

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

Кафедра фізичної хімії

УДК 544.77.052.21

До захисту допускаю

 в.о. завідувача кафедри

« » травня 2023 р. к.х.н., доц. О. В. Лебідь

**ПОРІВНЯННЯ КОАГУЛЮЮЧОЇ ДІЇ ІОНІВ РІЗНОГО ЗАРЯДНОГО ТИПУ ТА
ГІДРОФІЛЬНОСТІ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ
НАНОДИСПЕРСІЙ**

Кваліфікаційна робота магістра
II курсу хімічного факультету
**ГАЙДАРА ВЛАДИСЛАВА
ІГОРОВИЧА**

Науковий керівник
к.х.н., доцент зво



Анна ЛАГУТА

ХАРКІВ 2023

РЕФЕРАТ

Робота складається з 2 розділів, містить 57 сторінок, 1 таблицю, 43 рисунки, 12 рівнянь, 28 літературних джерела.

Об'єкт дослідження: водно-органічні дисперсії окислених моношарових вуглецевих нанотрубок.

Мета: визначити пороги швидкої коагуляції водно-органічних дисперсій окислених одношарових нанотрубок натрій хлоридом, барій хлоридом, нейтральним червоним (НЧ), цетилтриметиламмоній бромідом (ЦТАБ) і тетрафенілфосфоній хлоридом (ТФФХ), а також значення дзета-потенціалу колоїдних частинок у присутності натрій хлориду, барій хлориду, НЧ, ЦТАБ і ТФФХ.

Гідродинамічний розмір і дзета-потенціал колоїдних частинок у водно-органічних дисперсіях були оцінені методом динамічного розсіювання світла за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS Malvern.

Під час виконання роботи проведено огляд літератури, розглянуто методи синтезу та галузі застосування нанотрубок, опановано метод динамічного розсіювання світла, досліджено вплив електролітів на стійкість водно-органічних дисперсій нанотрубок.

Було виконано поставлені задачі; визначено розміри частинок і дзета-потенціал водно-органічних дисперсій нанотрубок; одержано пороги швидкої коагуляції: для системи 80 об% етанолу – $1,8 \pm 0,2$ ммоль/л NaCl, $(5,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$ ммоль/л BaCl₂, $(42 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ ммоль/л НЧ, 11 ± 1 ммоль/л ЦТАБ; для системи 80 об% ацетонітрилу – $2,0 \pm 0,4$ ммоль/л NaCl, $(8,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ ммоль/л BaCl₂, $(44 \pm 3) \cdot 10^{-3}$ ммоль/л НЧ, $7,6 \pm 0,1$ ммоль/л ЦТАБ, $8,8 \pm 0,1$ ммоль/л ТФФХ; для системи 95 об% ДМСО – 96 ± 4 ммоль/л NaCl, $1,5 \pm 0,5$ ммоль/л BaCl₂.

Ключові слова: ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ, КОЛОЇДНА СИСТЕМА, ЕЛЕКТРОЛІТИ, КОАГУЛЯЦІЯ, ВОДНО-ОРГАНІЧНІ ДИСПЕРСІЇ, ДИНАМІЧНЕ РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА, ДЗЕТА-ПОТЕНЦІАЛ, ЕТАНОЛ, АЦЕТОНІТРИЛ, ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД.

ABSTRACT

The work consists of 2 sections, contains 57 pages, 1 tables, 43 figures, 12 equations, 28 literature sources.

Object of study: water-organic dispersions of oxidized single-walled carbon nanotubes.

Purpose: to determine the thresholds of rapid coagulation of water-organic dispersions of oxidized single-layer nanotubes with sodium chloride, barium chloride, neutral red (NR), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and tetraphenylphosphonium chloride (TPhPC), as well as the value of the zeta potential of colloidal particles in the presence of sodium chloride, barium chloride, NR, CTAB, and TPhPC.

Dynamic light scattering was applied to determine hydrodynamic size and zeta potential of colloidal particles in aqueous-organic dispersions with using a Zetasizer Nano ZS Malvern Instrument apparatus.

A literature review was carried out during the study, methods of synthesis and fields of application of nanotubes were considered, the method of dynamic light scattering was mastered, the effect of electrolytes on the stability of aqueous-organic dispersions of nanotubes was investigated.

The tasks were achieved. Particle sizes and zeta-potential of water-organic dispersions of nanotubes were determined. Calculated thresholds of rapid coagulation are $1,8 \pm 0,2$ mM NaCl, $(5,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$ mM BaCl₂, $(42 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ mM NR, $6,7 \pm 0,2$ mM CTAB for ethanol; $2,0 \pm 0,4$ mM NaCl, $(8,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ mM BaCl₂, $(44 \pm 3) \cdot 10^{-3}$ mM NR, $7,6 \pm 0,1$ mM CTAB, $8,8 \pm 0,1$ mM TPhPC for acetonitrile; 96 ± 4 mM NaCl, $1,5 \pm 0,5$ mM BaCl₂ for DMSO.

Key words: CARBON NANOTUBE, COLLOIDAL SYSTEM, ELECTROLYTE, COAGULATION, WATER-ORGANIC DISPERSIONS, DYNAMIC LIGHT SCATTERING, ZETA-POTENTIAL, ETHANOL, ACETONITRILE, DIMETHYL SULFOXIDE.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1 Вуглецеві нанотрубки.....	8
1.2 Базові структури нанотрубок.....	8
1.3 Синтез	12
1.3.1 Метод електродугового розряду.....	12
1.3.2 Метод лазерної абляції	13
1.3.3 Хімічне осадження з парової фази	13
1.3.4 Метод полум'яного синтезу	14
1.3.5 Хімічне осадження з парової фази у плазмі	14
1.4 Очищення нанотрубок.....	15
1.4.1 Хімічне та фізичне очищення	15
1.4.2 Ультразвук	16
1.4.3 Очистка нанотрубок поверхнево-активними речовинами	16
1.4.4 Багатоступенева очистка	17
1.5 Властивості нанотрубок	17
1.5.1 Механічні та електронні властивості нанотрубок	17
1.5.2 Термічні, оптичні та хімічні властивості нанотрубок	18
1.6. Функціоналізація нанотрубок.....	18
1.6.1 Ковалентна та нековалентна функціоналізація	19
1.6.2 Токсичність нанотрубок	19
1.7 Застосування нанотрубок.....	19
1.7.1 Сенсори	20
1.7.2 Нанотрубки у суперконденсаторах і датчиках.....	20
1.7.3 Вбудована електроніка на гнучких підкладках.....	21
1.7.4 Зберігання водню	21
1.7.5 Композити.....	21
1.7.6 Генна інженерія.....	22
1.8 Теоретичні основи методики експерименту	22
1.8.1 Поріг коагуляції та дзета-потенціал	22
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	30
2.1 Обладнання та реактиви.....	30
2.1.1 Вимірювальна техніка.....	30

	5
2.1.2 Посуд	30
2.1.3 Реактиви	31
2.2 Приготування робочих розчинів і проведення експерименту	31
2.3 Результати	32
2.3.1 Визначення швидкості коагуляції під дією NaCl, BaCl ₂ , HCl, ЦТАБ і ТФФХ у розчинах 80 об% етанолу, 80 об% ацетонітрилу та 95 об% ДМСО	32
2.3.2 Визначення порогів швидкої коагуляції для систем 80 об% етанолу, 80 об% ацетонітрилу та 95 об% диметилсульфоксиду при дії NaCl, BaCl ₂ , HCl, ЦТАБ та ТФФХ	39
2.3.3 Визначення дзета-потенціалу частинок нанотрубок у системах 80 об% етанолу, 80 об. % ацетонітрилу та 95 об% ДМСО при додаванні електролітів	48
ВИСНОВКИ	53
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	55

ВСТУП

Нині дослідження здебільшого зосереджені на нанотехнологіях і наноматеріалах. Розвиток нанотехнологій є шляхом до великої кількості інновацій та розвитку науки на наноскопічному рівні. Нанотехнологія є перспективною основою для інших технологій на мікроскопічному рівні. Нанотрубки стимулювали інтерес до фундаментальних досліджень у нанотехнології, а також сформували передові точки зору. Нанотрубка представляє собою конструкцію циліндричної форми, що використовується як об'єкт у різноманітних дослідженнях.

Вуглець відіграє важливу роль як основний елемент, що формує нанотрубку. Цей елемент під шостим порядковим номером IV групи періодичної таблиці Д. І. Менделєєва має наполовину заповнені зовнішні орбіталі. Така конфігурація дає можливість утворювати більш складні сполуки, ніж інші елементи. Специфіками, через які вуглецеві нанотрубки стали важливим параметром у теорії досліджень, а також перспективним у своєму застосуванні, є їх довжина та діаметр. Вуглецеві нанотрубки мають довжину до мікрона та діаметр у діапазоні нанометрів, що відповідає великому пропорційному співвідношенню. Вони мають форму $1D$, що дозволяє змінювати або утворювати різноманітні цікаві властивості, такі як механічні, електронні, а також молекулярні. За своєю будовою вони виглядають як циліндрична структура із шестикутним розміщенням атомів Вуглецю, що знаходяться у sp^2 -гібридизованому стані. Нанотрубка є полою, а поверхня складається з одного або кількох шарів листа графену.

Для чіткого розуміння всіх аспектів вуглецевих нанотрубок, варто мати повну характеристику щодо структури та властивостей графену і графіту, бо останній утворений листами подібними до графену. У графіті розміщені атоми Вуглецю таким чином, щоб його структура відповідала плоскому листу з гексагональною решіткою, де атоми Вуглецю знаходяться на відстані 0,142 нм. Графен було описано в 1962 році Бохемом та представляє собою одноатомний шар Вуглецю, що упакований у двовимірну стільникову решітку, у якій розміщення Вуглецю – 1:3, тобто на один атом Вуглецю припадає три інші сусідні атоми Вуглецю. Різноманітні форми Вуглецю, такі як, графіт, фулерен, дерев'яне вугілля та вуглецеві нанотрубки, мають базову структурну одиницю та основну структурну одиницю – графен. Властивості, що обумовлені структурою графену – легкі, тонкі, міцні, проводять електрику і проводять тепло. Якщо ж розглянути багат шарові нанотрубки, то відстань між площинами складає 0,4 нм. Графіт можна зустріти в

метеоритах, магматичних і метаморфічних породах, а також породах, пов'язаних зі слюдою, кальцитом і турмаліном. Графіт існує у двох геометричних формах із однаковими фізичними властивостями, такими як гексагональна та ромбоєдрична геометрія, тобто альфа та бета форми, відповідно.

Перспектива застосування: використання у лампах змінного току в якості електроду, датчики тиску у вугільних мікрофонах, батарейки, олівці, мастила та багато іншого.

Нанотрубки в десятки–сотні разів міцніші за сталь, але в той же час є дуже гнучкими. Застосування нанотрубок у медицині має величезний потенціал, однак на даний час не має такого широкого розповсюдження через недостатньо вивчену токсичність на живі організми. Широке їх споживання робить важливим необхідність приготування водних або органічних дисперсних систем нанотрубок. Вуглецеві нанотрубки мають високу електропровідність через наявність делокалізованих електронів.

Особливий інтерес для екології являє руйнування дисперсних систем у стічних водах, для чого широко використовують коагуляцію електролітами. Попри такі широкі можливості нанотрубок, вони погано розчиняються у неорганічних та органічних розчинниках, тому часто застосовують обробку ультразвуком.

Мета роботи: визначити пороги швидкої коагуляції водно-органічних дисперсій окислених одношарових нанотрубок натрій хлоридом, барій хлоридом, нейтральним червоним (НЧ), цетилтриметиламмоній бромідом (ЦТАБ) і тетрафенілфосфоній хлоридом (ТФФХ), а також значення дзета-потенціалу колоїдних частинок у присутності натрій хлориду, барій хлориду, НЧ, ЦТАБ і ТФФХ.

Поставлені задачі:

1. Приготувати вихідні водні дисперсії окислених моношарових нанотрубок.
2. Приготувати робочі дисперсії окислених моношарових нанотрубок із водно-органічним дисперсійним середовищем.
3. Приготувати робочі дисперсії окислених моношарових нанотрубок із водно-органічним дисперсійним середовищем, що містять різну концентрацію електролітів: NaCl, BaCl₂, нейтрального червоного, цетилтриметиламмоній броміду та тетрафенілфосфоній хлориду.
4. Визначити розміри частинок дисперсної фази та значення дзета-потенціалу методом динамічного розсіювання у світла робочих колоїдних розчинів.
5. Розрахувати значення порогів швидкої коагуляції у системах, що містять 80 об% етанолу, 80 об% ацетонітрилу та 95 об% ДМСО у присутності електролітів: NaCl, BaCl₂, нейтрального червоного, цетилтриметиламмоній броміду та тетрафенілфосфоній хлориду.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Вуглецеві нанотрубки

Вуглець являє собою хімічний елемент під номером 6 та з електронною конфігурацією: $1s^2 2s^2 2p^2$. Вуглець у збудженому стані має чотири неспарені електрони та гібридизується у sp -, sp^2 - або sp^3 -стани. Стабільні нанорозмірні матеріали цього елемента у sp^2 -гібридному стані, такі як графен, фуллерени і вуглецеві нанотрубки відкривають широкий спектр досліджень у області нанотехнологій. Значна частина фізичних властивостей вуглецевих нанотрубок подібна до тих, що характерні графену. Атоми Вуглецю у графені є щільно упаковані і мають вигляд гексагонального візерунку з sp^2 -зв'язками. Такий візерунок притаманний і для інших матеріалів із sp^2 -зв'язками – фуллеренів і вуглецевих нанотрубок [1].

У свою чергу вуглецева нанотрубка представляє собою згорнутий у циліндр лист графену. Довжини трубок варіюються від 1 мкм до декількох сантиметрів. У залежності від кількості шарів виділяють моношарові вуглецеві нанотрубки із (МШВНТ), що являють шар графену діаметром 1–2 нм, двошарові вуглецеві нанотрубки (ДВШНТ), що мають внутрішній діаметр 1–3 нм та зовнішній діаметр 2–4 нм, а також багатошарові вуглецеві нанотрубки (БШВНТ) із діаметром від 2 нм до 50 нм. Діапазон відстаней між шарами багатошарових нанотрубок становить від 0,34 нм до 0,39 нм. Внутрішній діаметр БШВНТ варіюється від 0,4 нм до декількох нанометрів у залежності від кількості шарів. Кінці нанотрубок часто представляють собою закриті куполоподібні молекули напівфуллерену (п'ятикутні дефекти).

ВНТ скупчуються з утворенням пучків (мотузок). Структура такої мотузки МШВНТ є гексагонально організованою.

1.2 Базові структури нанотрубок

У sp^2 -гібридному стані Вуглець утворює шарувату конструкцію із слабким зв'язком, утвореним Ван-дер-Ваальсовими взаємодіями, та міцним ковалентним зв'язком. Виходячи з того, що вуглецеві нанотрубки представляють собою модифіковані листи графену, то для розуміння структури вуглецевих нанотрубок, треба розуміти перш за все структуру самого графену.

Лист графену представлено на рисунку 1.1, він відповідає одному плоскому шару графіту. Решітка графену утворена двома базисами векторів a_1 та a_2 . Базисні вектори $a_1 = a(\sqrt{3}, 0)$, $a_2 = a(\sqrt{3}/2, 3/2)$ оцінюються, як $|a_1| = |a_2| = a\sqrt{3}$, де a – довжина зв'язку C-C величиною 0,142 нм. Елементарна комірка графену має два атома (X, Y), які також показано на рисунку 1.1. Центри двох шестикутників об'єднані між собою векторним сполученням і являють собою хіральний вектор. Хіральність є основною ознакою пізнання електричних властивостей вуглецевих нанотрубок. Цей вектор виражається двома цілими числами m та n , які відносяться до них, утворюючи множину структур. Структура нанотрубки буде зигзагоподібною при $m = 0$. Нанотрубки будуть мати структуру «крісло» при $n = m$. Також можливим є утворення хіральних структур [11].

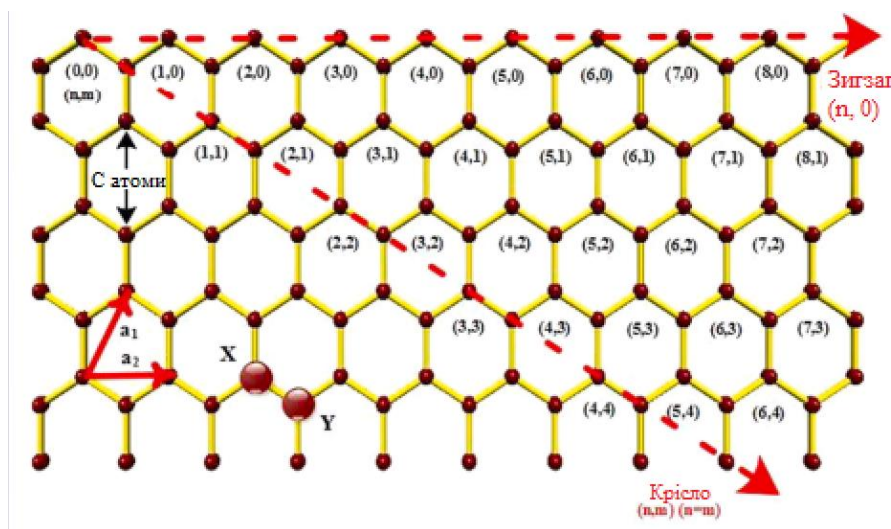


Рисунок 1.1 Схематична структура одного плоского графенового листа графіту із хіральністю (n, m)

Вуглецеві нанотрубки представляють собою циліндричну структуру, яка утворюється з прямокутної смужки листа графену. Процес перетворення прямокутного графенового листа на зигзагоподібну структуру вуглецевої нанотрубки можна побачити на рисунку 1.2. На цьому рисунку показано перетворення графенового листа $n, m = 13, 0$ на зигзагоподібну структуру вуглецевої нанотрубки з $n, m = 10, 0$. Хіральний вектор $C = na_1 + ma_2$ (a_1 та a_2 – вектори базових комірок графіту) дає змогу визначити радіус трубки (D) та показує напрямлення кочення листа графену, відповідно.

