

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

*И.Ю. РОЩУПКИНА, Е.Н. ТУПИКОВА, Е.С. АБДРАХИМОВА*

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве практикума для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 28.03.02 Наноинженерия, 12.03.04 Биотехнические системы и технологии, 11.03.04 Электроника и наноэлектроника

САМАРА  
Издательство Самарского университета  
2023

УДК 544.7(075)

ББК Г81я7

Р815

Рецензенты: канд. техн. наук, доц. И. А. Кудрявцев,  
канд. хим. наук, доц. С. Х. Шарипова

*Рощупкина, Ирина Юрьевна*

Р815 **Физико-химические основы нанотехнологий:** практикум /  
*И.Ю. Рощупкина, Е.Н. Тупикова, Е.С. Абдрахимова.* – Самара:  
Издательство Самарского университета, 2023. – 96 с.

**ISBN 978-5-7883-1895-0**

Практикум включает теоретические основы, описание лабораторных работ и задания к ним, а также вопросы и задачи для контроля усвоения материала по дисциплине «Физико-химические основы нанотехнологий».

Предназначен для обучающихся третьего курса направлений подготовки 28.03.02 Наноинженерия, 12.03.04 Биотехнические системы и технологии, 11.03.04 Электроника и микроэлектроника. Может быть также полезен для обучающихся других направлений подготовки при изучении дисциплин, включающих проблематику физико-химии дисперсных систем и нанобъектов.

Подготовлен на кафедре химии.

УДК 544.7(075)

ББК Г81я7

ISBN 978-5-7883-1895-0

© Самарский университет, 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>1 ТИПЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ</b> .....	6
1.1 Лабораторная работа «Золи» .....	6
1.2 Лабораторная работа «Эмульсии».....	15
1.3 Лабораторная работа «Пены» .....	22
1.4 Лабораторная работа «Мицеллярные растворы коллоидных ПАВ» .....	29
1.5 Лабораторная работа «Коллоидные растворы высокомолекулярных соединений» .....	33
<b>2 МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ</b> .....	37
2.1 Лабораторная работа «Седиментационный анализ порошков».....	37
2.2 Лабораторная работа «Изучение коагуляции и стабилизации гидрозоля гидроксида железа» .....	44
2.3 Лабораторная работа «Исследование солубилизирующей способности поверхностно-активных веществ» .....	54
2.4 Лабораторная работа «Определение среднего размера частиц диоксида титана турбидиметрическим методом» ....	57
<b>3 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ</b> ...	62
3.1 Лабораторная работа «Синтез и оптические свойства водных растворов наночастиц золота» .....	62
3.2 Лабораторная работа «Синтез наночастиц в мицеллярных растворах ПАВ» .....	69
3.3 Лабораторная работа «Получение двумерных наноструктур методом анодного травления» .....	74
3.4 Лабораторная работа «Получение и исследование полупроводниковых пленок».....	82
3.5 Лабораторная работа «Основы методов зондовой микроскопии наноструктур».....	88
<b>СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	95

## ВВЕДЕНИЕ

К нанотехнологиям относится комплекс методических приемов, позволяющих создавать и трансформировать объекты размером в диапазоне от 1 до 100 нм. Объектами нанотехнологий могут быть: нанозлементы с характерными размерами как минимум по одной пространственной координате; макроскопические объекты, структура которых контролируемо создается с разрешением на уровне отдельных нанозлементов; устройства или системы, принцип функционирования которых определяется свойствами входящих в их состав как минимум одного элемента наноразмерного масштаба.

Фундаментальную основу нанотехнологий составляют научные представления о свойствах нанобъектов и явлений в нанометровом масштабе, которые формируются на стыке естественнонаучных и математических дисциплин.

Для вещества в нанометровом диапазоне проявляется так называемый *размерный эффект*. Суть его заключается в том, что с уменьшением размера структурных морфологических единиц, а также с изменением их формы и размерности, без изменения химического состава существенно изменяются многие химические и физические свойства, что открывает новые возможности и области применения веществ и материалов.

Наносистемы – это один из видов гетерогенных *дисперсных систем*, состоящих из большого числа очень малых частиц раздробленного вещества или тончайших пор и окружающей их среды. Раздробленное вещество или поры образуют *дисперсную фазу*, сплошная часть системы – *дисперсионную среду*.

С увеличением степени раздробленности вещества дисперсной фазы или *дисперсности* увеличивается доля поверхностных атомов, что приводит к возрастанию поверхностной энергии Гиббса, и делает такие системы термодинамически неустойчивыми, чрезвычайно реакционноспособными, придает им уникальные свойства.

Первая часть практикума посвящена изучению типов дисперсных систем, в соответствии с их классификацией по агрегатному состоянию: Т/Ж (лиозоли, суспензии, гели, пасты), Ж/Ж (эмульсии), Г/Ж (пены), Т/Т (сплавы, минералы), Ж/Т (влажные пористые тела, гели), Г/Т (пористые и капиллярные тела), Т/Г и Ж/Г (аэрозоли, дым, туман), где Т, Ж, Г – твердое, жидкое или газообразное состояние дисперсной фазы (первая буква) и дисперсионной среды (вторая буква). Выполнение лабораторных работ по данным темам позволит освоить практические приемы получения дисперсных систем разного типа и сохранения их агрегативной устойчивости, познакомиться с их некоторыми физико-химическими свойствами.

Во второй части практикума рассматриваются экспериментальные методы исследования свойств дисперсных систем и определения их характеристик: размер частиц дисперсной фазы, устойчивость лиофобных систем и солубилизирующая способность коллоидных ПАВ.

Размеры и свойства образующихся наночастиц можно контролировать в процессе их синтеза, подбирая подходящие исходные вещества и растворитель, их концентрации, температурный режим синтеза, рН раствора, время синтеза и другие параметры процесса. Часто для уменьшения агрегации частиц применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ), растворы некоторых полимеров. Для получения нанокомпозитов с четко определенными размерами наноструктур используют пространственно-ограниченные системы – нанореакторы (мицеллы, капли, пленки, пористые материалы).

Третья часть практикума включает работы, в которых, опираясь на фундаментальные положения коллоидной химии, рассмотренные в первых частях пособия, описаны методики и особенности получения наноматериалов и наноструктур, и методы контроля их функциональных свойств.

# 1 ТИПЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

## 1.1 Лабораторная работа «Золи»

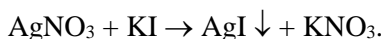
**Цель работы:** познакомиться с различными методами приготовления зелей, их свойствами; научиться составлять формулы мицелл.

### Теоретические основы

Лиозоли или коллоидные растворы характеризуются малой устойчивостью и невозможностью самостоятельного образования. Получают коллоидные растворы в присутствии стабилизаторов: электролитов, поверхностно-активных веществ (ПАВ), высокомолекулярных соединений (ВМС) и т.д. Адсорбция стабилизаторов на поверхности коллоидных частиц обеспечивает *агрегативную устойчивость* системы – устойчивость к агрегации, слипанию и укрупнению частиц дисперсной фазы.

### *Строение коллоидных частиц*

В качестве примера рассмотрим образование коллоидной частицы иодида серебра AgI в реакции



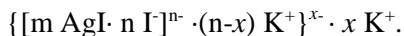
Ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  объединяются в кристаллическую решетку, образуя практически нерастворимые частицы. Если исходные растворы были взяты в эквивалентных количествах, то частицы-кристаллы растут, достигая значительной величины, и быстро выпадают в осадок. Если одно из исходных веществ взято в небольшом избытке, то оно служит стабилизатором, сообщаям устойчивость коллоидным частицам AgI. Так, при избытке  $\text{AgNO}_3$  в растворе будет находиться большое количество ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ . Согласно *правилам Панета – Фаянса* достраивание кристаллической решетки идет преимущественно за счет ионов, входящих в ее состав, или за счет изоморфных ионов. Изоморфные ионы имеют одинаковый заряд, близкую поляризуемость, при этом их радиусы различаются не бо-

лее чем на 15%. В данном случае достраивание кристаллической решетки будет происходить за счет ионов серебра. Эти ионы будут входить в кристаллическую решетку ядра частицы, сообщая при этом ему заряд. Этот заряд получил название *электротермодинамический потенциал*. В связи с этим ионы, достраивающие кристаллическую решетку ядра, называются *потенциалопределяющими ионами*. У многих коллоидных частиц этот потенциал может достигать величины 1В, в результате частицы будут притягивать к себе оставшиеся в растворе противоположно заряженные ионы  $\text{NO}_3^-$  (называемые, поэтому, *противоионами*). Начнется процесс адсорбции ионов, в результате основная часть всех адсорбированных противоионов вместе с потенциалопределяющими ионами образует *адсорбционный слой*. Ядро и адсорбционный слой вместе образуют *гранулу*. Гранула имеет электрический потенциал того же знака, что и потенциалопределяющие ионы, но величина его меньше и зависит от числа противоионов в адсорбционном слое. Потенциал гранулы называется *электрокинетическим, или дзета-потенциалом* ( $\xi$ -потенциал). Он может быть обнаружен при движении частиц в электрическом поле. Остаток противоионов удерживается электростатическими силами притяжения вблизи гранулы, образуя *диффузный слой*. Гранула вместе с диффузным слоем образует *мицеллу*. Концентрация противоионов в диффузном слое убывает по направлению к периферии. Соответственно этому убывает и потенциал частицы, падая на границе диффузного слоя до нуля. Таким образом, мицелла всегда электронеутральна. Устойчивость коллоидных растворов зависит от величины заряда гранулы ( $\xi$ -потенциала). Чем выше этот потенциал, тем сильнее взаимное отталкивание частиц при их столкновении, тем меньше вероятность укрупнения частиц и выше устойчивость коллоидных растворов.

Строение мицеллы  $\text{AgI}$  в избытке  $\text{AgNO}_3$  может быть отображено схемой:



Та же самая мицелла иодида серебра в присутствии небольшого избытка иодида калия будет иметь следующее строение:



В данном случае потенциалопределяющими ионами будут иодид-ионы, а противоионами – ионы калия (рис. 1).

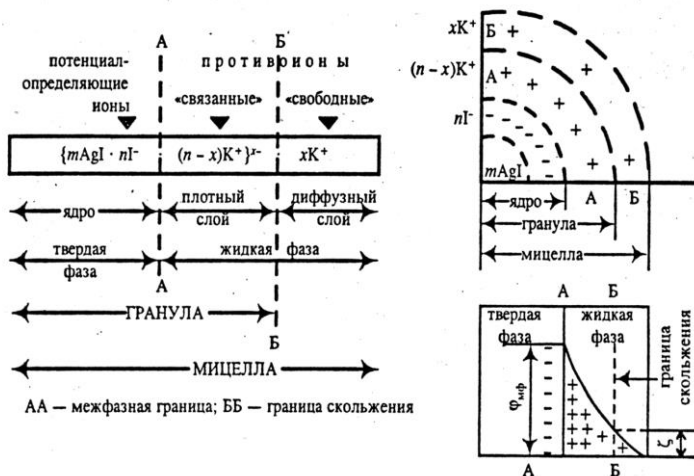


Рисунок 1. Схема строения мицеллы иодида серебра в избытке иодида калия

### Алгоритм составления формулы мицеллы:

- 1) записать уравнение реакции, в результате которой образуется осадок;
- 2) записать уравнение реакции диссоциации электролита-стабилизатора;
- 3) определить потенциалопределяющий ион и противоион.
- 4) записать формулу мицеллы согласно схеме.

### Методы получения зелей

Золи получают двумя путями:

- 1) физической и химической конденсацией ионов или молекул в агрегаты (*конденсационные методы*);
- 2) диспергированием вещества до частиц коллоидных размеров (*диспергационные методы*).



Физическая *конденсация* может осуществляться при охлаждении паров или путем понижения растворимости веществ при замене растворителя.

Химическая *конденсация* происходит в результате химических реакций (восстановления, ионного обмена, гидролиза), сопровождающихся образованием малорастворимых в дисперсионной среде соединений.

Основными условиями образования зелей химической конденсацией являются малые концентрации исходных растворов и избыток одного из реагентов над другим, обеспечивающий формирование *мицеллы*. Знак заряда коллоидной частицы зависит от соотношения реагентов при получении золя.

Диспергационные методы получения зелей подразделяют на механические, физические и физико-химические. К последним относится *пептизация* – переход в коллоидный раствор свежеполученных осадков, образованных при коагуляции. Пептизатор создает на поверхности частиц осадка двойной электрический слой, расталкивающий частицы. Как результат – разобщение частиц и распределение их по всему объему.

Различают пептизацию *адсорбционную, диссолюционную и промыванием осадка*. При адсорбционной пептизации к осадку добавляют ПАВ или электролит-пептизатор, неиндифферентные ионы которого избирательно адсорбируются на поверхности частиц. При диссолюционной пептизации пептизатор образуется в ходе химической реакции между молекулами поверхностных слоев частиц осадка и добавленным реагентом.

Некоторые осадки, полученные коагуляцией электролитами, можно пептизировать, промывая их растворителем. При этом удаляется избыток электролита, восстанавливаются структура двойного электрического слоя и агрегативная устойчивость золя.

### *Свойства зелей*

Высокодисперсный коллоидный раствор внешне не отличается от истинного (молекулярного или ионного) раствора соответствующей окраски. Отличие между ними можно установить по оптическим свойствам. Так, например, золи способны рассеивать свет, в результате чего наблюдаются: 1) *конус Тиндаля*, отсутству-

ющий при прохождении светового луча через сосуд с истинным раствором; 2) *опалесценция* – различие окраски коллоидного раствора в проходящем и отраженном свете.

Знак заряда коллоидных частиц золей можно определить методом электрофореза, а для окрашенных золей – методом капиллярного анализа. При смачивании фильтровальной бумаги водой под действием сил поверхностного натяжения вода поднимается по капиллярам бумаги. При этом стенки капилляров заряжаются отрицательно, а граничащая с ними вода – положительно. Если вместо воды взять гидрозоль, то его заряженные коллоидные частицы смогут передвигаться вверх по полоске мокрой бумаги только в том случае, когда они заряжены отрицательно (одноименно со стенками капилляров). Положительно заряженные частицы будут притягиваться отрицательным зарядом стенок капилляров, и оседать на них.

### **Порядок выполнения работы и оформление отчета**

1. Получить золи по приведенным ниже методикам.
2. Для окрашенных золей определить знак заряда частицы. Для этого на фильтровальную бумагу нанести каплю исследуемого золя. После всасывания капли золь с положительно заряженными частицами адсорбируется на бумаге и дает окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно; золь с отрицательно заряженными частицами не адсорбируется бумагой и образует на ней равномерно окрашенное пятно.
3. Для слабоокрашенных и бесцветных золей подтвердить их коллоидную природу, наблюдая светорассеяние. Золь налить в кювету с плоскопараллельными стенками. При пропускании луча света от проекционного фонаря через кювету с золем появляется светящаяся полоса – конус Тиндаля, хорошо видимый при наблюдении под углом  $90^\circ$  к направлению светового пучка. Заменить золь в кювете на воду или истинный раствор. Отметить разницу в светорассеянии.
4. В отчете для всех полученных золей указать название золя, способ получения; записать уравнение реакции и методику получения; отметить цвет золя, наблюдается ли светорассеяние; составить формулу мицеллы; приложить результат капиллярного анализа; указать заряд частицы золя.

## **Методики получения золь**

### **Золь диоксида марганца**

Уравнение реакции:



В пробирку поместить 20 капель 5%-го раствора  $\text{KMnO}_4$ , и разбавить водой доверху. В разбавленный раствор добавить каплями 2%-й раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до изменения окраски.

### **Золь гексацианоферрата (II) – железа (III) (берлинской лазури) (способ 1)**

Уравнение реакции:



а) 6 капель 0,005н раствора  $\text{FeCl}_3$  влить в 1 мл дистиллированной воды, встряхнуть раствор и добавить к нему 1 каплю 0,005н раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Полученный золь должен быть прозрачным, окрашенным в сине-зеленый цвет.

б) 6 капель 0,005н раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  влить в 1 мл дистиллированной воды, встряхнуть раствор и добавить к нему 1 каплю 0,005н раствора  $\text{FeCl}_3$ . Образуется золь синего цвета.

### **Золь гидроксида железа (III)**

Уравнение реакции:



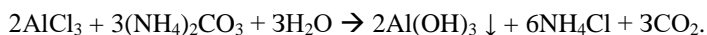
К 20 мл кипящей воды прибавляют 1–2 капли насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$ . Образуется золь вишнево-красного цвета. Потенциалопределяющим ионом является  $\text{FeO}^+$ , образующийся на поверхности частиц гидроксида железа (III).

### **Золь парафина в воде**

К 2 мл воды в пробирке добавляют при взбалтывании 1–2 капли раствора парафина в этиловом спирте концентрацией 1 мас. %.

### **Золь гидроксида алюминия**

Уравнение реакции:



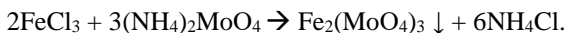
а) К 20 мл воды добавляют 15 капель 20%-го раствора  $\text{AlCl}_3$ , вводят по каплям при энергичном взбалтывании 10%-й раствор

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , до тех пор, пока выпадающий осадок гидроксида алюминия не станет растворяться с трудом. Пептизатором служит избыток  $\text{AlCl}_3$ , не вступивший в реакцию.

б) При смешении растворов в обратном порядке образуется золь, имеющий другой заряд. Получают этот золь, разбавляя в 4 раза 5 мл 10%-го раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , и добавляя к полученному разбавленному раствору при встряхивании 2–3 капли 20%-го раствора  $\text{AlCl}_3$ . Осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  пептизируется образовавшимся при реакции  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

### **Золь молибдата железа (III)**

Уравнение реакции:



К 20 мл воды добавляют 20 капель 2%-го раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , вводят 1–2 капли раствора  $\text{FeCl}_3$  концентрации 1/5 от насыщенного. Выпадающий молибдат железа пептизируется при взбалтывании избытком  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , который имеется в растворе.

### **Золь гексацианоферрата (II) – железа (III) (берлинской лазури) (способ 2)**

Уравнение реакции:



Наклонив стакан объемом 50 мл, внести в него 1,5 мл (30 капель) насыщенного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и 0,5 мл (10 капель) 50%-го раствора  $\text{FeCl}_3$ . Полученную пасту палочкой перенести на складчатый фильтр, вставленный в стеклянную воронку, и залить раствором щавелевой кислоты. Осадок быстро пептизируется и из фильтра стекает интенсивно окрашенный золь берлинской лазури. Анион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  сильно адсорбируется на частицах осадка, сообщая им агрегативную устойчивость.

## **Примеры решения типовых задач**

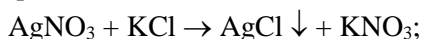
### **Задача 1**

Золь хлорида серебра получен добавлением к 20 мл 0,01 М раствора хлорида калия 28 мл 0,005 М раствора нитрата серебра. Напишите формулу мицеллы полученного золя и определите направление движения частиц золя при электрофорезе.

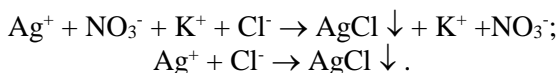
*Решение*

1. Запишем уравнение реакции взаимодействия веществ.

а) в молекулярном виде:



б) в ионном виде:



Из последнего уравнения следует, что согласно *правилу Панета – Фаянса*, потенциалопределяющими ионами могут быть  $\text{Ag}^+$  или  $\text{Cl}^-$ .

2. Определим электролит-стабилизатор, он должен быть взят в избытке. Молярная концентрация ( $C_M$ ) и молярная концентрация эквивалента ( $C_H$ ) растворов хлорида калия и нитрата серебра равны между собой:

$$\begin{aligned} C_H(\text{KCl}) &= C_M(\text{KCl}); \\ C_H(\text{AgNO}_3) &= C_M(\text{AgNO}_3). \end{aligned}$$

Так как эти концентрации связаны соотношением

$$C_H = \frac{C_M}{f_{\text{эКВ}}}.$$

Для солей фактор эквивалентности равен

$$f_{\text{эКВ}} = \frac{1}{z \cdot n},$$

где  $z$  – заряд катиона;  $n$  – число катионов, то в данном случае  $f_{\text{эКВ}} = 1$ .

Молярная концентрация эквивалента равна:

$$C_H = \frac{n_3}{V},$$

где  $n_3$  – количество вещества эквивалента, моль;  $V$  – объем раствора, л.

Тогда количества вещества эквивалентов каждого реагента равны:

$$\begin{aligned} n_3(\text{KCl}) &= C_H \cdot V = 0,0120 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}; \\ n_3(\text{AgNO}_3) &= C_H \cdot V = 0,00528 \cdot 10^{-3} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль}. \end{aligned}$$

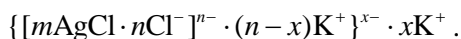
Откуда видно, что в избытке взят хлорид калия. Это электролит-стабилизатор.

3. Запишем уравнение диссоциации электролита-стабилизатора:



Откуда следует, что потенциалоопределяющие ионы –  $\text{Cl}^-$ , а противоионы –  $\text{K}^+$ .

Строение мицеллы может быть записано формулой:



Как видно, гранула заряжена отрицательно, значит, при электрофорезе будет двигаться к аноду.

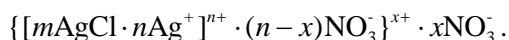
### *Задача 2*

При электрофорезе частицы золя хлорида серебра, полученного смешиванием равных объемов 0,005 М раствора нитрата серебра и хлорида натрия, перемещаются к катоду. В каком диапазоне находится значение концентрации раствора хлорида натрия?

