

## Электрооптический метод исследования коагуляции нанодисперсных систем. Образование агрегатов частиц графита в водных электролитах

© О.С. Везо, А.В. Войтылов, В.В. Войтылов, М.П. Петров<sup>¶</sup>, А.А. Трусов

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Петродворец, Санкт-Петербург, Россия

<sup>¶</sup> e-mail: m.p.petrov@spbu.ru

Поступила в редакцию 04.02.2020 г.

В окончательной редакции 04.02.2020 г.

Принята к публикации 19.02.2020 г.

Продемонстрированы возможности электрооптического метода при изучении коагуляции жидких нанодисперсных систем, в частности коллоидов и суспензий. Используются два электрооптических эффекта, зависящий, и не зависящий от поляризации света, проходящего сквозь систему в электрическом поле. Представлены результаты исследования кинетики коагуляции на ранних ее стадиях, связанных с образованием парных агрегатов из частиц графита, взвешенных в водных электролитах  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Показано, что системы устойчивы в широкой области концентрации электролитов и теряют устойчивость в узкой области, для которой электрокинетический потенциал частиц не превышает 5 мВ. Показано, что определенные электрооптическим методом зависимости концентрации частиц от времени коагуляции в изоэлектрической точке хорошо согласуются с теорией быстрой коагуляции Смолуховского.

**Ключевые слова:** электрооптические эффекты, коагуляция, парные агрегаты, коллоиды и суспензии, частицы графита, статическое и динамическое светорассеяние.

DOI: 10.21883/OS.2020.06.49401.22-20

### Введение

Результаты исследования устойчивости и кинетики коагуляции дисперсных систем, содержащих наноразмерные частицы, имеют много приложений в науках об окружающей среде, коллоидах и суспензиях, материаловедении. Образование агрегатов из частиц в дисперсных системах меняет их оптические свойства, такие как мутность, индикатриса светорассеяния, показатель преломления. Нефелометрический метод широко используется при определении порога коагуляции и критической концентрации образования мицелл [1–4]. При образовании агрегатов из частиц изменяются индикатрисы светорассеяния, определяемые методами статического рассеяния, а также автокорреляционные функции интенсивности рассеянного света, определяемые методами динамического светорассеяния [5]. Для более детальных исследований коагуляции эффективен метод, основанный на одновременном изучении статического и динамического светорассеяния [6–9]. Он может быть использован при определении изменений размеров и концентрации частиц и агрегатов в процессе коагуляции. Аналогичные возможности предоставляют и электрооптические методы. Электрооптические измерения могут занимать крайне малое время (менее 1 min), а релаксационные зависимости электрооптических эффектов могут быть использованы для определения функции распределения частиц и их агрегатов по размерам [10–12], которые меняются в процессе коагуляции. Это позволяет про-

водить исследования в быстро коагулирующих системах. Если системы содержат частицы, размеры которых менее 20–30 nm, то в них легко наблюдать электрическое двойное лучепреломление [13]. Его описание аналогично описанию эффекта Керра в макромолекулярных растворах [14], но константа Керра существенно выше, чем в растворах, по причине более высокой степени ориентационного порядка частиц по сравнению с молекулами. Также появляется возможность изучать эффект, нелинейный по квадрату напряженности поля. При увеличении размеров частиц и появлении агрегатов из них в дисперсных системах инкремент показателя преломления систем снижается [15], и, как следствие, электрическое двойное лучепреломление становится слабовыраженным. Его теория до конца не построена [16], а экспериментальное наблюдение его осложнено другими, побочными эффектами [17]. В таких системах возрастает интенсивность светорассеяния и появляются электрооптические эффекты, обусловленные им. В проходящем свете наблюдаются электрический дихроизм, связанный как с поглощением, так и рассеянием света частицами [18], а также влияние электрического поля на коэффициент ослабления неполяризованного света дисперсными системами. Также наблюдается влияние поля на интенсивность и степень деполяризации света, рассеянного под углом [19,20]. В дисперсных системах, содержащих наноразмерные частицы алмаза, графита и нанотрубки углерода, наблюдались все вышеупомянутые эффекты [21–24].

Для исследованной нами системы, содержащей частицы графита, взвешенные в водном электролите, наблюдалось изменение дихроизма и константы мутности системы под воздействием электрического поля в процессе образования агрегатов из частиц. Цель данной работы — продемонстрировать ряд возможностей электрооптического метода в задачах изучения коагуляции нанодисперсных систем, и изучить влияние многовалентных ионов в нанодисперсных системах графита на скорость их коагуляции.

## Методы

### Теоретические основы электрооптического метода

Для исследования кинетики коагуляции нанодисперсной системы графита был выбран метод, в котором исследовались изменения интенсивности света, прошедшего сквозь систему, возникающие при создании внешним электрическим полем ориентационной упорядоченности частиц и агрегатов из них. Величина и характерное время этих изменений интенсивности после выключения поля существенно зависят от процессов, связанных с образованием агрегатов из частиц.