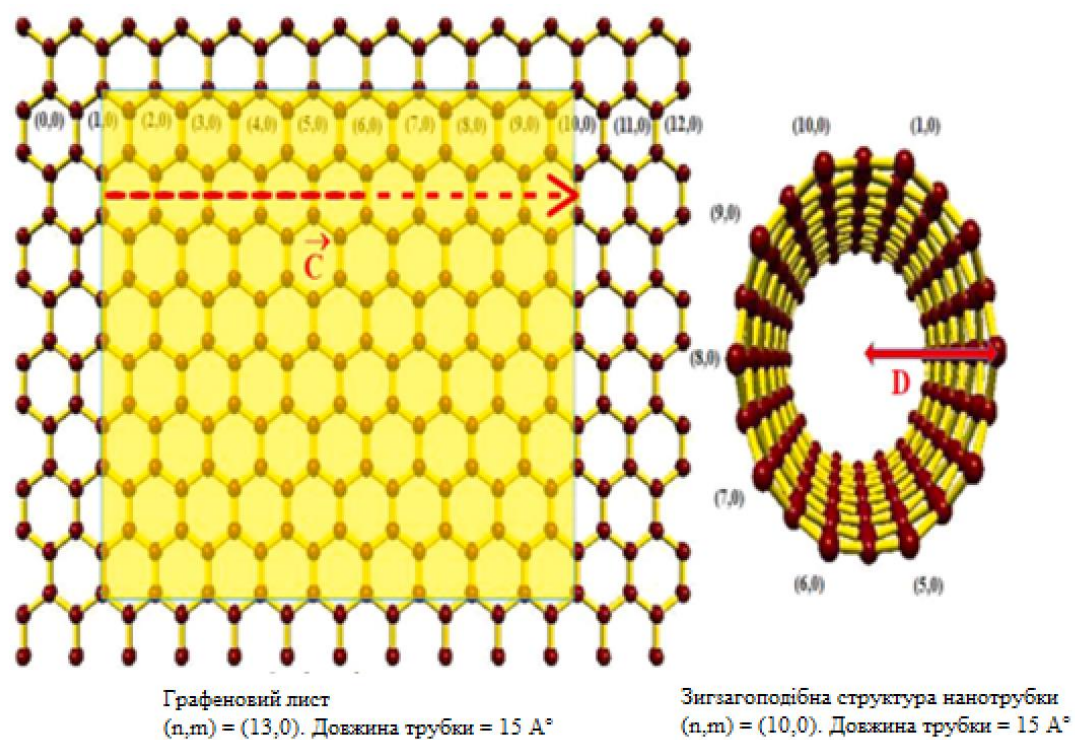


Рисунок 1.2 Зигзагоподібна вуглецева нанотрубка ($n, m = 10, 0$) з графенового листа ($n, m = 12, 0$) та плоский графеновий лист із графіту із хіральністю (n, m)

Різні види хіральності представлено на рисунках 1.3, 1.4, 1.5, 1.6.

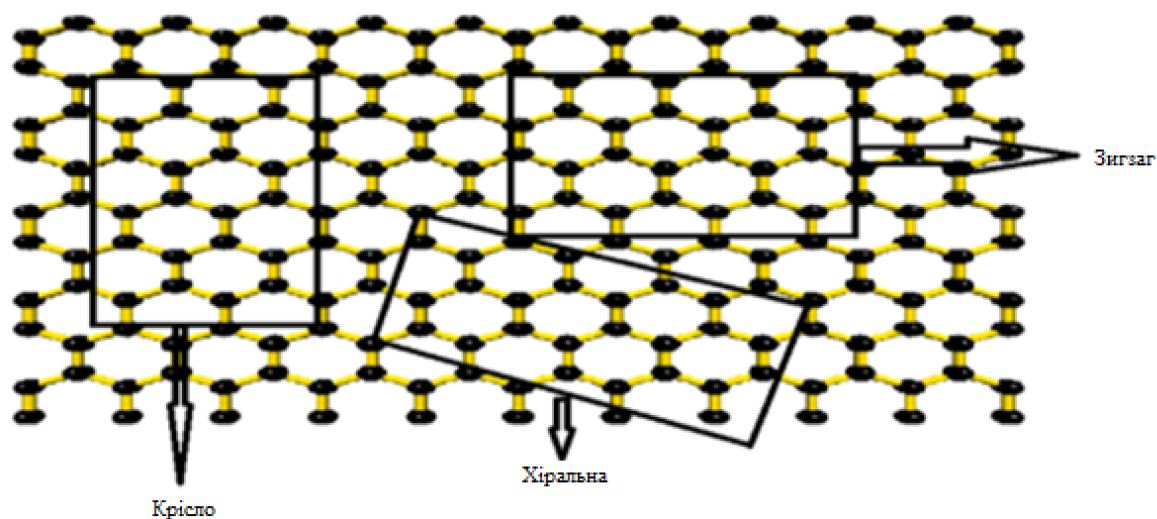


Рисунок 1.3 Базис на хіральності вуглецевих нанотрубок

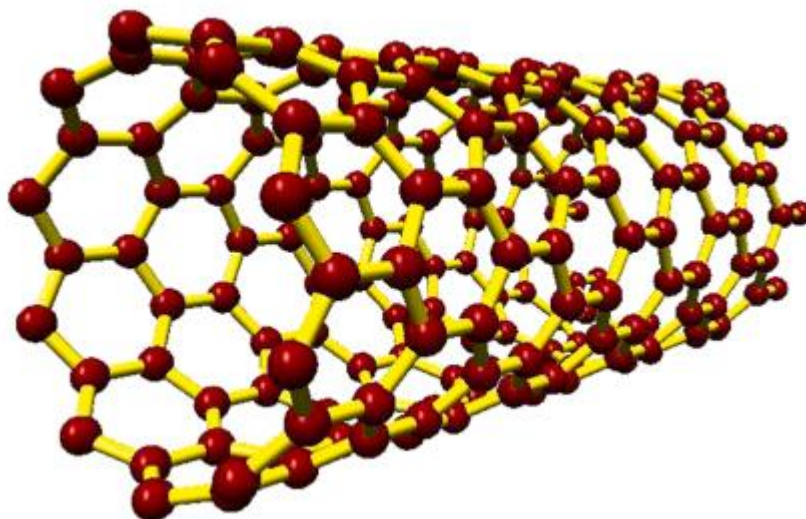


Рисунок 1.4 Зигзагоподібна хіральність ($n, m = 10, 0$)

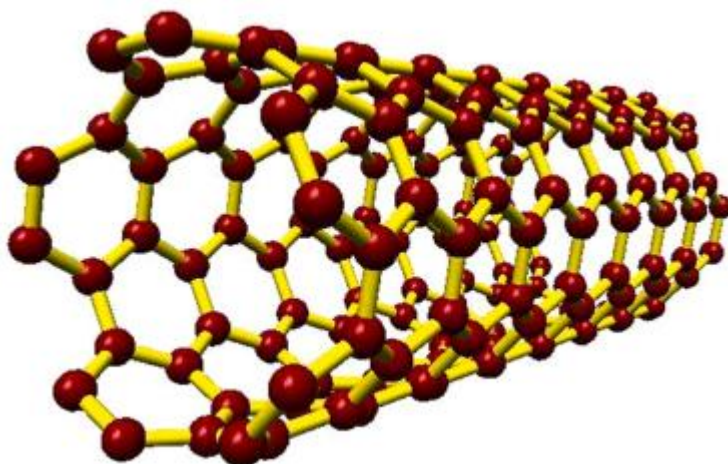


Рисунок 1.5 Хіральність «крісло» ($n, m = 5, 5$)

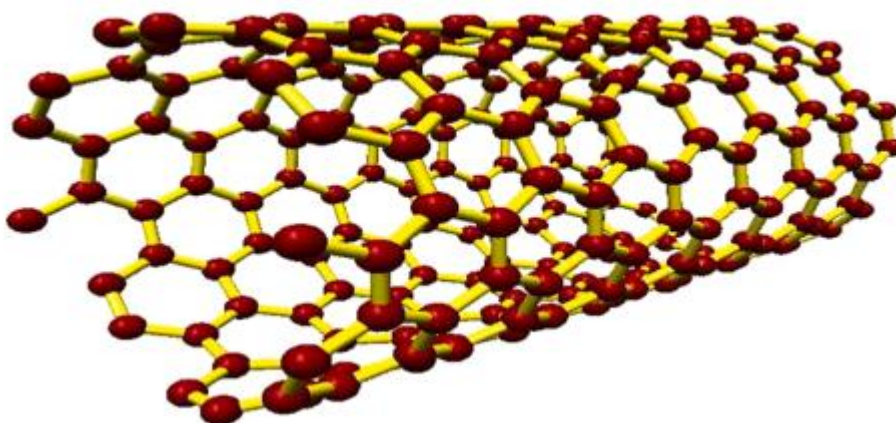


Рисунок 1.6 Хіральна хіральність ($n, m = 8, 6$)

Хіральний вектор C прямокутної полоси та радіус вуглецевої нанотрубки пов'язані виразом:

$$D = \frac{c}{2\pi} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2\pi}\right) a \sqrt{(m^2 + n^2 + mn)}, \quad (1.1)$$

де

C – хіральний вектор, що складає $na_1 + ma_2$,

D – радіус вуглецевих нанотрубок.

Зв'язок між атомами Вуглецю в листі графену є симетричним у порівнянні з вуглецевими зв'язками у нанотрубках. Зв'язування атомів Вуглецю відбувається за рахунок скручувань графенового листа.

1.3 Синтез

1.3.1 Метод електродугового розряду

Для синтезу використовуються вуглецеві голки діаметром від 4 нм до 30 нм і довжиною до 1 мм. Камера являє собою графітовий катод і молекули Вуглецю, що випаровуються, в якості аноду та містить Co, Ni, Fe як каталізатор. Температура понад 1700 К використовується для зменшення кількості структурних дефектів. Вихід продукту складає понад 75 % [1].

Джерело генерує струм, що пропускається через процес дугоутворення. Камера знаходиться під тиском і нагрівається до 4000 К. Джерело струму з'єднано із двома графітовими стрижнями на відстані кількох міліметрів. При потужності у 100 А, вуглець починає випаровуватися, утворюючи гарячу плазму.

Зазвичай одношарові нанотрубки синтезують у присутності Fe-Ni, Co-Ni, Co-Cu, Ni-Cu, Fe-No, Ni-Ti, Ni-Y та ін. Синтез багатошарових нанотрубок проводиться без участі подібних прекурсорів. Дуга генерується між двома графітовими електродами у реакторі в атмосфері гелію.

Перевага технології дугового розряду полягає у можливості створювати велику кількість нанотрубок. У свою чергу властивості таких нанотрубок не є дуже якісними й отримані матеріали являють собою нечисті продукти. Тому, потрібно дуже ретельно проводити очищення нанотрубок.

1.3.2 Метод лазерної абляції

Процес лазерної абляції проходить за постійного тиску гелію й аргону. На ефективність методу впливають – хімічний та структурний склад матеріалів мішені, властивості лазера, як пікова потужність, довжина хвилі коливань, частота повторень, тиск буферного газу, тиск у камері, хімічний склад і температура навколишнього середовища. Вихід продукту складає близько 70 % за участі невеликої кількості Ni та Co при температурі 1200 °C. Головна мета лазера – це випаровування графіту всередині кварцу. Потужність лазерного імпульсу робить діаметр трубки більш тонким.

За допомогою цього методу продукт є більш чистим і має кращу якість, ніж у методі дугового розряду. Проте, через використання високочистих графітових стрижнів і потужності лазера, цей метод є економічно вигідним. Кількість отриманих нанотрубок значно менша, ніж у методі дугового розряду.

1.3.3 Хімічне осадження з парової фази

Головні проблеми, які спостерігаються у попередніх методах – це висока температура і великомасштабне виробництво та велика кількість фільтрованої сировини, що потребує очистки. Метод хімічного осадження з парової фази (CVD) вирішує дані проблеми, бо за його допомоги можна контролювати розвиток компонент і синтез великої кількості нанотрубок. Наявні летючі хімічні речовини можуть бути перетворені в процесі певних реакцій у бажані тверді плівки.

Метод CVD проводиться при атмосферному тиску. Використання фулерену можливе у вертикальній та горизонтальній конфігурації. Підкладку вносять до печі та нагрівають до 700–900 °C із поступовим додавання ацетилену, метану й етилену – каталітичної суміші, а також введенням азоту до відповідної камери. Газами-носіями в свою чергу слугують аргон і водень. На виході утворюється 90 % продукту високої чистоти.

Метод хімічного осадження з парової фази має також такі переваги – використання невеликої кількості каталізатора над підложкою для забезпечення добре організованої структури.

1.3.4 Метод полум'яного синтезу

Полум'я виступає в якості середовища синтезу. В якості палива використовують гази – метан, етилен, ацетилен із окисниками для отримання різних сумішей, що складаються із вуглекислого газу, водяного пару, монооксиду вуглецю, насиченого та ненасиченого гідрогенвуглецю і радикалів. Каталізатор забезпечує місця реакції для осажденного твердого чорного Вуглецю. Даний метод являє собою автотермічний процес, що може забезпечити температуру для досягнення бажаних умов синтезу. Випарений каталізатор добавляється всередину полум'я. Полум'я є масштабним і комерційно використовуваним для виробництва твердих вуглецевих форм, таких як технічний вуглець і типографська краска. Цей метод є корисним бо дозволяє визначити швидкість розвитку та структуру вуглецевих нанотрубок. Нанотрубка утворюється аналогічно методу хімічного випаровування.

1.3.5 Хімічне осадження з парової фази у плазмі

Хімічне осадження з парової фази у плазмі (PECVD) дозволяє знизити температуру синтезу та дає можливість контролювати механізм росту. Молекули метану ефективно розділюються за рахунок енергії плазми, тому нанотрубки починають утворюватися за низьких температур. Плазма є важливою частиною виробництва нанотрубок. У методі PECVD плазмовий режим реактора з радіочастотним розрядом при атмосферному тиску, який переходить із режиму 60 Вт у режим 100 Вт як вихідної потужності. Електрон генерується, коли іон потрапляє на перший електрод, а вторинні електрони створюють у плазмовому шарі електричне поле. Ріст вуглецевих нанотрубок обмежено зовнішнім магнітним полем, що регулюється підшипником із феромагнітного заліза. Перевага використання методу PECVD представляє собою електричне поле – плазмову оболонку, регулюючи нанотрубки, що розвиваються, вздовж силових ліній електричного поля.

1.4 Очищення нанотрубок

У процесі синтезу утворюються нанотрубки, що можуть містити аморфний вуглець, залишки каталізатора, нанокристалічний графіт та інші небажані домішки. М'яке очищення слід застосовувати, якщо це не зашкодить безпосередньо нанотрубкам. Такий етап проходить при дії окисників: HNO_3 і $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Неочищені продукти можуть мати домішки: аерогель і аморфні речовини, що використовуються для нанесення покриття нанотрубок каталізатора. Після завершення процесів очистки чистота вуглецевих часток складає 95 %.

1.4.1 Хімічне та фізичне очищення

Для вологих і сухих умов, у більшій мірі, процес очистки включає окиснення синтезованих вуглецевих нанотрубок. Для вологих умов, окиснення проходить при дії розчину концентрованих кислот і сильних окисників, а для сухих умов – повітрям, киснем та іншими газами при контролі температури. В основі такого підходу лежить селективний процес, що заснований на видаленні аморфного вуглецю та частинок вуглецю, що проходить більш легко, ніж для вуглецевих нанотрубок через більш високу швидкість реакції окиснення. Завдяки наявності підвісних зв'язків в аморфному вуглецю, його окислювальна властивість проявляється сильно при високій енергії, також варто зазначити, що пентагональне вуглецеве кільце з великою кривизною пов'язано з більш високою реакційною здатністю вуглецевих наночастинок. Реакційна та окислювальна здатність одношарового Вуглецю, такого як C_{60} зростає при зменшенні діаметру. Кінці нанотрубок є відкритими через окиснення. Наконечники п'ятикутних вуглецевих кінців є менш стабільними, ніж гексагональна кільцева структура циліндричної трубки. Так, під час окиснення при очищенні, доступність п'ятичленного кільця в гексагональній матриці стає дуже важливою для наконечників вуглецевих нанотрубок.

Фізичне очищення використовується для зменшення шкоди, що викликано прямим окисненням нетрадиційними методами. До нього належать обробка ультразвуком, фільтрація, хроматографія тощо. Очищення карбонових нанотрубок хімічними методами є кращим, ніж у порівнянні із фізичними методами через їх м'якіші умови, що зазвичай

відкриває можливість до очищення. Але перевагами фізичного розділення є утворення домішок, таких як нанокапсули та аморфний вуглець.

1.4.2 Ультразвук

Ультразвукові методи проводять шляхом розділення частинок. Для цього прикладається висока енергія в присутності розчинників, таких як дихлорметан та дихлорбензол. У ході цього процесу молекули здатні взаємодіяти із нанотрубками та привести до сольватації. Під час обробки ультразвуком одночасно збільшується ізоляція багатoshарових вуглецевих нанотрубок, в яких було знайдено вуглецеві наночастки. Проте нанотрубки можуть зазнавати утворення таких дефектів, як перегини та потріскування при дуже високих концентраціях. Зовнішній шар графіту було застосовано для одержання тонких нанотрубок. Такий шар буде зазнавати ушкодження ультразвуком і захищати від ушкоджень внутрішні трубки. Структурні ушкодження трубки залежать від розчинника.

Ультразвук – є ефективним методом функціоналізації поверхні багатoshарових вуглецевих нанотрубок.

1.4.3 Очистка нанотрубок поверхнево-активними речовинами

Процедури фізичного розподілу засновані на використанні розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР) для диспергування нанотрубок перед їх розділенням, фільтрацією і центригуванням. У мікроагрегатах вуглецеві нанотрубки схильні до самоасоціації, тому використання поверхнево-активних речовин має вирішальне значення для формування окремих трубок, тому це являє собою основу фізичного розділення. Вивчення розчинності вуглецевих нанотрубок є дуже важливим через їх хімічні та фізичні властивості, через їх легкість і характеристики. Натрій додецилсульфат та натрій додецилбензолсульфонат є іонними поверхнево-активними речовинами, що для зменшення агрегативної стійкості вуглецевих нанотрубок у воді.

1.4.4 Багатоступенева очистка

Водночас хімічну обробку та фізичний розподіл можна використовувати як багатоступінчасту процедуру для ефективного видалення аморфного вуглецю, металічних частинок і багатошарових карбонових нанокapsул. Багатоступінчаста очистка є кращою у порівнянні із одноступеневою, коли одночасно потрібно видалити усі домішки, що присутні в нанотрубках.

Екстракція по Соклету проводиться толуолом, щоб позбутися фулерену і розчинних домішок із вуглецевих нанотрубок із наступним рідкофазним окисненням пероксидом водню, щоб позбутися аморфного Вуглецю та мати змогу провести очищення активних частинок металу в присутності натрій додецилсульфату. Таке видалення можна проводити за допомогою кислоти. Врешті-решт, графіт і гарантовані металічні частинки відокремлюються фізичним розділенням в розчині натрій додецилсульфату. Загалом підкреслимо, що ці методи є ефективними і підходять для одержання нанотрубок високої чистоти із мінімальними пошкодженнями стінок.

1.5 Властивості нанотрубок

1.5.1 Механічні та електронні властивості нанотрубок

Нанотрубки мають високу міцність у порівнянні із сталлю та кевларом через свої міцні sp^2 -зв'язки у порівнянні з sp^3 -зв'язками в алмазі. Вони також є нееластичними, тому застосовуються в різноманітних полімерах і кераміці [22].

Нині нанотрубки представляють собою найбільш міцний матеріал у природі через наявність ковалентного C-C зв'язку та безшовну сітку з шестикутників. У комбінації із механічною міцністю та легкістю нанотрубки мають високий потенціал в аерокосмічній галузі. Структура нанотрубки залежить від металічних і напівпровідникових матеріалів. Вуглецеві нанотрубки застосовуються в якості плоских дисплеїв, скануючих зондових мікроскопів і детекторів. Потенціал використання карбонових нанотрубок є високим.

Ширина забороненої зони залежить від значень n і m та від діаметра трубки. Карбонові нанотрубки є дуже гнучкими. Вони показують велику силу на розтягнення і у порівнянні зі сталлю є у 20 разів міцнішими. Густина струму нанотрубки є більшою, ніж у металів, таких як мідь. Електричні властивості мають вплив на нанотрубки шляхом

розсіювання та дефектністю внутрішньої стінки коливань решітки та призводить до зміни опору, ємності та індуктивності у порівнянні із аналогічними сипучими матеріалами. Анізотропні властивості необхідні у композиційних матеріалах, які підходять для потенційних застосувань [23].