### *Решение*

1. Из анализа результатов электрофореза можно сделать вывод, что гранула мицеллы заряжена положительно.

2. Формула мицеллы с положительным зарядом гранулы имеет вид:



3. Чтобы образовалась мицелла подобного строения, хлорид натрия должен быть в недостатке. Так как объемы смешиваемых растворов одинаковы, то концентрация хлорида натрия должна быть меньше концентрации нитрата серебра, т.е. меньше 0,005 моль/л.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. В чем общность и отличие зелей и суспензий как дисперсных систем типа т/ж?

2. Какое практическое значение имеют золи для получения наночастиц и наноструктур? Какими методами можно регулировать размер образующихся дисперсных частиц?

3. Дайте классификацию методов получения золей.
4. Объясните структуру двойного электрического слоя (ДЭС). Что такое  $\varphi$ - и  $\xi$ -потенциал? Какое строение имеет ДЭС мицеллы?
5. Напишите формулу мицеллы золя, полученного смешением 3 мл 0,8 М хлорида кальция и 4 мл 15%-го раствора сульфата калия. Ответ подтвердите расчетом. Плотность растворов считать равной 1 г/см<sup>3</sup>.
6. Золь бромида серебра получен при смешении 20 мл раствора нитрата серебра концентрации 0,008 моль/л и 30 мл раствора КВг концентрации 0,006 моль/л. Напишите формулу мицеллы золя.
7. Частицы золя сульфата бария, полученного смешением равных объемов растворов хлорида бария и серной кислоты, перемещаются в электрическом поле к катоду. Одинаковы ли исходные концентрации растворов? Напишите формулу мицеллы.
8. Напишите схему получения золя берлинской лазури пептизацией раствором щавелевой кислоты. К какому электроду будут двигаться частицы в электрическом поле?
9. Напишите формулу мицеллы золя, полученного смешением 3 мл 0,3 М раствора хлорида алюминия и 2 мл 10% раствора гидроксида натрия. Ответ подтвердите расчетом. Плотность растворов считать равной 1 г/см<sup>3</sup>.
10. Свежеполученный осадок гидроксида алюминия обработали небольшим количеством соляной кислоты, недостаточным для полного растворения. При этом образовался золь  $Al(OH)_3$ , частицы которого движутся в электрическом поле к катоду. Напишите формулу мицеллы.

## 1.2 Лабораторная работа «Эмульсии»

**Цель работы** – получение эмульсий, изучение их свойств.

### Теоретические основы

*Эмульсии* – это свободно-дисперсные коллоидные системы с размерами частиц дисперсной фазы  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  м. Дисперсная фаза и дисперсионная среда в эмульсиях являются жидкостями, нерастворимыми или ограниченно растворимыми друг в друге.

Эмульсиями являются молоко, сливки, майонез, млечный сок растений, лекарственные и косметические мази и кремы, смазывающие и охлаждающие жидкости режущего инструмента и обрабатываемого изделия и т.п.

Эмульсии играют важную роль в природе и имеют большое практическое применение в строительстве, текстильной, кожевенной, пищевой, химической промышленности, в медицине, в технологии машиностроения и т.д.

В зависимости от условий получения эмульсий каждая из взаимно нерастворимых жидкостей может быть дисперсной фазой или дисперсионной средой. Одной из фаз чаще всего является вода. Второй фазой может быть органическая жидкость, которую независимо от состава принято называть «маслом».

Вода и масло могут образовывать эмульсии двух типов: прямые или эмульсии 1 рода – масло в воде (М/В) и обратные или эмульсии 2 рода – вода в масле (В/М).

По концентрации эмульсии делятся на:

- *разбавленные* – объем дисперсной фазы не превышает 0,1%;
- *концентрированные* – объем дисперсной фазы может достигать до 74%;
- *высококонцентрированные* или *желатинированные* – объем дисперсной фазы составляет от 74% до 95%. В них капли деформированы в многогранники с тонкой межфазной пленкой, препятствующей слиянию капель.

От концентрации дисперсной фазы зависят все основные свойства эмульсий, в первую очередь устойчивость эмульсий и методы их стабилизации.

Эмульсии, как и все микрогетерогенные системы из-за развитой межфазной поверхности термодинамически неустойчивы. Различают *кинетическую* и *агрегативную* устойчивость эмульсий.

Кинетическая устойчивость эмульсий связана со способностью частиц дисперсной фазы к самостоятельному тепловому движению в дисперсионной среде. У эмульсий, в связи со сравнительно большими размерами капель, кинетическая устойчивость мала. Капли дисперсной фазы легко оседают на дно или всплывают на поверхность в зависимости от плотности.

Агрегативная устойчивость выражается в том, что капли не укрупняются при столкновении друг с другом.



В эмульсиях самопроизвольно протекает процесс слияния капель – *коалесценция*, которой способствуют большая разница в плотностях фаз, высокая концентрация дисперсной фазы и отсутствие эмульгатора.

Эмульгаторы – это растворимые ПАВ или ВМС или нерастворимые порошки, добавление которых к эмульсии повышает ее агрегативную устойчивость. Механизм стабилизирующего действия эмульгаторов может быть различным, так как различны факторы устойчивости, возникающие при введении эмульгатора, но существует общая закономерность, описываемая *правилом Банкрофта*: *молекулы или частицы эмульгатора должны располагаться на каплях дисперсной фазы преимущественно со стороны дисперсионной среды, т.е. эмульгатор должен лучше растворяться в дисперсионной среде или смачиваться ею.*

Эффективность любого эмульгатора оценивается по двум основным показателям: по устойчивости эмульсии, стабилизированной данным эмульгатором, и по максимальному количеству эмульсии, которое может быть стабилизировано определенной порцией эмульгатора. Эмульгирующая способность порошков значительно меньше, чем растворимых эмульгаторов, и объясняется в основном созданием структурно-механического барьера, ограждающего капли от слияния.

Растворимые эмульгаторы снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз. ПАВ, адсорбируясь на границе между водой и маслом, образуют две поверхности раздела с различным поверхностным натяжением.

Если межфазное натяжение между эмульгатором и маслом ( $\sigma_{\text{эм-м}}$ ) больше межфазного натяжения между эмульгатором и водой ( $\sigma_{\text{эм-в}}$ ), то получается эмульсия М/В. Таким эмульгирующим действием обладают водорастворимые (гидрофильные) эмульгаторы, например, мыла щелочных металлов. Молекулы щелочного мыла лучше взаимодействуют с водой и, адсорбируясь на капельках масла, создают на их поверхности адсорбционно-сольватный слой, препятствующий соприкосновению и слиянию капель масла. В этом случае образование минимальной шарообразной поверхности более вероятно для масла по сравнению с водой (рис. 2 а).

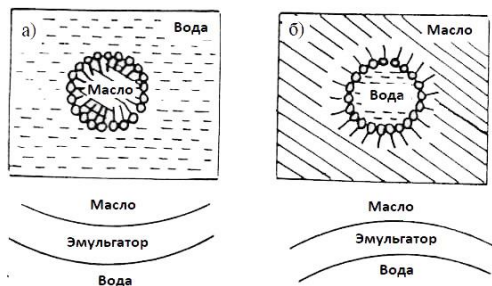


Рисунок 2. Схема образования капель эмульсии, стабилизированных эмульгаторами разного типа:  
 а) гидрофильными ( $\sigma_{ЭМ-М} > \sigma_{ЭМ-В}$ ); б) гидрофобными ( $\sigma_{ЭМ-М} < \sigma_{ЭМ-В}$ )

Если же межфазное натяжение между эмульгатором и маслом ( $\sigma_{ЭМ-М}$ ) меньше межфазного натяжения между эмульгатором и водой ( $\sigma_{ЭМ-В}$ ), то получается эмульсия В/М. Таким свойством обладают маслорастворимые (гидрофобные) эмульгаторы, например, мыла щелочно-земельных металлов. Они растворимы в масле и лучше с ним взаимодействуют, образуя адсорбционно-сольватный слой на поверхности капель воды, защищая их от соприкосновения и слияния. В этом случае образование минимальной шарообразной поверхности более вероятно для воды по сравнению с маслом (рис. 2 б).

Короткоцепочечные ПАВ способны адсорбироваться на поверхности частиц дисперсной фазы, но не образуют механически прочных адсорбционных пленок. На этом основан принцип действия поверхностно-активных деэмульгаторов. При достаточно высокой концентрации они вытесняют длинноцепочечные ПАВ с поверхности частиц и тем самым разжижают упругие структурированные слои, вызывая коалесценцию.

Стабилизация эмульсий порошками объясняется тем, что гидрофильные порошки (глина, мел) адсорбируются на поверхности капель масла со стороны водной фазы, образуя защитный слой (рис. 3 а). В результате устойчивость приобретает эмульсия М/В. Гидрофобные порошки (сажа, сера) стабилизируют эмульсии В/М (рис. 3 б). Гидрофильные порошки в случае эмульсии 2 рода втягиваются внутрь капель воды, защитный слой не образуется (рис. 3 в).

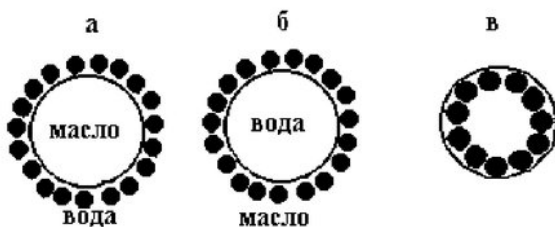


Рисунок 3. Стабилизация эмульсий высокодисперсными порошками

*Инверсия фаз* (обращение фаз эмульсии) – это переход эмульсии из прямой в обратную или наоборот.

Инверсию фаз вызывает изменение природы эмульгатора при добавлении небольшого количества электролита. Например, для эмульсии 1 рода стабилизирующим действием обладает олеат калия  $C_{17}H_{33}COOK$ . Если к такой эмульсии добавить небольшое количество раствора хлорида кальция  $CaCl_2$ , то при взаимодействии олеата калия и хлорида кальция по реакции ионного обмена образуется олеат кальция, который имеет большее сродство к маслу и является стабилизатором эмульсий 2 рода согласно правилу Банкрофта.

Тип эмульсии на практике определяют следующими методами:

1. *Метод парафинированной пластинки.* Наносят каплю эмульсии на поверхность пластинки, покрытой слоем парафина. Если капля растекается по поверхности, то эмульсия обратная (В/М), если не растекается, то – прямая (М/В).

2. *Метод разбавления.* Каплю эмульсии вносят в пробирку с водой. Если капля равномерно распределяется в воде, – это эмульсия прямая (М/В). Капля обратной эмульсии в воде диспергироваться не будет. Определить тип эмульсии этим методом можно и по-другому. На предметное стекло помещают каплю эмульсии и каплю воды. Стекло наклоняют так, чтобы капли соприкоснулись. Если капли сольются, то дисперсионной средой является вода, если не сольются – масло.

3. *Метод окрашивания.* К небольшому количеству эмульсии добавляют краситель, растворимый в одной из жидкостей. Под микроскопом наблюдают окрашивание либо капелек фазы, либо дисперсионной среды. Если краситель растворим в воде (конго

красный, метиленовая синь и др.), то он в эмульсии (М/В) окрашивает дисперсионную среду, а капельки масла остаются бесцветными. В эмульсии (В/М) – наоборот. Эмульсия (В/М) равномерно окрашивается по всему объему жирорастворимым красителем.

4. *Метод электропроводности.* Высокие значения электропроводности указывают на то, что дисперсионной средой является вода, т.е. эмульсия прямая (М/В). Малые значения электропроводности указывают на образование обратной эмульсии (В/М).

5. *Метод фильтровальной бумаги.* Каплю эмульсии наносят на фильтровальную бумагу. Если средой является вода, то капля сразу впитывается бумагой, на которой остается жирное пятно. Капля обратной эмульсии не впитывается.

## Порядок выполнения работы и оформление отчета

### *Опыт 1*

В одну пробирку наливают 5 мл воды, в другую – 5 мл 1%-го водного раствора олеата натрия. Затем в каждую пробирку постепенно добавляют, непрерывно встряхивая, по 3 мл толуола или растительного масла или другой какой-либо неполярной жидкости. Пробирки энергично встряхивают еще 5–7 мин. Поставив пробирки, наблюдают за расслоением жидких фаз. В какой пробирке получена устойчивая эмульсия? Объясните причину устойчивости эмульсии.

Исследуют устойчивую эмульсию. Перед отбором пробы эмульсию следует энергично встряхивать. Капельку эмульсии наносят палочкой на предметное стекло, которое затем помещают в поле объектива микроскопа. Наблюдаемую картину зарисовывают.

Определяют тип эмульсии 2–3 методами, описанными в теоретических основах эксперимента. Результаты наблюдений записывают в таблицу.

Результаты опытов по получению и исследованию свойств эмульсий

№ опыта	Эмульгатор	Метод определения типа эмульсии	Результаты наблюдений	Тип эмульсии

### **Опыт 2**

К пробе (2–3 мл) устойчивой эмульсии, полученной в опыте 1, добавляют 1 мл раствора  $\text{BaCl}_2$ . Эмульсию энергично встряхивают 5 мин. Капельку эмульсии наносят палочкой на предметное стекло, которое затем помещают в поле объектива микроскопа. Наблюдаемую картину зарисовывают. Устанавливают тип эмульсии 2–3 методами. Результаты наблюдений записывают в таблицу. Изменился ли тип эмульсии по сравнению с исходной? Как называется наблюдаемое явление?

### **Опыт 3**

В пробирку наливают 10 мл 1%-го водного раствора желатины. При энергичном встряхивании добавляют порциями 10 мл толуола или растительного масла или другой какой-либо неполярной жидкости. Пробирку встряхивают еще 5 минут. Устанавливают тип эмульсии 2–3 описанными методами. Результаты наблюдений записывают в таблицу.

Проверяют возможность разрушения эмульсии деэмульгаторами. Для этого к пробам (2–3 мл) добавляют низшие спирты или низшие кислоты и отмечают помутнение или расслоение эмульсии на фазы.

### **Опыт 4**

Наливают в пробирку 10 мл неполярной жидкости и 10 мл воды. При непрерывном встряхивании малыми порциями добавляют порошок мела или  $\text{BaSO}_4$ . Встряхивают пробирку еще 5–7 мин. Наблюдают каплю эмульсии под микроскопом, картину зарисовывают. Определяют тип полученной эмульсии 2–3 описанными методами. Результаты наблюдений записывают в таблицу.

## **Контрольные вопросы и задания**

1. К какому типу дисперсных систем относится «эмульсия»?
2. Эмульсии 1 и 2 рода.
3. Как определить тип эмульсии?
4. Способы получения эмульсий.
5. Как повысить устойчивость эмульсий?
6. Какой из стабилизаторов можно использовать при приготовлении эмульсии 1 рода: сажа, олеат натрия ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ ),

крахмал  $(C_6H_{10}CO_5)_n$ , гипс  $(CaSO_4)$  или стеарат кальция  $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$ ?

7. Обращение фаз эмульсии.

8. Какой из электролитов обладает наибольшей коагулирующей силой по отношению к эмульсии, стабилизированной олеатом натрия  $(C_{17}H_{33}COONa)$ : хлорид калия, хлорид кальция, нитрат магния или сульфат алюминия?

9. При смешении капли эмульсии с водой наблюдалось ее расслоение. Какого рода эмульсия была приготовлена?

10. При окрашивании капли эмульсии водорастворимой метиленовой синью в микроскопе наблюдались бесцветные шарики на синем фоне. Какого рода эмульсия была приготовлена?

11. Определите тип эмульсии, капля которой равномерно растекается по поверхности парафинированной пластинки.

12. Тип эмульсии, стабилизированной высокодисперсным порошком, теплота смачивания которого бензолом – 9,9 Дж/г, а водой – 6,2 Дж/г.

### 1.3 Лабораторная работа «Пены»

**Цель работы:** получение пены и изучение влияния поверхностно-активных веществ, высокомолекулярных соединений и электролитов на ее устойчивость.

#### Теоретические основы

Как и все дисперсные системы, пены получают методами диспергирования и конденсации.

Методом диспергирования пены получают посредством перемешивания или барботирования газов в жидкость.

Конденсационный метод основан на изменении физического состояния раствора (при повышении температуры раствора или уменьшении внешнего давления), приводящем к пересыщению его газом.

Первой стадией процесса пенообразования является образование газовой эмульсии (эмульсии газ – раствор ПАВ). На межфазной поверхности пузырьков (рис. 4 а) образуется адсорбционный слой ПАВ. При флокуляции пузырьков на поверхности раствора формируется пленочный каркас пены, характеризующийся тем, что прослойки

жидкости между адсорбционными слоями ПАВ на пузырьках пены взаимосвязаны, благодаря чему образуется единая структура.

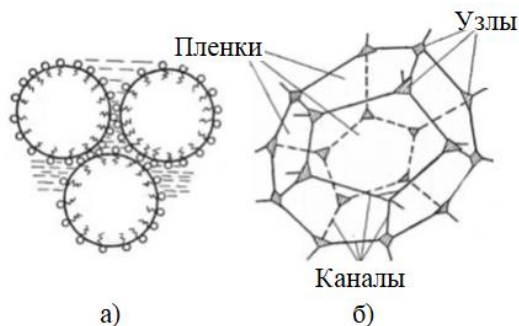


Рисунок 4. Элемент шаровой пены из трех пузырьков (а) и элементарная ячейка полиэдрической пены (б)

Структура пены определяется соотношением объемов газовой и жидкой фаз, и в зависимости от этого соотношения пены могут иметь сферическую форму ячейки (шаровая пена), полиэдрическую или переходную ячеистую.

Шаровая пена образуется, если объем жидкой фазы  $V_{ж}$  превышает объем газовой фазы  $V_{г}$  более чем в 10–15 раз. Пленки пузырьков этой пены имеют относительно большую толщину. Чем меньше отношение  $V_{ж}/V_{г}$ , тем меньше толщина пленки. По мере старения пены пленки утончаются и шаровая пена превращается в полиэдрическую.

Структура полиэдрических пен описывается геометрическими правилами Плато. Три пузырька, стенки которых встречаются под углом  $120^\circ$ , образуют механически устойчивую систему. При их соединении пленки, разделяющие их, образуют трехгранный столбик жидкости, называемый каналом Плато – Гиббса, который играет важную роль в механизме утончения пленок. Большая кривизна поверхности в области контакта трех пузырьков приводит к значительному перепаду давлений между газовой и жидкой фазами, в результате жидкость выдавливается из пленки в канал Плато – Гиббса.

Поскольку стенки всех пузырьков должны быть одинаковыми, то в одной точке (узле) сходятся четыре канала Плато – Гиббса, образуя между собой углы  $109^\circ 28'$ .

Используя геометрические правила Плато, можно предсказать наиболее вероятную форму ячейки пены. Она представляет собой пентагональный додекаэдр (рис. 4 б) – фигуру, ограниченную 12 пятиугольными гранями. Характерно, что поверхность пенных пленок в этом случае не имеет кривизны. Состояние такой пены близко к равновесному, и поэтому она наиболее устойчива.

Для шаровых пен различают седиментационную и агрегативную устойчивость. По мере превращения шаровой пены в связную, полиэдрическую, понятие седиментационной устойчивости применительно к ней теряет обычный смысл.

Агрегативная устойчивость пен характеризуется скоростью укрупнения частиц дисперсной фазы за счет коалесценции и изотермической перегонки.

В качестве пенообразователей можно использовать различные ПАВ. Пенообразователи делят на два типа:

а) первого рода (низшие спирты, кислоты), которые находятся в объеме раствора и в адсорбционном слое в молекулярном состоянии. Пены, содержащие эти ПАВ, быстро распадаются;

б) второго рода – мыла, мицеллярные растворы ПАВ. Пены с этими ПАВ высокоустойчивы, поскольку на поверхности раздела образуются прочные гелеобразные пленки.

В зависимости от природы ПАВ и свойств образуемых ими адсорбционных слоев, устойчивость пен обуславливается действием общих для дисперсных систем факторов стабилизации (ионно-электростатический, структурно-механический барьер и др.) и специфическим для пен и эмульсий эффектом Гиббса – Марангони.

Эффект Гиббса – Марангони заключается в следующем. Тонкие пленки, содержащие ПАВ, способны реагировать на локальные изменения толщины пленки. Течение жидкости в поверхностных слоях пленки приводит к уносу ПАВ и, следовательно, к увеличению поверхностного натяжения. Это вызывает возникновение двумерного давления, направленного в сторону, обратную течению (эффект Марангони).

Вместе с тем увеличение поверхностного натяжения повышает упругость пленки, препятствующей ее механической деформации (эффект Гиббса). Поэтому в присутствии ПАВ утончение пленок происходит только по механизму вытекания жидкости между



адсорбционными слоями ПАВ. При малой толщине зазора этот процесс идет со сравнительно малой скоростью.

В пенах (особенно в шаровых) кривизна отдельных участков неодинакова. Следовательно, жидкость в пленках и каналах находится под различным давлением. В результате происходит разрушение пены.

Разрушение пены происходит по трем механизмам:

а) вытекание жидкости из пены (синерезис), обуславливающее утончение пленок без изменения объема пены;

б) укрупнение больших ячеек пены и исчезновение маленьких из-за диффузии газа через пленки;

в) разрыв пленок.

Преобладание одного или другого механизма зависит от многих факторов.