Интенсивности лучей, прошедших сквозь дисперсную систему, в которой электрическим полем создана ориентационная упорядоченность частиц, и линейно поляризованных вдоль и ортогонально напряженности поля, можно представить в виде

$$I_{\parallel, \perp} = I + A + \Delta I_{\parallel, \perp}. \quad (1)$$

Подстрочные индексы  $\parallel$  и  $\perp$  здесь и далее относятся соответственно к свету, поляризованному вдоль и ортогонально напряженности внешнего поля. Здесь  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$  — интенсивности прошедшего света при ориентационной упорядоченности частиц, а  $I$  — при хаотической ориентации частиц и агрегатов в системе. Эти интенсивности определяются экспериментально. Все величины, входящие в (1), пропорциональны интенсивности падающего света, и их целесообразно определять как долю от интенсивности падающего света. Разности интенсивностей  $I_{\parallel} - I$  и  $I_{\perp} - I$  возникают при ориентационной упорядоченности частиц. Они содержат составляющую  $A$ , которая не зависит от поляризации света, и составляющие  $\Delta I_{\parallel}$  и  $\Delta I_{\perp}$ , которые зависят от поляризации света. Изменения  $\Delta I_{\parallel}$  и  $\Delta I_{\perp}$  определяют дихроизм системы, обусловленный в дисперсных системах анизотропией поглощения и рассеяния света. Он наблюдается как в монохроматическом, так и в белом свете. При ориентационной упорядоченности частиц, имеющей ось симметрии вдоль напряженности поля, значения  $\Delta I_{\parallel}$  и  $\Delta I_{\perp}$  взаимосвязаны [25] соотношением

$$\Delta I_{\parallel} = -2\Delta I_{\perp}. \quad (2)$$

В нефелометрических исследованиях определяется интенсивность  $I$ . В электрооптических исследованиях измеряются разности

$$L_{\parallel} = I_{\parallel} - I \text{ и } L_{\perp} = I_{\perp} - I. \quad (3)$$

Значения  $L_{\parallel}$  и  $L_{\perp}$  зависят от концентрации как частиц, так и агрегатов, образующихся в процессе коагуляции. Согласно теории коагуляции, концентрации частиц  $n_1$  и парных агрегатов из них  $n_2$  связаны [5,26–28] со скоростями их изменения соотношениями

$$-\frac{dn_1}{dt_1} = kn_1^2, \quad \frac{dn_2}{dt_1} = -\frac{1}{2} \frac{dn_1}{dt_1}, \quad (4)$$

где  $t_1$  — время, отсчитанное от начала образования агрегатов,  $k$  — константа скорости коагуляции. Соотношения (4) относятся к начальному этапу коагуляции, на котором агрегаты из нескольких частиц маловероятны, и их можно не учитывать. В монодисперсных системах со сферическими частицами константа  $k$  зависит от произведения радиуса частиц на их константу поступательной диффузии, и, как следствие, не зависит от их размеров. В полидисперсных системах размеры частиц слабо влияют на скорость коагуляции, и соотношения (4) также применимы к полидисперсным системам, если различие размеров частиц в них не слишком велико. Величину дихроизма системы можно определить соотношением

$$N = L_{\parallel} - L_{\perp} \quad (5)$$

и, как следует из соотношений (1) и (3), величина  $N$  не зависит от величины  $A$ . Если размеры частиц малы по сравнению с длинами световых волн, то  $L_{\parallel}$  и  $L_{\perp}$ , главным образом определяются величинами  $\Delta I_{\parallel}$  и  $\Delta I_{\perp}$ . В дихроизм могут вносить вклад как отдельные частицы, так и агрегаты из малых частиц, образующиеся в процессе коагуляции. Если размеры частиц велики по сравнению с длинами световых волн, то значения  $L_{\parallel}$  и  $L_{\perp}$  мало отличаются от величины  $A$ , которую, учитывая (1) и (2), можно определить соотношением

$$A = \frac{1}{3} I_{\parallel} + \frac{2}{3} I_{\perp} - I = \frac{1}{3} L_{\parallel} + \frac{2}{3} L_{\perp}. \quad (6)$$

Значения  $L_{\parallel}$ ,  $L_{\perp}$  и  $A$  пропорциональны концентрации частиц в системе и при образовании агрегатов они меняются.

Если концентрация частиц невелика, а их ориентационная упорядоченность, созданная электрическим полем, близка к насыщенной, то в процессе ее релаксации после выключения поля зависимости  $N$  и  $A$  от времени  $t$  определяются [10] соотношениями

$$N(t) = \int_{r_1}^{r_2} \Delta K \exp(-6D(r)) \varphi_N(r) dr, \quad (7)$$

$$A(t) = \int_{\rho_1}^{\rho_2} \Delta S \exp(-2D(\rho)) \varphi_A(\rho) d\rho. \quad (8)$$

Здесь  $\varphi_N(r)$  и  $\varphi_A(\rho)$  — функции распределения частиц и агрегатов по размерам  $r$  и  $\rho$ ,  $D(r)$  и  $D(\rho)$  — их константы вращательной диффузии, а  $\Delta K$  и  $\Delta S$  — оптические веса. Если падающий свет белый, а частицы и агрегаты соизмеримы с длинами световых волн ( $r, \rho > 20\text{--}30\text{ nm}$ ) и существенно рассеивают свет, то для разбавленных систем можно полагать, что  $\Delta K$  и  $\Delta S$  пропорциональны их поперечным сечениям и концентрациям [29]. В результате можно записать

$$\Delta K = C_N n_N r^2, \quad \Delta S = C_A n_A \rho^2, \quad (9)$$

где  $n_N$  и  $n_A$  — концентрации частиц и агрегатов, определяющих величины  $N$  и  $A$  соответственно, а  $C_N$  и  $C_A$  — коэффициенты. Входящие в соотношения (7) и (8) размеры  $r$  и  $\rho$  — это гидродинамические радиусы, которые связаны [30] с константами вращательной диффузии соотношениями

$$D(r) = k_B T (8\pi\eta r^2)^{-1}, \quad D(\rho) = k_B T (8\pi\eta \rho^3)^{-1}.$$

Для тонкого диска диаметром  $d$  эта константа  $D(d) = k_B T (2\eta d^3)^{-1}$ , и если  $D(r) = D(d)$ , то  $d \approx 2.32r$ . Здесь  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

