связей *f*-орбиталей. На рисунке 1.2. представлены некоторые примеры полиэдров, которые отвечают структуре комплексов лантаноидов (III) [14].

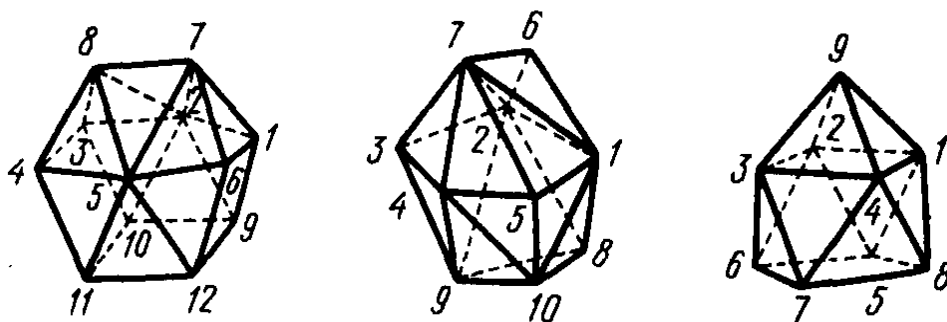


Рисунок 1.2 – Некоторые типы полиэдров, отвечающих характерным координационным числам лантаноидов (III) [15].

Для элементов, расположенных в начале подгруппы лантаноидов, характерны высокие координационные числа, а для элементов, завершающих семейство, наиболее близка октаэдрическая структура комплексов, т.е. КЧ=8 [15].

В основном благодаря комплексным соединениям в 60-х годах XX века стало возможным получить лантаноиды в виде чистых металлов. Таким образом, более полувека (с момента открытия последнего лантаноида) эти элементы считались с химической точки зрения малоинтересными.

В настоящее время без таких металлов как лантаноиды невозможно производство энергосберегающих ламп, гибридных автомобилей, систем наведения и ночного видения, беспилотных летательных аппаратов. Лантаноиды и лантан применяют как добавки к сталям, чугунам и другим сплавам для улучшения механической стойкости, коррозионной устойчивости и жаропрочности.

Материалы, содержащие эти элементы, находят широкое применение и в других областях (флуоресцентные анализы, оптические устройства, твердофазные

лазеры, ядерные реакторы и др.) [18, 19]. Поскольку все прекурсоры, в состав которых входят лантаниды, являются дорогими материалами, существует необходимость удешевить конечные продукты за счет упрощения методов их получения.

В связи с развитием нанотехнологии, соединения РЗЭ приобрели еще большую популярность и используются для получения нанолюминофоров, тонких пленок, микропористых мембран, золь-гель стекол.

Особое место среди лантаноидов занимает европий. Его уникальные свойства, такие как флуоресценция, высокое значение времени жизни флуоресценции, способность встраиваться в кристаллическую решетку других соединений и тем самым повышать люминесценцию носителя, позволяют использовать его в качестве допирующего агента в наноматериалах различного назначения [1-3]. Кроме того, европий может быть использован в виде органических, полимерных комплексов и других соединений.

1.2. Методы получения европийсодержащих наночастиц и наноматериалов

Бурное развитие различных отраслей науки и технологии, привело к тому, что уже сейчас можно получать новые наноматериалы, используя широкий спектр методов, которые позволяют уже на стадии синтеза контролировать свойства готового продукта. В частности перспективным направлением является получение наноматериалов на основе редкоземельных элементов, в том числе и европия.

Наночастицы на основе соединений лантаноидов авторы работы [21] получали смешением двух микроэмульсий, в водных фазах которых содержался аммиак и раствор соли соответствующего лантаноида. Авторами этой работы было исследовано влияние различных условий (температура синтеза, вид ПАВ, противоион лантаноида) на свойства конечного материала. Был исследован ряд свойств полученных частиц: размер, форма и кристалличность. Данные

исследования показали, что меняя условия синтеза (температуру, режим перемешивания), можно регулировать свойства конечного продукта.

Одним из перспективных направлений нанотехнологии является получение тонких пленок и покрытий различного состава. В качестве носителей, как правило, выступают недорогие материалы, такие как оксид алюминия и диоксид титана. В работе [20] учеными получены мезопористые и плотные (не имеющие пор) тонкие пленки, допированные ионами европия. В качестве основы мезопористого материала использовался диоксид титана. Были изучены различные характеристики синтезированных тонких пленок: пористость, степень кристаллизации и люминесцентные характеристики. Авторы предполагают, что высокие концентрации европия (около 10%) препятствуют кристаллизации диоксида титана. Также концентрационная зависимость наблюдается и для флуоресценции.

Вследствие высокой стоимости исходных реагентов, наиболее часто ионы европия используют в качестве допирующего агента на различных носителях, чтобы уменьшить расход прекурсора. Работа [1] посвящена нанокристаллам CdS, допированным ионами европия. Примечательно, что для получения таких наночастиц ученые использовали однореакторный процесс, что существенно упрощает синтез. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия усиливаются при легировании ионами европия. Этот факт был доказан авторами с помощью различных видов спектроскопии. Также было изучено влияние на фотолюминесцентные свойства времени реакции, температуры, концентрации Eu^{3+} и введения со-допирующих ионов. Микрофотография нанокристаллов представлена на рисунке 1.4.

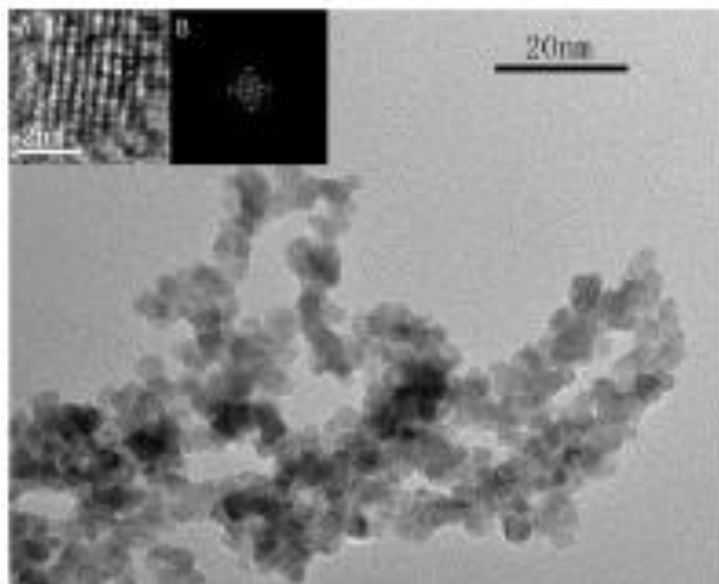


Рисунок. 1.4 – Микрофотография нанокристаллов Cd:Eu [1].

Было установлено, что введение в такую систему в качестве содопирующего агента ионов натрия (для компенсации заряда) приводит к образованию новых дефектов в кристаллической решетке и, соответственно, к появлению нового пика на эмиссионном спектре [1].

Изменение температуры синтеза может существенно повлиять на конечный состав продукта. Так в работе [2] было исследовано влияние температуры обработки осадка на его состав. Допированные наночастицы оксида гадолиния (III) синтезировали золь-гель методом, для этого хлориды гадолиния и европия растворяли в дистиллированной воде, а затем приливали водный раствор аммиака. Полученный в результате гель тщательно промывали и сушили при 120 °С. На последней стадии наночастицы прокаливали при различных температурах. Влияние температуры на фазовый состав было доказано с помощью рентгеновской спектроскопии. Показано, что при температурах свыше 800 °С практически полностью исключается образование оксида гадолиния (IV).

Простым и дешевым носителем для допирования является диоксид кремния. Авторами [22] получен композиционный материал на основе смеси диоксидов кремния и титана, допированных ионами европия. В качестве прекурсоров использовали тетраэтоксисилан, бутаоксид титана и нитрат европия. Результаты

исследования показали, что оптимальным соотношением Si:Ti для носителя является 6:4 при концентрации допирующего иона 8 мол. %.

В последнее время популярным в нанотехнологии становится метод электросшивки (англ. electrospinning). Чаще всего он применяется для получения нановолокон различного состава. В работе [23] метод электросшивки использовали для получения волокон оксида иттрия, допированного европием. В ходе исследований было установлено, что такие волокна обладают улучшенными фотолюминесцентными характеристиками по сравнению с обычным порошком аналогичного состава.

Особое внимание уделяется полимерным гибридным материалам. Сочетание реакции имидизации, золь-гель процесса и метода электросшивки позволяет получать европий-содержащие полиимидные нановолокна [24]. На первой стадии отдельно получают прекурсоры: нитрат европия и полиакриловую кислоту (ПАК). Затем при длительном перемешивании смешивают органическую и неорганическую части и электросшивкой синтезируют нановолокно ПАК/Eu. На последней стадии проводят имидизацию волокна и подвергают температурной обработке. Для исследований данным способом были получены три гибридных материала с различным содержанием европия (5,10 и 15 масс.%). На рисунке 1.5 приведены микрофотографии этих гибридных материалов.

Органико-неорганические мезопористые гибридные конструкции гость-носитель были получены методом простого физического допирования в работе [25]. Следует отметить, что в качестве прекурсоров использовались хлорид европия, полученный из оксида растворением в HCl, и коммерческие полимеры различных марок. Синтезированные гибриды в зависимости от комплексного лиганда и от марки полимера показывают различные типы изотерм адсорбции. Более того, с помощью просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что полученные материалы имеют различное строение пор.

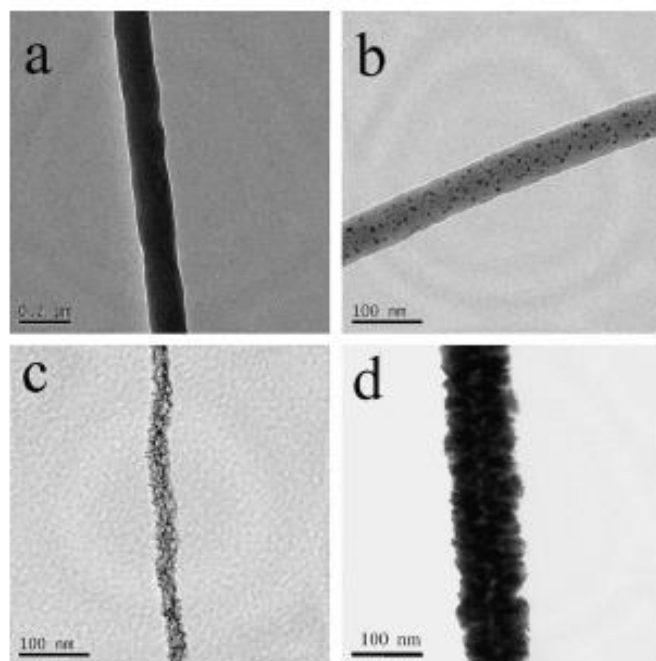


Рисунок 1.5 – Микрофотографии нановолокон с различным содержанием европия: (a) – 0%, (b) – 5%, (c) – 10%, (d) – 15% [24].

Кроме того, соединения европия применяются в качестве модификаторов различных материалов. Для получения модифицированных гибридных стекол авторы работы [26] использовали криптаты европия. Результаты исследования таких гибридных материалов показали, что введение европия в стекла в виде криптата (а не хлорида) повышает квантовый выход люминесценции и делает эмиссионные пики на спектрах более четкими и резкими.

Авторами работы [28] было изучено влияние порядка смешения компонентов при синтезе на свойства наночастиц оксида цинка, допированного европием. В частности, установлено, что в зависимости от пути синтеза форма частиц может быть гексагональной, псевдосферической или даже червеобразной. На размер частиц условия синтеза влияют слабо. Однако, в сравнении с нелегированными наночастицами оксида цинка, полученные образцы имеют меньший размер. Ученые объясняют это тем, что скорость роста Eu -допированных нанокристаллов ZnO ограничивается специфической адсорбцией Eu^{3+} на поверхности нанокристаллов $\text{ZnO}:\text{Eu}$ и это приводит к небольшому уменьшению размера кристаллитов. Кроме того, агрегация зерен у

нелегированного оксида цинка более активна, чем у Eu-легированного ZnO; следовательно, легированные частицы выглядят меньше, чем нелегированные. Стоит отметить, что легирование наночастиц оксида цинка ионами европия способствует повышению интенсивности излучения в красной области спектра.

Еще одним интересным видом наночастиц являются частицы со структурой ядро-оболочка [3]. В качестве ядра могут выступать как металлические частицы, например, золота, так и различные оксиды (SiO_2 , Y_2O_3). В зависимости от состава оболочки можно получить и идеально сферические частицы, и игольчатые структуры. Также отличаются и люминесцентные свойства. Наиболее отчетливые эмиссионные пики наблюдались на спектрах наночастиц с двойной оболочкой (ядро – наночастица золота): внутренний слой – диоксид кремния, внешний – оксид иттрия, допированный европием. Наночастицы ядро-оболочка получали методом гомогенного осаждения. Этот метод позволил получить частицы с узким распределением по размерам. Средний диаметр частиц с двойной оболочкой составлял около 92 нм, при этом толщина внешней оболочки не превышала 2 нм.

Алюмоиттриевые гранаты, содержащие примеси различных металлов находят широкое применение в лазерной технике. Чаще всего в качестве «примесей» используют редкоземельные элементы. В работе [29] представлены результаты исследования структурных и люминесцентных свойств наночастиц алюмоиттриевого граната, легированного ионами Eu, изображение которого представлено на рисунке 1.6.

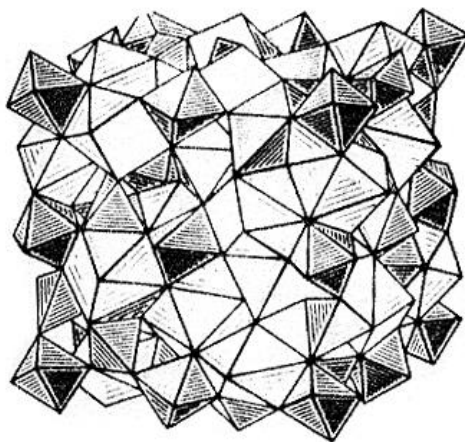


Рисунок 1.6 – Структура граната (YAG:Eu) [29].

Нанопорошки алюмоиттриевого граната были получены золь-гель-методом в варианте разложения металл полимерных комплексов (метод Печини). Этот метод был предложен Печини М. в 1967 году [30] и до сих пор успешно используется для получения диэлектриков, магнитных и флуоресцентных материалов, а также для нанесения покрытий различного характера [31-34]. Метод Печини основан на термическом разложении геля, получаемого в результате реакции этерификации между комплексами, образованными лимонной кислотой, ионами металла и этиленгликолем, с образованием полимера, в котором атомы алюминия и иттрия распределены максимально однородно.

В качестве исходных солей для синтеза наночастиц по методу Печини были взяты растворы нитратов металлов. Нитраты иттрия и неодима получали растворением оксидов в концентрированной азотной кислоте, к которым добавляли рассчитанное количество нитрата алюминия. Далее к раствору смеси нитратов при нагревании добавляли насыщенный раствор лимонной кислоты в объемном соотношении 1:10. При добавлении этиленгликоля к комплексам металлов, в результате реакции этерификации образовывался полимер - густой прозрачный гель. Гель в тиглях для прокаливания помещали в печь, нагретую до заданной температуры, и выдерживали в ней определенное время. Данным методом были получены порошки с различными концентрациями Eu и при различной температуре прокаливания. Время синтеза при всех температурах составляло 2 часа. Для определения размеров синтезированных наночастиц применялся метод рентгенофазового анализа. В настоящее время люминофоры со структурой граната применяют в качестве люминофорного покрытия для чипов СИД (светоизлучающих диодов) [30].

Непосредственно соединения европия, впрочем, как и соединения других РЗЭ, для получения наноматериалов используются крайне редко. Тем не менее, в литературе встречаются данные о синтезе наночастиц, состоящих только из соединений европия. Наностержни $\text{Eu}(\text{OH})_3$ в работе [27] были получены с помощью гидротермального нагревания при взаимодействии водных растворов

нитрата европия (III) и аммиака в открытой системе (при атмосферном давлении) с обратным холодильником. Реакция проходила при 150 °С в течение 60 мин, полученные продукты помещали в центрифугу (6000 оборотов в минуту) и трижды промывали водой, этанолом и снова водой. Далее наностержни сушили в печи с горячим воздухом. На рисунке 1.7 представлены некоторые характеристики полученных наностержней.

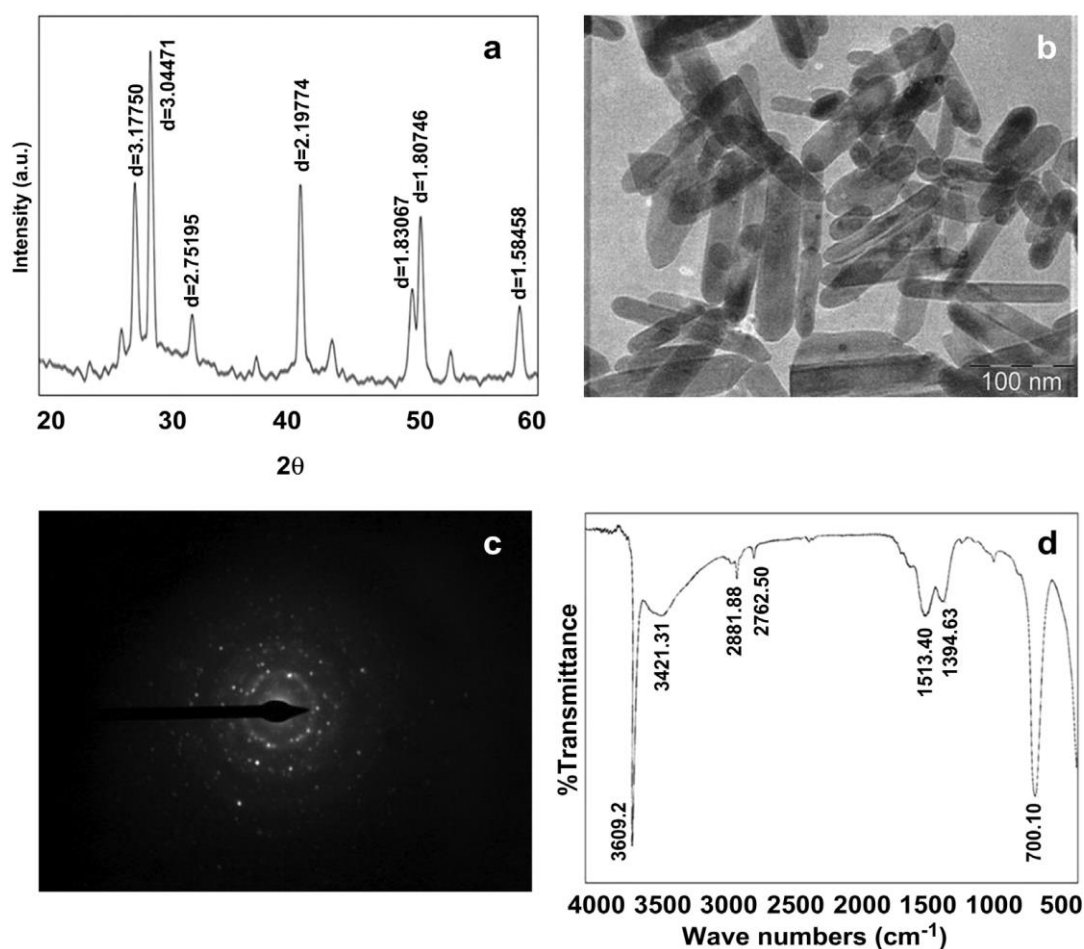


Рисунок 1.7 – Характеристика наностержней $\text{Eu}(\text{OH})_3$: а – рентгенограмма; б – ПЭМ – изображение; с – дифракция выделенной области синтезированных наностержней, указывающая на кристаллическую природу соединения; д – ИК-спектр [27].

Еще одним интересным с точки зрения нанотехнологии соединением является оксигидроксид европия – EuOOH . Общепринятым методом получения подобных соединений является температурная обработка в автоклаве гидроксидов

соответствующих металлов [35]. В работе [36] кристаллический оксигидроксид европия был получен флюкс-методом. Кроме того существует множество работ, посвященных получению оксигидроксидов других редкоземельных металлов методом осаждения в щелочной среде [38-41]. Следует отметить, что в данных работах авторы не ставили цель получить устойчивые дисперсные системы, ограничиваясь синтезом гелеобразных осадков. Возможно, что синтез агрегативно устойчивых гидрозолей оксигидроксидов РЗЭ позволит получать более широкий спектр наноматериалов на их основе.

1.3. Факторы, влияющие на агрегативную устойчивость гидрозолей

Стабильность свойств дисперсных систем, а соответственно, и возможность их использования, во многом, определяются их устойчивостью. Лиозоли, к которым относятся и гидрозоли РЗЭ, как правило, являются лиофобными системами и при определенных условиях могут коагулировать.

Согласно классической теории Дерягина-Ланау-Фервея-Овербека, устойчивость лиофобных дисперсных систем определяется молекулярными силами притяжения и электростатическими силами отталкивания. Зачастую в реальных системах между частицами проявляются и другие составляющие расклинивающего давления, в частности, структурная, адсорбционная, стерическая.

Для дисперсных систем с водной дисперсионной средой важнейшую роль в их агрегативной устойчивости играет электростатический фактор. Соответственно, любые изменения в составе дисперсионной среды (pH , ионная сила) могут приводить к потере агрегативной устойчивости.

Влияние pH дисперсионной среды. Как правило, для каждого гидрозоля есть интервал pH , в котором система агрегативно устойчива, а вне этой области может происходить растворение частиц, коагуляция или даже, химические превращения дисперсной фазы. Процессы, происходящие в золях при изменении pH дисперсионной среды, чаще всего фиксируют с помощью оптических методов:

турбидиметрии и нефелометрии. На рисунке 1.8 в качестве примера приведена зависимость оптической плотности от pH дисперсионной среды для золя УООН.

Снижение оптической плотности в кислой области соответствует растворению частиц дисперсной фазы, а резкий рост в щелочной – коагуляции. При этом на кривой ζ - pH наблюдается максимум в щелочной области, практически за границей устойчивости. Такое несоответствие может быть следствием наличия гидратированных слоев на поверхности частиц [42].

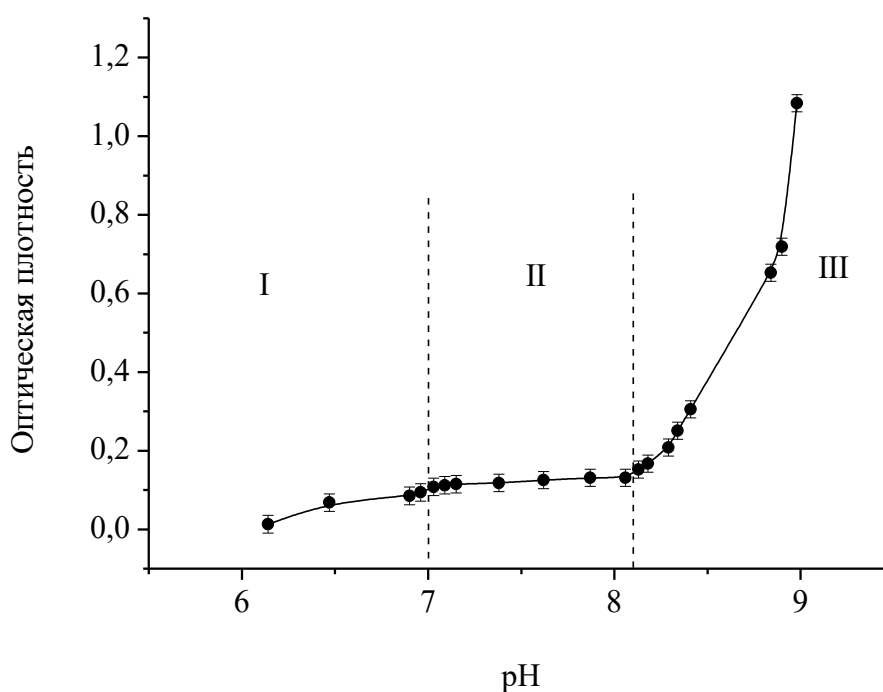


Рисунок 1.8 – Зависимость оптической плотности гидрозоля УООН от pH дисперсионной среды [42].

Несколько иная картина наблюдается в золях диоксида циркония. Область устойчивости гидрозоля ZrO_2 лежит в пределах от 1 до 5, а при $pH < 1$ резкий рост ионной силы дисперсионной среды, вследствие повышения растворимости частиц, приводит к сжатию диффузной части двойного электрического слоя, и как следствие, к слипанию частиц [43]. Следует отметить, что для золя диоксида циркония характерно сохранение агрегативной устойчивости даже при низком

значении ζ -потенциала (около 10 мВ), следовательно, на устойчивость этого золя влияет не только электростатический фактор. Подобные данные были получены и для смешанных гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ с различным соотношением компонентов [44].

Для некоторых зольей характерно наличие двух областей pH устойчивости. Примером такой системы является гидрозоль диоксида кремния [45]. Он устойчив как в кислой, так и в щелочной области pH . В отличие от ряда других зольей оксидов гидрозоли SiO_2 имеют достаточно низкое значение pH изоэлектрической точки (около 2,2). Стоит отметить, что при $pH < 5$ устойчивость гидрозоля диоксида кремния обеспечивается развитой гидратной сферой на поверхности частиц дисперсной фазы, которая возникает вследствие наличия большого числа поверхностных силанольных групп. Разрушение этих слоев при $pH 5\div 7$ было обнаружено с помощью ЯМР, что коррелируется с данными по устойчивости зольей. При дальнейшем увеличении pH происходит полное разрушение гидратных оболочек, но в тоже время возрастает число диссоциированных силанольных групп, а, следовательно, увеличивается плотность поверхностного заряда, что и обеспечивает устойчивость системы при $pH > 7$ [46].

Агрегативно устойчивый гидрозоль диоксида церия также можно получить как в кислой, так и в щелочной средах [47]. В кислой среде CeO_2 стабилизировали азотной кислотой, в щелочной – аммиаком. Как и в случае с золем SiO_2 , вблизи нейтральной области pH происходит перезарядка поверхности, однако изменение заряда не единственная причина потери агрегативной устойчивости золя диоксида церия. Дело в том, что при переходе от кислой среды к щелочной дисперсная фаза меняет состав вследствие восстановления оксида церия. Таким образом, данная система имеет две области pH устойчивости: 1,5-2,5 и 9,0-10,5. Рассматривая электроповерхностные свойства диоксида церия при изменении pH , можно заметить, что в кислой области зависимость ζ -потенциала от pH имеет классический вид, т.е. проходит через максимум, лежащий приблизительно в середине области устойчивости – это может свидетельствовать о минимальном вкладе сил неэлектростатической природы в агрегативную устойчивость золя. В

то же время, по мере приближения к щелочной области pH , ζ -потенциал резко снижается и происходит перезарядка поверхности (при $pH = 6,2$).

Таким образом, изменение pH дисперсионной среды в гидрозолях может оказывать влияние не только на электроповерхностные свойства частиц, но и на поверхностные слои.

Влияние ионной силы дисперсионной среды. Введение электролитов в дисперсионную среду часто используют в золь-гель технологии для получения гелей. Поэтому при исследовании устойчивости гидрозолей особое внимание уделяется именно этому фактору. Незначительные добавки электролита могут оказывать стабилизирующее действие, поэтому в некоторых случаях, для повышения стабильности используют исходную соль-прекурсор в качестве пептизатора [48]. В этом случае ионы стабилизатора адсорбируются в двойном электрическом слое, повышая тем самым заряд частиц и, как следствие, агрегативную устойчивость системы. Однако в некоторых случаях введение даже небольших количеств электролита приводит к коагуляции частиц дисперсной фазы. Например, для золя CuO порог коагуляции нитратом натрия составляет всего 20 ммоль/л [49]. В то же время сохранение устойчивости вплоть до концентрации электролита, соответствующей насыщенному раствору, было замечено для гидрозолей оксида титана [50,51], бемита [52], кремнезема [53].

На примере дисперсий TiO_2 в ранних работах Ю.Я. Бабыренко [54-55] описано такое явление как сверхбыстрая коагуляция. Такого рода агрегация частиц протекает со скоростью, которая в несколько раз превышает возможности броуновского движения. По мнению авторов работ [56-58] сверхбыстрая коагуляция определяется захватом молекулами растворенного вещества частиц дисперсной фазы и мозаичным распределением заряда на их поверхности. Однако в работе [59] опровергаются оба фактора, а ускорение коагуляции объясняется диффузиофорезом. В некоторых случаях повысить агрегативную устойчивость в концентрированных растворах электролитов помогают добавки различных веществ. Так, введение карбоновых кислот в дисперсии диоксида титана существенно замедляет коагуляцию последних в растворе хлорида натрия, причем

наличие в молекулах кислот одной карбоксильной группы способствует стабилизации в щелочной области, а двух групп – как в кислой, так и в щелочной. Ускорять или замедлять коагуляцию в концентрированных растворах NaCl могут и анионы неорганических кислот. Стоит отметить, что в этом случае необходимо учитывать и pH дисперсионной среды, так как характер действия ионов сильно зависит от этого показателя [59-60].

Влияние природы коагулирующего иона на значение порога быстрой коагуляции впервые было замечено при исследовании высаливания альбумина натриевыми солями различных кислот [61]. Для положительно заряженных зольей, коагулирующими ионами которых являются анионы, установлена следующая последовательность (лиотропный ряд): F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , CNS^- . Для однозарядных катионов лиотропный ряд выглядит так: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . В этих рядах ионы расположены по уменьшению энергии гидратации и ослаблению коагулирующего действия. Кроме того уменьшение коагулирующего действия в этих рядах объясняется различной величиной константы комплексообразования.

Как уже было показано выше, электростатическая составляющая расклинивающего давления напрямую зависит от pH среды и ионной силы, которые в свою очередь могут воздействовать на параметры двойного электрического слоя.

В зависимости от значения потенциала диффузного слоя ϕ_δ различают слабо заряженные и сильно заряженные поверхности. Если ϕ_δ потенциал частиц превышает 25 мВ, то их поверхность относят к сильно заряженной, и системы, содержащие такие частицы, как правило, к агрегативно устойчивым [62].

В случае взаимодействия слабо заряженных сферических частиц, у которых толщина диффузной части ДЭС существенно меньше их радиуса, используют следующую формулу для расчета энергии их отталкивания U_s :

$$U_s = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r \phi_\delta^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] \quad (1.1)$$

где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; ϵ_0 – электрическая постоянная; κ – величина обратная толщине диффузного слоя (λ).

Для сильно заряженных частиц энергия электростатического отталкивания таких частиц равна:

$$U_s = 32\pi\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{k_b T}{z\bar{e}}\right)^2 r \left[\frac{\exp\tilde{\psi}/2-1}{\exp\tilde{\psi}/2+1}\right]^2 \exp(-\kappa h) \quad (1.2)$$

где k_b – константа Больцмана; z - валентность ионов (электролит симметричный); \bar{e} - заряд электрона $\tilde{\psi} = \frac{z\bar{e}\psi}{kT}$; ψ - потенциал плоскости максимального приближения.

При больших расстояниях между частицами для сильно заряженных частиц в формуле (1.2) добавляется еще один множитель – κ :

$$U_s = 32\pi\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{kT}{z\bar{e}}\right)^2 \kappa r \left[\frac{\exp\tilde{\psi}/2-1}{\exp\tilde{\psi}/2+1}\right]^2 \exp(-\kappa h) \quad (1.3)$$

Исследования агрегации частиц чаще всего сводятся к определению порога быстрой коагуляции $c_{кр}$. Эта величина зависит от размера и заряда противоиона (иона противоположного по знаку заряда поверхности частиц). Взаимосвязь заряда иона z и $c_{кр}$ описывается правилом Дерягина-Ландау:

$$c_{кр} = \frac{const}{z^6} \quad (1.4)$$

Однако данное правило выполняется не всегда. Для некоторых дисперсных систем показатель степени при z лежит в пределах 2,6-3,4. Чаще всего отклонение от правила Дерягина-Ландау наблюдается в системах с крупными частицами. Согласно Ефремову и Усыярову [63], это указывает на коагуляцию частиц через прослойки дисперсионной среды, то есть при их агрегации во втором энергетическом минимуме.

Вероятность возникновения дальнейшей агрегации в системе зависит от глубины минимума и высоты потенциального барьера, которые в свою очередь повышаются при увеличении размера частиц.

Влияние факторов неэлектростатической природы. Во многих случаях агрегативная устойчивость дисперсных систем обуславливается действием не

только сил электростатического отталкивания частиц, но и сил неэлектростатической природы.

Возникновение таких сил, чаще всего, связано с изменением свойств воды вблизи поверхности частиц. В системах с водной дисперсионной средой окружающие частицы молекулы воды оказываются связаны водородными связями с поверхностью за счет присутствия на ней функциональных групп (например -ОН, -О, -СООН) [64].

Явление гидратации в дисперсных системах изучается уже довольно давно. Большой вклад в развитие расширенной теории ДЛФО внесли Дерягин Б.В. и Чураев Н.В. [64-68]. В их работах подробно описывается механизм образования гидратных слоев на частицах и действие структурной составляющей расклинивающего давления (Π_c). По предположению ученых структурная составляющая возникает при перекрытии граничных слоев жидкости, находящихся вокруг частиц. На рисунке 1.9 представлено схематичное изображение гидратных оболочек. В случае приближения иона к поверхности частицы, его заряд может изменить структуру водной сетки. Молекулы воды вблизи поверхности ограничены в своем движении. Такое ограничение называют гидратационным давлением. Действие данного эффекта радиально распространяется в направлении объема системы до второй гидратной оболочки [69]. При этом ориентированные вокруг поверхности молекулы воды образуют гидратную оболочку таким образом, что в результате суммарный заряд на ее поверхности имеет такой же знак, как и на поверхности частицы.

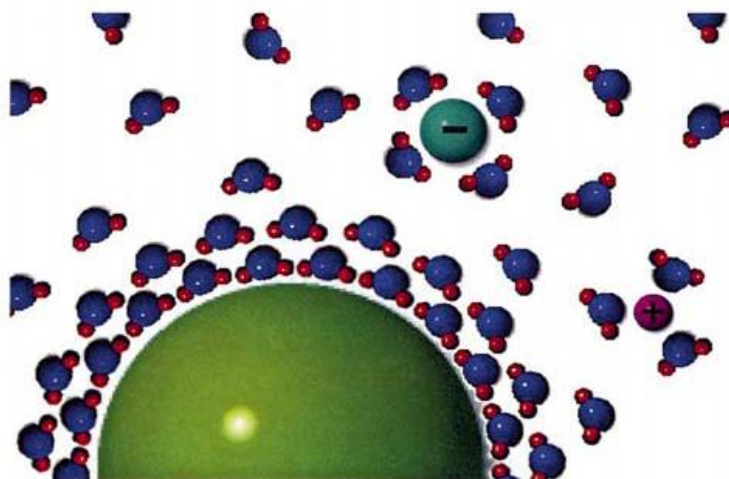


Рисунок 1.9 – Ориентация молекул воды в гидратных оболочках [69].

Распределение молекул воды вблизи поверхности частиц оказывает влияние на водородно - донорный и водородно-акцепторный потенциал поверхности. В случае, когда плотность воды около частицы ниже, чем в объеме, возникает отрицательный избыток воды, и ее плотность будет постепенно увеличиваться от поверхности частицы к объему. Отрицательный избыток приводит к тому, что вода, находящаяся в объеме, толкает частицы друг к другу, вследствие чего возникает взаимодействие, и частицы начинают притягиваться между собой. Сила этого гидрофобного взаимодействия между частицами прямо пропорциональна абсолютной величине избытка воды. В случае же положительного избытка воды между поверхностями возникают силы отталкивания, которые являются результатом гидрофильных взаимодействий, а именно давления гидратации [70].

