

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені В.Н. Каразіна

**Кафедра фізичної хімії**

УДК 546.26+544.77.03+544.77.051.1

*До захисту допускаю*



Завідувач кафедри

«\_17\_» 05\_2025 р. д.х.н., проф. М. О. Мчедлов-Петросян

**АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ ЗОЛІВ  $C_{70}$  В СИСТЕМІ ВОДА-ДМСО**

Кваліфікаційна робота магістра  
II курсу хімічного факультету



**РАДІОНОВА ПЕТРА  
МИХАЙЛОВИЧА**

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор,

академік НАН України Мчедлов-Петросян М.О.



Другий науковий керівник:

Доктор філософії Марфунін М.О.

ХАРКІВ 2025

## РЕФЕРАТ

Обсяг роботи складає 55 сторінки. Робота має 3 розділи, містить 8 рисунків та 5 таблиць. Використано 114 літературних джерела.

**Об'єкт дослідження:** стабільність і коагуляція фулерену  $C_{70}$  в органогідрозолях.

**Метою роботи** було дослідження процесів, що відбуваються в золях фулерену  $C_{70}$ , зокрема, в органогідрозолях, під час коагуляції під дією електролітів. Для дослідження були обрані електроліти з одно-, дво- та тризарядними катіонами,  $NaCl$ ,  $Ba(NO_3)_2$  та  $La(NO_3)_3$ , відповідно.

Стабільність органогідрозолу  $C_{70}$  в розчиннику складу вода-ДМСО (1:1 об.:об.) у часі оцінено за кривими оптичного світло поглинання. Розподіл колоїдних частинок фулерену за розмірами досліджено методом динамічного розсіювання світла. Цим же методом було досліджено динаміку росту частинок в розчиннику вода-ДМСО (8:2 об.:об.). Динаміка росту часток відображає залежності, що описані правилом Фольмера.

Визначені пороги коагуляції органогідрозолу електролітами. Коагулююча дія солей з йонами  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$  та  $La^{3+}$  відповідає співвідношенню 1 : 33 : 817, що узгоджується з правилом Шульце – Гарді.

**Предмет дослідження:** динаміка росту частинок фулерену та його стан в процесі агрегації та коагуляції під дією електролітів ( $NaCl$ ;  $Ba(NO_3)_2$ ;  $La(NO_3)_3$ ) та вплив концентрації фулерену на перебіг коагуляції в золі.

**Мета дослідження:** перевірити виконання правил Фольмера, Шульце-Гарді та інших для систем  $C_{70}$  в органогідрозолях з різною концентрацією фулерену.

**Ключові слова:** ФУЛЕРЕНИ,  $C_{70}$ , ОРГАНОГІДРОЗОЛІ, АГРЕГАЦІЯ, РОЗПОДІЛ ЧАСТИНОК ЗА РОЗМІРОМ, ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ, СВІТЛОПОГЛИНАННЯ. КОАГУЛЯЦІЯ, ПОРІГ ШВИДКОЇ КОАГУЛЯЦІЇ.

## ABSTRACT

The volume of the work is 55 pages. The work has 3 sections, in which 8 figures, 5 tables. 114 literary sources were used.

**Object of research:** stability and coagulation of fullerene  $C_{70}$  in organohydrosols

**The aim of the work** was to study the processes occurring in fullerene  $C_{70}$  sols, in particular, in organohydrosols, during coagulation under the action of electrolytes. Electrolytes with mono-, di- and tri-charged cations, NaCl,  $Ba(NO_3)_2$  and  $La(NO_3)_3$ , respectively, were chosen for the study.

The stability of organohydrosol  $C_{70}$  in a solvent of the water-DMSO composition (1:1 v.:v.) over time was estimated from optical light absorption curves. The size distribution of colloidal fullerene particles was investigated by the dynamic light scattering method. The same method was used to study the dynamics of particle growth in a water-DMSO solvent (8:2 v/v). The dynamics of particle growth reflects the dependencies described by the Volmer rule.

The coagulation thresholds of organohydrosols by electrolytes were determined. The coagulative effect of salts with  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$  and  $La^{3+}$  ions corresponds to the ratio 1 : 33 : 817, which is consistent with the Schulze-Hardy rule.

**Subject of study:** dynamics of growth of fullerene particles and its state in the process of aggregation and coagulation under the action of electrolytes (NaCl;  $Ba(NO_3)_2$ ;  $La(NO_3)_3$ ) and the effect of fullerene concentration on the course of coagulation in the sol.

**Purpose of the study:** to verify the implementation of the Volmer, Schulze-Hardy and other rules for  $C_{70}$  systems in organohydrosols with different fullerene concentrations.

**Keywords:** FULLERENES,  $C_{70}$ , ORGANOHYDROSOLS, AGGREGATION, PARTICLE SIZE DISTRIBUTION, ELECTROKINETIC POTENTIAL, LIGHT ABSORPTION. COAGULATION, THRESHOLD OF RAPID COAGULATION

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1. Відкриття фулеренів.....	8
1.2. Деякі відомості про будову фулернів.....	9
1.3. Методи дослідження фулеренів у розчинах.....	10
1.4. Фулерени у розчинах.....	11
1.5. Отримання золів фулеренів.....	12
1.5.1. Методи диспергування.....	12
1.5.2. Методи конденсації.....	13
1.6. Характеристики агрегатів.....	14
1.7. Теоретичні правила коагуляції фулеренів електролітами.....	17
1.7.1. Дозрівання Оствальда.....	17
1.7.2. Теорія подвійного електричного шару (ПЕШ).....	18
1.7.3. Теорія ДЛФО.....	18
1.7.4. Правило Шульце–Гарді.....	19
1.7.5. Правило Фольмера.....	20
1.8. Стійкості органозолів до коагуляції.....	20
1.8.1. Агрегативна (коагулятивна) стійкість гідрозолів.....	20
1.8.2. Агрегативна (коагулятивна) стійкість органозолів.....	21
1.8.3. Агрегативна (коагулятивна) стійкість органогідрозолів.....	23
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.....	23
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	24
2.1. Реактиви.....	24
2.2. Обладнання та прилади.....	24
2.3. Посуд.....	26
2.4. Приготування розчинів та методика вимірювання.....	26
2.4.1. Вихідний розчин фулерену $C_{70}$ у розчиннику вода-ДМСО (1:1 об.:об.).....	26
2.4.2. Приготування робочих систем.....	28
2.5. Методи обробки результатів.....	29

2.5.1. Оцінка стабільності систем з часом.....	29
2.5.2. Визначення порогів швидкої коагуляції.....	30
2.5.3. Розрахунок електрокінетичного потенціалу ( $\zeta$ -потенціалу) наночастинок.....	32
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	33
3. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	34
3.1. Розподіл частинок за розміром у вихідному золі з часом ( $C_{70}$ в розчиннику вода-ДМСО (1:1 об.:об.).....	34
3.2. Зміна $\zeta$ -потенціалу в системі з часом.....	35
3.3 Залежність світлопоглинання від часу.....	36
3.4 Залежність зміни ПШК від концентрації фулерену для електролітів з різним зарядом катіона.....	37
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	41
ВИСНОВКИ.....	43
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	44

## ВСТУП

### Актуальність теми дослідження

Останнім часом тема нановуглецевих частинок, зокрема фулеренів набула особливого інтересу. Дослідження за цією темою є достатньо перспективними, так як на ряду з іншими представниками наноматеріалів та наноструктур, вони мають широкий потенціал до використання у медицині, електроніці, мастильних матеріалах та елементах живлення.

Робота проводилась з представником немодифікованих фулеренів -  $C_{70}$ . Він є достатньо стабільними для проведення досліджень та значно меншвивченими, порівняно з фулереном  $C_{60}$ , через його меншу розповсюдженість.

В роботі основна частина досліджень систем з фулеренами проводилась у органогідрозолях. Через варіативність підбору сумішей розчинників, такі системи є маловивченими, і для них зовсім немає якісних даних. Процеси, що які наявні в таких системах також майже не розкриті в літературі.

Склад таких систем можна варіювати, що дає змогу підібрати склад середовища та умови для найбільш ефективного вивчення властостей фулеренів. Для практичного використання, варіативність складу розчинника також відіграє велику роль, особливо для медичного застосування за умови використання нетоксичних розчинників.

Літературні дані, що наведені в роботі, стосуються фулеренів  $C_{60}$  та  $C_{70}$  в органозолях, гідрозолях та органогідрозолях. Це зроблено для того щоб оцінити відмінності властивостей різних частинок в середовищах різного складу. Дослідження, які наведені в роботі стосуються лише органогідрозолей фулерену  $C_{70}$ , в яких органічною складовою є ДМСО. В роботі досліджувалась коагулятивна стійкість золь з різною концентрацією фулерену при додаванні електроліту. Проведено порівняння з відомими даними.

**Об'єкт дослідження:** стабільність і коагуляція фулерену  $C_{70}$  в органогідрозолях.

**Предмет дослідження:** динаміка росту чаток фулерену та його стан в процесі агрегації та коагуляції під дією електролітів ( $\text{NaCl}$ ;  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ) та вплив концентрації фулерену на перебіг коагуляції в золі.

**Мета дослідження:** перевірка виконання правил Фольмера, Шульце-Гарді та інших для систем  $\text{C}_{70}$  в органігдрозолях з різною концентрацією фулерену.

### **Завдання дослідження**

Задачі, які було поставлено в роботі:

- Дослідження перебігу процесу коагуляції під дією електролітів з катіоном різного заряду для систем з фулереном  $\text{C}_{70}$  у розчиннику вода-ДМСО (8:2 об.:об.). Для дослідження використати системи з двома різними концентраціями електроліту, що від різняться у 10 разів.
- Визначення електрокінетичного потенціалу ( $\zeta$ -потенціалу) частинок фулерену  $\text{C}_{70}$  в розчиннику вода-ДМСО (1:1 об.:об.) та динаміки зміни потенціалу з часом.
- Оцінка стабільності системи фулерену  $\text{C}_{70}$  в розчиннику вода-ДМСО (1:1 об.:об.) з часом за зміною спектру поглинання.
- Оцінка справедливості деяких правил коагуляції (Фольмера, Шульце-Гарді та ін.) для наведених систем.
- Порівняння результатів ПШК для систем, що включають фулерен  $\text{C}_{70}$ .

## 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1. Відкриття фулеренів

В 1985 році, під час досліджень механізмів утворення вуглецевих ланцюгів під впливом лазера, було знайдено структури сферичної форми, що мали в своєму складі близько 60 атомів вуглецю [1]. Ці структури отримали назву “фулерени” (на честь американського архітектора, що зконструював будівлю подібної форми) та стали ще одною відкритою алотропною модифікацією вуглецю.

Але ще в 1960-ті роки проводилась теоретична робота з передбачення та вивчення топології органічних речовин, де було розглянуто структуру, що подібна до фулерену  $C_{60}$  [2].

При подальшому вивченні, коли було налагоджено технологію цільового лабораторного синтезу фулеренів, було визначено їх розмір. Для окремих молекул він є близький до 1 нм (для фулерену  $C_{60}$ , дещо менше, а для  $C_{70}$ , дещо більше 1 нм) [3]. Тому ці структури відносять до класичних представників наночастинок.

З моменту відкриття фулерени стали широко застосовуватись в різних галузях діяльності людини. Зараз досліджується можливість їх використання у медицині [4-7], паливних елементах на основі каталітичного окиснення [8] та в звичних аккумуляторах [9], а також в технології будівельних матеріалів.

Поряд з фулеренами зацікавленість викликають їх похідні. Ці структури є перспективними для застосування в медицині через свої властивості: розміри, будову, електронну конфігурацію [10, 11]. В основному, для широкого використання проводять дослідження водних систем цих молекул, але також вивчають дисперсії в органічних розчинниках. Вони проявляють антиоксидантні властивості [5, 6] та розглядаються на роль частинок, які можуть бути доставниками біологічно активних речовин в організмі [12].

Хоча фулерени застосовуються все ширше, вони здатні до фотосенсибілізації [13], що зумовлює їх токсичність. Тому подальше розширення використання викликає деякі сумніви і через це проводяться дослідження що до їх шкідливості [11, 14].

Було доведено, що фулерени можуть утворюватись в навколишньому середовищі і продукуватись природнім шляхом [15]. Тому дослідження їх екологічної безпеки є актуальним [16].

## 1.2. Деякі відомості про будову фулернів

Фулерени, як клас сполук, мають загальну формулу  $C_n$  [17].

Кількість атомів вуглецю ( $n$ ) в окремій молекулі є парним. Найпростіший фулерен  $C_{20}$  складається з трьох поєднаних вершин,  $3n/2$  ребер, 12 п'ятикутників та  $(n-20)/2$  шестикутників [18],  $C_{60}$  має в своєму складі 20 шестикутників, а для  $C_{70}$  цей показник рівний 25 [6].  $C_{60}$  схожий на футбольний м'яч, на віміну від нього,  $C_{70}$  взагалі не є сферичним.

Процес утворення цих молекул, так званої самозбірки, поки є неповністю дослідженим.

За структурою фулерени поділяються на класичні та неklasичні. Класичні є досить стійкими та будуються за класичними правилами, що наведені вище. Некласичні є нестійкими і містять в своєму складі восьмикутники, семикутники і, навіть, квадрати і не підпорядковуються класичним правилам побудови.