Зависимости  $N(t)$  и  $A(t)$  можно экспериментально определить и использовать для расчета средних значений времен релаксации  $\tau_N$  и  $\tau_A$ . Определим их соотношениями

$$\frac{1}{\tau_N} \approx - \left\langle \frac{d \ln N(t)}{dt} \right\rangle \quad \text{и} \quad \frac{1}{\tau_A} \approx - \left\langle \frac{d \ln A(t)}{dt} \right\rangle. \quad (10)$$

Так же как и в случае релаксации эффекта Керра и удельной поляризации [31], их можно связать со средними значениями констант вращательной диффузии соотношениями

$$\tau_N^{-1} = 6 \langle D(r) \rangle \quad \text{и} \quad \tau_A^{-1} = 2 \langle D_A(\rho) \rangle.$$

Значения  $\tau_N$  и  $\tau_A$  можно использовать при оценке скорости коагуляции. Их изменение характеризует изменение средних объемов частиц и агрегатов. При более детальном исследовании процесса коагуляции экспериментальные зависимости  $N(t)$  и  $A(t)$  также можно использовать для определения функций распределения частиц и агрегатов по размерам. А именно функции распределения с оптическим весом

$$f_N(r) = \Delta K \varphi_N(r), \quad f_A(\rho) = \Delta S \varphi_A(\rho)$$

можно определять как решения интегральных уравнений (7) и (8) [12]. Аналогичный подход используется при анализе полидисперсности методом динамического светорассеяния. Функции  $f_N(r)$  и  $f_A(\rho)$  могут быть использованы при определении истинных функций распределения частиц и агрегатов по размерам  $\varphi_N(r) = r^{-2} f_N(r)$  и  $\varphi_A(\rho) = \rho^{-2} f_A(\rho)$ . Здесь опущены нормировочные множители функций  $\varphi_N(r)$  и  $\varphi_A(\rho)$ .

## Аппаратура для электрооптических исследований

Для проведения электрооптических исследований коагуляции была использована экспериментальная установка, позволяющая определять релаксационные зависимости  $N(t)$  и  $A(t)$ . Для этого экспериментально определяются  $I_{\parallel}(t)$ ,  $I_{\perp}(t)$ ,  $I$  и используются соотношения (5) и (6). Она аналогична экспериментальным установкам, используемым при наблюдении эффекта Керра [30]. Отличие составляет то, что на пути луча между ячейкой Керра и фотоприемником отсутствует фазовая пластинка и анализатор, который скрещен с поляризатором, расположенным перед ячейкой. Световой луч создается светодиодом с непрерывным спектром излучения в диапазоне длин волн 320–800 nm, а поляризатором на лимбе задается направление линии поляризации света, падающего на ячейку. Для создания поля, ориентирующего частицы между электродами ячейки с исследуемой системой, используется генератор импульсов с варьируемой длительностью от 1 ms до 2 s, создающий в ячейке напряженность в диапазоне от 0 до 2.5 kV/cm. Исследования проводились при частоте поля в импульсе 50 kHz, что исключало поляризацию электродов в ячейке.

Для определения размеров частиц в приготовленной для исследования системе также был использован метод динамического светорассеяния. Для измерения автокорреляционной функции интенсивности светорассеяния использован стандартный прибор Photocor, а измерения проводились при длине световой волны  $\lambda = 638\text{ nm}$ .

## Определение объемной доли частиц

Объемная доля частиц  $\Delta V/V$  в исследованной дисперсной системе определялась с использованием соотношения

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\delta - \delta_0}{\delta_C - \delta_0},$$

в которое входят экспериментально определяемые плотности: частиц —  $\delta_C$ , дисперсной системы —  $\delta$  и дисперсионной среды —  $\delta_0$ . Для определения указанных плотностей использован измеритель плотности DMA-5000.

## Определение электрокинетического потенциала

Для изменения устойчивости дисперсных систем изменялся поверхностный электрический заряд частиц при варьировании концентрации электролита, в котором они взвешены. При анализе изменений плотности поверхностного заряда частиц могут быть использованы зависимости  $\xi$ -потенциала частиц от концентрации ионов. Для определения  $\xi$ -потенциала использована стандартная методика, связанная с использованием светорассеяния для измерения электрофоретической скорости частиц. Для определения среднестатистических значений электрофоретической скорости использован Malvern Zetasizer (MADLS). В области изоэлектрической точки

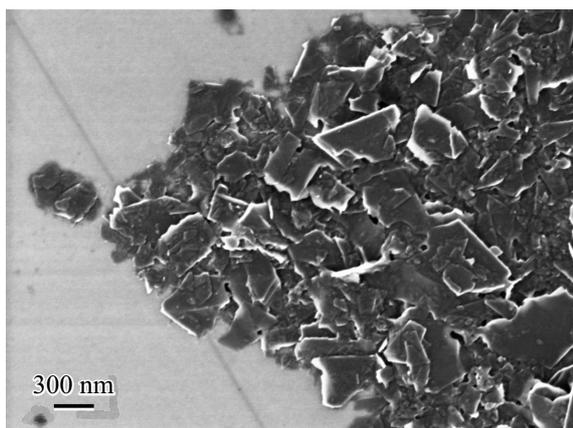


Рис. 1. Частицы графита.

разные частицы в системе могут иметь заряд разного знака, что влияет на скорость коагуляции исследуемой системы. При концентрациях электролита, близких к концентрации, отвечающей изоэлектрической точке, был использован микроэлектрофоретический метод, позволяющий определять электрофоретические подвижности отдельных частиц.