Структура граничных слоев, и, следовательно, их свойства, существенно зависят от расположения активных центров на поверхности частиц. Условно связанную воду можно разделить на три типа:

- адсорбционно (прочно) связанная вода;
- вода граничных слоев;
- осмотически связанная вода.

Различия между этими типами хорошо прослеживается в свойствах такой воды. Плотность воды внешней части граничного слоя ($\rho < 1 \text{ г/см}^3$), отличается от

плотности адсорбционно связанной воды ($\rho > 1 \text{ г/см}^3$) и от плотности осмотически связанной воды ($\rho \approx 1 \text{ г/см}^3$). Кроме плотности могут изменяться вязкость и характеристические температуры. В частности, температура кипения связанной воды может в несколько раз превышать температуру кипения свободной. Изменение характеристических температур лежит в основе ряда методов определения количества связанной воды. Стоит отметить, что в этом случае, скорее всего, определяется адсорбционно связанная вода. Наличие связанной воды на поверхности частиц может послужить причиной структурообразования в системе. Тиксотропная структура формируется за счет взаимного влияния поверхности частиц на структуру полислоев воды и их свойства.

Структурная составляющая U_c возникает при перекрытии граничных сольватных слоев дисперсионной среды. Не смотря на большое количество моделей, характеризующих структурную составляющую расклинивающего давления, наиболее часто для расчетов используют следующую формулу:

$$U_c = \pi r K l^2 \exp\left(-\frac{h}{l}\right) + \pi r K_0 l_0^2 \exp\left(-\frac{h}{l_0}\right) \quad (1.5)$$

где K и K_0 – параметры интенсивности; l и l_0 – длины корреляции ориентационной упорядоченности полярных молекул в граничном слое.

Константы K и l характеризуют короткодействующие структурные силы, а константы K_0 и l_0 – дальнедействующие силы. Как правило, в реальных системах вклад дальнедействующих сил незначителен, и вторым слагаемым в уравнении (1.5) пренебрегают.

Для дисперсных систем с водной дисперсионной средой константа l , в зависимости от ионной силы, может принимать значения от 0,5 (высокая ионная сила) до 1,0 (низкая ионная сила), в то время как константа K имеет более широкий интервал и может принимать отрицательные значения. К сожалению, на данный момент крайне мало работ посвящено вычислению структурной составляющей расклинивающего давления и большинство ученых, занимающихся исследованиями в этой области, определяют константы в уравнении (1.15) методом подбора [71,72].

В системах, в которых частицы имеют лиофильную или лиофилизированную поверхность вследствие адсорбции стабилизатора-неэлектролита, существенный вклад в устойчивость вносит и адсорбционно-сольватный фактор. Адсорбционные силы могут быть как силами отталкивания, так и силами притяжения. Они являются своего рода частью молекулярных сил. Влияние адсорбционных слоев может проявляться в ослаблении межмолекулярных взаимодействий между частицами и в разъединении частиц на такие расстояния, на которых молекулярные силы не действуют. Поэтому расчет адсорбционной составляющей расклинивающего давления как таковой не проводится, а лишь учитывается при расчете молекулярной составляющей [73-75]. Наиболее сильное влияние адсорбционный фактор устойчивости проявляется в системах, для стабилизации которых применяют поверхностно-активные вещества или высокомолекулярные соединения. Например, в работе Чураева [76] описано влияние углеводородных поверхностных слоев на взаимодействие пластин кварца и золота. Так для кварца за счет адсорбционных сил молекулярное притяжение ослабляется вдвое, а для золота в 20 раз. Таким образом, формирование адсорбционных слоев ПАВ или высокомолекулярных соединений (ВМС) на поверхности частиц может существенно увеличить стабильность дисперсных систем, но при этом могут измениться другие не менее важные свойства получаемых объектов [73].

При перекрытии адсорбционных слоев ПАВ или ВМС возникает стерическое отталкивание частиц. Стерическая составляющая расклинивающего давления состоит из двух компонентов, которые проявляются при разных расстояниях между частицами. Если расстояние между частицами больше, чем толщина адсорбционного слоя, но меньше, чем две его толщины, то стерическое взаимодействие возникает в результате взаимного проникновения слоев. Если же расстояние между частицами меньше толщины адсорбционного слоя, то в результате сжатия адсорбционных слоев происходит их упругое взаимодействие.

Помимо адсорбционной и стерической составляющих расклинивающего давления в системах, на поверхности частиц которых имеются развитые слои

ПАВ или ВМС, на устойчивость может повлиять энтропийный фактор. Существует несколько теорий его возникновения, вот основные из них [77]:

- 1) Концы цепей и петли адсорбированных молекул ПАВ и полимеров, находящиеся в дисперсионной среде, могут совершать микроброуновское движение;
- 2) При сближении частиц, на поверхности которых адсорбированы макромолекулы, уменьшается число конформаций, осуществляемых гибкими цепями стабилизатора, что приводит к снижению энтропии, а, следовательно, к повышению свободной энергии;
- 3) Стабилизация осуществляется осмотическими силами, действующими в адсорбционных слоях, т.е. энтропийное движение макромолекул обеспечивает приток дисперсионной среды в зазор между частицами.

Как следует из вышесказанного, адсорбционный, стерический и энтропийный факторы устойчивости проявляются, в основном, для систем, стабилизированных ПАВ или ВМС. Такой способ стабилизации не всегда выгоден, так как в этом случае изменяются свойства поверхности частиц, а, следовательно, и всей системы. Кроме того, при дальнейшем использовании золь может возникнуть проблема очистки конечного продукта от стабилизатора.

В рамках данной работы для стабилизации синтезируемых золь поверхностно-активные вещества и высокомолекулярные соединения не использовались, поэтому влияние на устойчивость золь адсорбционной и стерической составляющих расклинивающего давления рассмотрено менее подробно.

1.4. Применение соединений европия

Благодаря своим флуоресцентным свойствам соединения европия находят применение в различных областях, включая медицину, сельское хозяйство, оптику и др.

Люминесцентные свойства наночастиц и комплексов, содержащих европий, объясняются электронными переходами между D и F энергетическими уровнями. В работах [18, 28, 78] подробно описаны эти переходы и влияние на них внешних факторов, таких как природа лиганда и микросреда вокруг ионов европия.

Каждому эмиссионному пику на эмиссионном спектре соответствует определенный $D-F$ энергетический переход, меняя прекурсоры и условия синтеза наночастиц, можно регулировать интенсивность пиков. Например, наличие большого количества ОН групп в растворителе (микросреде) способствует тушению флуоресценции [18, 26]. Изолирование центрального иона с помощью лигандов с ароматическими группами (эффект ближнего расстояния) и гидрофобных носителей (эффект дальнего расстояния) может снизить влияние гидроксильных групп на интенсивность излучения [26]. При слишком больших или слишком маленьких концентрациях излучающего иона может наблюдаться так называемое концентрационное тушение, то есть снижение интенсивности излучения за счет изменения концентрации [4]. Допирование комплексов европия и тербия ионами переходных металлов (цинк, кадмий, хром) позволяет увеличить время жизни люминесценции и повысить интенсивность эмиссионных пиков. Для устранения влияния ОН групп основных лигандов (β -дикетонатов) авторы работы [79] вводили в систему краун-эфир в качестве дополнительных лигандов.

Помимо интенсивности, важной характеристикой флуоресцентных материалов является время жизни люминесценции. Предпочтительно, чтобы время жизни излучения было достаточно большим для детектирования приборами. Именно благодаря большому значению этого показателя, европийсодержащие материалы находят применение в различных областях [18].

1.4.1. Применение европия в биологических, медицинских анализах, диагностике и терапии.

Актуальной проблемой медицинской диагностики является проблема обнаружения различных заболеваний на ранних стадиях. Эту проблему можно

решить с помощью флуоресцентных меток [4, 18]. Авторами работы [4] разработана методика определения тиреотропного гормона (ТТГ) человека у новорожденных. Этот гормон является гликопротеиновым гормоном (28 кДа), который вырабатывается гипофизом. ТТГ стимулирует производство и выброс гормонов щитовидной железы (Т4 и Т3) и является одним из ключевых белков в контроле ее основных функций. Повышенные концентрации тиреотропного гормона в детской крови являются самым ранним проявлением первичного гипотиреоза, который может привести к глубокой умственной отсталости, снижению темпов роста и развития скелета. Наночастицы диоксида кремния хелат-связанного с Eu (III) были использованы учеными в качестве флуоресцентной метки в высокочувствительном времяразрешенном иммунофлуоресцентном анализе (TrIFA) для тиреотропного гормона человека. Схематичное изображение взаимодействия меток и ТТГ представлено на рисунке 1.15.

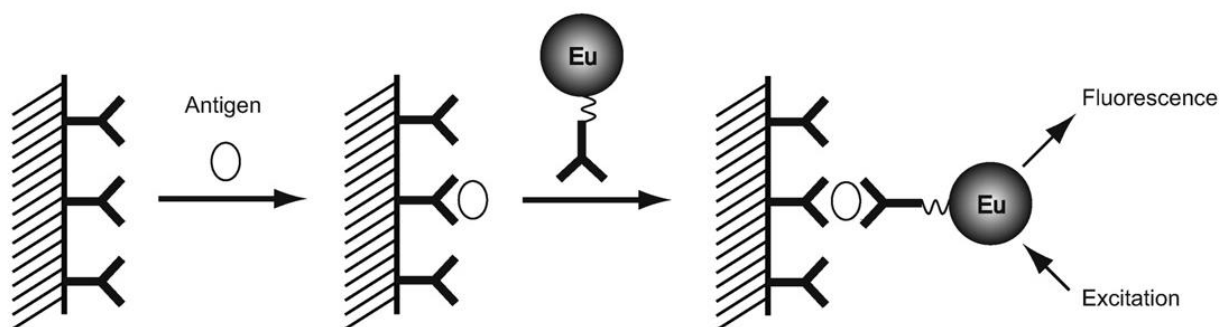


Рисунок 1.15 – Схема иммунофлуоресцентного анализа для тиреотропного гормона человека [4].

Флуоресцентная метка из наночастиц позволяет непосредственно считывать флуоресцентный сигнал, опустив стадию развития сигнала, необходимую для уже имеющихся методик, и вся процедура анализа сокращается до 2 часов. Более того, концентрационный предел обнаружения нового метода ниже, чем у коммерческих. Подробные исследования показали, что анализ с флуоресцентными европийсодержащими метками может быть использован для целей неонатального скрининга, так как позволяет достигать высокой

чувствительности в определении тироксина в сухих пятнах крови. Такие метки обеспечивают большую точность и чувствительность по сравнению с ферментативными метками. В отличие от радиоизотопных меток, они безопасны для человека и окружающей среды, тем не менее использование биомаркеров *in vivo* остается под вопросом, так как до конца не изучено влияние наночастиц на организм человека и животных.

Для успешного лечения онкологических заболеваний необходима ранняя диагностика. Показатель пятилетней выживаемости больных раком легких, у которых заболевание было диагностировано на ранней стадии и выполнено хирургическое вмешательство, составляет от 60 до 80 %. У больных с диагностикой на поздней стадии такой показатель не превышает 10 %.

Современные методы диагностики, включающие в себя рентгеновскую компьютерную томографию и магнитно-резонансную томографию, определяют опухоль, когда она становится достаточно большой, то есть содержит более 10 миллиардов клеток. Очевидно, что актуальной задачей современной медицины является обнаружение опухолей меньшего размера. Использование флуоресцентных нанометок дает некоторые преимущества при получении изображения опухоли по сравнению с красителями. Флуоресценцию наночастиц технически легче выделить на фоне автофлуоресценции различных компонентов ткани или флуоресценции красителей за счет большего стоксова сдвига, а также благодаря тому, что время жизни флуоресценции наночастиц (20-50 нс) на порядок больше времени жизни красителей. В настоящее время чувствительность фотографического метода позволяет получать изображение опухоли, если в ней содержится от 10 до 100 патологических клеток. Для обнаружения необходимо освещать объект светом от некогерентного источника или сканировать объект лазерным излучением. С этой целью были синтезированы люминесцирующие наночастицы на основе композита $\text{Ca}_{0.2}\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_2\text{O}_6$, допированного ионами европия Eu^{2+} [80]. Особенностью этих наночастиц являлось то, что они продолжали люминесцировать спустя час после облучения. Было предложено использовать их для флуоресцентного анализа опухоли, что продемонстрировали

на экспериментальных животных. На рисунках 1.16 и 1.17 представлена схема установки и пример снимка опухоли, подсвеченной флуоресцентными метками.

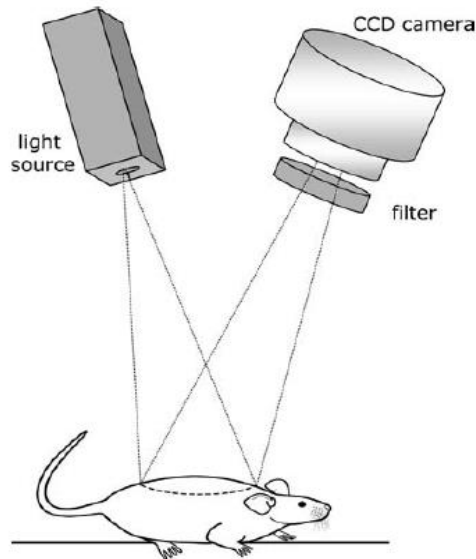


Рисунок 1.16 – Схема «фотографического метода» получения изображения с помощью флуоресцентных меток [81].

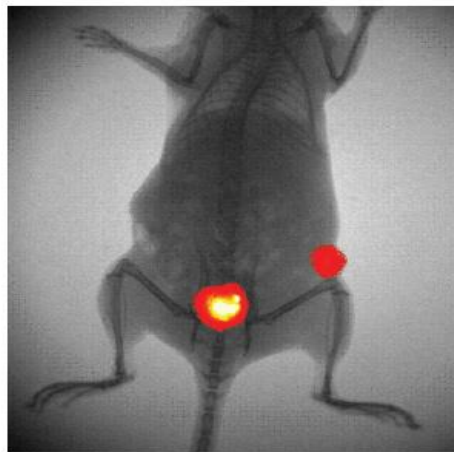


Рисунок 1.17 – Комбинированное рентгеновское и флуоресцентное изображение, полученное с использованием флуоресцирующих полупроводниковых нанометок [81].

Следует отметить, что наносистемы, используемые в биологических и медицинских анализах, должны обладать определенным набором свойств: эффективной флуоресценцией, коллоидной стабильностью и низкой

неспецифической адсорбцией. Кроме того, размеры наночастиц должны быть сопоставимы с размером биомолекул [82].

Для большинства биологических исследований существует проблема «захвата» и обнаружения биологически активных молекул. Поскольку такие молекулы достаточно крупные, для их фиксации вполне подходят углеродные модифицированные нанотрубки. В работе [83] для этих целей предлагается использовать УНТ, модифицированные комплексом европия (рис. 1.18).

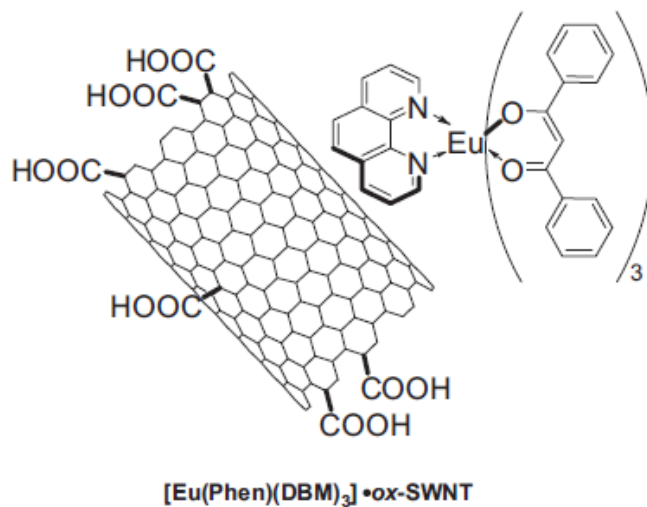


Рисунок 1.18 – Нанотрубка с адсорбированным комплексом Eu^{3+} [83].

Функционализация поверхности нанотрубок позволяет легко использовать их в качестве универсальных молекулярных модулей для адсорбции или прикрепления различных биологически-активных молекул или антигенов, которые впоследствии могут быть направлены на нужную клеточную популяцию для иммунного ответа или терапевтических эффектов. Такие супрамолекулярные функционализированные люминесцентные нанотрубки могут одновременно выступать в качестве носителей лекарственных средств и биомаркеров.

Общеизвестно, что ионные радиусы европия и кальция примерно равны, следовательно, европий способен замещать кальций в различных системах. В частности, это свойство используется для изучения структуры биоактивных

стекло [84]. За биологическую активность этих материалов отвечает формирование поверхностного слоя из гидроксокарбоната апатита. Ионы европия играют роль оптических зондов, показывающих миграцию кальция к поверхностным слоям и степень его закристаллизованности. В работе [84] изучена динамика распада возбужденного состояния европия в биоактивных стеклах состава $\text{Ca}_x\text{P}_{0.06}\text{Si}_{0.94-x}\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($0.11 < x < 0.35$). Установлено, что температура синтеза и концентрация кальция оказывают очень слабое влияние на скорость распада возбужденного состояния флуоресцирующих ионов. Это исследование дает возможность оценить динамику флуоресценции европия в твердых материалах, следовательно, по данным флуоресцентных спектров можно оценить структуру материала и подобрать оптимальные условия синтеза таких стекол.

Наностержни гидроксида европия, синтезированные авторами работы [27], способны уменьшить агрегацию белков хантингтина, ответственных за возникновение нейродегенеративных заболеваний. Одним из таких заболеваний является болезнь Хантингтона, которая характеризуется прогрессирующей гибелью нейронов головного мозга и влияет на движения, когнитивные способности и психическое состояние. Наностержни $\text{Eu}(\text{OH})_3$ хантингтина с помощью индукции аутофагии (утилизации внутренних компонентов клетки) способствуют разрушению белковых агрегатов, повышают клиренс GFP (зелёный флуоресцентный белок) с метками хантингтина, и при этом они никак не влияют на жизнеспособность клеток и не токсичны.

Таким образом, наностержни гидроксида европия можно рассматривать как индукторы аутофагии, ускоряющие распад белковых агрегатов. Наноматериалы с данными свойствами могут получить применение в терапии нейродегенеративных заболеваний.

При экологическом мониторинге природных очагов инфекций важное место занимают обнаружение и идентификация возбудителей инфекционных заболеваний. Наиболее существенными проблемами при выполнении такого сложного анализа являются: низкая концентрация возбудителей в пробах из природных источников (вода, почва, воздух), материалов (суспензии из

переносчиков, суспензии из органов животных), пробах из биологических жидкостей организма человека и животных (кровь, моча, ликвор и др.); возможное присутствие в анализируемых пробах нескольких болезнетворных агентов различных таксономических групп (бактерии, риккетсии, вирусы), сапрофитной микрофлоры, а также неспецифических мешающих примесей (пыль, различные органические и неорганические вещества), затрудняющих учет и интерпретацию результатов [85]. Эти и другие проблемы позволяет решить иммунофлуоресцентный анализ. К разрабатываемым реагентам данного анализа предъявляются жесткие требования эффективности и временной задержки люминесценции, длинам волн возбуждения. Исходя из этого, преимущество длительно люминесцирующих реагентов – комплексов редкоземельных металлов (Eu, Tb, Sm, Dy) – очевидно. Конкретным примером может послужить соединение Eu(III) с никотиновой кислотой и энрофлоксацином (см. рисунок 1.19.), особенности синтеза которого описаны в работе [86].

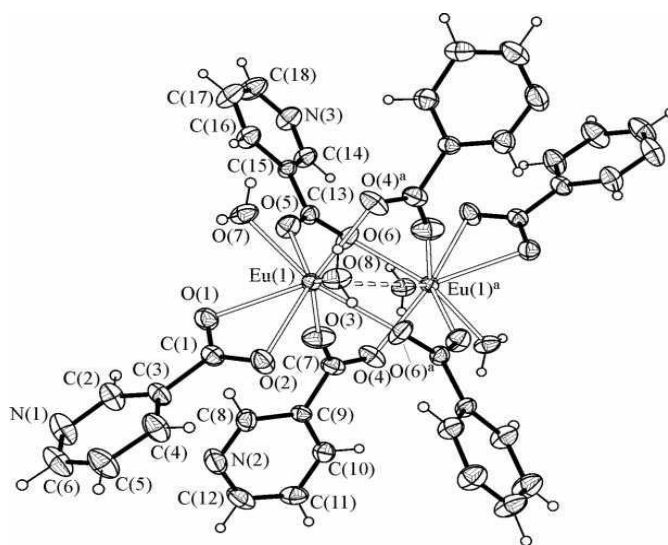


Рисунок 1.19 – Строение димерной молекулы комплекса I с нумерацией неводородных атомов [86].

Материалы на основе европия становятся популярными в биологических и медицинских анализах, диагностике и лечении различных заболеваний. Однако их применение не ограничивается этими областями.

1.4.2. Применение в сельском хозяйстве и пищевой промышленности

Проблему повышения урожая в сельском хозяйстве решают различными способами. Это и обработка гормональными препаратами, различными химикатами и модификация генов растений. Но все эти способы могут нанести непоправимый вред здоровью человека, употребляющего данные продукты в пищу, поэтому необходимо найти другое решение данной проблемы.

Было показано, что пластмассы, легированные наночастицами двухвалентного европия и одновалентной меди, эффективно преобразуют ультрафиолетовую часть солнечного спектра в видимый свет. Использование этих пластмасс для покрытия теплиц повысило количество видимого света, поглощаемого растениями, что привело к повышению урожайности примерно на 10%. Таким образом, можно увеличить урожайность различных сельскохозяйственных культур, не нанося вреда здоровью человека [87].

С экологической точки зрения существует и другая масштабная проблема сельского хозяйства – это загрязнение почв продуктами нефтепереработки. В настоящее время существует десятки вариантов технологий рекультивации нефтезагрязненных почв, основанных на углеводородокисляющей активности микроорганизмов. Авторами работы [88] было установлено, что фотолюминесцентные пленки стимулируют процессы жизнедеятельности почвенной микрофлоры, в том числе углеводородокисляющей.

Влияние фотолюминесцентных пленок на естественный биоценоз нефтезагрязненных почв изучали на примере трех основных групп микроорганизмов, принимающих активное участие в восстановлении плодородия: гетеротрофов, актиномицетов и микромицетов (грибковых культур). Почву загрязняли нефтью Лас-Еганского месторождения Западной Сибири в концентрации 50 г/кг почвы. Полевой эксперимент показал, что применение фотолюминесцентных пленок увеличивает численность микроорганизмов на 2-3

порядка. В контрольном варианте, с применением обычной пленки ПЭВД, численность гетеротрофных микроорганизмов, актиномицетов и грибковых культур не превышала 60 - 80 млн клеток/г.

Накопление биомассы сопровождалось значительным уменьшением остаточного содержания нефти в почве. Оценка процессов биодеструкции показала, что в контрольном варианте под пленкой ПЭВД утилизация нефти за 30 суток составила 30 %, через 80 суток - 36 %. В опытных лизиметрах, под пленкой ФЕ за эти же сроки утилизировано 60 и 80 % нефти, загрязняющей почву. Применение люминесцентной пленки Л-50 еще более стимулировало процессы биодеструкции, в результате за 30 суток утилизировано 70 % нефти, за 80 суток – 97 % (показано на рис. 1.20.). Это согласуется с динамикой изменения численности микрофлоры в зависимости от применяемых пленок.

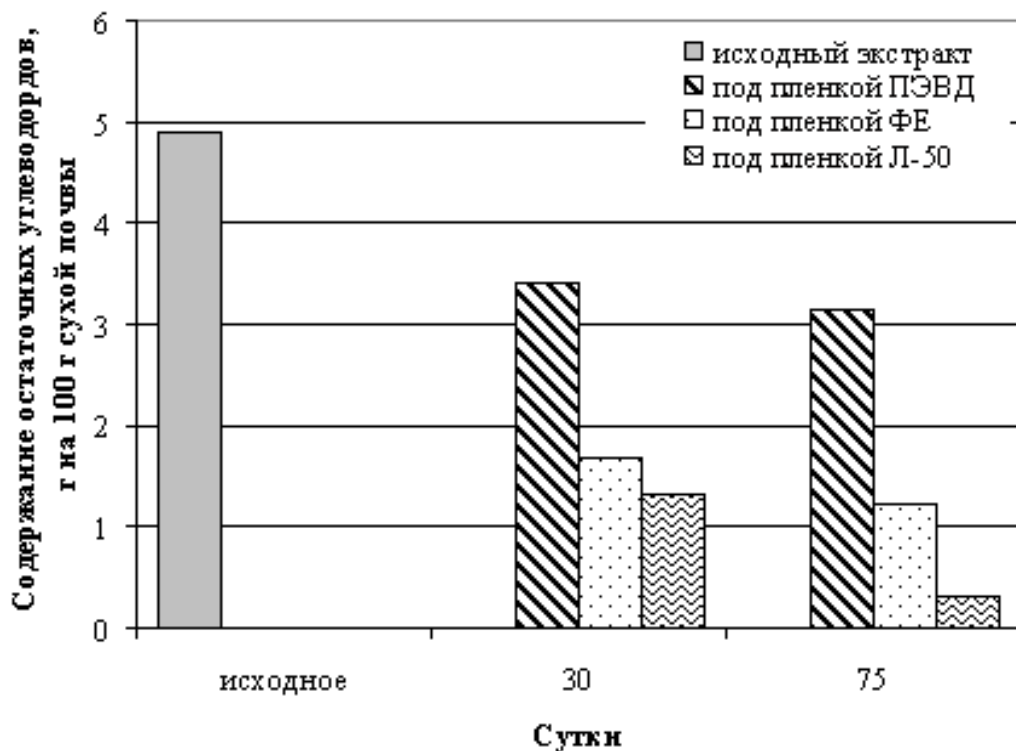


Рисунок 1.20 – Остаточное содержание углеводородов нефти в почве при использовании фотолюминесцентных пленок [88].

Подтверждением эффективности применения фотолюминесцентных пленок для стимуляции роста и оксигеназной активности биоценоза нефтезагрязненных почв являются результаты хроматографического анализа углеводородов нефти исходного загрязнения и после контакта с микрофлорой.

Таким образом, процессы биodeградации нефтяных загрязнений в почве с применением фотолюминесцентных пленок ФЕ и Л-50 протекают в 5-6 раз быстрее, чем с обычной полиэтиленовой пленкой ПЭВД, что свидетельствует о значительном увеличении оксигеназной активности микроорганизмов.

Поскольку современная ветеринария использует большое количество медикаментов для лечения животных, существует проблема загрязнения лекарствами продуктов животного происхождения. Например, различные антибиотики применяют для откорма и лечения животных, ускорения их роста, повышения продуктивности, улучшения качества и сохранности кормов. Некоторые лекарственные вещества достаточно долго сохраняются в продуктах животноводства и тем самым могут попадать в организм человека. При этом они могут вызывать различные аллергические реакции, подавлять активность ферментов, изменять микрофлору организма, способствовать распространению устойчивых видов микрофлоры, вызывать дисбактериоз [89].

Наиболее широкое применение находят антибиотики тетрациклинового, хинолонового ряда и β -лактамы. Для того чтобы обезопасить производственный процесс уже на стадии приемки молока и мяса, предприятия должны иметь экспрессные и достоверные способы тестирования на наличие антибиотиков. Определению лекарственных средств в пищевых продуктах посвящено большое число исследований, основанных на использовании сенсibilизированной люминесценции ионов Eu (III) и Tb (III) [90-103].

Антибиотики тетрациклинового и фторхинолонового ряда образуют с ионами европия комплексные соединения, в которых ионы Eu (III) обнаруживают интенсивную люминесценцию при $\lambda=615$ нм [90]. Для снижения предела обнаружения при люминесцентном определении антибиотиков в качестве аналитических форм часто используют разнолигандные комплексы, в которых в

качестве второго лиганда вводятся органические основания или донорно-активные вещества, такие как 1,10-фенантролин, триоктилфосфиноксид (ТОФО), β -дикетоны, этилендиаминтетраацетат (ЭДТА), β -циклодекстрин, оксикарбоновые кислоты и другие лиганды [91-93]. Сочетание разнолигандного комплексообразования с использованием мицеллярных сред позволяет в ряде случаев снизить пределы обнаружения таких антибиотиков как флумеквин, хлортетрациклин, а также антибактериального ветеринарного препарата лазолацида [94-96]. В ряде исследований для снижения пределов обнаружения, повышения селективности, либо уменьшения времени проведения анализа применяется твердофазная спектрофлуориметрия [101, 102].

Разработанная в работе [101] методика предусматривает определение тетрациклина в курином мясе непосредственно в фазе сорбента по люминесценции его комплекса с ионом Eu (III), в присутствии цитрат-ионов и катионного ПАВ – цетилтриметиламмоний хлорида (ЦТА).

В некоторых случаях [100, 101] проводят постколоночное детектирование антибиотика по сенсibilизированной люминесценции ионов Eu(III), что позволяет благодаря предварительному выделению, повысить не только чувствительность, но и селективность определения.

Использование кинетической спектрофлуориметрии и разрешенной во времени люминесценции иона Eu (III) дает возможность существенно повысить избирательность при определении ампициллина и тетрациклина [102]. При этом, в качестве второго лиганда применяют теноилтрифторацетон в присутствии тритона X-100, что позволяет определять антибиотики в молоке с пределом обнаружения 0.04 и 0.125 мкг/мл соответственно без предварительного разделения.

1.4.3. Другие области применения европия

Высокая стоимость соединений европия ограничивает его повсеместное использование. Поэтому в большинстве случаев ионы европия используют в небольшом количестве для улучшения оптических свойств дешевых материалов.

Например, ZnO широко используется в качестве матричного носителя для видимого и инфракрасного излучений различных редкоземельных ионов. Введение в качестве допирующего агента ионов европия даже при малых концентрациях приводит к повышению интенсивности флуоресценции носителя в красной области. А если учесть ряд положительных характеристик оксида цинка (экономичный, экологически чистый и обладает высокой термической и химической стабильностью) такой модифицированный материал является перспективным для применения в оптоэлектронике [28].

Лантанидсодержащие наносистемы можно использовать для получения флуоресцентных пленок. В работе [18] описаны гибридные органико-неорганические пленки, содержащие тербий (зеленое свечение) и европий (красное свечение). Такие покрытия наносили на стекла путем простого окунания в соответствующие жидкие системы. Оба гибридных материала применяются для регулировки испускаемого света в органических светодиодах (OLED). Европийсодержащие нанолюминофоры также применяются в плоских экранах, флуоресцентных лампах, различных дисплеях [3, 15], жидких лазерах и других оптических устройствах [18].

Керамические пористые мембраны очень часто используются как дешевые и доступные носители для различных катализаторов. Авторы работы [22] получили гибридный материал на основе диоксида кремния, диоксида титана и ионов европия, который может служить отличным фотокатализатором химических реакций. При модификации мезопористых материалов европий не нарушает архитектуру пор, а равномерно распределяется на внутренней поверхности [22].

В последние десятилетия существенно выросло производство различных электронных устройств (компьютеров, ноутбуков, смартфонов и т.д.). Естественно, появилась потребность в новых полупроводниковых материалах. Ионы РЗЭ, в том числе и европия, нашли применение в гибридных полупроводниках на основе диоксида кремния [78]. Такие материалы показывают

отличные люминесцентные характеристики и могут быть использованы в новых разработках.

Перспективным направлением использования европийсодержащих материалов является атомная энергетика. Авторами работы [104] впервые изучено взаимодействие оксида европия с оксидом гафния в интервале температур 1250—1550° С. Система $\text{HfO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ представляет практический интерес с точки зрения создания высокоогнеупорных материалов с повышенными прочностными характеристиками, в которых химический состав матрицы и упрочняющей фазы одинаков. Материалы на основе диоксидов гафния и европия могут быть использованы для изготовления стержней атомных реакторов вследствие большого сечения захвата тепловых нейтронов. Также радионуклиды европия имеют ряд преимуществ:

- большой период полураспада;
- достаточно высокое сечение поглощения тепловых нейтронов;
- возможность наработки радионуклидов в органах регулирования всех типов ядерных реакторов, в том числе и на быстрых нейтронах;
- высокая радиационная стойкость и химическая стабильность оксида европия как исходного материала для производства радионуклидов;
- относительно невысокая стоимость в случае использования отработавших органов регулирования с поглощающими материалами на основе европия.

Многолетний опыт эксплуатации органов регулирования с поглощающими материалами в виде чистого оксида европия и оксида европия с металлическими добавками в различных типах ядерных реакторов позволяет создать изделия нового поколения для инновационных ядерных реакторов, которые должны отличаться повышенными технико-экономическими характеристиками и ресурсом [19].

1.5. Выводы из литературного обзора

На основании проведенного анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

- Соединения европия и других РЗЭ обладают ярко выраженными флуоресцентными свойствами, благодаря которым находят широкое применение в различных областях науки и техники;
- Существует множество способов получения наночастиц и наноматериалов на основе соединений европия, однако золь-гель технология по-прежнему остается самым простым и доступным методом;
- Литературные данные о получении золь-гелей кислородсодержащих соединений европия практически отсутствуют, однако есть данные о синтезе золь-гелей кислородсодержащих соединений других редкоземельных элементов;
- Устойчивость гидрозоль-гелей может определяться не только силами электростатического отталкивания, но и структурными силами. На агрегативную устойчивость гидрозоль-гелей существенно влияет ионная сила и рН дисперсионной среды.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследований

Основными объектами исследования являются гидрозоль оксогидроксида европия (EuOOH).

В качестве исходных реактивов в работе использовались: оксид европия (III) Eu_2O_3 квалификации х.ч.; азотная кислота HNO_3 квалификации х.ч.; аммиак водный концентрированный $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ квалификации о.с.ч.; нитрат натрия NaNO_3 квалификации х.ч.; сульфат натрия Na_2SO_4 квалификации х.ч.; хлорид натрия NaCl квалификации х.ч., дистиллированная вода.

2.2. Методы исследований

2.2.1. Методики синтеза гидрозоля

Синтез гидрозолей кислородсодержащих соединений осуществляли методом химического осаждения с последующим диспергированием осадка. Для этого в 1200 мл дистиллированной воды приливали 30 мл 1 М нитрата европия и затем при интенсивном перемешивании быстро вливали 50 мл 2 М водного раствора аммиака. Образовавшийся осадок выделяли из системы, используя центрифугу. Для этого осадок помещали в кюветы центрифуги, добавляли в них по $\sim 0,3$ л дистиллированной воды, перемешивали и осуществляли центрифугирование при 4000 об/мин в течение 10 минут. Затем из кювет удаляли надосадочную жидкость и заливали новую порцию дистиллированной воды. Степень промывки осадка от избытка электролита контролировали, измеряя электропроводность промывных вод. После нескольких циклов промывки осадок подвергали пятиминутной ультразвуковой обработке с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-А при частоте 25 Гц.

Дополнительно для увеличения электростатического заряда частиц и повышения устойчивости золя в него добавляли пептизирующий агент. В

качестве такового использовали раствор нитрата европия. В этом случае синтез осуществляли описанным выше способом и после промывки осадка в центрифуге вводили пептизирующий агент. После его добавления систему также подвергали ультразвуковому облучению. Концентрация пептизирующего агента в золе составляла 0,5-0,6 ммоль/л.

2.2.2. Определение концентрации соединений европия

Содержание европия в золях определяли термогравиметрическим методом и комплексонометрическим титрованием.

2.2.2.1. Определение концентрации соединений европия термогравиметрическим методом

Образцы золе, взвешенные на аналитических весах, помещали в прокаленные до постоянной массы фарфоровые тигли. После удаления при температуре 100 °С влаги тигли прокаливали в муфельной печи при 800 °С в течении часа и определяли в них массу сухого остатка.

2.2.2.2. Определение концентрации соединений европия комплексонометрическим титрованием

В основе метода лежит получение зависимости оптической плотности от объема вводимого титранта. Изменение оптической плотности происходит за счет протекания реакции комплексообразования ионов европия с трилоном Б $((\text{NaOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2)$ [105].