1.5.2 Термічні, оптичні та хімічні властивості нанотрубок

Нанотрубки мають чудову теплопровідність – «балістичну теплопровідність». Проявлення цієї властивості спостерігається нижче 20 К через сильні С-С зв'язки у площині графену. Ці зв'язки забезпечують якість і жорсткість проти осьових деформацій. Термічні властивості нанотрубок є сильно анізотропними на відміну від звичайних графітових волокон. Теплопровідність вуглецевих нанотрубок залежить від температури та властивостей оточуючого середовища.

Вуглецеві нанотрубки відіграють важливу роль в оптиці. У теоретичних дослідженнях було встановлено, що оптична дія хіральної нанотрубки зникає, якщо її розміри зростають. Оптичні властивості активно використовуються для волокно-оптичних технологій, оптичних гаджетів [24].

1.6. Функціоналізація нанотрубок

Функціоналізація може вирішити цю проблему, оскільки вона досягається завдяки різним молекулам, абсорбції, електростатичній взаємодії та ковалентному зв'язку. За таких змін покращується розчинність води, їх біосумісність реалізується в повній мірі. У природі та біоактивних застосуваннях, речовини, такі як білок, гідрати вуглецю, нуклеїнові кислоти можуть бути кон'юговані із вуглецевими нанотрубками. Така функціоналізація грає основну роль у біомедичних застосуваннях вуглецевих нанотрубок. Одношарові вуглецеві нанотрубки, функціоналізовані ковалентним методом Феніл-SO₃₄ або феніл-(COOH)₂ групами, які будуть доставляти менше цитотоксичного впливу. У карбонових нанотрубках використовуються підходи для окиснення HNO₃, які загальними для функціоналізації -COOH, але загальні підходи являють собою ковалентну та нековалентну функціоналізацію [28].

1.6.1 Ковалентна та нековалентна функціоналізація

Функціоналізацію вуглецевих нанотрубок можна розвинути за допомоги методу окислення та ковалентних реакцій. Метод окиснення проходить із застосуванням окисників, таких як, азотна кислота, кисень, концентрована сульфатна кислота, водний розчин пероксиду водню. Процедури окиснення та власне сам окиснюючий агент залежать від функції карбоксильних груп. Вуглецеві нанотрубки можуть мати різноманітні типи груп на поверхні. Для застосування у медичних, біологічних і промислових сферах, використовуються окисники використовуються для зміни властивостей нанотрубок. Поверхневі групи можуть регулювати поверхневий заряд, реактивність поверхні, функціональність, стабільність нанотрубок.

Для біологічних застосувань одним із найбільш популярних синтетичних покриттів нанотрубок є поліентилєнглїколь через свою нетоксичність та можливість розчинятися за різних фізіологічних умовах. Наприклад, ДНК і білки є додатковою потенційною системою для формування нових наноматеріалів для біоелектроніки [25].

1.6.2 Токсичність нанотрубок

Токсичність вуглецевих нанотрубок визначає сфери, в яких вони можуть застосовуватися. Незважаючи на свої визначні хімічні та фізичні властивості, їх стрімкого промислового поширення не спостерігається через фактор токсичності не тільки для навколишнього середовища, а й для людини. Тому, питання мінімізації токсичності карбонових нанотрубок є дуже важливим. Шкода, яку можуть заподіяти ці наноматеріали, залежить від двох найбільш значущих факторів – це токсичність морфологічного положення (поверхня) та висока зовнішня площа [21].

1.7 Застосування нанотрубок

Переваги нових матеріалів і новітніх розробок засновані, як правило, на нанотехнологіях. Такі напрямки, як електроніка, матеріалознавство, зберігання енергії залежить від вуглецевих нанотрубок. Нанотрубки застосовуються в якості провідників,

високоякісних композитних матеріалах, у засобах перетворення енергії, автоемісійних приладах, приладах для зберігання водню, напівпровідникових приладах. Але, нанотрубки в свою чергу коштують дорого та є невідновним матеріалом. Тому, більшість сучасних досліджень спрямована на зниження їх вартості.

1.7.1 Сенсори

Наноматеріали є унікальними для хімічних сенсорів і біотехнологічних датчиків через свої малі розміри та велике співвідношення поверхні до об'єму. Основним принципом роботи датчиків вуглецевих нанотрубок є нанесення високоякісних нанотрубок за допомогою відповідного покриття або приєднання специфічної функціональної групи для їх селективності або чуттєвості. Вуглецеві нанотрубки також можуть бути використані в якості електроду для датчика-ємності, щоб генерувати сильні електричні поля на кінцях електродів для іонізації газу. Нанотрубки відповідають наномасштабним розмірам, тому ідеально взаємодіють із біомолекулами. Наносенсори представляють зростаючу тенденцію до інтеграції із кремнієвою електронікою для каліброваних, вдосконалених і надійних датчиків. У біологічних застосуваннях нанотрубки використовують для лікування раку в якості носія для транспорту ліків.

1.7.2 Нанотрубки у суперконденсаторах і датчиках

Вуглецеві нанотрубки використовуються у електрохімічних приладах через їх площу поверхні, а також високу електропровідність. Суперконденсатори на основі карбонових нанотрубок використовуються для зберігання великих ємностей та високої сили. Такі суперконденсатори можуть бути під'єднані для швидкого прискорення і зберігання даних про енергію гальмування для гібридних електромобілів. Складність полягає в тому, що їх ефективність знижується відповідно до зростання температури. Нині датчики виробляються із використанням нанотрубок із низьким рівнем напруги і температурою до 350 °C [26].

1.7.3 Вбудована електроніка на гнучких підкладках

Останнім часом набувають популярності поєднання транзисторів і пасивних компонентів на гнучких підкладках для електроніки великої площі, вони легкі, міцні та ударостійкі, при цьому мають невелику вартість. Застосування є дуже широким, це гнучкі дисплеї, електронний папір, недорога фотогальваніка, конструкції для мобільних систем і транспортних засобів. Роль вуглецевих нанотрубок полягає в забезпеченні високої мобільності, високої густини струму, високого оптичного коефіцієнту пропускання.

1.7.4 Зберігання водню

Однією з головних глобальних проблем сучасності є побічні продукти спалювання сирої нафти та вуглеводів за для забезпечення енергії для руху транспорту. Тому пошук більш чистих методів для транспортування є глобальним напрямком технології. Одним із можливих рішень є водень. Для його одержання за методом «розщеплення води» потрібна спрямована сонячна енергія на фотоелектрохімічну комірку. Але, крім одержання водню, проблемою стає його подальше зберігання. Через свою невелику масу та відкриту атомну структуру, нанотрубки можуть бути контейнерами для зберігання водню. Він буде адсорбуватися на поверхні нанотрубок через наявність атомів Вуглецю.

1.7.5 Композити

Композити є матеріалом, що насичений карбоном. В якості високотемпературних ниток використовувались вуглецеві волокна. Фізичні властивості нанотрубок полягають у тому, щоб комбінувати матеріали для досягнення бажаних характеристик. Тому, нові сенсори, суперконденсатори, полімери для фотогальваніки, мідь для високонадійних з'єднань в нанотехнології – все це є прикладом застосування вуглецевих наноматеріалів. Композитні волокна нанотрубок підходять для електронних текстилів і електродів із нанотрубковим покриттям, що використовується для зондування нейронів у головному мозку та біосумісних матеріалів для каркасів у тканинній інженерії. Космічний ліфт є мабуть, найбільш поширеним прикладом дуже натхненного використання нанотрубчастих

композитів. Продукти вже доступні на ринку, наприклад, високоякісні тенісні ракетки та велосипеди.

1.7.6 Генна інженерія

У генетиці вуглецеві нанотрубки застосовуються для управління атомами та генами для розробки біомедичних геномів, протеоміки та тканинної інженерії. Одношарові нанотрубки довкола розмотаної ДНК, з'єднуючи конкретну частину ДНК, викликають зміну її електростатичних властивостей. Потенційне застосування має діагностика і терапія. [27].

1.8 Теоретичні основи методики експерименту

1.8.1 Поріг коагуляції та дзета-потенціал

Колоїдні системи вуглецевих нанотрубок являють собою гідрофобні дисперсні системи. Такі системи є термодинамічно нестійкими та не можуть утворюватися самочинно ($\Delta G > 0$). Тому, основною проблемою систем, що досліджуються, вважають проблему стійкості [13].

Вуглецеві нанотрубки є відносно малими, тепловий рух молекул розчинника створює умови стійкості до осідання або спливання колоїдних частинок, що надає *кінетичну* (седиментаційну) стійкість. Седиментаційна стійкість не може надати системі *агрегативну* (термодинамічну) стійкість – здатність частинок не злипатися у більші за розміром агрегати. Частинки дисперсної фази зіштовхуються внаслідок броунівського руху, що може призводити до утворення агрегатів більшого розміру і коагуляції, відповідно, за рахунок порушення кінетичної стійкості системи.

Коагуляцію, тобто термодинамічну нестійкість колоїдних систем може викликати електричний струм, зміна температури, механічний вплив, прикладені електричні та магнітні поля, ультразвук, добавки органічних і неорганічних електролітів. Найбільш сильний вплив на процеси коагуляції здійснюють електроліти. При досягненні порогового значення концентрації електролітів відбувається коагуляція. Поріг коагуляції являє собою мінімальну концентрацію, що необхідна для початку процесів коагуляції у системі.

Величина порогу коагуляції (Y) – це та кількість речовини електроліту ($\text{ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$), щоб 1 літр золю почав коагулювати. Для характеристики дисперсних систем також користуються величиною *коагулюючої дії*, тобто величиною, оберненою порогу коагуляції (Y^{-1}) [14].

Визначити величину порогу коагуляції можна експериментально, наприклад, титруванням розчинами електролітів золю до тих пір, поки коагуляція не стане помітною візуальною або за залежністю світлопоглинання золю від концентрації електроліту. Візуально такий ефект можна зафіксувати, якщо спостерігається утворення великих агрегатів внаслідок злипання, а також за умови прозорості вихідного розчину. Але, у більшості випадків треба проводити турбідиметричні та нефелометричні вимірювання. Якщо спостерігається укрупнення частинок тільки в декілька разів, то зміни можна зафіксувати методом ультрамікроскопії, особливо електронно-мікроскопічним методом динамічного розсіювання світла.

Точне визначення порогу коагуляції носить розпливчастий характер, бо коагуляція настає з часом, незважаючи навіть на достатню кількість електроліту. Початок коагуляції можливий за значень, нижчих за поріг. У цьому випадку фіксація відбувається не одразу. Тому говорять про *порог швидкої коагуляції*, ПШК - коагуляція, при якій кожне зіткнення між частинками золю, є ефективним; утворення агрегатів більшого розміру через злипання має імовірність рівною одиниці.

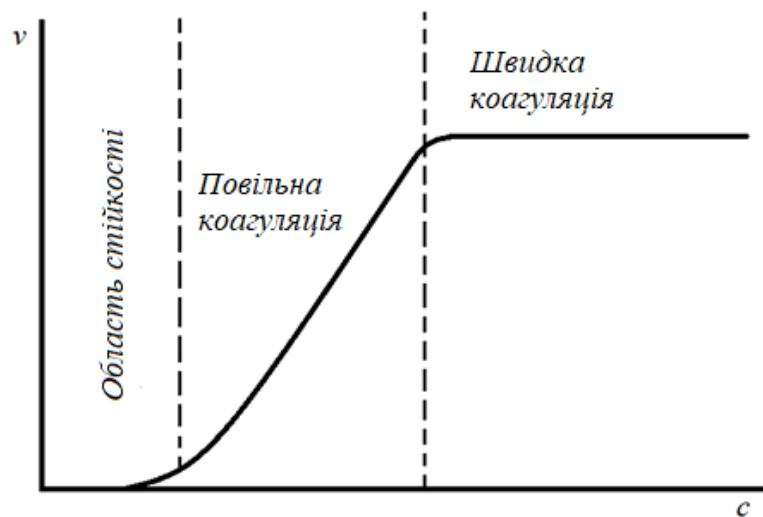


Рисунок 1.7 Залежність швидкої коагуляції від концентрації електроліту

Теорія швидкої коагуляції Смолуховського описує зіткнення частинок, що мають сферичну форму та знаходяться у броунівському русі, носить назву теорії Смолуховського. Злипання можливе при зближенні частинок на коротку відстань, що

становить приблизно суму радіусів взаємодіючих частинок. У теорії описано подвійні зіткнення, які вважаються найбільш вірогідними порівняно до зіткнень трьох і більшої кількості частинок. Агрегати більшого розміру, що утворились, можуть знову зближуватися із частинками для подальшого утворення нових агрегатів.

Злипання двох частинок приймають за бімолекулярну хімічну реакцію та описують швидкістю коагуляції – зменшенням у часі загального числа частинок:

$$v = -\frac{dv}{dt} = kv_m v_n, \quad (1.2)$$

де

v_n, v_m – кількість n - і m - вимірних частинок,

k – константа швидкості коагуляції.

Врешті-решт частинку вважають центральною через злипання, добуток $v_m v_n = v^2$, коли константа швидкості коагуляції являє величину, яка залежить від середнього радіусу частинок R і величини коефіцієнта дифузії частинок $D_{mn} = D_m + D_n$.

$$-\frac{dv}{dt} = 8 \cdot \pi \cdot D \cdot R \cdot v^2 = kv^2. \quad (1.3)$$

Якщо в початковий момент часу ($t = 0$) прийняти кількість частинок за v_0 і проінтегрувати рівняння, то одержимо рівняння Смолуховського, необхідне для розрахунку загальної кількості частинок:

$$v = \frac{v_0}{1 + kv_0 \tau}. \quad (1.4)$$

Для оцінки величини константи швидкості, введено поняття про час половинної коагуляції ($\tau = \theta, v = v_0/2$), що дає змогу розрахувати константу, а також загальну кількість частинок.

$$1 + kv_0 \theta = 2; kv_0 = 1/\theta. \quad (1.5)$$

У такому випадку рівняння Смолуховського набуває вигляду:

$$v = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta}, \quad (1.6)$$

а після лінеаризації отримуємо рівняння:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_0} + \frac{\tau}{v_0 \theta}. \quad (1.7)$$

З цього рівняння виходить, що кожне зіткнення є активним, але насправді це не є правдоподібним, бо при наближенні двох частинок утворюється потенціальний бар'єр, який визваний силами відштовхування. До коагуляції спроможні лише такі частинки, які мають енергію, що достатня для подолання бар'єру, в такому разі ефективність співударів є пропорційною фактору Больцмана. Також, теорія дозволяє врахувати різні форми частинок, використовуючи стеричний фактор, тоді рівняння набуває вигляду:

$$-\frac{dv}{dt} = 8 \cdot \pi \cdot D \cdot R \cdot P \cdot \exp\left[\frac{-U}{k_B T}\right] v^2 = kv^2, \quad (1.8)$$

константа швидкості в свою чергу має такий вигляд:

$$k = 8 \cdot \pi \cdot D \cdot R \cdot P \cdot \exp\left[\frac{-U}{k_B T}\right]. \quad (1.9)$$

При виконанні умови $U \gg k_B T$, система коагулює повільно.

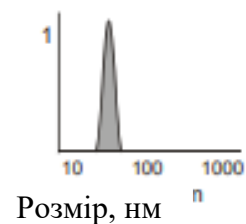
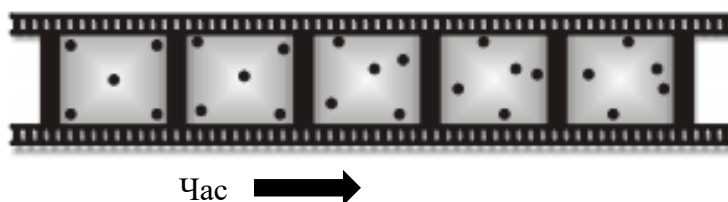
Якщо додати до системи електроліт [15], дифузна частина подвійного електричного шару (ПЕШ) стискається, поверхневий потенціал $|\psi_\delta|$ знижується, величина потенційного бар'єру також зазнає зниження, а при досягненні нуля, коагуляція системи підпорядковується правилу *Шульце-Гарді* або “Закону шостого степеню”:

$$Y = B \frac{\varepsilon_r^3 (k_B T^5)}{A^{*2} e^2 z^6} = \frac{const}{z^6}. \quad (1.10)$$

Вимірювання розміру колоїдних частинок проходить на приладі Zetasizer Nano, що використовує метод динамічного розсіювання світла (DLS). У даному випадку за розмір частинок приймають діаметр еквівалентної сфери, яка дифундує зі швидкістю, що має аналізована частинка. При визначенні системою розміру частинок у зразку частинки

знаходяться у броунівському русі, тобто у рідині частинки рухаються довільно і з певною швидкістю руху, яка дає змогу розрахувати розмір частинки [16].

Маленькі частинки рухаються швидко



Великі частинки рухаються повільно

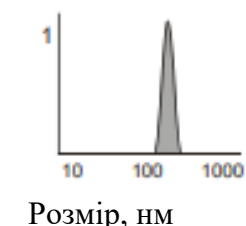
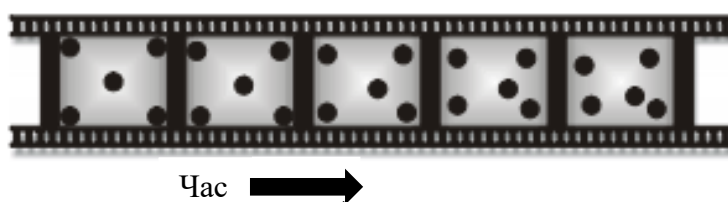


Рисунок 1.8 Схематичне зображення руху частинок різного розміру

Згідно із рівнянням Стокса-Ейнштейна, малі частинки рухаються та дифундують у рази швидше, ніж більші. Тому, при порівнянні двох інтерференційних картин, рис. 1.9, отриманих від розсіяного частинками світла можна побачити на яку відстань відбулось переміщення частинки, це дозволяє розрахувати розмір цих частинок. Якщо спостерігається мінімальний зсув частинок, тоді можна зробити висновок щодо великого розміру частинок. Якщо спостерігається зсув частинок на значну відстань, то можна стверджувати, що частинки мають малі розміри.

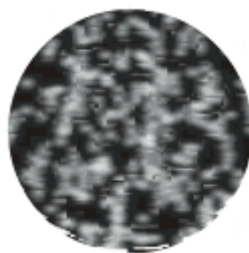


Рисунок 1.9 Зображення крапчастого виду на екрані приладу, що отримане внаслідок розсіювання світла колоїдними частинками

Інтерференційна картина являє собою візерунок із темних і світлих ділянок складається із крапок. Яскраві ділянки світла відповідають світлу, що розсіяне частинками, воно надходить на екран з тієї самої фази та конструктивно інтерференціює

утворення яскравої плями. Темні ділянки характеризують ділянки, коли фази взаємно руйнують та погашають одна одну.

Коли частинки є нерухомими, зображення крапок відповідно є також нерухомим — як з погляду на положення крапок, так з погляду на розмір зображених плям. У випадку, коли частинки, зосереджені в рідині, вони — нерухомі, вони безперервно рухаються у зв'язку із броунівським рухом. Броунівський рух являє собою рух частинки, що виникає внаслідок випадкових зіткнень з молекулами рідини, які оточують частинку. Через те, що частинки перебувають у постійному русі, стає видно, як візерунок із крапок рухається. У ході руху частинок конструктивної та руйнівної фаз, збільшення розсіяного світла призводить до того, коли темні та світлі ділянки почнуть зростати та зменшувати інтенсивність — або, інтенсивність у певній визначеній точці призведе до флуктуацій. Система Zetasizer Nano дозволяє вимірювати швидкості інтенсивності коливань, що дозволяє в подальшому обчислити розміри частинок.