Першовідкривач фулеренів, Harold Kroto, вивів перші правила за якими можна оцінити стійкість молекули фулерену, здебільшого за розташуванням п'ятичленних циклів. Основне таке правило отримало назву "Правило ізольованого п'ятикутника". Саме за цим правилом було висунуто припущення, що фулерени  $C_{60}$  та  $C_{70}$  є більш стійкими за інші подібні сполуки [19].

Класичний фулерен  $C_{60}$  має у своєму складі зв'язки C–C двох різних типів: перший розташовано на стиці шестичленних циклів, а другий -

шестичленного та п'ятичленного циклів. Цікаво, що довжина першого зв'язку є меншою за довжину другого, незважаючи на те, що гібридизація у всіх атомах фулерену є однаковою:  $sp^2$  [17].

### 1.3. Методи дослідження фулеренів у розчинах

Найбільш поширеним методом дослідження фулеренів є водночас і найпростіший метод фізикохімічного дослідження - спектрофотометричний. Уперше цей метод застосували до фулеренів Gallagher та Armstrong у дослідженні 1995 року. В ньому було вивчено  $C_{60}$  у наборі органічних розчинників і пояснено їх взаємодію з поверхнею фулерену [20]. Також проводили дослідження спектрів поглинання з урахуванням фотолюмінесценції та явища сольватохромії для  $C_{60}$ , в якості вихідного зразку, з яким порівнювались результати було обрано фулерит - кристалічний фулерен [21].

В 1992 році для вивчення твердої речовини фулеренів  $C_{60}$  та  $C_{70}$  був застосований метод електронної спектроскопії, що допоміг покращити розуміння електронної будови цих молекул [22].

Методи електронної мікроскопії також широко використовуються для вивчення подібних структур. Метод ТЕМ (тунельної електронної мікроскопії) часто обирають для дослідження частинок фулерену, а саме їх розмірів та будови агрегатів [23-25]. Атомно-силова мікроскопія також використовується для цих цілей і є методом з достатньо великою роздільною здатністю для дослідження поверхні агрегатів фулерену [26].

В якості контрольного методу використовують методи хроматографії, а саме ВЕРХ (високоєфективна рідинна хроматографія). Його було запропоновано для дослідження хімічних властивостей фулерену. Також, це один з препаративних методів очищення фулеренів [23].

Фулерени також вивчають і більш специфічними методами: НКРН (низько кутового розсіювання нейтронів) [27], ІЧ-спектроскопії [28], ЯМР (ядерно

магнітного резонансу) [29], маспектроскопії [30] та великої кількості більш екзотичних методів [31].

В нашій роботі широко використовується метод ДРС (динамічного розсіювання світла), так як цей метод надає можливість досліджувати поверхневі явища, на межі поділу середовища та поверхні агрегату фулерену [23, 32]. Також цей метод єдиний, який є достатньо дешевий в реалізації та дозволяє дослідити динаміку утворення агрегатів [33, 34].

Наведені методи використовують в комплексі для перевірки достовірності даних, що були отримані окремими методами. Також це використовується для перевірки адекватності методів в конкретному дослідженні.

#### **1.4. Фулерени у розчинах**

Майже всі алотропні модифікації вуглецю є нерозчинними. Фулерени єдині вибиваються з цього ряду і є розчинними в тій чи іншій мірі. В них достатньо висока спорідненість до неполярних речовин через відповідну структуру та електронну будову. Тому розчинність фулеренів в неполярних розчинниках є достатньо високою. Істинні розчини утворюються в таких розчинниках як: бензен, толуен і інші похідні бензену, сірководень, нафтоли та ін. [24].

Синтез та очищення фулерену є достатньо складними процесами, через що неможливе їх промислове масштабування. Речовина фулерену, зазвичай, є достатньо кошовною, тому досліджують та застосовують його в розбавленому вигляді - в розчині.

Щоб будувати адекватну схему досліджень розчинів фулеренів, необхідно розуміти які явища відбуваються в них. Для цього досліджують фулерени в чистих розчинниках та їх сумішах [24-26, 35], саме на це були спрямовані перші дослідження цих частинок.

Було помічено, що в розчинах при дії зовнішніх факторів можуть відбуватись різні побічні процеси. Наприклад, при дії ультразвуку [24] або нерівномірного перемішування, можливе розчинення фулерену в різному ступені. Тобто, такий вплив може провокувати утворення або розпад

агрегатів, які знаходяться в розчині [26]. Саме через це важливе попереднє уточнення результатів досліджень.

Сили дисперсійних взаємодій або лондонівські сили також впливають на перебіг процесу розчинення фулерену і викликають утворення агрегатів у деяких “добрих” розчинниках (бензен, толуен,  $CS_2$  та ін.) [26, 36].

## 1.5. Отримання золів фулеренів

Метод отримання золів обумовлює їх властивості. В ході утворення золів можливе протікання різних процесів, які впливають на структуру агрегатів, час їх утворення (або стабілізації), побічні реакції, стабільності самих золей [37]. Подібні процеси можна описати за допомогою математичних моделей [38].

Існують два класичні методи для отримання золів фулеренів та подібних структур - диспергування та конденсація [39].

### 1.5.1. Методи диспергування

Метод диспергування (або метод «top-down» - з більших до менших) полягає в подрібненні твердої речовини до розміру колоїдних часток.

Дость широкоживаним методом є метод тривалого перемішування наважки фулерену в воді. Процес може продовжуватись безперестанно декілька місяців [42, 43]. Такі золі в науковій літературі скорочено записуються як "*aqu/nC<sub>60</sub>*"

Але можливе і інакше застосування методу. Наприклад, для отримання золів в ацетонітрилі релевантний метод механічного подрібнення наважки. Для цього наважку розтирають в агатовій ступці, переносять в деякий об'єм розчинника та оброблюють ультразвуком [44, 45]. Такі золі позначаються *MARS/nC<sub>60</sub>* (або Mechano-assisted reduction of size). В нашій роботі застосовано модифікований метод механічного подрібнення, що був запропонований Deguchi [44].

Для збільшення розчинності фулерену іноді використовують

комплексоутворювачі, так як комплекси фулерену із взаємодією «гість» – «хазяїн» є значно більш розчинними у різних середовищах [46-48].

### 1.5.2. Методи конденсації

Інший метод - конденсація («bottom-up» - з менших до більших). Для цього з розчину фулерену в "доброму" розчиннику вилучають розчинник, це реалізують методом відгонки або шляхом пропускання азоту через розчин (цей метод використовують коли в якості розчинника виступає тетрагідрофуран [49]). В ході вилучення розчинника зростає концентрація фулерену, вона стає вища за термодинамічну розчинність [49] і фулерен починає утворювати агрегати при цьому навіть в "доброму" розчиннику може утворитися золь.

Такий золь при подальшому розбавленні може повернутись до істинного розчину, так як сольватна оболонка окремих молекул фулерену зберігається [50]. Дослідження цих золь за методом ДРС підтверджує оборотність їх утворення [40, 51]. При повному осадженні та розчиненні у "доброму" розчиннику таких золь також можливе утворення істинного розчину [49, 52].

Але не у всіх випадках утворення агрегатів є оборотнім процесом. Пояснення такого явища запропонували в своїй роботі Zhou та ін., в ході утворення золь можливе утворення ковалентних зв'язків за схемою:  $2C_{60} \leftrightarrow C_{60}^{\cdot-} + C_{60}^{\cdot+} \leftrightarrow [C_{60}^{\cdot-} // C_{60}^{\cdot+} \leftrightarrow C_{60}^{\cdot-} - C_{60}^{\cdot+}] \leftrightarrow C_{60} - C_{60}$  [53]. Цим механізмом вже пояснено агрегацію в бензені [36], толуені [53], суміші *N*-метилпірролідон : бензен від 90:10 до 70:30 відсотків за об'ємом [33].

При наявності декількох незмішуваних фаз в системі іноді використовують відгонку летючого розчинника методом оброки ультразвуком. Від так, золі, які в літературі позначаються як  $son/nC_{60}$ , виготовляють шляхом змішування розчину фулерену в толуені з водою з подальшою обробкою ультразвуком при перемішуванні [41]. Іноді в такому

випадку додають ацетон для полегшення змішування фаз, цей спосіб майже не впливає на кінцевий склад золю, як показали Целуйкін та ін. [54-56].

Одним із цікавих способів застосування меду конденсації є конденсація аніонів фулерену в тетрагідрофурані. Для цього аніони фулерену отримують методом електрохімії. Розміри агрегатів при такому способі отримання складають до 10 нм. Реакцію що відбувається в ході цього процесу схематично можна записати наступним чином:  $4C_{60}^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4C_{60(в\ золи)} + 4OH^-$  [52].

В полярних розчинниках золі можуть стабілізувати за допомогою додавання ПАВ [57-59].

### **1.6. Характеристики агрегатів**

Немодифіковані фулерени за всіма критеріями є гідрофобними сполуками [60]. Цей факт підтверджує те, що вони не утворюють золі самочинно. Властивості золей досить сильно корелюють зі способом їх отримання та можуть відрізнитись від порції до порції. Стабільність таких систем не можна довести за допомогою термодинамічних явищ, але це можна зробити за допомогою кінетики [61].

Основним показником кінетичної стабільності дисперсій фулеренів є заряд поверхні агрегатів. Для агрегатів немодифікованих фулеренів характерний негативний заряд поверхні. Цей показник може змінюватись від складу системи та методу її отримання.

Загальну густину заряду поверхні можна оцінити за спеціальними формулами [62]. Хоча для цього використовуються спеціальні умови (наявність електролітів в системі) і від їх зміни може змінюватись густина заряду поверхні, але за порядком ці значення є близькими і знаходяться на рівні до  $8 \cdot 10^2$  елементарних зарядів на  $nm^2$ .

Важливим показником, що виражає заряд поверхні наночастинок є електрокінетичний потенціал ( $\zeta$ -потенціал). Він також залежить від методу

приготування золю. Для гідозолів з  $C_{60}$  він змінюється від  $-25,5$  мВ [63] до  $-50$  мВ [43] (для золів отриманих за методом заміни розчинника) та від  $-13,5$  мВ [60] до  $-65$  мВ [64] (для золів отриманих за методом диспергування). Для гідрозолів на основі  $C_{70}$  цей показник складає від  $-34,4$  мВ [65] до  $-40$  мВ [66]. Дані про електрокінетичний потенціал органозолей наведені в таблиці 1.1.

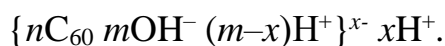
Таблиця 1.1 Значення електрокінетичного потенціалу для деяких систем з фулеренами  $C_{60}$  та  $C_{70}$

Розчинник	Фулерен	Електрокінетичний потенціал $\zeta$ , мВ
ДМСО	$C_{60}$	$-34$ [67]
Ацетонітрил	$C_{60}$	$-30$ [68]
Ацетонітрил–толуен (1:1 об.:об.)	$C_{60}$	$-47$ [69]- $-35$ [70]
Метанол–толуен (1:1 об.:об.)	$C_{60}$	$-37$ [71]
Ацетонітрил–толуен (1:1 об.:об.)	$C_{60}$	$-50$ [72]
Ацетонітрил–бензен (1:1 об.:об.)	$C_{60}$	$-52$ [72]
ДМСО	$C_{70}$	$-42$ [67]
Ацетонітрил–толуен (9:1 об.:об.)	$C_{70}$	$-45$ [73]
ДМСО–бензен (9:1 об.:об.)	$C_{70}$	$-55$ [67]

Розміри частинок для наведених систем варіюються від 10 до 550 нм [68, 74-78], цей параметр також залежить від умов утворення систем.

Поверхневий потенціал в агрегатах фулерену може утворюватись з декількох причин і мати різну величину. Саме через це важливо розуміти механізм його утворення в кожному окремому випадку.

Виникнення негативного заряду на поверхні агрегатів фулеренів в гідрозолях можна пояснити ефектом надеквівалентної адсорбції гідроксид-іонів [19]. Таким чином, в цій системі утворюються частинки, що мають у складі сольватної оболонки гідроксид іони і їх записати як:



Існує інший механізм утворення електрокінетичного потенціалу. Наприклад, в системах з ацетонітрилом слідова кількість води недостатня для значного впливу ефекту адсорбції гідроксид-іонів, натомість  $\zeta$ -потенціал в таких системах близький до такого в гідрозолях [79]. Заряд поверхні в такому випадку можна пояснити явищем диспропорціонування фулерену  $2 C_{60} \rightarrow C_{60}^{\bullet-} + C_{60}^{\bullet+}$  [80]. Також, для золь із ацетонітрилом можлива взаємодія фулерену з розчинником  $C_{60} + CH_3CN \rightarrow C_{60}^{\bullet-} + CH_3CN^{\bullet+}$ , та подальша анігіляція утворених радикалів фулерену, в ході якої формується двозарядний аніон:  $2C_{60}^{\bullet-} \rightarrow C_{60} + C_{60}^{2-}$  [70]. Групою Mchedlov-Petrosyan був підтверджений цей механізм. Для цього була взята така система до агрегації і додано іонол, який є антиоксидантом і може дезактивувати радикали, При цьому електрокінетичний потенціал зменшується з -30 мВ до - 7 мВ [68]. При зниженні  $\zeta$ -потенціалу стабільність системи падає і збільшується вірогідність коагуляції частинок. Натомість, деякі інші розчинники можуть також взаємодіяти з фулеренами, цей ефект спостерігається також і для тетрагідрофурану і золь отриманих з його допомогою [81, 43, 82].