Титрование проводили следующим образом. В мерную колбу объемом 25 мл отбирали 1 мл исследуемого гидрозоля кислородсодержащих соединений европия, для его растворения добавляли 5 мл ацетатного буферного раствора с $\text{pH}=4,0$, 1 мл индикатора ксиленолового оранжевого $(\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S})$, дистиллированной водой разбавляли до метки и титровали раствором трилона Б с

шагом 0,05 и 0,1 мл, измеряя оптическую плотность после каждого введения титранта с помощью прибора КФК-2МП (кювета с толщиной поглощающего слоя 5 см, длина волны 540 нм). Титрование проводили до постоянного значения оптической плотности. По полученной зависимости определяли объем трилона Б, пошедшего на титрование ионов европия. Концентрацию ионов европия рассчитывали по формуле:

$$C_{Eu^{3+}} = \frac{C_T \cdot V_{эkv}}{V_{аликвоты}}, \quad (2.1)$$

где C_T – концентрация титранта, моль/л; $V_{эkv}$ – эквивалентный объем трилона Б, пошедший на титрование, мл; $V_{аликвоты}$ – объем анализируемого раствора, взятого для титрования, мл.

Для определения концентрации золя с пептизирующим агентом, из рассчитанного по результатам титрования количества молей ионов европия вычитали количество добавленных молей при пептизации осадка.

2.2.3. Определение величины pH гидрозоля

Значение pH золя, определяли с помощью прибора pH-meter HI фирмы «HANNA» с использованием стеклянного электрода. Калибровку прибора проводили, используя буферные растворы с pH=4,01, pH=6,86. Все измерения проводились при перемешивании системы. Относительная погрешность измерений составляла $\pm 0,01$ ед. pH.

2.2.4. Определение удельной электропроводности

Удельную электропроводность промывных вод измеряли с помощью электронного кондуктометра SuntexSc-170. Калибровка прибора проводилась по 0,01 Н раствору хлорида калия. Погрешность измерений не превышала 0,1 мкСм/см.

2.2.5. Определение фазового состава частиц гидрозоля

Для определения фазового состава полученных частиц использовали рентгенофазовый анализ. Исследования образцов проводили на дифрактометре RigakuD/MAX 2500 (Япония) с CuK_α -излучением.

Идентификацию фаз, входящих в состав исследуемых объектов, проводили в соответствии с данными картотеки JCPDC.

2.2.6. Определение размеров частиц гидрозоля

Размеры частиц гидрозоля находили тремя методами: методом динамического рассеяния света, методом турбидиметрии и методом просвечивающей электронной микроскопии.

Определение размеров частиц методом динамического светорассеяния (фотон-корреляционной микроскопии) проводили на установке Comract-Z (ООО Фотокор), которая включает в себя He-Ne лазер с длиной волны света 632,8 нм и мощностью 5-30 мВт. Сигнал от коррелятора обрабатывался с помощью компьютера. Выходными данными расчета являются коэффициент диффузии, средний гидродинамический радиус частиц и параметры полидисперсности. Погрешность измерения не превышает 0,5 нм. Данный метод позволяет с высокой точностью определять среднегидродинамический диаметр частиц (погрешность измерения не превышает 0,5 нм) в дисперсных системах с размерами частиц от 1 нм до 10 мкм.

Размеры частиц методом турбидиметрии рассчитывали, используя уравнение Геллера, для чего измеряли оптическую плотность (D) золь при различной длине волны падающего света λ (в интервале длин волн 460-600 нм). Измерения D проводили с помощью фотоэлектроколориметра КФК -2МП, а значения среднемассового размера частиц рассчитывали в соответствии с методикой, изложенной в [106].

С помощью электронного микроскопа EM-301 Philips определяли распределение частиц по размерам и их форму.

2.2.7. Определение плотности частиц гидрозоля

Поскольку частицы дисперсной фазы в исследуемых системах неоднородны, то для более полной характеристики частиц определяли два параметра: плотность вещества (EuOОН) и плотность дисперсной фазы, которая включает в себя молекулы вещества и молекулы связанной воды.

Плотность оксигидроксида европия определяли по данным пикнометрических измерений золь при различной концентрации EuOОН. Данный метод основан на взвешивании жидкости, занимающей в пикнометре известный объем, найденный весовым способом. Для этого промытый и просушенный пикнометр взвешивали вместе с пробкой на аналитических весах.

Затем пикнометр наполняли дистиллированной водой до метки и выдерживали в течение получаса в термостате при температуре 24°C (температуру термостата поддерживали постоянной), после чего его взвешивали. Аналогичные манипуляции проводили с исследуемым гидрозолем. Погрешность данного метода составляет не более 2 %. Так как состав частиц при уменьшении концентрации золя не изменяется, зависимость плотности золя от массовой концентрации EuOОН выражается линейным уравнением, позволяющим определить его плотность $\rho_{EuOОН}$. Дополнительно плотность оксигидроксида, полученного сушкой золя при 300 °C ксерогеля определяли на автоматическом гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 (Micromeritics Instrument Corp., США)¹.

Плотность частиц дисперсной фазы рассчитывали по данным пикнометрических измерений золя и термогравиметрического анализа геля, полученного из этого золя.

¹ Исследования проведены на оборудовании Центра Коллективного Пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева

2.2.8. Термический анализ

Для изучения поведения исследуемого золя при нагревании проводили термический анализ, который осуществляли на термоанализаторе марки NETZSCH STA 449 C (Германия). При анализе использовали открытые алундовые тигли. В качестве проб для анализа использовались ксерогели золя-1 и золя-2, полученные сушкой при комнатной температуре, а также сконцентрированные с помощью роторного испарителя образцы зольей в виде гелей.

2.2.9. Определение электрофоретической подвижности частиц дисперсной фазы

Электрофоретическую подвижность определяли для расчета электрокинетического потенциала частиц в золе. Для этого использовали метод макроэлектрофореза с подвижной границей золь-контактная жидкость, а также проводили измерения с помощью z-сайзера (ООО Фотокор).

Контактную жидкость для электрофореза готовили с использованием дистиллированной воды и хлорида натрия. Напряженность электрического поля E составляла 95-96 В/м, расстояние между электродами – 0,42 м. В этих условиях скорость перемещения подвижной границы оставалась постоянной в течение всего времени эксперимента (30 минут).

По данным перемещения границы рассчитывали электрофоретическую подвижность:

$$U_{эф} = \frac{a}{\tau \cdot E} \quad (2.5)$$

где a - перемещение границы раздела золь - контактная жидкость; τ - время.

Относительная погрешность определения величины электрофоретической подвижности методом электрофореза составляла 3 %.

Значения $U_{эф}$, полученные методом макроэлектрофореза, практически совпадали со значениями, полученными с помощью z-сайзера, погрешность измерений которого составляла 2 %.

2.2.10. Исследование кинетики коагуляции

Для исследования кинетики коагуляции гидрозоля использовали метод турбидиметрии. Этот метод основан на измерении интенсивности света (оптической плотности), прошедшего через высокодисперсную систему. Интенсивность падающего светового потока ослабляется в результате его рассеяния исследуемой системой.

Турбидиметрические исследования синтезированного золя проводили с помощью фотоэлектроколориметра КФК – 2МП при длине волны 490 нм и ширине кюветы $l = 20$ мм. Измерение оптической плотности исследуемых проб проводили в течение 10 минут с интервалами от 10 до 60 с после введения раствора электролита в гидрозоль. Относительная погрешность измерений составляла 0,5 %. В качестве электролитов использовали NaNO_3 , NaCl и Na_2SO_4 .

Порог быстрой коагуляции определяли графически по зависимости $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ от концентрации электролита [106].

2.2.11. Определение реологических свойств гидрозоля

Реологические свойства гидрозоля изучали методом капиллярной вискозиметрии. При использовании метода капиллярной вискозиметрией был использован термостатируемый капиллярный вискозиметр ВПЖ-2, измерения на котором сводятся к определению времени вытекания жидкости через капилляр с известными геометрическими параметрами. Диаметр капилляра используемого вискозиметра составлял 0,34 мм. В качестве эталонной ньютоновской жидкости использовалась дистиллированная вода.

Значение удельной вязкости рассчитывали по формуле:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} \quad (2.7)$$

где τ и τ_0 – среднее значение времени истечения гидрозольа и воды, соответственно.

2.2.12. Определение флуоресцентных свойств²

Спектры флуоресценции образцов зольа и ксерогелей получали с помощью флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse FL0812M006.

² Исследования проведены на оборудовании Центра Коллективного Пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева

3. Синтез и основные коллоидно-химические свойства гидрозолей EuOOH

3.1. Синтез гидрозолей оксигидроксида европия

Синтез золей осуществляли в двух вариантах. По первому варианту (золь-1) в сильно разбавленный водный раствор нитрата европия при интенсивном перемешивании быстро вливали избыток водного раствора аммиака. Образовавшийся осадок выделяли из системы, используя центрифугу. Для этого получившуюся систему помещали в пробирки центрифуги, перемешивали и осуществляли центрифугирование при 4000 об/мин в течение 10 минут. Затем из пробирок удаляли верхний слой жидкости и заливали новую порцию дистиллированной воды. Степень промывки осадка от избытка электролита контролировали, измеряя электропроводность промывных вод (рис.3.1).

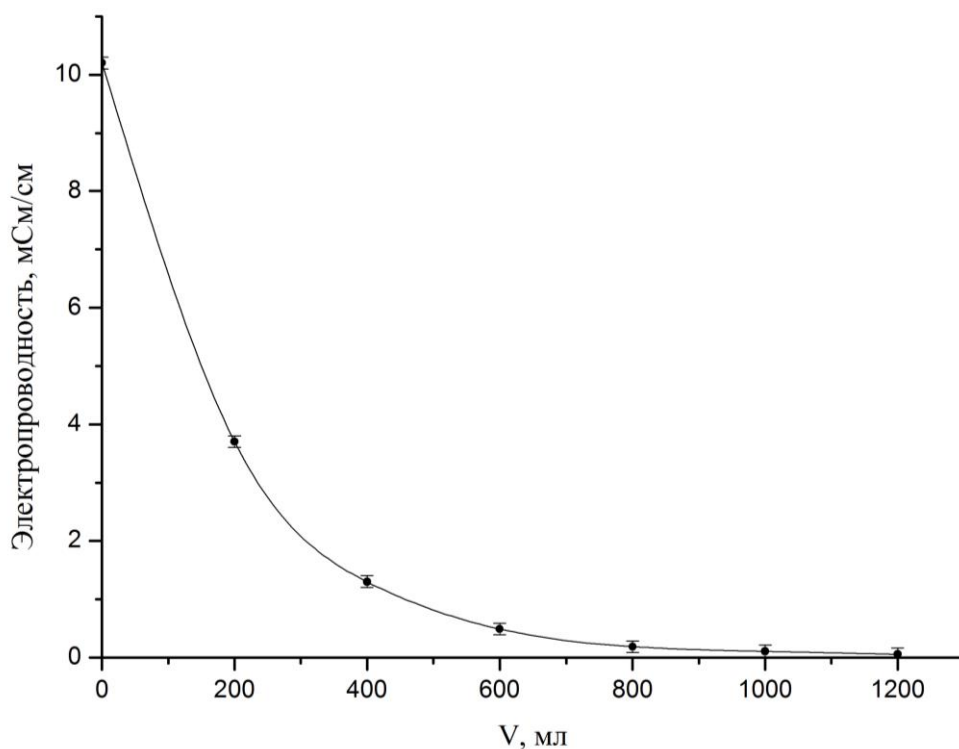


Рисунок 3.1 – Зависимость удельной электропроводности промывных вод от их общего объема.

После нескольких циклов промывки осадок подвергали пятиминутной ультразвуковой обработке с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-А при частоте 25 кГц.

Как правило, для увеличения времени жизни золя, в дисперсионную среду вводят различные стабилизаторы (поверхностно-активные вещества, высокомолекулярные соединения, поликислоты, соли и т.д.). При этом такие добавки могут изменить свойства, как частиц дисперсной фазы, так и гидрозоля в целом. По второму варианту (золь-2) синтез осуществляли также как в случае золя-1, но для увеличения электростатического заряда частиц и повышения устойчивости системы в него добавляли стабилизатор (пептизатор), в качестве которого использовали раствор нитрата европия, вводили его после промывки осадка в центрифуге. После его добавления систему также подвергали пятиминутному воздействию ультразвука. Нитрат европия в зависимости от концентрации может выступать не только как стабилизатор, но и как коагулянт, поэтому было необходимо установить количество $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, которое требуется для стабилизации золя.

Оптимальную концентрацию пептизатора в системе определяли путем контроля стабильности турбидиметрическим методом образцов золя-2 с различным содержанием нитрата европия. На рисунке 3.2. и в таблице 3.1. представлены результаты оптических измерений образцов зольей во времени.

Таблица 3.1. Оптическая плотность образцов золя при различных концентрациях пептизирующего агента.

Концентрация пептизирующего агента, моль/л	D_0	D_1	D_{16}	$D_1 - D_0$	$D_1 - D_{16}$
0,5	0,595	0,395	0,15	0,200	0,245
1,0	0,476	0,208	0,136	0,268	0,072
1,5	0,218	0,143	0,750	0,075	-0,607

Концентрация пептизирующего агента, моль/л	D_0	D_1	D_{16}	D_1-D_0	D_1-D_{16}
2,0	0,183	0,108	0,353	0,075	-0,245
2,5	0,442	0,151	0,219	0,291	-0,065

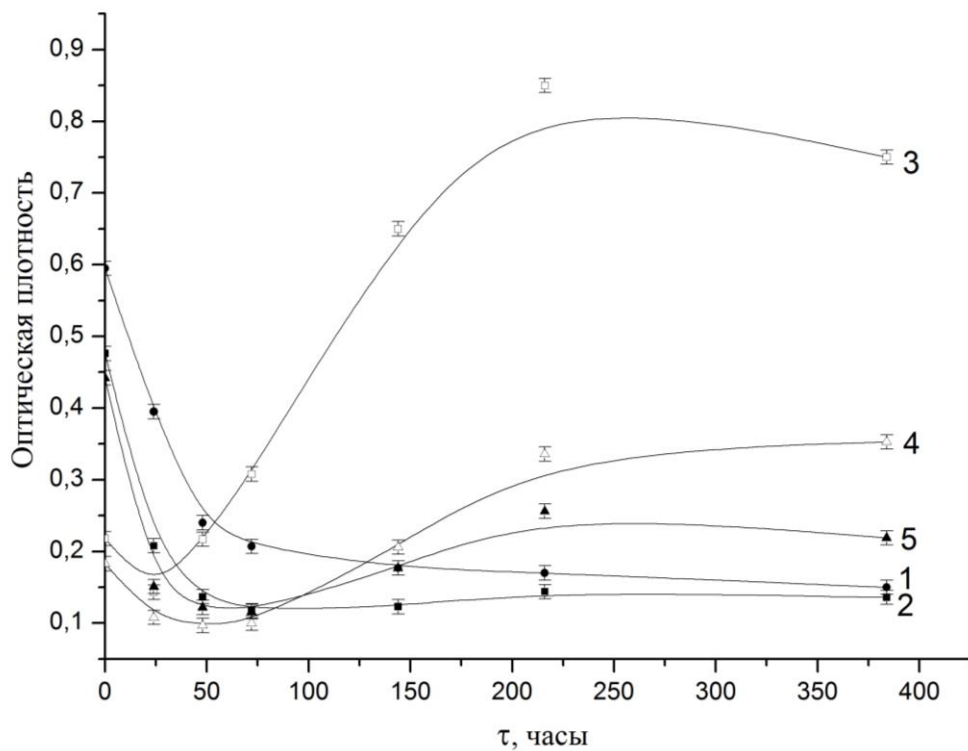


Рисунок 3.2 – Зависимость оптической плотности образцов золей от времени при различных концентрациях пептизатора: 1 – 0,5 ммоль/л; 2 – 1 ммоль/л; 3 – 1,5 ммоль/л; 4 – 2 ммоль/л; 5 – 2,5 ммоль/л.

Спустя сутки после синтеза оптическая плотность всех образцов резко снижалась. Скорее всего, это связано с уменьшением размера частиц за счет пептизации. Однако с течением времени оптическая плотность образцов изменялась по-разному.

Рост оптической плотности образцов с концентрацией нитрата европия от 1,5 до 2,5 ммоль/л связан, скорее всего, с образованием агрегатов. При этом, для

концентрации 1,5 ммоль/л на кривой наблюдается некоторое снижение оптической плотности, визуально спустя шестнадцать дней в этом образце наблюдалась седиментация. Наиболее стабильными оказались образцы золя с содержанием пептизатора 0,5 и 1 ммоль/л.

Концентрацию дисперсной фазы в золях определяли с помощью фотометрического титрования, а также методом термогравиметрии. Значения концентрации, полученные данными методами, примерно равны, поэтому в дальнейшем в работе для определения концентрации использовали метод фотометрического титрования. Максимальная концентрация дисперсной фазы золя-1 составляла 2 % масс. Концентрация дисперсной фазы в золе-2 была несколько меньше, чем в золе-1, и составляла 1-1,5 % масс. В качестве примера на рис. 3.3 приведена кривая фотометрического титрования золя-1. Концентрацию дисперсной фазы в золях рассчитывали по формуле (2.1).

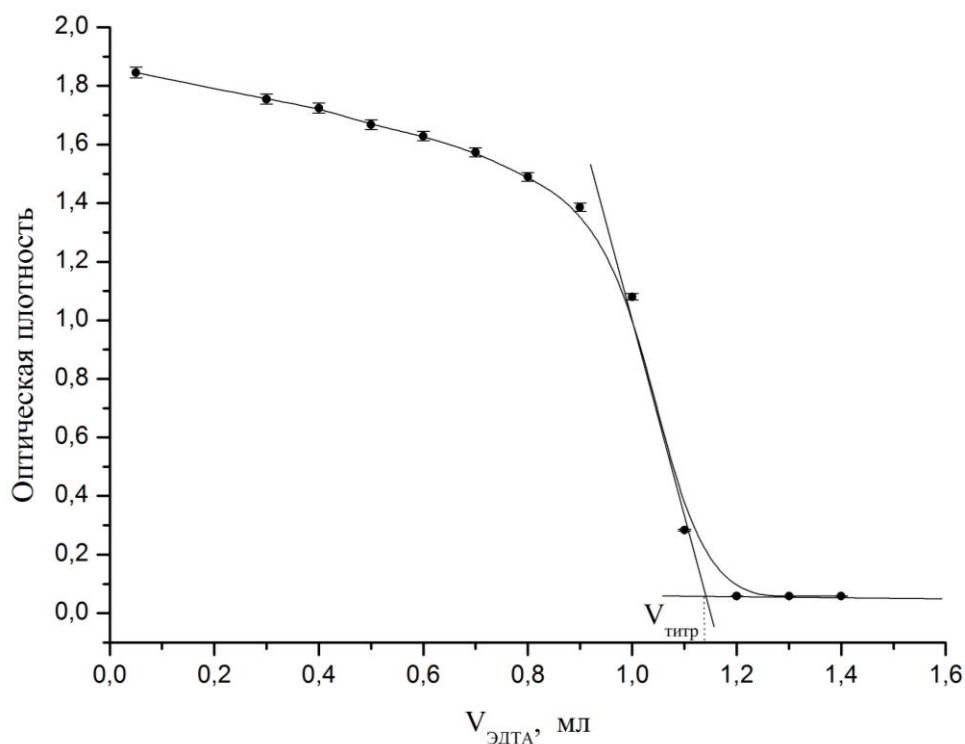


Рисунок 3.3 – Кривая фотометрического титрования золя-1.

Синтезированные золи имели $pH \approx 7,4-7,6$ и без изменения состава дисперсионной среды (изменение pH среды, введение электролита) были агрегативно (контролировали путем измерения оптической плотности) и

седиментационно устойчивы (осадок не образовывался). По истечении 6-8 месяцев после получения их оптическая плотность практически не изменялась и образование осадка не наблюдалось. Следует отметить, что с помощью роторного испарителя концентрацию зелей можно было увеличить, но только до концентрации дисперсной фазы 35-40 г/л и при этом в них возникала гелевая структура.

3.2. Фазовый состав и размер частиц дисперсной фазы

Для того чтобы определить состав дисперсной фазы, исходные системы были высушены при комнатной температуре. На рисунке 3.3 приведена рентгенограмма порошка ксерогеля золя-1.

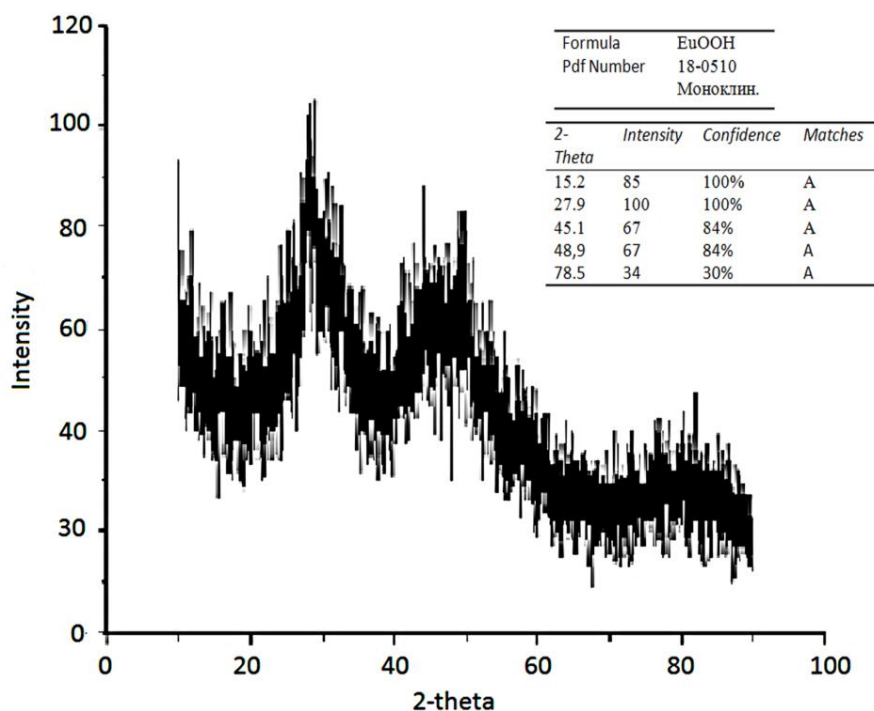


Рисунок 3.4 – Рентгенограмма порошка ксерогеля золя-1.

По данным рентгенофазового анализа [107] было установлено, что частицы в исследуемых золях слабо закристаллизованы и состоят, в основном, из оксигидроксида европия, однако, нельзя исключать образование полимерных форм и комплексных соединений.

Методом просвечивающей электронной микроскопии были получены микрофотографии частиц дисперсной фазы (см. рис. 3.5.)

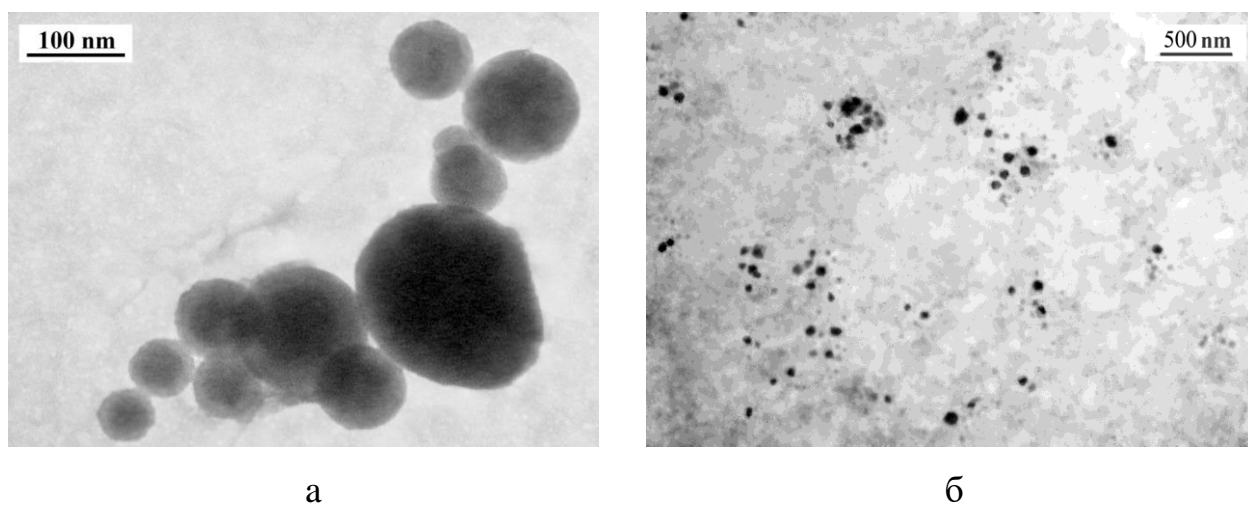
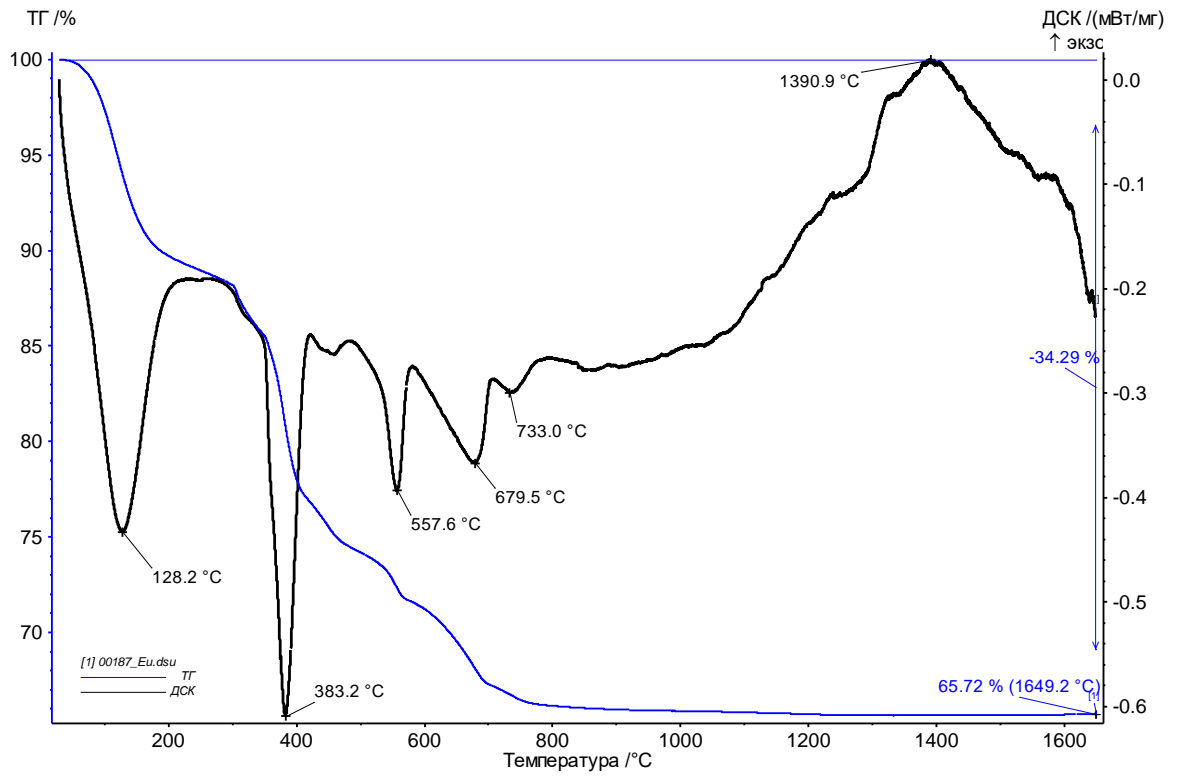


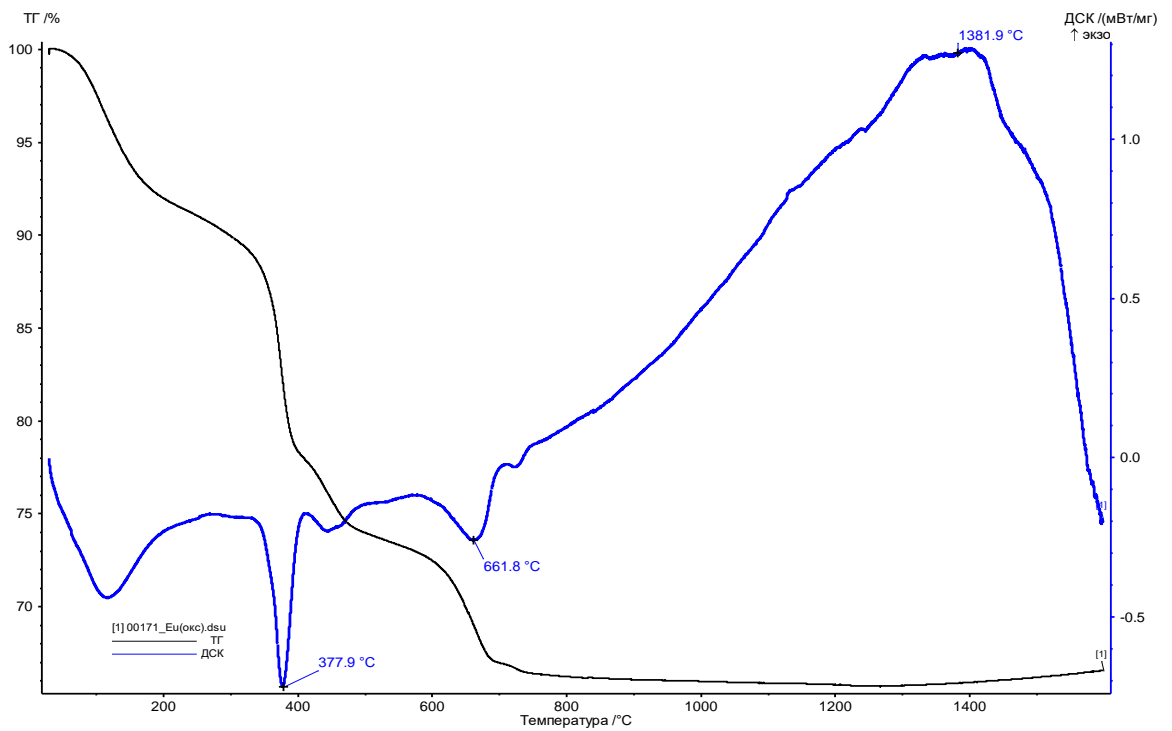
Рисунок 3.5 – Микрофотографии дисперсной фазы золя-1 (а) и золя-2 (б).

Из рисунка 3.5. видно, что синтезированные золи полидисперсны и частицы в них имеют форму близкую к сферической. При этом размеры частиц в золе-2 несколько меньше, чем в золе-1. В то же время, данные фотон-корреляционной спектроскопии показали, что средний размер (диаметр) частиц в золе-1 и золе-2 существенно не различается и составляет 130 и 120 нм соответственно.

На дериватограммах порошков ксерогелей (рис.3.6), полученных сушкой зольей при комнатной температуре, присутствуют несколько пиков с эндотермическим эффектом, которые должны соответствовать потере связанной и свободной воды, а также разложению соединений европия. Пик около 380 °С предположительно соответствует распаду кислородсодержащих соединений европия. На дериватограмме золя-1 наблюдается два близкорасположенных пика, которые, скорее всего, отвечают разложению остаточного количества нитрата европия. В случае золя-2 при этих же значениях температуры пик один и на кривой потере массы виден более резкий спад, это может быть следствием добавления дополнительного количества нитрата европия в качестве стабилизатора. Потеря массы образцов прекращается при температуре около 800 °С, что соответствует окончательному переходу всех соединений в оксид европия.



а



б

Рисунок 3.6 – Термический анализ (ДСК) ксерогелей (а – золь-1; б – золь-2).

3.3. Плотность и строение частиц дисперсной фазы

Плотность является одной из важнейших характеристик вещества. Используя значение плотности дисперсной фазы можно определить такие важные характеристики дисперсной системы, как эффективный объем, занимаемый дисперсной фазой, и удельную поверхность частиц (в м²/кг).

В рамках данного исследования были проведены пикнометрические измерения образцов золя-1 (полученный без пептизатора) с различной концентрацией. Такой способ определения плотности является наиболее простым для систем, разбавление которых не сопровождается изменением состава дисперсной фазы. В этом случае зависимость плотности золя ρ_z от его массовой концентрации c должна быть линейной и плотность частиц ρ определяется по значению тангенса угла наклона прямой [108].

$$\rho_z = \rho_0 + \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \cdot c \quad (3.1)$$

где ρ_0 – плотность дисперсионной среды, c – массовая концентрация золя.

Если предположить, что частицы дисперсной фазы имеют плотную структуру и состоят только из молекул оксогидроксида европия, то плотность частиц будет определяться по зависимости плотности золя от концентрации EuOОН (рисунок 3.7). Проведенные пикнометрические измерения золя показали, что в интервале концентраций EuOОН от 0,5 до 18 г/л указанная зависимость линейна. Отклонение от прямой на графике зависимости $\rho_z - c$ в области малых концентраций оксогидроксида связано, как будет показано далее, с изменением размеров частиц в золе. Измерения же плотности золь при больших c исключались вследствие структурирования системы.

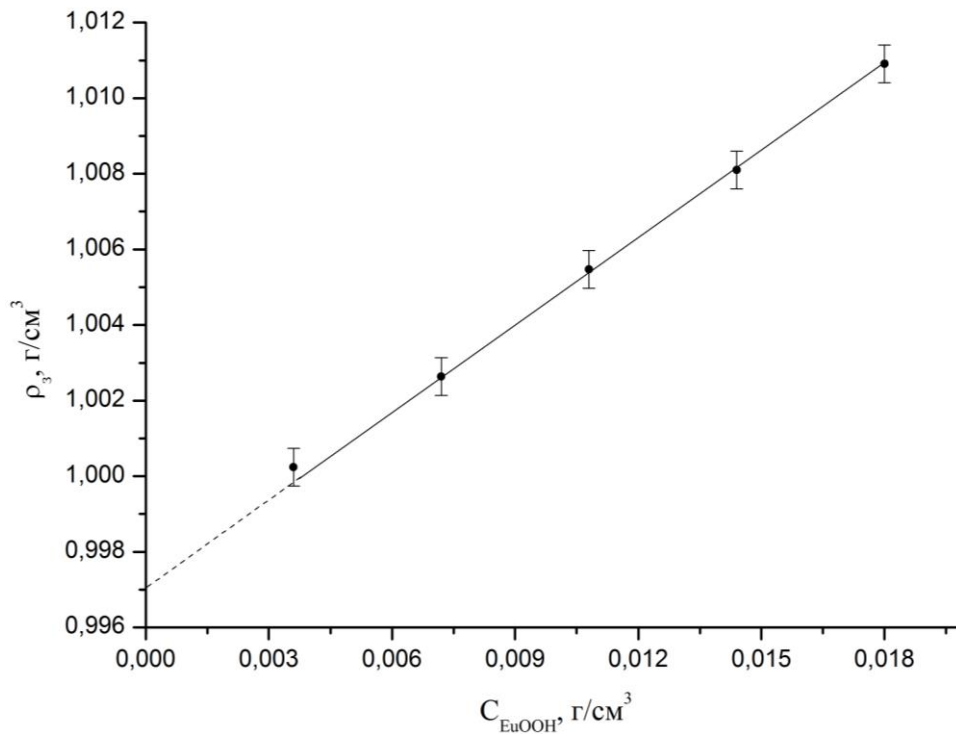


Рисунок 3.7 – Зависимость плотности золя от концентрации EuOOH.