Всередині приладу розташований цифровий корелятор, що вимірює подібність двох сигналів впродовж коротких проміжків часу. Тому, через відносно суттєвий проміжок часу, подібність між початковим і теперішнім буде наближатися до нуля (найперше вимірювання кореляції сигналу у порівнянні із початковим дорівнює одиниці). Виходячи з більш повільного руху великих частинок, порівняно із частинками малого розміру, швидкість зменшення кореляції відрізняється. Згідно із законом Релея, малі частинки розсіюють світло меншої інтенсивності, ніж інтенсивність великих частинок, тобто швидкість затухання кореляційної функції, яка пов'язана із розміром частинок, є набагато швидшою для дрібних частинок, порівняно із великими. Дану інформацію використовують при розрахунку розподілу розмірів частинок за допомогою алгоритму, що закладено в програмному забезпеченні Zetasizer.

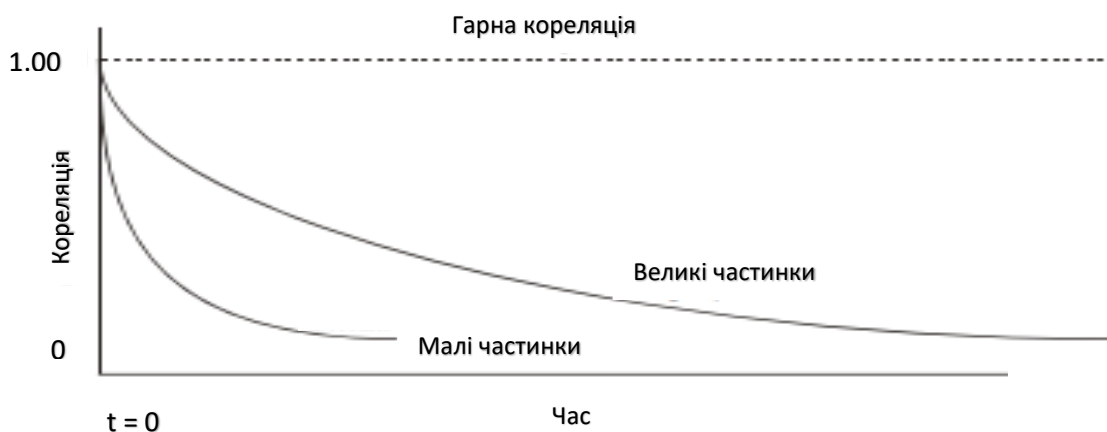


Рисунок 1.10 Кореляційна функція для малих і великих частинок

У випадку, коли заряджена частинка оточена рідиною, то іони із протилежним зарядом наближатимуться до поверхні частинки. Частинки, що заряджені негативно будуть притягувати іони, що є позитивно зарядженими, а позитивно заряджені – будуть притягати іони із негативним зарядом. Іони, які знаходяться в безпосередній близькості до поверхні частинки, є міцно зв’язані, та утворюють шар Штерна. Іони, які знаходяться на дальній відстані від поверхні, є зв’язаним набагато слабше та утворюють дифузний шар. У дифузному шарі існує певна умовна межа, що має назву *площина ковзання*, – тобто іони, які обмежені цією межею, рухатимуться із частинкою, впродовж руху в рідині, у свою чергу іони поза межею – будуть приймати участь у тепловому русі. На цій межі існує потенціал, який дістав назву *дзета потенціал*.

Дзета-потенціал характеризує в якій мірі колоїдна система є потенційно стабільною. За умови, коли всі частинки в суспензії відповідають великому негативному або позитивному дзета-потенціалу, то вони, відштовхують один одного, та тенденція до злипання відсутня. Але, якщо частинки мають відносно низькі значення дзета-потенціалу, то відсутні сили, які можуть перешкоджати зближенню частинок і їх подальшу коагуляцію. Частинки, у яких дзета-потенціал є більш позитивним, ніж +30 мВ чи більш негативним, ніж –30 мВ вважаються стабільними.

Дзета потенціал вимірюється за допомогою комбінації методів лазерної доплерівської велосиметрії й електрофорезу (Доплерівський електрофорез). Метод дозволяє виміряти як швидко може рухатися частинка в рідині при дії прикладеного електричного поля. Швидкість частинки в електричному полі називають електрофоретичною рухливістю. Коли відома величина прикладеного електричного поля та швидкість частинки, в’язкість і діелектричну проникність, то стає можливим розрахунок величини дзета потенціалу відповідно до рівняння Генрі:

$$U_E = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta \cdot f(ka)}{3 \cdot \eta}, \quad (1.11)$$

де

U_E – електрофоретична рухливість;

ε – діелектрична проникність;

ζ – дзета потенціал;

$f(ka)$ – функція Генрі;

η – в’язкість.

$$f = 1 + 0,5 \left[1 + \frac{2,5}{\kappa r (1 + 2 \exp(-\kappa r))} \right]^{-3}, \quad (1.12)$$

де

r – радіус колоїдних частинок, нм;

κ – обернена довжина Дебая, нм⁻¹.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Обладнання та реактиви

2.1.1 Вимірювальна техніка

Були використані: аналітичні ваги, похибка зважування 0,2 мг; баня ультразвукова Ultrasonic Cleaner CD – 4800 із частотою 50/60 Гц та потужністю 70 Вт; спектрофотометр Hitachi U-2000 та скляні кювети на 1 см; Zetasizer Nano ZS Malvern Instrument; скляна кювета, занурювальний електрод; одноразові пластикові кювети.

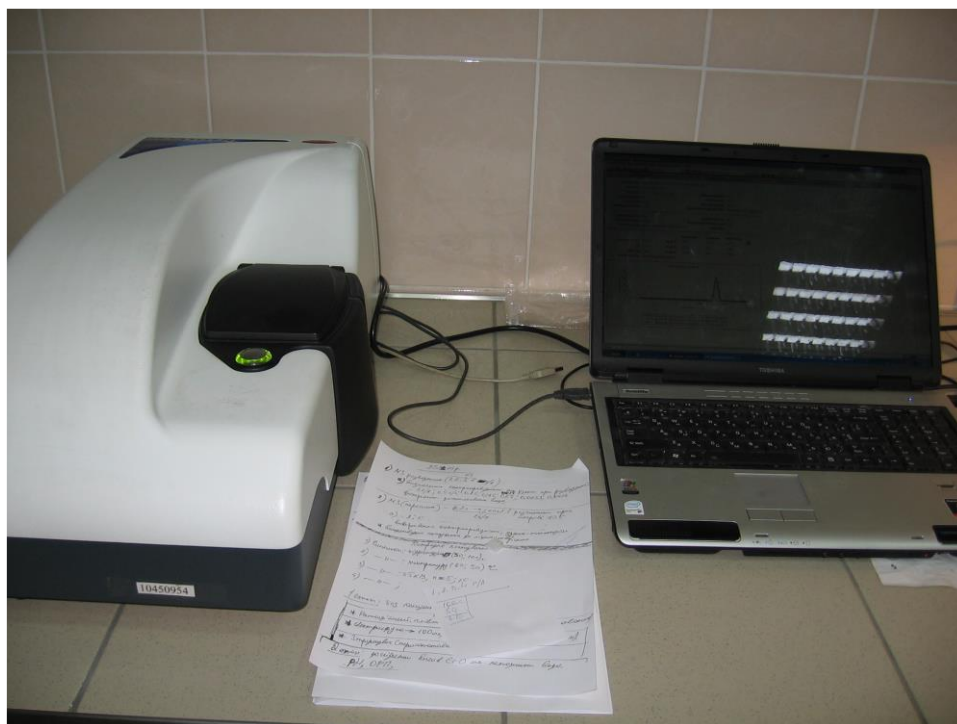


Рисунок 2.1 Прилад Zetasizer Nano ZS Malvern

2.1.2 Посуд

Приготування робочих розчинів проводили у колбах на 5 мл. Приготування вихідних розчинів електролітів проводили у колбах на 25 і 50 мл. Використовували піпетки на 0,1, 0,2, 1, 2 і 5 мл. Також було використано бюкси, скляну воронку, шпателі і мікропіпетки на 0,2 і 1 мл.

2.1.3 Реактиви

NaCl (х.ч.) і $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) було перекристалізовано. Нейтральний червоний та цетилтриметиламмоній бромід і тетрафенілфосфоній хлорид були використані без попереднього очищення.

Окислені моношарові вуглецеві нанотрубки із функціоналізованими карбоксильними групами вмістом 2 – 7 мас. % (NanoLab, Inc.) очищували фільтрацією при приготуванні робочих розчинів.

2.2 Приготування робочих розчинів і проведення експерименту

Приготування розчинів електролітів. Розчини NaCl з концентраціями 0,1, 1 і 2 моль/л готували з наважок солі масою 0,1463, 1,4625 і 2,9250 г, шляхом доведення до риски дистильованою водою в колбах на 25 мл; 0,02, 0,01 та 0,001 моль/л – відповідним розведенням вихідного розчину NaCl (з концентрацією 0,1 моль/л) у 5, 10 і 100 разів у колбах на 25 мл.

Розчини BaCl_2 із концентраціями 0,01, 0,05, 0,1 та 1 моль/л готували із наважок кристалогідрату $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,0610, 0,3050, 0,6100 і 6,1000 г, шляхом доведення до риски дистильованою водою у колбах на 25 мл. Розчини 0,001 і 0,0001 моль/л готували розведенням вихідного розчину з концентрацією 0,01 моль/л у 10 та 100 разів у колбах на 25 мл.

Необхідна концентрація нейтрального червоного створювалась розведенням аліквоти розчину з концентрацією 0,00124 моль/л у 5 та 2,5 рази у колбах на 25 мл. Вихідний розчин було приготовлено ваговим методом.

Вихідні розчини цетилтриметиламмоній броміду із концентраціями 0,01, 0,1 і 1 моль/л готували із наважок масою 0,0911, 0,9113 та 1,8226 г у колбах на 25, 25 та 5 мл, відповідно. Розчин з концентрацією 0,1 моль/л готували розведенням вихідного розчину 0,2 моль/л у 2 рази в колбі на 10 мл.

Розчин тетрафенілфосфоній хлориду із концентрацією 0,1 моль/л готували із наважки масою 0,3752 г у колбі на 10 мл.

Робочі розчини електролітів високої концентрації готували шляхом додавання наважок сухого реактиву безпосередньо у колби із досліджуваними розчинами.

Вихідні розчини нанотрубок готували методом відбору наважок зразка масою 0,0044 – 0,0059 г на аналітичних вагах із подальшим додаванням 10 – 12 мл води. Після чого, для диспергування грубодисперсних частинок, обробляли ультразвуком на ультразвуковій бані 4 рази протягом 480 с, із 8-10 хвилинним інтервалом, для запобігання перегріву розчину. Завершальний етап – це фільтрування отриманого розчину.

Розчинники: етанол, диметилсульфоксид і ацетонітрил були очищені відповідно до стандартних методик співробітниками кафедри фізичної хімії.

Для дослідження стану НТ у водно-органічних сумішах, робочі розчини готували у колбах на 5 мл, зливанням відповідної аліквоти розчинника і сталої аліквоти дисперсії НТ при подальшому доведенні до мітки колби дистильованою водою.

Щоб дослідити коагулюючу дію електролітів, робочі розчини готували у колбах на 5 мл послідовним зливанням сталої аліквоти розчинника, а також, змінної аліквоти електроліту, що охоплює необхідний для визначення порогу коагуляції діапазон вмісту електроліту, та сталої аліквоти дисперсії НТ із подальшим доведенням до мітки колби дистилятом.

Аліквоту нанотрубок, визначали, базуючись на спектрофотометричному контролі концентрації нанотрубок у вихідному розчині після проходження через фільтр. Оптичне світлопоглинання робочого розчину становило 0,03 одиниці. Обрана таким чином аліквота нанотрубок знаходилась у межах 0,038 – 0,075 мл, її відбирали за допомогою мікропіпеток.

2.3 Результати

2.3.1 Визначення швидкості коагуляції під дією NaCl, BaCl₂, HCl, ЦТАБ і ТФФХ у розчинах 80 об% етанолу, 80 об% ацетонітрилу та 95 об% ДМСО

На першому етапі, щоб визначити пороги швидкої коагуляції було отримано залежності розміру частинок у часі при різному вмісті NaCl, BaCl₂, HCl, ЦТАБ і ТФФХ. Для всіх систем дана процедура була проведена декілька разів. Отримані залежності приведено на рисунках 2.2 – 2.14. Кути нахилу прямолінійних залежностей відповідають швидкості коагуляції.

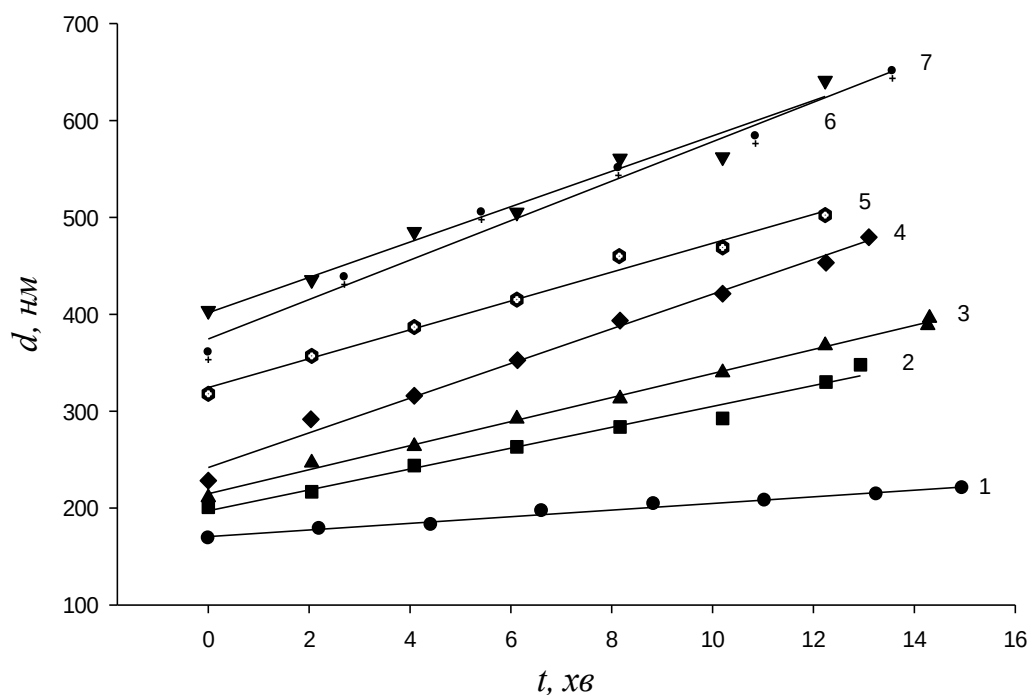


Рисунок 2.2 Графік залежності розміру частинок від часу у системі, що містить 80 об% етанолу при концентраціях NaCl (1 серія): 1 – 0,0009 моль/л, 2 – 0,0016 моль/л, 3 – 0,0012 моль/л, 4 – 0,002 моль/л, 5 – 0,006 моль/л, 6 – 0,04 моль/л, 7 – 0,01 моль/л

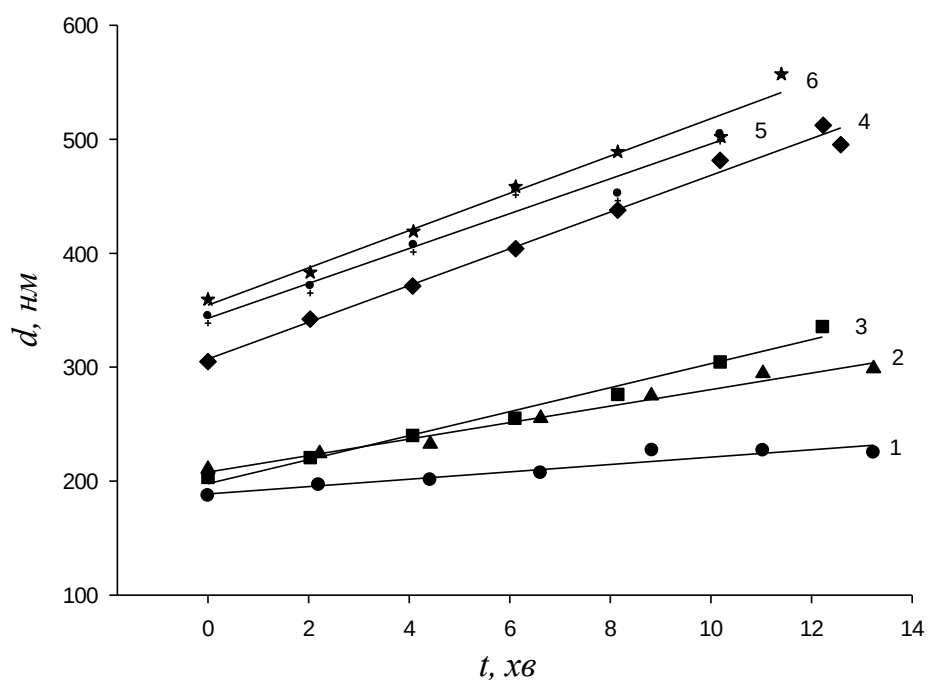


Рисунок 2.3 Графік залежності розміру частинок від часу у системі, що містить 80 об% етанолу при концентраціях NaCl (2 серія): 1 – 0,0009 моль/л, 2 – 0,0011 моль/л, 3 – 0,002 моль/л, 4 – 0,006 моль/л, 5 – 0,02 моль/л, 6 – 0,04 моль/л

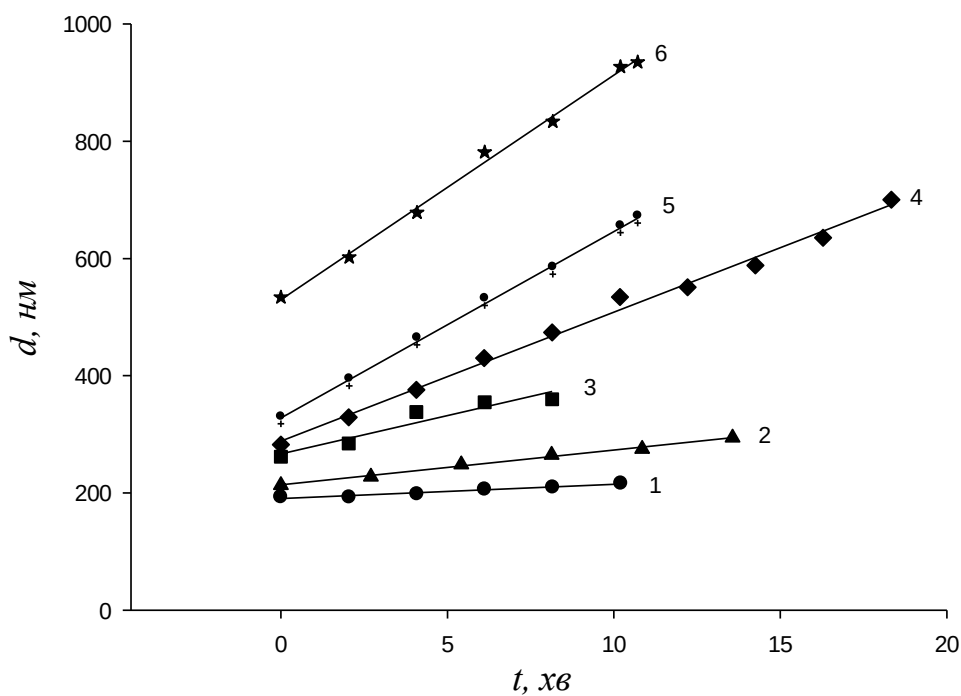


Рисунок 2.4 Графік залежності розміру частинок від часу у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу при концентраціях NaCl (1 серія): 1 – 0,0009 моль/л, 2 – 0,0011 моль/л, 3 – 0,0012 моль/л, 4 – 0,0014 моль/л, 5 – 0,0018 моль/л, 6 – 0,0024 моль/л