Свойства пен обычно характеризуют следующими параметрами:

1) кратностью – отношением объема пены к объему раствора, пошедшего на образование пены;

2) стабильностью – временем существования элемента пены (пузырька, пленки) или определенного объема пены;

3) дисперсностью – распределением пузырьков по размерам или средним размером пузырьков.

Пенообразование может быть нежелательным в производственных процессах. В таких случаях применяют способы пеногашения, в основе которых лежит разрушение адсорбционных слоев, стабилизирующих пену. В качестве пеногасителей используют вещества с высокой поверхностной активностью (жиры, масла, воски, высшие спирты, эфиры и т.п.), но не способные стабилизировать пену. Существуют также механические, термические, ультразвуковые и другие способы пеногашения.

## **Порядок выполнения работы и оформление отчета**

### ***Опыт 1. Исследование влияния концентрации ПАВ на дисперсность пены***

1. Из исходного раствора пенообразователя олеата натрия концентрацией 1% об. готовят растворы (по 20 мл) концентрации (в % об.): 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625 и определяют их поверхностное натяжение  $\sigma$  по приведенной ниже методике.

2. Из приготовленных растворов ПАВ готовят пены. Для этого помещают часть раствора в кювету, и с помощью компрессора барботируют через него воздух в течение 1–2 минут.

3. В полученных пенах определяют диаметр ячеек  $d$ , как отношение длины кюветы к числу ячеек пены, укладываемых по длине кюветы.

4. Экспериментальные результаты заносят в таблицу.

5. Строят графики зависимостей  $\sigma = f(C_{\text{ПАВ}})$  и  $d = f(C_{\text{ПАВ}})$ .

**Опыт 2. Исследование влияния электролита на дисперсность пены**

1. Из исходного раствора пенообразователя олеата натрия концентрацией 1% об. готовят растворы (по 20 мл) концентрации (в % об.): 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625 и добавляют к ним по 2 мл 0,01 М раствора КСl и определяют поверхностное натяжение  $\sigma$  по приведенной ниже методике.

2. Повторяют с приготовленными растворами пункты 2–5 опыта 1.

**Опыт 3. Исследование влияния высокомолекулярных веществ на дисперсность пены**

1. Из исходного раствора пенообразователя олеата натрия концентрацией 1% об. готовят растворы (по 20 мл) концентрации (в % об.): 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625 и добавляют к ним по 0,2 мл 1,5% масс. раствора желатина, тщательно перемешивают и определяют поверхностное натяжение  $\sigma$  по приведенной ниже методике.

2. Повторяют с приготовленными растворами пункты 2–5 опыта 1.

Результаты опытов по исследованию влияния различных факторов на дисперсность пены

Концентрация пенообразователя $C_{\text{ПАВ}}, \% \text{ об.}$	Число капель $n$	Поверхностное натяжение $\sigma, \text{ Н}\cdot\text{м}^{-1}$	Дисперсность пены $d, \text{ м}$
Без добавок			
1			
0,5			
0,25			
0,125			
0,0625			

С добавкой KCl			
1			
0,5			
0,25			
0,125			
0,0625			
С добавкой желатина			
1			
0,5			
0,25			
0,125			
0,0625			

Сделайте выводы о влиянии концентрации пенообразователя и характера добавок на дисперсность и устойчивость пен.

### Определение поверхностного натяжения сталагмометрическим методом

Сталагмометр (рис. 5) представляет собой прямую трубку, имеющую расширение, выше и ниже которого нанесены метки. Нижний конец трубки является капилляром, который оканчивается горизонтальной хорошо отшлифованной плоскостью. Определение поверхностного натяжения жидкости основано на установлении массы капли жидкости, медленно образующейся и отрывающейся с конца капилляра.

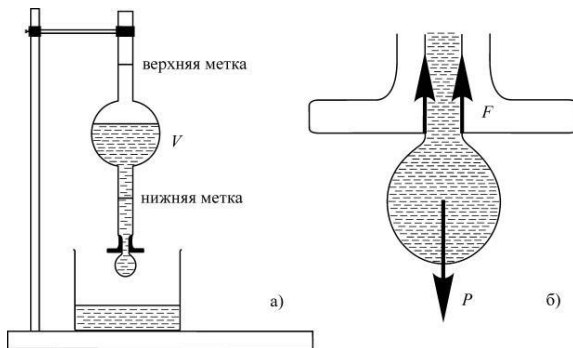


Рисунок 5. Сталагмометр (а) и схема сталагмометрического определения поверхностного натяжения (б)

Практически более удобно определять число капель в резервуаре с известным объемом  $V$ . Число капель подсчитывают при вытекании жидкости через капилляр.

Применяют сравнительный метод для определения поверхностного натяжения жидкости. Он заключается в подсчете капель эталонной жидкости (обычно растворителя)  $n_0$  с известным поверхностным натяжением  $\sigma_0$  и числа капель исследуемой жидкости  $n_x$  с поверхностным натяжением  $\sigma_x$ . Поверхностное натяжение исследуемой жидкости  $\sigma_x$  рассчитывают по формуле

$$\sigma_x = \frac{\sigma_0 \cdot n_0}{n_x}.$$

### **Методика определения поверхностного натяжения:**

1. Погрузите нижний конец сталагмометра, закрепленного в штативе, в жидкость, налитую в стакан.
2. С помощью груши создайте в сталагмометре разрежение и поднимите уровень жидкости выше верхней метки.
3. Поднимите сталагмометр над уровнем жидкости в стакане и закрепите его строго вертикально.
4. Отсчет капель начинайте, когда мениск жидкости достигнет верхней метки, и продолжайте до последней упавшей капли.
5. Повторите определение числа капель еще раз, среднее значение запишите в таблицу.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Что такое пены?
2. Какие вещества являются пенообразователями? Приведите примеры.
3. Что называется кратностью пены и дисперсностью пены?
4. Опишите методы получения пен.
5. Как влияет концентрация пенообразователя на устойчивость пен?
6. Что такое пеногасители? Опишите механизм их действия.

## 1.4 Лабораторная работа «Мицеллярные растворы коллоидных ПАВ»

**Цель работы:** кондуктометрическим методом определить критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) коллоидного ПАВ (мыла) в водных растворах.

### Теоретические основы

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые при малых концентрациях ( $10^{-5}$ – $10^{-3}$  моль/л) образуют истинные растворы, а при увеличении концентрации самопроизвольно переходят в коллоидное состояние в результате агрегации молекул в мицеллы, называют *мицеллообразующими* или *коллоидными ПАВ*. ПАВ, неспособные образовывать мицеллы, называют истинно растворимыми.

Мицеллообразование характерно для различных видов длинноцепочечных ПАВ (число атомов углерода в радикалах 8–20) – ионогенных и неионогенных.

При малых концентрациях молекулы или ионы ПАВ выталкиваются водой на поверхность, где они адсорбируются. При дальнейшем повышении концентрации поверхностный слой раствора становится насыщенным, и молекулы ПАВ образуют мицеллы, агрегируясь таким образом, что их углеводородные радикалы слипаются за счет ван-дер-ваальсовых сил, образуя ядро мицеллы, а полярные группы располагаются с внешней стороны мицеллы и обращаются в водную среду.

Концентрацию ПАВ, при которой в растворе образуются в заметных количествах устойчивые мицеллы, называют *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*.

Выше ККМ весь избыток ПАВ находится в виде мицелл. Причем сначала образуются сферические мицеллы (мицеллы Гартли) (рис. 6 а, з). Число молекул ПАВ в мицелле (*число агрегации*) растет в пределах узкого интервала концентраций (вблизи ККМ), а при дальнейшем увеличении концентрации практически не изменяется – увеличивается лишь число мицелл в растворе. При достаточно высоких концентрациях ПАВ мицеллярные системы проходят через ряд равновесных состояний, различающихся числом агрегации, размером и формой мицеллой, которые стремятся

принять цилиндрическую, палочкообразную, пластинчатую форму (рис. 6 б, в). При очень большом содержании ПАВ в системе образуются жидкие кристаллы или гели.

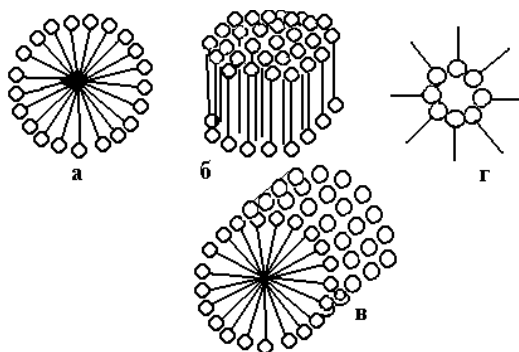


Рисунок 6. Строение мицелл: а) сферические; б) дискообразные; в) цилиндрические; г) обращенные мицеллы

В неполярных растворителях полярные группы ПАВ становятся лиофобными, в результате формируются мицеллы, в которых ядро образовано полярными группами – обращенные мицеллы (рис. 6 г). Числа агрегации в обращенных мицеллах малы по сравнению со сферическими мицеллами в водных растворах.

Явление растворения веществ в мицеллах коллоидных ПАВ называется *солубилизацией*. В водных растворах коллоидных ПАВ солубилизируются вещества, нерастворимые в воде (бензол, органические красители, жиры и т.д.). В органических мицеллярных растворах солубилизируются молекулы воды, причем количество связанной воды может быть весьма значительным. Явление солубилизации лежит в основе моющего действия мыла и других средств. Мицеллы ПАВ могут служить нанореакторами, «стенки» которого пространственно ограничивают рост наноструктур в процессе их синтеза.

Методы определения ККМ основаны на резком изменении физико-химических свойств растворов ПАВ (поверхностного натяжения, мутности, эквивалентной электропроводности и т.д.). На кривых зависимости свойства от состава (концентрации ПАВ) в точке, соответствующей ККМ, наблюдаются перегибы, экстремумы, изломы и другие особенности.

Определение ККМ путем измерения электрической проводимости растворов коллоидных ПАВ – *кондуктометрический метод*, применим для ионогенных ПАВ. Метод основан на том, что при образовании мицелл замедляется рост эквивалентной проводимости раствора  $\lambda$  с увеличением его концентрации  $C$ . Это объясняется малой подвижностью крупных мицелл в электрическом поле и связыванием (удерживанием) некоторой части противоионов, участвующих в переносе тока. В связи с этим на графике  $\lambda = f(\sqrt{C})$  наблюдается излом, соответствующий началу мицеллообразования (рис. 7).

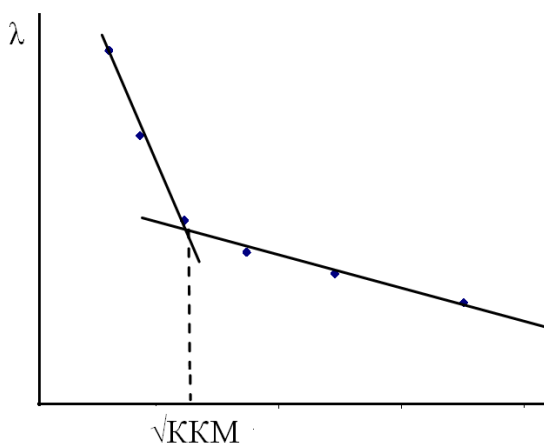


Рисунок 7. Определение ККМ по концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности

### Порядок выполнения работы и оформление отчета

1. Приготовить раствор мыла известной концентрации. Для этого 0,8–1 г мыла растворить в стакане в 150–180 мл дистиллированной воды, перенести раствор в мерную колбу на 200 мл и довести водой до метки.

2. Рассчитать молярную концентрацию  $C$  (в моль·м<sup>-3</sup>) в исходном растворе ПАВ, полагая, что мыло содержит 65% (по массе) стеарата натрия  $C_{17}H_{35}COONa$ .

3. Разбавляя каждый раз вдвое, приготовить 6–8 растворов ПАВ.

4. С помощью датчика электропроводности в составе системы учебного оборудования L-микро измерить удельную электропроводность  $\chi$  (в мСм·см<sup>-1</sup>) всех приготовленных растворов.

5. Вычислить эквивалентную электропроводность  $\lambda$  по формуле  $\lambda = \chi / C$ . Результаты измерений и расчетов занести в таблицу.

Результаты кондуктометрических измерений и расчетов

№ раствора	Концентрация C, моль·м <sup>-3</sup>	$\sqrt{C}$	$\chi$ , мСм·см <sup>-1</sup>	$\lambda$ , См·моль <sup>-1</sup> ·м <sup>2</sup>

6. Полученные данные расположить в координатах  $\lambda = f(\sqrt{C})$  и из графика, аналогично рисунку 7, определить  $\sqrt{K_{KM}}$  и ККМ.

### Контрольные вопросы и задания

1. Какие ПАВ называют коллоидными? Приведите примеры.
2. На чем основаны методы определения ККМ?
3. Что представляет собой явление солюбилизации?
4. Где на практике находит применение явление мицеллообразования в растворах коллоидных ПАВ?
5. По данным измерения удельной электропроводности раствора додецилбензолсульфоната натрия (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na) определите ККМ:

lgC	-0,35	-0,22	-0,15	-0,115	0,065	0,016	0,28
$\chi$ , мСм/см	1,67	1,68	1,71	1,73	1,88	1,95	1,98

Концентрация ПАВ выражена в г/100 мл. Изобразите схематично мицеллу ПАВ в воде. Как заряжена поверхность?

6. По данным измерения удельной электропроводности раствора капроната натрия определите ККМ:

lgC	-0,4	-0,25	-0,17	-0,125	0,075	0,17	0,3
$\chi$ , мСм/см	1,5	1,54	1,57	1,59	1,61	1,7	1,73

Концентрация ПАВ выражена в г/100 мл. Изобразите схематично мицеллу ПАВ в неполярной жидкости.



7. По данным измерения удельной электропроводности раствора лаурата натрия определите ККМ:

$C, \text{ кг/м}^3$	2	3	4	10	20	30
$\chi \cdot 10^5, \text{ См/м}$	0,8	1,05	1,27	1,47	2,43	3,2

Изобразите схематично мицеллу ПАВ в воде и неполярной жидкости.

### 1.5 Лабораторная работа «Коллоидные растворы высокомолекулярных соединений»

**Цель работы:** изучение процессов образования и устойчивости лиофильных коллоидов высокомолекулярных веществ.

#### Теоретические основы

Размеры макромолекул соизмеримы с размерами коллоидных частиц ( $1 \text{ нм}^{-1} \text{ мкм}$ ). Поэтому растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) обнаруживают ряд свойств, характерных для коллоидных систем – светорассеяние, замедленная диффузия, тиксотропия и др. В отличие от коллоидных зелей растворы ВМС являются молекулярно-дисперсными системами и удовлетворяют критериям истинных растворов: самопроизвольность образования, постоянство концентрации во времени, однофазность и др.

Лиофильные коллоидные системы также термодинамически устойчивы и образуются в результате самопроизвольного диспергирования. Это дает основание считать, что растворы полимеров сочетают в себе свойства истинных молекулярных растворов и типичных коллоидных систем. Соотношения между этими составляющими зависит от концентрации полимера, температуры, природы растворителя и полимера.

Сильно разбавленный раствор полимера небольшой молекулярной массы в хорошем растворителе представляет собой гомогенный молекулярный раствор. С увеличением концентрации или с ухудшением растворяющей способности растворителя макромолекулы полимера могут сворачиваться в относительно плотный клубок (глобулу), либо образуют агрегаты из нескольких макромолекул. Эти про-

цессы приводят к возникновению новой фазы – мицелл. Раствор полимера, содержащий мицеллы, приобретает свойства золя, агрегативная устойчивость которого обусловлена определенной ориентацией и сольватацией полярных или неполярных групп полимера на границе «мицелла (глобула) – среда». Этот процесс аналогичен ориентации молекул ПАВ при образовании мицелл в растворе.

В реальных растворах ВМС в равновесии находятся макромолекулы и их ассоциаты – мицеллы. Крайними случаями этого равновесия являются идеальный молекулярный раствор и лиофобный золь. Между ними возможны различные переходные системы, обладающие одновременно свойствами молекулярных растворов и коллоидных систем. Для таких систем предложен термин «молекулярные коллоиды».

## **Порядок выполнения работы и оформление отчета**

### ***Опыт 1. Влияние рН на набухание полимера***

В 3-мерные пробирки внести по 0,5 г порошка желатина (высота слоя около 1 см). В первую пробирку добавить 8 мл 0,1н HCl, во вторую – 8 мл 0,1н NaOH, а в третью – 8 мл ацетатного буфера, рН которого равен 4,7 и соответствует изоэлектрической точке (рI) желатина. Содержимое пробирок перемешать стеклянной палочкой и оставить на 20 мин. В конце опыта измерить высоту слоя желатина. Отметить изменение общего объема содержимого пробирок. Рассчитать рН в первой и второй пробирке. Результаты занести в таблицу. Сделать вывод о влиянии рН на степень набухания. Объяснить наблюдаемые явления.

### ***Опыт 2. Получение коллоидного раствора крахмала***

0,5 г крахмала добавить к 10 мл дистиллированной воды, размешать стеклянной палочкой, после чего добавить еще 90 мл воды. Затем при постоянном помешивании довести полученную смесь до кипения и снять с плитки. Опишите внешний вид, полученного коллоида. Подтвердите коллоидную природу, наблюдая светорассеяние. Приведите формулу полимера. К какому типу полимеров он относится?

### ***Опыт 3. Получение коллоидного раствора желатина***

0,5 г желатина внести в стакан на 200 мл, залить 50 мл дистиллированной воды и оставить на 6–8 ч для набухания (готовит-

ся заранее). После набухания добавить в стакан еще 50 мл воды и нагреть на водяной бане при температуре 40–50 °С до полного растворения желатина. Опишите внешний вид полученного коллоида. Подтвердите коллоидную природу, наблюдая светорассеяние. К какому типу полимеров относится это вещество?

**Опыт 4. Получение коллоидного раствора яичного альбумина**

В стакан внести 0,5 г сухого белка куриного яйца. Залить белок 40–50 мл холодной дистиллированной водой и перемешать до полного растворения. Отфильтровать и довести до 100 мл дистиллированной водой. Опишите внешний вид полученного коллоида. Подтвердите коллоидную природу, наблюдая светорассеяние. К какому типу полимеров относится это вещество?

**Опыт 5. Устойчивость гидрофильных дисперсных систем к нагреванию и электролитам**

В три пробирки налить по 5 мл полученных растворов зольей и нагреть их до кипения. Отметить, какой из испытуемых зольей является устойчивым к нагреванию.

В три пробирки налить по 5 мл растворов зольей. В каждую пробирку добавить из бюретки насыщенный раствор сульфата аммония до коагуляции коллоидного раствора.

Результаты эксперимента

Золь	Отношение к нагреванию	Объем (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мл
Крахмал		
Желатин		
Яичный альбумин		

Результаты занести в таблицу. Сделать вывод о влиянии температуры и растворов электролитов на устойчивость лиофильных коллоидов. Предложите объяснение наблюдаемым явлениям, используя соответствующие термины.

**Контрольные вопросы и задания**

1. В чем заключается сходство и различие свойств растворов полимеров и низкомолекулярных соединений?

2. Какие системы обозначают термином «молекулярный коллоид»?
3. Опишите возможные формы существования макромолекул в растворах. От каких параметров зависит состояние системы макромолекулы – растворитель?
4. Какой процесс называют набуханием? Перечислите этапы процесса.
5. Как изменяется растворимость полимеров с изменением ионной силы растворов? Дайте объяснение.
6. Нарисуйте график зависимости вязкости раствора полиамфолита от pH среды. Объясните ход кривой.

## 2 МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### 2.1 Лабораторная работа «Седиментационный анализ порошков»

**Цель работы:** с помощью метода непрерывного взвешивания на торсионных весах определить содержание и характерные размеры частиц исследуемого порошка.

#### Теоретические основы

Частицы грубодисперсных систем (суспензий, эмульсий и др.) не участвуют в броуновском движении и в зависимости от соотношения плотностей частиц и среды либо осаждаются под действием силы тяжести, либо всплывают под действием сил Архимеда.

Процесс осаждения называют *седиментацией*, а процесс всплытия – обратной седиментацией или *флокуляцией*.

Наблюдение за скоростью седиментации в суспензиях позволяет сравнительно легко и удобно определять размер частиц. Применяющиеся при этом методы получили название методов *седиментационного анализа*.

Оседание частиц в жидкой среде происходит под действием силы тяжести. Вначале частица движется ускоренно, так как сила тяжести превышает силу трения при малых скоростях. По мере увеличения скорости частицы сила трения растет и в некоторый момент уравновешивает силу тяжести, и частица начинает двигаться с постоянной скоростью. При стационарном режиме скорость оседания частиц  $U$  связана с их радиусом  $r$  уравнением Стокса:

$$U = \frac{2g \cdot r^2 (\rho - \rho_0)}{9\eta}, \quad (1)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотность частицы и дисперсионной среды, соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды, Па·с.