Расчеты по данным пикнометрических измерений показали, что плотность EuOOH в исследуемом золе составляет 3,89 г/см³. Несмотря на небольшое число экспериментальных точек на линейном участке зависимости $\rho_3 - c$, полученное значение плотности частиц можно было бы считать вполне достоверным, поскольку отрезок, отсекаемый прямой на рисунке 3.7 с высокой точностью соответствует плотности дисперсионной среды при температуре измерений. Однако последующие расчеты размеров частиц EuOOH по результатам седиментационного анализа зольей с помощью центрифуги показали, что это не так, и средний размер частиц, найденный таким методом при использовании установленного значения плотности частиц, оказался почти в два раза меньше средних размеров частиц, определенных другими методами. Такое существенное расхождение в значениях размеров частиц, найденных методами светорассеяния и седиментационного анализа, учитывая, что они дают усредненное значение одного и того же типа, можно объяснить только тем, что в действительности частицы в исследуемых золях имеют плотность намного меньшую, чем мы получили на основании данных измерения плотности зольей.

Поэтому было сделано предположение, что частицы EuOON неоднородны по структуре и содержат большое количество связанной воды. В этом случае при построении зависимости $\rho_3 - c$ необходимо использовать значения концентрации дисперсной фазы $c_{д.ф.}$.

Концентрацию дисперсной фазы в золе с учетом связанной воды, можно выразить рассчитать следующим образом:

$$c_{д.ф.} = \frac{m_{д.ф.}}{V_3} = \frac{m_{EuOON} + m_{H_2O}^*}{V_3} = \frac{m_{EuOON} + n \cdot m_{EuOON}}{V_3} = c_{EuOON} + n \cdot c_{EuOON} \quad (3.2)$$

где $m_{H_2O}^*$ - масса связанной воды, n – отношение массы связанной воды частицами дисперсной фазы к массе EuOON.

Для того чтобы определить количество связанной воды, а, следовательно, и величину n , был проведен термогравиметрический анализ золя-1 в виде геля (концентрирование золя осуществляли с помощью роторного испарителя) с концентрацией 40 г/л. Следует отметить, что при концентрировании золя испаряется только вода из дисперсионной среды, то есть соотношение n в золе и в геле одинаково. Дериватографические измерения проводили в интервале температур от 20 до 110 °С. При достижении температуры 110 °С образец геля выдерживали при этой температуре в течение одного часа. Исследования показали, что максимальная потеря массы образца геля после нагревания его в указанных условиях составляет 89,53%.

Неизменность массы остатка образца в процессе столь длительной выдержки его при температуре 110 °С позволяет считать, что установленное значение уменьшения массы исходного образца геля отражает только испарение дисперсионной среды из него, а молекулы связанной воды, находящиеся внутри частиц EuOON и на их поверхности, при этом практически не удаляются.

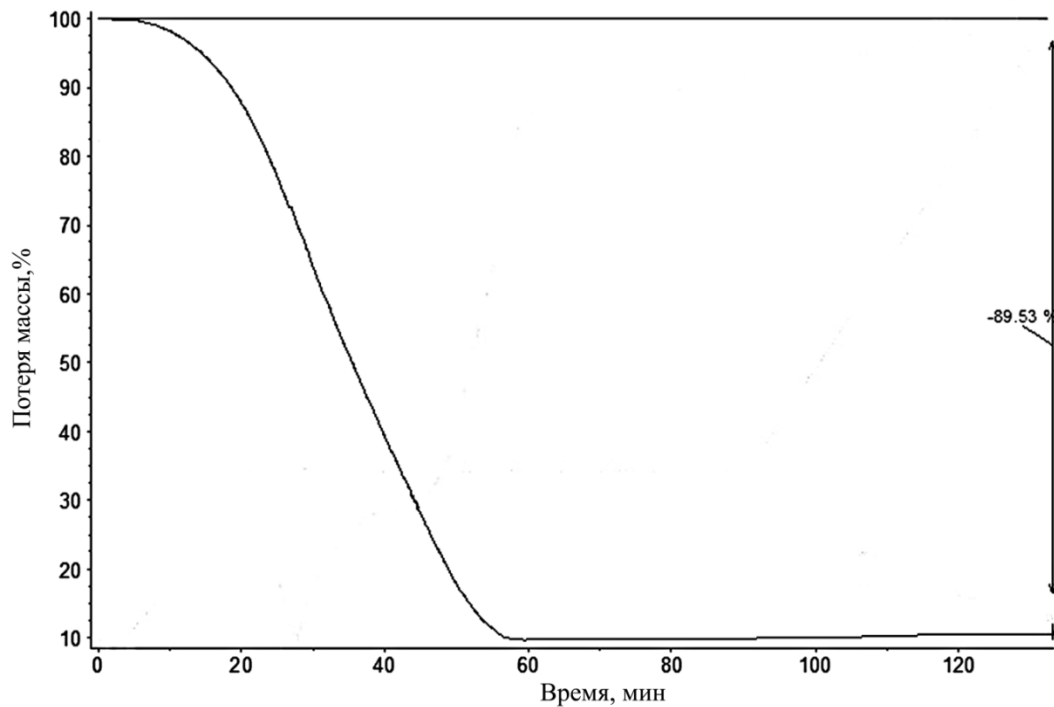


Рисунок 3.8 – Потеря массы геля при высушивании (110 °C).

Помимо термогравиметрического анализа для расчета количества связанной воды определяли плотность исходного геля ρ_2 . Значение ρ_2 рассчитывали по данным измерения его массы и объема в предварительно прокалиброванных весовым методом мерных цилиндрах. Измерения проводили несколько раз и значение ρ_2 находили как среднее арифметическое, которое составило $1,057 \text{ г/см}^3$. Тогда, если принять первоначальный объем геля $V_2 = 100 \text{ см}^3$ и, соответственно, его массу $m_2 = 105,7 \text{ г}$, то остаток дисперсной фазы должен быть равным $11,07 \text{ г}$. Это значение массы остатка геля после его нагревания соответствует массе дисперсной фазы с учетом молекул связанной воды в исходном геле объемом 100 см^3 . При известной массе оксигидроксида европия в таком образце геля было определено отношение массы связанной воды к массе оксигидроксида европия n , которое составило $1,75$. Определив значение n по формуле (3.2) рассчитали концентрацию дисперсной фазы $c_{д.ф.}$ при различных c_{EuOOH} .

Зависимость плотности золя от концентрации дисперсной фазы представлена на рисунке 3.9.

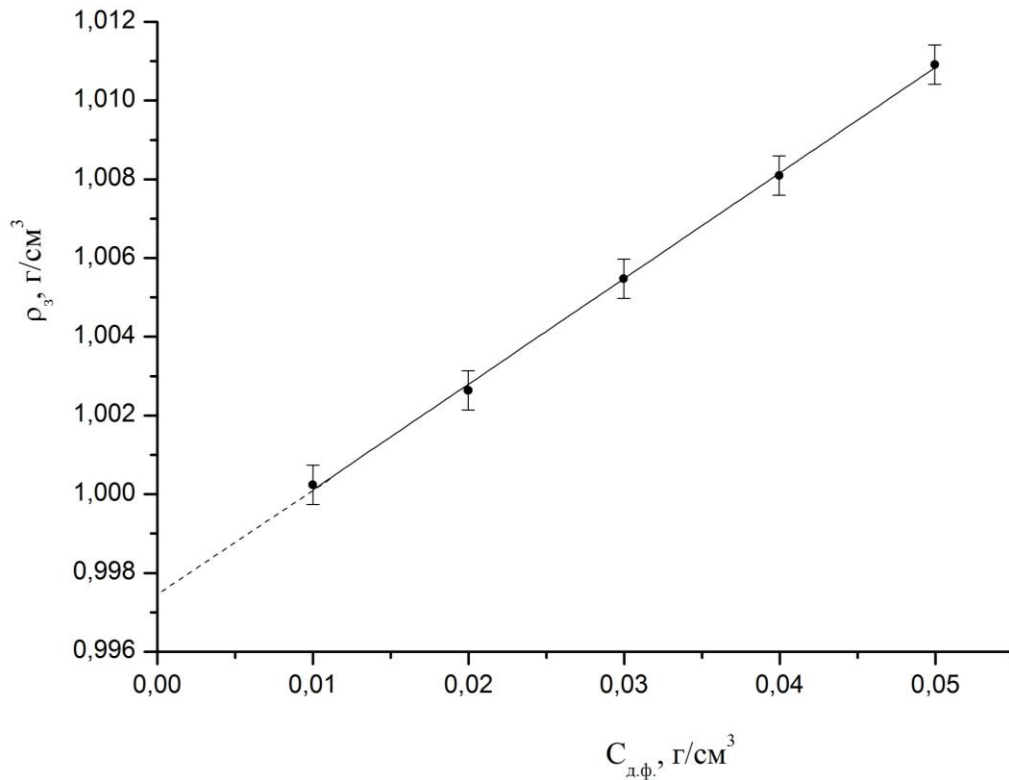


Рисунок 3.9 – Зависимость плотности золя от концентрации дисперсной фазы.

Расчеты по данным, приведенным на этом рисунке, показали, что плотность дисперсной фазы в золях оксигидроксида европия существенно ниже, чем ρ_{EuOON} и составляет 1,37 г/см³. Безусловно, проведенные расчеты дают лишь приблизительное значение $\rho_{д.ф.}$. Однако, учитывая тщательность проведения промывки осадка в процессе получения золь, все же можно считать, что масса остатка геля после его нагревания при температуре 110 °С определяется, в основном, массой оксигидроксида европия в дисперсной фазе, а также массой связанной воды, входящей в состав частиц и поверхностных слоев на них, а вклад примесных ионов, содержащихся в дисперсионной среде, ничтожно мал.

Полученное же ранее значение плотности дисперсной фазы 3,89 г/см³ должно примерно соответствовать значению плотности оксигидроксида европия. Для подтверждения этого, образцы ксерогеля были подвергнуты термической обработке при 300 °С до постоянной массы образца. С помощью автоматического гелиевого пикнометра была измерена плотность получившегося порошка. Она составила 3,92 г/см³, что подтверждает правильность изложенных выше расчетов.

Анализируя полученные данные, можно предположить две возможные модели строения частиц дисперсной фазы в исследуемых системах:

- 1) Частица представляет собой плотное ядро, состоящее из молекул EuOON , окруженное менее плотным гелеобразным слоем
- 2) Частицы имеют пористую структуру с высоким внутренним содержанием связанной воды.

Используя полученное значение плотности частиц и данные термического анализа, можно рассчитать толщину гидратной оболочки частиц для первой модели по следующей формуле:

$$\delta = \frac{d}{2} \left[\left(\frac{\phi_{\text{эф}}}{\phi} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (3.3)$$

где δ – толщина гидратного слоя; d – диаметр частиц дисперсной фазы $\phi_{\text{эф}}$ – объемная доля дисперсной фазы с учетом гидратации; ϕ – объемная доля дисперсной фазы без учета гидратации.

Расчеты по уравнению (3.3) показали, что при среднем диаметре частиц 130 нм, толщина гидратного слоя должна быть равной 50 нм, что маловероятно. Поэтому модель строения частиц в виде плотного ядра и менее плотной оболочки для исследуемых систем, по-видимому, иная. Скорее всего, частицы синтезированных гидрозолей имеют пористую структуру, а молекулы связанной воды находятся как внутри, так и на поверхности частиц. О наличии на поверхности частиц оксогидроксида европия развитых гель-слоев свидетельствуют микрофотографии, полученные в результате электронно-микроскопических исследований золей. На них (см. рис. 3.5. а) отчетливо видны неплотные и рыхлые оболочки вокруг частиц, но существенно меньшие по толщине, чем диаметр плотного ядра.

Образование на частицах гидратных оболочек подтверждается результатами измерений вязкости золей при больших разбавлениях. В работе [43] было показано, что толщина таких внешних гидратных оболочек очень сильно зависит от состава дисперсионной среды и существенно увеличивается при

разбавлении золей. В результате этого реологическое поведение золей, на поверхности частиц которых имеются подобные граничные слои, не подчиняется уравнениям, описывающим зависимость удельной вязкости $\eta_{уд}$ дисперсных систем от их концентрации c и при малых c наблюдается не уменьшение, как обычно, значений приведенной вязкости ($\eta_{уд}/c$), а, наоборот, ее повышение.

На рисунках 3.10 и 3.11 приведены концентрационные зависимости приведенной вязкости, полученные с помощью капиллярного вискозиметра для разбавленных золей оксигидроксида европия. Из них видно, что в области малых концентраций разбавление как золя-1, так и золя-2 сопровождается довольно резким ростом значений $\eta_{уд}/c$.

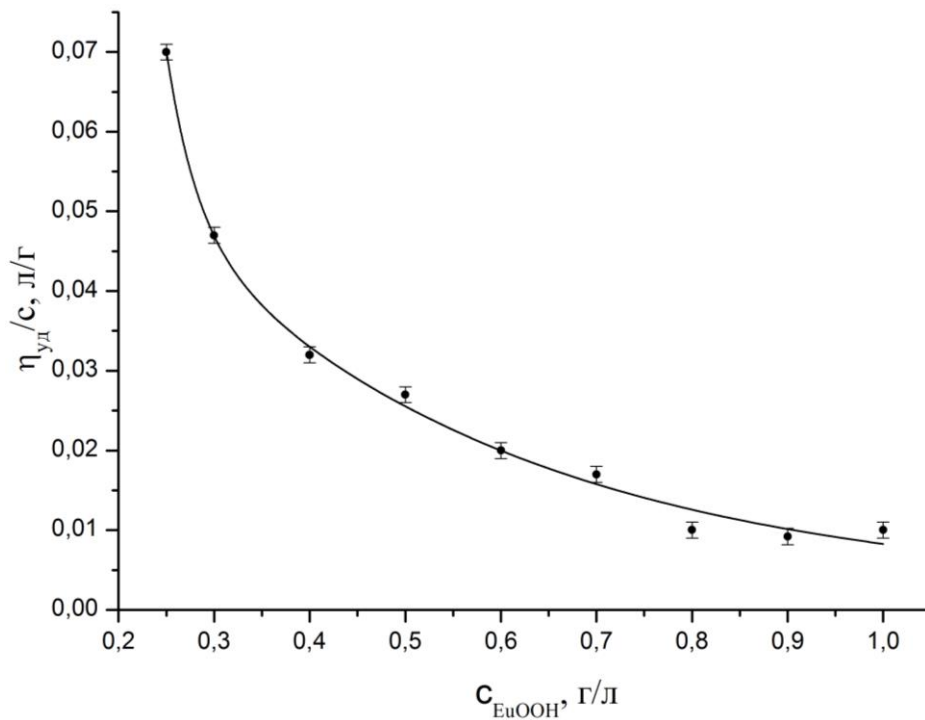


Рисунок 3.10 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации EuOОН для золя-1

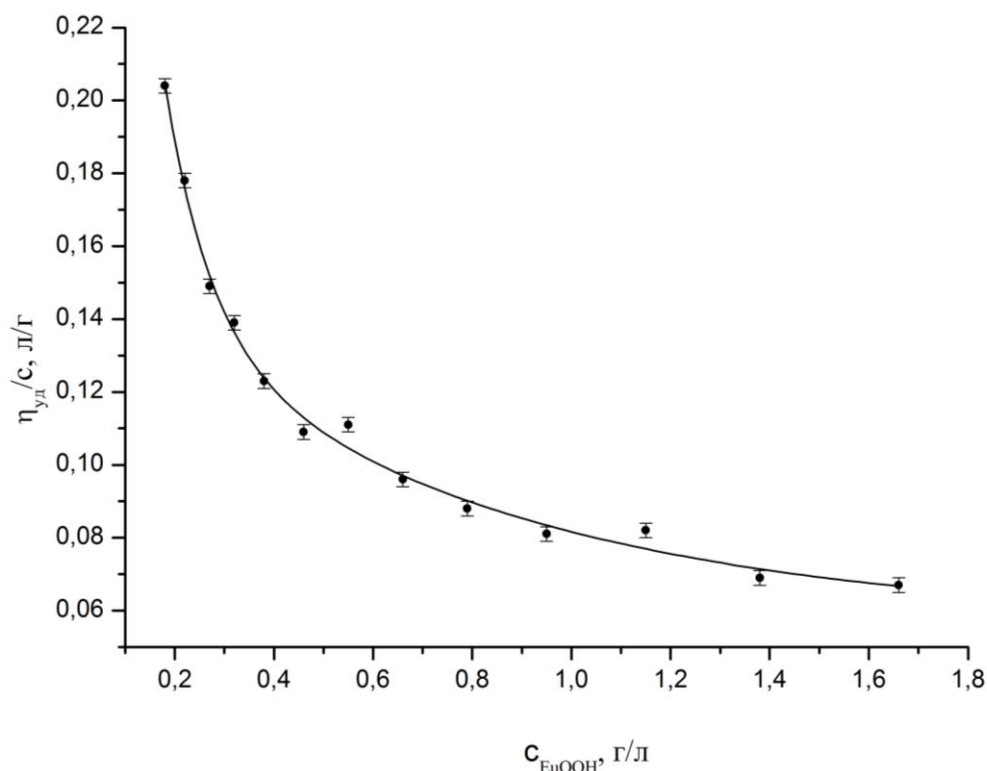


Рисунок 3.11 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации EuOОН для золя-2.

Подобное поведение характерно для растворов полимерных электролитов, в которых проявляется так называемый полиэлектролитный эффект. Полиэлектролитный эффект проявляется в разбухании клубков макромолекул при уменьшении концентрации растворов. Такое поведение систем вполне могло бы иметь место в соответствии со второй моделью строения частиц. Однако это, по-видимому, не проявляется, так как 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 EuOОН, найденными методами светорассеяния и электронной микроскопии. Поэтому наблюдаемый рост приведенной вязкости при уменьшении концентрации исследуемых зелей, прежде всего, отражает изменение толщины поверхностных слоев на частицах EuOОН. Такой же вывод

был сделан ранее при исследовании реологических свойств гидрозолей оксигидроксида иттрия и бемита [42, 109]

Здесь необходимо отметить, что рост приведенной вязкости при разбавлении гидрозолей может быть вызван и другим эффектом – электровязкостным. Этот эффект связан с наличием на поверхности частиц двойных электрических слоев, обуславливающих возникновение при их движении сил отталкивания. Однако расчеты по уравнению Смолуховского [110], связывающего приведенную вязкость золя с ζ -потенциалом частиц, показал, что для исследуемых систем наличие ДЭС на их поверхности оказывает несущественное влияние на значение приведенной вязкости. Поэтому электровязкостным эффектом для гидрозолей EuOОН можно пренебречь.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что частицы EuOОН являются пористыми, но также имеют поверхностные гидратные слои, толщина которых может значительно изменяться при изменении состава дисперсионной среды. Для исследуемых золь характерна сильно выраженная склонность к образованию пространственных структур.

4. Факторы агрегативной устойчивости и коагуляция золей оксогидроксида европия

Агрегативная устойчивость большинства водных дисперсных систем, в первую очередь, определяется действием электростатической составляющей расклинивающего давления и, соответственно, зависит от pH дисперсионной среды. В связи с этим были проведены электрофоретические исследования синтезированных золей при различных pH (pH среды изменяли путем добавления HNO_3 и $NaOH$). По измеренным значениям электрофоретической подвижности рассчитывали значение ζ -потенциала. Для этого использовали уравнение Генри с поправкой на поляризацию ДЭС [111]:

$$U_{\phi} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{3\eta} \zeta f(kr) \quad (4.1)$$

где η – вязкость дисперсионной среды; ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; ε_0 – электрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, $f(kr)$ – функция, изменяющаяся от 1 при малых значениях kr до 1,5 – при высоких значениях kr , r – радиус кривизны поверхности, k – величина, обратная толщине диффузной части ДЭС.

Согласно Охшине, функция f для непроводящих частиц равна

$$f(kr) = 1 + \frac{1}{2} \left[1 + \frac{2,5}{kr[1 + 2 \exp(-kr)]} \right]^{-3} \quad (4.2)$$

К сожалению, осуществить электрофоретические измерения в широком интервале значений pH не удалось, поскольку при $pH \geq 9,0$ наблюдалась агрегация частиц, а при $pH \geq 9,5$ – гелирование золей.

Зависимости электрофоретического потенциала частиц от pH среды в золе-1 и в золе-2 приведены на рисунке 4.1. Из него следует, что частицы в исследуемых золях при всех значениях pH дисперсионной среды 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 оксогидроксида европия должны быть устойчивы к агрегации. Однако результаты турбидиметрических исследований (см. рис. 4.2) несколько противоречат такому предположению.

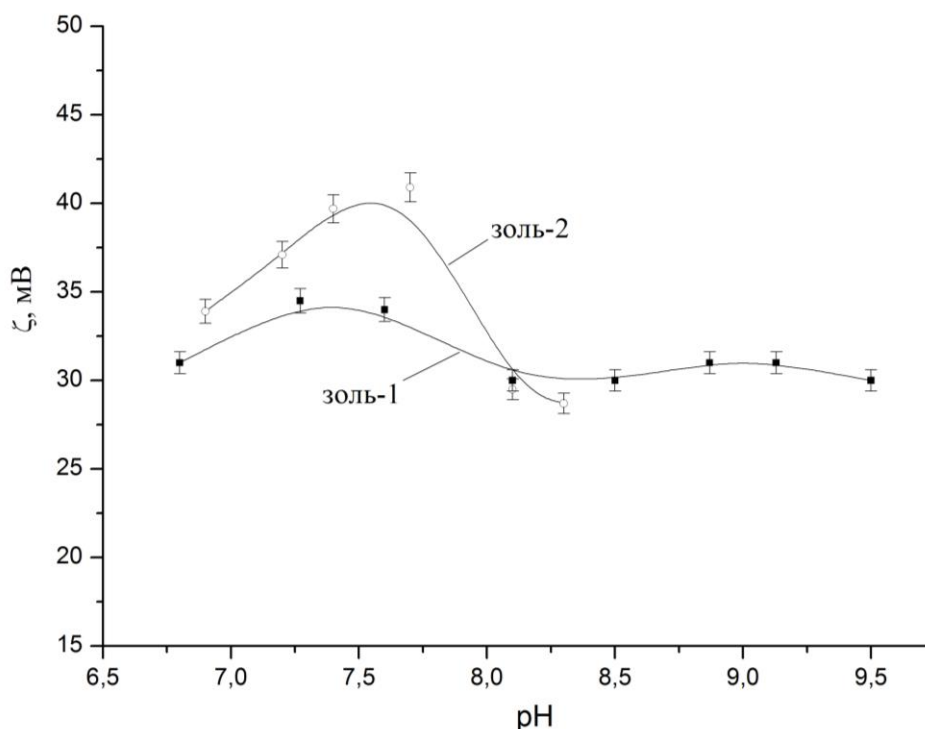


Рисунок 4.1 – Влияние pH дисперсионной среды на ζ -потенциал частиц дисперсной фазы ($c_{EuOOH} = 1$ г/л)

Как видно из приведенных на рисунке 4.2 данных, золь-1 оксогидроксида 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. Подобный вид зависимости оптической плотности от pH дисперсионной среды был установлен ранее при исследовании гидрозоль $YOOH$ [112]. Наличие трех участков на кривой зависимости $D - pH$ для золя-1, представленной на рис.4.2 объясняется следующим образом. При pH

$< 7,0$ происходит растворение частиц EuOON и при понижении pH среды этот процесс усиливается, поэтому оптическая плотность золя закономерно уменьшается. Рост значений оптической плотности на третьем участке зависимости $D - pH$ отражает переход системы в агрегативно неустойчивое состояние, сопровождающееся возникновением в ней межчастичных контактов.

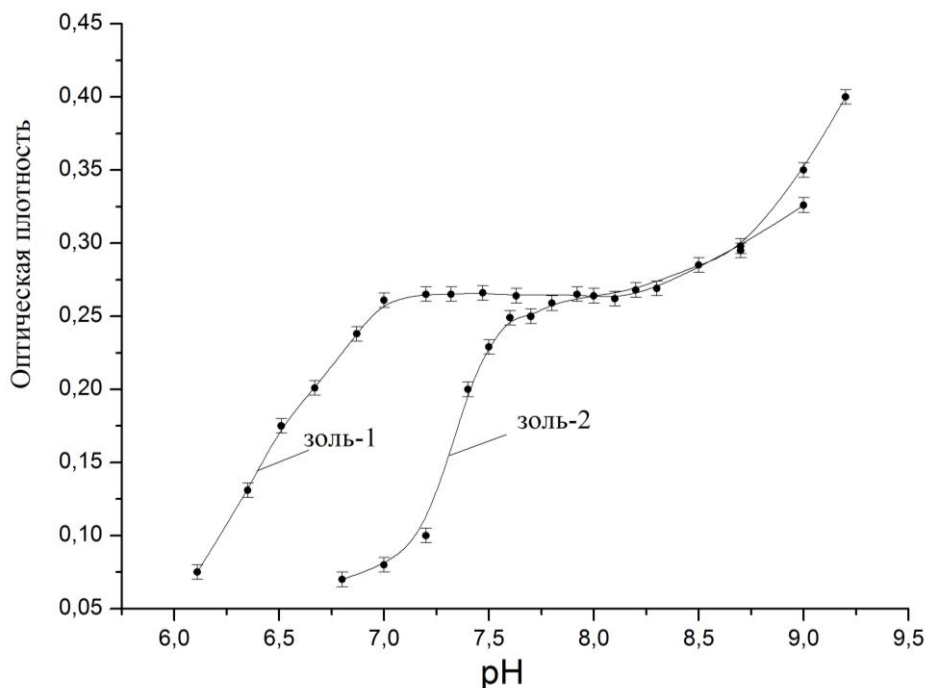


Рисунок 4.2 – Зависимость оптической плотности золя-1 и золя-2 ($c_{\text{EuOON}} = 1$ г/л) от pH дисперсионной среды

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. 4.2). 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 золь при изменении pH связано с тем, что частицы EuOON 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. В золе-1 такие контакты возникают при $pH \geq 8,2$, а в золе-2 при $pH \geq 8,0$.

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 оксигидроксида европия при pH их агрегативной неустойчивости.

Турбидиметрические измерения зольей EuOOH , 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 pH 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 найденные значения ζ -потенциала частиц EuOOH , возможно только при агрегации их на дальних расстояниях.

Дальняя агрегация характерна для дисперсных систем, содержащих крупные частицы [63], но как это было показано в [113], она может протекать и в золях, если размер частиц в них не слишком мал. Так, согласно [114], в латексах

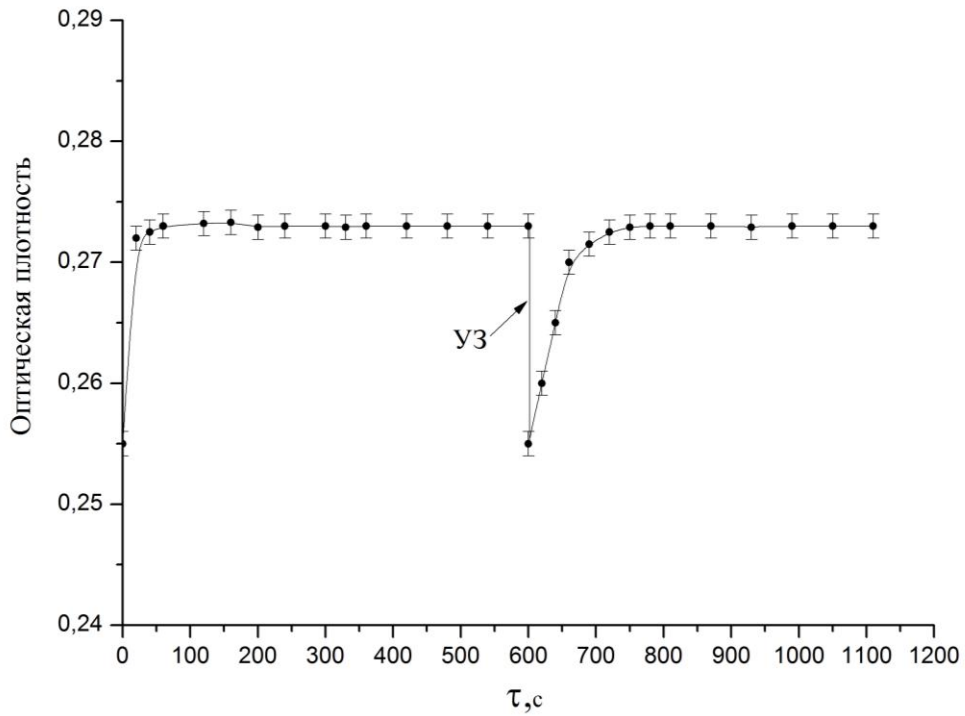
агрегация частиц во втором минимуме наблюдалась при размерах частиц $d \geq 100$ нм. Не исключено, что при высоких значениях константы Гамакера агрегация частиц во втором минимуме может иметь место и при меньших их размерах. Здесь следует отметить, что дальняя агрегация в золях с сильно заряженными частицами таких размеров в отсутствие электролита, практически невозможна, так как в этом случае и на дальних расстояниях между частицами энергия их электростатического отталкивания $U_э$ превышает значение энергии молекулярного притяжения $U_м$. Поэтому дальняя коагуляция таких систем может происходить лишь при добавлении в них определенных порций индифферентного электролита, при которых вследствие роста ионной силы среды и, соответственно понижения $U_э$, может появиться неглубокий второй минимум.

Такой же эффект, обусловленный ослаблением сил электростатического отталкивания частиц, может проявиться и при изменении pH среды, только в этом случае основной причиной их агрегации на дальних расстояниях, скорее всего, должно быть не сжатие двойных электрических слоев, а частичная нейтрализация заряда межфазной поверхности и, как следствие, уменьшение потенциала диффузного слоя. В рассматриваемых системах при небольшом увеличении pH среды ионная сила почти не изменяется, поэтому можно полагать, что в этой области pH агрегация частиц EuOОН во втором энергетическом минимуме происходит преимущественно вследствие адсорбции ОН^- ионов.

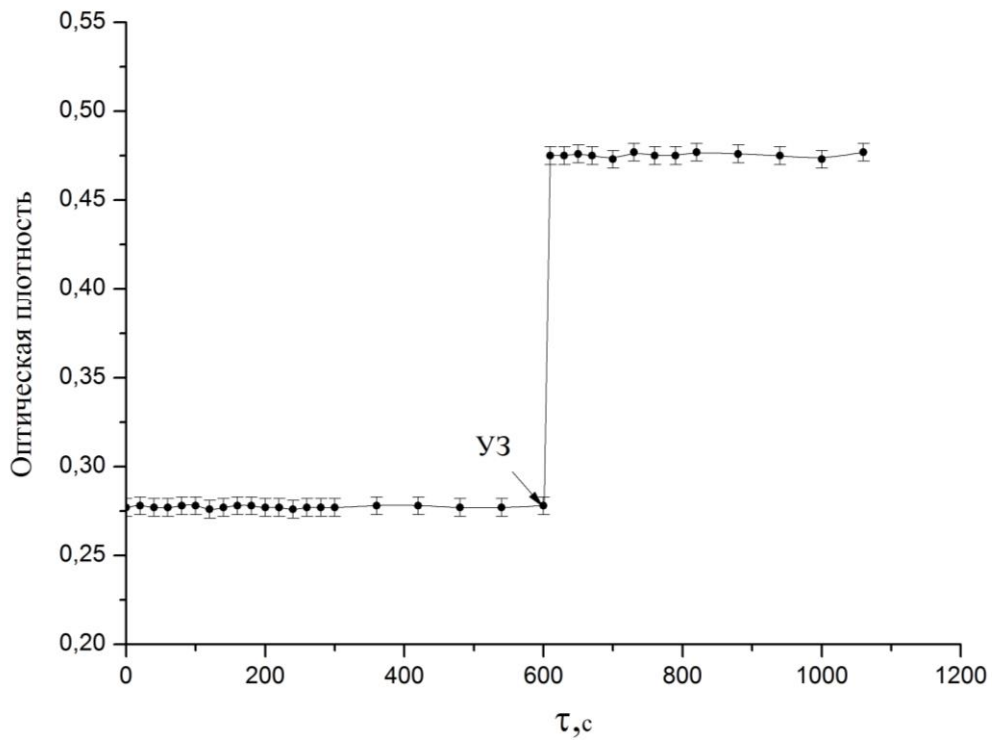
Необходимо отметить, что обратимый характер агрегации частиц оксигидроксида европия наблюдался лишь в слабощелочной среде. Так дальняя агрегация частиц в золе-1 происходила при pH от 8,2 до 8,7, а в золе-2 – при pH среды от 8,0 до 8,6 (рис.4.3 – 4.4. (а)). При более высоких значениях pH среды исследуемые золи уже коагулировали в первой потенциальной яме, о чем свидетельствует отсутствие их дезагрегирования даже при длительном воздействии ультразвука (рис.4.3- 4.4 (б)).

Это указывает на то, что при больших pH среды в структуре поверхностных слоев на частицах EuOОН происходят настолько существенные изменения, что потенциальный барьер, препятствующий их агрегации в первом

минимуме, исчезает, и силы притяжения уже начинают превалировать над силами отталкивания при любых зазорах между ними.

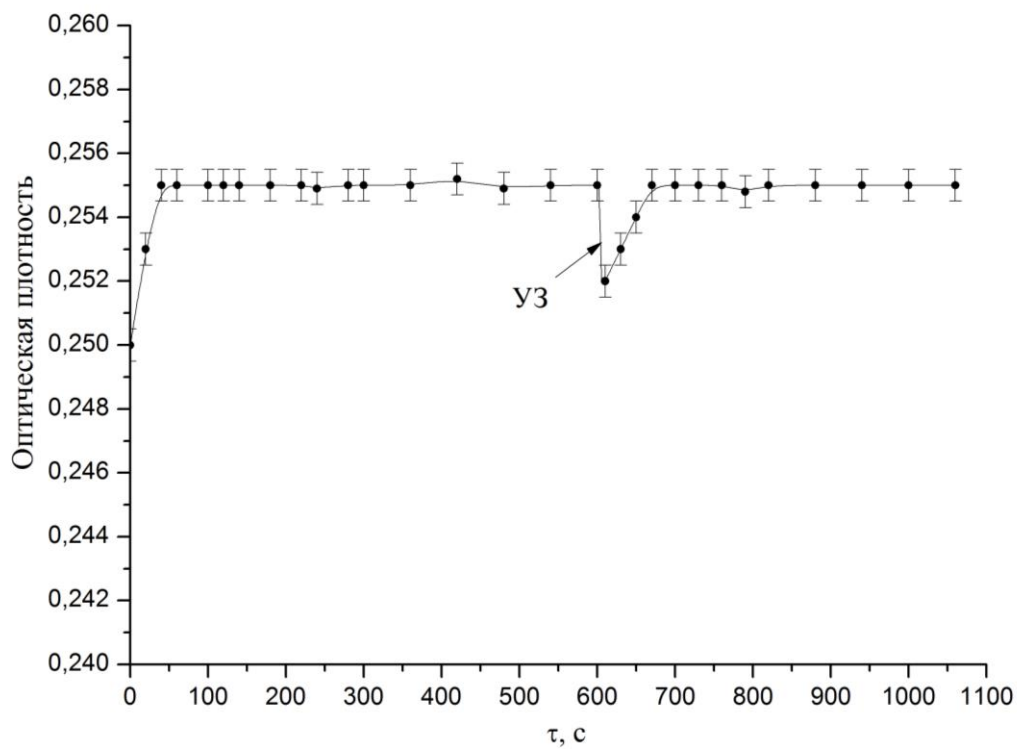


а

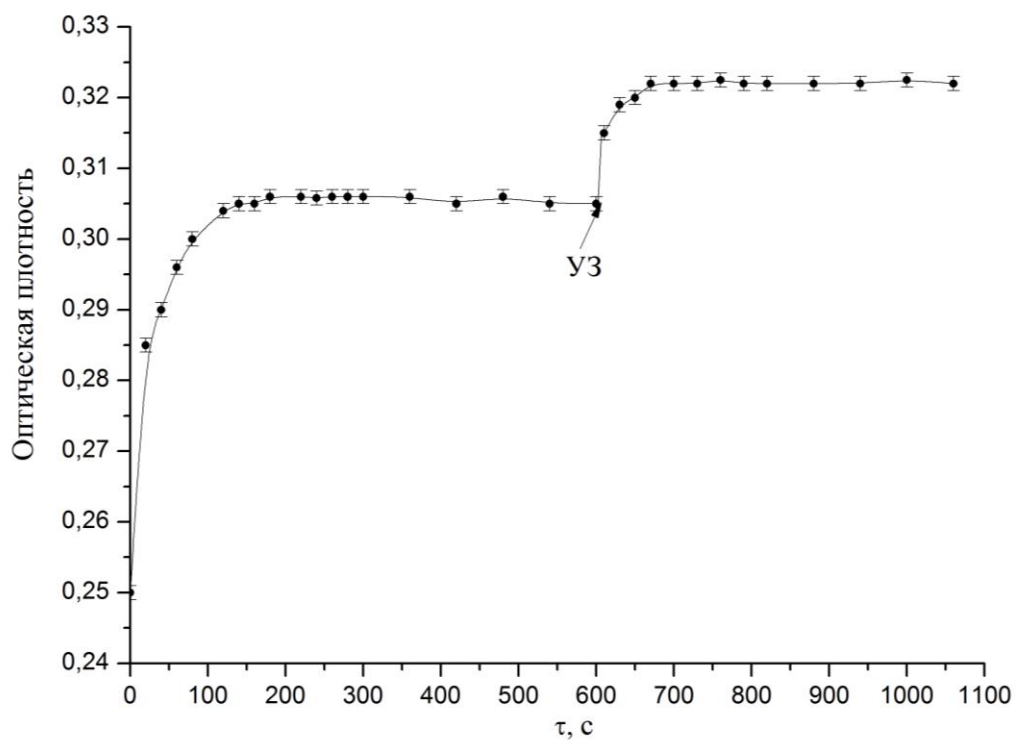


б

Рисунок 4.3 – Влияние ультразвуковой обработки на оптическую плотность золя-1 ($c_{EиООН} = 1$ г/л) при $pH=8,5$ (а) и при $pH=8,7$ (б).