Також є і інші ефекти, які впливають на величину електростатичного потенціалу [82]:

- Орієнтація диполів води відносно поверхні частинок [83].

- Донорно-акцепторна взаємодія диполів води за  $\pi$ -системою фулерену [84].
- Залишкові домішки електролітів в системі [83].

### **1.7. Теоретичні правила коагуляції фулеренів електролітами**

Основне явище, що характеризує коагуляцію золей є поріг швидкої коагуляції (ПШК). Поріг швидкої коагуляції або скорочено ПШК – це найменша концентрація електроліту, яка необхідна для початку швидкої коагуляції золю. При цьому потенціальний бар'єр взаємодії частинок зменшується до нуля і не впливає на швидкість коагуляції. Інакше цей параметр можна представити як критичну концентрацію коагуляції (ККК), що означає теж саме, що і ПШК [85].

Існують правила коагуляції, за якими, в тому числі, можна оцінити ПШК. У випадку індиферентних електролітів (таких, які не реагують з дисперсною фазою) таких правил є декілька.

#### **1.7.1. Дозрівання Оствальда**

Це правило було вперше запропоновано Вільгельмом Оствальдом у 1896 році [86, 87]. Суть його полягає в тому, що частинки які скоагулювали можуть розчинятись, диффундувати і наростати, уворюючи частинки більші за вихідні [88]. При цьому наявні два наслідки наростання: по-перше, при збільшенні розміру частинок співвідношення між їх масою та площею поверхні зменшується, по-друге, еквівалентна концентрація, в такому випадку, зменшується при збільшенні частинок [89].

Тобто, в ході коагуляції колоїдних частинок їх рівноважна концентрація зменшується при збереженні об'єму. цей ефект слід враховувати при проведенні експерименту та інтерпретації даних розподілу частинок за масою, об'ємом та кількістю

Теорія ДЛФО також описує цей процес за допомогою правила, що запропоновано В. М. Муллером і Г. О. Мартиновим [90].

### **1.7.2. Теорія подвійного електричного шару (ПЕШ)**

В 1853 році Германом фон Гельмгольцем була запропонована теорія за якою на межі поділу фаз (межа між нерозчинною речовиною і розчинником) формується подвійний шар, що утворено іонами та диполями розчинника, при цьому межа розподілу набуває заряду.

Ця теорія була розвинена у 1910 році Гуї, далі Чепменом, а згодом доповнена Штерном (у 1924 р.). Основним положенням теорії Штерна є існування зарядженого шару на поверхні розподілу фаз (компактний шар або шар Гельмгольца) і одночасне існування дифузного шару (наслідок моделі Гуї – Чепмена) [91]. Перший - утворений зарядженими частинками (заряд яких протилежний заряду поверхні колоїдної частинки) на поверхні цієї колоїдної частинки. Другий - є динамічним і складається з частинок різного заряду, при цьому його властивості при віддаденні від поверхні частинки поступово наближаються до властивостей системи у максимально віддаленій від поверхні частинки точці.

### **1.7.3. Теорія ДЛФО**

Першими, хто розробляв теорію та заклав її основи були Дерягін та Ландау (1941 р.), а в 1948 році незалежно від них Фервей та Овербек підтвердили її [89]. Теорія ДЛФО (Дерягін, Ландау, Фервей і Овербек) створена для пояснення стабільності колоїдних систем, яка викликана динамічною рівновагою двох тенденцій: Ван-дер-Вальсових сил (сил притягання) та електростатичних сил, що викликані подвійним електричним шаром (сил відштовхування). Для незаряджених частинок, або для частинок з незначним зарядом поверхні превалюють сили притягання, а для заряджених частинок - сили відштовхування. Окрім пояснення механізму коагуляції, за теорією можна кількісно оцінити агрегацію дисперсій.

Є декілька явищ, які характеризують коагуляцію.

По-перше, броунівський рух частинок. Виходячи з теорії активних співударів, не кожна взаємодія частинок може викликати коагуляцію. Також, одним із наслідків цього явища є зменшення швидкості коагуляції при зменшенні концентрації частинок.

По-друге, густина заряду. Загалом, сила відштовхування є функцією від щільності заряду. Залежно від величини електрокінетичного потенціалу між поверхнею частинки та середовищем ( $\zeta$ -потенціал), відштовхування буде достатнім для стабільності системи або ні.

В ході коагуляції золей у присутності електролітів характерне стиснення дифузійного шару, яке тим більше, чим більше концентрація частинок та іонів-коагуляторів в золі. Це явище також описується теорією.

#### **1.7.4. Правило Шульце–Гарді**

З теорією ДЛФО пов'язано правило Шульце-Гарді (Schulze-Hardy rule). Загалом, немодифіковане правило Шульце-Гарді є емпіричним правилом, яке описує, що поріг швидкої коагуляції для типової дисперсної системи досить сильно залежить від заряду протиіонів. Вперше таку закономірність спостерігав Schulze в 1882 році, згодом (у 1899 р) її підтвердив Hardy [92].

В правилі йдеться про те, що зі збільшенням валентності, концентрація електроліту, яка необхідна для досягнення ПШК зменшується. Інаше це можна описати так: критична концентрація коагуляції або ПШК прямо пропорційні заряду протиіона у 6 степені. Але внаслідок того, що на процес коагуляції впливають багато факторів, зокрема температура ситеми та концентрація золю, ця залежність може змінюватись, а ступінь визначатись не лише як 6, а  $n > 1$ , але частіше за все він може змінюватись від 2 до 6 [92]. Це правило досліджували для багатьох колоїдних систем, в тому числі і для фулеренів [70, 93]. Також розробляли модифіковане правило Шульце-Гарді для врахування більшої кількості факторів коагуляції [92, 94].

### **1.7.5 Правило Фольмера**

Як згадувалось, одним із факторів, що впливають на величину ПШК є концентрація частинок дисперсної фази в системі. Така закономірність дійсно спостерігається, і Максом Фольмером у його монографії в 1939 році [95] було запропоновано правило (правило Ступенів), що описує цей ефект.

В системах, де відбувається утворення нової фази (коагуляція, флокуляція, кристалізація частинок), одночасно проходять два процеси - утворення зародків та збільшення частинок. На прикладі класичного процесу кристалізації можна спостерігати, що при пришвидшенні утворення зародків, осад є дрібнодисперсним, а при превалюванні другого процесу, осад зазвичай є достатньо об'ємним. В зазначеній роботі, на прикладі системи вода-нафталін було розкрито явище фазових переходів та процес утворення двофазної системи при зміні тиску та температури. Також, уточнено, що превалюючим процесом (утворення зародків або збільшення агрегатів) є той, енергія активації якого є меншою, а не той який є більш "спорідненим". Це явище спостерігається також для систем, де відбувається багатократний фазовий перехід.

Подібний процес можливий і для колоїдних систем, такі як фулерени в золі. Як відомо із теорії ДЛФО, величина стиснення дифузного шару також залежить від концентрації частинок. Тому при збільшенні концентрації збільшується і стиснення дифузного шару і зменшується ПШК.

## **1.8. Стійкість органозолів до коагуляції**

### **1.8.1. Агрегативна (коагулятивна) стійкість гідрозолів**

Як вказувалось вище, властивості золей фулеренів залежать від багатьох факторів: способу приготування, складу, домішок тощо. Це справедливо і для гідрозолів. Різні гідрозолі мають різну коагулятивну стійкість, яка була досліджена [96-101].

Велика кількість досліджень стосувалась гідрозолів типу *son/nC<sub>60</sub>*. ПШК для таких золей з різними електролітами при концентрації фулерену ( $10^{-4}$  М *C<sub>60</sub>*) за різних умов наведено в таблиці 1.2 [83, 78, 102-104]:

Таблиця 1.2 Значення ПШК для гідрозолів *son/nC<sub>60</sub>* з різними електролітами

Електроліт	Заряд катіону	ПШК, мМ
NaCl	+1	85–300
$\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+1	85
NH <sub>4</sub> Cl	+1	80
KI	+1	80
CaCl <sub>2</sub>	+2	4,1
MgSO <sub>4</sub>	+2	4,75
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+3	0,056

### 1.8.2. Агрегативна (коагулятивна) стійкість органозолів

Меншвивченим процесом є коагуляція органозолів, через менший спектр їх гіпотетичних прикладних застосувань. Основну кількість досліджень органозолів фулеренів проводила наукова група Mchedlov-Petrosyan [69, 68, 70-71], а також зустрічаються і інші роботи [105]. В цих дослідженнях розглядаються органозолі фулерену *C<sub>60</sub>* у ацетонітрилі та змішаних розчинниках метанол–толуен та ацетонітрил–толуен [69, 71]. Важливим параметром для досліджень є розчинність електролітів в розчиннику, для цього в роботах здебільшого використовуються перхлорати [93]. Значення ПШК для фулерену *C<sub>60</sub>* в органозолях наведено в таблиці 1.3 [69, 71].

Таблиця 1.3 Значення ПШК для органозолів фулерену C<sub>60</sub> з різними електролітами в різних розчинниках

Електроліт	Заряд катіону	ПШК у ацетонітрилі з 1 % толуену [69], mM	ПШК у метанолі (з 1 % толуену) [71], mM
NaClO <sub>4</sub>	+1	0,2	0,25–0,3
Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	+2	0,03; 0,009 [70];	0,04–0,05
Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	+2	0,003	-

Порівнюючи дані для гідрозолей та органозолей, можна побачити, що для органозолей ПШК є значно меншим, приблизно на два порядки. Цей ефект можна пояснити впливом кулонівських взаємодій, при чому зі зменшенням плярності цей вплив збільшується.

Через явище адсорбції у випадку багатозарядних катіонів можливе перезарядження поверхні частинок, тобто зміна знаку електрокінетичного потенціалу із переходом через нуль. Цей ефект спостерігається при збільшенні концентрації електроліту вище значення першого ПШК [69, 71].

### 1.8.3. Агрегативна (коагулятивна) стійкість органогідрозолів

Органогідрозолі є ще менш вивченими системами ніж ті, де дисперсійним середовищем є вода або органічний розчинник. Здебільшого, подібні системи дуже подібні до наведених вище. Досліджень з цієї теми достатньо мало і

зробити загальні висновки порівнявши результати цих досліджень досить важко, зважаючи на різноманітність умов проведення експерименту.

Існують згадки, що в таких системах будова агрегатів сильно залежить від складу розчинника [93, 108].

Для систем фулеренів проводилось дослідження впливу дипольного моменту розчинника на утворення сольватної оболонки та агрегатів фулерену. Як виявилось, вплив дійсно спостерігався, але повністю описати поведінку частинок в розчиннику виявилось неможливо [109].

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

В літературному огляді розкрито стан досліджень з теми фулерени та фулерени в розчинах, зокрема в золях.

В огляді містяться відомості про будову, властивості, методи отримання розчинів та золів фулеренів. Розглянуто перетворення фулеренів та їх агрегатів в розчинах. Описано відомості про будову, методи отримання самих фулеренів. Оглянуто дослідження, що присвячені фулеренам у золях, їх стійкості до коагуляції, походження заряду поверхні частинок, впливу цього заряду на стабільність агрегатів.

Описані методи дослідження організації фулеренів у розчинах, природи поверхневого заряду частинок та поведінки фулеренів в розчинниках різної природи.

Описані теорії які пояснюють поведінку систем фулеренів, залежність стабільності від якісного складу системи, концентрації компонентів.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 1.2. Реактиви

У роботі використано:

- 1) Сухий фулерен  $C_{70}$  виробництва NeoTechProduct (чистота >99 % за масою).
- 2) Електроліти:
  - Натрію хлорид (очищений (перекристалізацією) та висушений співробітниками кафедри)
  - Барію нітрат моногідрат (очищений (перекристалізацією) та висушений співробітниками кафедри)
  - Лантану нітрат (очищений (перекристалізацією) та висушений співробітниками кафедри)
- 3) Розчинники:
  - вода дистильована (очищена співробітниками кафедри)
  - Диметилсульфоксид (ДМСО) виробництва Merck (чистота для ВЕРХ).

Вміст води у розчинниках булов изначено за методом кулонометричного титрування за методикою Карла Фішера безпосередньо перед початком робіт.

### 2.2. Обладнання та прилади

Для дослідження поглинання в УФ- та видимій областях електромагнітного випромінювання було використано скануючий спектрофотометр Hitachi U-2000 (з термостатованим кюветним відділенням). Перед початком спектрофотометричних вимірювань, прибор

було відкалібровано за дейтерієвою лампою. При роботі використано кварцові кювети з товщиною поглинаючого шару 1,00 см. Зняття спектру проводилось у діапазоні від 270 до 700 нм зі зміною лампи за 340 нм та кроком 0,1 нм.

Вимірювання проводилось за двопрменевою схемою з використанням розчинів порівняння, які містили відповідний для кожного зразку розчинник або суміш розчинників.

Для вимірювання розмірів (середній діаметр) та електрокінетичних потенціалів наночастинок ( $\zeta$ -потенціали) було використано Zetasizer Nano ZS Malvern. Прибор працює за методом динамічного розсіювання світла (ДРС).