Для монодисперсной системы, состоящей из частиц, одинаковых по размеру, скорость оседания тоже одинакова. Все частицы будут смещаться на некоторую высоту  $h$  за время  $t$ . Если скорость оседания выразить, как  $U = \frac{h}{t}$ , то радиус частицы можно вычислить по уравнению:

$$r = k \sqrt{\frac{h}{t}}, \quad (2)$$

где  $k = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$  – величина постоянная для данной дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Наиболее удобным методом седиментационного анализа является *метод непрерывного взвешивания*. Он сводится к определению скорости накопления осадка на чашке весов. По результатам опыта строят кривую оседания, т.е. кривую зависимости массы осадка от времени  $P_i = f(\tau)$ , где  $P_i$  – масса осадка на чашке  $m_i$ , накопившегося ко времени  $\tau$  в процентах от общей массы частиц  $Q$ :

$$P_i = \frac{m_i}{Q} \cdot 100\%. \quad (3)$$

Для монодисперсной суспензии эта зависимость выражается прямой ОА (рис. 8). При данной концентрации суспензии и высоте оседания  $h$  угол наклона линии ОА зависит только от размера частиц.

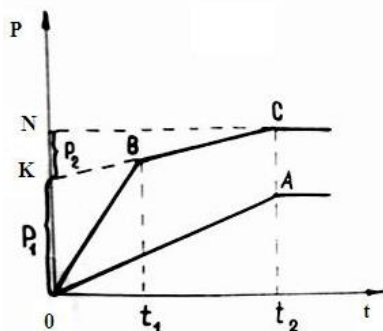


Рисунок 8. Кривые седиментации монодисперсной системы (ОА) и бидисперсной системы (ОВС)

Оседание частиц двух размеров протекает более сложно и описывается линией ОВС (рис. 8). В момент времени  $\tau_1$  получается излом в точке В, когда полностью оседает фракция частиц с радиусом  $r_1$ . Продлив отрезок ВС до пересечения с осью ординат, получаем на ней отрезок ОК, соответствующий относительному весу выпавшей фракции  $P_1$ . Отрезок ВС отвечает оседанию частиц более мелких размеров с радиусом  $r_2 < r_1$ . Проведя из точки С линию, параллельную оси времени, на оси ординат получаем отрезок КN, отвечающий относительному содержанию второй фракции  $P_2$ .

Сумма отрезков ОК и КN отвечает полному количеству обеих фракций Q с размерами частиц  $r_1$  и  $r_2$ .

Используя время оседания  $\tau_1$  и  $\tau_2$  каждой фракции, соответствующие точкам изломов на суммарной линии оседания, вычисляют по уравнению (2) радиусы частиц, а по линии оседания – относительные количества фракций с данными размерами частиц в суспензии.

Для полидисперсной системы, радиусы частиц которой могут принимать любое значение в определенном интервале, график оседания выражается плавной кривой, близкой к параболе – предел ломаной линии с бесконечно малыми прямолинейными участками (рис. 9).

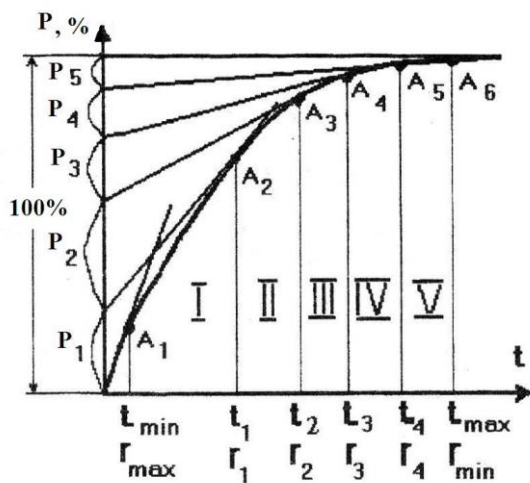


Рисунок 9. Кривая седиментации полидисперсной системы

Обработку кривой седиментации полидисперсной системы проводят следующим образом:

1. Определяют наибольший радиус  $r_{max}$  частиц данной системы. Для этого проводят касательную к кривой в начале координат, абсцисса точки отрыва касательной от кривой в начале координат  $A_1$  соответствует времени полного осаждения  $\tau_{min}$  самой крупной фракции с предельным радиусом:

$$r_{max} = k \sqrt{\frac{h}{\tau_{min}}}.$$

2. Определяют наименьший радиус частиц исследуемой системы  $r_{min}$ . Для этого продолжают к оси ординат горизонтальный участок кривой седиментации, абсцисса точки отрыва горизонтали от кривой седиментации  $A_6$  соответствует времени полного осаждения всех частиц системы  $\tau_{max}$ , а ордината – массе всех осажденных частиц  $Q$  или 100%. Наименьший радиус частиц рассчитывают по формуле:

$$r_{min} = k \sqrt{\frac{h}{\tau_{max}}}.$$

3. Участок кривой седиментации между  $r_{min}$  и  $r_{max}$  разбивают на 5–7 фракций, используя ряд точек в местах наибольшего изменения кривизны линии  $A_2$ ,  $A_3$  и т.д. Определяют время полного осаждения каждой фракции  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  и т.д. и вычисляют по уравнению (2) предельные радиусы фракций  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  и т.д.

4. Определяют процентное содержание частиц каждой фракции. Для этого к точкам кривой  $A_2$ ,  $A_3$  и т.д. проводят касательные и продолжают их до пересечения с осью ординат. Разности ординат точек пересечения и есть относительное содержание частиц каждой фракции  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  и т.д.

5. Строят интегральную кривую распределения частиц по размерам – зависимость величины  $P$  (процентного содержания фракции частиц с радиусами от  $r_{max}$  до  $r$ ) от  $r$ . Общий вид такой кривой полидисперсной системы представлен на рис. 10 а. Интегральная кривая позволяет определить процентное содержание фракций. Например, для фракции, содержащей частицы с размерами от  $r_1$  до  $r_2$ , оно равно  $\Delta P = P_2 - P_1$ .



6. Рассчитывают значения дифференциальной функции распределения частиц по радиусам  $F = \Delta P / \Delta r$  и строят дифференциальную кривую распределения как зависимость функции  $F$  от среднего радиуса частиц в данной фракции (рис. 10 б). Для этого, используя интегральную кривую, определяют приращения  $\Delta P$  для серий фракций  $\Delta r$ , а  $r_{cp}$  каждой фракции находят как среднее арифметическое  $r_{cp} = (r_1 + r_2) / 2$ .

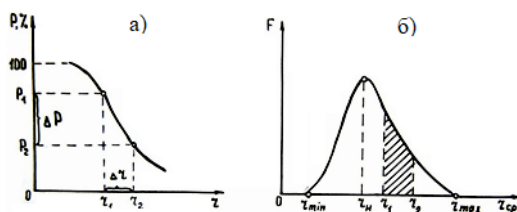


Рисунок 10. Кривые распределения частиц полидисперсной системы:  
 а) интегральная кривая распределения;  
 б) дифференциальная кривая распределения

Процентное содержание фракции частиц с размерами от  $r_1$  до  $r_2$  характеризуется площадью участка под кривой, а площадь под всей кривой равна массе всех осевших частиц системы (100%).

На кривой можно выделить три наиболее характерных для системы размера частиц: минимальный  $r_{min}$ , максимальный  $r_{max}$  и наивероятнейший  $r_{HВ}$ , отвечающий максимальному значению функции  $F$  и максимальному содержанию частиц данных размеров в полидисперсной суспензии.

Описанный выше способ обработки кривой седиментации называется «метод касательных».

### Приборы и методика измерений

Для проведения работы необходимы:

- 1) торсионные весы;
- 2) чашечка для взвешивания;
- 3) стеклянный цилиндр на 500 мл;
- 4) мешалка;
- 5) секундомер;
- 6) дисперсная система.

Для получения кривой седиментации определяют с помощью торсионных весов (рис. 11) изменение во времени массы частиц, осаждающихся на чашечку 8, помещенную в стеклянный цилиндр 7 с суспензией исследуемого порошка.

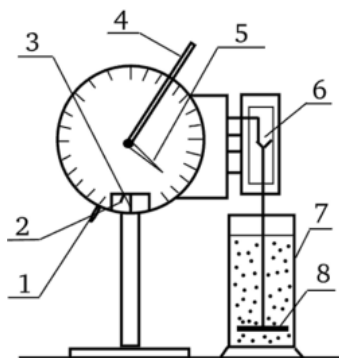


Рисунок 11. Схема торсионных весов: 1 – арретир; 2 – стрелка весов; 3 – риска; 4 – рычаг уравнивания; 5 – стрелка циферблата; 6 – крючок для чашки; 7 – стеклянный цилиндр; 8 – чашка

Чашечка подвешивается на крючок 6, которым заканчивается коромысло весов. Для проведения измерений арретир весов 1 перемещают в крайнее правое положение (при этом стрелка циферблата 5 должна находиться напротив нуля шкалы). Стрелка весов 2 отклоняется влево от риски 3. Поворотом рычага 4 против часовой стрелки совмещают стрелку 2 с риской 3. Отсчитывают показания (в мг) по положению стрелки 5.

### Порядок выполнения работы и оформления отчета

1. Определяют показания торсионных весов  $m_0$ , отвечающие массе пустой чашечки в чистой дисперсионной среде (дистиллированной воде). Воду наливают в цилиндр до метки, соответствующей уровню исследуемой суспензии.

2. Приготавливают суспензию ( $\sim 0,5\%$  масс.), для чего навеску исследуемого порошка вносят в цилиндр с дистиллированной водой и плавными движениями мешалки вверх и вниз перемешивают суспензию. Затем в суспензию быстро вносят измерительную чашечку и подвешивают ее к коромыслу весов, одновременно включают секундомер.

3. Отмечают показания весов  $m_{\text{изм.}}$  через каждые 30 секунд, затем интервалы увеличиваются до 1 мин, 3 мин, 5 мин по мере того, как за предыдущий интервал времени изменение массы становится незначительным. Заканчивают измерения, когда за ~10 мин изменение массы составит не более 1–2 мг. Результаты записывают в таблицу 1 и строят кривую оседания. За общую массу частиц осевших на чашку Q принимают результат последнего измерения.

Таблица 1. Результаты седиментационного анализа

Время $\tau$ , с		Показания весов $m_{\text{изм.}}$ , мг	Масса осевших частиц $m = m_{\text{изм.}} - m_0$ , мг	Относительный вес $P$ , %	Радиус $r$ , м
Интервал	От начала эксперимента				

4. Кривую седиментации обрабатывают по «методу касательных» (см. раздел «Теоретические основы эксперимента»). Для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам заполняют таблицу 2. По дифференциальной кривой распределения определяют наивероятнейший радиус частиц.

Таблица 2. Результаты обработки данных седиментационного анализа

Фракции $\Delta r$ , м		Относительный вес фракции $P$ , %	Плотность распределения $F = \Delta P / \Delta r$	Средний радиус фракции $r_{\text{ср.}}$ , м
Пределы	$\Delta r$			

### Контрольные вопросы и задания

1. Что такое «суспензия»?
2. Каким характерным свойством обладают суспензии?
3. Что называется кинетической устойчивостью суспензий?
4. Приведите уравнение для определения скорости оседания частиц.
5. Как оседают частицы в монодисперсной и полидисперсной системе? Приведите кривые оседания.

6. Как построить кривую седиментации, интегральную и дифференциальную кривые распределения?

7. Что такое «наиболее вероятный радиус»?

8. Как определить содержание частиц для данного интервала размеров по интегральной и дифференциальной кривым распределения?

9. Частицы бентонита диаметром 2,5 мкм оседают в водной среде под действием силы тяжести. Определите время оседания на расстояние  $h = 0,1$  м, если плотность бентонита равна  $2,1 \text{ г/см}^3$ , плотность среды равна  $1,1 \text{ г/см}^3$ , и вязкость среды  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

10. Вычислите скорость оседания эмульсии ртути в воде, если диаметр капель ртути 1 мкм, плотность  $13,6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Вязкость эмульсии принять равной вязкости воды.

11. Время оседания частиц в воде на 1 см равно 16 ч. Найдите размер частиц, если форма их сферическая, а плотность равна  $11 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

12. Пробирка высотой 0,1 м заполнена суспензией кварца (плотность  $2,65 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) в воде. Время полного оседания частиц 2 часа. Каков размер частиц, если форма их сферическая?

13. Рассчитайте, с какой скоростью будут оседать частицы тумана, если радиус капель 1 мкм, вязкость воздуха  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

14. С какой скоростью осаждаются частицы аэрозоля хлорида аммония (плотность  $\rho = 1,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ), имеющие радиус  $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ . Вязкость воздуха можно принять равной  $1,76 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$ , а плотностью воздуха пренебречь.

15. Вычислите радиусы моодисперсных фракционированных частиц соединений ртути, оседающих в воде под действием силы тяжести, если при плотности частиц  $\rho = 10^4 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ , температуре воды  $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ , плотности  $\rho_0 = 0,99913 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$  и вязкости  $\eta = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$  частицы осели на 1 см в первом опыте за 5,86 с, во втором – за 9,8 мин, а в третьем – за 16 ч.

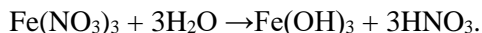
## 2.2 Лабораторная работа «Изучение коагуляции и стабилизации гидрозоля гидроксида железа»

**Цель работы:** синтез гидрозоля гидроксида железа конденсационным методом; определение порога электролитной коагуляции золя и изучение зависимости ее от заряда коагулирующего иона;

определение защитного числа стабилизатора (высокомолекулярного соединения).

### Теоретические основы

Гидрозо́ль гидроксида железа синтезируют методом конденсации путем проведения реакции гидролиза нитрата железа при 100 °С:



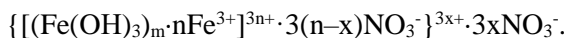
Реакция гидролиза  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  идет интенсивно с образованием высокодисперсных нерастворимых в воде частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Агрегативная устойчивость золя гидроксида железа обеспечивается, прежде всего, наличием на поверхности дисперсных частиц двойных электрических слоев. Элементарная частица такого золя называется мицеллой. В основе мицеллы лежит нерастворимый в данной дисперсионной среде агрегат, состоящий из множества молекул (атомов):  $(\text{Fe}(\text{OH})_3)_m$ , где  $m$  – число молекул (атомов), входящих в агрегат.

Поверхность агрегата может заряжаться благодаря избирательной адсорбции ионов из дисперсионной среды или диссоциации молекул в поверхностном слое агрегата. В соответствии с правилом Панета – Фаянса адсорбируются преимущественно ионы, входящие в состав агрегата, либо специфически взаимодействующие с ним. Ионы, сообщаемые агрегату поверхностный заряд, называются *потенциалопределяющими*. Заряженный агрегат составляет ядро мицеллы. При данном методе получения золя гидроксида железа ядро  $[(\text{Fe}(\text{OH})_3)_m \cdot n\text{Fe}^{3+}]^{3n+}$  имеет положительный поверхностный заряд за счет адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из среды ( $n$  – число адсорбированных ионов). Заряд ядра компенсируется эквивалентным зарядом противоположно заряженных ионов – *противоионов*, расположенных в объеме среды. Противоионы, находящиеся непосредственно у поверхности ядра (на расстояниях, близких к диаметрам ионов), помимо электростатических сил испытывают силы адсорбционного притяжения поверхности. Поэтому они особо прочно связаны с ядром мицеллы и носят название *противоионов адсорбционного слоя* (их число  $n-x$ ). Остальные противоионы составляют диффузно построенную ионную оболочку

ку и называются *противоионами диффузного слоя* (их число соответствует  $x$ ).

Мицелла гидрофобного золя является электронейтральной. Формулу мицеллы ионостабилизированного золя гидроксида железа можно записать следующим образом:



В формуле мицеллы границы коллоидной частицы обозначены фигурными скобками. Толщина адсорбционного слоя  $\delta$  мала ( $<1$  нм) и постоянна. Толщина диффузного слоя  $\lambda$  существенно больше (может быть  $>10$  нм) и сильно зависит от концентрации электролитов в системе. При высоких концентрациях электролитов или при введении многозарядных ионов ионный фактор  $\chi$  становится большим, а толщина  $\lambda = 1/\chi$  мала и стремится к нулю. В пределе  $\lambda = 0$  и частица не заряжена. В этом случае противоионы адсорбционного слоя полностью компенсируют поверхностный заряд ядра. В результате достигается так называемое *изоэлектрическое состояние*, часто сопровождающееся потерей агрегативной устойчивости системы.

Минимальную концентрацию электролита, при которой начинается быстрая (заметная) коагуляция, называют *порогом коагуляции*  $C_{\text{пк}}$ .

В процессе коагуляции высокодисперсного золя гидроксида железа образуются сравнительно небольшие по размерам седиментационно устойчивые агрегаты. Поэтому исследование коагуляции частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  удобнее всего проводить с помощью турбидиметрического метода. Применимость этого метода основывается на сильной зависимости интенсивности светорассеяния от размеров частиц. При коагуляции частиц она повышается, соответственно увеличивается оптическая плотность золя. Поскольку при прохождении светового потока через окрашенные золи часть света рассеивается, а часть поглощается, то при изучении коагуляции в таких системах методом турбидиметрии необходимо исключить поглощение света. Для золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  этого можно достичь, проводя измерения при красном светофильтре, т.е. при длине волны падающего света  $\lambda = 620\text{--}625$  нм.

Порог коагуляции находят по пороговому объему электролита  $V_{\text{кр}}$ , при котором оптическая плотность золя  $D$  достигает макси-

мального значения, и при дальнейшем добавлении электролита не изменяется (рис. 12).

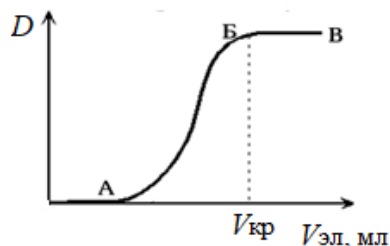


Рисунок 12. Зависимость оптической плотности золя от объема добавленного электролита

Значение  $C_{\text{пк}}$  рассчитывают по формуле

$$C_{\text{пк}} = \frac{C_{\text{эл}} \cdot V_{\text{кр}}}{V_{\text{кр}} + V_{\text{золя}}},$$

где  $C_{\text{эл}}$  – концентрация введенного электролита, моль/л;  $V_{\text{золя}}$  – объем золя, мл.

Для предотвращения агрегации частиц и защиты гидрозолей и гидросуспензий от коагулирующего действия электролитов применяют высокомолекулярные соединения и коллоидные ПАВ, растворимые в воде, например белки, мыла, крахмал, декстрин. Их стабилизирующее действие основано на образовании на поверхности частиц дисперсной фазы адсорбционных гелеобразных пленок и связано как с уменьшением межфазного натяжения, так и со структурно-механическими свойствами поверхностных слоев.

Защитная способность полимеров или ПАВ относительно выбранного золя характеризуется *защитным числом*  $S$  – количеством вещества, требуемого для стабилизации единицы объема золя. Защитное число  $S$ , как и порог коагуляции  $C_{\text{пк}}$ , определяют методом турбидиметрии. Защитное число  $S$  (г/л золя) вычисляют по уравнению

$$S = \frac{C_{\text{стаб}} \cdot V_{\text{защ}}}{V_{\text{золя}}},$$

где  $C_{\text{стаб}}$  – концентрация раствора стабилизатора, г/л;  $V_{\text{защ}}$  – объем раствора стабилизатора, необходимый для предотвращения коагуляции золя, мл;  $V_{\text{золя}}$  – объем золя, мл.

Значение  $V_{\text{защ}}$  соответствует объему стабилизатора в золе, содержащем пороговый объем  $V_{\text{кр}}$  электролита, при котором на кривой зависимости  $D = f(V_{\text{стаб}})$  появляется нижний горизонтальный участок (рис. 13).

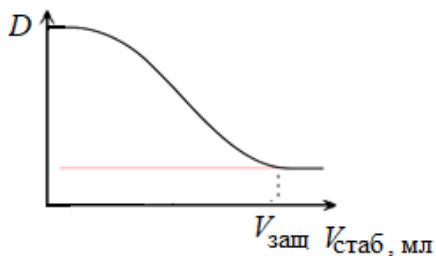


Рисунок 13. Зависимость оптической плотности золя от добавленного объема раствора стабилизатора

## Порядок выполнения работы и оформление отчета

### Опыт 1. Определение порога коагуляции золя

1. Для получения гидрозоля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в колбу с 250 мл кипящей дистиллированной водой наливают 10 мл 2%-го раствора нитрата железа. Образовавшийся золь, красно-коричневого цвета, охлаждают до комнатной температуры.

2. В 10 пробирок наливают по 10 мл золя, воду и электролит (раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) в объемах, указанных в таблице 1.

Таблица 1. Условия проведения опыта 1

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем воды, мл	10,0	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Объем электролита $V_{\text{эл}}$ , мл	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0

3. Электролит вводят в каждую пробу золя за 2–4 мин непосредственно перед измерением его оптической плотности.

4. Измеряют оптическую плотность золя в каждой пробирке с помощью фотоэлектроколориметра при длине волны 590 нм. Полученные данные записывают в таблицу 2.



5. Строят график зависимости  $D = f(V_{эл})$  для  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , по нему находят пороговые объемы электролита  $V_{кр}$ , вызывающие быструю коагуляцию золя, и рассчитывают значения порога коагуляции  $C_{пк}$ .

6. Сравнивают пороги коагуляции для двух электролитов и объясняют их в соответствии с правилом Шульце – Гарди.