а



б

Рисунок 4.4 – Влияние ультразвуковой обработки на оптическую плотность золя-2 ($c_{E_{10}O_{10}H} = 1$ г/л) при pH=8,3 (а) и 8,75 (б).

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 4.7 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. Подобный характер изменения оптической плотности после введения нитрата натрия имел место и в золе-2 (рис. 4.5 и 4.6).

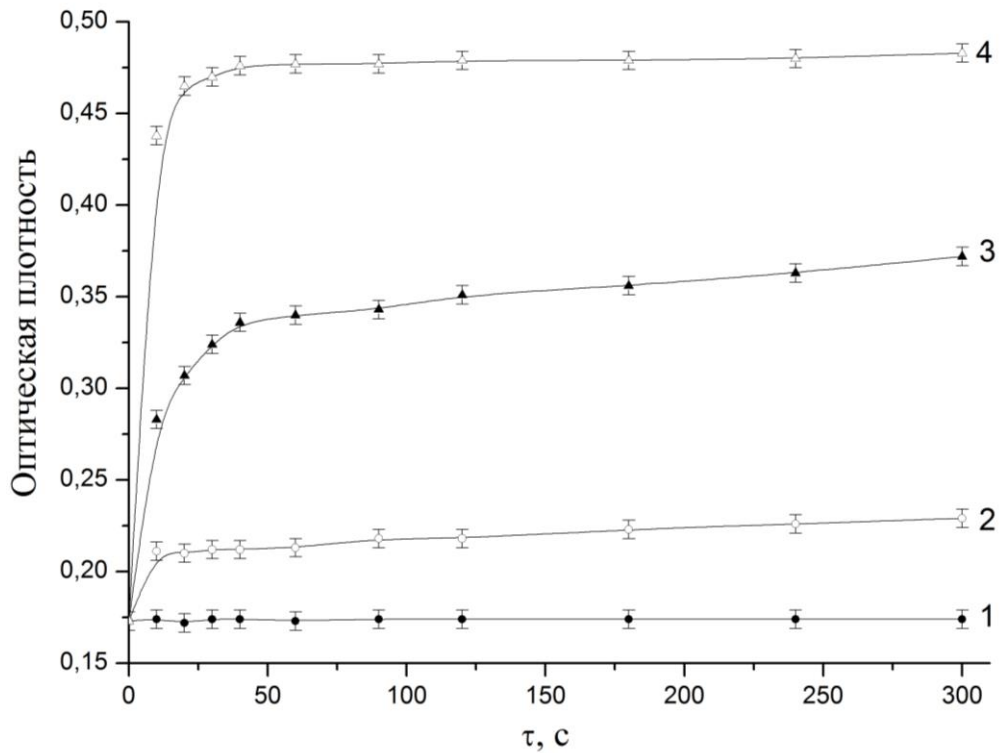


Рисунок 4.5 – Зависимость оптической плотности золя-1 ($c_{EuOOH} = 1$ г/л) от времени при различных концентрациях $NaNO_3$: 1 – 10 ммоль/л; 2 – 30 ммоль/л; 3 – 50 ммоль/л; 4 – 70 ммоль/л.

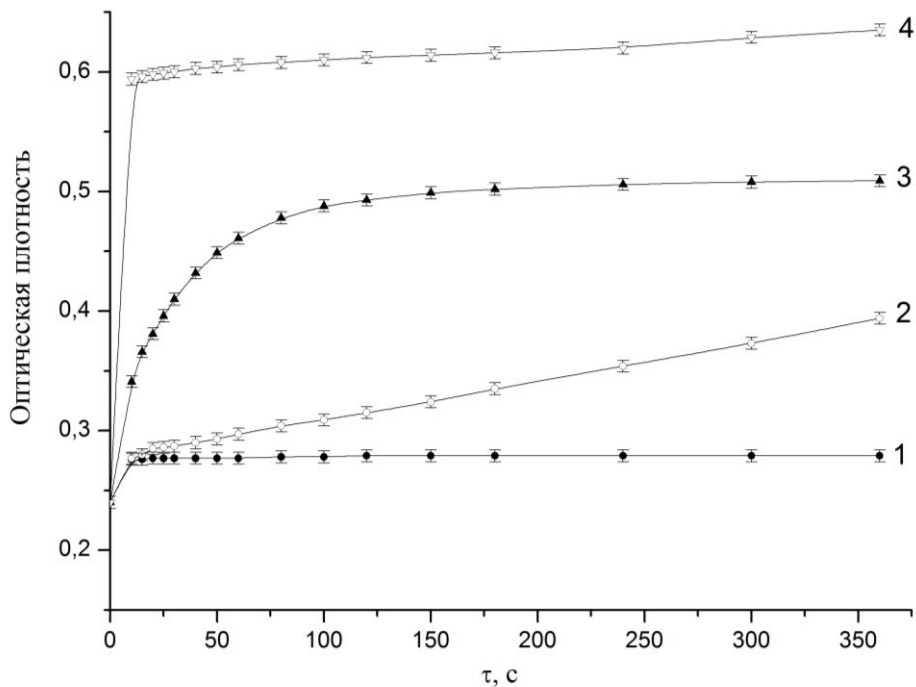


Рисунок 4.6. – Зависимость оптической плотности золя-2 ($c_{EuOOH} = 1$ г/л) от времени при различных концентрациях $NaNO_3$: 1 – 20 ммоль/л; 2 – 30 ммоль/л; 3 – 40 ммоль/л; 4 – 70 ммоль/л.

Следует отметить, что гидрозоль оксигидроксида европия более чувствителен к введению хлорида натрия. На рисунке 4.7 представлена зависимость оптической плотности гидрозоля от времени выдержки при различных концентрациях NaCl. В данном случае, 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. Такие же закономерности агрегации частиц однозарядными анионами наблюдались и для золя-2.

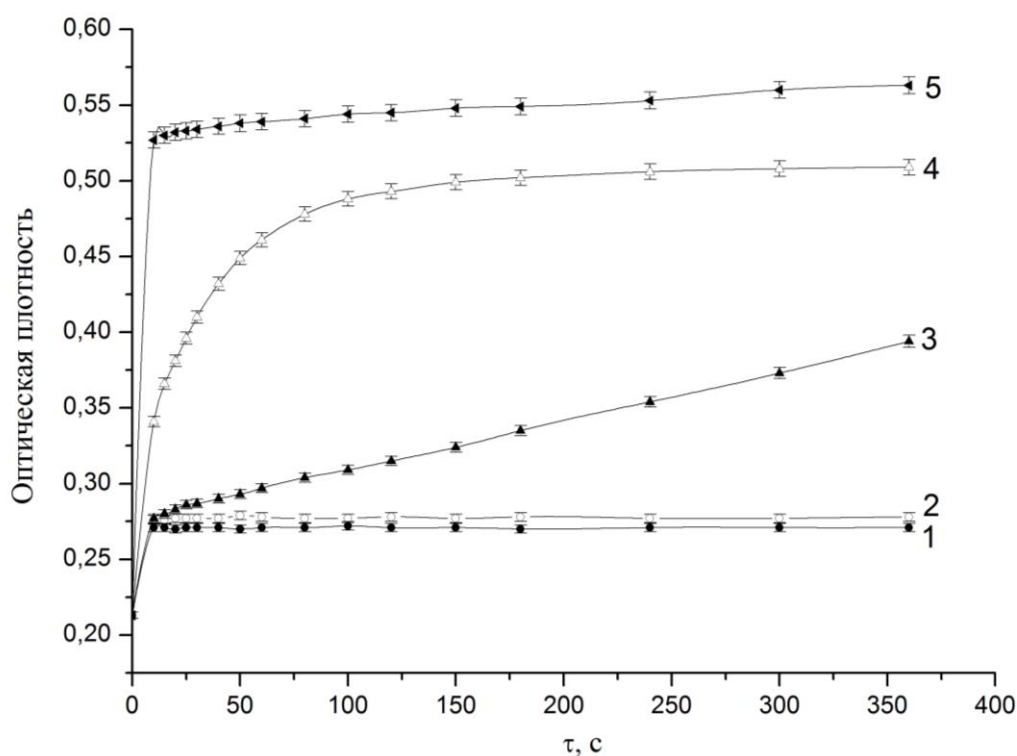


Рисунок 4.7. — Зависимость оптической плотности золя-1 ($c_{EuOON} = 1$ г/л) от времени при различных концентрациях NaCl: 1 – 5 ммоль/л, 2 – 10 ммоль/л, 3 – 15 ммоль/л, 4 – 22 ммоль/л, 5 – 40 ммоль/л.

Полученные результаты согласуются с общеизвестным лиотропным рядом анионов: F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , CNS^- . В этом ряду слева направо уменьшается высаливающее и коагулирующее действие ионов, что связано с их сродством к растворителю и гидрофобностью, что в результате отражается на их способности к специфической адсорбции на поверхности частиц. Более высокая адсорбционная способность хлорид-ионов по сравнению с нитрат-ионами

сказывается и на характере изменения электрокинетического потенциала частиц в золе, содержащем электролиты. В таблице 4.1. в качестве примера приведены значения ζ -потенциала частиц в золе-1 при различных концентрациях в нем NaNO_3 и NaCl .

Таблица 4.1. Влияние электролитов на ζ -потенциал частиц EuOOH в золе-1 ($c_{\text{EuOOH}} = 1$ г/л, $pH=7,6$) в зависимости от концентрации электролита

Концентрация электролита, ммоль/л	ζ -потенциал, мВ	
	NaNO_3	NaCl
0	35,0	
5	33,0	25,0
10	30,5	22,5
15	27,8	17,3
20	25,3	18,0
30	23,0	20,0

Из таблицы 4.1 видно, что при введении хлорида натрия наблюдается более резкое снижение ζ -потенциала частиц EuOOH , но это имеет место лишь при концентрации электролита до 10-15 ммоль/л, а при дальнейшем увеличении содержания NaCl , как и в случае с нитратом натрия, электрокинетический потенциал почти не изменяется.

Зависимости $D = f(\tau)$, полученные при различных концентрациях электролитов $c_{\text{эл}}$ позволяют определить критические значения $c_{\text{эл}}$, при которых в золях происходит агрегация частиц. Для нахождения $c_{\text{кр}}$, использовали начальные участки кинетических кривых изменения оптической плотности зольей, построив графики в координатах $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau} - c_{\text{эл}}$. Такая зависимость для золя-1 при $c_{\text{EuOOH}} = 5$ г/л представлена на рисунке 4.8.

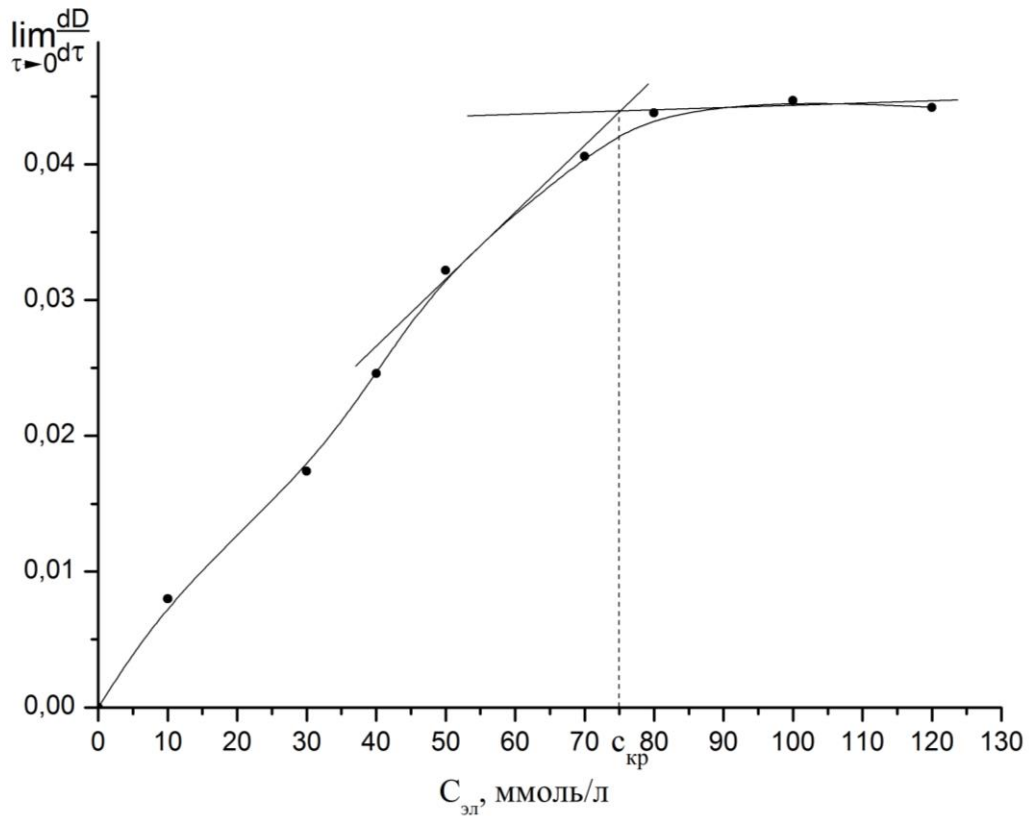


Рисунок 4.8 – Зависимость $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ от концентрации нитрата натрия для золя-1 ($c_{EuOOH} = 5$ г/л).

Учитывая, что в исследуемых золях введение электролитов вызывает как обратимую, так и необратимую коагуляцию, определяли два критических значения $c_{эл}$: порог быстрой коагуляции ($c_{кр}$), при котором частицы агрегируют в первом энергетическом минимуме и $c_{крII}$ – концентрацию электролита, при которой частицы агрегируют во втором минимуме. Следует отметить, что при высоких концентрациях дисперсной фазы, коагуляция при введении электролитов происходила практически мгновенно и в этом случае определить $c_{крII}$ невозможно, поэтому дополнительно были проведены исследования коагуляции более разбавленных систем ($c_{EuOOH} = 1$ г/л).

В качестве иллюстрации на рисунке 4.9 приведена зависимость $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau} - c_{эл}$ для разбавленного золя-1 от концентрации нитрата натрия. Из рисунка 4.9 видно, что при концентрациях $NaNO_3$ меньших 20 ммоль/л система устойчива к

агрегации. При более высоких $c_{эл}$ значение $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ растет с выходом на небольшое плато, а затем на кривой наблюдается резкое повышение значений $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ и второе плато.

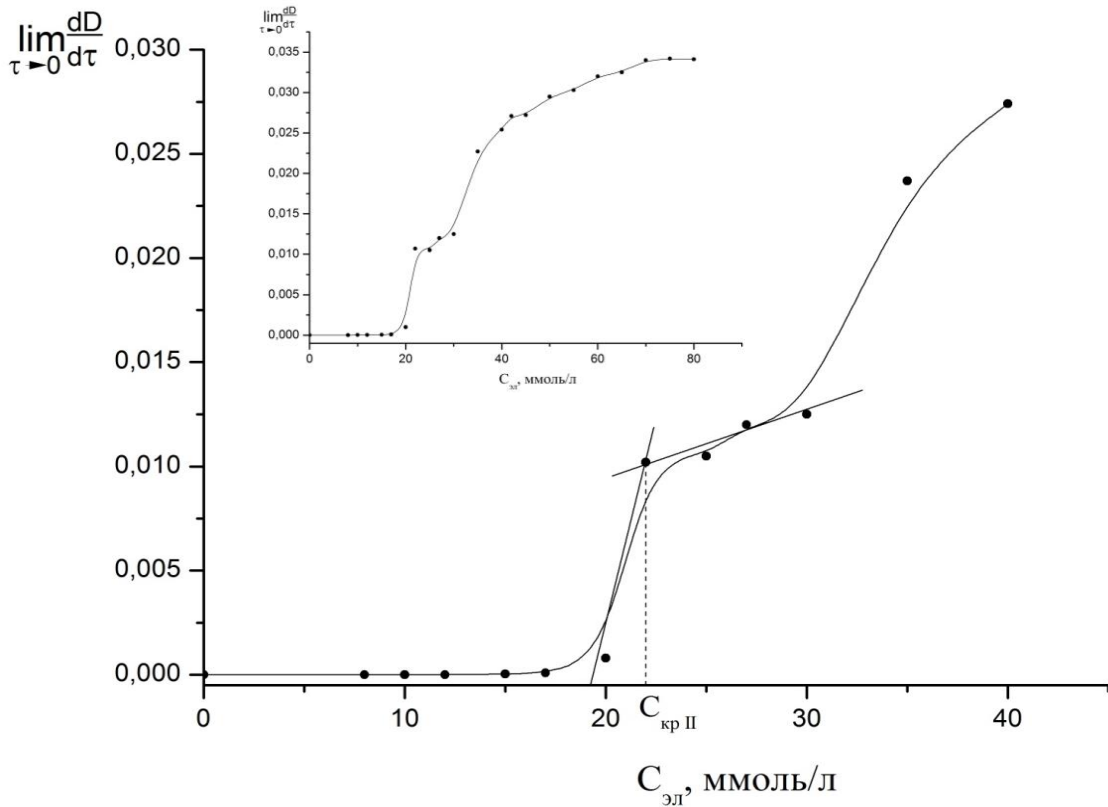
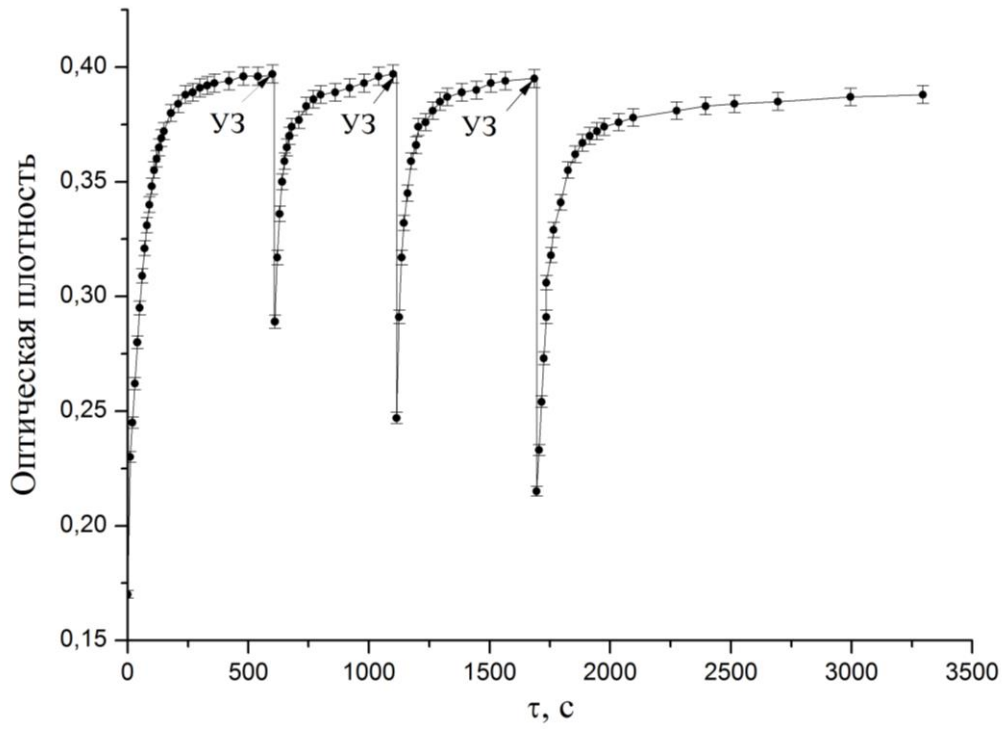
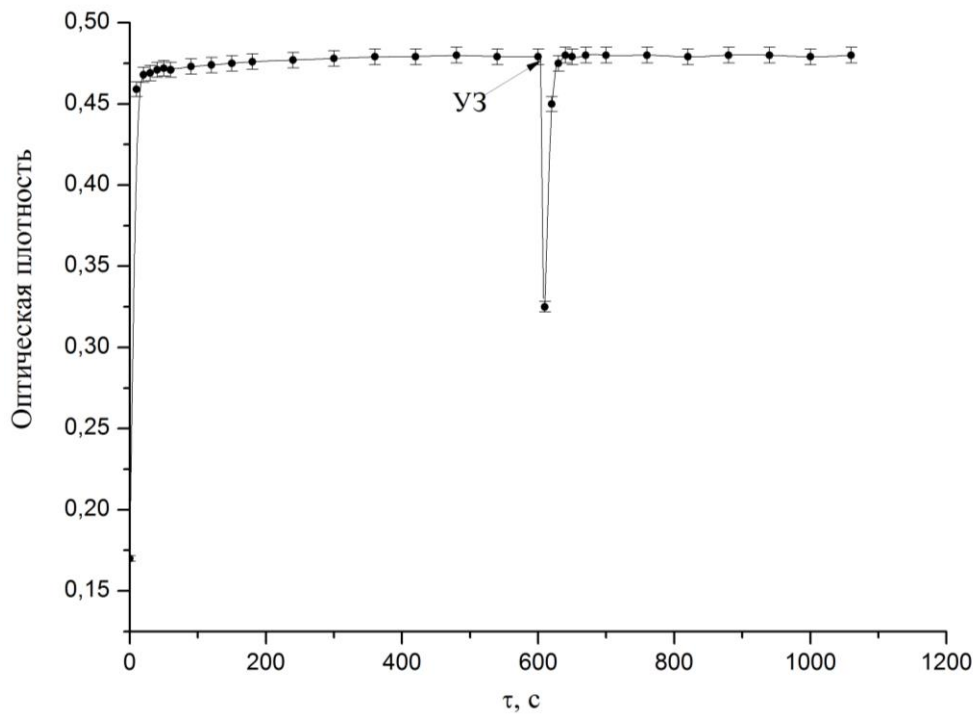


Рисунок 4.9 – Зависимость $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ от концентрации нитрата натрия для золя-1

Поскольку при концентрациях нитрата натрия в золе в области первого плато частицы агрегируют обратимо (см. рис. 4.10 (а)), то мы 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.



а



б

Рисунок 4.10 – Влияние ультразвуковой обработки на оптическую плотность золя-1 ($c_{EuOON} = 1$ г/л) при концентрации $NaNO_3$ 30 ммоль/л (а) и 60 ммоль/л (б).

Исследования последующего воздействия ультразвука при этой $c_{эл}$ на агрегированную систему указывали на необратимость процесса коагуляции. Из

рисунка 4.10 можно заключить, что для золя-1 коагуляция во втором минимуме происходит при концентрации нитрата натрия равной примерно 22 ммоль/л, а порог быстрой коагуляции этим электролитом равен 75 ммоль/л. Следует отметить, что обратимая агрегация частиц в золе-1 наблюдается при концентрациях NaNO_3 вплоть до порогового значения (см. рис. 4.10 (б)), что указывает на наличие потенциального барьера при c_{NaNO_3} меньших 75 ммоль/л. При $c_{\text{эл}} = c_{\text{кр}}$ коагуляция в золе носит необратимый характер, то есть взаимодействие частиц происходит в первом потенциальном минимуме (влияние ультразвукового поля на оптическую плотность золя-1 при этой концентрации NaNO_3 показано на рисунке 4.11).

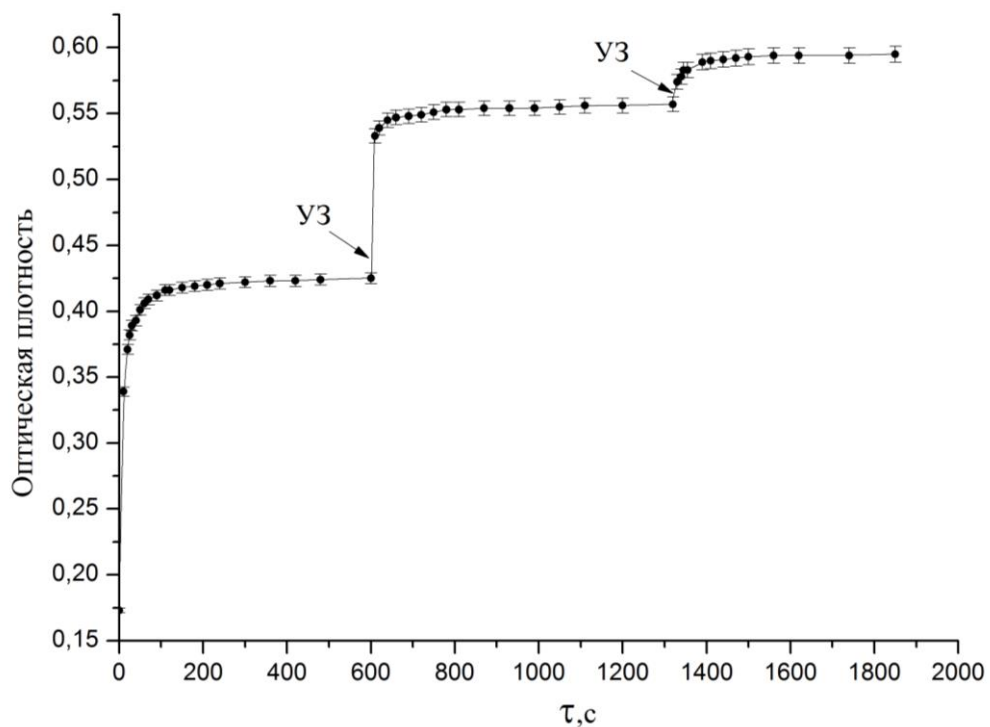


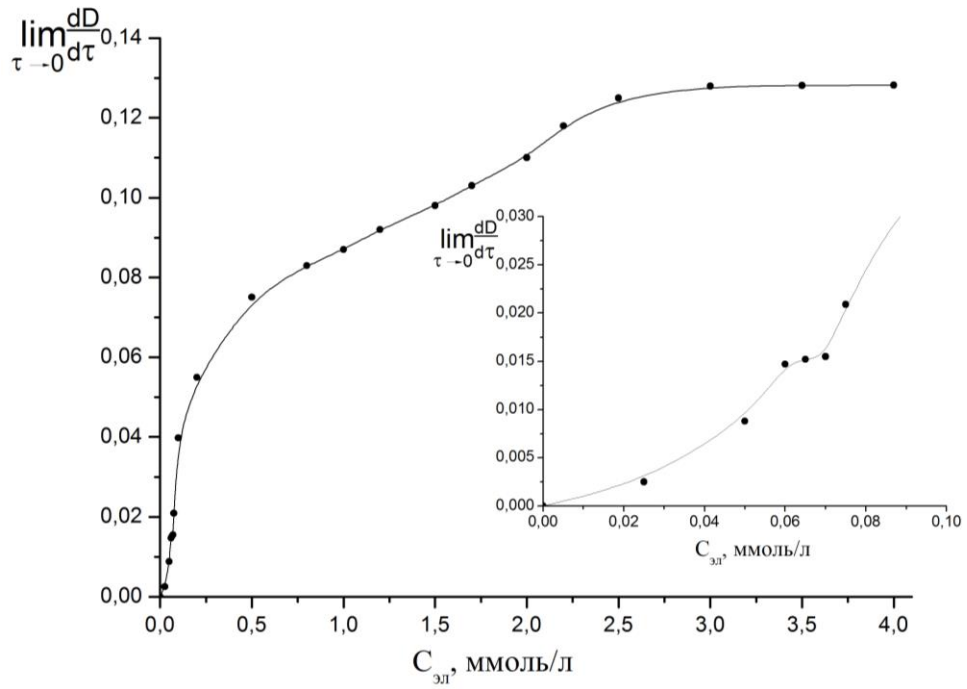
Рисунок 4.11. – Влияние ультразвуковой обработки на оптическую плотность золя-1 ($c_{\text{EuOOH}} = 1$ г/л) при концентрации нитрата натрия 75 ммоль/л.

Агрегация частиц в гидрозолях при введении в них электролитов с однозарядными ионами вызывающими коагуляцию системы, как правило, протекает по концентрационному механизму, т.е. в результате уменьшения электростатической составляющей расклинивающего давления, обусловленного

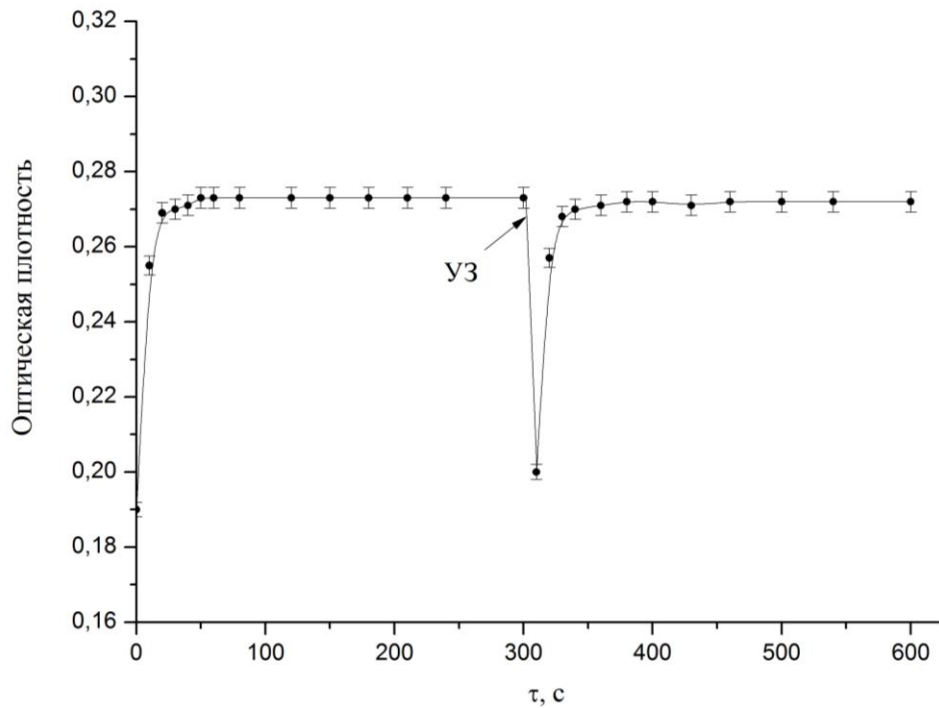
преимущественно, сжатием диффузной части ДЭС [115-118]. При таком механизме электролитной коагуляции значения $c_{кр}$ почти не зависят (или не зависят) от концентрации дисперсной фазы [43, 118]. При введении же в золи электролитов с двухзарядными ионами, вызывающими их коагуляцию, последняя, чаще всего, связана с понижением поверхностного потенциала частиц и, соответственно, потенциала диффузного слоя φ_δ . В этом случае имеет место нейтрализационный механизм электролитной коагуляции, при котором ослабление электростатического отталкивания частиц происходит в результате специфической адсорбции ионов электролита, имеющих одинаковый знак заряда с противоионами ДЭС. При таком механизме коагуляции значения $c_{кр}$ почти линейно повышаются с ростом концентрации зольей [116].

Анализ результатов исследования коагуляции зольей EuOOH нитратом натрия показал, что порог быстрой коагуляции этим электролитом очень слабо зависит от концентрации дисперсной фазы. Так, при $c_{\text{EuOOH}} = 3$ г/л порог коагуляции равен 65 ммоль/л, а при $c_{\text{EuOOH}} = 6$ г/л – 70 ммоль/л. Поэтому можно считать, что в этом случае коагуляция зольей является концентрационной. Преимущественно по такому же механизму протекает коагуляция исследуемых зольей и при добавлении в них раствора NaCl . При введении в золи оксогидроксида европия сульфата натрия коагуляция, скорее всего, протекает по нейтрализационному механизму, поскольку значения $c_{кр}$ ощутимо зависят от концентрации золя (например, у золя-1 при увеличении c_{EuOOH} от 1 до 5 г/л значение $c_{кр}$ повышается от 2,0 до 6,5 ммоль/л)

Характерно, что при небольших концентрациях c_{EuOOH} обратимая коагуляция золя-1 происходит и при введении в него Na_2SO_4 (см. рис. 4.12). Однако это имеет место лишь в небольшой области $c_{эл}$, в которой, по-видимому, нейтрализация заряда поверхности части оказывается недостаточной для снятия энергетического барьера.



а



б

Рисунок 4.12 – Зависимость $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ от концентрации сульфата натрия (а) и влияние ультразвуковой обработки на оптическую плотность при концентрации Na_2SO_4 0,05 ммоль/л (б) для золя-1 ($c_{EuOON} = 1$ г/л).

Значения порогов быстрой коагуляции и $C_{крII}$ для исследуемых золей приведены таблице 4.2.

Таблица 4.2. Значения порогов коагуляции золей.

	NaNO ₃		NaCl		Na ₂ SO ₄	
	$C_{крII}$, ММОЛЬ/Л	$C_{кр}$, ММОЛЬ/Л	$C_{крII}$, ММОЛЬ/Л	$C_{кр}$, ММОЛЬ/Л	$C_{крII}$, 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

Из представленных в таблице 4.2 данных следует, что обратимая и необратимая коагуляция золя-2 протекает при несколько меньших концентрациях электролита, чем золя-1, но существенного различия в значениях $C_{кр}$ и $C_{крII}$ не наблюдается. В то же время при замене нитрата натрия на хлорид натрия имеет место довольно значительное понижение как $C_{крII}$, так и $C_{кр}$.

Приведенные в этом разделе данные показывают, что гидрозоль EuOОН, как коллоидные системы, очень похожи на золи оксигидроксида иттрия, исследованные ранее [112, 116]. Общим и характерным для них является не только агрегация частиц на дальних расстояниях, но и образование на поверхности частиц граничных слоев жидкости со структурой, отличающейся от структуры в объеме дисперсионной среды, что создает дополнительный фактор стабилизации системы. Существование таких сольватных оболочек вокруг частиц, а в некоторых случаях и образование на них ионопроницаемых гель-слоев, обнаружено во многих гидрозольях и суспензиях, например, в дисперсных системах, содержащих диоксид кремния [43], в золях бемита [114], диоксидов титана и циркония [43].