## Исследуемая дисперсная система

Частицы графита были получены распылением графитового анода при помощи электрической дуги и стабилизированы лигносульфоновой кислотой. Далее приготавливалась высококонцентрированная водная суспензия, содержащая смесь частиц графита и бентонита. Разбавление водой и отстаивание суспензии позволило выделить дисперсную фазу графита без примеси бентонита. Для удаления поверхностно активных молекул и иных примесей с поверхности частиц графита дисперсная фаза прокаливалась, а многократные центрифугирование и ультразвуковая обработка водных взвесей с такой дисперсной фазой позволили ее отмыть и отделить слишком крупные и мелкие частицы, а также агрегаты частиц, которые мало пригодны для запланированных электрооптических исследований.

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям частицы имели форму пластинок, размеры плоской части их поверхности лежали в диапазоне от 20 до 500 nm, а наиболее вероятный размер был близок к 150 nm. Здесь размер — это диаметр круга равно-великой плоской части поверхности частицы. Снимок частиц представлен на рис. 1. Для определения толщин частиц был использован метод напыления, которое производилось атомами вольфрама под углом  $7^\circ$  к кварцевой подложке. Толщины исследованных частиц варьировали в диапазоне от 10 до 15 nm.

Был проведен рентгеноструктурный анализ (XRD) полученной дисперсной фазы. Как следует из XRD спектров, дисперсную фазу составляла 2H-модификация

с незначительными добавками (менее 1%) 3R-модификации. В спектрах, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), линии, отвечающие функциональным группам на поверхности частиц, не наблюдались. Были определены спектры комбинационного рассеяния света при длине волны падающего света 532 nm. Они характеризовали поверхность и приповерхностные слои частиц графита, так как они существенно поглощают свет. Сухим частицам соответствовал спектр, содержащий основную линию первого порядка G ( $1586\text{ cm}^{-1}$ ), линию второго порядка 2D ( $2713\text{ cm}^{-1}$ ) и линию D1 ( $1357\text{ cm}^{-1}$ ), соответствующую дефектам структуры графита. Отношение  $G/2D = 2.24$ . Столь высокое значение этого отношения можно объяснить небольшим количеством оксидных групп на поверхности частиц. При исследовании тонкой структуры линии D1 других функциональных поверхностных групп не было выявлено. В спектре, соответствующем рассеянию света частицами в воде, наряду с линиями G, 2D и D1 наблюдается широкая полоса ( $3150\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ ), соответствующая O–H группам, но не в воде, а на поверхности частиц.

Для проведения электрофоретических и электрооптических исследований была приготовлена базовая дисперсная система, которая содержала частицы данной дисперсной фазы в дистиллированной воде. Среднее расстояние между частицами на десятичный порядок превышало их размеры. Без добавок электролита базовая система была стабильна, и ее коэффициенты светорассеяния и экстинкции не менялись в течение 2–3 недель. Перед исследованиями кинетики коагуляции базовая система разбавлялась, определялась объемная доля частиц, далее к ней добавлялся электролит, понижающий устойчивость системы, и она подвергалась ультразвуковой обработке перед исследованием коагуляции.

## Результаты

Были проведены исследования электрооптических свойств системы, содержащей частицы графита, взвешенные в воде. Соотношения (7)–(9) применимы к низкоконцентрированным системам, для которых значения электрооптических эффектов  $N$  и  $A$  меняются пропорционально концентрации частиц, предельно допустимое значение которой зависит как от оптических свойств частиц, так и от длины электрооптической ячейки, сквозь которую проходит световой луч. Это значение может уменьшаться при увеличении мутности системы в процессе коагуляции. Было экспериментально определено, что для исследованных систем при длине ячейки 5 cm допустимые концентрации частиц графита соответствовали их объемной доле  $\Delta V/V$  менее  $10^{-4}$ . Насыщенной ориентации частиц вдоль напряженности поля и соответственно экстремальным значениям  $N$  и  $A$  соответствует поле с напряженностью 400 V/cm и более. При добавлении электролитов это минимальное

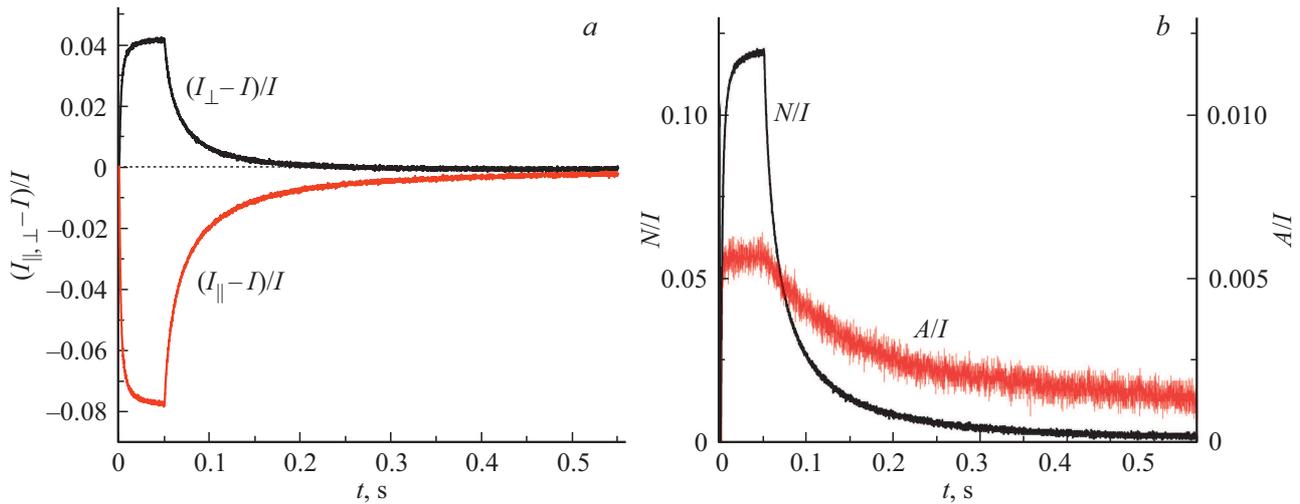


Рис. 2. Зависимости от времени: (а)  $(I_{\parallel} - I)/I$  и  $(I_{\perp} - I)/I$ , (б)  $N/I$  и  $A/I$ .