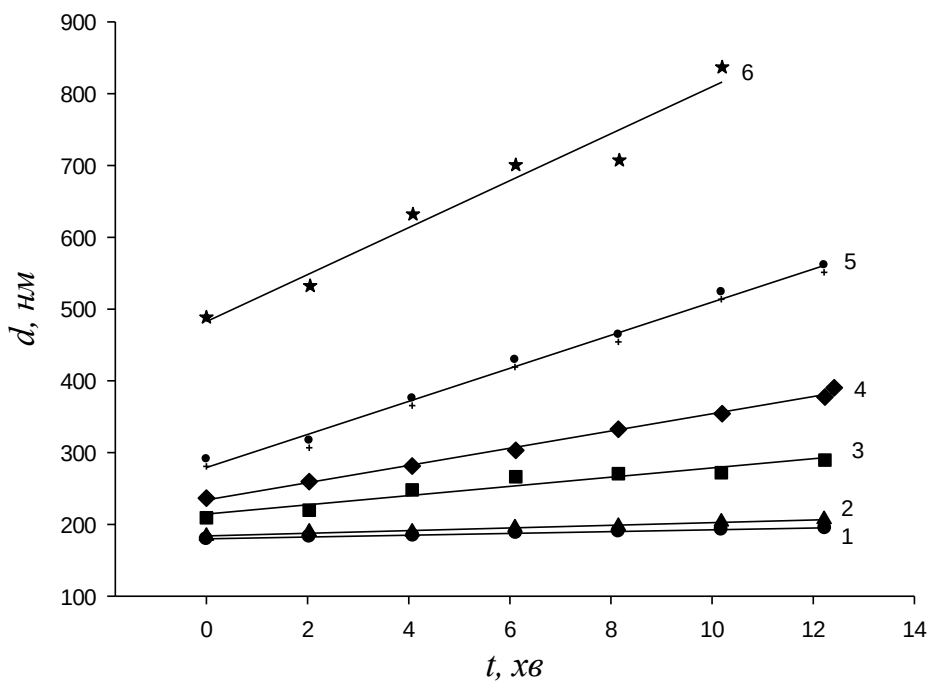


Рисунок 2.5 Графік залежності розміру частинок від часу у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу при концентраціях NaCl (2 серія): 1 – 0,0011 моль/л, 2 – 0,0012 моль/л, 3 – 0,0014 моль/л, 4 – 0,0018 моль/л, 5 – 0,002 моль/л, 6 – 0,004 моль/л

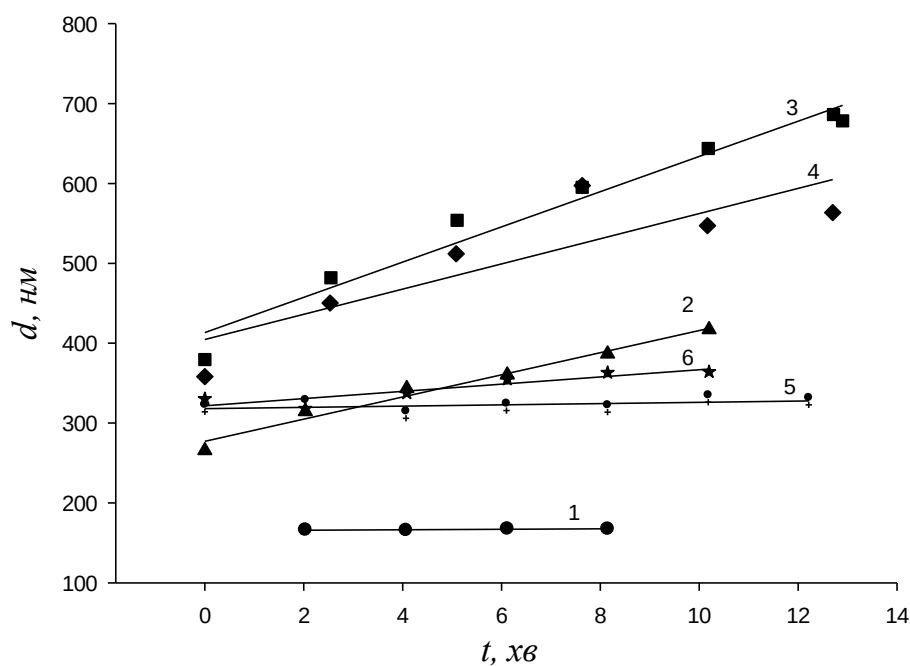


Рисунок 2.6 Графік залежності розміру частинок від часу у системі, що містить 80 об% етанолу при концентраціях BaCl_2 (1 серія): 1 – $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, 2 – $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, 3 – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 4 – $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 5 – $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 6 – 0,0012 моль/л

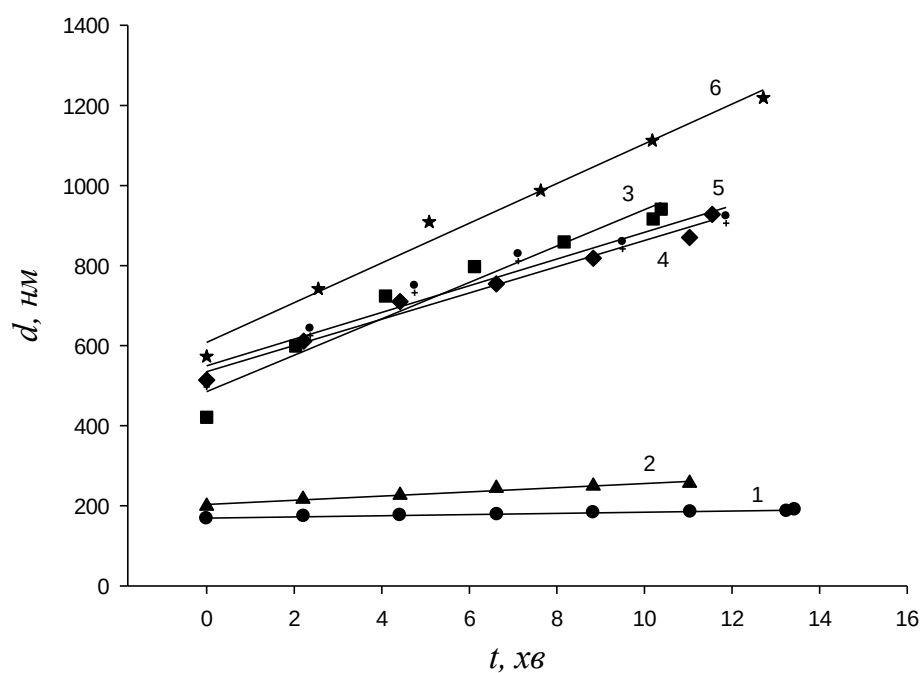


Рисунок 2.7 Графік залежності розміру частинок від часу у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу при концентраціях BaCl_2 (1 серія): 1 – $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л, 2 – $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, 3 – $9 \cdot 10^{-6}$ моль/л, 4 – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 5 – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 6 – 0,002 моль/л

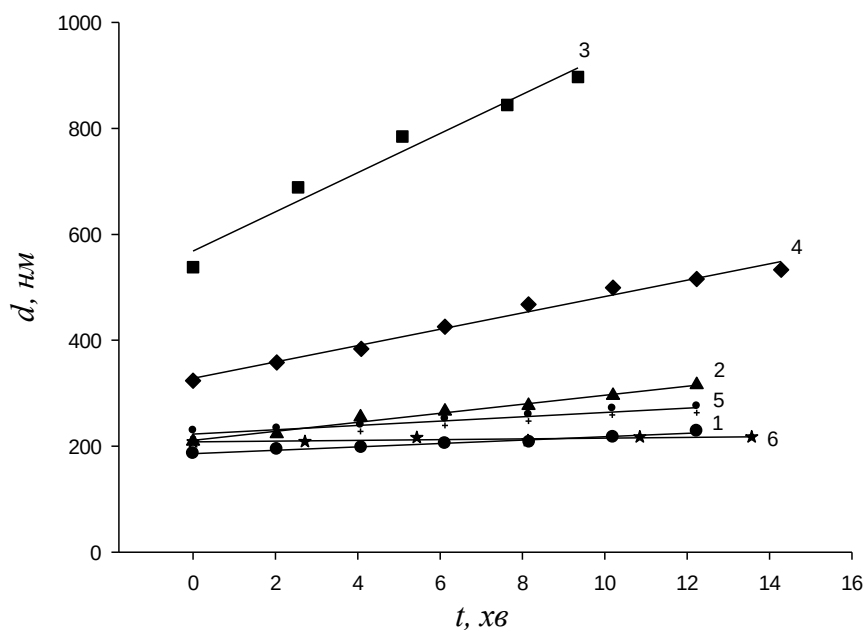


Рисунок 2.8 Графік залежності розміру частинок від часу у системі, що містить 80 об% етанолу при концентраціях нейтрального червоного (1 серія): 1 – $3,18 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 2 – $3,82 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 3 – $4,46 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 4 – $6,37 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 5 – $8,28 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 6 – $9,56 \cdot 10^{-5}$ моль/л

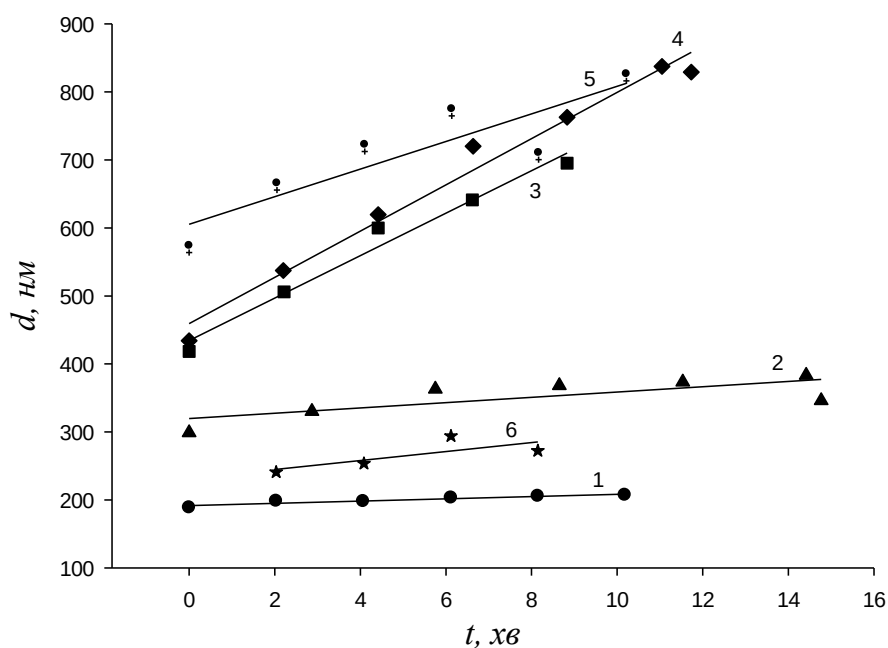


Рисунок 2.9 Графік залежності розміру частинок від часу у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу при концентраціях нейтрального червоного (1 серія): 1 – $3,23 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 2 – $3,49 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 3 – $4,48 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 4 – $5,27 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 5 – $7,46 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 6 – $1,24 \cdot 10^{-4}$ моль/л

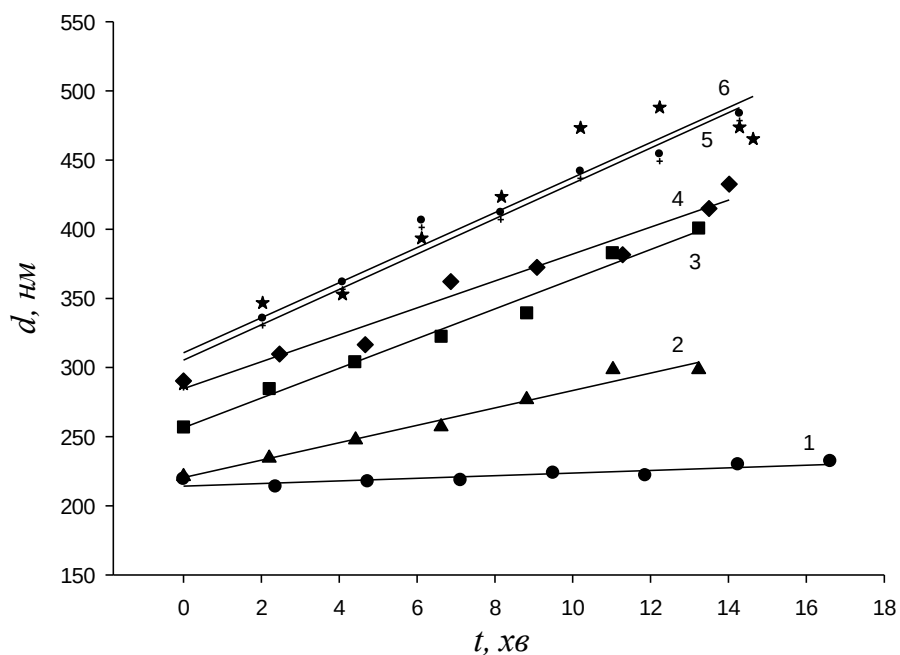


Рисунок 2.10 Графік залежності розміру частинок від часу у системі, що містить 80 об% етанолу при концентраціях цетилтриметиламмоній броміду (1 серія): 1 – $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2 – $4,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 3 – $5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 4 – $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 5 – $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 6 – 0,012 моль/л

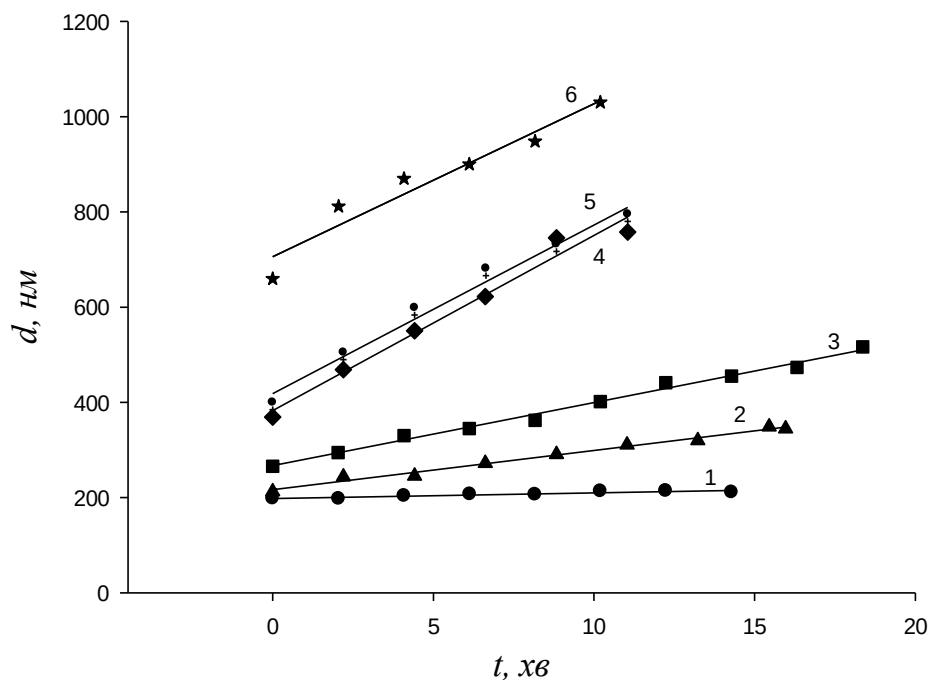


Рисунок 2.11 Графік залежності розміру частинок від часу у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу при концентраціях цетилтриметиламмоній броміду (1 серія): 1 – $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2 – $4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 3 – $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 4 – $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 5 – 0,01 моль/л, 6 – 0,016 моль/л

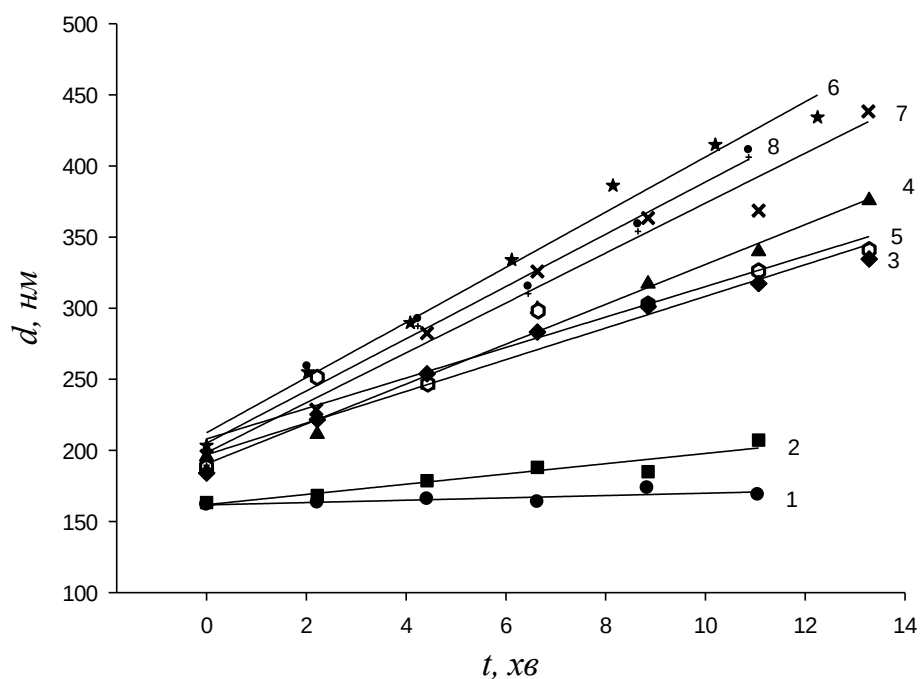


Рисунок 2.12 Графік залежності розміру частинок від часу у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу при концентраціях тетрафенілфосфоній хлориду (1 серія): 1 – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2 – $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 3 – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 4 – $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 5 – $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 6 – $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 7 – $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 8 – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