Джерело випромінювання - червоний лазер із довжиною хвилі 632,8 нм і потужністю 4 мВат. Кути детектування для розсіяного світла:  $173^\circ$  (вимірювання розмірів наночастинок) або  $12.8^\circ$  (вимірювання електрокінетичних потенціалів). Прилад обладнано термостатичним відділенням, при цьому дослідження проводилась за температури  $25^\circ\text{C}$ . Для вимірювання розмірів та електрокінетичних потенціалів використано скляні кювети та занурюваний електрод. Кількість вимірювань склала 8–10 разів, для кожного від 8 до 10 пробігів (залежно від властивостей досліджуваних систем).

Для визначення маси застосовано аналітичні ваги ВЛА-200 (апаратна похибка при зважуванні  $2 \cdot 10^{-4}$  г) та електронні ваги ViBRA HT-224RCE (точність вимірювань до  $1 \cdot 10^{-4}$  г)

Магнітна мішалка (120 обертів за хвилину)

### 2.3. Посуд

При проведенні експерименту було використано :

- мірні колби на 5, 10, 25, 50 та 100 мл;
- піпетки Мора, градуйовані піпетки (від 0.2 до 5 мл), піпетдозатори (до 200 мкл та до 1000 мкл);
- бюкси, лійки та шпателі;
- фторопластові мікропористі фільтри (діаметри пор 220 та 450 нм) та шприци 10мл;
- кювети спектрофотометричні із довжиною оптичного шляху 1,00 см (скляні та кварцові).
- 

### 2.4. Приготування розчинів та методика вимірювання

#### 2.4.1. Вихідний розчин фулерену C<sub>70</sub> у розчиннику вода-ДМСО (1:1 об.:об.)

Вихідний розчин фулерену в чистому ДМСО готувався за наведеною технологією:

- 1) Зважування наважки (приблизно 10 мг на 50 мл розчинника (ДМСО)).
- 2) Механічне подрібнення наважки (Перетирання у агатовій ступці. При цьому для тоншого подрібнення додаємо декілька рапель розчинника).
- 3) Пренесення наважки в колбу шляхом змивання ДМСО.
- 4) Заповнення колби чистим розчинником.
- 5) Перемішування з магнітною мішалкою протягом 3 годин.

б) Фільтрування через мікропористий фільтр (450 нм).

Частина фулерену не розчиняється, залишається на фільтрі. Розчинення фулерену відбувається з поверхні частинок. Тому зменшення наважки не є ефективним методом зменшення витрат фулерену. Зменшення наважки призводить до зменшення концентрації фулеренів у вихідному золі (найбільш виражено для ДМСО).

За оригінальною методикою Deguchi [39], використовується ультразвукова обробка системи для того, щоб диспергувати частинки. Натомість, для систем з ДМСО неможливо використати такий метод, так було доведено, що при обробці ультразвуком в ДМСО відбуваються перегрупування, що відображається на спектрах поглинання [62]. Такі процеси зменшують стабільність систем. При цьому, чим більша концентрація частинок в золі тим вплив стає більш вираженим.

Особливістю систем з таким складом є те, що вони можуть утворюватись без викривання ультразвукового впливу. І, як наведено, утворюватись лише під дією перемішування.

Концентрація вихідного золю  $C_{70}$  у ДМСО склала близько  $2,5 \times 10^{-5}$  М. Визначення концентрації фулерену проводили за законом Бугера-Ламберта-Бера. Концентрація визначалась для свіжоприготованого золю, оскільки з часом характеристичні піки змінюються.

Золі у чистому ДМСО за спектрами поглинання є відносно нестабільними з часом. Протягом декількох тижнів з моменту приготування відбувається повне “згладження” спектру [110]. При цьому інші показники є майже незмінними. А саме: розміри агрегатів в таких системах складають 100 – 140 нм і з часом майже не змінюється, електрокінетичний потенціал збільшується на 4-6 мВ впродовж 1-2 місяців. В роботі Масель та Філеті [111] розглядався механізм за яким відбувається “розчинення” фулеренів у ДМСО та причини спорідненості їх поверхні до розчинників такого типу.

Як згадувалось, фулерени мають велику схильність до фотосенсибілізації [112], тому зберігати золі потрібно в темних приміщеннях. Фулерени здатні утворювати радикали, при освітленні цей ефект є більш вираженим. При цьому стабільність золей зменшується, що негативно впливає на відтворюваність результатів для різних партій золю.

В подальшому з цього золю був приготований органоідрозоль, шляхом додавання до нього рівної за об'ємом кількості води.

Золь зберігався в такому вигляді, так як при високій концентрації фулерену в золі стабільність його різко зменшується, при цьому грає роль ефект стиснення дифузійного шару. Також, золь у чистому ДМСО є термічно нестійким, при зменшенні температури нижче температури замерзання розчинника (близько 19°C) можливе утворення зон з локальним надлишком концентрації, що провокує коагуляцію.

#### **2.4.2. Приготування робочих систем**

Безпосередньо перед виміром порогів швидкої коагуляції були приготовані робочі розчини з використанням вихідного золю фулерену в суміші розчинників вода-ДМСО (1:1 об.:об.) за наступною процедурою:

- 1) Внесення аліквоти водного розчину електроліту;
- 2) Додавання розрахованого об'єму ДМСО та води, відповідно до необхідного складу системи;
- 3) Помірне однотипне перемішування;
- 4) Внесення аліквоти золю фулерену;
- 5) Доведення рівня рідини до мітки колби;
- 6) Помірне однотипне перемішування.

Така послідовність змішування компонентів обумовлена можливістю вивникнення локального пересичення розчину, що може спричинити

нерівномірність концентрації електроліту або фулерену. В деяких роботах розібрано вплив надлишку концентрації та нерівномірності перемішування на хід коагуляції [62]. Наприклад, для систем на основі ацетонітрилу та толуену, де толуену менше 5%, ці ефекти унеможливають дослідження. Для наведених систем вплив є суттєвим і зменшує відтворюваність результатів. При надмірному перемішуванні для багатозарядних катіонів можливе швидке прерзарядження та стабілізація золю, що може підвищити ПШК. При наявності локального надлишку концентрації електроліту або золю, в цій області швидкість коагуляції зростає, що провокує зниження ПШК.

## **2.5. Методи обробки результатів**

### **2.5.1. Оцінка стабільності систем з часом**

Для оцінки стабільності систем з часом використано метод спектрофотометрії. Стабільність оцінювалась за зміною спектрів поглинання з часом для вихідного золю зі складом розчинника вода-ДМСО (1:1 об.:об.).

Для оганозолю в чистому ДМСО характерна низька стабільність. А саме, спектри поглинання змінюються достатньо швидко, через 4 тижні спектр поглинання золю являє собою плавнспадаючу криву від 220 до 700 нм [62]. Характеристичні піки в такому випадку є майже непомітними. Збереження піків є свідченням відносної стабільності систем.

Розподіл частинок також може вказувати на стабільність системи. В ході “старіння” можливе утворення полідисперсної системи, через внутрішні перегрупування та стабілізацію деяких форм з часом. Вказані системи є монодисперсними.

Можлива зміна розмірів частинок, їх зменшення або збільшення. Також можлива повільна коагуляція частинок з часом.

### 2.5.2. Визначення порогів швидкої коагуляції

Для того, щоб експериментально визначити ПШК, необхідно отримати залежності швидкості росту частинок з часом при додаванні різної кількості електроліту. Для цього необхідно побудувати залежності розміру частинок від часу для кожної доданої кількості електроліту. На рисунку 2.1 зображена така залежність для системи фулерену C70 в розчиннику вода-ДМСО (8:2 об./об.), що коагулює під дією NaCl що Швидкість росту частинок визначається як тангенс кута нахилу прямої для цих графіків, що апроксимована за методом найменших квадратів. Інакше, швидкість коагуляції є похідною залежності діаметру частинок в часі.

За допомогою цих значень та значень концентрації електроліту для кожного з цих випадків будуємо залежність зміни швидкості росту частинок.

Поріг швидкої коагуляції визначається як концентрація електроліту в точці перетину двох прямих, які побудовані за першими точками росту залежності та точками які лежать на прато цієї залежності. В разі наявності ефекту перезарядки поверхні частинок, ПШК визначається як концентрація електроліту в точці, де швидкість росту частинок є найбільшою (потенціальний бар'єр взаємодії є найменшим).

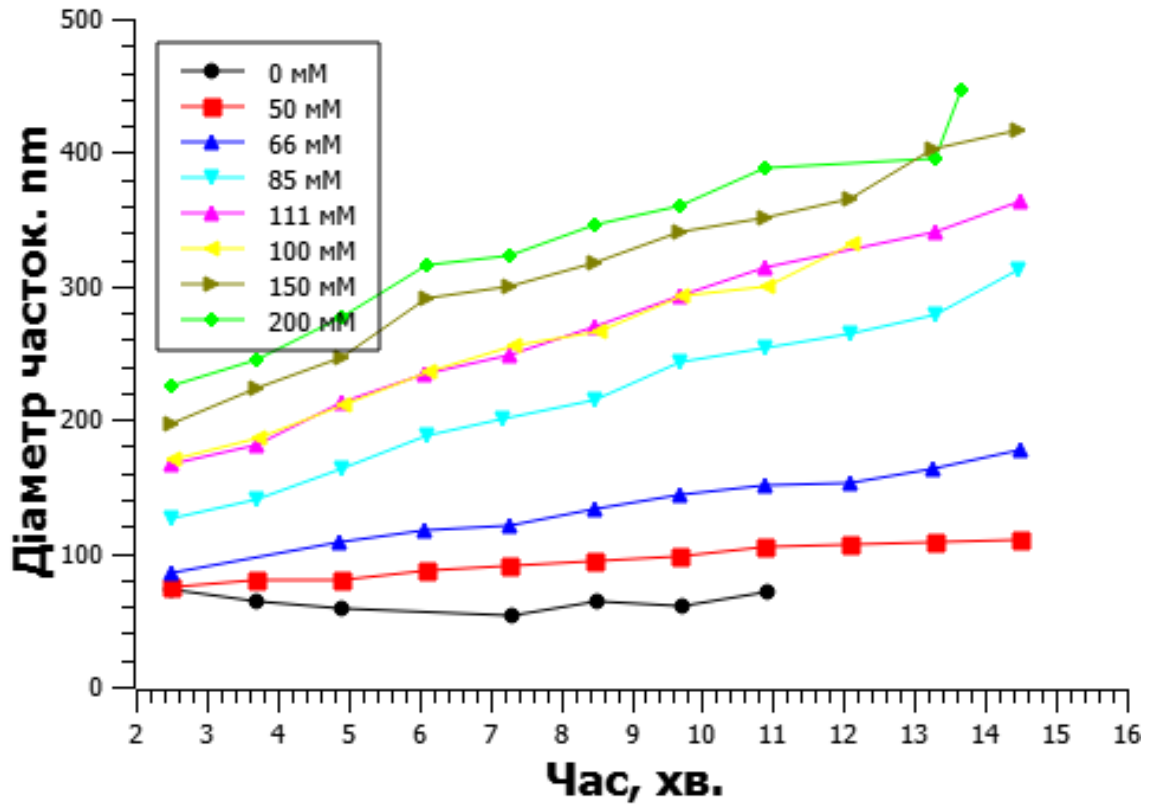


Рисунок 2.1. Приклад графіків залежності розмірів частинок від часу при різних концентраціях електроліту.

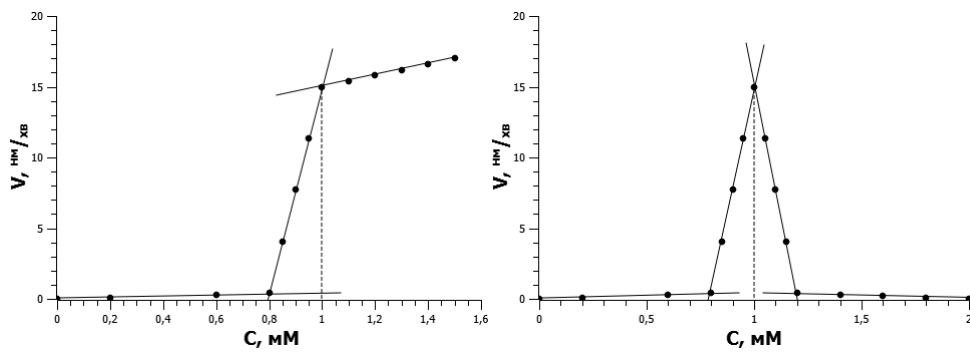


Рисунок 2.2. Приклад графіків залежності швидкості коагуляції від концентрації електроліту для систем де є та немає перезарядки поверхні часток.

Швидкість коагуляції визначається програмно за двома показниками -1-st peak(Size) та Z-average. Перший - вказує розмір частинок, яких найбільше за інтенсивністю поглинання (або за кількістю чи розмірами). Другий - (кумулянтне середнє), розрахований показник, що включає в себе розміри та індекси полідисперсності для всіх частинок, що є в зразку.

### 2.5.3. Розрахунок електрокінетичного потенціалу ( $\zeta$ -потенціалу) наночастинок

Значення електрокінетичного потенціалу частинок було розраховано за рекомендаціями IUPAC. Для цього використано рівняння Генрі за апроксимацією Ошими [113-114].