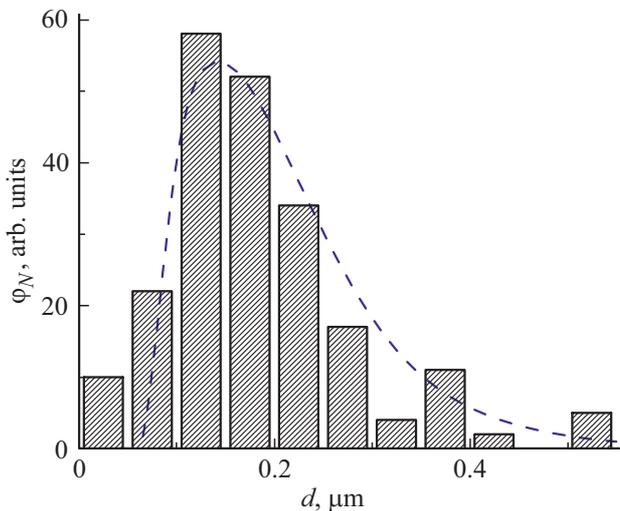


Рис. 3. Функция распределения  $\varphi_N(d)$  (штриховая линия) и гистограмма.

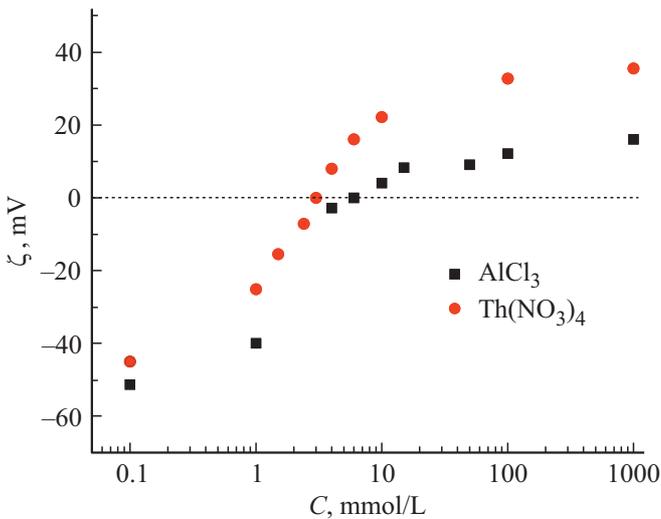
значение могло повысится в 1.5–2 раза. На рис. 2 представлены зависимости от времени  $t$  относительных изменений интенсивностей прошедшего света  $(I_{\parallel} - I)/I$  и  $(I_{\perp} - I)/I$ , возникающих во время и после воздействия импульса синусоидального электрического поля частотой 50 kHz, эффективной напряженностью 400 V/cm и длительностью 50 ms на систему, содержащую частицы графита в воде при их объемной доле  $10^{-6}$ .

Как можно видеть, эти изменения велики и электрооптические эффекты, связанные с изменением интенсивности света, прошедшего сквозь такую систему, ярко выражены даже при низких концентрациях частиц. На рисунке также представлены зависимости  $N(t)$  и  $A(t)$ , из которых видно, что  $N \gg A$  и  $\tau_A > \tau_N$ . Это свидетельствует о том, что для данной дисперсной системы эффект  $A$  — это слабый побочный эффект и основной

вклад в него вносят частицы более крупные, чем частицы, определяющие дихроизм  $N$ . Следует заметить, что для других дисперсных систем, частицы которых обладают менее выраженной анизотропией, значения  $A$  близки к значениям  $N$ , а в ряде случаев превышают их. Релаксационная зависимость  $N(t)$  и соотношение (7) были использованы для определения функции распределения  $\varphi_N(d)$  частиц по их размерам в плоскости. Электронно-микроскопические снимки были использованы для определения гистограммы распределения частиц по размерам  $d$ . Функция  $\varphi_N(d)$  и гистограммы представлены на рис. 3.

Как можно видеть, функция  $\varphi_N(d)$  и гистограмма согласуются, что указывает на то, что основная доля частиц в системе вносит вклад в дихроизм. Частицы с размерами менее 50 nm не вносили свой вклад в наблюдаемые электрооптические эффекты. Следует учитывать, что поляризуемость таких частиц и анизотропия системы малы. Это не позволяло создать их заметную ориентационную упорядоченность, прикладывая к системе поле, которое необходимо для наблюдения эффектов  $N$  и  $A$ . Также следует учитывать, что интенсивность света, рассеянного такими частицами, мала. Согласно представленной на рис. 3 гистограмме, доля таких частиц невелика, и ее можно не учитывать в начальной стадии коагуляции.

Для определения размеров частиц методом динамического светорассеяния не требуется их упорядоченной ориентации. Автокорреляционная функция интенсивности деполаризованного света  $G_H^V(t)$  в основном определяется константами вращательной диффузии частиц [32], и характерные времена релаксации  $\tau_G$  зависимости  $G_H^V(t)$ ,  $\tau_N$  зависимости  $N(t)$  должны быть близкими. Как показали исследования, зависимости  $G_H^V(t)$  слабо меняются при изменении угла рассеяния и близки по форме к релаксационной зависимости  $N(t)$ . Время



**Рис. 4.** Влияние концентрации  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  на величину  $\zeta$ -потенциала частиц графита.