Таблица 2. Результаты исследования коагуляции золя гидроксида железа оптическим методом

Объем электролита $V_{эл}$ , мл	Оптическая плотность золя $D$	
	0,00125 М $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,5 М $\text{CH}_3\text{COONa}$
0		
1,0		
1,5		
2,0		
2,5		
3,0		
3,5		
4,0		
4,5		

### **Опыт 2. Определение защитного числа**

1. Для определения защитного числа готовят 10 проб, наливая в пробирки золь и растворы в объемах и последовательности в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3. Условия проведения опыта 2

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя, мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Объем воды, мл	До 20 мл, учитывая объемы золя, раствора желатина и электролита									
Объем раствора желатина $V_{стаб}$ , мл	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Объем электролита, мл	В объеме соответствующем $V_{кр}$									

2. Как и при исследовании коагуляции, общий объем проб должен быть одинаковым и составлять 20 мл. **Электролит-коагулятор добавляют через 10–15 минут после введения желатина** (для адсорбции желатина на частицах золя).

3. Оптическую плотность золя измеряют через 3–5 мин после введения электролита. Значения оптической плотности записывают в таблицу 4.

4. Строят график зависимости  $D = f(V_{\text{стаб}})$ , находят объем раствора желатина  $V_{\text{защ}}$ , необходимый для предотвращения коагуляции золя. Рассчитывают защитное число  $S$ .

Таблица 4. Экспериментальные данные для определения защитного числа желатина

№ пробирки	Объем раствора желатина $V_{\text{стаб}}$ , мл	Оптическая плотность золя, $D$
1	5,0	
2	4,0	
3	3,5	
4	3,0	
5	2,5	
6	2,0	
7	1,5	
8	1,0	
9	0,5	
10	0	

### Решение типовых задач

#### Задача 1

Пороги коагуляции некоторого золя электролитами  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaBr}$  равны соответственно 50,0; 0,8; 49,0 ммоль/л. Как относятся между собой величины коагулирующих способностей этих веществ? Каков знак заряда коллоидной частицы?

#### Решение

1. Вычислим величину коагулирующего действия  $\gamma$  для каждого электролита по формуле  $\gamma = 1/C_{\text{пк}}$  :

$$\gamma(\text{KNO}_3) = 1/50 = 0,0200 \text{ л/ммоль} ;$$

$$\gamma(\text{NaBr}) = 1/49 = 0,0204 \text{ л/ммоль} ;$$

$$\gamma(\text{MgCl}_2) = 1/0,8 = 1,2500 \text{ л/ммоль} .$$

Видим, что  $\text{MgCl}_2$  обладает наибольшим коагулирующим действием.

2. Найдем соотношение коагулирующих действий данных электролитов:

$$\begin{aligned}\gamma(\text{KNO}_3) : \gamma(\text{NaBr}) : \gamma(\text{MgCl}_2) &= 0,0200 : 0,0204 : 1,2500 \\ &= 1 : 1,02 : 62,5.\end{aligned}$$

3. Анионы в данных электролитах однозарядны, заряды катионов равны +1 и +2. Коагулирующее действие катионов пропорционально их заряду в шестой степени, что соответствует правилу Шульце – Гарди:

$$\gamma(\text{K}^+) : \gamma(\text{Na}^+) : \gamma(\text{Mg}^{2+}) \approx 1^6 : 1^6 : 2^6.$$

4. Так как ионами-коагулянтами являются катионы, то заряд коллоидной частицы – отрицательный.

### **Задача 2**

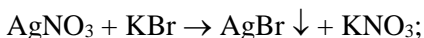
Пороги коагуляции электролитов для золя бромида серебра, полученного смешением растворов бромида калия и нитрата серебра, составляют (ммоль/л):  $\text{KNO}_3 - 260$ ;  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - 6$ ;  $\text{AlPO}_4 - 0,06$ ;  $\text{BaSO}_4 - 6,1$ ;  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - 0,067$ . Определите знак заряда золя и напишите формулу мицеллы.

### *Решение*

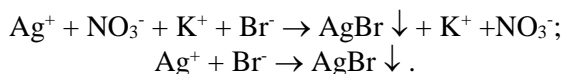
1. Расположим электролиты в порядке уменьшения их порогов коагуляции:  $\text{KNO}_3 > \text{BaSO}_4 \approx \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 > \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \approx \text{AlPO}_4$ . Видим, что пороги коагуляции уменьшаются с увеличением заряда катиона и не изменяются при замене аниона. Делаем вывод, что золь коагулируется положительно заряженными ионами, следовательно, коллоидные частицы имеют отрицательный заряд.

2. Запишем уравнение реакции взаимодействия веществ.

а) в молекулярном виде:

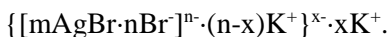


б) в ионном виде:



Потенциалопределяющими будут отрицательные бромид ионы, а противоионами – положительные ионы калия.

3. Формула мицеллы имеет вид:



### Задача 3

Коагуляция 4 л золя гидроксида железа (III) наступила при добавлении 0,91 мл 10% раствора сульфата магния (плотность 1,1 г/мл). Вычислите порог коагуляции золя сульфат-ионами.

#### Решение

1. Вычислим молярную концентрацию электролита-коагулянта.

$$C_{\text{м}}(\text{MgSO}_4) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M(\text{MgSO}_4)} = \frac{10\% \cdot 1,1 \text{ г/мл} \cdot 10}{120 \text{ г/моль}} = 0,917 \text{ моль/л.}$$

2. Вычислим порог коагуляции:

$$C_{\text{пк}} = \frac{C(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{V(\text{MgSO}_4) + V_{\text{золя}}} = \frac{0,917 \cdot 0,91 \cdot 10^{-3}}{0,91 \cdot 10^{-3} + 4} = 0,209 \text{ ммоль/л.}$$

Ответ: Порог коагуляции равен 0,209 ммоль/л.

### Задача 4

Порог коагуляции золя гидроксида алюминия дихромат-ионами равен 0,63 ммоль/л. Какой объем 10%-го раствора дихромата калия плотностью 1,07 г/мл требуется для коагуляции 1,5 л золя?

#### Решение

1. Вычислим молярную концентрацию электролита, вызвавшего коагуляцию:

$$C_{\text{м}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{10 \cdot 1,07 \cdot 10}{294} = 0,364 \text{ моль/л.}$$

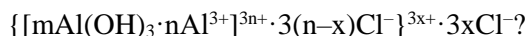
2. Обозначим искомый объем электролита-коагулянта через  $x$ , и подставим в формулу

$$C_{\text{пк}} = \frac{C_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{эл}} + V_{\text{золя}}}$$
$$0,63 \cdot 10^{-3} = \frac{0,364 \cdot x}{1,5 + x} \Rightarrow x = 0,0026 \text{ л} = 2,6 \text{ мл.}$$

Ответ: объем раствора дихромата калия равен 2,6 мл.

## Контрольные вопросы и задания

1. Какое явление называют «коагуляцией»?
2. Назовите причины, вызывающие коагуляцию золей.
3. Почему для промывания осадков галогенидов серебра и многих сульфидов используют не дистиллированную воду, а растворы  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$  и т.п.?
4. Что такое «порог коагуляции»? Приведите формулу для расчета  $C_{\text{пк}}$ .
5. Определите порог коагуляции золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , если коагуляция происходит при добавлении 50 мл раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  концентрации  $0,01 \text{ кмоль/м}^3$  к  $10^{-3} \text{ м}^3$  золя.
6. От чего зависит величина порога коагуляции? Правило Шульце – Гарди.
7. Как расположатся пороги коагуляции в ряду электролитов:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  для золя берлинской лазури, стабилизированного  $\text{FeCl}_3$ ? Напишите формулу мицеллы этого золя.
8. Напишите формулу мицеллы золя серебра, стабилизированного  $\text{KAgO}$ . Какой электролит будет иметь наименьший порог коагуляции:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ?
9. Порог коагуляции золя гидроксида алюминия составляет  $0,63 \text{ ммоль/л}$ . Какой объем  $0,01 \text{ М}$  раствора  $\text{MgSO}_4$  надо добавить к  $100 \text{ мл}$  золя, чтобы вызвать его коагуляцию?
10. Что такое «коагулирующая сила электролита»? От чего она зависит?
11. Какой из перечисленных электролитов обладает наибольшей коагулирующей силой по отношению к положительно заряженному золю гидроксида железа:  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ?
12. У какого из приведенных электролитов,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , больше коагулирующая способность по отношению к золю гидроксида алюминия:



13. Даны пороги коагуляции (в ммоль/л):  $\text{KCl}$  – 90;  $\text{MgCl}_2$  – 1,417;  $\text{AlCl}_3$  – 0,113. Как относятся между собой величины коагулирующих способностей этих веществ? Определить знак заряда золя иодида серебра, который был коагулирован этими электролитами. Написать формулу мицеллы данного золя.

14. Дайте определение понятию «коллоидная защита». Поясните механизм коллоидной защиты.
15. Приведите примеры стабилизаторов золей.
16. Что такое «защитное число» золя?

### **2.3 Лабораторная работа** **«Исследование солюбилизирующей способности** **поверхностно-активных веществ»**

**Цель работы:** исследование зависимости мольной солюбилизации масластворимого красителя от концентрации ПАВ.

#### **Теоретические основы**

Солюбилизация нерастворимых или малорастворимых в воде веществ, например углеводов, спиртов, фенолов, красителей, заключается в растворении их во внутренней части (углеводородных ядрах) мицелл мыла. В результате солюбилизации вещество равномерно распределяется между мицеллами и водной фазой. Процесс солюбилизации в растворах ПАВ включает стадии растворения солюбилизата в воде, диффузии его молекул к поверхности мицелл и проникновения внутрь мицелл.

В зависимости от строения молекул ПАВ и солюбилизата возможен различный характер их включения в мицеллу. Неполярные вещества (углеводороды) растворяются во внутренней углеводородной части мицелл. Полярные вещества, например спирты, располагаются между молекулами ПАВ в мицелле, как бы раздвигая их. При солюбилизации в растворах неионогенных ПАВ молекулы солюбилизата могут не проникать внутрь мицелл, а располагаться на их поверхности среди беспорядочно изогнутых оксиэтиленовых цепей.

Солюбилизация приводит к набуханию мицелл и соответственно к увеличению их размеров. Процесс солюбилизации является медленным, равновесие может устанавливаться в течение нескольких суток. Перемешивание и повышение температуры ускоряет наступление равновесия. С ростом концентрации ПАВ солюбилизация растет, отражая перестройку мицелл в растворах, причем их насыщение солюбилизатом может не достигаться. При

малых концентрациях молекулы или ионы ПАВ выталкиваются водой на поверхность, где они адсорбируются. При дальнейшем повышении концентрации поверхностный слой раствора становится насыщенным, и молекулы ПАВ образуют мицеллы, агрегируясь таким образом, что их углеводородные радикалы слипаются за счет ван-дер-ваальсовых сил, образуя ядро мицеллы, а полярные группы располагаются с внешней стороны мицеллы и обращаются в водную среду.

Солюбилизирующую способность ПАВ часто оценивают с помощью олеофильных красителей, например судан I. Такие красители, практически нерастворимые в воде, растворяются в гидрофобной части мицелл, окрашивая раствор. Интенсивность окраски раствора тем выше, чем больше количество коллоидно-растворенного красителя. Содержание солюбилизированного красителя определяют, измеряя оптическую плотность раствора. По оптической плотности с помощью калибровочного графика определяют количество солюбилизированного красителя в единице объема раствора  $S$ . Мольную солюбилизирующую способность  $S_m$  данного раствора ПАВ рассчитывают как отношение полученного значения  $S$  к концентрации ПАВ:

$$S_m = \frac{S}{C_{\text{ПАВ}}},$$

где  $C_{\text{ПАВ}}$  – концентрация ПАВ в растворе, моль/л.

## **Порядок выполнения работы и оформление отчета**

### ***Построение калибровочной зависимости***

1. Приготовить раствор красителя судана I в толуоле. Для этого в мерную колбу на 50 мл вносят точную навеску красителя 10 мг, приливают 5–10 мл толуола, тщательно перемешивают и доводят до метки толуолом.

2. Из исходного раствора последовательным разбавлением в два раза готовят 5–6 растворов красителя в толуоле.

3. С помощью фотоэлектроколориметра измеряют оптическую плотность приготовленных растворов при длине волны 540 нм. Результаты заносят в таблицу и строят калибровочную зависимость оптической плотности от концентрации красителя  $D = f(C)$ .

Таблица 1. Данные для построения калибровочной зависимости

№	Концентрация красителя $C$ , г/мл	Оптическая плотность $D$

### **Определение оптической плотности растворов ПАВ**

1. В конических колбах на 100 мл готовят 5–6 растворов ПАВ последовательным разбавлением исходного 0,4 М раствора олеата натрия.

2. В каждый приготовленный раствор вносят 5–10 мг красителя, тщательно перемешивают при интенсивном встряхивании.

3. Выдерживают 40–60 мин и фильтруют через бумажный фильтр.

4. С помощью фотоэлектроколориметра измеряют оптическую плотность растворов, начиная с раствора с минимальной концентрацией. Результаты заносят в таблицу и строят график зависимости мольной солюбилизирующей способности от концентрации ПАВ.

Таблица 2. Экспериментальные данные и расчет солюбилизирующей способности

№	Концентрация		Оптическая плотность $D$	Солюбилизирующая способность $S_m$ , г/моль
	красителя, г/л	ПАВ, моль/л		

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Какое явление называется «солюбилизацией»?
2. В чем состоит механизм солюбилизации?
3. Для каких растворов характерна солюбилизация?
4. Какие ПАВ могут служить солюбилизаторами?
5. Как оценивается солюбилизирующая способность ПАВ?
6. Что такое «прямые» и «обратные» мицеллы?
7. Практическое применение солюбилизации.



## 2.4 Лабораторная работа «Определение среднего размера частиц диоксида титана турбидиметрическим методом»

**Цель работы:** Экспериментальное определение среднего радиуса частиц диоксида титана турбидиметрическим методом.

### Теоретические основы

Одной из задач, стоящих перед технологами, получающими дисперсные системы с микро- и наноразмерными частицами дисперсной фазы, является оценка размеров получаемых частиц. Образование гидратированного золя – одна из стадий получения порошков золь-гель методом. Так как размеры частиц дисперсной фазы гидрозоля непосредственно связаны с размерами получаемого из него порошка, их оценка позволяет контролировать технологический процесс. Одними из наиболее простых методов изучения ультрадисперсных систем являются фотометрические методы, основанные на явлении рассеяния света дисперсными системами и включающие турбидиметрию и нефелометрию.

### *Физико-химические основы турбидиметрии*

Светорассеяние в коллоидных системах или опалесценция обусловлены дифракцией волн света на частицах, размеры которых меньше длины волны. Теория светорассеяния впервые была разработана Рэлеем. В ее основе лежит уравнение для интенсивности света  $I_p$ , рассеянного единицей объема дисперсной системы со сферическими частицами, обладающими диэлектрическими свойствами:

$$I_p = I_0 \left[ F \frac{\nu V^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta) \right], \quad (1)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $F$  – функция показателей преломления веществ среды и фазы;  $\nu$  – количество частиц дисперсной фазы в единице объема системы;  $V$  – объем частицы;  $\lambda$  – длина волны падающего света;  $R$  – расстояние частицы от источника света;  $\theta$  – угол между направлениями распространения рассеянного света и падающего света. Функция  $F$  определяется соотношением

$$F = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + n_0^2} \right)^2, \quad (2)$$

где  $n_1$  и  $n_0$  – показатели преломления вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды, соответственно.

Уравнение Рэлея лежит в основе оптического метода определения размеров частиц и концентрации дисперсной фазы – *турбидиметрии*. Метод основывается на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему. Рассеянный свет можно считать фиктивно поглощенным системой и принять, что закономерности рассеяния света подчиняются закону Бугера – Ламберта – Беера, описывающему поглощение света веществом:

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = t \cdot l, \quad (3)$$

где  $I$  – интенсивность света, прошедшего через систему;  $D = \lg(I_0/I)$  – оптическая плотность;  $t$  – мутность системы;  $l$  – толщина поглощающего слоя. Тогда, в соответствии с уравнением (1), мутность и оптическая плотность системы пропорциональны концентрации и квадрату объема частиц. Это позволяет определять средний размер частиц и их концентрацию, измеряя оптическую плотность системы с помощью фотоэлектроколориметра (ФЭК).

Уравнение Рэлея может быть использовано для определения размеров частиц сферической формы, если их радиус не превышает  $1/20$  длины волны падающего света. При  $\theta = 90^\circ$  согласно уравнению (1) радиус частиц равен

$$r = \left( \frac{3t\lambda^4}{4\pi CF} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

Обязательным условием применения уравнений (1) и (3) является отсутствие поглощения света, а также – вторичного светорассеяния. Поэтому описанный метод пригоден только для так называемых «белых» золей, т.е. не поглощающих свет дисперсных систем, и при очень малых концентрациях дисперсной фазы.

С увеличением размеров частиц закон Рэлея перестает соблюдаться, и интенсивность рассеянного света становится обратно пропорциональной длине волны в степени, меньшей, чем четвер-

тая. В этом случае пользуются либо уравнениями, вытекающими из общей теории светорассеяния, либо эмпирическими соотношениями, например, уравнениями, предложенными Геллером:

$$D = k\lambda^{-n} \text{ и } t = k'\lambda^{-n}, \quad (5)$$

где  $k$  и  $k'$  – константы, не зависящие от длины волны. Зависимость  $\lg D$  (или  $\lg t$ ) от  $\lg \lambda$  в соответствии с уравнениями (5) представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен показателю степени  $n$  со знаком минус. Значение  $n$  в этих уравнениях зависит от соотношения между размером частицы и длиной волны падающего света, характеризующего параметром  $Z$ :

$$Z = \frac{8\pi r}{\lambda}. \quad (6)$$

С ростом  $Z$  величина  $n$  уменьшается, стремясь в пределе к 2 для частиц, радиус которых больше длины волны. При малых значениях  $Z$  соблюдается уравнение Рэлея и  $n = 4$ . Величины  $n$  при различных значениях  $Z$  приведены в таблице 1.

Таблица 1. Показатель степени  $n$  в уравнении Геллера в зависимости от параметра  $Z$

$n$	3.812	3.686	3.573	3.436	3.284	3.121	3.060	2.807
$Z$	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5
$n$	2.657	2.533	2.457	2.379	2.329			
$Z$	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0			

Показатель степени  $n$  находят на основе турбидиметрических измерений. Для этого экспериментально определяют оптическую плотность системы в зависимости от длины волны (в достаточно узком интервале  $\lambda$ ) и строят график в координатах  $\lg D$  от  $\lg \lambda$ . Величину  $n$  находят из тангенса угла наклона полученной прямой. По значению  $n$  из таблицы 1 находят соответствующее значение параметра  $Z$ , а затем по уравнению (6) рассчитывают средний радиус частиц исследуемой дисперсной системы. Следует отметить, что этот метод, как и уравнение Рэлея, применим только для «белых» золей, т.е. для неокрашенных дисперсных систем (метод базируется только на светорассеянии).

## **Приборы и методика измерений**

Для определения оптической плотности золей используют колориметр фотоэлектрический концентрационный (КФК-2). Принцип действия колориметра основан на поочередном измерении светового потока, прошедшего через растворитель (в данной работе – дистиллированную воду), и потока, прошедшего через исследуемый раствор (в данной работе – «белый» золь диоксида титана). Световые потоки преобразуются фотоприемниками в электрические сигналы, разность которых, проградуированная как оптическая плотность среды, показывается стрелочным индикатором.

Измерение оптической плотности раствора производят в следующем порядке. Наливают в кюветы (длиной 5 см) дистиллированную воду и исследуемый золь. Держа кювету за боковые грани, аккуратно протирают фильтровальной бумагой рабочие грани кюветы. В дальнейшем гнездо кюветодержателя устанавливают кювету с дистиллированной водой, в ближнее – с исследуемым золем. Закрывают крышку прибора, переключатель кюветодержателя должен быть при этом в положении 1, помещающем кювету на пути светового потока. Устанавливают необходимую для измерений длину волны света. С помощью ручек сначала «грубо», а затем «точно» выводят стрелку прибора на ноль шкалы. Переключают ручку кюветодержателя в положение 2, перемещающее рабочую кювету на световой поток, и записывают показание стрелки прибора – это и есть оптическая плотность раствора  $D$ .

### **Порядок выполнения работы и обработки результатов**

1. Приготовить из порошка  $\text{TiO}_2$  суспензию (объем суспензии и концентрацию дисперсной фазы указывает преподаватель). Для этого взвесить рассчитанную навеску порошка и размешать его в дистиллированной воде. С помощью ультразвуковой ванны (2 раза по 2 минуты) диспергировать порошок. Дать полученной суспензии отстояться в течение 20 минут. Для анализа отобрать с помощью пипетки верхний слой жидкости, содержащий самые мелкие, седиментационно устойчивые частицы.

2. Определить оптическую плотность золя при различных длинах волн падающего света ( $\lambda = 315\text{--}540$  нм). Значения оптической плотности должны находиться в интервале 0,5–0,95. На каждой длине

волны оптическую плотность измеряют три раза и рассчитывают среднее значение. Результаты измерений заносят в таблицу 2.

3. Строят графическую зависимость  $\lg D_{\text{ср.}} = f(-\lg \lambda)$ . На полученном графике выбирают линейный участок и определяют тангенс угла его наклона к оси абсцисс. Это есть показатель степени  $n$  в уравнении (5).