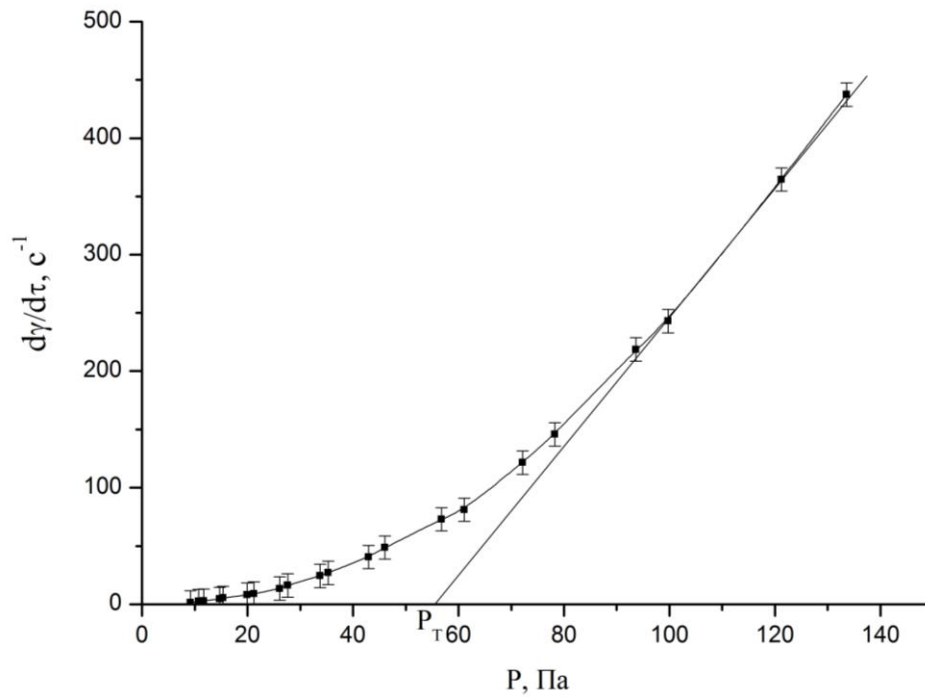
Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что исследуемые золи не являются типичными лиофобными системами, к которым применима теория устойчивости ДЛФО в классическом варианте. Это, прежде всего, связано с наличием большого количества связанной воды, как

внутри частиц, так и на их поверхности. Наличие на частицах EuOON поверхностных гидратных слоев создает дополнительный, помимо электростатического, фактор стабилизации зольей. Несмотря на проявление как электростатической, так и неэлектростатической составляющих расклинивающего давления, гидрозоль оксогидроксида европия очень чувствительны даже к незначительным изменениям в составе дисперсионной среды. Характерно, что в этом случае между частицами возникают коагуляционные контакты во втором энергетическом минимуме, которые легко разрушаются при воздействии ультразвукового поля. Дальняя агрегация частиц EuOON наблюдается лишь при небольших концентрациях индифферентных электролитов и изменениях pH среды. При высоких значениях pH среды и концентрациях электролита обратимая агрегация частиц переходит в необратимую, при которой все частицы в золе, независимо от их размеров агрегируют на близких расстояниях, образуя между собой более прочные контакты.

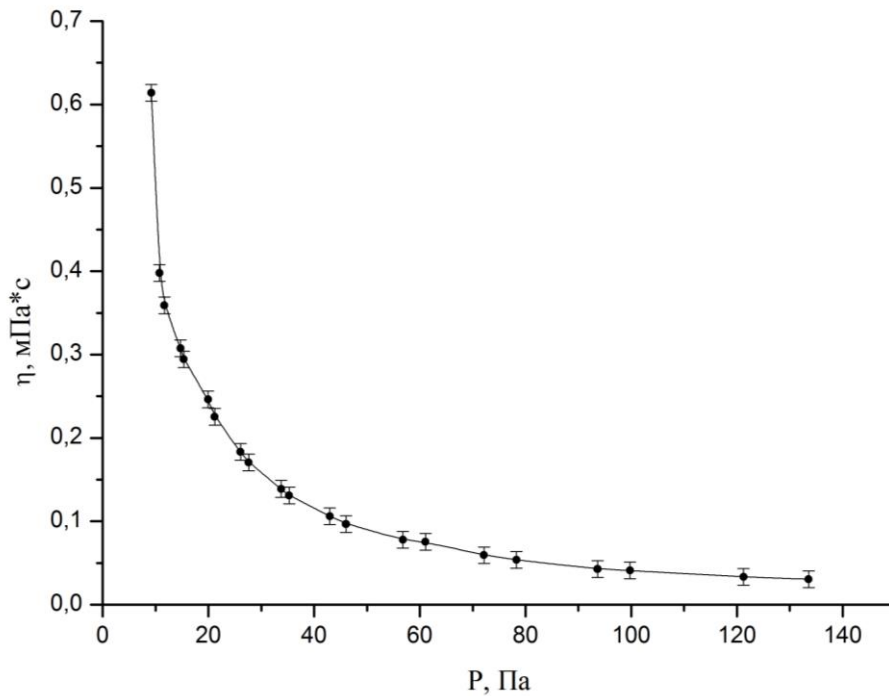
В заключение необходимо отметить, что обратимые контакты между частицами оксогидроксида европия могут возникать не только при их агрегации, но и в процессе структурообразования. Золи EuOON вообще проявляют довольно высокую склонность к образованию пространственных структур. Это очень часто имело место 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 EuOON не превышала 40 г/л.

Образующиеся в золях EuOON структуры являются тиксотропными и легко разрушающимися при небольшом механическом воздействии и довольно быстро восстанавливающимися после снятия нагрузки. Характерно, что такие структуры в золях оксогидроксида европия могут формироваться и при небольших его концентрациях, причем даже без введения в систему электролитов.

Реологическое поведение структурированных золей EuOON иллюстрируют приведенная на рисунке 4.13 кривая течения, и, рассчитанная по ней, зависимость эффективной вязкости η от напряжения сдвига.



а



б

Рисунок 4.13 – Кривая течения (а) и зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига (б) для золя-1 при $c_{EuOON} = 40$ г/л.

Реологические кривые на этом рисунке показывают, что золь при $c_{EuOON} = 40$ г/л проявляет свойства, характерные для гелеобразных систем со структурой коагуляционного типа. Прочность таких структур отражает величина предела текучести по Бингаму P_T , определяемая путем экстраполяции линейного участка на кривой течения в области больших скоростей сдвига на ось абсцисс. Из рисунка 4.13 видно, что при такой концентрации EuOON в золе $P_T \approx 55$ Па.

По значению P_T можно рассчитать величину средней прочности единичного контакта \bar{F}_1 между частицами в структурной сетке. Для этого мы использовали микрореологическую модель В.Куна [119], в соответствии с которой взаимосвязь между P_T и \bar{F}_1 выражается следующим уравнением:

$$P_T = \frac{2 \cdot \varphi \cdot \bar{F}_1}{3 \cdot \pi \cdot d^2} \quad (4.1)$$

где φ – объемная доля дисперсной фазы, d – размер частиц дисперсной фазы.

При расчете объемной доли дисперсной фазы в исследуемой системе необходимо учитывать пористость частиц оксигидроксида европия и наличие в них большого количества связанной воды, поэтому значение φ находили по полученным ранее данным о плотности геля ρ_g при $c_{EuOON} = 40$ г/л, а также концентрации дисперсной фазы $c_{д.ф.}$ в нем. Расчеты показали, что прочность единичных межчастичных контактов в исследуемой системе составляет $4,9 \cdot 10^{-11}$ Н, а из этого следует, что они, по классификации П.А. Ребиндера, являются довольно слабыми и относятся к контактам коагуляционного типа, возникающим при взаимодействии частиц на дальних расстояниях, т.е. во втором минимуме.

Возникновение даже таких слабых межчастичных контактов в рассматриваемой системе без введения в нее электролита, вызывает некоторое недоумение, поскольку в этом случае, как будет показано позднее, на потенциальной кривой парного взаимодействия частиц EuOON второй минимум вообще отсутствует, а энергетический барьер U_{max} значительно

превышает их среднюю кинетическую энергию. Однако, вследствие пористости частиц EuOOH и, соответственно, небольшой их плотности в геле, в нем при $c_{\text{EuOOH}} = 40$ г/л объемная доля дисперсной фазы реально оказывается не такой уж маленькой и составляет 7,6%. Поэтому в этом случае потенциальная кривая взаимодействия частица-частица уже не отвечает фактическому взаимодействию частиц в системе, поскольку, при переходе разбавленного золя в гелеобразное состояние вероятность более близкого расположения частиц друг к другу возрастает, соответственно, повышается и вероятность их, так называемого, коллективного взаимодействия, т.е. одновременного взаимодействия не двух, а нескольких частиц. Последнее, как это было показано И.Ф. Ефремовым и О.Г. Усырявым, приводит к увеличению глубины второго минимума [62-63] и тем самым способствует образованию межчастичных контактов на дальних расстояниях.

Безусловно, возникновение таких контактов в структурированных золях оксогидроксида европия определяется не только проявлением в них коллективного взаимодействия частиц, но и довольно большими их размерами, высокой устойчивостью к агрегации в первом минимуме, обусловленной наличием на межфазной поверхности ДЭС, а также гидратных граничных слоев. Однако именно эффект коллективного взаимодействия между частицами, по нашему мнению, является главной причиной образования пространственных структур в исследуемых системах при небольших φ в отсутствие в них электролитов. Естественно, что это только наше предположение, но оно, пожалуй, является единственным, которое в состоянии объяснить, почему в золях EuOOH при малых концентрациях в таких условиях агрегация частиц не происходит, а при определенных φ в них между частицами возникают контакты коагуляционного типа и формируется пространственная сетка по всему объему.

Здесь следует также отметить и то, что при длительном (около 3 месяцев) хранении гелей, образующихся в золях EuOOH , в них происходят ощутимые изменения: они становятся белыми и в них наблюдается явление

синерезиса. Это, скорее всего, уже вызвано химическими изменениями в дисперсной фазе, приводящими к разрушению гидратных оболочек на поверхности частиц и в итоге – потере агрегативной устойчивости системы. Такие же процессы могут происходить и в разбавленных золях EuOОН , но так как в них концентрация дисперсной фазы намного меньше, чем в гелях, подобные изменения протекают намного медленнее.

5. Расчет потенциальных кривых взаимодействия частиц

Согласно классической теории ДЛФО, устойчивость лиофобных дисперсных систем зависит от молекулярного притяжения и электростатического отталкивания частиц. Для расчета в соответствии с этой теорией потенциальных кривых взаимодействия частиц, помимо их размера, необходимо знать значения константы Гамакера и потенциала Штерна φ_δ . Поскольку на данный момент литературные данные о константе Гамакера для кислородсодержащих соединений европия отсутствуют, в рамках данной работы мы разработали методику расчета константы Гамакера.

Константа Гамакера является основным параметром, определяющим молекулярное притяжение между частицами. Различают константу Гамакера, характеризующую взаимодействие частиц в вакууме, A и сложную константу Гамакера, которая характеризует взаимодействие частиц в данной дисперсионной среде A^* . Зная константу отражающую взаимодействие между молекулами в частицах дисперсной фазы A_{11} и константу, характеризующую взаимодействие молекулярное взаимодействие в дисперсионной среде A_{22} , можно вычислить сложную константу Гамакера по следующей формуле:

$$A^* = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right)^2 \quad (5.1)$$

Существуют прямые методы определения сложной константы Гамакера A^* . Выбор метода для конкретной системы определяется формой частиц, степенью кристаллизации, подчинением системы теории ДЛФО и т.д. Например, при взаимодействии скрещенных металлических стержней в растворах электролитов константу A^* определяли по следующей формуле [120]

$$A^* = \frac{3\pi^5 u_\infty}{16\kappa^2 \alpha (\alpha + 1)} \quad (5.2)$$

где κ – величина обратная толщине двойного слоя Дебая-Хюкеля, $\alpha = \frac{u_\infty \kappa}{16c_e nRT}$, n – число анионов или катионов, u_∞ – энергия взаимодействия на дальних расстояниях, c_e – концентрация электролита.

Для водных дисперсий с частицами из соединений, показатель преломления n которых известен или есть возможность его определить, например, для кристаллических оксидов, чаще всего используется формула 5.3 [121].

$$A^* = 0,02n^{9,57}k_6T \quad (5.3)$$

У большинства гидрозолей частицы дисперсной фазы состоят из аморфных соединений, поэтому для них определение константы Гамакера данным способом исключается. Обычно в таких случаях используют расчет в соответствии с классической теорией устойчивости ДЛФО, в которой в качестве стабилизирующего фактора рассматривается только электростатический [122-124]. Для расчета значения A^* принимают, что при пороговой концентрации электролита потенциальный барьер равен нулю. Однако этот способ расчета применим только тогда, когда остальными составляющими расклинивающего давления, вызывающими отталкивание частиц, можно пренебречь. Несмотря на то, что данное допущение существенно ограничивает применение метода, в частности, для систем, в устойчивости которых немаловажную роль играет структурный фактор, его довольно часто используют для приблизительной оценки значения сложной константы Гамакера.

В работе [125] показано, что в случае дисперсных систем, устойчивость которых описывается теорией ДЛФО, для определения константы Гамакера можно воспользоваться данными реологических и электрокинетических исследований. Для таких систем характерна линейная зависимость предела текучести от квадрата ζ -потенциала частиц. Используя данную зависимость можно определить критическое значение ζ -потенциала, соответствующее нулевому значению предела текучести, т.е. такому состоянию системы, когда энергия электростатического отталкивания частиц равна молекулярной энергии их притяжения. Таким образом, в этом случае, согласно [125], значение критического ζ -потенциала будет пропорционально корню квадратному из сложной константы Гамакера:

$$\zeta_{cr} = \sqrt{\frac{A^*}{12D_0C}} \quad (5.4)$$

где D_0 – минимальная площадь поверхности раздела между взаимодействующими частицами во флокулированном состоянии; $C = 2\pi\epsilon\ln(1 - e^{-\kappa D_0})$.

Многообразие способов расчета константы Гамакера все же не позволяет определить ее значение для многих дисперсных систем. Так, для большинства зольей с частицами из соединений РЗЭ она до сих пор остается неизвестной. Это связано, в основном, с недостатком данных о синтезе и свойствах дисперсных систем на их основе.

Ранее уже было отмечалось, что частицы EuOОН имеют лиофилизированную поверхность. Поэтому их устойчивость к агрегации не может быть описана в рамках классической теории ДЛФО и при расчете сложной константы Гамакера по значениям порога быстрой коагуляции золья необходимо учитывать неэлектростатические составляющие расклинивающего давления, в частности, структурную, адсорбционную и стерическую составляющие. Поскольку проявление последней имеет место при наличии на поверхности частиц развитых адсорбционных слоев из молекул ПАВ или полимеров, а мы для стабилизации зольей оксогидроксида европия их не использовали, то дополнительно действующей к электростатической составляющей расклинивающего давления, в первую очередь, следует рассматривать структурную составляющую. Учесть вклад этой составляющей в суммарную энергию взаимодействия частиц довольно сложно, так как для этого необходимо знать значение как минимум двух констант: параметра интенсивности K и длины корреляции упорядоченности диполей в граничном слое l (см. уравнение 1.5). В отсутствие же данных о константе взаимодействия A_{ll} это становится просто невозможным.

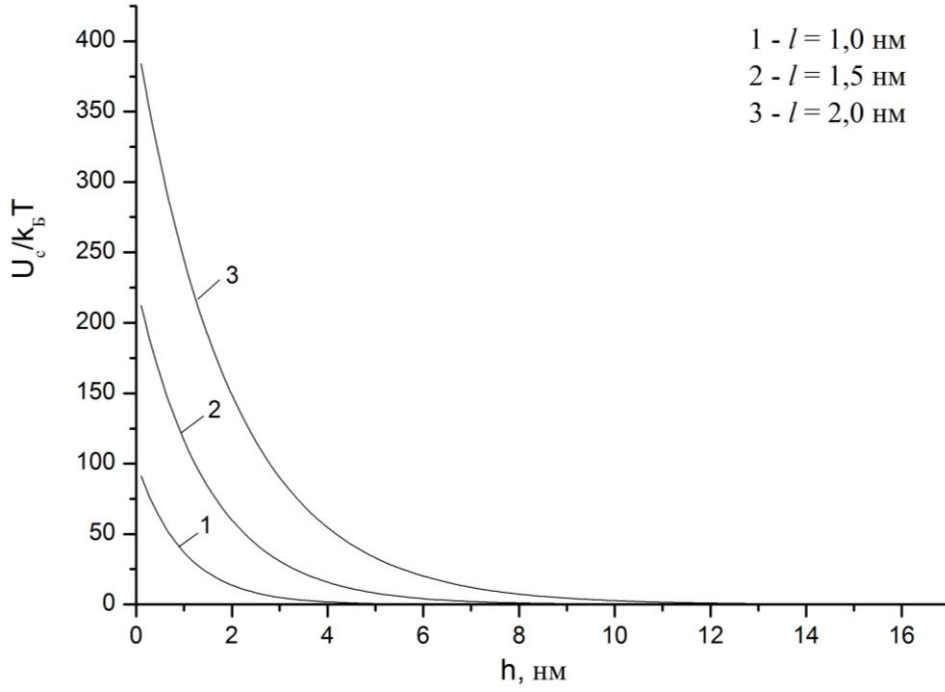
В связи с вышеизложенным, для исследуемых зольей использовали следующую методику определения константы Гамакера A^* . В ее основе лежат рассмотрение такой их особенности как дальняя агрегация частиц EuOОН и

расчеты по экспериментальным данным, полученным при исследовании их обратимой агрегации (во втором энергетическом минимуме) индифферентными электролитами, а также данным электрофоретических измерений золей.

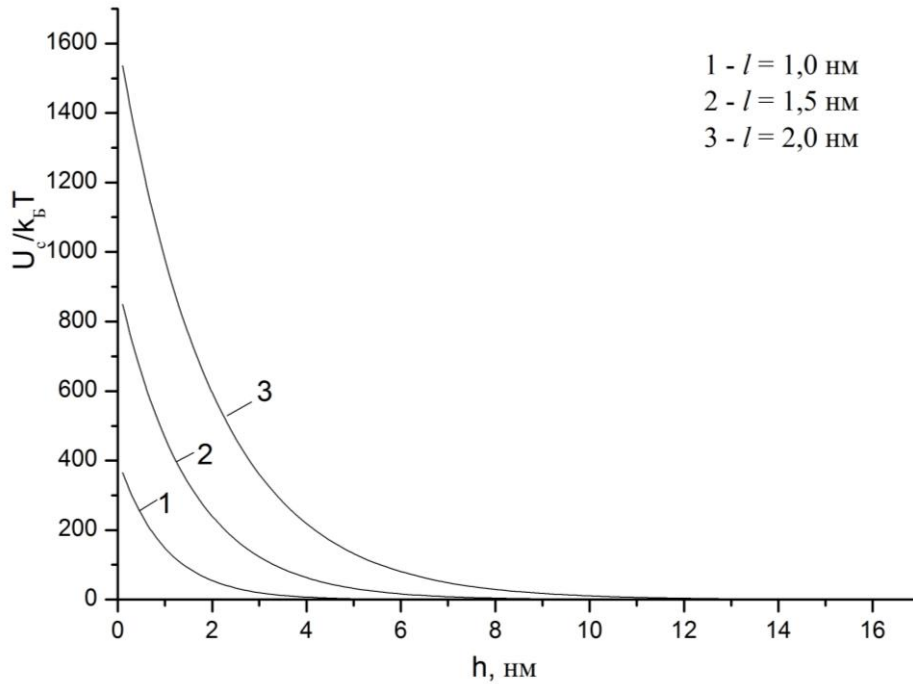
При расчете значений A^* по этой методике принимали следующие допущения.

1. При концентрации электролита, равной $c_{крII}$, потенциальный барьер, обусловленный действием электростатической и структурной составляющими энергии взаимодействия частиц, остается достаточно высоким и превышает $10 \cdot k_B T$ (k_B – константа Больцмана, T – температура в Кельвинах). 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 $c_{крII}$. Последнее для гидрозолей EuOОН подтверждается при сопоставлении зависимостей $U=f(h)$ для структурной составляющей, представленной на рисунке 5.1 (значения l и K были взяты на основании литературных данных для золей оксидов и гидроксидов) и потенциальных кривых парного взаимодействия частиц оксигидроксида европия при концентрации электролита 1-1, равной $c_{крII}$ (см. рис. 5.2).

4. Поскольку измерить потенциал диффузного слоя ДЭС φ_δ невозможно, то при расчете энергии электростатического отталкивания частиц U_c принимается, что он равен ζ -потенциалу частиц, что вполне допустимо при невысоких концентрациях индифферентного электролита.



а



б

Рисунок 5.1 – Зависимость энергии структурной составляющей U_c частиц

EuOОН размером 130 нм от расстояния при значениях K : $a - 2,0 \cdot 10^6$ Дж/м³,
 $b - 8,0 \cdot 10^6$ Дж/м³.

В соответствии с перечисленными допущениями константу взаимодействия A^* в рассматриваемых системах определяли по экспериментально найденным значениям $c_{крII}$ при введении в золь электролитов, диссоциирующих с образованием однозарядных анионов (в этом случае их коагулирующее действие сводится, преимущественно, к сжатию диффузной части ДЭС) и значений ζ -потенциала частиц. Значение A^* рассчитывали из условия неоявления на расстоянии h_{II} структурной составляющей энергии взаимодействия частиц U_c и определенной глубины второго минимума (в указанном выше интервале значений U_{minII}).

Учитывая это, для определения расстояния взаимофиксации частиц EuOОН во втором минимуме были рассчитаны потенциальные кривые в соответствии с классической теорией устойчивости ДЛФО. При расчете зависимостей $U(h)$ 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), а размер частиц дисперсной фазы в золе принимали равным 130 нм, т.е. равным среднему диаметру частиц EuOОН. Потенциальные кривые рассчитывали для золь, содержащих электролит 1-1 при концентрации, соответствующей $c_{крII}$ для $NaNO_3$ в золе-1. Значение энергии отталкивания частиц U_s вычисляли по уравнению (1.3), а энергию их притяжения – по формуле:

$$U_m = -\frac{A^*}{6} \left[\frac{2r^2}{h(h+4r)} + \frac{2r^2}{(h+2r)^2} + \ln \frac{h(h+4r)}{(h+2r)^2} \right] \quad (5.5)$$

Потенциальные кривые парного взаимодействия частиц EuOОН, рассчитанные при указанных допущениях, представлены на рисунке 5.2. Из него видно, что второй минимум на приведенных кривых $U=f(h)$, в зависимости от значения 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 $U_{max} > 10 \cdot k_0 T$, то для расчета константы

Гамакера A^* следует использовать только 1 и 2 кривые, на которых h_{II} составляет 10 и 8 нм, соответственно.

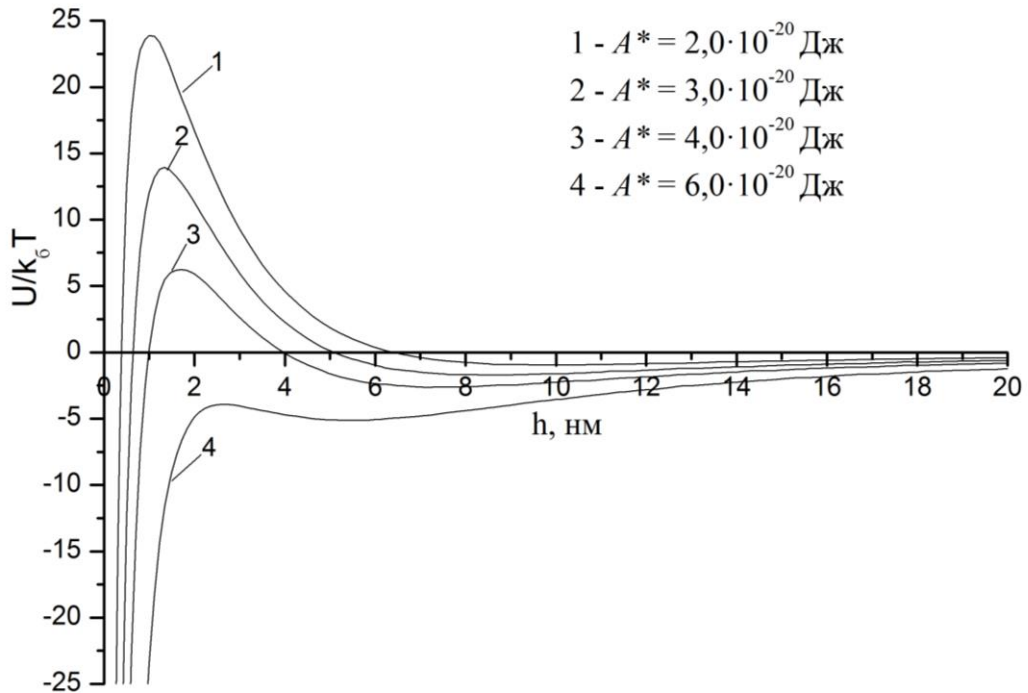


Рисунок 5.2 – Потенциальные кривые взаимодействия частиц золя-1 при концентрации нитрата натрия равной $c_{крII}$.

В таблице 5.1 приведены результаты расчетов константы A^* в зависимости от значения h_{II} (в установленном интервале) по данным исследования электролитной коагуляции золя-1 нитратом натрия.

Таблица 5.1. Расчетные значения константы A^* для золя-1 на основе данных обратимой коагуляции нитратом натрия.

h_{II} , нм	$A^* \cdot 10^{20}$, Дж при				
	$U_{minII} = 1,5 \cdot k_0T$	$U_{minII} = 1,75 \cdot k_0T$	$U_{minII} = 2,0 \cdot k_0T$	$U_{minII} = 2,25 \cdot k_0T$	$U_{minII} = 2,5 \cdot k_0T$
8	1,7	1,9	2,2	2,5	2,8
9	2	2,3	2,6	3	3,3
10	2,3	2,7	3,1	3,5	3,8

Из таблицы 5.1 следует, что константа Гамакера A^* , найденная по данным агрегации частиц оксогидроксида европия во втором энергетическом минимуме при концентрации в золе нитрата натрия $c_{NaNO_3} = 22$ ммоль/л, в зависимости от h_{II} , изменяется в пределах от $1,7 \cdot 10^{-20}$ Дж до $3,8 \cdot 10^{-20}$ Дж, а среднее ее значение составляет $2,7 \cdot 10^{-20}$ Дж. Практически в таком же интервале значений находится константа A^* , рассчитанная по результатам обратимой коагуляции золя-1 в присутствии хлорида натрия. Из расчетов зависимостей $U=f(h)$, проведенных для золя-2, получены аналогичные результаты, поэтому и для него среднее значение константы Гамакера также близко к $2,7 \cdot 10^{-20}$ Дж.

Обобщая полученные расчетные данные можно заключить, что для исследуемых зелей константа Гамакера A^* примерно равна $2,7 \cdot 10^{-20}$ Дж. Это значение константы A^* является, безусловно, приближенным, поскольку при данной методике расчета она, во многом, определяется расстоянием h_{II} на потенциальной кривой взаимодействия частиц, а при наличии на поверхности частиц более развитых гидратных оболочек или гель-слоев расстояние h_{II} может измениться, а соответственно, изменится и величина константы Гамакера.

Здесь необходимо отметить, что найденная по предлагаемой методике сложная константа Гамакера имеет более низкое значение, чем, если бы ее рассчитывали в соответствии с классической теорией ДЛФО по данным необратимой коагуляции золя этими же электролитами, т.е. по значениям $c_{кр}$, при которых $U_{max} = 0$. Из проведенных таким образом расчетов следует, что в этом случае константа Гамакера существенно больше и равна $3,8 \cdot 10^{-20}$ Дж. Дальнейшие расчеты зависимостей $U=f(h)$ показали, что такое значение константы A^* является завышенным, а значение $A^* = 2,7 \cdot 10^{-20}$ Дж – более реально. Это, в частности, иллюстрируют потенциальные кривые парного взаимодействия частиц $EuOON$, приведенные далее.

На рисунке 5.3 представлены кривые зависимости энергии взаимодействия частиц в исходном золе-1, т.е. при $pH=7,6$ и ионной силе дисперсионной среды $I = 6$ ммоль/л, полученные без учета структурной составляющей U в двух вариантах: при константе $A^* = 4,1 \cdot 10^{-20}$ Дж (кривая 1) и константе $A^* = 2,2 \cdot 10^{-20}$ Дж (кривая 2).

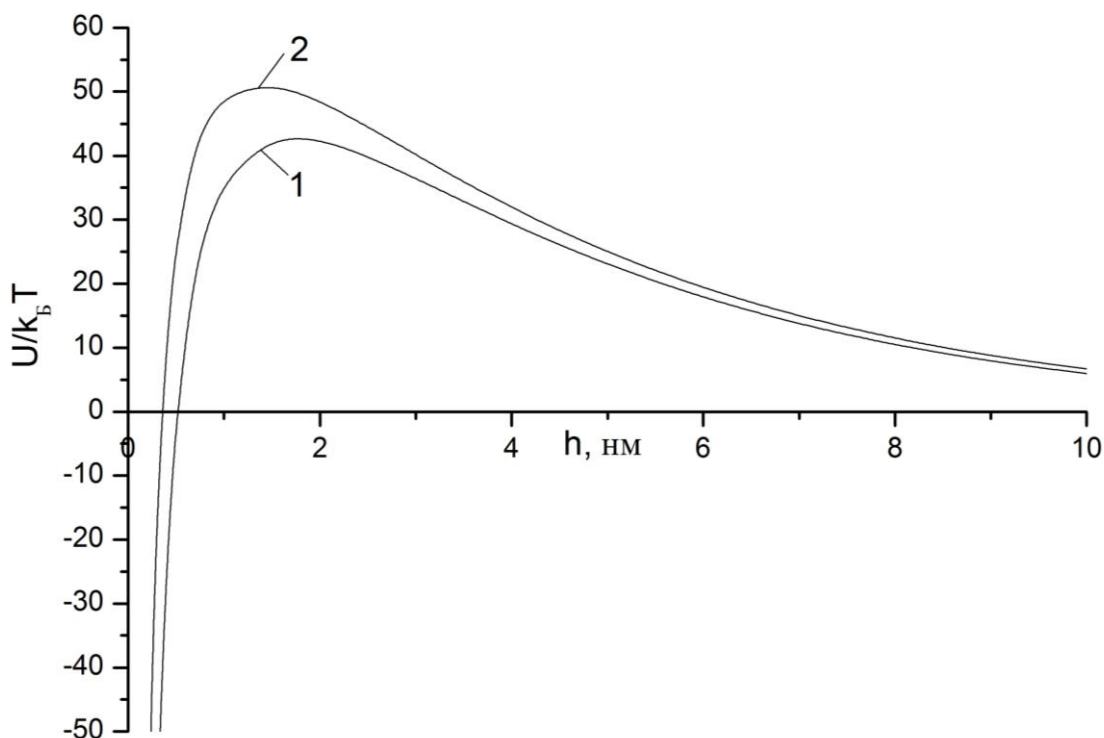


Рисунок 5.3 – Кривые парного взаимодействия частиц для золя-1 при $I = 6$ ммоль/л: $A^* = 3,8 \cdot 10^{-20}$ Дж (1); $A^* = 2,7 \cdot 10^{-20}$ Дж (2).

Из него видно, что даже при константе Гамакера $A^* = 3,8 \cdot 10^{-20}$ Дж синтезированный золь должен быть устойчив к агрегации, в том числе и на дальних расстояниях между частицами. Однако при введении в золь индифферентного электролита такая картина становится иной и при концентрации его равной $c_{крит}$ (см. рис. 5.4) на потенциальных кривых появляется довольно глубокий второй минимум. При этом частицы EuOОН , если константа Гамакера $A^* = 3,8 \cdot 10^{-20}$ Дж, могут агрегировать и в первом энергетическом минимуме, так как потенциальный барьер в этом случае значительно понижается и становится меньше, чем $10 \cdot k_B T$. Если же константа $A^* = 2,7 \cdot 10^{-20}$ Дж, энергетический барьер U_{max} , хотя и понижается, но остается достаточно высоким, чтобы препятствовать агрегации частиц в первом минимуме.

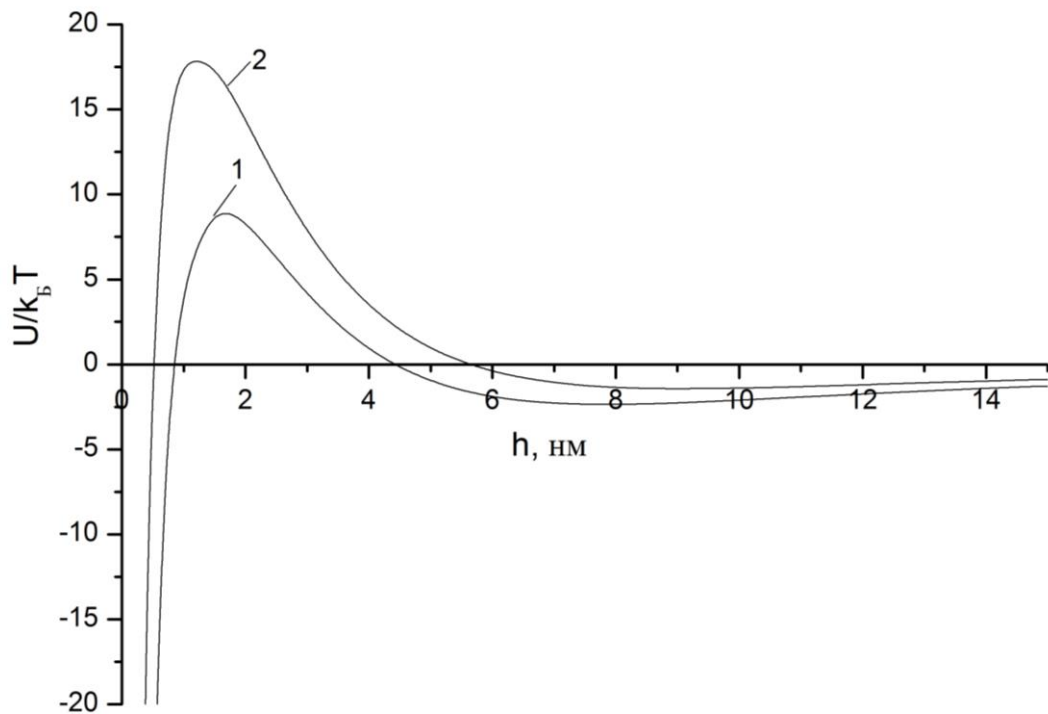


Рисунок 5.4 – Кривые парного взаимодействия частиц для золя-1 при $c_{эл} = 22$ ммоль/л ($I = 28$ ммоль/л) : $A^* = 3,8 \cdot 10^{-20}$ Дж (1); $A^* = 2,7 \cdot 10^{-20}$ Дж (2).

Дальнейшее увеличение в золе EuOOH концентрации нитрата натрия до 40 ммоль/л при константе Гамакера $A^* = 3,8 \cdot 10^{-20}$ Дж приводит к понижению U_{max} до нуля, поэтому в этом случае уже все частицы в нем должны агрегировать на близких расстояниях, т.е. необратимо, а это противоречит экспериментальным данным, полученным при исследовании коагуляции золя таким электролитом, которые показали, что быстрая коагуляция системы наблюдается лишь при $c_{\text{NaNO}_3} = 75$ ммоль/л, а при меньших $c_{эл}$ имеет место обратимая агрегация частиц. Характерно, что если константу Гамакера принять равной $2,7 \cdot 10^{-20}$ Дж, то потенциальный барьер на кривой $U=f(h)$ при $c_{\text{NaNO}_3} = 0$ ммоль/л не исчезает, хотя и уменьшается, а глубина второго минимума несколько увеличивается. Однако и при константе $A^*=2,7 \cdot 10^{-20}$ Дж энергетический барьер U_{max} , рассчитанный в соответствии с классической теорией устойчивости ДЛФО, также становится равным нулю при концентрации NaNO_3 меньшей указанного выше критического значения ($c_{кр}$) (см. рис.5.5). Все это еще раз указывает на необходимость

рассмотрения и количественного учета для золь EuOOH неэлектростатической составляющей энергии отталкивания частиц, обусловленной наличием на их поверхности гидратных слоев.