релаксации  $\tau_G$  определялось по формуле

$$\frac{1}{\tau_G} = - \left\langle \frac{dG_H^V(t)}{dt} \right\rangle,$$

аналогичной формуле (10). Согласно результатам измерений  $\tau_N = 4 \text{ ms}$ , а  $\tau_G = 2.7 \text{ ms}$  для зависимости  $G_H^V(t)$ , определенной при угле рассеяния  $20^\circ$ . Значения  $\tau_N$  и  $\tau_G$  пропорциональны третьей степени размеров частиц. По этой причине различие между средними размерами частиц, определенными этими методами, мало и не превышает 12%.

Устойчивость дисперсных систем существенно зависит от поверхностного заряда частиц и, как следствие, их  $\zeta$ -потенциала. В области изоэлектрической точки ( $\zeta = 0$ ) электростатическое расталкивание между частицами отсутствует, а скорость коагуляции дисперсной системы максимально высокая для большинства коллоидов и суспензий. Если электролиты с ионами низкой валентности слабо меняют  $\zeta$ -потенциал, то электролиты с трех- и четырехвалентными ионами существенно его изменяют, а изоэлектрическая точка достижима даже при слабых концентрациях многовалентных ионов в дисперсных системах.

Ниже представлены результаты электрофоретических и электрооптических исследований дисперсных систем, содержащих частицы графита, взвешенные в водных электролитах  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Концентрация электролитов  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  в системах менялась от  $10^{-7}$  до  $10^{-3} \text{ mol/L}$ .

Зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц графита от концентрации водных электролитов  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  в дисперсных системах представлены на рис. 4. Этим зависимостям, так же как и представленным ниже результатам исследования, соответствовали объемная доля частиц  $\Delta V/V = 10^{-6}$ , температура систем  $21 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Электрооптические исследования показали, что системы обладают высокой агрегативной устойчивостью за исключением узких зон коагуляции, в которых модуль  $\zeta$ -потенциала не превышал  $5 \text{ mV}$ . Вне зон коагуляции только через 2–3 недели значения  $\tau$  начинали заметно возрастать, что свидетельствовало об образовании агрегатов из частиц. Были определены значения времени релаксации  $\tau_N$  в зависимости от времени наблюдения  $t_1$  при низких значениях  $\zeta$ -потенциала. В изоэлектрической точке первые 5 min  $\tau_N$  менялось слабо, а далее возрастало практически линейно от логарифма времени  $t_1$ . Гидродинамический объем частицы или агрегата можно определить как объем сферы с константой вращательной диффузии частицы. Для определения среднего гидродинамического объема  $b$  частиц и агрегатов, вносящих вклад в дихроизм, учитывая (10), можно использовать формулу  $b = \tau_N k_B T / \eta$ . При образовании агрегатов из частиц в процессе коагуляции объемы  $b$  возрастают. Зависимости  $b$  от времени  $t_1$  агрегирования при разных значениях  $\zeta$ -потенциала частиц представлены на рис. 5.

Зависимости  $N(t)$ , соответствующие разным значениям времени агрегирования  $t_1$  в изоэлектрической точке, и рассчитанные по ним функции  $f_N(r)$  распределения частиц по их гидродинамическим радиусам представлены на рис. 6 и 7, а зависимости  $A(t)$  и функции  $f_A(\rho)$  представлены на рис. 8.

В полидисперсных системах значения функций  $\varphi_N(r)$  и  $f_N(r)$  определяются счетной концентрацией отдельных частиц, если их размеры  $r$  малы и можно полагать, что агрегатов таких размеров не образуется.

Если скорость коагуляции  $k$ , входящую в соотношение (4), считать не зависящей от размеров частиц, то функции  $\varphi_N(r)$  и  $f_N(r)$ , изменяясь в процессе коагуляции, должны оставаться подобными между собой в этой области размеров  $r$ . Счетная концентрация частиц в системе  $n_1$  и значения функций  $\varphi_N(r)$  и  $f_N(r)$  в области малых размеров должны быть связаны равенством

$$\frac{1}{n_1} \frac{dn_1}{dt_1} = \frac{1}{\varphi_N(r)} \frac{d\varphi_N(r)}{dt_1} = \frac{1}{f_N(r)} \frac{df_N(r)}{dt_1}. \quad (11)$$

Представленные на рис. 6 и 7 зависимости  $f_N(r)$  подобны при  $r < 200 \text{ nm}$ . Исключение составляют функции  $f_N(r)$ , соответствующие времени  $t_1 = 1072$  и  $2703 \text{ min}$ . При этих значениях  $t_1$  доля агрегатов в области размеров  $r < 200 \text{ nm}$  становится существенной. Зависимость концентрации частиц в системе от времени, определяемая интегрированием уравнения (4), может быть представлена соотношением

$$\frac{n_1(t_1)}{n_0} = \frac{1}{1 + t_1/T_C}, \quad (12)$$

которое можно экспериментально проверить, учитывая соотношение (11). Здесь  $n_0$  — концентрация частиц до начала коагуляции,  $T_C$  — период коагуляции. Такие зависимости, описывающие изменения концентрации частиц при коагуляции исследуемой дисперсной системы