4. Из таблицы 1 выписывают значение  $Z$ , соответствующее найденному значению  $n$ . Далее по уравнению (6) рассчитывают средний радиус частиц диоксида титана. В уравнение (6) подставляют среднюю длину волны  $\lambda$  в том интервале, в котором определялось  $n$ :

$$\lambda = \frac{\lambda_{\min} + \lambda_{\max}}{2}.$$

Таблица 2. Экспериментальные данные для расчета размеров частиц дисперсных систем по уравнению Геллера

$\lambda$ , нм	$D$	$D_{\text{ср.}}$	$\lg \lambda$	$\lg D_{\text{ср.}}$	$n$	$Z$	$r$ , нм

### Контрольные вопросы и задания

1. На основе анализа уравнения Релея объясните, свет какого диапазона рассеивается сильнее всего в коллоидных системах.

2. Проверьте, соблюдается ли уравнение Релея для 1% коллоидного раствора серы, если были получены следующие данные по светорассеянию.

$\lambda$ , нм	574	566	532
$I$	50	60	72

3. Как изменится интенсивность рассеянного света, если фруктовый сок, являющийся дисперсной системой, подвергнуть воздействию света с длиной волны  $\lambda_1 = 530$  нм и  $\lambda_2 = 780$  нм?

4. Представьте графически экспериментальные данные и покажите их соответствие уравнению Релея.

$I$	20,7	36,9	51,8	70,4	79
$l \cdot 10^{-3}$ , м	2,5	4,5	6,5	8,5	10

## **3 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

### **3.1 Лабораторная работа «Синтез и оптические свойства водных растворов наночастиц золота»**

**Цель работы:** синтезировать в водном растворе наночастицы золота и изучить оптические свойства растворов синтезированных наночастиц.

#### **Теоретические основы**

Наночастицы золота, в отличие от объемного золота, обладают каталитическими, ферромагнитными, настраиваемыми оптическими свойствами, способностью к самосборке. Они хорошо поглощают и рассеивают свет, нетоксичны, химически стабильны, биосовместимы. Их интенсивная окраска используется для детектирования, визуализации и количественного определения биомедицинских объектов. Золотые наночастицы перспективны для создания целого спектра приборов – от средств диагностики до различных сенсоров, волоконной оптики и компьютерных наносхем. Благодаря указанным свойствам наночастицы золота могут играть роль удобного, легко доступного, универсального модельного объекта для ознакомления с основными методами и понятиями нанонауки.

#### ***Синтез наночастиц золота***

Наночастицы (НЧ) золота (гидрозоль) получают химической конденсацией в результате окислительно-восстановительной реакции. Процесс протекает в несколько стадий, схема которых приведена на рисунке 14.

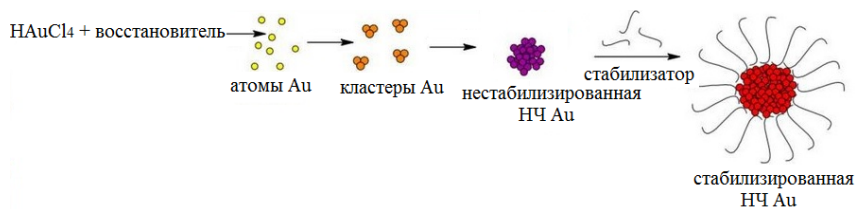


Рисунок 14. Восстановление и стабилизация наночастиц золота

Обычно в качестве исходного вещества используют золотохлористоводородную кислоту –  $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Восстановителями могут быть самые разнообразные реагенты: водород и водородсодержащие соединения (например, тетрагидробораты), фосфор, хлористое олово, цитрат натрия, гидразин, спирты, этиленгликоль, крахмал, глюкоза, аскорбиновая кислота и другие. На первой стадии в результате химического восстановления образуются единичные атомы золота, из которых формируются атомные кластеры. Восстановление проводят в присутствии стабилизирующих органических веществ – лигандов, которые могут также наделить наночастицы способностями к биораспознаванию, транспортировке и катализу. На второй стадии происходит рост наночастицы; здесь лиганды формально не участвуют в процессе, однако их присутствие сказывается на размере частиц и придании им соответствующей формы. В результате взаимодействия лигандов-стабилизаторов с наночастицей происходит ее окончательная стабилизация.

Кинетические параметры реакций зависят от природы восстанавливающего агента и условий реакции. В данной лабораторной работе для синтеза наночастиц золота используется цитратный метод. Отличительной особенностью этого метода является то, что цитрат-анион одновременно выступает в роли стабилизатора и восстановителя, поэтому концентрация этого иона играет критическую роль – ее изменение одновременно влияет на скорость восстановления и на процессы роста частиц.

Во время синтеза цвет реакционной смеси изменяется. Первоначально слабо желтая окраска иона  $\text{AuCl}_4^-$  исчезает, раствор становится темно-синим, далее фиолетовым и окончательно рубиново-красным (наночастицы Au). Изменение цвета раствора указывает на структурные превращения, происходящие в системе.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) установлено, что бесцветный раствор, образующийся сразу после добавления цитрата, содержит золотые нанокластеры диаметром 3–5 нм (рис. 15 *a*). В темно-синем растворе формируется сложная структура, которую можно описать как разветвленная сеть из нанопроволок с диаметром 5 нм (рис. 15 *b*). В стадии темно-фиолетового цвета возникают небольшие сегменты, которые образуются в результате разрыва основной разветвленной сети нанопроволок (рис. 15 *c*). Сферические наночастицы с диаметром 10–13 нм начинают откалываться от нанопроволок, когда раствор становится фиолетовым (рис. 15 *d, e*). Окончательно золотые наносферы формируются, когда раствор становится рубиново-красным (рис. 15 *f*).

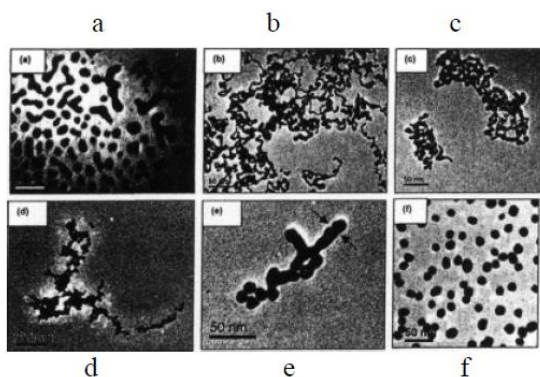


Рисунок 15. Изображения золотых наночастиц на разных стадиях синтеза, полученные с помощью ПЭМ

Как первичные нанокластеры само собираются (self-assemble) в линейные цепочечноподобные образования – нанопроволоки? Согласно экспериментальным данным первичные нанокластеры имеют усеченную октаэдрическую геометрию с четкими плоскими гранями. Выдвинута гипотеза, что линейные формирования возникают в результате слияния этих наночастиц путем планарного контакта между гранями решетки. Усеченная угловая поверхность октаэдров запрещает объединение соседних граней в силу стерических препятствий, что приводит к формированию линейной структуры (рис. 16).



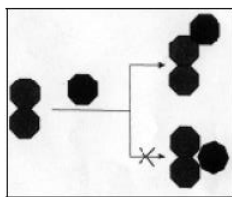


Рисунок 16. Соединение двух смежных граней запрещено стерическими препятствиями

По мере протекания процесса нанопроволоки увеличиваются в толщине, и, когда их диаметр приближается к  $\sim 8$  нм, система становится нестабильной и начинает фрагментироваться. К этому времени концентрация ионов  $\text{AuCl}_4^-$  истощается, и цитрат-ионы оказываются доминирующими. Они покрывают наночастицы, сообщая им отрицательный заряд, вызывающий сильный отталкивающий эффект, способствующий раскалыванию линейной структуры и образованию сферической формы. Для окончательного созревания золя и полной дезинтеграции частиц необходимо выдержать раствор при комнатной температуре в течение 10–15 мин. На рис. 17 представлена схема строения получаемого золя.

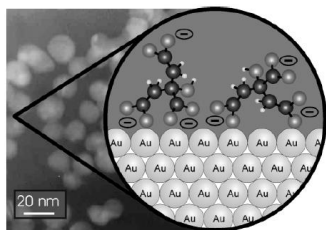


Рисунок 17. Электронное изображение наночастиц золота диаметром 13 нм (слева) и иллюстрация поверхности наночастиц золота (справа): каждая наночастица состоит из  $\sim 500\,000$  атомов Au, цитрат-анионы покрывают поверхность наночастицы

### ***Оптические свойства растворов наночастиц золота. Поверхностный плазмонный резонанс***

При взаимодействии электромагнитного излучения с металлическими наночастицами подвижные электроны проводимости частиц смещаются относительно положительно заряженных ионов

металлов решетки. Это смещение носит коллективный характер, при котором движение электронов согласованно по фазе. Если размер частицы много меньше длины волны падающего света, то перемещение электронов приводит к возникновению диполя. В результате возникает сила, стремящаяся вернуть электроны в положение равновесия. Величина возвращающей силы пропорциональна величине смещения, как для типичного осциллятора, поэтому можно говорить о наличии собственной частоты коллективных колебаний электронов в частице. Если частота колебаний падающего света совпадает с собственной частотой колебаний свободных электронов вблизи поверхности металлической частицы, наблюдается резкое увеличение амплитуды колебания «электронной плазмы», квантовым аналогом которой является плазмон. Это явление получило название *поверхностный плазмонный резонанс (ППР)*.

В спектре поглощения света появляется пик. Для частиц благородных металлов размером порядка 10–100 нм ППР наблюдается в видимой области спектра и в ближнем инфракрасном диапазоне. Его положение и интенсивность зависит от размера, формы наночастиц и локального диэлектрического окружения. Золотые наночастицы сферической формы с диаметром 10–25 нм имеют пик поглощения вблизи 520 нм (рис. 18).

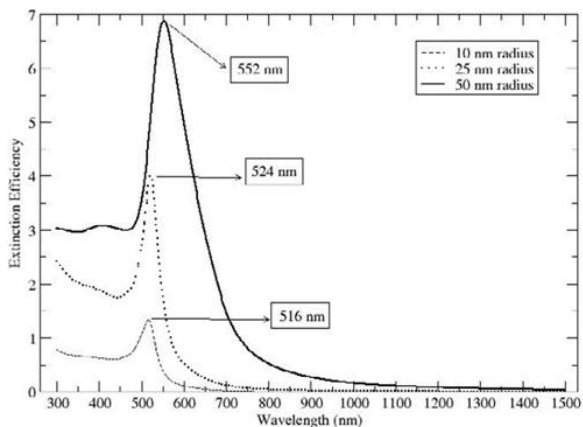


Рисунок 18. Спектры поглощения золотых сферических наночастиц

Положение ППР в спектре изотропных сферических наночастиц золота относительно в малой степени зависит от размера частиц в отличие от частиц анизотропной формы. Например, золотые наностержни (gold nanorod) имеют анизотропную симметрию, и поэтому в спектре поглощения наблюдаются два пика, соответствующие поперечному и продольному плазмонам (рис. 19). Положение ППР в спектре изотропных сферических наночастиц золота относительно в малой степени зависит от размера частиц в отличие от частиц анизотропной формы. Например, золотые наностержни (gold nanorod) имеют анизотропную симметрию, и поэтому в спектре поглощения наблюдаются два пика, соответствующие поперечному и продольному плазмонам (рис. 19).

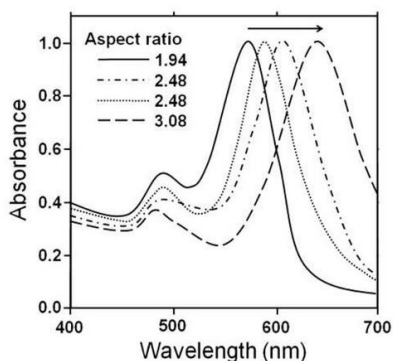


Рисунок 19. Спектры поглощения золотых наностержней в зависимости от их размерных факторов (отношения длины к ширине)

Поперечный плазмон дает абсорбционный пик при 520 нм, а продольный может проявляться в интервале от 600–1000 нм, т.е. в ближней инфракрасной области. Его положение определяется размерными факторами наностержня, а именно отношением длины к ширине (рис. 19).

## Порядок выполнения работы

### *Опыт 1. Синтез сферических наночастиц золота*

Налейте 20 мл дистиллированной воды в термостойкий стаканчик емкостью 100 мл. Внесите магнетик. Нагрейте воду на магнитной мешалке с электрической плиткой до кипения.

При непрерывном интенсивном перемешивании добавьте 2 мл 0,001 М раствора  $\text{HAuCl}_4$  и 0,2 мл 1% раствора цитрата натрия ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ).

Продолжайте кипятить и непрерывно интенсивно перемешивать раствор до появления рубиново-красной окраски (~10 мин). Отмечайте в журнале изменение цвета раствора, свидетельствующее о протекании химических и структурных превращений в системе.

Когда раствор приобретет окончательный рубиново-красный цвет, выключите нагревание и перемешивание. Снимите стаканчик с мешалки, охладите раствор при комнатной температуре и выдержите его при этой температуре еще 10–15 мин для окончательного созревания.

Разделите полученный золь на две части. В одну часть добавьте 1–2 капли 1 М раствор  $\text{NaCl}$ . Отметьте изменение окраски.

### ***Опыт 2. Исследование оптических свойств наночастиц золота***

Три кварцевых кюветы с толщиной оптического слоя 1 см предварительно вымойте водой, а при необходимости и спиртом. *Кюветы берите только за боковые грани.* В одну кювету налейте дистиллированной воды, которая будет играть роль нулевого раствора. Во вторую кювету внесите полученный вами золь наночастиц золота, в третью – золь с хлоридом натрия.

Боковые грани и доньшко кювет тщательно протрите фильтровальной бумагой.

Поместите кюветы в кюветодержатель спектрофотометра.

Соблюдая инструкцию работы на спектрофотометре, снимите спектры исследуемых золей. Отметьте положение максимумов на спектре.

Сравните полученные вами спектры с литературными данными (рис. 18 и 19). По положению максимумов на спектрах сделайте вывод о форме и размере наночастиц золота.

### **Обработка и представление результатов**

В отчете представить:

1. Методику синтеза золя золота.
2. Схему реакции синтеза наночастиц золота.

3. Записи об изменении цвета раствора во время синтеза.
4. Записи о структурных изменениях, соответствующих каждой стадии синтеза.
5. Спектры абсорбции золей золота: исходного и после добавления NaCl.
6. Выводы о форме и размере наночастиц в синтезированном золе. Объясните, как и почему изменяется форма частиц после добавления хлорида натрия.

### **3.2 Лабораторная работа «Синтез наночастиц в мицеллярных растворах ПАВ»**

**Цель работы:** боргидридным методом синтезировать наночастицы серебра в прямых мицеллах додецилсульфата натрия (ДДС) и изучить влияние концентрации мицеллярного ПАВ на размер и форму образующихся частиц.

#### **Теоретические основы**

Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) состоят из двух частей: гидрофильной «головной» группы и гидрофобного углеводородного радикала. Основным свойством амфифильных молекул является возможность концентрироваться на поверхностях раздела, при этом их гидрофобные группы стремятся частично или полностью изолироваться от воды, тогда как гидрофильные остаются погруженными в нее. Данный факт объясняет поверхностную активность дифильных соединений, которая заключается в способности смачивать гидрофобную твердую поверхность или связываться с биомолекулами за счет адсорбции на границе раздела фаз. Показателем эффективности ПАВ служит гидрофильно-липофильный баланс, который должен быть оптимальным для образования ассоциатов в растворе. Несколько десятков или сотен дифильных молекул ПАВ, находящихся в дисперсной среде (растворителе), образуют коллоидные агрегаты (мицеллы). С увеличением содержания ПАВ усиливается межмолекулярное взаимодействие в системе, а при концентрации, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), формируются компактные, термодинамически устойчивые агрегаты. Величина ККМ

для разных типов ПАВ находится в интервале  $10^{-8}$ – $10^{-1}$  моль/л. Мицеллы образуются и в водной (прямые мицеллы), и в неполярной (обратные мицеллы) средах.

Мицеллярные системы находятся в динамическом состоянии, в них непрерывно происходят два противоположных процесса (формирование мицелл и их распад). Период полураспада мицелл ПАВ характеризуется интервалом  $1 \cdot 10^{-3}$ –1 с, а «период жизни» таких агрегатов составляет  $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  с.

В мицеллярных ассоциатах органические фрагменты сближены таким образом, чтобы уменьшить общую площадь контакта гидрофобных групп растворенной молекулы с водой. От типа организации ПАВ зависят многие свойства системы (термодинамическая устойчивость, вязкоэластичные свойства, солубилизационная емкость по отношению к различным органическим и неорганическим соединениям и др.), отвечающие за различные области их применения.

### ***Обратные мицеллы как «нанореакторы»***

Синтез наночастиц металлов в обратномицеллярных системах ПАВ является одним из перспективных направлений современной нанохимии. Обратные мицеллы представляют собой тройные системы состава ПАВ/предельный углеводород/вода, в которых вода солубилизирована молекулами ПАВ (рис. 20). В обратной мицелле молекулы ПАВ ориентированы полярными «головками» в центр агрегата, неполярными «хвостиками» – наружу, а солубилизованная в центре мицеллы вода образует так называемый водный пул. На размер водного пула значительное влияние оказывает степень гидратации  $w$ , определяемая как отношение молярных концентраций воды и ПАВ ( $w = [H_2O]/[ПАВ]$ ). В большинстве случаев размер водного пула не превышает 5 нм.

Для приготовления обратномицеллярных растворов чаще всего используют бис-2-этилгексилсульфосукцинат натрия (Aerosol OT, АОТ). Мицеллы на основе АОТ имеют сферическую форму. Обратные мицеллы АОТ были открыты с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния, который активно используется в настоящее время для более детального изучения таких наносистем.

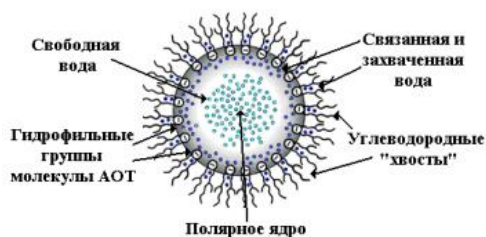


Рисунок 20. Строение обратной мицеллы АОТ

Восстановление ионов металла и последующее образование наночастиц происходит во внутренней среде мицеллы. При малых степенях гидратации ( $w < 10$ ), обычно применяемых при синтезе наночастиц металлов, свойства воды в ядре мицеллы значительно различаются со свойствами объемной воды. Объясняется данный факт тем, что полярные «головки» ПАВ способны прочно связывать большое количество молекул воды (до 10 молекул воды на 1 молекулу ПАВ), так что практически вся вода в ядре мицеллы оказывается в пограничном слое, в котором сказывается организующее влияние полярных «головок». При этом степень их влияния (соответственно степень жесткости структуры воды) тем больше, чем меньше расстояние от границы слоя полярных «головок». В результате этого проявляется неоднородность физико-химических свойств в объеме водного ядра. Установлено, в частности, что вязкость воды в ядре мицеллы значительно больше, а поляризуемость – значительно меньше, чем в объемной воде, значение рН в ядре мицеллы в случае анионного ПАВ меньше, в случае катионного ПАВ – больше, чем рН исходного водного раствора. Реакционная способность воды и скорость химических реакций в обратных мицеллах обычно больше, чем в водном растворе.

Синтез наночастиц металлов (или нерастворимых в воде соединений металлов) проводится по следующей схеме: готовится раствор ПАВ в соответствующем растворителе, затем на его основе готовятся два мицеллярных раствора путем введения водных растворов соли металла и восстановителя (или осадителя), после чего эти растворы смешиваются и начинается реакция восстановления (осаждения) и последующий синтез наночастиц (рис. 21).

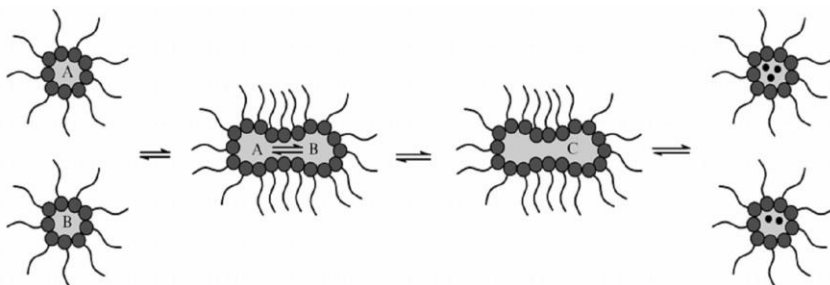


Рисунок 21. Механизм формирования наночастиц в обратных мицеллах

Синтез в обратных мицеллах позволяет получать наночастицы малого размера, стабильные в растворе длительное время с достаточно узким распределением. Синтез в обратномицеллярной системе, в отличие от синтеза в двухфазной системе, является технически более простым и дает возможность одновременного получения больших объемов раствора наночастиц, однако с невысокой их концентрацией. По сравнению с синтезом наночастиц в водном растворе стабильность наночастиц, получаемых в обратных мицеллах, выше. Кроме того, возможно контролировать размеры синтезируемых наночастиц, регулируя степень гидратации мицеллы.

### ***Синтез наночастиц металлов и их соединений в прямых мицеллах***

Синтез наночастиц металлов и их нерастворимых соединений, проводимый в прямых системах ПАВ, позволяет получать коллоидные растворы с более высокой концентрацией наночастиц, но с более широким распределением их по размерам. Он протекает в мягких условиях и не требует дорогостоящего оборудования. Общепринятая теоретическая модель, описывающая протекающие при этом физико-химические процессы и интерпретирующая экспериментальные результаты, пока не создана.