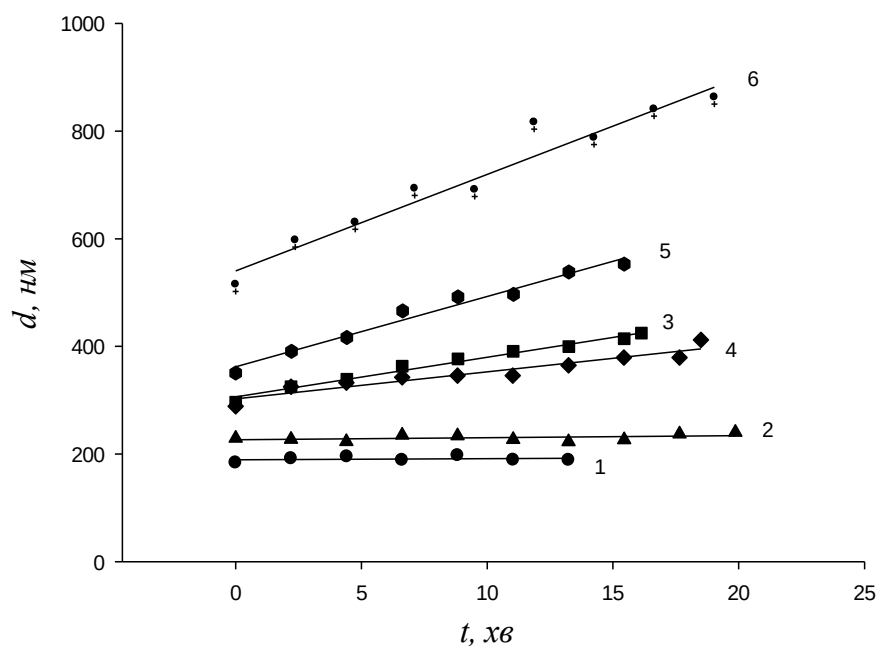


Рисунок 2.13 Графік залежності розміру частинок від часу у системі, що містить 95 об% диметилсульфоксиду при концентраціях NaCl (1 серія): 1 – $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2 – 0,02 моль/л, 3 – 0,03 моль/л, 4 – 0,048 моль/л, 5 – 0,15 моль/л, 6 – 0,2 моль/л

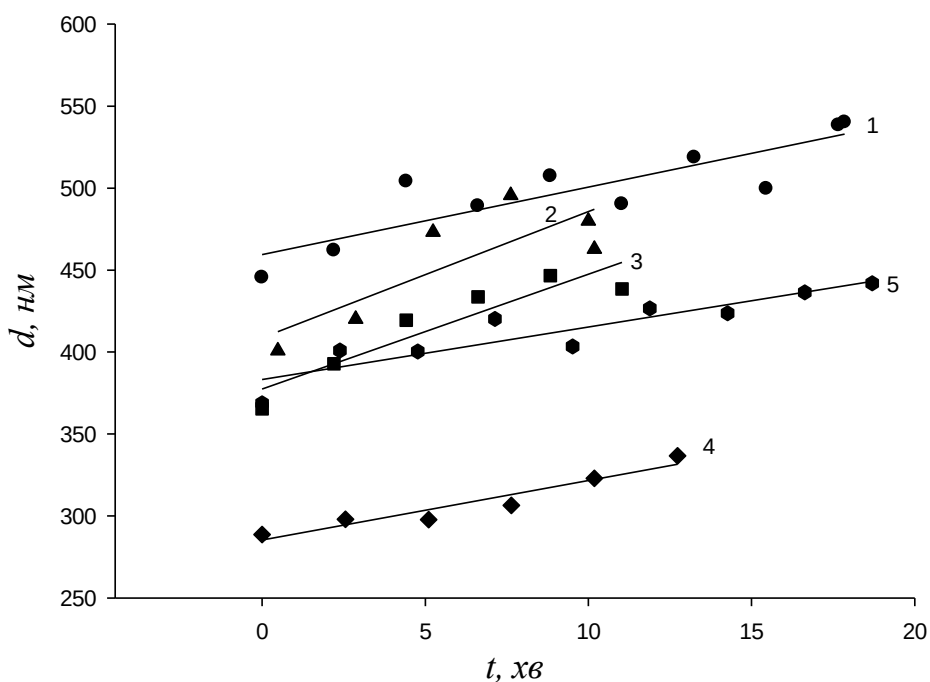


Рисунок 2.14 Графік залежності розміру частинок від часу у системі, що містить 95 об% диметилсульфоксиду при концентраціях BaCl_2 (1 серія): 1 – 0,003 моль/л, 2 – 0,0015 моль/л, 3 – $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 4 – $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 5 – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

На наведених вище графіках показано лінійне зростання розміру частинок із часом при додаванні електролітів в системі з етанолом, починаючи із: 0,0009 моль/л NaCl , $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л BaCl_2 , $3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л HCl , $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л ЦТАБ; та у ацетонітрилі, починаючи із: 0,0012 моль/л NaCl , $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л BaCl_2 , $3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л HCl , $7,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л ЦТАБ, $3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ТФФХ. Якщо продовжити збільшення концентрації електролітів, можна побачити зміну кута нахилу прямих, яка говорить про зміну швидкості коагуляції.

2.3.2 Визначення порогів швидкої коагуляції для систем 80 об% етанолу, 80 об% ацетонітрилу та 95 об% диметилсульфоксиду при дії NaCl , BaCl_2 , HCl , ЦТАБ та ТФФХ

Кути нахилу прямолінійних ділянок залежності розміру частинок у часі, що були одержані в попередньому розділі, відповідають швидкості коагуляції, $dZ\text{-ave}/dt$ і були використані для визначення порогів швидкої коагуляції, побудовою залежності $v - c(\text{електроліту})$.

З отриманих графіків, що відображають залежність швидкості коагуляції від концентрації відповідного доданого електроліту, можна побачити ділянку, яка відповідає повільній коагуляції (ділянка перед плато), а також, область швидкої коагуляції (плато). На перетині цих ліній лежить величина порогу швидкої коагуляції. Відповідні графіки наведено на рис. 2.15 – 2.25.

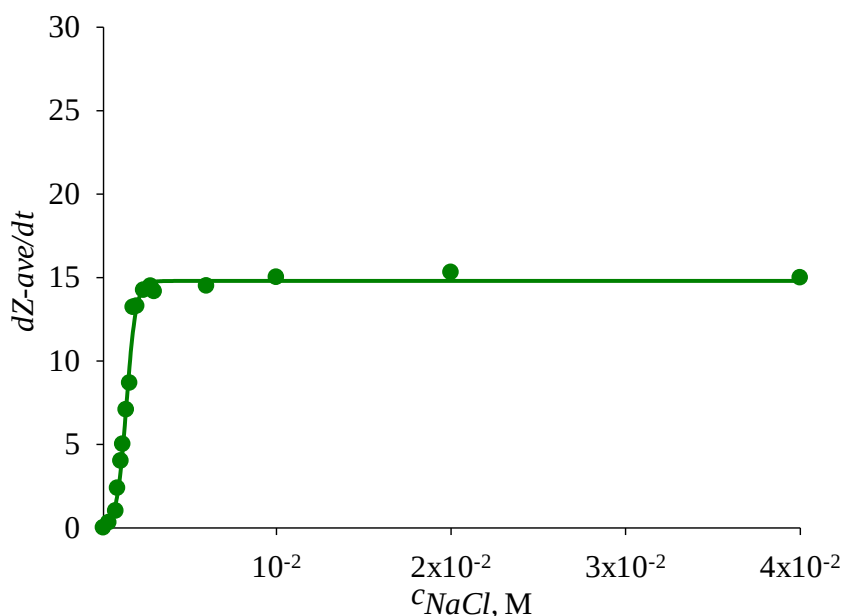


Рисунок 2.15 Графік залежності швидкості коагуляції ($dZ-ave/dt$) від концентрації $NaCl$ у системі, що містить 80 об% етанолу

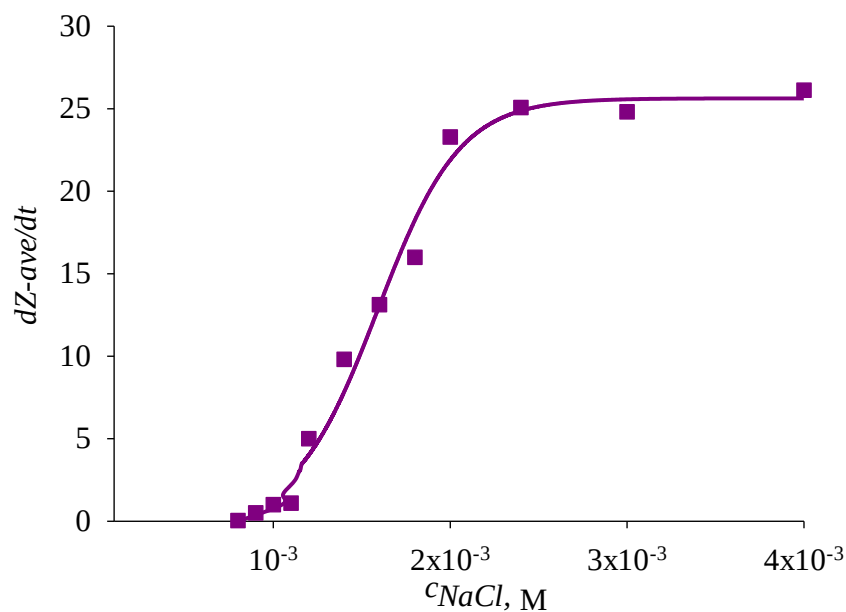


Рисунок 2.16 Графік залежності швидкості коагуляції ($dZ-ave/dt$) від концентрації $NaCl$ у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу

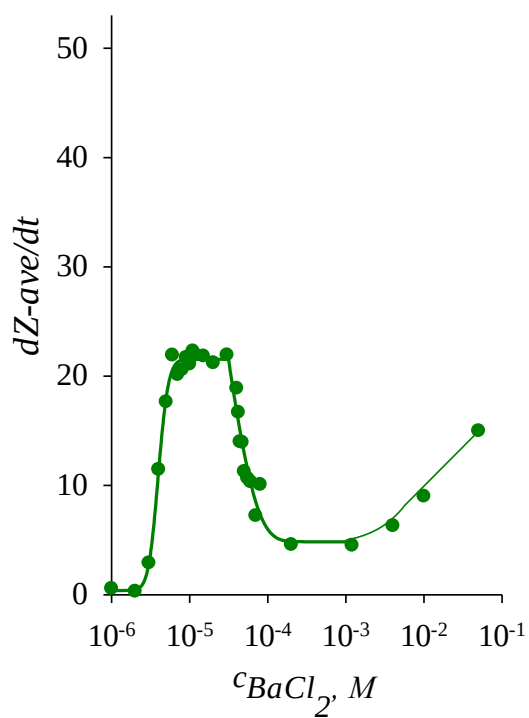


Рисунок 2.17 Графік залежності швидкості коагуляції ($dZ-ave/dt$) від концентрації $BaCl_2$ у системі, що містить 80 об% етанолу

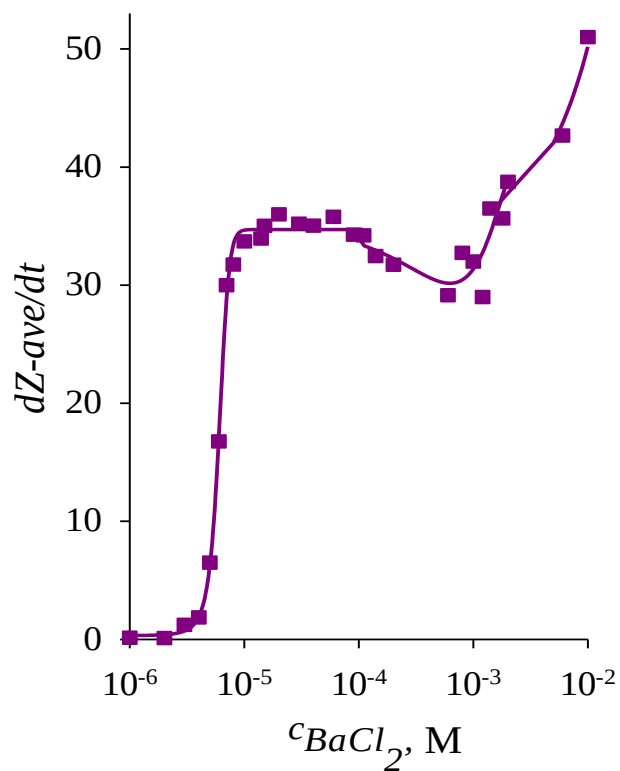


Рисунок 2.18 Графік залежності швидкості коагуляції ($dZ-ave/dt$) від концентрації $BaCl_2$ у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу

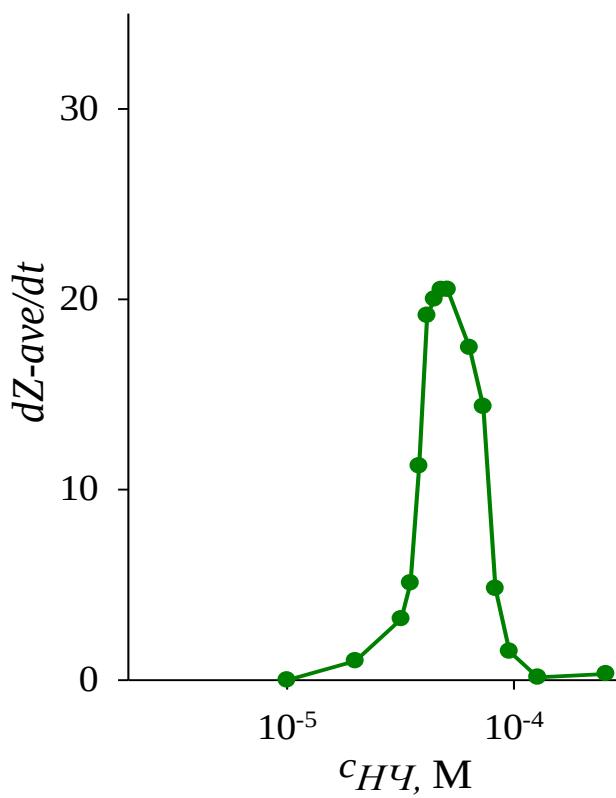


Рисунок 2.19 Графік залежності швидкості коагуляції ($dZ\text{-ave}/dt$) від концентрації НЧ у системі, що містить 80 об% етанолу

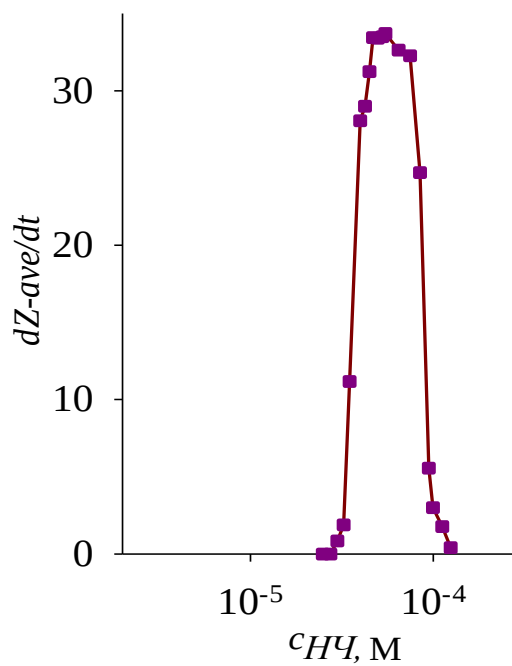


Рисунок 2.20 Графік залежності швидкості коагуляції ($dZ\text{-ave}/dt$) від концентрації НЧ у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу

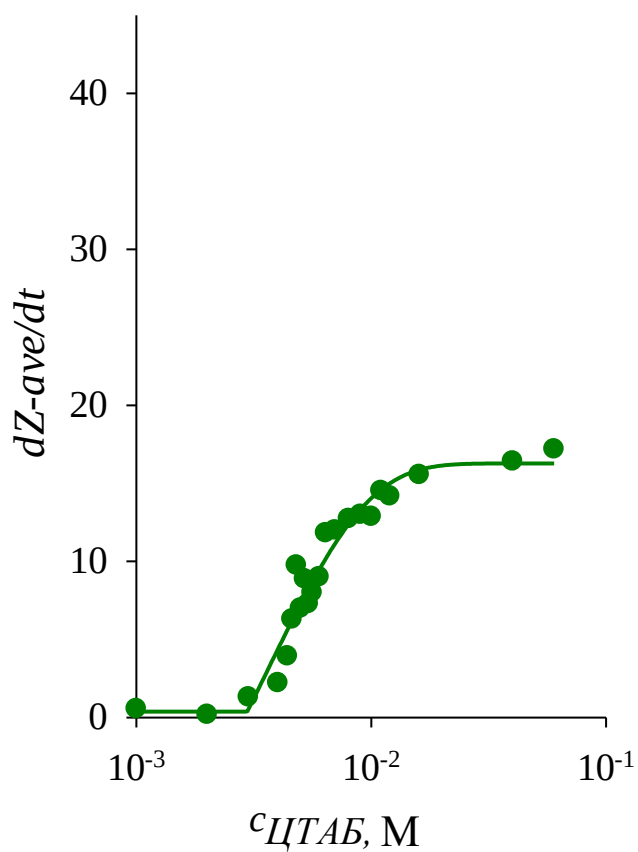


Рисунок 2.21 Графік залежності швидкості коагуляції ($dZ-ave/dt$) від концентрації ЦТАБ у системі, що містить 80 об% етанолу

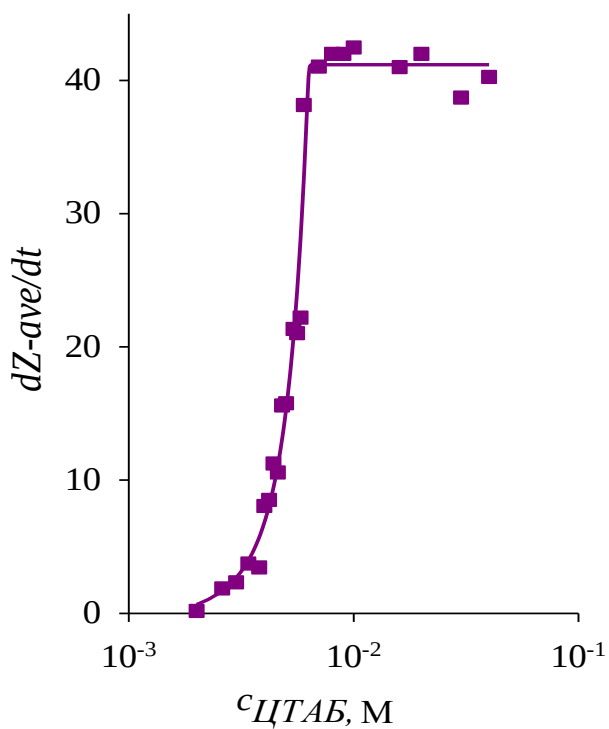


Рисунок 2.22 Графік залежності швидкості коагуляції ($dZ-ave/dt$) від концентрації ЦТАБ у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу

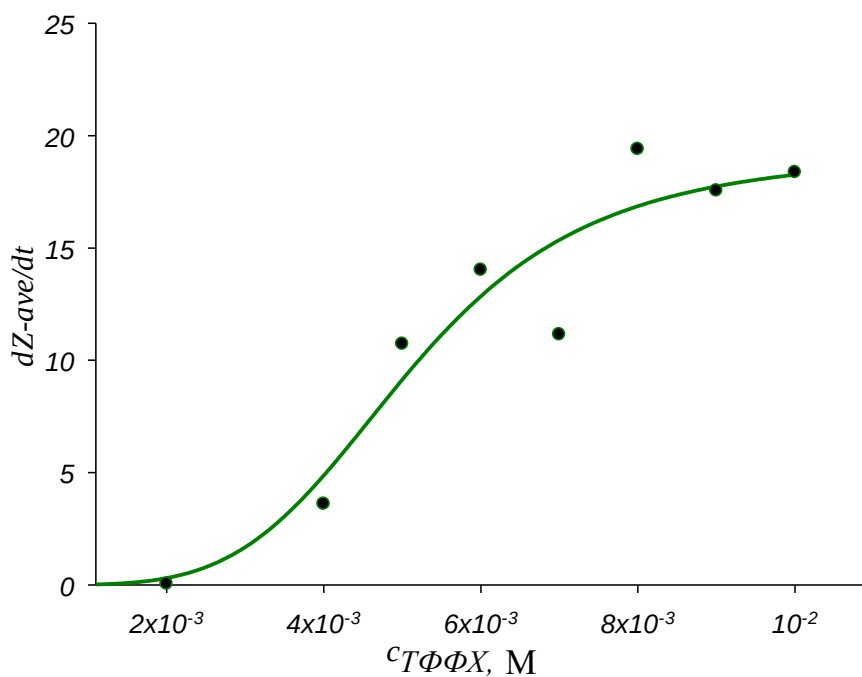


Рисунок 2.23 Графік залежності швидкості коагуляції ($dZ\text{-ave}/dt$) від концентрації тетрафенілфосфоній хлориду у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу

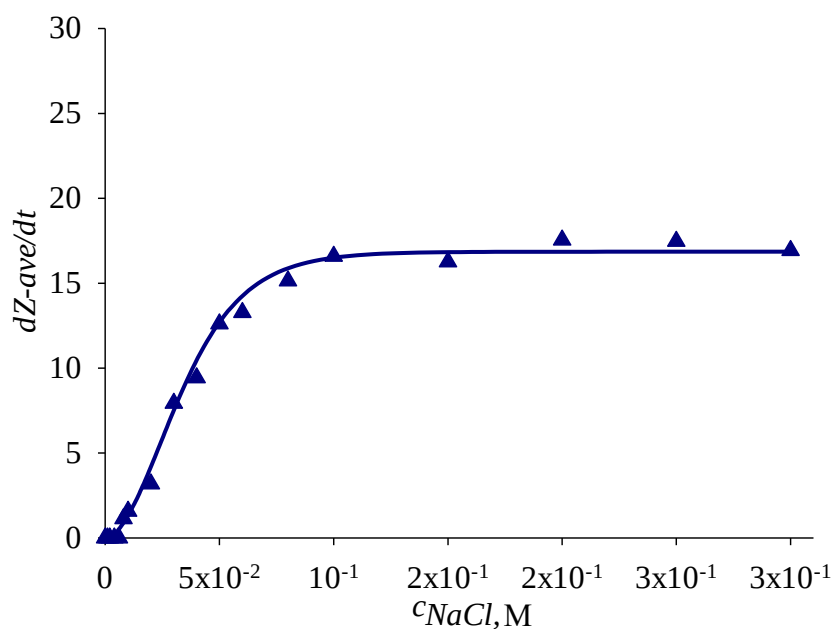


Рисунок 2.24 Графік залежності швидкості коагуляції ($dZ\text{-ave}/dt$) від концентрації NaCl у системі, що містить 95 об% диметилсульфоксиду

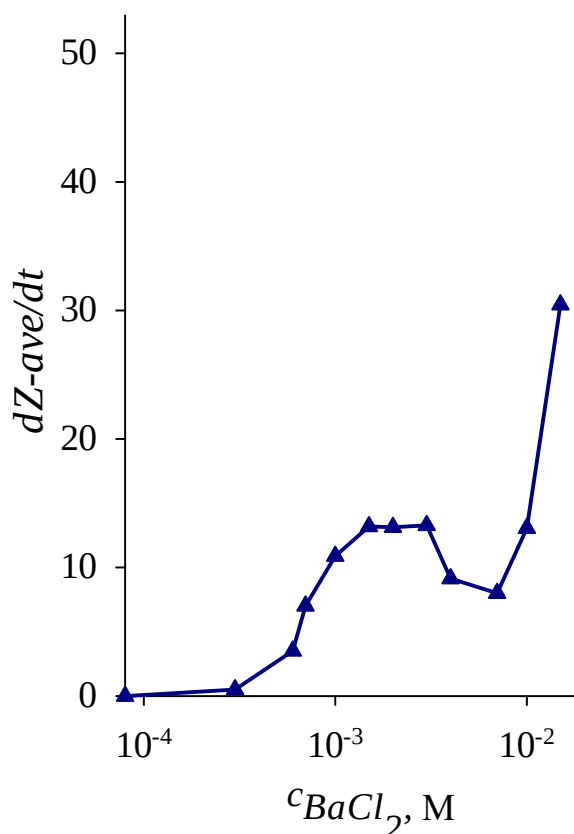


Рисунок 2.25 Графік залежності швидкості коагуляції ($dZ-ave/dt$) від концентрації $BaCl_2$ у системі, що містить 95 об% диметилсульфоксиду

Якщо розглядати одержані графіки залежності швидкості коагуляції від концентрації, то при подальшому збільшенні концентрації солі, видно, як після плато стає більш помітним спадання швидкості коагуляції для $BaCl_2$ та НЧ. У системах, що містять 80 об% етанолу та 80 об% ацетонітрилу, подібне сповільнення швидкості може бути пов'язане із адсорбцією катіонів барію та НЧ на негативно зарядженій поверхні нанотрубок, що збільшує поверхневий заряд частинок і їх агрегативну стабільність. Надлишкова адсорбція підтверджується не лише сповільненням на графіках залежності $dZ-ave/dt - c$ (електроліту), а, також, при вимірюваннях дзета-потенціалу частинок за різних концентрацій електроліту, які свідчать про зміну заряду колоїдних частинок на позитивну в області концентрацій електроліту, що відповідає плато після порогу коагуляції. Дані щодо дзета-потенціалу наведено у підрозділі 2.3.3.

У випадку катіону натрію і ТФФХ такого ефекту не спостерігається, як і сповільнення на графіку залежності швидкості коагуляції від концентрації натрій хлориду. Катіони барію та НЧ надлишково адсорбуються на поверхні нанотрубок, ймовірно, за рахунок гідрофобних взаємодій, які є нетиповими для катіону натрію. У випадку

останнього зміна дзета-потенціалу відбувається за рахунок стиснення подвійного електричного шару.

Колоїдні частинки також перезаряджаються під дією ПАР, проте це є характерним у водних розчинах, але не спостерігається у системах, що містять 80 об% етанолу і 80 об% ацетонітрилу. Такий ефект водно-органічних систем на адсорбцію ПАР можна пояснити формуванням лише моношару на поверхні нанотрубок, що є більш енергетично вигідно. У той час як попередньо зроблені дослідження у водних системах показують перезарядку нанотрубок ЦТАБом, що очевидно обумовлено формуванням бішару ПАР на поверхні нанотрубок, у якому перший шар утворюється за рахунок взаємодій позитивнозаряджених головних груп ПАР з карбоксильними групами НТ. Формування другого шару відбувається за рахунок енергетично невигідної взаємодії утвореного шару вуглеводневих ланцюгів з молекулами води, тому зовнішній шар містить ПАР, направлені головними групами до об'єму розчину.

У таблиці 2.1 наведено одержані значення порогів швидкої коагуляції.

Таблиця 2.1. Пороги швидкої коагуляції для дисперсії нанотрубок

Електроліт	Поріг швидкої коагуляції, ммоль/л		
	80 об% етанол	80 об% ацетонітрил	95 об% ДМСО
NaCl	$1,8 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	96 ± 4
BaCl ₂	$0,0057 \pm 0,0009$	$0,0085 \pm 0,0004$	$1,5 \pm 0,5$
НЧ	$0,042 \pm 0,001$	$0,044 \pm 0,003$	—
ЦТАБ	11 ± 1	$7,6 \pm 0,1$	—
ТФФХ	—	$8,8 \pm 0,1$	—

Для аналізу впливу розчинника на агрегаційну стабільність системи проведемо порівняння одержаних порогів з такими, для водних систем. Для натрій хлориду порogi швидкої коагуляції є нижчими у 70 разів у системах, що містять 80 об% етанолу і 80 об% ацетонітрилу, у порівнянні з водними дисперсіями. Пороги для барій хлориду є нижчими в 175 разів для системи, що містить 80 об% етанолу, і в 120 разів для системи, що містить 80 об% ацетонітрилу, у порівнянні з водними дисперсіями. Для нейтрального червоного порogi в чотири рази вищі, аніж для водних дисперсій. Для ЦТАБ значення порогів є вищими у 135 разів для системи, що містить 80 об% етанолу, і в 135 разів системи, що містить 80 об% ацетонітрилу, ніж для водних дисперсій. Для ТФФХ значення порогів для системи, що містить 80 об% ацетонітрилу, є нижче в 1,1 рази, ніж для водних дисперсій.

Для катіону натрію така суттєва зміна порогу коагуляції виходить за межі впливу на систему зміни діелектричної проникності розчинника. Відповідно до класичної теорії ДЛФО, при переході від води до 80 об% етанолу, зменшення порогу має становити лише один порядок. Отже, можна очікувати, що у воді, як і в розчинниках з високим донорним числом Гутмана, тобто ДМСО, присутні специфічні стабілізуючі фактори сольватації НТ, які можна розглядати як різновид стабілізуючої структурної складової. Розглядаючи лише водні системи та лише електростатичне відштовхування та молекулярне притягання, можна пропустити важливі фактори, які регулюють колоїдну стабільність у присутності електролітів. Саме порівняння порогів у воді з такими в протофобних розчинниках дозволило виявити фактори, що проявляються в особливостях сольватації. Донорні числа Гутмана: 0,37 (ацетонітрил), 0,63 (вода) і 0,77 (ДМСО). Отже, ДМСО є типовим протофільним і катіонофільним розчинником, тоді як ацетонітрил і спирти – протофобні розчинники.

У воді адсорбція нейтрального червоного та ПАР приводить до нейтралізації поверхневого заряду і гідрофобізації поверхні колоїдних частинок. Проте, в системах, що містять 80 об% етанолу та ацетонітрилу, адсорбція знижується за рахунок сольватації органічних іонів.

Аналізуючи одержані дані, можна стверджувати – адсорбція нейтрального червоного та ЦТАБ викликана гідрофобними взаємодіями барвника та ПАР із поверхнею нанотрубок, тобто прагненням зменшити гідрофобний ефект, який зумовлено утворенням молекул структурованої води навколо молекул барвника та вуглеводневого хвоста ПАР. Таким чином, у воді, молекули ПАР знаходяться в оточенні структурованих молекул води, що не є вигідним через низьку величину ентропії. Тому, молекули ЦТАБ адсорбуються на поверхні нанотрубок, спочатку утворюючи моношар. Даний ефект є більш вираженим у водних дисперсіях, ніж у водно-органічних дисперсіях, через наявність більшої кількості молекул структурованої води. Даний ефект більш виражений для ПАР, ніж для НЧ, оскільки область структурованої води навколо барвника - менша, ніж для ПАР.

Особливий інтерес проявила система 95 об% ДМСО, оскільки зниження діелектричної проникності для цієї системи має місце, а суттєвої зміни порогів не спостерігається. Як зазначено вище ДМСО являє собою типовий протофільний та катіонофільний розчинник. Тому, можна очікувати, що у ДМСО, так само як і у воді, мають місце специфічні стабілізуючі сольватаційні фактори.

2.3.3 Визначення дзета-потенціалу частинок нанотрубок у системах 80 об% етанолу, 80 об. % ацетонітрилу та 95 об% ДМСО при додаванні електролітів

Коагулююча дія була досліджена також вимірюванням дзета-потенціалу частинок у робочих розчинах. Отримані залежності дзета-потенціалу від концентрації солі можна побачити на рисунках 2.26 – 2.32 для систем NaCl, BaCl₂, НЧ, ЦТАБ і ТФФХ у 80 об% ацетонітрилі та 80 об% етанолі. Критичної позначки у –30 мВ значення дзета-потенціалу досягає при концентрації солей - $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л NaCl, $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л BaCl₂, $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л НЧ та 0,01 моль/л ЦТАБ у системах 80 об% етанолу; $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л NaCl, $9 \cdot 10^{-7}$ моль/л BaCl₂, $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л НЧ, 0,01 моль/л ЦТАБ та 0,016 моль/л ТФФХ у системах 80 об% ацетонітрилу.

Надлишкова адсорбція протионів має приводити до перезарядки частинок. Отримані залежності показують, що катіони натрію у водних системах не перезаряджають поверхню, отже, дзета-потенціал зазнає впливу за рахунок стиснення подвійного електричного шару. Катіони барію, НЧ і ЦТАБ, в свою чергу, приводять до зміни знаку заряду дзета потенціалу при певній їх концентрації, отже, вони надлишково адсорбуються на поверхні. Перезарядка катіоном ПАР є пов'язаною з утворенням бішару ПАР на поверхні НТ [19]. Перезарядки для ТФФХ не спостерігається, навіть при високих концентраціях, що становлять 0,1 – 0,3 моль/л.

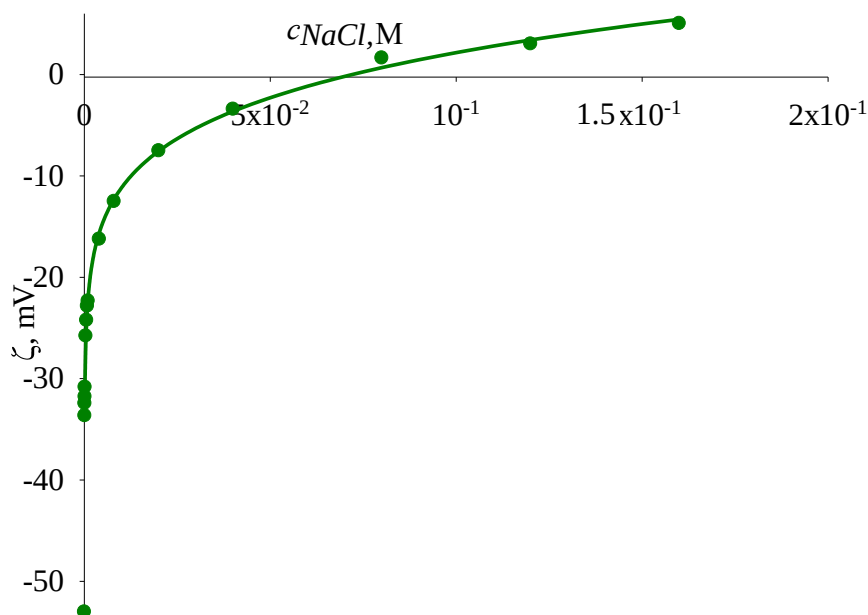


Рисунок 2.26 Графік залежності дзета-потенціалу від концентрації NaCl у системі, що містить 80 об% етанолу

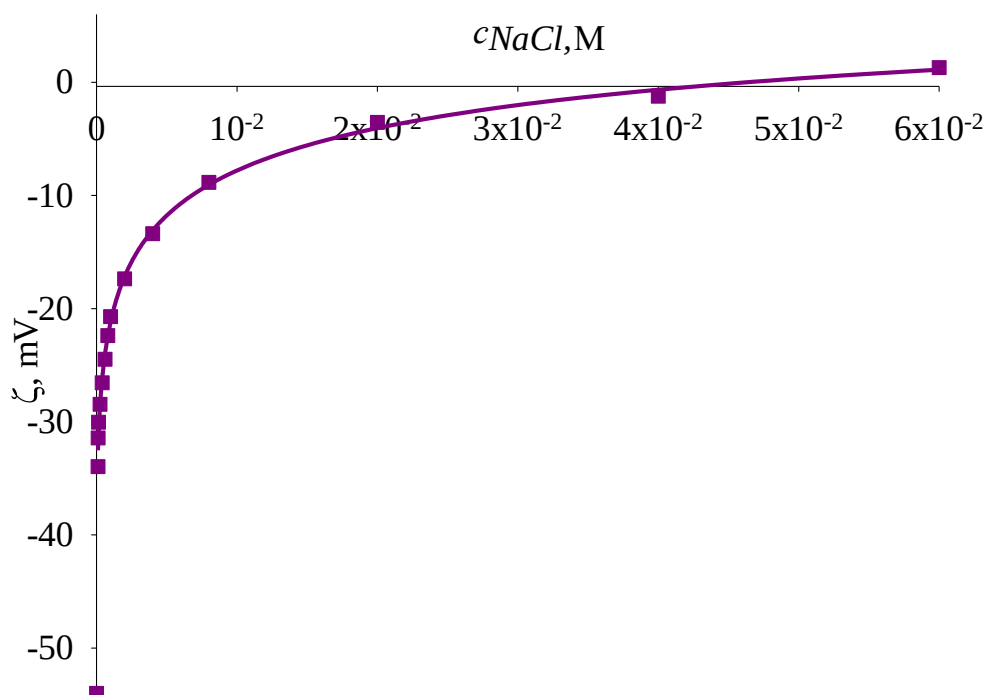


Рисунок 2.27 Графік залежності дзета-потенціалу від концентрації NaCl у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу

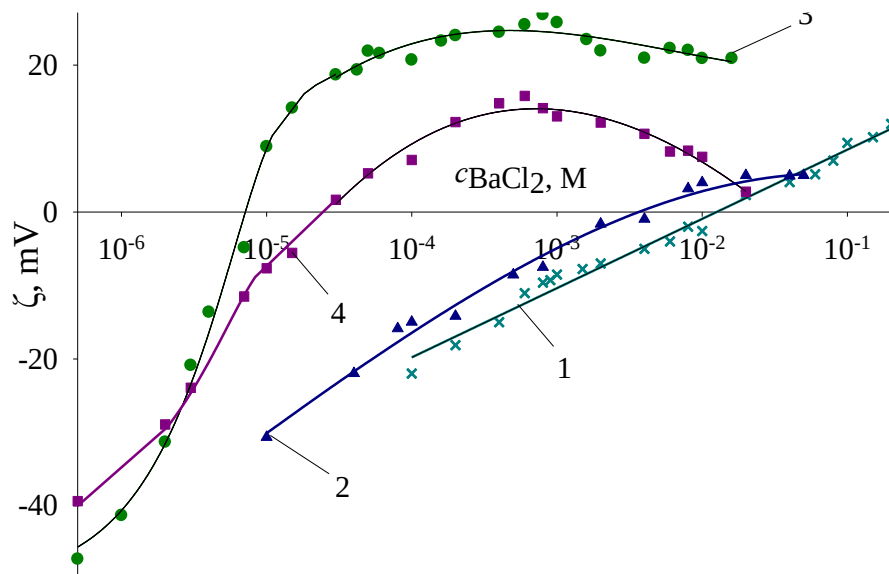


Рисунок 2.28 Графік залежності дзета-потенціалу від концентрації $BaCl_2$ у воді (1), 95 об% ДМСО (2), 80 об% етанолі (3), 80 об% ацетонітрилі (4) [20]

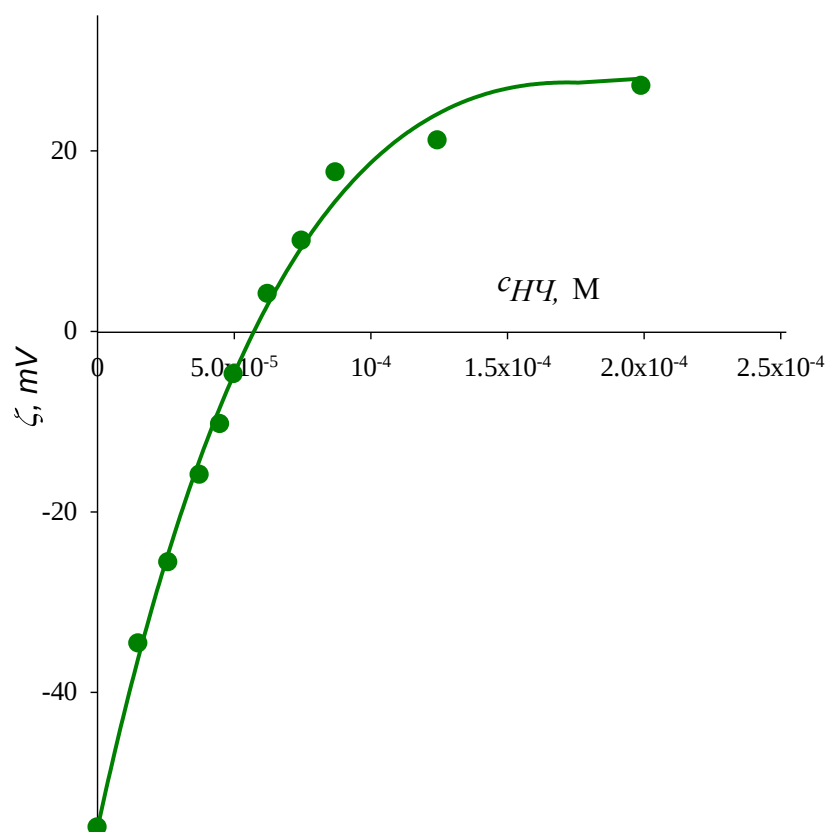


Рисунок 2.29 Графік залежності дзета-потенціалу від концентрації НЧ у системі, що містить 80 об% етанолу