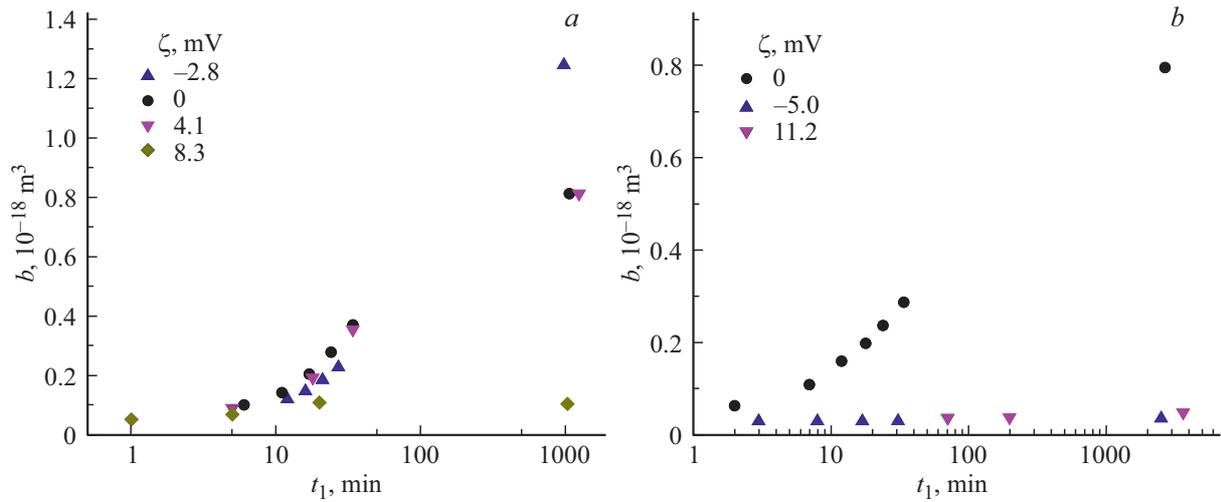


Рис. 5. Зависимости  $b$  от  $t_1$  для дисперсной системы графита с добавками  $\text{AlCl}_3$  (а) и  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  (б).

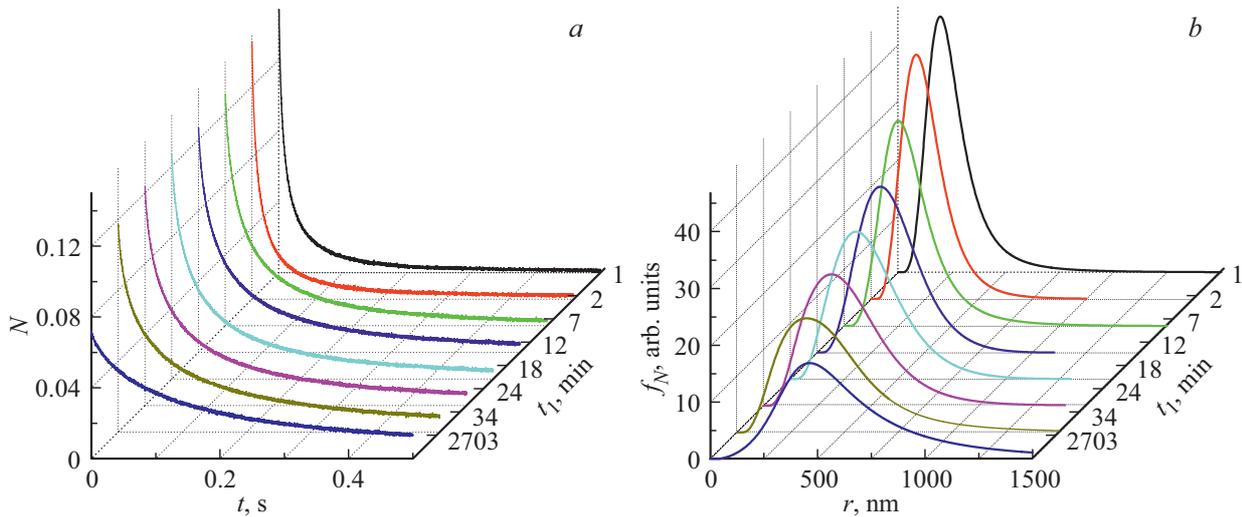


Рис. 6. Изменение со временем  $t_1$  релаксационной зависимости  $N(t)$  (а) и функции распределения  $f_N(r)$  (б) для дисперсной системы графита с концентрацией электролита  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , соответствующей изоэлектрической точке.