Знаючи ряд параметрів речовини, та частинок, що знаходяться в ньому, зокрема електрокінетичну рухомість частинок ( $u_e$ ), за рівняннями (2.1) та (2.2) можна визначити електрокінетичний потенціал.

$$\zeta = u_e \frac{3\eta}{2\varepsilon_r \varepsilon_0} * \frac{1}{f} \quad (2.1)$$

$$f = 1 + 0,5 \left[ 1 + \frac{2,5}{\kappa r (1 + 2 \exp(\kappa r))} \right]^{-3} \quad (2.2)$$

Де:  $\eta$  – в'язкість розчину;  $\kappa$  – обернена довжина Дебая;  $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$  Ф м<sup>-1</sup>;  $\varepsilon_r$  – відносна діелектрична проникність середовища;  $r$  – радіус частинок.

Для безкінечного розведення (за відсутності електроліту),  $f = 1$ , можна звести до класичного рівняння Хюккеля–Онзагера.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

- 1) Описано реактиви, матеріали та знаряддя, яке використано в роботі для проведення експерименту. Описано деякі відомості про обробку підготовку та очистинку реактивів.
- 2) Описано приготування вихідних та робочих систем, методи вимірів швидкості росту частинок, електрокінетичного потенціалу, та інших вимірів в, що зазначені в роботі.
- 3) Наведено методи та формули які використано для розрахунку даних та аналізу отриманих результатів.

### 3. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

#### 3.1. Розподіл частинок за розміром у вихідному золі з часом (C<sub>70</sub> в розчиннику вода-ДМСО (1:1 об.:об.))

В ході роботи було виявлено, що вихідний золь є здебільшого монодисперсним. З часом, за умови зберігання в темній шафі, система також залишається незмінною. Підтвердженням цього є зведений графік розподілу розмірів частинок з часом (Рисунок.3.1). Дослідження проходило впродовж 120 днів.

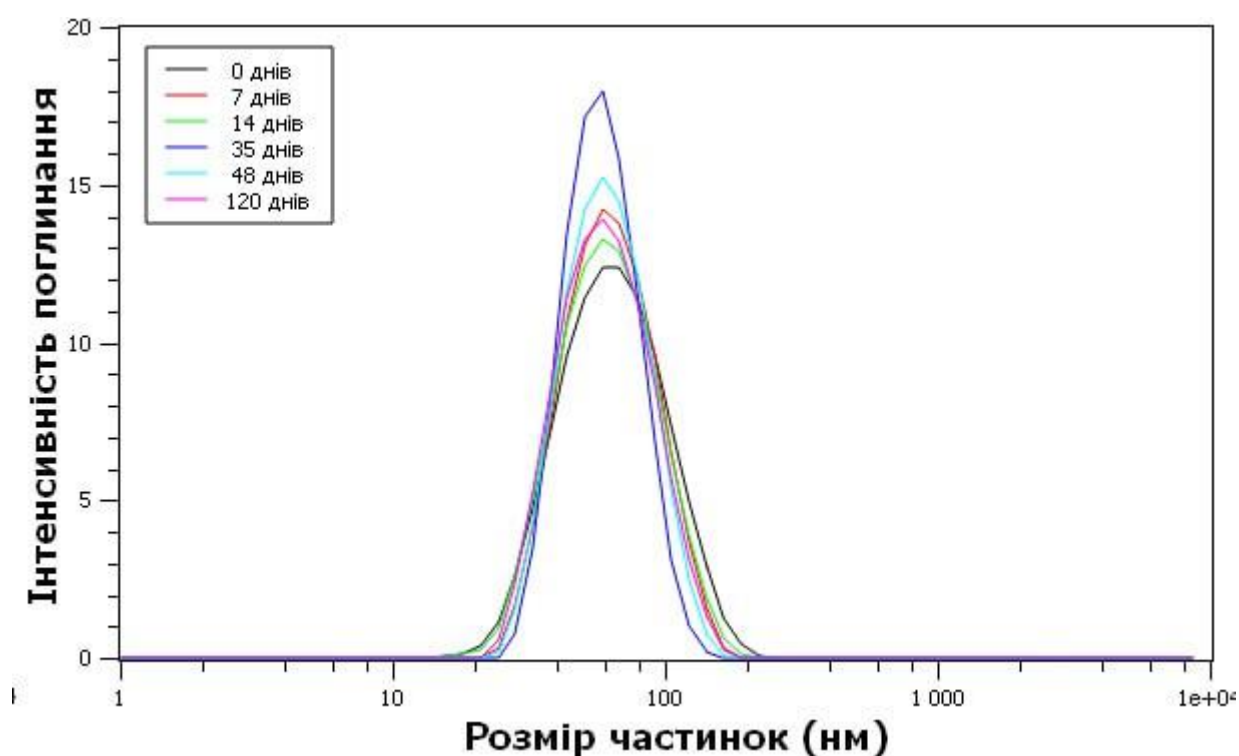


Рисунок 3.1 Графік залежності розподілу розмірів частинок з часом для системи з C<sub>70</sub> та вода-ДМСО (1:1 об.:об.) в якості розчинника

З цього графіку можна зробити висновок, що розміри частинок також є незмінними і залишаються на рівні 60 - 70 нм. Також, можна помітити, що графік з часом звужується, що, вірогідно, є наслідком внутрішніх перегрупувань. Разом з цим збільшується висота графіку, через це площа є під кривою є майже незмінною, що каже про збереження кількості частинок в системі і, відповідно збереженні концентрації золю.

### 3.2. Зміна $\zeta$ -потенціалу в системі з часом

Як було описано ранше, електрокінетичний потенціал є основним показником стабільності дисперсної системи (золів, або інших подібних систем). Чим більшим за модулем він є, тим більшим є потенціальний бар'єр взаємодії частинок [63] і тим більш стабільною є система.

В нашій роботі досліджувався електрокінетичний потенціал вихідного золю ( $C_{70}$  в розчиннику вода-ДМСО (1:1 об.:об.)) ,що був приготований у вересні 2024 року. Згодом був досліджений золь такого ж складу, що був приготований у грудні 2024 року. Дані з цих досліджень внесені до таблиці 3.1. Також вказано електрокінетичний потенціал для золю, що був приготований в грудні, але не був розбавлений водою

В таблиці наведено два значення (найбільше і найменше) для кожного золю та періоду часу, так як було зроблено декілька повторів.

Таблиця 3.1 Значення електрокінетичного потенціалу для систем з  $C_{70}$  в час риготування систем та через 2 місяці

Час дослідження	0 місяців (свіжий золь)	2 місяці
Система		
$C_{70}$ вода-ДМСО (1:1) Вересень 2024р.	-(26 мВ -39) мВ	-(30мВ -45) мВ
$C_{70}$ вода-ДМСО (1:1) Грудень 2024р.	-(21мВ -32) мВ	-(27мВ -41) мВ
$C_{70}$ ДМСО Грудень 2024р.	-(25мВ -38) мВ	-

Взагалом, в подібних системах  $\zeta$ -потенціал майже не змінюється з часом. Зважаючи, на те, що похибка вимірювань є більшою за зміну електрокінетичного потенціалу, це твердження є правильним.

### 3.3 Залежність світлопоглинання від часу

Окрім дослідження розподілу частинок за розмірами та  $\zeta$ -потенціалу також було дослідження кривої світлопоглинання вихідного золю впродовж декількох тижнів. Зведений графік зображено на рисунку 3.2.

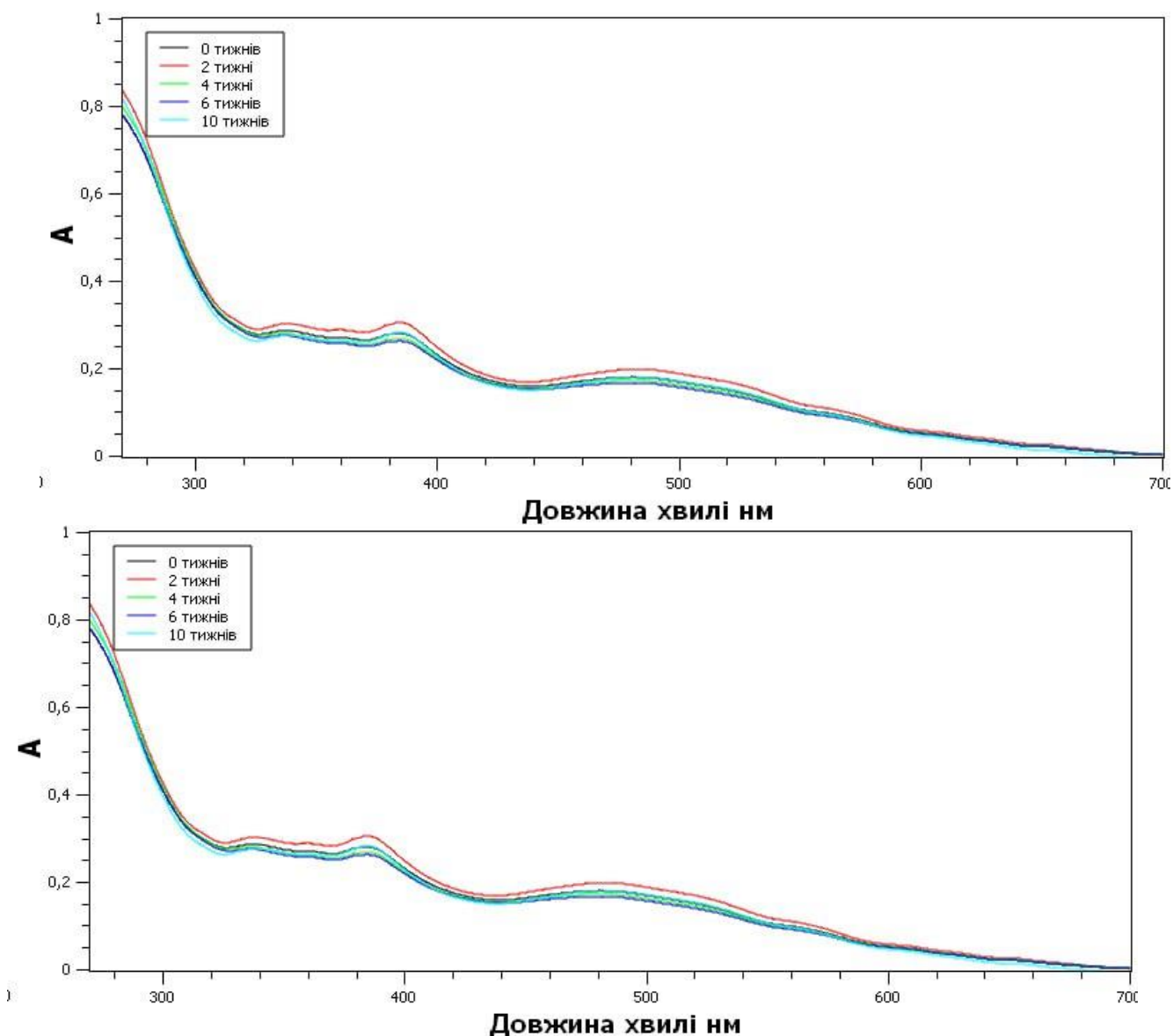


Рисунок. 3.2 Графік залежності кривих світлопоглинання для вихідного золю з часом

З рисунку можна спостерігати, що на відміну від систем, де розчинником є чистий ДМСО (або його аналог ДМФ) [62], наведена система є достатньо стабільною з часом, хоча спектр незначно змінюється. Зміна спектру може бути наслідком внутрішніх перегрупувань в агрегатах та/або зміни сольватної оболонки [62].

### **3.4 Залежність зміни ПШК від концентрації фулерену для електролітів з різним зарядом катіона**

Основною метою дослідження було визначити чи впливає зміна концентрації фулерену на поріг швидкої коагуляції та перевірити виконання на практиці деяких теоретичних правил коагуляції. Для цього був визначений ПШК для систем з різною концентрацією фулерену під впливом електролітів з різним зарядом катіона.

Далі на графіках наведені залежності, що відображають зміну ПШК від концентрації фулерену  $C_{70}$  в системі для електролітів ( $\text{NaCl}$ ;  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ) з катіонами, що мають різний заряд (+1; +2; +3 відповідно) (Рисунки 3.3-3.5). Дослідження були проведені в різний час. Індекс полідисперсності (PDI) в усіх випадках знаходився на рівні 0,3, але для окремих вимірів був у діапазоні від 0,1 до 0,3.