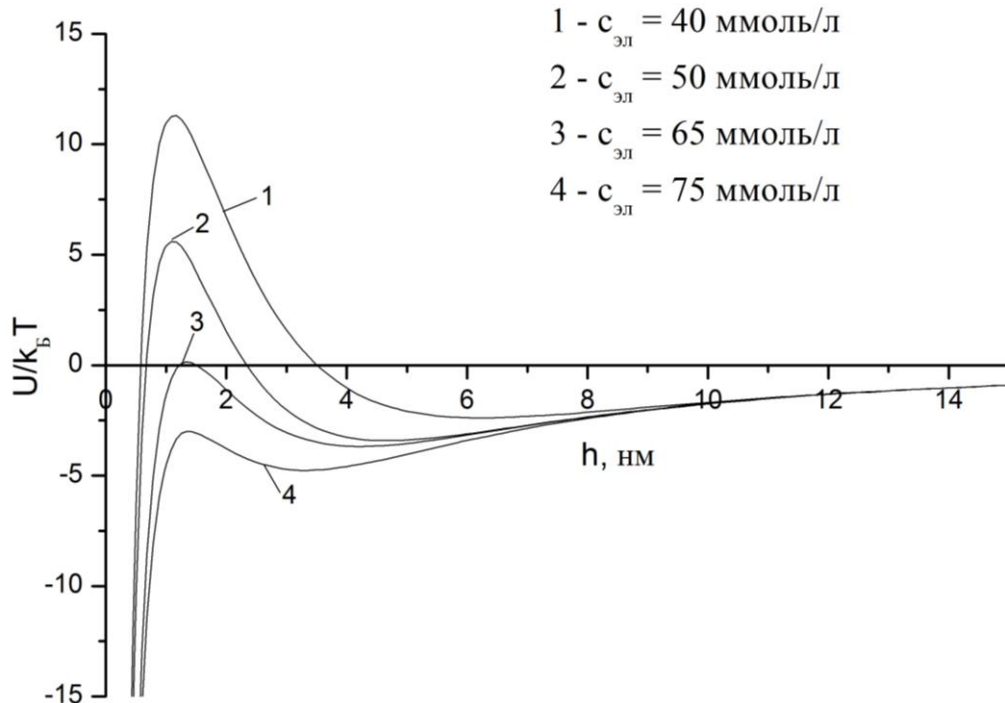


Рисунок 5.5 - Кривые парного взаимодействия частиц для золь-1 при различных концентрациях нитрата натрия ($A^* = 2,7 \cdot 10^{-20}$ Дж).

На основании проведенного анализа можно сделать вывод о том, что найденное среднее значение константы Гамакера, скорее всего, близко к реальному, а описанный выше способ ее определения вполне может использоваться для аналогичных систем, когда другие общеизвестные методы расчета применить нельзя.

Поскольку гидратные слои на поверхности частиц оксигидроксида европия существенно влияют на величину потенциального барьера U_{max} , нами была предпринята попытка определить вклад в него структурной составляющей энергии взаимодействия частиц U_c . Эта составляющая в общем случае рассчитывается по уравнению (1.5), в котором содержатся сразу четыре константы (K , K_0 , l и l_0), но, чаще всего, константами K_0 и l_0 , отражающими

дальнодействующие силы, пренебрегают. Поэтому и нами для расчета U_c использовалась более простая формула:

$$U_c = \pi r K l^2 \exp\left(-\frac{h}{l}\right) \quad (5.6)$$

Константа интенсивности K в уравнении (5.6) отражает характер расположения на межфазной поверхности диполей дисперсионной среды и, в зависимости от их ориентации, может быть больше нуля или являться отрицательной величиной. В рассматриваемой системе $K > 0$, поскольку действие U_c повышает ее устойчивость и значение U_{max} .

Величина константы l , во многом, определяется толщиной граничных слоев на поверхности частиц дисперсной фазы, поэтому она, как и последняя, зависит от тех же факторов: присутствия в системе электролитов, рН дисперсионной среды, температуры. Безусловно, значение длины корреляции l тем выше, чем в большей степени выражена лиофильность межфазной поверхности. Так, в [126] показано, что структурирующее действие предельно гидрофильных поверхностей, например, частиц кварца, на молекулы воды может простирается на расстояние до 20 нм, соответственно, и константа l в таких системах может составлять 6-8 нм [127]. Однако для большинства дисперсных систем с лиофилизированной поверхностью частиц приводятся более низкие значения константы l для гидратных слоев, не превышающих 1-2 нм [65, 72, 128-131].

Для расчета констант l и K , определяющих вклад структурной составляющей в энергию взаимодействия частиц в золях EuOОН , использовали данные, полученные при исследовании их быстрой коагуляции нитратом натрия. В этом случае, как мы отмечали ранее, специфическая адсорбция анионов на поверхности частиц оксигидроксида европия практически не происходит и коагуляция системы протекает по концентрационному механизму, при котором энергия электростатического отталкивания U_3 уменьшается в результате сжатия ДЭС, а потенциал диффузного слоя φ_δ почти не изменяется. Это позволяет по порогу быстрой коагуляции $c_{кр}$ рассчитать значение параметра κ в уравнении для U_3 .

При расчете суммарной энергии парного взаимодействия частиц EuOОН на близких расстояниях h и величины U_{max} рассматривали действие всех трех составляющих U_m , $U_э$ и U_c . При вычислении энергии молекулярного притяжения частиц U_m значение константы Гамакера A^* принимали равным $2,7 \cdot 10^{-20}$ Дж, а при расчете энергии отталкивания, как и раньше, потенциал φ_δ приравнивали к ζ -потенциалу частиц EuOОН. Поскольку при концентрации NaNO_3 , отвечающей $c_{кр}$, потенциальный барьер U_{max} становится равным нулю, то исходя из этого, мы задаваясь определенными значениями константы l , могли рассчитать для исследуемого золя возможные значения параметра K .

Результаты таких расчетов параметра интенсивности K для золя-1 представлены в таблице 5.2. Выбранный диапазон значений параметра l обуславливался тем, что исходная его величина (в отсутствие электролита) для рассматриваемой системы, принимаемая равной 1 нм, при введении в нее электролита должна несколько уменьшаться.

Таблица 5.2. Расчетные значения параметра интенсивности K , полученные с

l , нм	$K \cdot 10^{-6}$, Дж/м ³
0,4	10,3
0,5	4,4
0,6	2,6
0,7	1,4

использованием данных по коагуляции золя-1 нитратом натрия, при различных значениях константы l .

Из таблицы 5.2. видно, что значения параметра интенсивности K , рассчитанные по порогу быстрой коагуляции золя-1 нитратом натрия, очень сильно зависят от величины длины корреляции l . Поэтому для определения более вероятных для исследуемых гидрозолей значений этих констант были построены потенциальные кривые взаимодействия частиц EuOОН с учетом как U_m , $U_э$, так и U_c .

На рисунках 5.6-5.9 представлены такие зависимости $U=f(h)$ для исходного золя оксогидроксида европия, т.е. в отсутствие в нем электролита. В этом случае, согласно литературным данным, параметр l для гидратных оболочек принимали равным 1 нм.

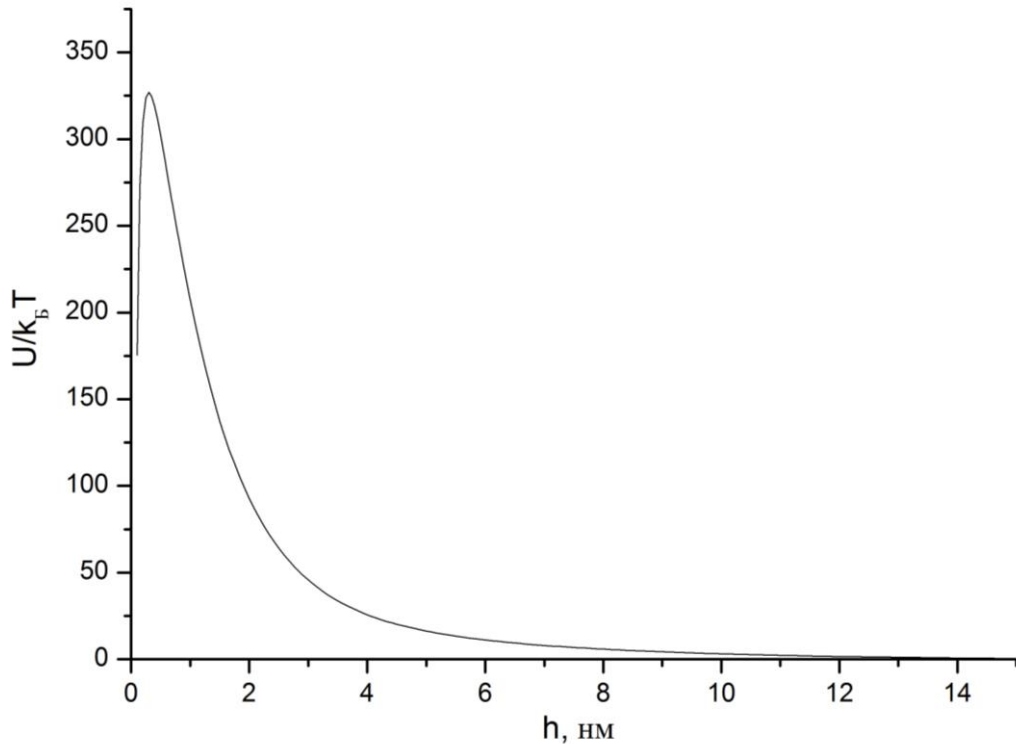


Рисунок 5.6 – Потенциальная кривая взаимодействия частиц в золе-1 с учетом структурной составляющей при параметре интенсивности

$$K=10,3 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3 \text{ и } l = 1 \text{ нм}$$

Из рисунков 5.6-5.9 видно, что при всех рассчитанных значениях константы K частицы EuOОН не могут агрегировать как на близких, так и на дальних расстояниях, поскольку второй энергетический минимум отсутствует, а барьер U_{max} значительно превышает их кинетическую энергию. В то же время анализ потенциальных кривых на рисунках 5.6-5.9 показывает, что наиболее реальными являются зависимости $U=f(h)$, рассчитанные при константе $K=4,4 \cdot 10^6$, $2,6 \cdot 10^6$ и $1,4 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$. Такой вывод сделан на основании того, что при более высоких значениях константы интенсивности K , потенциальный барьер U_{max} становится слишком большим, не характерным для кинетически устойчивых зольей, при данном размере частиц (130 нм). Поэтому в дальнейшем при построении

потенциальных кривых принимали, что значение параметра K не превышает $4,4 \cdot 10^6$ Дж/м³.

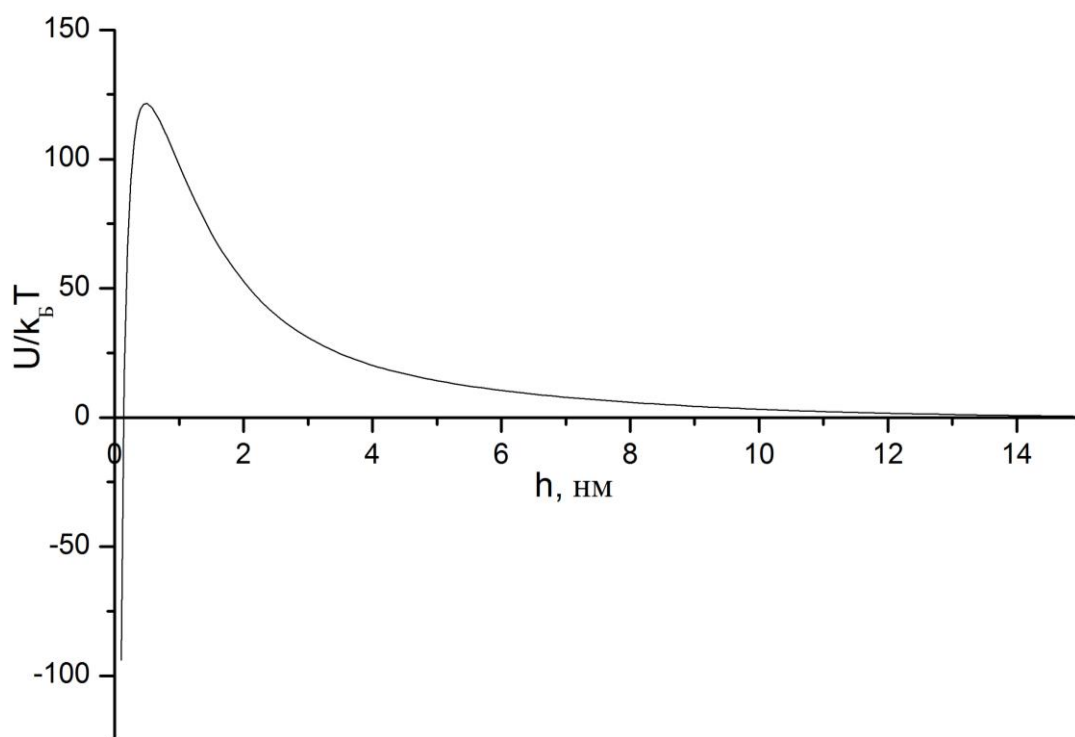


Рисунок 5.7 – Потенциальная кривая взаимодействия частиц в золе-1 без электролита с учетом структурной составляющей при параметре интенсивности $K=4,4 \cdot 10^6$ Дж/м³ и $l = 1$ нм.

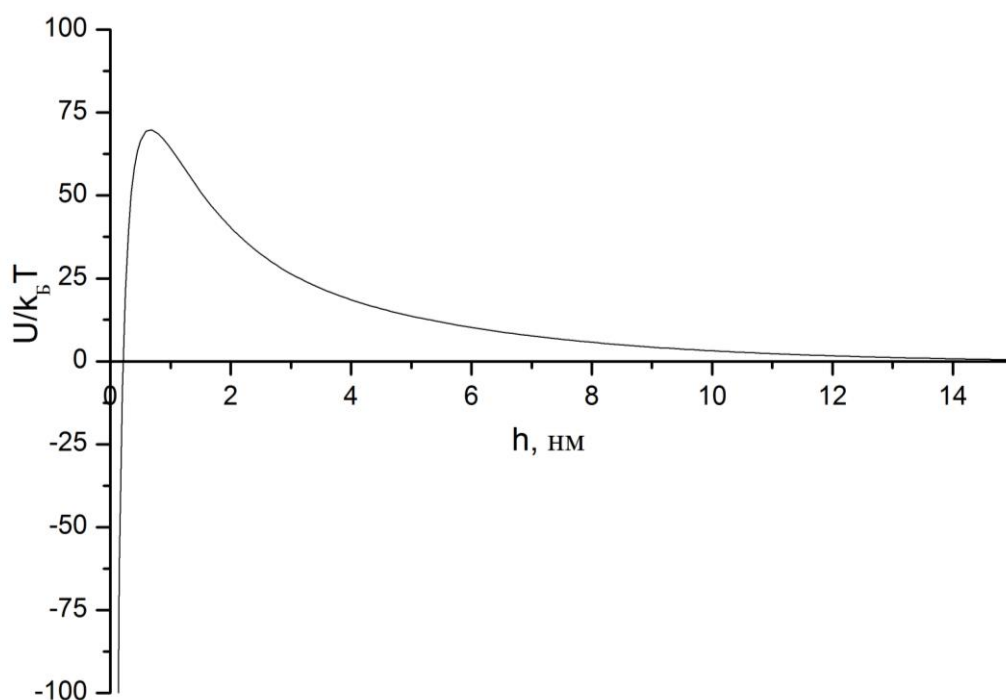


Рисунок 5.8 – Потенциальная кривая взаимодействия частиц в золе-1 без

электролита с учетом структурной составляющей при параметре интенсивности $K=2,6 \cdot 10^6$ Дж/м³ и $l = 1$ нм.

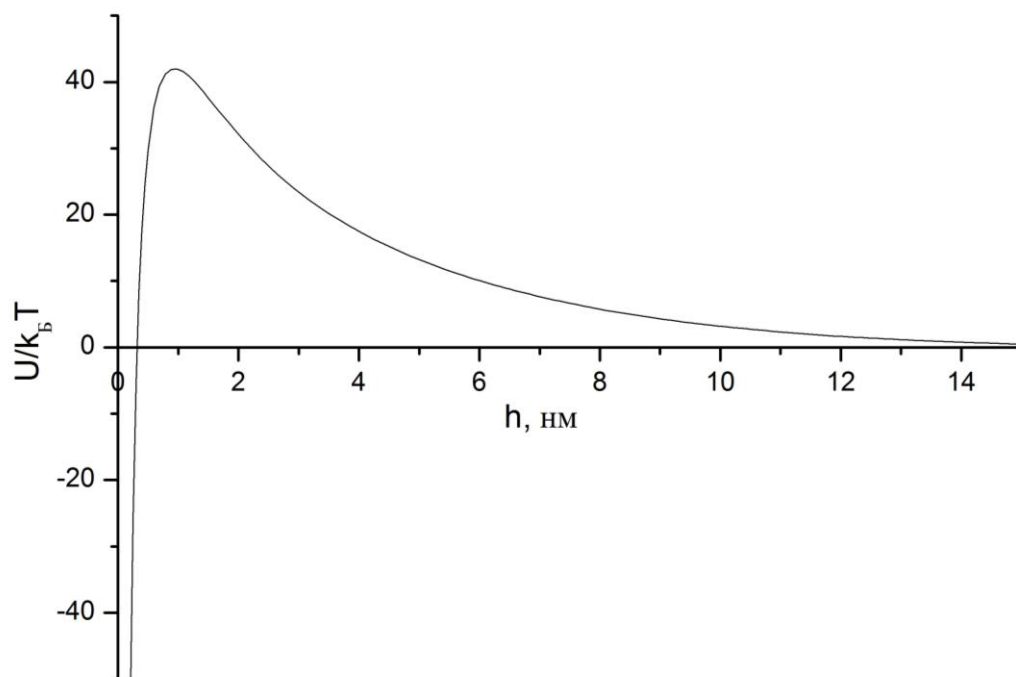


Рисунок 5.9 – Потенциальная кривая взаимодействия частиц в золе-1 без электролита с учетом структурной составляющей при параметре интенсивности $K=1,4 \cdot 10^6$ Дж/м³ и $l = 1$ нм.

При концентрации в системе электролита 1-1, равной $c_{крит}$, вид зависимостей $U=f(h)$ изменяется, и на них появляется довольно глубокая дальняя яма, обусловленная действием электростатической составляющей U_s (см. рис. 5.10 и 5.11). Потенциальный барьер при этом остается достаточно высоким, и тем самым исключает в этих условиях агрегацию частиц EuOОН в первом минимуме. Характерно, что это имело место при всех рассчитанных значениях константы K .

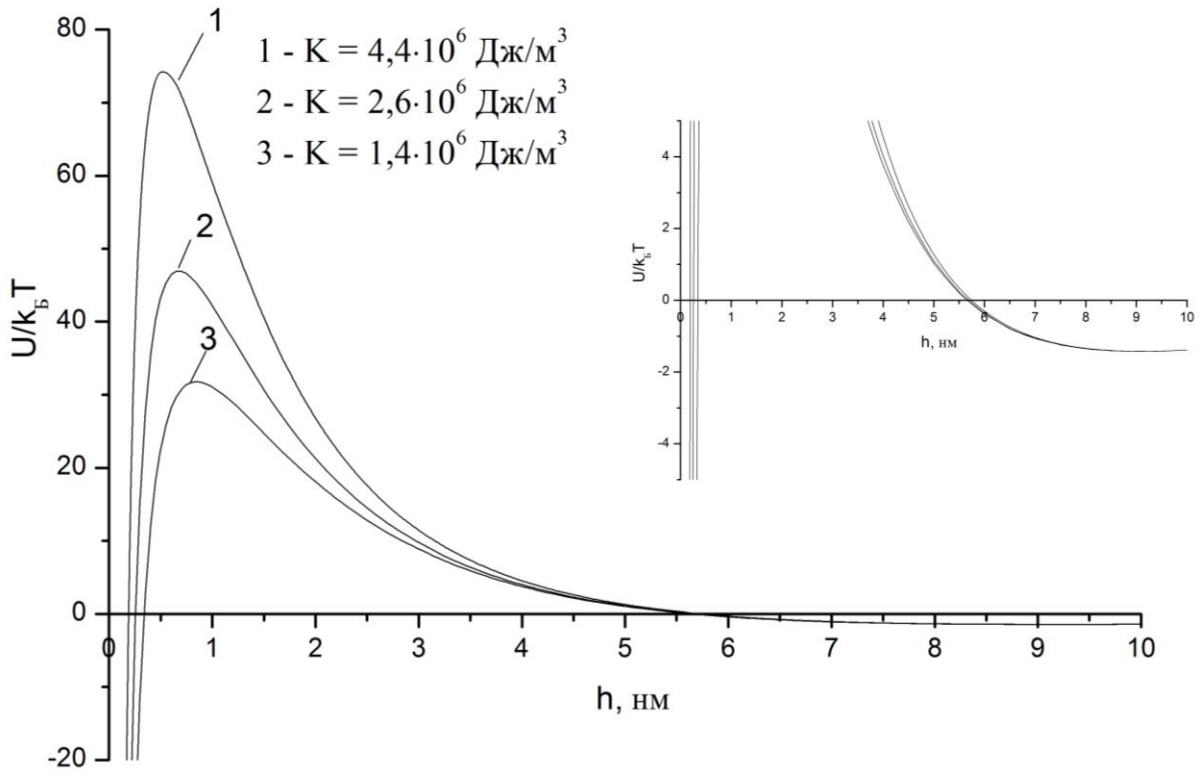


Рисунок 5.10 – Потенциальные кривые взаимодействия частиц в золе-1 с учетом структурной составляющей при $c_{NaNO_3} = c_{крII}$ ($l=1.0$ нм)

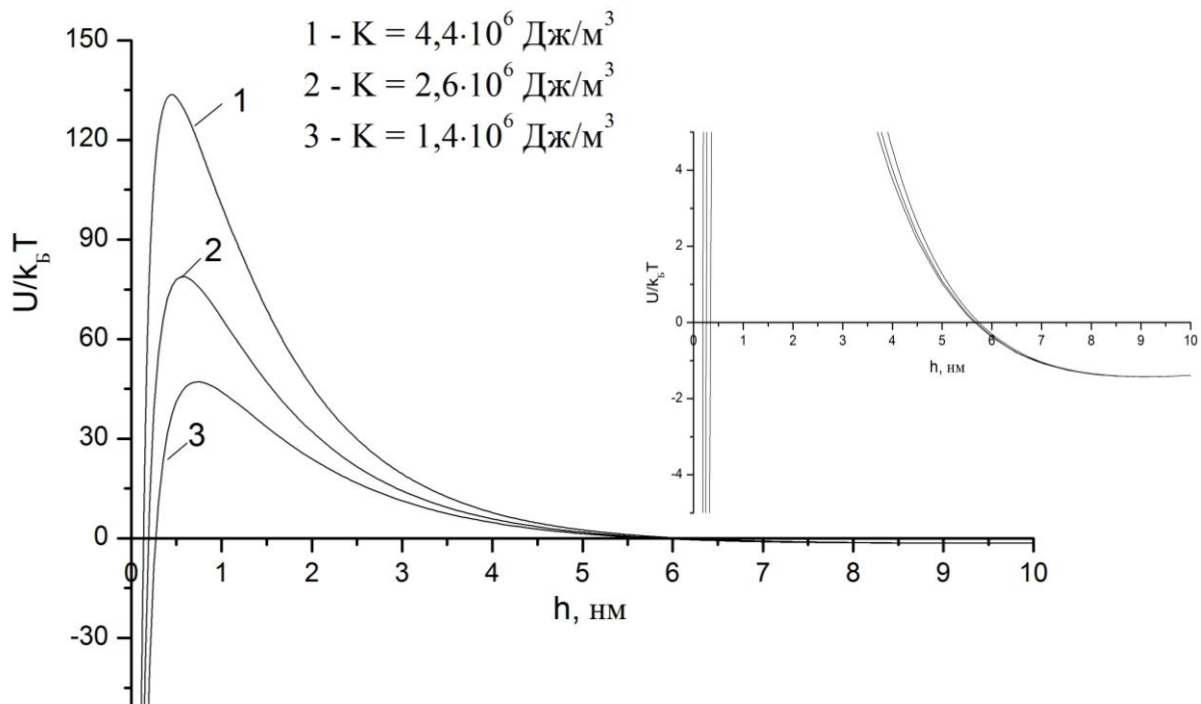


Рисунок 5.11 – Потенциальные кривые взаимодействия частиц в золе-1 с учетом структурной составляющей при $c_{NaNO_3} = c_{крII}$ ($l=0.8$ нм)

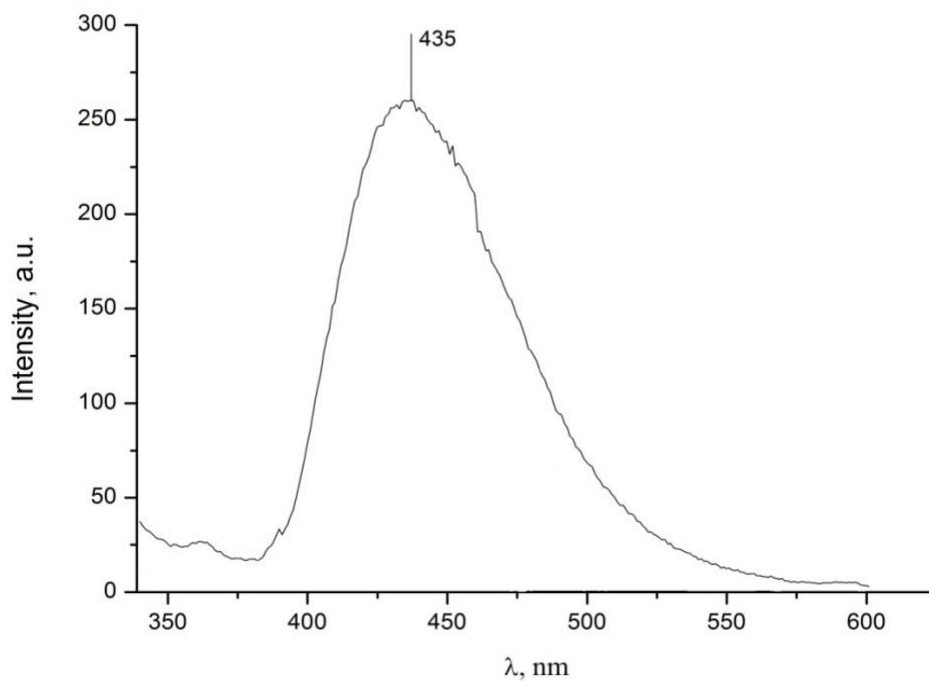
Таким образом, приведенные на рисунках 5.6-5.11 потенциальные кривые взаимодействия частиц, рассчитанные с учетом структурной составляющей, полностью согласуются с экспериментальными результатами исследования зольей EuOON и фактически объясняют, с чем связана их обратимая коагуляция и почему лишь при высоких концентрациях индифферентного электролита в них происходит необратимая агрегация частиц. Из проведенных расчетов также следует, что полученные нами значения константы Гамакера, а также констант K и l в уравнении для структурной составляющей энергии взаимодействия частиц оксигидроксида европия являются вполне реальными и достоверными.

6. Флуоресцентные свойства гидрозолей EuOОН и ксерогелей на их основе

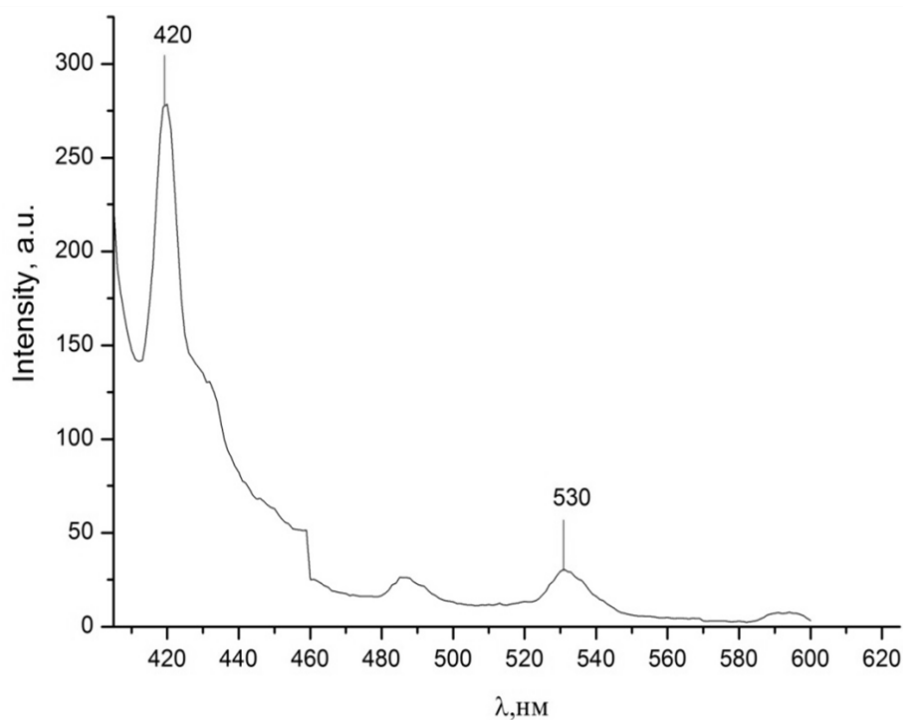
Люминофоры находят широкое применение в различных областях. При этом область применения определяется, в основном, типом возбуждения (фото-, катодо-, рентгено-, хеми- люминесценция и т.д.) и агрегатным состоянием люминофора. Соединения европия обладают ярко выраженной фотолюминесценцией, т.е. преобразуют свет определенной длины волны, воздействующий на них, в свечение. Согласно многочисленным литературным данным [18, 25, 29] на спектрах соединений европия наблюдается один четко выраженный пик (в красной области спектра), кроме того, время жизни флуоресценции для этих соединений достаточно высоко. Именно по этим причинам соединения европия используют в различных видах анализов, как биомедицинских [4], так и химических [97, 98].

В рамках данной работы были исследованы флуоресцентные свойства синтезированных гидрозолей EuOОН. На рисунке 6.1. приведены спектры флуоресценции гидрозолей кислородсодержащих соединений европия.

Широкий пик на спектре золя-1, скорее всего, обусловлен большим количеством связанной воды. Однако согласно литературным данным [132,133] наличие широкого пика в этой области характерно для соединений на основе Eu^{2+} , тогда как характеристический пик для Eu^{3+} находится в области 610-613 нм. Поскольку в ходе синтеза исследуемых золей не создавалось подходящих условий для восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} , можно предположить, что отклонения в спектрах флуоресценции обусловлены строением частиц EuOОН, которое подробно описано в главе 3.



а



б

Рисунок 6.1 – Спектры флуоресценции золя-1 (а) и золя-2 (б).

В случае золя-2 на спектре флуоресценции наблюдается два узких пика, это может быть связано с присутствием ионов-стабилизаторов, которые могут оказывать существенное влияние на флуоресцентные свойства. Следует отметить,

что для исследуемых золей характерна ярко выраженная концентрационная зависимость интенсивности основного пика. В качестве примера на рисунке 6.2. представлена зависимость интенсивности флуоресценции основного пика ($\lambda=435$ нм) золя-1 от концентрации EuOON .

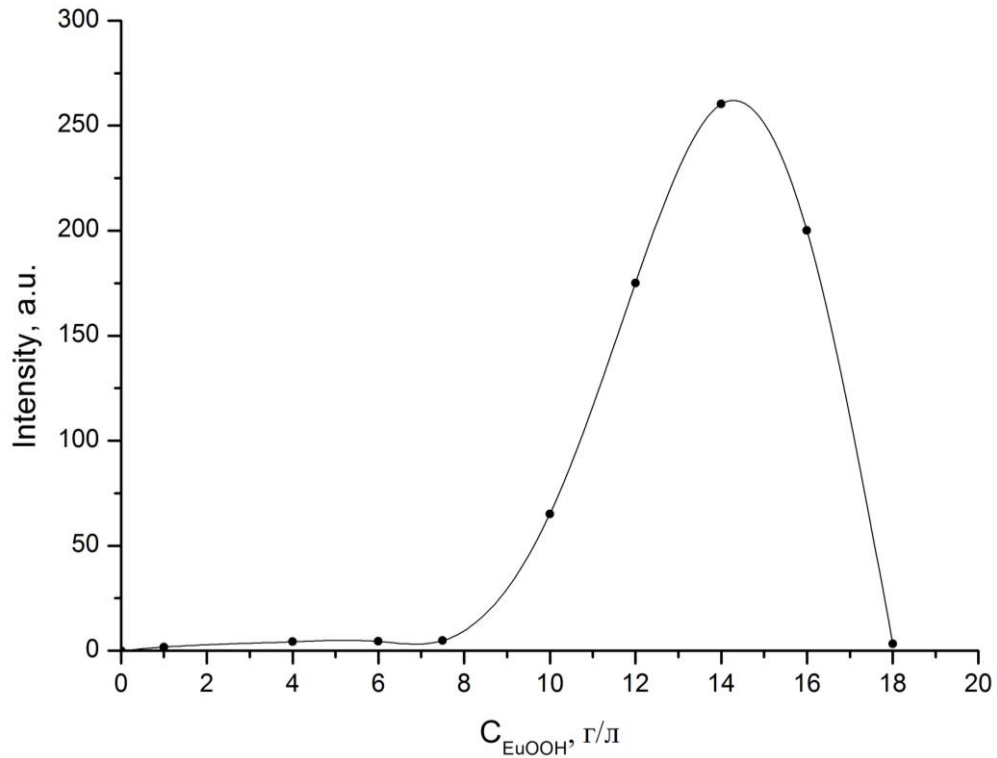
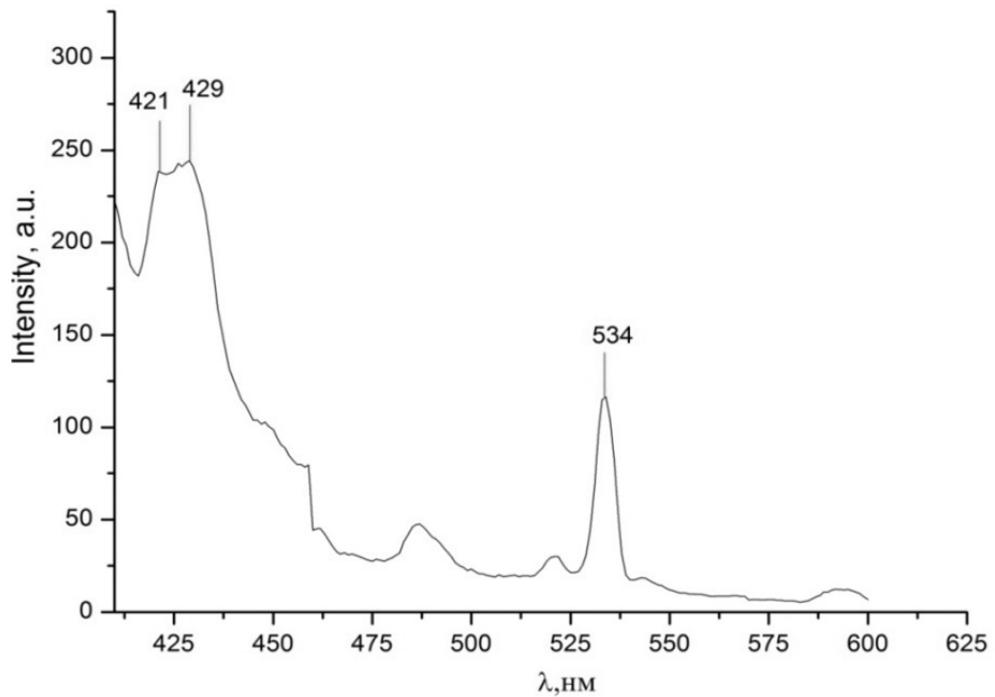
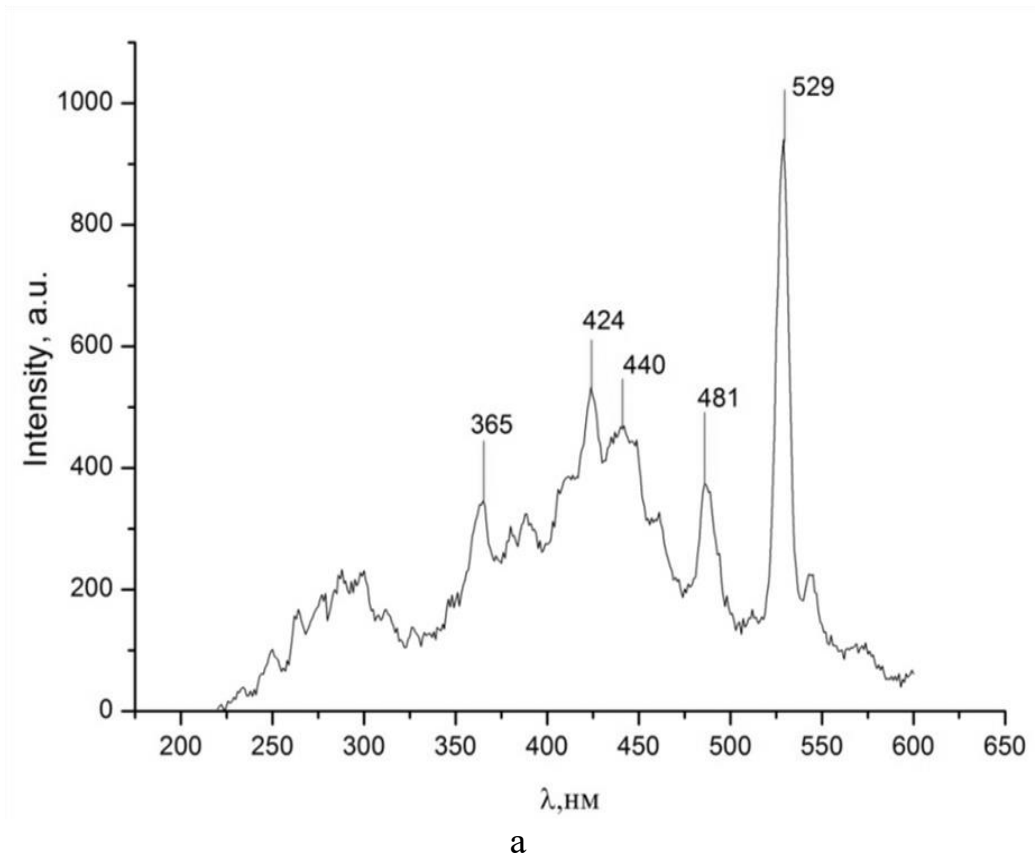


Рисунок 6.2 – Зависимость интенсивности флуоресценции основного пика для золя-1 от концентрации EuOON .