### **Порядок выполнения работы**

Наночастицы серебра получают восстановлением ионов  $\text{Ag}^+$  в прямых мицеллах додецилсульфата натрия (ДС) по реакции:





1. На аналитических весах с точностью до 0,001 г в химических стаканах взвесить 4 навески ДДС: 0,015; 0,025; 0,050 и 0,250 г. Затем в каждый стакан добавить 9 мл воды.

2. В еще один стакан добавить 9 мл воды, поставить на магнитную мешалку, включить перемешивание и добавить 0,25 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствора  $\text{AgNO}_3$  и 0,75 мл  $2 \cdot 10^{-3}$  М раствора  $\text{NaBH}_4$ . Перемешивать полученный раствор еще в течение 5 минут. Отметить изменения, происходящие в растворе. Образовался ли золь серебра?

3. Затем в стакан с раствором 0,015 г ДДС в 9 мл воды при перемешивании на магнитной мешалке добавить 0,25 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствора  $\text{AgNO}_3$  и 0,75 мл  $2 \cdot 10^{-3}$  М раствора  $\text{NaBH}_4$ . Отметить изменения, происходящие в растворе. Образуется ли золь серебра в этом случае?

4. Повторить п. 3 с оставшимися тремя растворами.

5. По 1 мл полученного золя серебра внести в кювету спектрофотометра и добавить 3 мл воды. Снять оптический спектр поглощения в интервале длин волн 350–470 нм сначала с шагом 10 нм, а начиная с 380 нм, когда оптическая плотность начнет увеличиваться, шаг уменьшить до 2 нм. С 400 нм, когда оптическая плотность начнет уменьшаться, шаг вновь увеличить до 10 нм.

### Обработка и представление результатов

1. Рассчитать концентрацию ДДС ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ ) в каждом растворе. В каких опытах восстановление протекает в мицеллярном растворе ПАВ, если его ККМ 8,3 ммоль/л?

2. Пересчитать концентрации  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaBH}_4$  с учетом разбавления. Какой из реагентов взят в избытке?

3. Заполнить таблицу.

Условия получения золя и наблюдения

№ п/п	Концентрация реагентов в реакционной смеси, ммоль/л			Мицеллярный раствор (да/нет)	Наблюдения (образуется ли золь, как изменяется его окраска в процессе синтеза)
	$\text{AgNO}_3$	$\text{NaBH}_4$	ДДС		

4. Построить спектры оптического поглощения, полученных золей. Для каждого спектра определить положение максимума полосы плазмонного поглощения ( $\lambda_{\max}$ ), ее интенсивность ( $A_{\max}$ ) и ширину на половине высоты (ШПВ). Результаты обработки спектра представить в виде таблицы.

5. На основании литературных данных об оптических свойствах наночастиц серебра [Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – Вып. 3. – С. 242–269] сделать вывод о влиянии концентрации мицеллярного ПАВ на характеристики (форма, размер, распределение по размерам и т.п.) синтезированных наночастиц серебра.

### **3.3 Лабораторная работа** **«Получение двумерных наноструктур методом** **анодного травления»**

**Цель работы:** изучение принципов изготовления двумерных структур методом анодного травления, изучение физико-химических основ анодного травления алюминия.

#### **Теоретические основы**

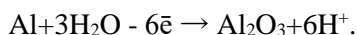
Одним из наиболее доступных, с точки зрения технологии изготовления, методов получения материалов с функциональными элементами, размеры которых составляют величину от 10 нм до 1 мкм, является так называемое наноструктурирование, то есть создание на поверхности или в объеме материала наноразмерных структур: слоев, пор и т.п.

Наноструктурированный (пористый) оксид алюминия легко может быть получен методом анодного травления алюминия. Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) может быть использован в качестве шаблона для получения наноматериалов различных размеров и форм (нанокolonки, нанопроволоки и наноточки). Путем осаждения различных веществ, таких как металлы, полупроводники и полимерные материалы, в нанопоры пленки ПАОА получают новые материалы для оптики, оптоэлектроники, катализа и других областей техники. Благодаря возможности контроля тол-

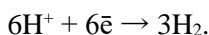
щины и размера пор пленки анодного оксида алюминия используются в качестве новых мембран, способных разделять молекулы разных размеров в газовых и жидких средах.

### ***Физико-химические основы получения оксида алюминия методом анодного травления***

При электрохимическом травлении алюминия, оксид алюминия образуется на аноде в соответствии с реакцией:



При этом на катоде выделяется водород:



Одной из наиболее успешных моделей, объясняющих образование упорядоченных структур, является модель механического напряжения.

Модель базируется на следующих положениях:

- окисление происходит во внешнем слое металла посредством перемещения кислородосодержащих ионов  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  из электролита;
- растворение оксидной пленки происходит благодаря реакции гидратации сформированного оксидного слоя;
- поры растут перпендикулярно поверхности при сбалансированности процессов роста оксида на границе оксид-металл и растворения на границе оксид-электролит;
- атомная плотность алюминия в оксиде алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в два раза меньше плотности металлического алюминия. Это означает, что объем анодированного алюминия увеличивается примерно в два раза по сравнению с исходным;
- увеличение объема приводит к сжатию во время образования оксида на границе оксид-металл. Увеличение в вертикальном направлении толкает стенки пор вверх.

На основе данной модели рассчитывается коэффициент объемного увеличения  $\xi$ :

$$\xi = \frac{V_{\text{Al}_{\text{ox}}}}{V_{\text{Al}}} = \frac{W_{\text{Al}_{\text{ox}}}}{W_{\text{Al}}} \cdot \frac{F_w \cdot \rho_{\text{Al}}}{\rho_{\text{Al}_{\text{ox}}}},$$

где  $\rho_{\text{Al}}$ ,  $\rho_{\text{Al}_{\text{ox}}}$  и  $F_w$  – плотность алюминия, плотность пористого алюминия и весовая доля ионов алюминия соответственно,  $V$  – объем,  $W$  – вес алюминия и оксида алюминия.

Коэффициент  $\xi$  определяет механические напряжения, возникающие в пленке, и, следовательно, процесс формирования упорядоченных либо неупорядоченных пор. Если механическое напряжение слишком велико ( $\xi \sim 2$ ), то поры образовываться не будут. При слишком малом механическом напряжении ( $\xi < 1,2$ ) силы, обеспечивающие упорядочение, будут малы, следовательно, сформируется массив неупорядоченных наноструктур. Случай умеренных сил ( $\xi \approx 1,2$ ) обеспечивает рост упорядоченных структур. При выполнении неравенства  $1,3 < \xi < \xi_{\max}$  рост упорядоченных доменов оксида алюминия будет продолжаться до тех пор, пока не исчезнет по причине отталкивающих взаимодействий.

Таким образом, при коэффициенте увеличения объема  $\xi$ , равном 1,2, получаются наиболее хорошо упорядоченные структуры на основе оксида алюминия, представляющие собой трубчатые поры, окруженные слоем оксида барьерного типа (барьерным слоем), образующим гексагональные ячейки (рис. 22).

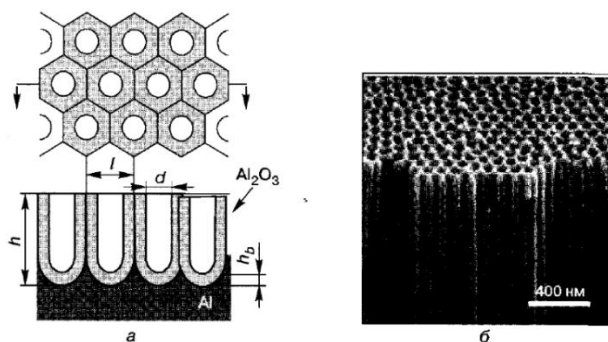


Рисунок 22. Наноструктурированный пористый анодный оксид алюминия:  
 а – схематичное изображение вида сверху и сечения стенок;  
 б – электронное изображение

На образование упорядоченных наноструктур влияют параметры анодирования.

Расстояние между порами  $l$  пропорционально приложенному напряжению, с коэффициентом пропорциональности  $2,5 \leq k \leq 2,8$  (нм/В):

$$l = kU .$$

Для создания пленок пористого типа необходимо брать электролиты, в которых оксид алюминия растворяется, такие как серная, фосфорная и щавелевая кислоты. Тип и концентрацию электролита необходимо подбирать для данного напряжения. Оксидирование алюминия в серной кислоте проводится при низком напряжении ( $\sim 40$  В), в щавелевой кислоте при среднем ( $30\div 120$  В) и в фосфорной кислоте при высоком ( $80\div 200$  В). Это ограничение вызвано электропроводностью и значением рН электролита. К примеру, если проводить травление алюминия в серной кислоте при высоком напряжении, то произойдет пробой оксидной пленки образца, так как электропроводимость серной кислоты высока. Значение рН электролита определяет диаметр пор  $d$ . Чем меньше рН, тем меньше диаметр пор.

Во время анодирования температура должна быть меньше комнатной, чтобы избежать растворения формирующегося оксида кислотным электролитом. Например, травление в щавелевой кислоте при напряжении 40 В лучше проводить при температуре  $5\text{--}18$  °С, а в случае фосфорной кислоты и напряжения 195 В значение температуры травления должно находиться в пределах  $0\text{--}2$  °С. Поддержание минимально возможной температуры необходимо, чтобы избежать локального нагревания дна пор во время процесса анодирования. Локальный нагрев приводит к возникновению неомогенного электрического поля, которое в свою очередь приводит к локальному пробое оксидной пленки. При слишком низкой температуре электролит может замерзнуть и формирование пор замедляется.

Время анодирования, плотность тока и тип электролита являются важными параметрами в определении толщины пористого слоя оксида алюминия. При повышении температуры плотность тока увеличивается. При возрастании плотности тока происходит изменение соотношения процессов растворения и образования оксида на границе раздела электролит-оксид. Если скорость растворения оксида больше, чем скорость его образования, то пленка может исчезнуть. Фактически это приведет к электрохимической полировке алюминия.

Изменение морфологии пленки связано с изменением плотности тока. Выделяют четыре этапа формирования пористой структуры, соответствующие четырем стадиям, обозначенным на рисунке 23.

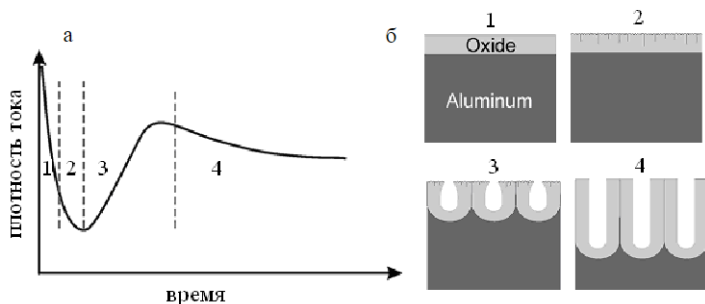


Рисунок 23. Схематичное изображение зависимости плотности тока от времени (хроноамперограмма) при анодировании в потенциостатическом режиме (а) и стадии образования анодной пленки (б)

В начале окисления поверхность алюминия покрывается пленкой непроводящего оксида алюминия ( $\rho = 10^{10}-10^{12}$  Ом·см) барьерного типа. В первые секунды анодирования происходит увеличение толщины барьерного анодного слоя, создающего значительное сопротивление, что приводит к падению плотности тока (область 1 на рисунке 23). Когда барьерный слой становится достаточно толстым, электрическое поле ослабляется, ток достигает минимального значения. При этом напряженность электрического поля распределяется по поверхности пленки неравномерно. В барьерной пленке появляются отдельные проколы и трещины – предшественники пор (область 2 на рисунке 23). В этих местах напряженность электрического поля локально увеличивается и начинается усиленное растворение формирующегося оксида за счет увеличения напряженности электрического поля. Сформировавшийся барьерный слой начинает растворяться, сопротивление в цепи уменьшается, плотность тока растет (область 3 на рисунке 23). Переход от снижения плотности тока к увеличению характеризует начало образования пористого слоя анодной пленки. Увеличение тока в области 3 обусловлено образованием полусферической формы дна пор и связанным с этим ростом площади поверхности, вследствие чего толщина барьерного слоя несколько уменьшается по сравнению с областью 2. Плотность тока линейно увеличивается и достигает максимума. На этом этапе завершается формирование морфологии пористой пленки. В зоне постоянства плотности тока (область 4 на рисунке 23) сформировавшаяся структура сохраняется, а толщина пористой части пленки растет. Часто наблю-

даемое на практике медленное уменьшение плотности тока в процессе установившегося роста пор связано с ограниченной диффузией ионов электролита в каналах пористой пленки.

### ***Схема электрохимической установки и методика изготовления образцов***

В качестве исходного материала используется алюминиевая фольга толщиной 5 мкм, предварительно подвергшаяся отжигу при температуре около 500 °С в течение 6–7 часов. Это обеспечивает увеличение размера микрокристаллов (зерен) алюминия по сравнению с исходным материалом. Упорядочение пор может происходить в области одного зерна. Фактически, чем больше размер зерен, тем больше домены, имеющие упорядочение.

Перед началом процесса травления фольга подвергается обезжириванию в ацетоне. Далее проводят химическую полировку в электролите следующего состава: CrO<sub>3</sub> 46 г, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(конц.) 209 мл, H<sub>2</sub>O 41 мл. Электрохимическую полировку проводят при 80 °С в импульсном режиме: 40 импульсов по 3 с, пауза между импульсами 40 с при плотности тока 2,65 А/см<sup>2</sup>. При этом ограничение напряжения составляет 20 В. Затем отполированную фольгу многократно промывают в дистиллированной воде и высушивают в эксикаторе.

На рисунке 24 представлена схема установки, предназначенной для анодного травления алюминия.

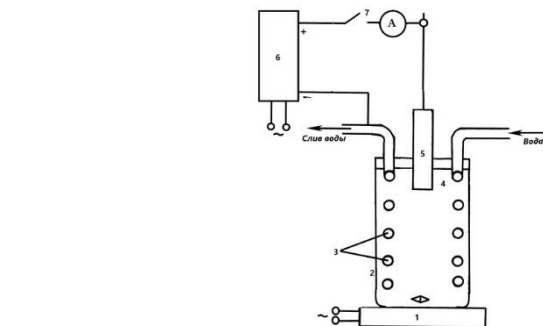


Рисунок 24. Схема установки для анодного травления алюминия:  
1 – магнитная мешалка; 2 – фарфоровый стакан; 3 – змеевик из медной трубки, покрытой свинцом; 4 – электролит; 5 – алюминиевый образец; 6 – источник питания постоянного тока; 7 – электрический ключ

Анодирование выполняется в две стадии. После первого анодирования проводится снятие оксидной пленки. В качестве электролита используется 0,3 М раствор щавелевой кислоты.

### **Порядок выполнения работы**

В фарфоровый стакан 2 налить электролит. Включить водяное охлаждение и магнитную мешалку 1. По достижении необходимой температуры погрузить образец 5 в электролит 4 на необходимую глубину. Установить на источнике питания 6 требуемое напряжение (по заданию преподавателя). Замкнуть электрический ключ 7. Длительность первой стадии 15 минут.

Во время травления включить цифровой оптический микроскоп и ознакомиться с порядком его настройки. Провести калибровку увеличения микроскопа с использованием калибровочного элемента.

Отключить источник питания и мешалку, извлечь образец, тщательно промыть дистиллированной водой и просушить фильтровальной бумагой.

Получить изображение исходной поверхности образца и поверхности, подвергшейся травлению в оптическом микроскопе (с максимальным увеличением), сфотографировать полученное изображение.

Поместить образец в стакан с раствором для снятия оксида (3 мг  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 1,5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) и выдержать при температуре 80 °С в течение 5 минут.

Провести второе анодирование в течение времени указанного преподавателем. Во время второго анодирования регистрировать с помощью амперметра, включенного в цепь, как показано на рисунке 24, силу тока.

Отключить источник питания и мешалку, извлечь образец, тщательно промыть дистиллированной водой и просушить фильтровальной бумагой.

Получить изображение поверхности образца после второго анодирования в оптическом микроскопе (с максимальным увеличением), сфотографировать полученное изображение.

Заполнить таблицу.



### Условия получения анодных наноструктур

Стадия	Реактив, концентрация	Температура, °С	Время, мин	Наблюдения
1 анодирование				
Снятие оксида				
2 анодирование				

Рассчитать плотность тока и построить график зависимости  $i = f(t)$  – хроноамперограмму (рис. 23). По построенной хроноамперограмме определить следующие величины:

- $t_{\min}$  – время, при котором ток достигает минимального значения;
- $i_{\min}$  – минимальное значение плотности тока;
- $i_{\text{st}}$  – значение плотности тока в стационарном режиме;
- $i_{\text{st}} - i_{\min}$  – глубина провала кривой.

### Обработка и представление результатов

В отчете представить:

1. Схему электролитической ячейки, уравнения электродных реакций.
2. Описание процесса подготовки образцов к анодированию.
3. Таблицу с условиями процесса анодирования.
4. Хроноамперограмму – зависимость плотности тока от времени анодирования – и характеристики процесса ( $t_{\min}$ ,  $i_{\min}$ ,  $i_{\text{st}}$  и  $i_{\text{st}} - i_{\min}$ ).
5. Фотографию микроскопического изображения калибровочного элемента.
6. Фотографии микроскопических изображений образца на всех стадиях процесса. Используя калибровку микроскопа, определить для каждого изображения характерный масштаб неоднородностей.
7. Выводы по работе.

### Контрольные вопросы и задания

1. Что такое анодирование?
2. Какие существуют теории, объясняющие механизмы формирования самоупорядоченной пористой структуры в процессе анодирования алюминия?
3. В чем состоит концепция критической плотности тока?

4. Как объясняет самоупорядочение пористых анодных пленок модель механических напряжений?

5. Какими геометрическими параметрами можно описать морфологию пористого оксида алюминия?

6. Какие параметры анодирования влияют на микроструктуру анодного оксида алюминия?

7. Как зависит от напряжения анодирования диаметр пор и размер ячейки?

8. Как зависит от напряжения анодирования толщина барьерного слоя?

### 3.4 Лабораторная работа

#### «Получение и исследование полупроводниковых пленок»

**Цель работы:** получение полупроводниковых пленок сульфида свинца методом химического осаждения на стеклянные подложки из растворов с различным соотношением тиомочевины и ацетата свинца и исследование влияния состава пленки на ее электропроводность.

#### Теоретические основы

В большинстве своем промышленные полупроводниковые материалы – кремний, германий, селен, фосфид галлия, арсенид галлия, сульфид свинца и ряд других – это твердые тела с упорядоченной, кристаллической структурой.

Наиболее характерной особенностью полупроводников является значительная зависимость электропроводности от температуры и от концентрации определенных примесей.

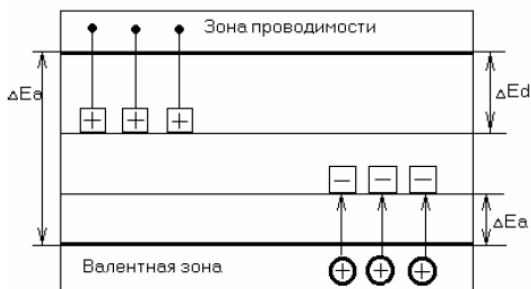


Рисунок 25. Схема энергетических зон в полупроводниках

Электрофизические свойства полупроводников трактуются на основе зонной теории твердого тела (рис. 25). При образовании кристалла дискретные уровни энергий электронов в атоме объединяются в зоны разрешенных значений энергии. Они разделены интервалом энергий  $\Delta E_a$ , которыми электроны обладать не могут. Этот интервал энергий носит название запрещенной зоны.

Энергетическая зона, соответствующая электронам, осуществляющим ковалентную связь между атомами, носит название валентной зоны. Эти электроны при достаточном возбуждении могут перейти в зону проводимости, где электроны способны перемещаться под действием электрического поля. На месте ушедшего электрона образуется положительно заряженная вакансия, так называемая «дырка».

Если в кристаллическую решетку вводится атом с числом валентных электронов, большим, чем у атома, образующего кристалл, то внедренный атом действует как донор электронов. Полупроводник, в который введена донорная примесь, называют электронным, или полупроводником n-типа.

Если число валентных электронов у примеси меньше, чем у атомов, образующих кристалл, то примесные атомы являются ловушками для свободных электронов и поставщиками свободных дырок. Это акцепторные примеси, и такой полупроводник называют дырочным, или p-типа.

Введение в кристалл определенных примесей приводит к появлению в запрещенной зоне дополнительных уровней акцепторного или донорного типа. Донорный уровень располагается ближе ко дну зоны проводимости, а акцепторный уровень – к потолку валентной зоны.

Для перехода электрона с донорного уровня в зону проводимости требуется затратить значительно меньше энергии, чем для перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости ( $\Delta E_d < \Delta E_a$ ). Введение такой примеси в полупроводник приводит к повышению концентрации электронов в зоне проводимости, а значит, к повышению электропроводности полупроводника.

Аналогично, в случае акцепторной примеси переход электрона из валентной зоны на акцепторный уровень приводит к появлению в валентной зоне положительных вакансий, дырок, которые могут перемещаться по кристаллу, обеспечивая проводимость, но уже не электронного, а дырочного типа.

Названные переходы могут происходить под действием квантов света достаточной энергии и, следовательно, частоты (внутренний фотоэффект). Изменение электропроводности  $\Delta\sigma$  под действием света определяется уравнением

$$\Delta\sigma = e \cdot \mu \cdot \Delta n,$$

где  $e$  – заряд электрона;  $\mu$  – подвижность носителей заряда;  $\Delta n$  – изменение концентрации носителей заряда (электронов или дырок).