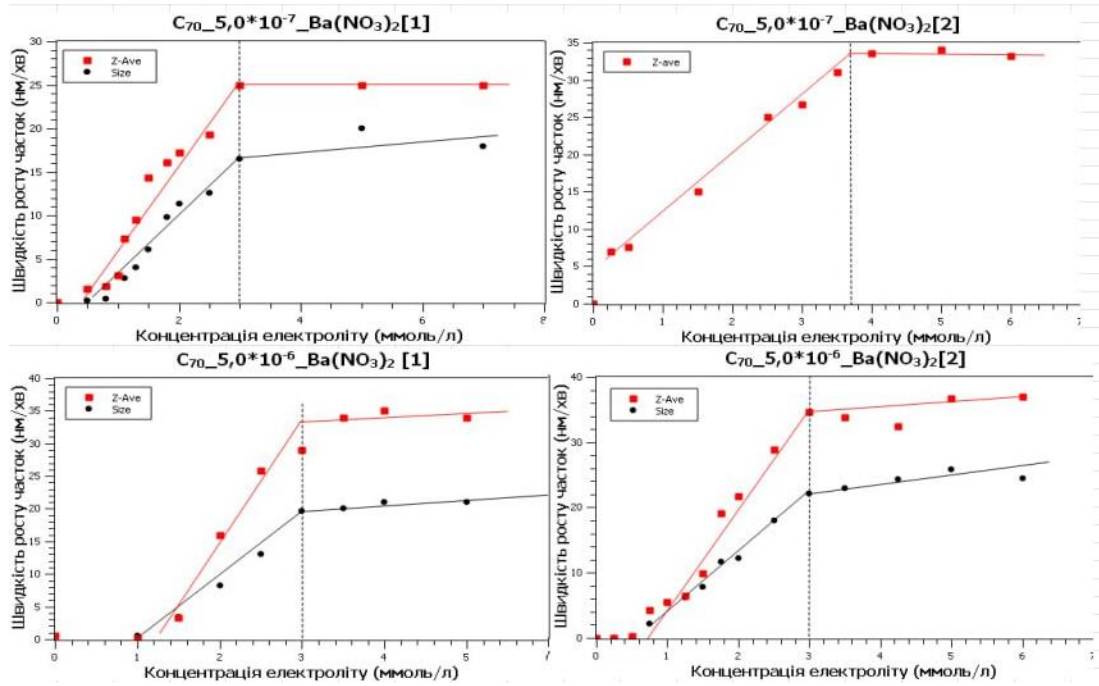


Рисунок 3.3 Графіки залежності та розмірів частинок від концентрації електроліту за методами Z-average та Size для системи з  $C_{70}$  та вода-ДМСО (8:2 об.:об.) в якості розчинника. Електроліт :  $\text{NaCl}$ .

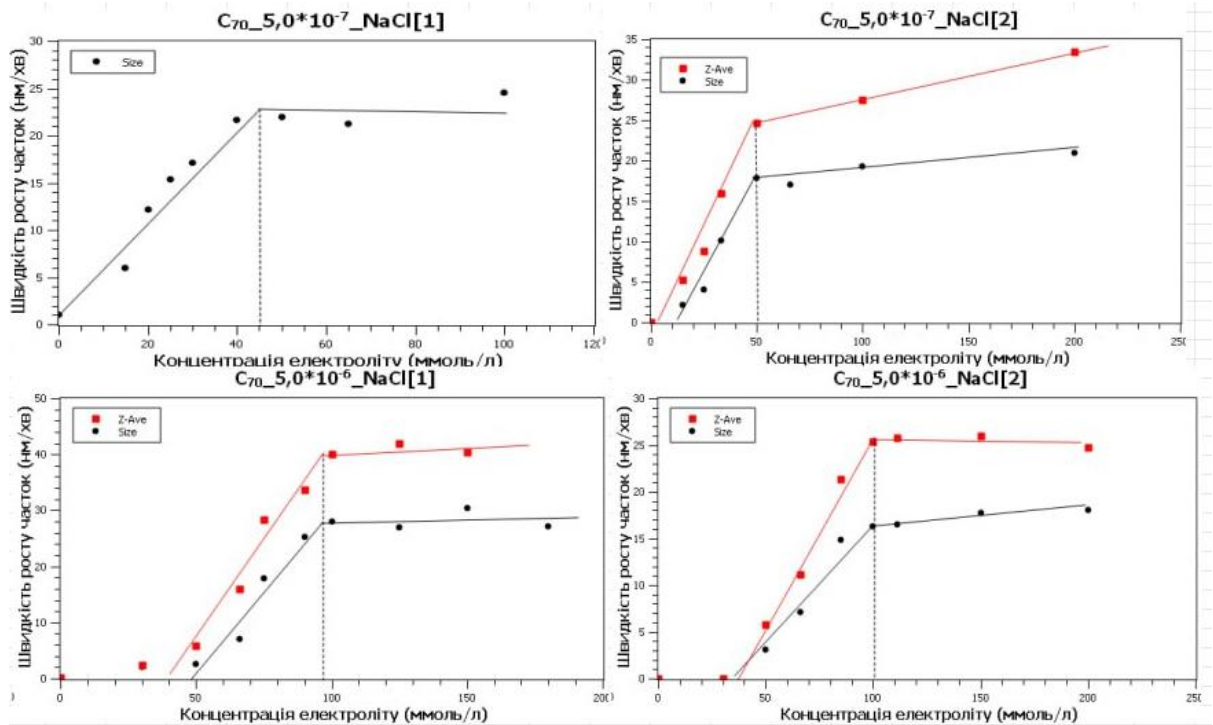


Рисунок 3.4 Графіки залежності та розмірів частинок від концентрації електроліту за методами Z-average та Size для системи з  $C_{70}$  та вода-ДМСО (8:2 об.:об.) в якості розчинника. Електроліт :  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

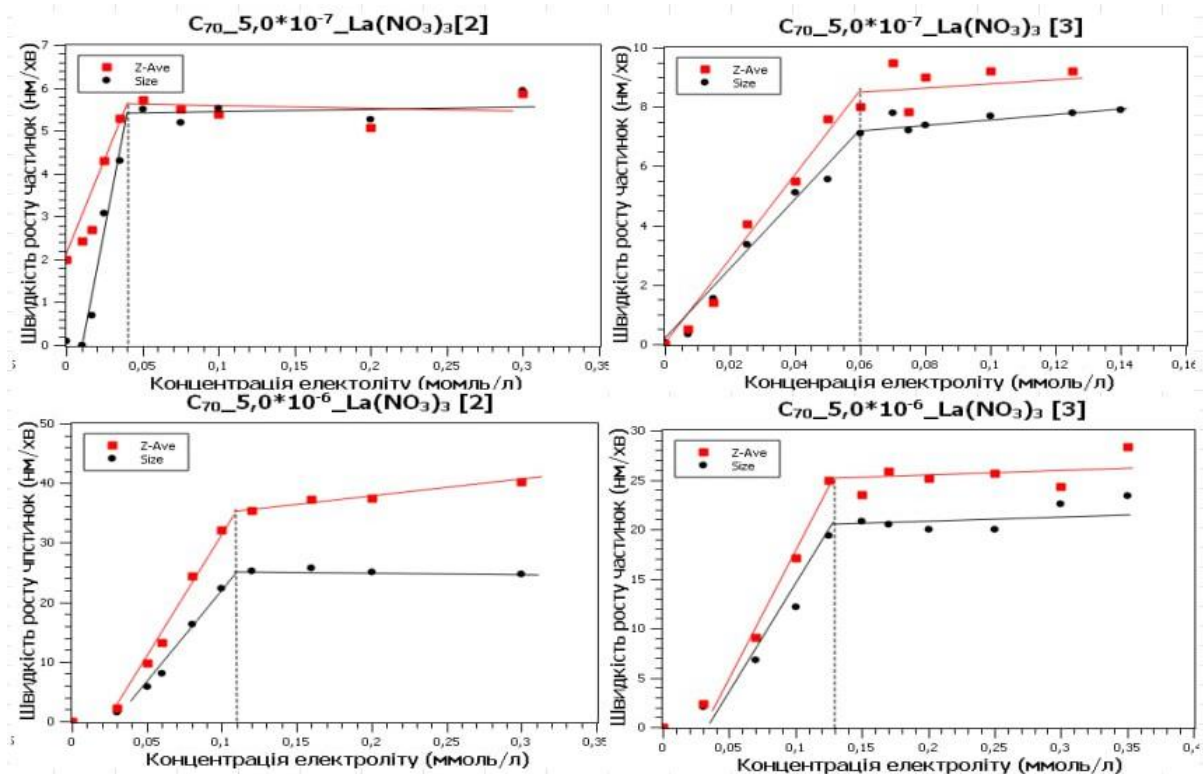


Рисунок 3.5 Графіки залежності та розмірів частинок від концентрації електроліту за методами Z-average та Size для системи з  $C_{70}$  та вода-ДМСО (8:2 об.:об.) в якості розчинника. Електроліт :  $La(NO_3)_3$ .

На графіках можна спостерігати, що для різних методів обробки даних (Z-Ave та Size) показники збігаються. Також можна помітити, що для деяких графіків наведено лише одну залежність (Z-Ave або Size), це означає що ненаведена залежність є непередставною і її не можна враховувати в аналізі даних.

Дані цих графіків зведено до таблиці 3.2

Таблиця 3.2 Величини ПШК, які визначені з графічних даних.

Система	$C_{70}, 5,0 \times 10^{-7}$ моль/л	$C_{70}, 5,0 \times 10^{-6}$ моль/л
Концентрація NaCl, ммоль/л	50,0; 45,0 {47,5}	100,0; 95,0 {97,5}
Концентрація Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ммоль/л	3,7; 3,0 {3,4}	3,0; 3,0 {3,0}
Концентрація La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , ммоль/л	0,04; 0,06 {0,05}	0,10; 0,13 {0,12}

У фігурних дужках наведені середні значення для визначених значень ПШК. Ці значення були використані для побудови гістограми (рисунок 3.6), за якою оцінювався вплив концентрації фулерену на ПШК для електролітів з катіонами різного заряду.

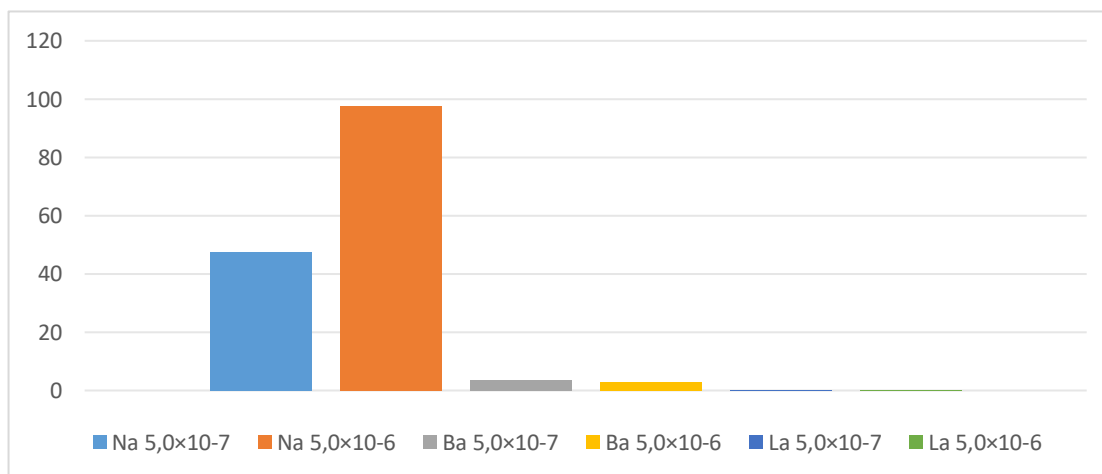


Рисунок 3.6 Гістограма залежності ПШК від концентрації фулерену та заряду катіону

Цей ефект підтверджує правило Шульце-Гарді, яке є емпіричним і говорить, що коагулятивна спроможність співвідносяться для одно-, дво- та тризарядного протиона як 1 : 3 : 3 : 817.

На гістограмах можна бачити співвідношення ПШК для різних концентрацій фулерену.

Відтак, для однозарядного катіону натрію ПШК для низької концентрації фулерену, характерний більший ПШК ніж для високої концентрації. Це можна пояснити виходячи з теорії ДЛФО. Основним явищем, що впливає на співвідношення є стиснення дифузного шару сольватних оболонок частинок.

Для двозарядного катіону барію окрім стиснення дифузного шару характерне також явище адсорбції іонів на поверхні сольватної оболонки. Що викликає ефект збереження величини ПШК, навіть при зміні концентрації фулерену в 10 разів.

Для тризарядного катіону лантану характерне таке ж співвідношення як і для однозарядного катіону, хоча на відміну від натрію, в даному випадку, явище адсорбції впливає на коагуляцію.

Основне правило, що підлягає перевірці - правило Фольмера, що описує процес формування фази. В ньому йдеться про те, що існує ряд факторів, що можуть впливати на перебіг коагуляції, серед яких зазначено концентрацію частинок та розчинність речовини в дисперсійному середовищі. Чим більша концентрація частинок, тим швидший їх ріст. Чим менша розчинність тим менші частки утворюються. Вірогідно, правило має силу, однак, вплив стиснення дифузійного шару (майже в усіх випадках) виявляє більший вплив.

В дослідженні в повній мірі проявляється правило Шульце-Гарді. Співвідношення коагулюючої спроможності катіонів з різним зарядом є близьким до розрахованих.

### **ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3**

В частині аналізу даних визначено пороги швидкої коагуляції, оцінено електрокінетичні потенціали частинок. Оцінено стабільність вихідного золю за пектрофотометричними даними.

При зміні концентрації фулерену в 10 разів ПШК змінюється не більше ніж в 2 рази. Для двозарядного катіону барію значення ПШК є близькими для систем з різною концентрацією фулерену. Для катіонів з різним зарядом

характерна різна коагулююча спроможність та величина ПШК. З наведених даних можна зробити висновки:

1) Система фулерену в розчиннику вода-ДМСО (1:1 об.:об.) є значно більш стабільною за спектрофотометричним дослідженням ніж система в чистому ДМСО. Отже зберігати такі системи для роботи краще в змішаному розчиннику.