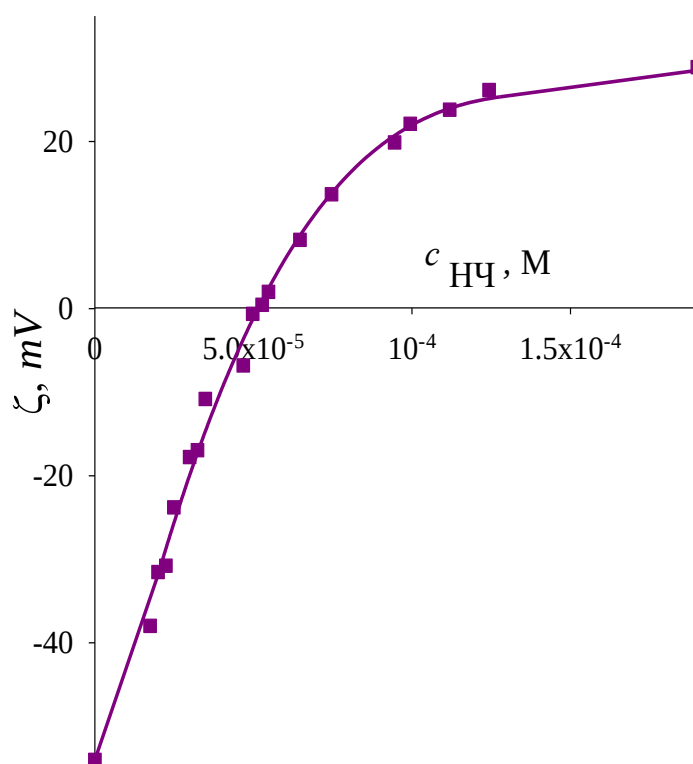


Рисунок 2.30 Графік залежності дзета-потенціалу від концентрації НЧ у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу

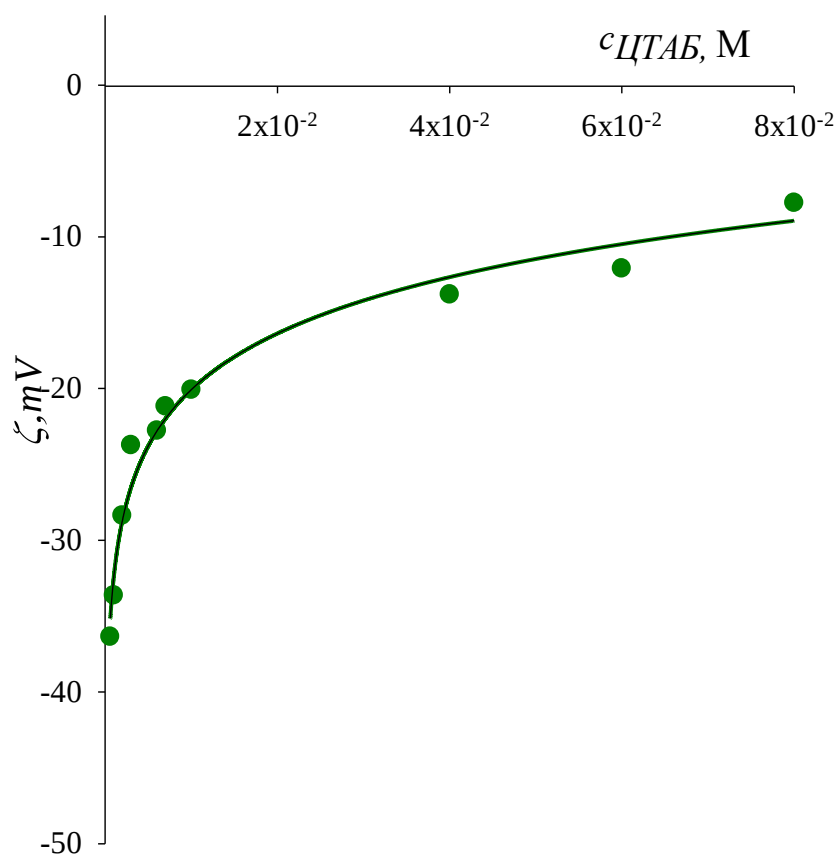


Рисунок 2.31 Графік залежності дзета-потенціалу від концентрації ЦТАБ у системі, що містить 80 об% етанолу

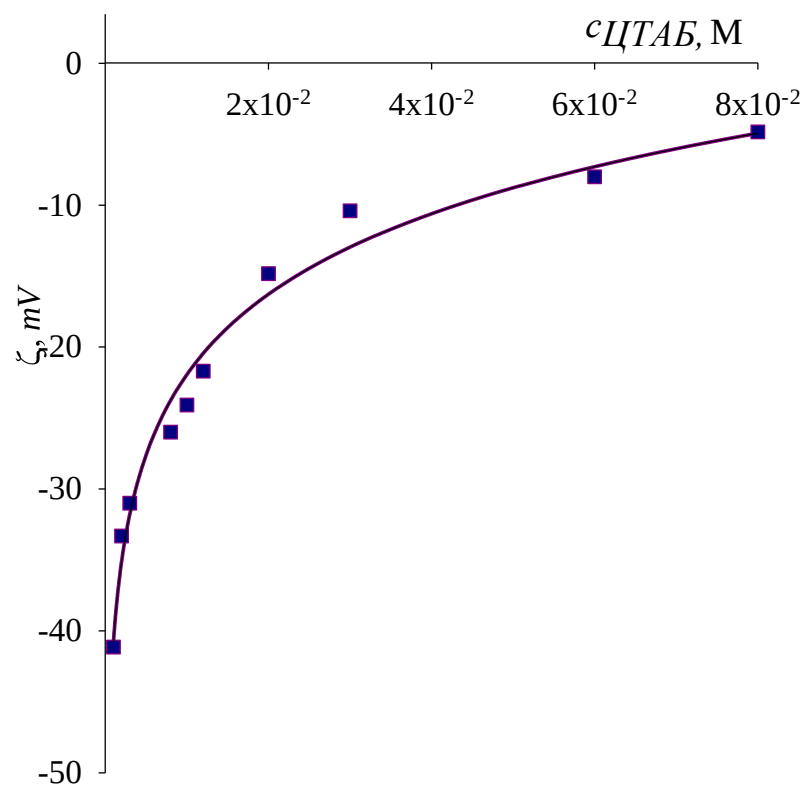


Рисунок 2.32 Графік залежності дзета-потенціалу від концентрації ЦТАБ у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу

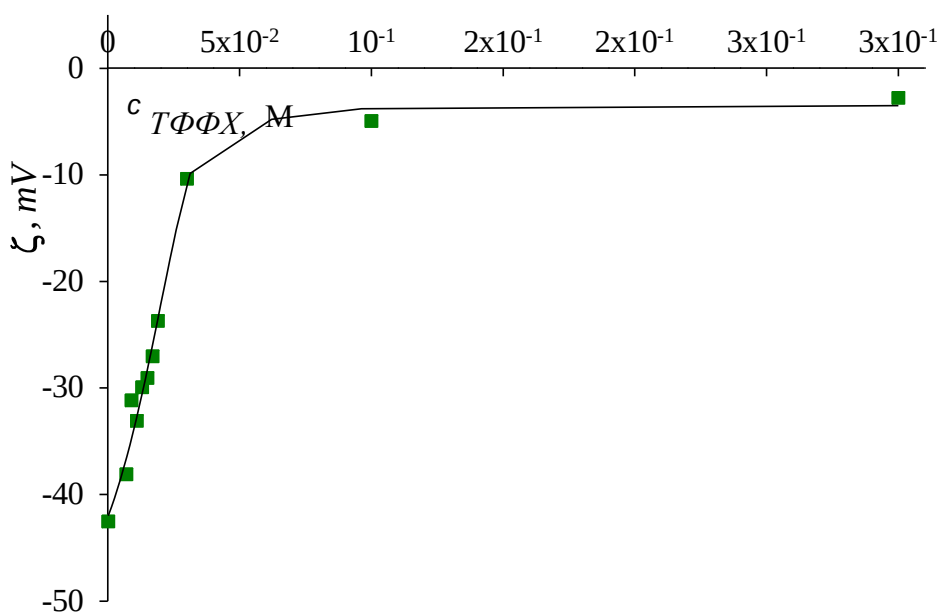


Рисунок 2.33 Графік залежності дзета-потенціалу від концентрації ТФФХ у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу

Головною відмінністю впливу на дзета-потенціал органічних та неорганічних електролітів у водно-органічних дисперсіях, порівняно з водними дисперсіями, є: перезарядка колоїдних частинок катіонами натрію та барію є більш вираженою в системах 80 об% етанолу та 80 об% ацетонітрилу, ніж у воді. При цьому все ж таки спостерігається коагуляція отриманих позитивно заряджених частинок. Перезарядка колоїдних частинок для НЧ є, навпаки, більш вираженою у воді, ніж в системах, що містять 80 об% етанолу та 80 об% ацетонітрилу. Для ЦТАБ перезарядка колоїдних частинок не спостерігається у водно-органічних системах, що можна пояснити тим, що на нанотрубках у водно-органічних системах ПАР утворює лише моношар. Такі ефекти у водно-органічних розчинниках підтверджують виражену адсорбцію на поверхні нанотрубок [20]. Для ТФФХ перезарядка колоїдних частинок у водно-органічних дисперсіях, не спостерігається.

Результати роботи опубліковано в [17, 18, 20].

ВИСНОВКИ

1. Коагулююча дія натрій хлориду, барій хлориду, нейтрального червоного (НЧ), цетилтриметиламмоній броміду (ЦТАБ) і тетрафенілфосфоній хлориду (ТФФХ) була досліджена по відношенню до водно-органічних дисперсій окислених моношарових вуглецевих нанотрубок. Методом динамічного розсіювання світла визначено пороги швидкої коагуляції, а також вплив вищезазначених електролітів на дзета-потенціал колоїдних частинок.

2. Встановлено, що область стійкості досліджуваної дисперсії відповідає концентрації електроліту, що менша за: $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л NaCl, $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л BaCl₂, $3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л НЧ, $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л ЦТАБ у системі, що містить 80 об% етанолу; $12 \cdot 10^{-4}$ моль/л NaCl, $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л BaCl₂, $3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л НЧ, $4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ЦТАБ, $3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ТФФХ у системі, що містить 80 об% ацетонітрилу; $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л NaCl, $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л BaCl₂ у системі, що містить 80 об% диметилсульфоксиду.

3. Значення порогів швидкої коагуляції складають: $1,8 \pm 0,2$ ммоль/л NaCl, $(5,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$ ммоль/л BaCl₂, $(42 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ ммоль/л НЧ, 11 ± 1 ммоль/л ЦТАБ для системи, що містить 80 об% етанолу; $2,0 \pm 0,4$ ммоль/л NaCl, $(8,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ ммоль/л BaCl₂, $(44 \pm 3) \cdot 10^{-4}$ ммоль/л НЧ, $7,6 \pm 0,1$ ммоль/л ЦТАБ, $8,8 \pm 0,1$ ммоль/л ТФФХ для системи, що містить 80 об% ацетонітрилу; 96 ± 4 ммоль/л NaCl і $1,5 \pm 0,5$ ммоль/л BaCl₂ для системи, що містить 95 об% ДМСО.

4. Колоїдна стабільність водної суспензії окислених моношарових вуглецевих нанотрубок по відношенню до неорганічних електролітів різко падає при значному додаванні етанолу і ацетонітрилу. На відміну від цього, у випадку катіонофільних (протофільних) розчинників, таких як ДМСО, критичні концентрації коагуляції набагато ближчі до концентрацій у воді. Така закономірність дозволяє стверджувати, що у воді, як і в розчинниках з високим донорним числом Гутмана, тобто ДМСО, присутні специфічні стабілізуючі фактори сольватації НТ, які можна розглядати в рамках теорії ДЛФО як сольватаційну складову енергії, введену Дерягіним і Чураєвим.

5. На відміну від однозарядних неорганічних катіонів, коагулююча дія електроліту з органічним і полівалентним неорганічним катіоном пов'язана з вирішальною роллю адсорбції катіону. У воді адсорбція призводить до нейтралізації поверхневого заряду та гідрофобізації поверхні колоїдних частинок; надлишкова адсорбція катіонів барвника і ПАР чинить позитивний поверхневий заряд частинок та їх агрегативну стабільність. У

присутності 80 об.% етанолу або ацетонітрилу адсорбція зменшується завдяки вигідній сольватації органічних іонів, а отже, підвищується стабільність суспензії.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'L. J. J.', located in the upper right quadrant of the page.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Chen J., Hamon M. A., Hu H., Chen Y., Rao A. M., Eklund P. C., Haddon R. C. Solution properties of single-walled carbon nanotubes. *Science*. **1998**, 282, 95–98.
2. Grobert N. Carbon nanotubes-becoming clean. *Mater Today*. **2007**, 10 (1), 28–35.
3. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. **1993**, 603–605.
4. Abbasi E., Sedigheh Fekri A., Abolfazl A., Morteza M., Hamid Tayefi N., Younes H., Kazem N-K., Roghiyeh P-A. Dendrimers: synthesis, applications, and properties. *Nanoscale Research Letters*. **2014**, 9 (1), 247–255.
5. Ganesh E.N. Single Walled and Multi Walled Carbon Nanotube Structure. *Synthesis and Applications*. **2013**, 2 (4), 311–318.
6. WanderWal R.L. Carbon nanotube synthesis in a flame using laser ablation for in situ catalyst generation. *Applied Physics A*. **2003**, 77 (7), 885–889.
7. Journet C., Maser WK., Bernier P., Loiseau A., De La Chapelle M.L., Lefrant D., Deniard P., Lee R., Fischer J.E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*. **1997**, 388 (6644), 756–758.
8. Naha S., Puri I.K. A model for catalytic growth of carbon nanotubes. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2008**, 41 (6), 065304.
9. Popov V.N. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. **2004**, 43 (3), 61–102.
10. Jagdale Swati C., HableAsawaree A., ChabukswarAnuruddha R. Nanomedicine in lung cancer therapy. in *Advances in Novel Formulations for Drug Delivery*. 2023, 433–448.
11. Rathinavel S., Priyadharshini K., Dhananjaya P. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Materials Science and Engineering*. **2021**, 268, 115095.
12. Goldstein D., Nassar T., Lambert G., Kadouche J., Benita S. The design and evaluation of a novel targeted drug delivery system using cationic emulsion-antibody conjugates. *J. Control. Release*. **2005**, 108 (2), 418–432.
13. Мчедлов-Петросян М. О., Лебідь В. І., Глазкова О. М. *Колоїдна хімія: підручник 2-ге вид., випр. і доп., ХНУ імені В. Н. Каразіна: Х.*, 2012.
14. Mchedlov-Petrosyan N.O. Fullerenes in Aqueous Media: A Review. *Theor. Exp. Chem*. **2020**, 55, 361–391.

15. Bai Y., Wu F., Lin D., Xing B. Aqueous Stabilization of Carbon Nanotubes: Effects of Surface Oxidization and Solution Chemistry. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, 21, 4358–4365.
16. Zetasizer Nano. User manual – Man0485, issue 1.1: **2013**, p 250.
17. Haidar V. I., Laguta A. N., Kovalenko S. M., Bunyatyan N. D. Interaction of water-organic dispersions of single-walled oxidized carbon nanotubes with inorganic and organic electrolytes, Тези доповідей XIII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2021", 20-21 квітня 2021; ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2021; с 99.
18. Haidar V. I., Laguta A. N., Kovalenko S. M., Bunyatyan N. D. State of single-walled oxidized carbon nanotubes in water-organic dispersions, Тези доповідей XXII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», 19-21 травня 2021; КНУ ім. Тараса Шевченка, 2021; с 144.
19. Liyuan Xu, Haidar V.I., Laguta A.N., Mchedlov-Petrosyan N.O. Interaction of carbon nanotubes with inorganic ions in water-organic medium. V. N. Karazin Kharkov National University. Тези доповідей XXIII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», 2022; КНУ ім. Тараса Шевченка, 2021; с 144.
20. Laguta A. N., Mchedlov-Petrosyan N. O., Kovalenko S. M., Voloshina T. O., Haidar V. I., Filatov D. Yu., Trostyanko P. V., Karbivski V. L., Bogatyrenko S. I., Liyuan Xu, Prezhdo O. V. Stability of Aqueous Suspensions of COOH-Decorated Carbon Nanotubes to Organic Solvents, Esterification, and Decarboxylation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, 13, 43, 10126–10131.
21. Chengke Z., Licun Wu, de Perro M., Xiaogang Zh. Carbon Nanotubes: A Summary of Beneficial and Dangerous Aspects of an Increasingly Popular Group of Nanomaterials. *Front. Oncol.* **2021**, 11, 693814.
22. Manikandan N., Suresh Kumar V.P., Siva Murugan S., Rathis G., Vishnu Saran K., Shabariganesh T.K. Carbon nanotubes and their properties – The review. *Materials today: proceedings.* **2021**, 47(14), 4682–4685.
23. Peng Yi, Kai L. Ch. Influence of Surface Oxidation on the Aggregation and Deposition Kinetics of Multiwalled Carbon Nanotubes in Monovalent and Divalent Electrolytes. *Langmuir.* **2011**, 27, 3588–3599.
24. Hanelt S., Orts-Gil G., Friedrich J. F., Meyer-Plath A. Differentiation and quantification of surface acidities on MWCNTs by indirect potentiometric titration. *Carbon.* **2011**, 49(9), 2978–2988.
25. Navid B. Saleh, Lisa D. Pfefferle, Elimelech M. Influence of Biomacromolecules and Humic Acid on the Aggregation Kinetics of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Env. Scie. Techn.* **2019**, 44, 2412–2418.

26. Xiao Qi, Wang Ping-Hua, Ling-Ling J., Tan Xiao-Ke, Ouyang Lin-Li. Dispersion of Carbon Nanotubes in Aqueous Solution with Cationic Surfactant CTAB. *J. Inorg. Materials* **2007**, 22(6), 1122–1126.
27. Boucharda D., Chang X., Chowdhury I. Heteroaggregation of multiwalled carbon nanotubes with sediments. *Envir. Nanotechn., Monitoring Management*. **2015**, 42–50.
28. Zheqiong Wu, Zhiqian Wang, Fang Yu, Thakkar M., Mitra S. Variation in chemical, colloidal and electrochemical properties of carbon nanotubes with the degree of carboxylation. *J. Nanoparticle Res.* **2017**, 19, 1–7.