Как видно из рисунка 6.2 максимальная интенсивность флуоресценции золя-1 достигается при концентрации EuOON 14 г/л.

В качестве люминофоров соединения РЗЭ чаще всего используют в виде порошков или пленок, поэтому исследуемые гидрозолы были высушены при комнатной температуре. Спектры флуоресценции полученных ксерогелей представлены на рисунке 6.3.



б

Рисунок 6.3 – Спектры флуоресценции ксерогелей, полученных из золя-1 (а) и золя-2 (б).

По сравнению со спектром золя-1, на спектре соответствующего ксерогеля наблюдаются несколько ярко выраженных пиков, основной из которых при $\lambda = 529$ нм. Такое существенное различие может быть связано с изменением строения частиц при высушивании: толщина граничных слоев дисперсионной среды уменьшается, и, соответственно, изменяется поверхность флуоресцирующих частиц. В случае сравнения спектров золя-2 и ксерогеля-2 существенных изменений не наблюдается. Скорее всего, это связано с тем, что влияние ионов пептизирующего агента в случае золя-2 на флуоресцентные свойства превышает влияние связанной частицами воды. Тогда как в отсутствие этих ионов (золь-1), на флуоресценцию могут оказывать влияние только молекулы воды.

Таким образом, исследования флуоресценции гидрозолей оксогидроксида европия и полученных из них ксерогелей показывают, что большое количество связанной воды в частицах дисперсной фазы и присутствие ионов-стабилизаторов в дисперсионной среде оказывают существенное влияние на флуоресцентные свойства полученных систем. Несмотря на очень схожие коллоидно-химические характеристики, золь-1 и золь-2, а также ксерогели на их основе, имеют существенные различия в спектрах флуоресценции, что в дальнейшем, возможно, определит их сферу применения.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика получения устойчивых гидрозолей 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. Рассчитаны наиболее вероятные значения констант l и K в уравнении для этой составляющей энергии взаимодействия частиц EuOОН .
5. Показана высокая склонность гидрозольей оксигидроксида 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kexin Zhang, Yaxin Yu, Shuqing Sun. Influence of Eu doping on the microstructure and photoluminescence of CdS nanocrystals // *Applied Surface Science*. – 2012. – V.258, I.19. – p. 7658–7663.
2. Chih-Cheng Lin, Kuo-Min Lin, Yuan-Yao Li. Sol-gel synthesis and photoluminescent characteristics of Eu³⁺-doped Gd₂O₃ nanophosphors // *Journal of Luminescence*. – 2007. – V.126, I.2. – p.795-799.
3. G. Bohus, V. Hornok, A. Oszko. Structural and luminescence properties of Y₂O₃:Eu³⁺ core-shell nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2012. – V. 405. – p. 6-13.
4. Yulin Zhou, Xiaohu Xia, Ye Xu, Wei Ke, Wei Yang, Oingge Li. Application of europium (III) chelates-bonded silica nanoparticle in time-resolved immunofluorometric detection assay for human thyroid stimulating hormone // *Analytica Chimica Acta* – 2012. – V.722 – p. 95-99.
5. Полимерный носитель лекарственных средств для доставки под визуальным контролем: пат. 2477146 Рос. Федерация: МПК А61К41/00, А61К49/12, /18, А61К9/133, А61К47/48 / Лангерейс Сандер, Груэлл Хольгер, Мессаже Леа Л.П., Пиккемат Ерун А., Бурдински Дирк.; заявитель и патентообладатель Кининклейке Филипс Электроникс Н.В. – № 2010128067/15; заявл. 04.12.08, опубл. 10.03.13 бюл.№ 7.
6. Цитостатическая композиция с антиоксидантной активностью: пат.2375056 Рос. Федерация: МПК А61К31/282, А61К31/28, А61Р35/00 / Плотников В. М., Ротов В.А., Плотников Е.В., Скорик Н.А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУВПО Томский государственный университет – 2008137050/15; заявл. 15.09.08, опубл. 10.12.09 бюл.№34.
7. Способ нанесения эмиссионного слоя: пат.2547383 Рос.Федерация: МПК С23С 18/02, Н01L 51/56, Н01L 33/40, Н01L 31/0216, В82У 30/00 / Уточникова В.В., Калякина А.С., Соколова Е.Ю., Ващенко А.А., Лепнев Л.С., Кузьмина Н.П.; заявитель и патентообладатель ФГБОУВПО Московский

- Государственный университет – 201313993102/02; заявл. 28.08.13, опубл. 10.04.15 бюл.№10.
8. Трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дионо]-[1,10-фенантролин] европия в качестве люминесцентного материала: пат.2499022 Рос. Федерация: МПК C09K11/77, C07F5/00 / Князев А.А., Молостова Е.Ю., Лобков В.С., Галяметдинов Ю.Г.; заявитель и патентообладатель ФГБОУВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет – 2012121956/05; заявл. 29.05.12., опубл. 20.11.13 бюл. №32.
 9. Справочник химика [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.chem100.ru.
 10. Голуб А.М. Общая и неорганическая химия. Часть 2 – Киев: Высшая школа, 1971. – 416 с.
 11. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ – Москва: химия, 2000. – 480 с.
 12. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – 2-е изд., испр. – Москва: Высшая школа, 2000. – 527 с.
 13. Embarek Bentouhamia, Gilles M. Boueta, Jean Meullemeestreb, François Vierlingb, Mustayeen A. Khan. Physicochemical study of the hydrolysis of Rare-Earth elements (III) and thorium (IV) // Comptes Rendus Chimie. – 2004. – V.7, I.5. – p.537-545.
 14. Филянд Э. Ю., Семёнова И. Е. Свойства редких элементов: Справочник – Москва: ГНТИ литературы по чёрной и цветной металлургии, 1953. – 414 с.
 15. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия – 4-е изд., испр. – Москва: Высшая школа, изд. центр «Академия», 2001. – 743 с.
 16. Серебренников В.В., Алексеенко Л.А. Курс химии редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды) – Томск: Изд. Томского университета, 1963. – 441 с.
 17. Марш Д. К. Разделение лантаноидов с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Растворимость некоторых двойных этилендиаминтетраацетатов

- лантаноидов и щелочных металлов // Сб. статей «Редкоземельные металлы» под ред. Л.Н. Комиссаровой и В.Е. Плющева – 1957. – с. 145-147.
18. Purificacio'n Escribano, Beatriz Julia'n-Lo'pez, Jose' Planelles-Arago', Eloisa Cordoncillo, Bruno Viana and Cle'ment Sanchez. Photonicandnanobiophotonic properties of luminescent lanthanide-doped hybrid organic–inorganic // J. Mater. Chem. – 2008. – V.18. – p.23-20.
 19. Рисованный В.Д., Захаров А.В., Клочков Е.П. Поглощающие материалы на основе европия для инновационных ядерных реакторов на быстрых нейтронах // Межд. жур. прикл. и фундамент. исслед. – 2012. – №8. – с. 29-34.
 20. C. Leroy, T.Cardinal, V.Jubera, M.Treguer-Delapierre, R.Backov, C.Boissie`re, D.Grosso, C. Sanchez, B.Viana, F.Pelle'. Sol–gel technique for the generation of europium-doped mesoporous and dense thin films: A luminescent study // Journal of Luminescence. – 2009. – V.129, I.12. – p.1614-1645.
 21. Christoph Rill, Matthias Bauer, Helmut Bertagnolli, Guido Kickelbick. Microemulsion approach to neodymium, europium, and ytterbium oxide/hydroxide colloids – Effects of precursors and preparation parameters on particle size and crystallinity // J. Colloid and Interface Science. – 2008. – V.325, I.1. – p.179-186.
 22. Yuhui Zheng, Yanna Chen, Chuqin Yang, Qianming Wang, Jintai Lin, Liguozhang. Design of europium doped SiO₂–TiO₂ hybrids as novel luminescent photocatalyst // Journal of Luminescence. – 2012. – V.132, I.7. – p.1639-1641.
 23. Hongquan Yu, Hongwei Song, Guohui Pan, Suwen Li, Zhongxin Liu, Xue Bai, Tie Wang, Shaozhe Lu, Haifeng Zhao. Preparation and luminescent properties of europium-doped yttria fibers by electrospinning // Journal of Luminescence. – 2007. – V.124, I.1. – p.39-44.
 24. Si Cheng, Xiaofei Li, Sibai Xie, Yun Chen, Li-Juan Fan. Preparation of electrospun luminescent polyimide/europium nanofibers by simultaneous in situ sol–gel and imidization processes // J. Colloid and Interface Science. – 2011. – V.356, I.1. – p.92-99.
 25. Yan-Jing Gu, Bing Yan, Yan-Yan Li. Ternary europium mesoporous polymeric hybrid materials Eu (b-diketonate)₃ pvpd-SBA-15(16): host–guest construction,

- characterization and photoluminescence // *J. Solid State Chem.* – 2012. – V.190. – p.36-44.
26. Zaitoun M.A., Kim T., Jaradat Q.M., Momani K., Qaseer H.A., El-Qisairi A.K., Qudah A., Radwan N.E. Luminescence properties of europium (III) cryptates trapped in sol–gel glass // *Journal of Luminescence.* – 2008. – V.128, I.2. – p.227-231.
 27. Peng-Fei Weia, Li Zhanga, Susheel Kumar Nethib, Ayan Kumar Baruib, Jun Lina et al. Accelerating the clearance of mutant huntingtin protein aggregates through autophagy induction by europium hydroxide nanorods // *Biomaterials.* – 2014. – V.35, I.3. – p.899-907.
 28. Hashem Shahroosvand, Mahsa Ghorbani-asl. Solution-based synthetic strategies for Eu doped ZnO nanoparticle with enhanced red photoluminescence // *Journal of Luminescence.* – 2013. – V.144. – p.223-229.
 29. Михайлов М.Д., Семенча А.В., Колесников И.Е., Маньшина А.А. Синтез и исследование структуры наночастиц оксидов $Y_2O_3: Eu$ // *Современные проблемы науки и образования.* – 2012. – № 2; URL: <http://www.science-education.ru/102-5805>.
 30. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor: пат. US3330697 А, США: МПК C04B35/497, C04B35/48, C04B35/50 / Pechini Maggio P; первоначальный патентообладатель Sprague Electric Co. заявл. 26.08.1963, опубл.11.07.1967.
 31. Tai L.W., Lessing P. A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part I. Optimization of polymeric precursors // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. P. 502—510.
 32. Tai L.W., Lessing P. A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. P. 511—519.
 33. Kakihana M., Yoshimura M. Synthesis and characterization of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1999. V. 72. P. 1427—1443

34. Сокульская Н.Н. Синтез и исследование гранатов РЗЭ и алюминия для светоизлучающих диодов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21 / Сокульская Наталья Николаевна. – Ставрополь, 2004 – 141 с.
35. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. / Ред. Брауэр Г.. — М.: Мир, 1985. — Т. 4. — 447 с.
36. Hiroaki Samata, Naoki Wada, Tadashi C. Ozawa. Van Vleck paramagnetism of europium oxyhydroxide // J. Rare Earths. – 2015. – V.33, No.2. – p.177-181.
37. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Синтез и периодичность свойств аморфного оксигидрата лантана // Журнал неорганической химии – 1999. – Т. 44. № 7. – с. 1071—1077.
38. Сухарев Ю.И., Лужнова О.В., Юдина Е.П. Синтез и свойства окрашенных гелей оксигидрата циркония // Известия челябинского научного центра. Химия и биоэкология. – 2003. – вып.2. – с.90-94.
39. Сухарев Ю.И., Лепп Я.Н. О сорбционных характеристиках оксигидратов некоторых редкоземельных элементов // Неорганические материалы. – 1995. – Т. 31. № 12. – с. 1562—1566.
40. Сухарев Ю.И., Миняева О.А. Исследование полимеризации гелей оксигидрата гадолиния // Коллоидный журнал. 1999. Т. 61. № 2. С. 271—274.
41. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Мосунова Т.В., Никитин Е.А. Синтез и свойства окрашенных гелей оксигидрата циркония // Известия челябинского научного центра. Химия и биоэкология. – 2003. – вып.2. – с.74-79.
42. Белова И.А. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксогидроксида иттрия: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 / Белова Ирина Александровна. – Москва, 2010 – 180 с.
43. Назаров В.В. Коллоидно-химические принципы золь-гель методов получения материалов на основе гидрозолей ZrO_2 , TiO_2 и SiO_2 . Дис. ... д-ра хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1995.
44. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Коллоидно-химические свойства гидрозолей CeO_2 - ZrO_2 // Коллоидный журнал – 2011. – Т.73, №1. – с.30-35.

45. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема – М.: ИКЦ «Академкнига» – 2004. – с. 208.
46. Шабанова Н.А. Синтез и агрегативная устойчивость концентрированных гидрозолей кремнезема: дисс. ... доктора хим. наук: 02.00.11 защищена 20.01.1985 / Н.А. Шабанова. – М., – 1985 – с. 398.
47. Антонова А.А., Жилина О.В., Каграманов Г.Г., Киенская К.И., Назаров В.В., Петропавловский И.А., Фанасюткина И.Е. Синтез и некоторые свойства гидрозолей диоксида церия // Коллоидный журнал. – 2001. – № 6, Т.63. – с. 728-734.
48. Кузовкова А.А. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксида цинка: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Кузовкова Анна Александровна. – М. – 2013. – 136 с.
49. Калмыков А.Г. Коллоидно-химические основы золь-гель метода получения мембран со слоями CuO и ZnO: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 / Калмыков Антон Георгиевич. – М. – 2013 – 181 с.
50. Костин А.С., Кольцова Э.М. К вопросу о механизме организации наночастиц диоксида титана // Фундаментальные исследования. Технические науки. – 2012. – № 6. – с.647-651.
51. Бабыренко Ю.Я. Коагуляция и стабилизация дисперсий оксида титана в концентрированном растворе электролита: влияние природы аниона и pH среды // Вестник ЮУГУ. Серия: Химия – 2009. – №23. – с.30-35.
52. Назаров В.В. Влияние некоторых электролитов на агрегативную устойчивость гидрозоля бемита / В.В. Назаров, Е.К. Валесян, Н.Г. Медведкова // Коллоидный журнал. – 1999. – Т.61, № 1. – с. 91-94.
53. Allen L.H., Matijevic E. Stability of colloidal silica. 1. Effect of simple electrolytes // J. Colloid Interface Sci. – 1969. – V. 31, № 3. – p. 287-296.
54. Бобыренко Ю.Я. Сверхбыстрая коагуляция, вызванная гидролитическим осаждением / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. – 1983. – № 5, Т.45. – с. 993-995.

55. Бобыренко Ю.Я. Сверхбыстрая коагуляция в присутствии гидролизующихся соединений / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. – 1984. – № 4, Т.46. – с. 758-760.
56. Жуков А.Н. Влияние состава водно-этанольных растворов на кинетику коагуляции суспензий плавленого кварца / А.Н. Жуков, Л.И. Ким, Ю.М. Чернобережский // Коллоидный журнал. – 2004. - № 4, Т.66. – с. 491-496.
57. Жуков А.В. Влияние способа приготовления и состава водно-этанольных дисперсий кремнезема на агрегативную устойчивость и кинетику коагуляции / А.В. Жуков, Л.И. Заверовская, Ю.М. Чернобережский // Коллоидный журнал. – 2006. – № 5, т. 68. – с.612-616.
58. Молодкина Л.М. Особенности кинетики коагуляции дисперсий вируса гриппа / Л.М. Молодкина, Е.В. Голикова, Ю.М. Чернобережский // Коллоидный журнал. – 2006. – №5, Т.68. – с.631-638.
59. Бабыренко Ю.А. Сверхбыстрая коагуляция и сверхстабилизация дисперсий диоксида титана в присутствии карбоновых кислот и ионов титана (IV+) / Ю.А. Бабыренко // Вестник ЮУрГУ, серия «Математика, физика, химия». – 2008. – №22, выпуск 11. – с. 84-87.
60. Бабыренко Ю.Я. Коагуляция и стабилизация дисперсий оксида титана в концентрированном растворе электролита: влияние природы аниона и рН среды / Ю.Я. Бабыренко // Вестник ЮУрГУ, серия «Химия». – 2009. – №23, выпуск 2. – с. 31-35.
61. Учебный сайт по коллоидной химии [электронный ресурс]. Режим доступа: www.sites.google.com/site/kolloidnaahimia.
62. Расчеты и задачи по коллоидной химии./ под ред. В.И.Барановой: Высшая школа – Москва – 1989. – 288 с.
63. Ефремов И.Ф., Устьяров О.Г. Взаимодействие дисперсных частиц на далеком расстоянии. Взаимная фиксация дисперсных частиц различных размеров и формы / И.Ф. Ефремов, О.Г. Устьяров // Коллоидный журнал – 1972. – т. 34, № 2. – с. 213-218.

64. Дерягин Б.В. Вода в дисперсных системах / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, Ф.Д. Овчаренко и др. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
65. Churaev N.V., Derjaguin B.V. Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films / N.V. Churaev, B.V. Derjaguin // Journal of Colloid and Interface Science – 1985. – V.103, I.2. – p. 542-553.
66. Derjaguin B.V., Churaev N.V. Structural component of disjoining pressure/ B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, // Journal of Colloid and Interface Science – 1985. – V.103, I.2. – p. 542-553.
67. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Зорин З.М. Структура и свойства граничной воды // Изв. АН СССР. Сер. Химическая – 1982. – № 8. – с. 1698-1710.
68. Киселева О.А., Соболев В.Д., Старов В.М., Чураев Н.В. Изменение вязкости воды вблизи поверхности кварца // Коллоидный журнал – 1979. – т.41. – с.245-249.
69. Grasso D., Subramaniam K. A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems / D.Grasso, K. Subramaniam, M. Butkus, K. Strevett & J. Bergendahl // Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology – 2002. – V.1. – p. 17-38.
70. Liang, Y. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment / Y. Liang, N. Hilal, P.Langston, V. Starov // Adv. Colloid Interface Sci. – 2007. – V.134-135. – P.151-166
71. Новикова Н.А. Агрегативная устойчивость монодисперсного золя кремнезема в растворах NaCl и BaCl₂ /Н.А. Новикова, Е.В. Голикова, Л.М. Молодкина и др. // Коллоидный журнал – 2015. – Т.77, №3. – с.332.
72. Голикова Е.В. Роль структурной составляющей энергии взаимодействующих частиц в устойчивости водных дисперсий кристаллического кварца в кислой области рН / Е.В. Голикова, Ю.М. Чернобережский, О.М. Иогансон, Н.А. Высоковская, В.С. Григорьев // Коллоидный журнал – 2003. – Т. 65, № 4. – с. 420-427.

73. Сугель М.Е. Влияние адсорбционного модифицирования на процессы агрегации в суспензиях люминофора. Дис. ...канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1993.
74. Бойнович Л.Б. Дальнодействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии // Успехи химии – 2007 – № 76 (5) – с.471–488.
75. Чураев Н.В. Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений // Успехи химии – 2004 – Т.71, вып.1 – с.25-38.
76. Чураев Н.В., Влияние адсорбционных слоев на силы молекулярного притяжения частиц дисперсий // Коллоидный журнал – 1990. – Т.52, № 4. – с.729-736.
77. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Учебник для вузов. — 3-е изд., исправл. / СПб.: Химия, 1995. — 400 с.
78. Bing Yan, Yan Zhao, Qiu-Ping Li. Europium hybrids/SiO₂/semiconductor: Multi-component sol-gel composition, characterization and photoluminescence // Journal of Photobiology A: Chemistry. – 2011. – V. 222. – p. 351-359.
79. Wen Xiaochun, Zhao Yonghang. Synthesis and Fluorescence Properties of Europium, Terbium Doped Zn²⁺, Cd²⁺ and Cr³⁺ Complexes / Wen Xiaochun, Zhao Yonghang, Wang Lianmeng Zhang Mei, Gao Deqing // Journal of Rare Earths. – 2007. – V.25. – p. 679-683.
80. Chermont Q. M. Chaneac C., Seguin J. et al. Nanoprobes with near-luminescence for in vivo imaging // Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA. – 2007. – V. 104, no. 22. – p. 9266-9271.
81. Nie S. Nanotechnology Applications in Cancer / S.Nie, Y.Xing, G. J.Kim, J. W.Simons // Annu. Rev. Biomed. Eng. – 2007. – no. 9. – p. 257–288.
82. Мешалкин Ю.П., Богатова Н.П. Перспективы и проблемы использования неорганических наночастиц в онкологии (обзор) / Ю.П.Мешалкин, Н.П.Богатова // Журнал Нац. Сиб. Унив. Биология – 2008. – Т.3, № 1 – с. 248-268.
83. Accorsi G. Wet Adsorption of a Luminescent EuIII complex on Carbon Nanotubes Sidewalls / G. Accorsi, N. Armaroli, A. Parisini, M. Meneghetti, R. Marega, M.

- Prato, D. Bonifazi // *Advanced Functional Materials* – 2007. – I. 17. – p. 2975-2982.
84. Krebs J.K., Brownstein J.M., Gibides J.T. Decay dynamics of europium excited states in bioactive glasses / J.K. Krebs, J.M. Brownstein, J.T. Gibides // *Journal of Luminescence* – 2008. – I. 128. – p. 780-782.
85. Кострюкова Т.С., Васильев Н.В. Перспективы развития химии реагентов для иммунофлуоресцентного анализа и клинической диагностики заболеваний / Т.С. Кострюкова, Н.В. Васильев // *Вестник Московского гос. Обл. унив.* – 2011. – №5. – с.54-59.
86. Полищук А.В. Строение и спектрально-люминесцентные свойства соединений европия (III) с никотиновой кислотой и энрофлоксацином / А.В. Полищук, Э.Т. Карасева, М.А. Пушилини, Т.А. Кайдалова, В.Е. Карасев // *Журнал структурной химии.* – 2011. – Т. 52, № 2 – с. 406 – 411.
87. Панюшкин В.Т. Редкоземельные элементы: химические зонды / В.Т. Панюшкин // *Соросовский образовательный журнал* – 2000. – Т. 6, №9. – с. 49-53.
88. Филатов Д.А., Сваровская Л.И., Алтунина Л.К. Стимуляция оксигеназной активности нефтеокисляющей микрофлоры в условиях закрытого грунта светокорректирующими пленками // *Химия нефти и газа: материалы VI международной конференции.* Томск : Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2006. С. 279-281.
89. Бельтюкова С.В., Ливенцова Е.О. Методы определения антибиотиков в пищевых продуктах (обзор) / С.В. Бельтюкова, Е.О. Ливенцова // *Методы и объекты химического анализа* – 2013. – т., № 1 – с. 4-13.
90. Бельтюкова С.В. Использование f-люминесценции ионов Eu (III) и Tb(III) в анализе лекарственных препаратов / С.В. Бельтюкова, А.В. Егорова, О.И. Теслюк // *Украинский химический журнал.* – 2000. – Т. 66, № 10. – с. 115–121.
91. Егорова А.В. Определение окситетрациклина в молоке с использованием сенсibilизированной люминесценции ионов Eu (III) / А.В. Егорова,

- Е.О.Витюкова, С.В. Бельтюкова, Е.В.Малинка // Вестник Одесского Национального университета. – 2004. – Т.9, № 6. – с. 95 – 104.
92. Wang M. Ethyl substituted fluorimetric method for the determination of trace amounts of oxytetracycline in rine, serum, feed of chook and milk / M.Wang, F. Hou, C. Jiang // J. Luminescence – 2005. – I. 113 – с. 94 – 99.
93. Chena G. Europium-sensitized luminescence determination of oxytetracycline in catfish muscle / G.Chena, M.J.Schneider, Darwish A.M., S.J.Lehotay, D.W.Freeman// Talanta – 2004. – I. 64. – p. 252–257.
94. Смирнова Т.Д. Флуориметрическое определение флумеквина с помощью сенсibiliзированной флуоресценции тербия в организованных средах / Т.Д. Смирнова, С.Н. Штыков, Н.В.Неврюева, Д.А. Жемеричкин, И.И. Паращенко //Химико-фарм. Журнал –2010. – Т. 44, № 11. – с. 49 – 52.
95. Aguilar – Caballos M.P. Determination of lasalocid with sensitized terbium (III) luminescence detection / M.P. Aguilar –Caballos, A. Gomez–Hends, D. Perez–Bendito // Talanta – 1999 – I. 48 – p.209 – 217.
96. Feng P. Determination of chlortetracycline in body fluids with the complex cation of chlortetracycline-europium(III)-trioctylphosphine oxide by total internal reflected fluorescence at a water/tetrachloromethane inter-face / P. Feng, Y.F.Li, C.Z. Huang //Analyt. Chim. Acta – 2001. – V. 442, I. 1. – p. 89– 95.
97. Бельтюкова С.В. Определение норфлоксацина в мясных и рыбных продуктах методом тонкослойной хроматографии / С.В. Бельтюкова, Е.В. Малинка, В.Д. Бойченко, О.И.Теслюк, Е.О. Ливенцова // Журн. хроматограф. товарищества – 2005. Т.5, №1. –р. 14–19.
98. Бельтюкова С.В. Определение ципрофлоксацина в молоке с помощью люминесцентной спектроскопии в тонком слое / С.В.Бельтюкова, Е.В.Малинка, Е.О. Ливенцова // Труды Одес. политех. универ. – 2008. – Т. 2, № 30. – с. 238-241.
99. Schneider M.J., Chen G. Time-resolved luminescence screening assay for tetracyclines in chicken muscle / M.J. Schneider, G. Chen // Anal. Lett. – 2004. – V. 37, I.10. – p. 2067-2078.

100. Rodriguez–Diaz C. Chromato-graphic determination of flumequine in food samplis by post-colum derivatisation with terbium (III) / C. Rodriguez–Diaz, M.Fernandez-Romero, P.Aguilar–Caballos, A. Gomez-Hens // *Anal.Chim. Acta* – 2006. – I. 578. – p. 220-226.
101. Traviesa–Alvares Y.V. Direct screening of tetracyclines in water and bovine milk using room temperature phosphorescence detection / Y.V.Traviesa–Alvares, J.M.Costa-Fernandez, R.Pereiro, A.Sanz-Medel // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. –V. 589, I.1. – p. 51–58.
102. Gala B. A. Simultaneous determination of ampicilin and tetracycline in milk by using a stopped-flow. T – fonuat spectrofiuorimeter / B. A.Gala, Gomez – Hens, D.Perez – Bendito // *Talanta.* – 1997 – I. 44. – p. 1883 – 1889.
103. Kaczmarek M., Idzikowska A., Lis S. Europi-um-sensitized chemiluminescence of system tetracycline–H₂O₂–Fe(II)/(III) and its application to the determination of tetracycline / M.Kaczmarek, A.Idzikowska, S.Lis // *J. of Fluorescence* – 2008. – V.18, I.6. – p. 1193–1197.
104. Андриевская Е.Р. Взаимодействие оксида европия с оксидом гафния / Е.Р. Андриевская // *Сборник научных трудов ОАО УкрНИИ Огнеупоров им. А.С. Бережкова* – 2011. – № 111. – с.112-120.
105. Нипрук О.В., Кирьянов К.В. Фотометрическое определение лантаноидов в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений состава Ln(AsUO₆)₃·nH₂O (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) // О.В. Нипрук, К.В. Кирьянов, Ю.П. Пыхова, С.В. Святкина, Н.В. Кулешова / *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского* – 2008. – № 2. – с. 54–61.
106. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов / В.В. Назаров, А.С. Гродский, А.Ф. Моргунов, Н.А. Шабанова, А.Ф. Кривощепов, А.Ю. Колосов; под ред. В.В. Назарова, А.С. Гродского– М.: ИКЦ «Академкнига», – 2007. – 374 с.
107. JCPDC – International Centre for Diffraction Data – 18 – 05010.

108. Назаров В.В., Валесян Е.К., Медведкова Н.Г. Влияние условий синтеза на некоторые свойства гидрозолей бемита. // В.В. Назаров, Е.К. Валесян, Н.Г. Медведкова / Коллоидный журнал – 1998. – Т. 60. – с. 395.
109. Назаров, В.В. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей бемита / В.В. Назаров, О.Б. Павлова-Веревкина // Коллоид. журн. – 1998. – Т. 60. – № 6. – С. 797 – 807.
110. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии. / С.С. Воюцкий. Изд. 2-е, перераб. и доп.: Учебник для вузов – М: Химия. – 1976. – 512 с.
111. Delgado A.V., Gonzalez-Cabarello, Hunter R.J., Koopal L.K., Luklema J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena // Journal of Colloid Interface Science. – 2007. – V. 309. - p. 194-224.
112. Белова И.А., Киенская К.И., Гродский А.С., Назаров В.В. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксигидроксида иттрия / И.А. Белова, К.И. Киенская, А.С. Гродский, В.В. Назаров // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70. – с. 601-606.
113. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры – Л.: Химия, 1971. – 192 с.
114. Гродский А.С., Шабанова Н.А., Александрова Е.М.. Влияние размеров частиц и адсорбционных слоев ПАВ на характер коагуляции синтетических латексов // Поверхностные силы в тонких пленках – М.: Наука. – 1979. – С. 45 – 50.
115. Фанасюткина И.Е. Синтез и исследование коллоидно-химических свойств гидрозолей кислородсодержащих соединений церия и лантана: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.11 защищена 24.05.2007 / И.Е. Фанасюткина. - М., – 2007. – С.190.
116. Белова И.А., Саркисян И.С., Попова И.В., Киенская К.И. Влияние нитрата натрия на агрегацию частиц в гидрозолях оксигидроксида иттрия // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – 2008. – Т. XXII. - № 3. – С. 68-72.

117. Белова И.А. Гродский А.С. Структурообразование в гидрозоле оксогидроксида иттрия в присутствии электролитов // Химическая технология – 2012. – Т. 13. - № 3. – с. 137-141.
118. Жилина О.В.. Синтез гидрозоля диоксида церия и исследование его коллоидно-химических свойств: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.11 защищена 26.06.2003 / И.Е. Фанасюткина. - М., – 2003. – С.128.
119. Амелина Е.А., Щукин Е.Д. Изучение некоторых закономерностей формирования контактов в пористых дисперсных структурах // Коллоидный журнал – 1970. – Т. 32. – № 6. – С. 795 – 800.
120. Visser, J. On Hamaker Constants: A Comparison Between Hamaker Constants and Lifshitz-van der Waals Constants // Advanced Colloid Interface Science. – 1972. – V.3. – P. 331-363.
121. Еременко Б.В., Малышева М.Л., Безуглая Т.Н., Савицкая А.Н., Козлов И.С., Богодист Л.Г. Агрегативная устойчивость водных дисперсий оксида иттрия // Коллоидный журнал – 2000. – Т.62. - №1. – С. 58 – 64.
122. Мостовая У.Л. Синтез и основные коллоидно-химические свойства зольей кислородсодержащих соединений кобальта: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 / Мостовая Ульяна Леонидовна. – Москва, 2014 – 180 с.
123. Новикова Н.А. Кинетика коагуляции золя монодисперсного кремнезема в растворах электролитов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 / Новикова Наталья Александровна. – Санкт-Петербург, 2016 – 143 с.
124. Zhenghe Xu, Roe-Noan Yoon. The role of hydrophobic interactions in coagulation // J. Colloid and Interface Science – 1989 – V.132, I.2 – p.532-541.
125. Leong Y.K., Ong B.C. Critical zeta potential and the Hamaker constant of oxides in water // Powder Technology – 2003 – I.134 – p.240-254.
126. Pashly R.M., Kitchener J.A. Polymolecular adsorption of water vapor on quartz // J. Colloid and Interface Sci. – 1979. – V.71, №3. – p.491-499.
127. Чернобережский Ю.М., Гирфанова Т.Ф., Лабунец Л.М., Голикова Е.В. Оценка толщины граничных слоев по данным устойчивости и агрегации

- частиц в водном золе кварца // Сб. Поверхностные силы в тонких пленках – М.: Наука. – 1979 – с.67-71.
128. Israelashvili, J. M. Forces between surfaces in liquids // *Advanced Colloid Interface Science*. – 1982. – V. 16, №. 1. – P.31 – 47.
129. Чураев Н.В. Включение структурных сил в теорию устойчивости коллоидов и пленок // *Коллоидный журнал* – 1984. – Т. 46. – № 2. – с. 302 – 313
130. Peshel G. R., Belouschek M.M., Muller M., Muller R., Konig R. The interaction of solid surfaces in aqueous systems // *R.J. Colloid Polymer Science* – 1982. – V.260, I.4. – p.444-451.
131. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы – М.: Наука. – 1985. – 399с.
132. Rodenbos D. Energy of the first $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds // *Journal of luminescence* – I.104. – 2003. – p.239-260.
133. Колесников И.Е. Исследование люминесцентных свойств оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия.: дис. ... канд. физ.-мат.. наук: 01.04.05 / Колесников Илья Евгеньевич. – Санкт-Петербург, 2015 – 134 с.