2) Імовірно, для однозарядного катіону натрію характерний вплив меншої кількості явищ, а саме, не характерний вплив адсорбції протіона на поверхні сольватної оболонки.

3) Правила, що наведені в роботі (ДЛФО, Шульце-Гарді, Фольмера тощо.) є справедливими при врахуванні кожного з них. Так як вплив правила Фольмера є меншим ніж правила з теорії ДЛФО.

4) Потенційно перспективним є подальше дослідження коагуляції частинок в системах зі змішаним розчинником типу вода-ДМФ. Важливо дослідити вплив розчинника на проведення експерименту зі зміною концентрації фулерену.

## ВИСНОВКИ

В результаті проведеного дослідження було досягнуто поставлену мету: досліджено процеси, що відбуваються в органогідрозолях фулерену  $C_{70}$ , зокрема, в оргнозолі з різною концентрацією фулерену при коагуляції за допомогою електролітів з катіоном різного заряду.

В процесі виконання роботи приготовано вихідний золь фулерену в розчиннику вода-ДМСО (1:1 об.:об.), досліджено розміри агрегатів фулерену, їх електрокінетичний потенціал, перебіг процесу коагуляції під дією електролітів для робочих систем. Досліджено зміну кривої поглинання та електрокінетичного потенціалу для вихідного золю з часом.

Отримані дані можна застосувати у подальших дослідженнях. Можливе використання цих даних для виготовлення продуктів на основі фулеренів та їх похідних.

Надалі планується поглибити тему одосліджень, а саме провести подібне дослідження для інших типів органозолей з різними розчинниками, концентрацією цих розчинників та концентрацією фулеренів. Можливо дослідити інші фулерени та їх похідні в подібних системах на відповідність правилам Фольмера, Шульце-Гарді та ін.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*. 1985, 318(6042), 162-163.
2. Schultz, H.P. Topological Organic Chemistry. Polyhedranes and Prismanes. *Journal of Organic Chemistry*. 1965, 30 (5), 1361–1364.
3. Krätschmer W., Lamb L D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon. *Nature*. 1990, 34(7), 354–358.
4. Ki-Tae Kim, Min-Hee Jang, Jun-Yeol Kim, Sang Don Kim Effect of preparation methods on toxicity of fullerene water suspensions to Japanese medaka embryos. *Science of The Total Environment* 2010, 408(22), 5606-5612.
5. Rašović I. Water-soluble fullerenes for medical applications. *Materials Science and Technology*. 2017, 33(7), 777-794.
6. Markovic Z., Trajkovic V. Biomedical potential of the reactive oxygen species generation and quenching by fullerenes (C<sub>60</sub>). *Biomaterials*. 2008, 29(26), 16-20.
7. Sharma D., Rai M., Singh A., Gaur R., Sengupta D. Fullerene (C<sub>60</sub> & C<sub>70</sub>)-*Meso*-Tris-4-Carboxyphenyl Porphyrin Dyads Inhibit Entry of Wild-Type and Drug-Resistant HIV-1 Clades B and C *Medical Virology* 2025, 97(2)
8. Coro J., Suárez M., Silva L.S.R., Eguiluz K.I.B., Salazar-Banda G.R. Fullerene applications in fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, 41(40), 17944-17959.
9. Qiu H, Wan J, Zhang J, Wang X, Zhang N, Chen R, Xia Y, Huang L, Wang H Probing Mechanistic Insights into Highly Efficient Lithium Storage of C<sub>60</sub> Fullerene Enabled via Three-Electron-Redox Chemistry *Advanced science* 2021 8(17) 2101759
10. Bakry R., Vallant R. M., Najam-ul-Haq M. Medicinal applications of fullerenes. *Taylor & Francis*. 2007, 2(4), 639-649.
11. Manzetti S., Behzadi H., Andersen O., van der Spoel D. Fullerenes toxicity and electronic properties. *Environmental Chemistry Letters*. 2013, 11, 105–118.

12. Kazemzadeh H., Mozafari M. Fullerene-based delivery systems. *Drug Discovery Today*. 2019, 24(3), 898-905.
13. Stasheuski A, Galievsky V, Stupak A, Dzhagarov B, Choi M, Chung B, Jeong J Photophysical Properties and Singlet Oxygen Generation Efficiencies of Water-Soluble Fullerene Nanoparticles *Photochemistry and photobiology*, 2014, 90 (5), 997-1003
14. Aschberger K., Johnston H. J., Stone V., Aitken R. J. Review of fullerene toxicity and exposure–appraisal of a human health risk assessment, based on open literature. *Regulatory Toxicology*. 2010, 58(3), 455-473.
15. Johnston H. J., Hutchison G. R., Christensen F. M. , Aschberger K., Stone V. The Biological Mechanisms and Physicochemical Characteristics Responsible for Driving Fullerene Toxicity. *Toxicological Sciences*. 2010, 114(2), 162-182.
16. Colvin V. The potential environmental impact of engineered nanomaterials *Nature Biotechnology* 2003 21, 1166–1170
17. Buseck P. R., Tsipursky S. J., Hettich R. Fullerenes from the Geological Environment. *SCIENCE*. 1992, 257(5067), 215-217.
18. Dinadayalane T. C., Leszczynski J. Remarkable diversity of carbon–carbon bonds: structures and properties of fullerenes, carbon nanotubes, and graphene. *Structural Chemistry*. 2010 ,21, 1155–1169.
19. Kroto H. W. The stability of the fullerenes  $C_n$ , with  $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$  and 70. *Nature*. 1987, 329, 529–531.
20. Gallagher S. H., Armstrong R. S., Lay P. A., Reed C. A. Solvent Effects on the Electronic Spectrum of  $C_{60}$ . *The Journal of Physical Chemistry*. 1995, 99(16), 5817-5825.
21. Saraswati T. E., Setiawan U. H., Ihsan M. R., Isnaeni I., Herbani Y. The Study of the Optical Properties of  $C_{60}$  Fullerene in Different Organic Solvents. *Open Chemistry*. 2019, 17(1), 1198-1212.
22. Weaver J.H. Electronic structures of  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  and the fullerides: Photoemission and inverse photoemission studies. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1992, 53(11), 1433-1447.

23. Ma X., Bouchard D. Formation of Aqueous Suspensions of Fullerenes. *Environmental Science & Technology*. 2009, 43(2), 330-336.
24. Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra R., Lorents D. C. Solubility of fullerene (C60) in a variety of solvents. *The Journal of Physical Chemistry*. 1993, 97(13), 3379-3383.
25. Kulkarni P.P., Jafvert C.T. Solubility of C60 in Solvent Mixtures. *Environmental Science & Technology*. 2008, 42(3), 845-851.
26. Makhmanov U., Ismailova O., Kokhkharov A., Zakhidov E., Bakhranov S. Features of self-aggregation of C60 molecules in toluene prepared by different methods. *Physics Letters A*. 2016, 380(24), 2081-2084.
27. Avdeev M. V., Khokhryakov A. A., Tropin T. V., Andrievsky G. V., Klochkov V. K., Derevyanchenko L. I., Rosta L., Garamus V. M., Priezzhev V. B., Korobov M. V., Aksenov V. L. Structural Features of Molecular-Colloidal Solutions of C60 Fullerenes in Water by Small-Angle Neutron Scattering. *Langmuir*. 2004, 20(11), 4363–4368.
28. Iglesias-Groth S., Cataldo F., Manchado A. Infrared spectroscopy and integrated molar absorptivity of C60 and C70 fullerenes at extreme temperatures. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 2011, 413(1), 213-222.
29. Johnson R. D., Meijer G., Salem J. R., Bethune D. S. 2D nuclear magnetic resonance study of the structure of the fullerene C70. *J. Chem. Soc.* 1991, 113(9), 3619–3621.
30. Parker D. H., Wurz P., Chatterjee K., Lykke K. R., Hunt J. E., Pellin M. J., Hemminger J. C., Gruen D. M., Stock L. M. High-yield synthesis, separation, and mass-spectrometric characterization of fullerenes C60 to C266. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113(20), 7499–7503.
31. Gündoğdu Y. Third-order nonlinear optical properties of fullerene C60 in organic solvents using femtosecond laser z-scan. *Indian Journal of Physics*. 2023, 176(97), 915–922.

32. Mchedlov-Petrosyan N.O., Kamneva N.N., Al-Shuuchi Y.T.M., Marynin A.I. Interaction of C60 aggregates with electrolytes in acetonitrile. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017, 516, 345-353.
33. Alfè M., Apicella B., Barbella R., Bruno A., Ciajolo A. Aggregation and interactions of C60 and C70 fullerenes in neat N-methylpyrrolidinone and in N-methylpyrrolidinone/toluene mixtures. *Chemical Physics Letters*. 2005, 405(1), 193-197.
34. Mchedlov-Petrosyan N.O., Kamneva N.N., Al-Shuuchi Y.T.M., Marynin A.I., Zozulia O.S. Formation and ageing of the fullerene C60 colloids in polar organic solvents. *Journal of Molecular Liquids*. 2017, 235, 98-103.
35. Islamova N. I., Kinchin A. N., Kozlov A. V., Kolker A. M. Solubility of C60 fullerene in o-dichlorobenzene–tetrachloromethane mixtures. *Mendeleev Communications*. 2005, 15(2). 86-87.
36. Rudalevige T., Francis A. H., Zand R. Spectroscopic Studies of Fullerene Aggregates. *The Journal of Physical Chemistry*. 1998, 102(48), 9797-9802.
37. Gigault, J.; Budzinski, H. Selection of an appropriate aqueous nano- fullerene (nC60) preparation protocol for studying its environmental fate and behavior. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2016. 80. 1-11.
38. Aksenov V.L., Avdeev M.V., Tropin T.V., Priezzhev V.B., Schmelzer J.W.P. Cluster growth and dissolution of fullerenes in non-polar solvents. *Journal of Molecular Liquids*. 2006, 127(1-3), 142-144.
39. Mchedlov-Petrosyan N. O. Fullerenes in molecular liquids. Solutions in “good” solvents: Another view. *Journal of Molecular Liquids*. 2011, 161(1), 1-12.
40. Nath S., Pal H., Sapre A. Effect of solvent polarity on the aggregation of C60. *Chemical Physics Letters*. 2000, 327, 143-148.
41. Brant J. A., Labille J., Bottero J.-Y., Wiesner M. R. Characterizing the Impact of Preparation Method on Fullerene Cluster Structure and Chemistry. *Langmuir*. 2006, 22(8), 3878-3885.

42. Brant, J. A.; Labille, J.; Bottero, J.-Y.; Wiesner, M. R. Characterizing the Impact of Preparation Method on Fullerene Cluster Structure and Chemistry. *Langmuir*. 2006. 22 (8). 3878-3885.
43. Brant, J.; Lecoanet, H.; Hotze, M.; Wiesner, M. Comparison of Electrokinetic Properties of Colloidal Fullerenes (n-C60) Formed Using Two Procedures. *Environmental Science & Technology*. 2005. 39 (17). 6343-6351.
44. Deguchi S., Mukai S., Tsudome M., Horikoshi K. Facile Generation of Fullerene Nanoparticles by Hand-Grinding. *Advanced Materials*. 2006, 18(6), 729-732.
45. Deguchi S., Mukai S., Yamazaki T., Tsudome M., Horikoshi K. Nanoparticles of Fullerene C60 from Engineering of Antiquity. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010, 114(2), 849-856.
46. Murthy, C. N.; Geckeler, K. E. The water-soluble  $\beta$ -cyclodextrin-[60]fullerene complex. *Chemical Communications*. 2001. (13). 1194-1195.
47. Guldi, D. M.; Huie, R. E.; Neta, P.; Hungerbühler, H.; Asmus, K.-D. Excitation of C60, solubilized in water by triton X-100 and  $\gamma$ -cyclodextrin, and subsequent charge separation via reductive quenching. *Chemical Physics Letters*. 1994. 223 (5). 511-516.
48. Murthy, C. N. Nanoencapsulation of Fullerenes in Organic Structures with Nonpolar Cavities. *Hyperfine Interactions*. 2005. 160 (1). 189-192. DOI: 10.1007/s10751-005-9163-7
49. Deguchi S., Alargova R. G., Tsujii K. Stable Dispersions of Fullerenes, C60 and C70, in Water. Preparation and Characterization. *Langmuir*. 2001, 17(19), 6013-6017.
50. Mchedlov-Petrossyan N. O. Fullerenes in molecular liquids. Solutions in “good” solvents: Another view. *Journal of Molecular Liquids*. 2011, 161(1), 1-12.
51. Nath S., Pal H., Palit D. K., Sapre A. V., Mittal J. P. Aggregation of Fullerene, C60, in Benzonitrile. *J. Phys. Chem. B*. 1998, 102(50), 10158–10164.

52. Wei X., Wu M., Qi L., Xu Z Selective solution-phase generation and oxidation reaction of C<sub>60</sub>n- (n = 1,2) and formation of an aqueous colloidal solution of C<sub>60</sub>. *Journal of the Chemical Society*. 1997,(7), 1389-1394.