Характеристика  $\mu$  численно равна средней скорости, которую приобретают носители в электрическом поле напряженностью 1 В/см.

Физические свойства, такие как электропроводность, фотопроводимость, теплопроводность, подвижность носителей заряда, во многом определяются совершенством структуры полупроводника. Нарушение структуры может быть также связано с наличием различных микродефектов. Нарушения, например, могут быть вызваны атомами (или ионами) решетки, находящимися не в узлах решетки, а в междоузельном пространстве (рис. 26 а), а также пустыми узлами (вакансиями), образовавшимися в результате удаления из узла атома (или иона) (рис. 26 б).

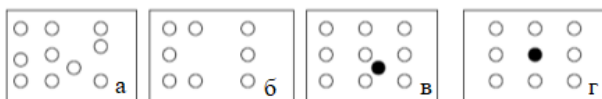


Рисунок 26. Виды дефектов кристаллической структуры

Вакансии, возникающие за счет ухода из узлов решетки на поверхность кристалла атомов, называют дефектами по Шоттки. Парный дефект (вакансия плюс междоузельный атом, возникший за счет перехода атома из узла решетки в междоузлие) называют дефектом по Френкелю.

Беспорядок создают и чужеродные атомы или ионы (примеси), внедренные в кристаллическую решетку и расположенные в междоузлиях (рис. 26 в) или узлах решетки, замещая собой собственные атомы или ионы решетки (рис. 26 г).

В бинарных полупроводниках, таких как CdS, ZnO, PbS и др., отклонение от стехиометрии может происходить за счет собствен-

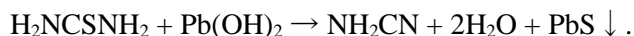
ных атомов. Избыток атомов серы против стехиометрии, например, в PbS, приводит к возникновению вакансий в решетке из атомов свинца, что приводит к появлению дырочной проводимости. При избытке атомов свинца возникают дефекты по Френкелю, и возникает электронная проводимость.

Сульфид свинца PbS под действием квантов света, частота которых лежит в инфракрасной области, изменяет свою электропроводность. Возрастание электропроводности связано с явлением внутреннего фотоэлектрического эффекта.

Полупроводниковые соединения применяются при изготовлении фотодиодов, сопротивлений и выпрямителей. В частности, сульфид свинца в виде тонких пленок используется при создании чувствительных элементов приборов ночного видения.

Полупроводниковые пленки получают разными способами: эпитаксиальным наращиванием, осаждением из газовой фазы, испарением в вакууме с последующей конденсацией на подложке, а также химическим осаждением. В данной работе для получения полупроводниковой пленки сульфида свинца PbS используется метод химического осаждения.

Реакция получения сульфида свинца идет в два этапа: сначала образуется промежуточное комплексное соединение тиокарбамида и гидроксида свинца, которое затем медленно разлагается на цианамид, воду и сульфид свинца. В целом реакция записывается следующим образом:



### **Порядок выполнения работы**

1. Получить две подложки из стекла. Взвесить стекла с точностью до 0,0001 г.

2. Тщательно промыть стекла щеткой с моющим средством, тщательно смыть моющее средство проточной и дистиллированной водой. Просушить фильтровальной бумагой.

#### *Получение образца №1*

3. Закрепить в держателе первое стекло и обезжирить погружением на 0,5–1 мин в 10% раствор щелочи (соблюдать осторожность!), промыть в дистиллированной воде и высушить фильтровальной бумагой.

4. В чистый стакан из стеклоуглерода поместить магнитную мешалку и мерным цилиндром отмерить 5 мл 1,5 М раствора тиомочевины и 15 мл 1 М раствора ацетата свинца. Затем прилить 20 мл дистиллированной воды и поставить стаканчик в центр обогреваемой поверхности магнитной мешалки. Осторожно отрегулировать скорость вращения вертушки так, чтобы образовалась незначительная вогнутая вращающаяся поверхность жидкости. Закрепить держатель со стеклянной пластинкой таким образом, чтобы пластинка погрузилась на 2–3 мм в жидкость под небольшим углом (10–20°) к касательной вращения.

5. Включить обогрев магнитной мешалки. Опустить термометр в раствор и дождаться, когда температура поднимется до 35–40 °С. Убавить нагрев до минимума.

6. Из мерного цилиндра с отмеренными 8 мл 5 М раствора КОН осторожно в течение 0,5–1 мин добавить щелочь в стаканчик со смесью ацетата свинца и тиомочевины (сначала раствор приобретает молочный цвет, который через некоторое время темнеет).

7. Время опыта 15–20 мин с момента подъема температуры до 35–40 °С.

*Внимание! Во время проведения осаждения сульфида свинца необходимо следить за скоростью вращения мешалки. По мере накопления осадка увеличивается сопротивление вращению мешалки, поэтому необходимо равномерно увеличивать скорость вращения.*

*Если не следить за процессом, то возможна остановка перемешивания из-за накопления и слипания осадка на дне. В этом случае пленка получается неравномерной и прозрачной. Такая пленка непригодна для дальнейшего проведения измерений.*

8. После появления плотного непрозрачного слоя сульфида свинца выключить мешалку. Вынуть держатель с пластинкой и смыть с нее под струей водопроводной воды хлопья сульфида свинца. Можно осторожно очистить поверхность кусочком мокрой фильтровальной бумаги.

9. Не касаясь поверхности с нанесенным слоем, отделить пластинку от держателя и поместить в сушильный шкаф. Сушить при 100–120 °С в течение 20 мин.

## *Получение образца № 2*

10. Закрепить в держателе второе стекло и обезжирить погружением на 0,5–1 мин в 10% раствор щелочи (соблюдать осторожность!), промыть в дистиллированной воде и высушить фильтровальной бумагой.

11. Тщательно вымыть под краном с ершиком стаканчик из стеклоуглерода, магнит и термометр. Залить разбавленным раствором соляной кислоты HCl (2–3 капли кислоты), а затем промыть водой. Убедиться, что отсутствуют следы PbS, которые являются катализатором процесса и приводят к нарушению условий реакции, результатом чего может быть быстрое осаждение осадка PbS, так что пленка образуется не на подложке, а лишь на поверхности стакана.

12. В чистый стакан из стеклоуглерода поместить магнитную вертушку и отмерить мерным цилиндром 15 мл 0,42 М раствора тиомочевины и 15 мл 0,21 М раствора ацетата свинца. Поместить стаканчик на обогреваемую поверхность магнитной мешалки и отцентрировать вращение вертушки (см. получение образца № 1). Затем закрепить пластинку на держателе под углом 10–20° к касательной вращения так, чтобы край стекла был примерно на 2–3 мм выше поверхности жидкости.

13. Опустить в раствор термометр и подождать, пока температура поднимется до 45–50 °С. Убавить нагрев до минимума.

14. Из мерного цилиндра с отмеренными 15 мл 1,78 М раствора КОН осторожно в течение 0,5–1 мин добавить щелочь в стаканчик со смесью ацетата свинца и тиомочевины.

15. Следить за скоростью вращения магнитной мешалки. Время опыта 15–20 мин с момента подъема температуры до 45–50 °С.

16. Выключить мешалку и обогрев. Промыть (аналогично образцу №1) и поместить пластинку в сушильный шкаф на 20 мин при 100–120 °С.

17. После охлаждения стекол с нанесенными пленками взвесить их.

18. Под руководством лаборанта ознакомиться с работой на мегаомметре и измерить сопротивление пленок без освещения и при освещении лампой. Расстояние между контактами при измерении сопротивления должно быть не более 2 мм.

## Обработка и представление результатов

1. По количеству введенных реагентов (ацетата свинца и тиомочевины) рассчитать атомное отношение Pb/S в каждом образце.
2. По разнице масс до и после нанесения пленок определить массу нанесенного сульфида свинца. Измерить площадь нанесенной пленки и рассчитать ее среднюю толщину в мкм для каждого образца.
3. Найти  $\Delta R/R$  – изменение сопротивления пленок при освещении.
4. Объяснить полученные результаты на основе зонной теории.

## Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение полупроводника. Приведите классификацию полупроводниковых материалов.
2. Объясните электрофизические свойства полупроводников на основе зонной теории твердого тела.
3. Какие бывают дефекты кристаллической структуры и как они влияют на электрические свойства полупроводников?
4. Перечислите способы получения тонких пленок.
5. Как отклонение от стехиометрии влияет на свойства сульфида свинца?
6. В чем суть «гидроокисной» схемы осаждения пленок сульфидов металлов? Почему необходим определенный порядок сличивания компонентов реакционной смеси?
7. Опишите технологию подготовки поверхности подложек. В чем важность этой операции?
8. Перечислите области практического применения тонкопленочных материалов на основе халькогенидов металлов.

### 3.5 Лабораторная работа

#### «Основы методов зондовой микроскопии наноструктур»

**Цель работы:** изучение основ работы сканирующих зондовых микроскопов на примере изучения двумерных наноструктур методом атомно-силовой микроскопии.



## Теоретические основы

### *Общие принципы работы сканирующих зондовых микроскопов*

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) является методом исследования морфологии (микро- и нанорельефа) и локальных свойств поверхности твердого тела и наноструктур на этой поверхности с высоким пространственным разрешением.

Исследование проводится с помощью зонда, рабочая часть (острие) которого имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах лежит в диапазоне 0,1–10 нм. Типом взаимодействия зонда с поверхностью определяются разновидности СЗМ. Работа туннельного микроскопа основана на явлении протекания туннельного тока между металлической иглой и проводящим образцом. В основе работы атомно-силового, магнитно-силового, электросилового и других силовых микроскопов лежат различные типы силового взаимодействия.

Различным видам СЗМ присущи общие черты. Пусть взаимодействие зонда с поверхностью характеризуется некоторым параметром  $P$ . При наличии функциональной зависимости параметра  $P$  от расстояния  $z$  между зондом и образцом данный параметр может быть использован для организации системы обратной связи (ОС), контролирующей расстояние между зондом и образцом. На рисунке 27 схематично показан общий принцип организации обратной связи СЗМ.

Система обратной связи поддерживает значение параметра  $P$  постоянным, равным величине  $P_0$ , задаваемой оператором. Если расстояние зонд – поверхность изменяется, то происходит изменение параметра  $P$ . В системе ОС формируется разностный сигнал, пропорциональный величине  $\Delta P = P - P_0$ , который усиливается до нужной величины и подается на исполнительный элемент ИЭ.

Исполнительный элемент обрабатывает данный разностный сигнал, приближая зонд к поверхности или отодвигая его до тех пор, пока разностный сигнал не станет равным нулю. Таким образом, можно поддерживать расстояние зонд – поверхность с высокой точностью до  $\sim 0,001$  нм. При перемещении зонда вдоль поверхности образца происходит изменение параметра взаимодействия  $P$ , обусловленное рельефом поверхности. Система ОС обрабатывает эти изменения, так что при перемещении зонда

в плоскости  $x - y$  сигнал на исполнительном элементе оказывается пропорциональным рельефу поверхности. При сканировании зонд вначале движется над образцом вдоль определенной линии (строчная развертка), при этом величина сигнала на исполнительном элементе, пропорциональная рельефу поверхности, записывается в память компьютера. Затем зонд возвращается в исходную точку и переходит на следующую строку сканирования (кадровая развертка), и процесс повторяется вновь.

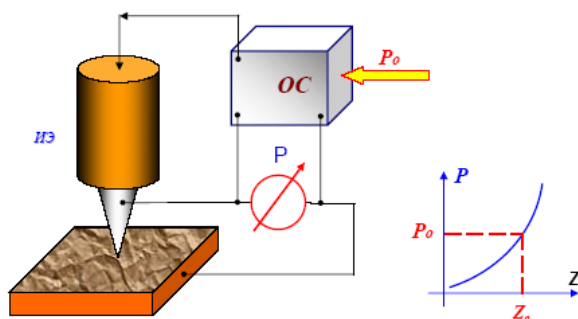


Рисунок 27. Схема организации системы обратной связи зондового микроскопа

Информация, полученная с помощью СЗМ, хранится в виде двумерного массива целых чисел  $a_{ij}$  (матрицы). Физический смысл данных чисел определяется той величиной, которая оцифровывалась в процессе сканирования. Каждому значению пары индексов  $ij$  соответствует определенная точка поверхности в пределах поля сканирования. Как правило, такие массивы чисел представляют собой квадратные матрицы, имеющие размер  $256 \times 256$  или  $512 \times 512$  элементов. Визуализация СЗМ данных производится средствами компьютерной графики, в основном, в виде трехмерных и двумерных яркостных (или цветowych) изображений. В последнем случае яркость или цвет однозначно связаны с представляемой величиной в данной точке поверхности.

Локальные СЗМ измерения, как правило, сопряжены с регистрацией зависимостей исследуемых величин от различных параметров. Например, это зависимости величины электрического тока через контакт зонд-поверхность от приложенного напряжения, зависимости различных параметров силового взаимодействия зонда и поверхности от расстояния зонд-образец и др. Данная информа-

ция хранится в виде векторных массивов. Для их визуализации в программном обеспечении микроскопов предусматривается набор средств представления графиков функций.

СЗМ изображения, наряду с полезной информацией, содержат также много побочной информации, искажающей данные о морфологии и свойствах поверхности. Искажения в СЗМ изображениях поверхности обусловлены неидеальностью аппаратуры и внешними паразитными воздействиями. Шумы аппаратуры (в основном это шумы высокочувствительных входных усилителей), нестабильности контакта зонд-образец при сканировании, внешние акустические шумы и вибрации приводят к тому, что СЗМ изображения, наряду с полезной информацией, имеют шумовую составляющую. Частично шумы СЗМ изображений могут быть удалены программными средствами.

### *Основы атомно-силовой микроскопии*

Принцип работы атомно-силового микроскопа (АСМ) основан на зондировании поверхности образца острой иглой, которая сканирует вдоль плоскости образца. Острие находится на свободном конце кантилевера – гибкой пластины, закрепленной вторым концом на сканере. Острие взаимодействует с поверхностью, сила взаимодействия вызывает изменение механического состояния кантилевера, например, заставляет кантилевер отклоняться. При сканировании величина отклонения кантилевера от предварительно установленного значения измеряется при помощи регистрирующей системы. Сигнал, пропорциональный отклонению, поступает в систему управления сканером (исполнительным элементом на рис. 27).

В каждой сканируемой точке поверхности система обратной связи при помощи сканера перемещает зонд по нормали к поверхности таким образом, чтобы вернуть значение параметра взаимодействия к предварительно установленной величине. Одновременно величина перемещения зонда по нормали к поверхности записывается в память компьютера и интерпретируется как рельеф образца.

Острие имеет радиус кривизны около 10 нм и длину 3–15 мкм. Чем меньше радиус кривизны, тем большее разрешение может быть получено. Большинство кантилеверов имеет треугольную (V-образную) или прямоугольную форму. Кантилеверы изготавли-

вают из кремния или нитрида кремния. Параметрами кантилевера являются резонансная частота и коэффициент упругости (жесткость), который определяется геометрическими размерами и материалом кантилевера и для различных кантилеверов лежит в интервале от 0,01 до 100 Н/м.

При приближении острия кантилевера к поверхности образца на него начинает действовать сила ван-дер-ваальсового притяжения, действующая на расстоянии десятков ангстрем. На расстоянии в несколько ангстрем начинает действовать сила отталкивания. Во влажном воздухе на поверхности образца присутствует слой воды. Возникают капиллярные силы, дополнительно прижимающие острие зонда к образцу и увеличивающие минимально достижимую силу взаимодействия. Может возникать электростатическое взаимодействие между зондом и образцом, как отталкивание, так и притяжение. Ван-дер-ваальсовы силы притяжения, капиллярные, электростатические силы, силы отталкивания в области касания иглы с поверхностью образца и силы, действующие на иглу со стороны деформированного кантилевера, в равновесии компенсируют друг друга.

Получение АСМ изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли (кантилевера) зондового датчика. В АСМ для этой цели широко используются оптические методы (рис. 28). Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве позиционно-чувствительных фотоприемников применяются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды.

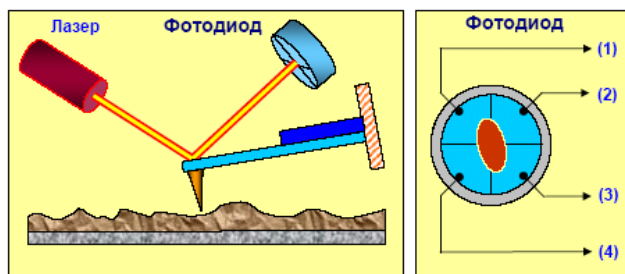


Рисунок 28. Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ

Существует три метода (режима) измерения топографии поверхности при помощи атомно-силового микроскопа: контактный; бесконтактный, основанный на использовании вибрационной методики; полуконтактный или прерывисто-контактный, использующий вибрационную методику, при которой колеблющееся острое зонда слегка стучит по поверхности образца.

Основным недостатком контактных АСМ методик является непосредственное механическое взаимодействие острия зонда с поверхностью. Это часто приводит к поломке зондов и разрушению поверхности образцов в процессе сканирования. Кроме того, контактные методики практически не пригодны для исследования образцов с малой механической жесткостью (структуры на основе органических материалов и биологические объекты).

На практике чаще используется полуконтактный режим колебаний кантилевера: с помощью пьезовибратора возбуждаются вынужденные колебания кантилевера вблизи резонанса с амплитудой порядка 10–100 нм. Кантилевер подводится к поверхности так, чтобы в нижнем полупериоде колебаний происходило касание поверхности образца. Взаимодействие кантилевера с поверхностью в полуконтактном режиме состоит из ван-дер-ваальсового взаимодействия, к которому в момент касания добавляется упругая сила, действующая на кантилевер со стороны поверхности. Система обратной связи поддерживает постоянной амплитуду колебаний кантилевера на уровне, задаваемом оператором. Напряжение в петле обратной связи записывается в память компьютера в качестве АСМ изображения рельефа поверхности. Одновременно при сканировании образца в каждой точке может регистрироваться изменение фазы колебаний кантилевера, которое записывается в виде распределения фазового контраста.

### **Порядок выполнения работы и обработки результатов**

1. В соответствии с инструкцией по работе с атомно-силовым микроскопом получить АСМ изображения поверхности тестового и контрольного образца и сохранить их в файле для дальнейшей обработки.

2. Используя АСМ изображения, определить средний размер пор и среднее расстояние между порами для обоих образцов.

3. В отчете представить:
- АСМ изображение тестового образца;
  - АСМ изображение образца, полученного при выполнении лабораторной работы «Получение двумерных наноструктур методом анодного травления». Изображения должны быть представлены в одинаковых масштабах;
  - результаты измерений в форме таблицы.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Сформулируйте общий принцип работы сканирующего зондового микроскопа.
2. Обоснуйте необходимость наличия системы обратной связи в сканирующем зондовом микроскопе.
3. Какова физическая основа работы сканирующего силового микроскопа и, в частности, атомно-силового микроскопа?
4. На чем основана работа оптической системы детектирования силы взаимодействия острия зонда АСМ с поверхностью?
5. Назовите основные характеристики зондов кантилеверного типа.
6. Опишите основные режимы работы атомно-силового микроскопа: контактный, бесконтактный и «полуконтактный».
7. Перечислите источники побочной информации, искажающей данные о морфологии и свойствах наноструктур, получаемые методом атомно-силовой микроскопии.
8. Качественно опишите влияние конечного размера и формы острия зонда на изображения, получаемые методом атомно-силовой микроскопии.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шукин, Е.Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / Е.Д. Шукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – 7-е изд., испр. и доп. – Москва: Юрайт, 2023. – 444 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-01191-3 // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/510736> (дата обращения: 13.03.2023).

2. Марков, В.Ф. Коллоидная химия. Примеры и задачи: учебное пособие для вузов / В.Ф. Марков, Т.А. Алексеева, Л.А. Бруницына, Л.Н. Маскаева; под научной редакцией В.Ф. Маркова. – Москва: Юрайт, 2022. – 186 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-02639-9 // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/492252> (дата обращения: 13.03.2023).

3. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 2. Коллоидная химия: учебник для вузов / В.Ю. Конюхов [и др.]; под редакцией В.Ю. Конюхова, К.И. Попова. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Юрайт, 2023. – 309 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-06720-0 // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/515471> (дата обращения: 13.03.2023).

4. Филяк, М.М. Получение и исследование анодного оксида алюминия: практикум / О.Н. Каньгина; Оренбургский гос. ун-т; М.М. Филяк. – Оренбург: ОГУ, 2014. – 104 с.: ил. – URL: <https://lib.rucont.ru/efd/293608> (дата обращения: 13.03.2023).

5. Головин, Ю.И. Основы нанотехнологий / Ю.И. Головин. – Москва: Машиностроение, 2012. – 656 с. – ISBN 978-5-94275-662-8 // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/5793> (дата обращения: 13.03.2023).

6. Поленов, Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: учебник / Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова. – Санкт-Петербург: Лань, 2019. – 180 с. – ISBN 978-5-8114-4113-6 // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/125699> (дата обращения: 13.03.2023).

Учебное издание

*Рощупкина Ирина Юрьевна,  
Тупикова Елена Николаевна,  
Абдрахимова Елена Сергеевна*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

*Практикум*

Редакционно-издательская обработка А.С. Никитиной

Подписано в печать 10.05.2023. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 6,0.

Тираж 27 экз. Заказ . Арт. – 1 (ПР/Р1)/2023.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

---

Издательство Самарского университета.  
443086, Самара, Московское шоссе, 34.