53. Zhou X., Liu J., Jin Z., Gu Z., Wu Y., Sun Y. Solubility of Fullerene C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in Toluene, o-Xylene and Carbon Disulfide at Various Temperatures. *Fullerene Science and Technology*. 1997, 5(1), 285-290.

54. Tseluikin, V.; Tolstova, I.; Gun'kin, I.; Pankst'yanov, A. Preparation of Aqueous Colloidal Dispersion of C<sub>60</sub> Fullerene. *Colloid Journal*. 2005. 67. 522-523.

55. Tseluikin, V.; Chubenko, I.; Gun'kin, I.; Pankst'yanov, A. Colloidal dispersion of fullerene C<sub>60</sub> free of organic solvents. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2006. 79. 325-326.

56. Целуйкін, В. Н.; Канаф'єва, А. О.; Невірна, О. Г. О водних дисперсіях фуллерену С<sub>60</sub>. *Конденсовані середовища і міжфазні межі*. 2012. 14 (3). 390-392.

57. Chen K.L., Elimelech M. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C<sub>60</sub>) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *J. Colloid Interface Sci*. 2007, 309(1), 126-134.

58. Deguchi S., Yamazaki T., Mukai S., Usami R., Horikoshi K. Stabilization of C<sub>60</sub> nanoparticles by protein adsorption and its implications for toxicity studies. *Chem Res Toxicol*. 2007, 20(6), 854-858.

59. Shinohara N., Matsumoto T., Gamo M., Miyauchi A., Endo S., Yonezawa Y., Nakanishi J. Is Lipid Peroxidation Induced by the Aqueous Suspension of Fullerene C<sub>60</sub> Nanoparticles in the Brains of *Cyprinus carpio*? *Environmental Science & Technology*. 2009, 43(3), 948-953.

60. Мчедлов-Петросян М., Розчини фуллерену С<sub>60</sub>: колоїдний аспект. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2010. 1 (1). 19-37

61. Prylutskyy Y.; Petrenko V.; Ivankov O.; Kyzyma O.; Bulavin L.; Litsis O.; Evstigneev M.; Cherepanov V.; Naumovets A.; Ritter U On the Origin of C<sub>60</sub> Fullerene Solubility in Aqueous Solution *Langmuir* 2014, 30(14) 3967–3970

62. Марфунін М.О. ФОРМУВАННЯ АГРЕГАТИВ ФУЛЕРЕНУ C70 ТА КОАГУЛЯЦІЯ ЕЛЕКТРОЛІТАМИ В РОЗЧИННИКАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ  
Дисертація на здобуття наук. ступ. док. філософії за спец. 02.00.04 - фізична хімія, Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків, 2024.

63. Brant, J.; Lecoanet, H.; Wiesner, M. R. Aggregation and Deposition Characteristics of Fullerene Nanoparticles in Aqueous Systems. *Journal of Nanoparticle Research*. 2005. 7 (4). 545-553. DOI: 10.1007/s11051-005-4884-8

64. Lyklema J. Overcharging, Charge Reversal: Chemistry or Physics? *Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006, 291, 3-12.

65. Mikheev I, Bolotnik T, Volkov D, MV Korobov M, Proskurnin M Approaches to the determination of C60 and C70 fullerene and their mixtures in aqueous and organic solutions *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2016, 7 (1), P. 104–110

66. Mchedlov-Petrossyan N.; Marfunin M.; Volodymyr Klochkov V.; Petro Radionov P HYDROSOL OF C70 FULLERENE: SYNTHESIS AND STABILITY IN ELECTROLYTIC SOLUTIONS *PHYSICAL CHEMISTRY* 2021 87(10) 63-73

67. Mchedlov-Petrossyan N. O., Marfunin M. O., Tykhonov V.O., Shekhovtsov S.V. Unexpected Colloidal Stability of Fullerenes in Dimethyl Sulfoxide and Related Systems. *Langmuir*, 2022. 38 (32), 10000–10009

68. Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Al-Shuuchi, Y.; Kamneva, N. N.; Marynin, A I.; Kryshstal, O. P. Properties of the fullerene C60 colloid solutions in acetonitrile as prepared by Deguchi's hand-grinding method. *Kharkiv University Bulletin. Chemical Series*. 2015. 0 (25). 5-11.

69. Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Kamneva, N. N.; Al-Shuuchi, Y. T. M.; Marynin, A. I. Interaction of C60 aggregates with electrolytes in acetonitrile. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. 516. 345-353. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.12.035

70. Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Kamneva, N. N.; Al-Shuuchi, Y. T. M.; Marynin, A. I.; Zozulia, O. S.; Kryshstal, A. P.; Klochkov, V. K.; Shekhovtsov, S. V.

Towards better understanding of C60 organosols. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. 18 (4). 2517-2526.

71. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Al-Shuuchi, Y. T. M.; Kamneva, N. N.; Marynin, A. I.; Klochkov, V. K. Interactions of Nanosized Aggregates of Fullerene C60 with Electrolytes in Methanol: Coagulation and Overcharging of Particles. *Langmuir*. 2016. 32 (39). 10065-10072.

72. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Kamneva, N. N.; Al-Shuuchi, Y. T. M.; Marynin, A. I.; Shekhovtsov, S. V. The peculiar behavior of fullerene C60 in mixtures of ‘good’ and polar solvents: Colloidal particles in the toluene–methanol mixtures and some other systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016.

73. Blanco Montoya, V. Effect of UV light irradiation on fullerenes in environmental matrices. *Repositorio Digital de la Universidad Politécnica de Cartagena*. 2015. 58.

74. Ma, X.; Bouchard, D. Formation of Aqueous Suspensions of Fullerenes. *Environmental Science & Technology*. 2009. 43 (2). 330-336.

75. Labille, J.; Masion, A.; Ziarelli, F.; Rose, J.; Brant, J.; Villiéras, F.; Pelletier, M.; Borschneck, D.; Wiesner, M. R.; Bottero, J.-Y. Hydration and Dispersion of C60 in Aqueous Systems: The Nature of Water–Fullerene Interactions. *Langmuir*. 2009. 25 (19). 11232-11235.

76. Mchedlov-Petrosyan, N.; Kriklya, N.; Al-Shuuchi, Y. T. M.; Marynin, A.; Zozulia, O. Formation and ageing of the fullerene C60 colloids in polar organic solvents. *Journal of Molecular Liquids*. 2016. 235.

77. Ghosh, H. N.; Sapre, A. V.; Mittal, J. P. Aggregation of C70 in Solvent Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996. 100 (22). 9439-9443.

78. Mchedlov-Petrosyan, N. O. Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry. *Chemical Reviews*. 2013. 113 (7).

79. Alargova, R. G.; Deguchi, S.; Tsujii, K. Stable Colloidal Dispersions of Fullerenes in Polar Organic Solvents. *Journal of the American Chemical Society*. 2001. 123 (43). 10460-10467

80. Rudalevige, T.; Francis, A. H.; Zand, R. Spectroscopic Studies of Fullerene Aggregates. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1998. 102 (48). 9797-9802.

81. Deguchi, S.; Alargova, R. G.; Tsujii, K. Stable Dispersions of Fullerenes, C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>, in Water. Preparation and Characterization. *Langmuir*. 2001. 17 (19). 6013-6017.

82. Мчедлов-Петросян М., Розчини фулерену С<sub>60</sub>: колоїдний аспект. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2010. 1 (1). 19-37

83. Mchedlov-Petrossyan, N.; Klochkov, V.; Andrievsky, G. Colloidal dispersions of fullerene C<sub>60</sub> in water: some properties and regularities of coagulation by electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1997. 93. 4343-4346.

84. Andrievsky, G. V.; Kosevich, M. V.; Vovk, O. M.; Shelkovsky, V. S.; Vashchenko, L. A. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1995. (12). 1281-1282.

85. Chen, K. L.; Elimelech, M. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C<sub>60</sub>) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *J Colloid Interface Sci*. 2007. 309 (1). 126-134. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.01.074

86. Ostwald W. Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, Vol. 2, part 1. Leipzig, Germany, 1896. Ostwald W. Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1897;22,289.

87. Ostwald W. Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1897;22,289.

88. "Ostwald ripening", IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), 1997. Online corrected version, 2006.

89. Adamson AW. Physical Chemistry of Surfaces, 3rd. ed. John Wiley & Sons, New York, 1976.

90. B. V. Derjaguin, N. V. Churaev and V. M. Muller, Surface Forces, Izd. Nauka, Moscow, 1985

91. Bockris JO'M, Reddy AKN. Modern Electrochemistry, 1973;2, Plenum, New York.

92. Rakshit A , Naskar B , Moulik S Colloid stability and Schulze – Hardy rule: Its origin and new inputs *Accounts of Chemical Education and Research*,2022 1(1) pp.11-18
93. Mchedlov-Petrosyan N.O., Marfunin N.A. Behavior of fullerene C<sub>70</sub> in binary organic solvent mixtures as studied using UV-Vis spectra and dynamic light scattering. *Kharkiv University Bulletin. Chemical Series*, 2019. (33), 77-87.
94. Trefalt G. Derivation of the inverse Schulze-Hardy rule *Phys. Rev. E*. 2016 93 032612
95. Frenkel J. A General Theory of Heterophase Fluctuations and Pretransition Phenomena Available to Purchase *J. Chem. Phys.* 7, 538–547 (1939))
96. Andrievsky, G. V.; Klochkov, V. K.; Karyakina, E. L.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Studies of aqueous colloidal solutions of fullerene C<sub>60</sub> by electron microscopy. *Chemical Physics Letters*. 1999. 300 (3). 392-396. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)01393-1
97. Mchedlov-Petrosyan, N.; Klochkov, V.; Andrievsky, G. Colloidal dispersions of fullerene C<sub>60</sub>in water: some properties and regularities of coagulation by electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1997. 93. 4343-4346.
98. Miljevic, B.; Hedayat, F.; Stevanovic, S.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E.; Ristovski, Z. D. To Sonicate or Not to Sonicate PM Filters: Reactive Oxygen Species Generation Upon Ultrasonic Irradiation. *Aerosol Science and Technology*. 2014. 48 (12). 1276-1284.
99. Chen K., ElimelechM. Aggregation and Deposition Kinetics of Fullerene (C<sub>60</sub>) Nanoparticles. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*. 2007, 22, 10994-1001.
100. Zhang, L.; Zhao, Q.; Wang, S.; Mashayekhi, H.; Li, X.; Xing, B. Influence of ions on the coagulation and removal of fullerene in aqueous phase. *Science of The Total Environment*. 2014. 466-467. 604-608.
101. Mchedlov-Petrosyan, N. O. Fullerenes in Aqueous Media: A Review. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2020. 55 (6). 361-391.

102. Fang, H.; Shen, B. B.; Jing, J.; Lu, J. L.; Wang, Y. Stability of C60 nanoparticles in aquatic systems. *Huan Jing Ke Xue*. 2014. 35 (4). 1337-1342.
103. Mchedlov-Petrosyan, N. Fullerenes in molecular liquids. Solutions in “good” solvents: Another view. *Journal of Molecular Liquids*. 2011. 161 1-12.
104. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Klochkov, V. K.; Andrievsky, G. V.; Karyakina, E. L.; Ishchenko, A. A. Interaction between cationic dyes and colloidal particles in a C60 hydrosol. *Mendeleev Communications*. 1999. 9 (2). 63-64.
105. Zhang, L.; Zhao, Q.; Wang, S.; Mashayekhi, H.; Li, X.; Xing, B. Influence of ions on the coagulation and removal of fullerene in aqueous phase. *Science of The Total Environment*. 2014. 466-467. 604-608.
106. Mchedlov-Petrosyan N. O., Klochkov V. K., Andrievsky G. V. Colloidal dispersions of fullerene C60 in water: some properties and regularities of coagulation by electrolytes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, 93, 4343-4346.
107. Reed C. A., Bolskar R. D. Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations. *Chem. Rev.* 2000, 100(3), 1075–1120.
108. Mrzel A, Mertelj A, Omerzu A Čopič M Mihailovic D Investigation of Encapsulation and Solvatochromism of Fullerenes in Binary Solvent Mixtures *J. Phys. Chem. B* 1999, 103(51) 11256–11260
109. Alerts G. Solvent Polarity Considerations Are Unable to Describe Fullerene Solvation Behavior *J. Phys. Chem. B* 2014, 118, 12, 3378–3384
110. Deguchi, S.; Mukai, S.; Tsudome, M.; Horikoshi, K. Facile Generation of Fullerene Nanoparticles by Hand-Grinding. *Advanced Materials*. 2006. 18 (6). 729-732.
111. Maciel, C.; Fileti, E. Solvation properties of C60 fullerene in water-DMSO mixtures. 2013. 1331
112. Stasheuski A, Galievsky V, Stupak A, Dzhagarov B, Choi M, Chung B, Jeong J Photophysical Properties and Singlet Oxygen Generation Efficiencies of Water-Soluble Fullerene Nanoparticles 2014 90(5) 997-1003
113. Delgado, A. V.; González-Caballero, F.; Hunter, R. J.; Koopal, L. K.; Lyklema, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of*

*Colloid and Interface Science*. 2007. 309 (2). 194-224. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.12.075.

114. Ohshima, H. A Simple Expression for Henry's Function for the Retardation Effect in Electrophoresis of Spherical Colloidal Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1994. 168 (1). 269-271. DOI: 10.1006/jcis.1994.1419