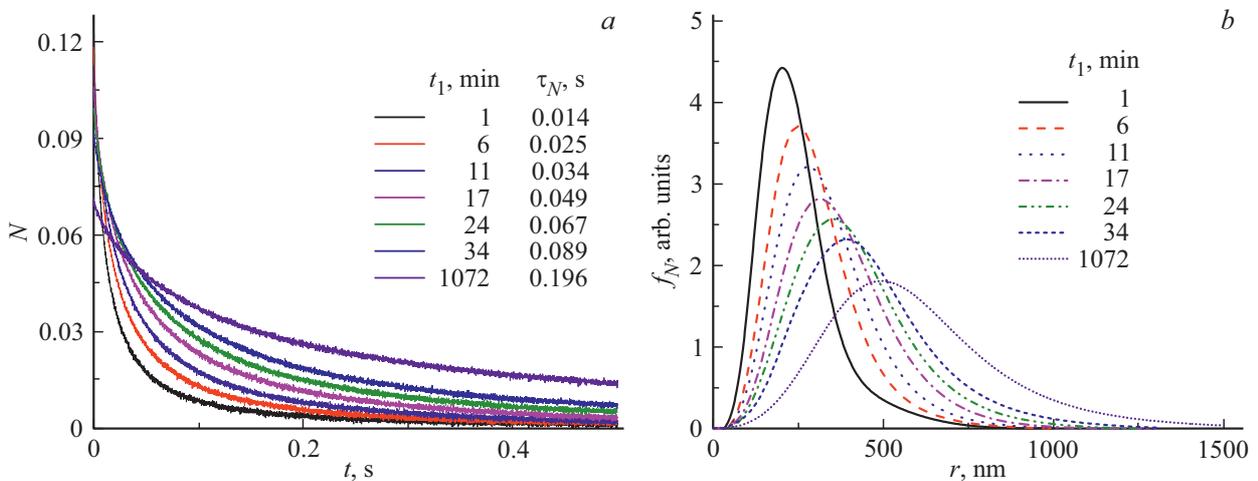
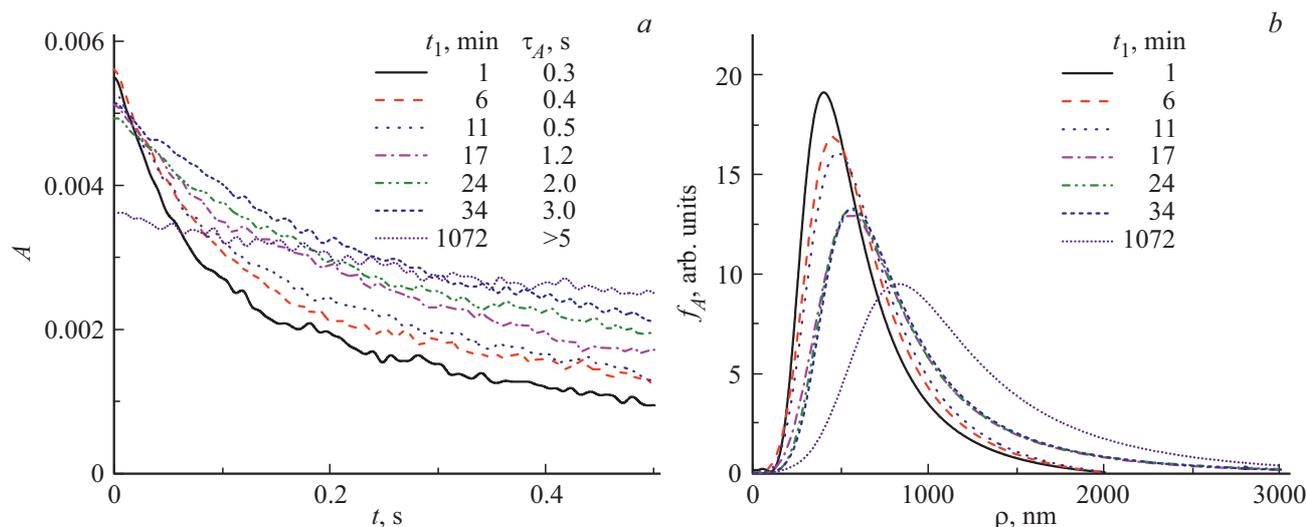
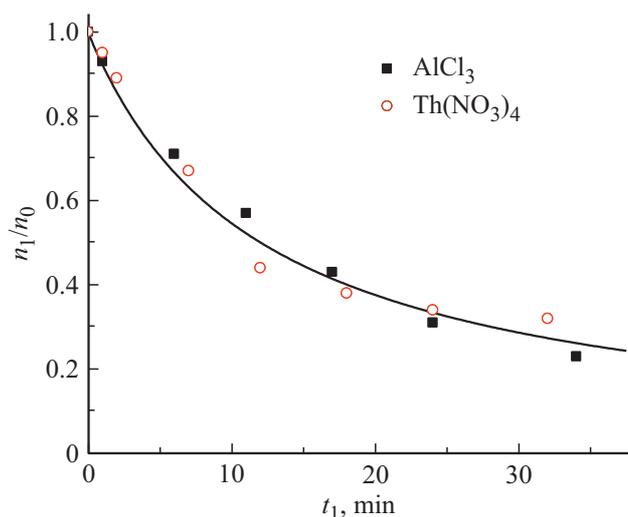


Рис. 7. Изменение со временем  $t_1$  релаксационной зависимости  $N(t)$  (а) и функции распределения  $f_N(r)$  (б) для дисперсной системы графита с концентрацией электролита  $\text{AlCl}_3$ , соответствующей изоэлектрической точке.



**Рис. 8.** Изменение со временем  $t_1$  релаксационной зависимости  $A(t)$  (a) и функции распределения  $f_A(\rho)$  (b) для дисперсной системы графита с концентрацией электролита  $\text{AlCl}_3$ , соответствующей изоэлектрической точке.



**Рис. 9.** Теоретическая (сплошная линия) и экспериментальные зависимости  $n_1/n_0$  от  $t_1$  для дисперсной системы графита в электролитах  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  с концентрациями, соответствующими изоэлектрической точке.

в изоэлектрической точке, представлены на рис. 9. Как видно из рисунка, теоретическая зависимость  $n_1(t_1)/n_0$ , определенная при  $T_C = 12.5$  min, хорошо согласуется с экспериментальными зависимостями для обоих электролитов. Совпадение экспериментальных зависимостей  $n_1(t_1)/n_0$  соответствует тому, что скорость коагуляции зависит от электрокинетического потенциала частиц и не зависит от качественного различия ионов в электролитах  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ .

Значения зависимостей  $f_N(r)$ , представленных на рис. 6 и 7, при  $r > 300$  nm не уменьшаются при возрастании  $t_1$ , а увеличиваются. Область изменения  $r$  практически удваивается. Это свидетельствует об об-

разовании парных агрегатов, вносящих вклад в дихроизм  $N$ . Следует заметить, что в начале коагуляции ( $t_1 < 2T_C$ ) значение  $N(0)$  меняется не более чем на 10%, но существенно увеличивается время релаксации  $\tau_N$ , что свидетельствует о том, что образование парного агрегата из малых частиц слабо меняет их вклад в дихроизм. Как можно видеть, при больших значениях времени  $t_1$  величина  $N(0)$  уменьшается, что связано с уменьшением объемной доли частиц, вносящих вклад в  $N$ , по причине образования более крупных агрегатов и седиментации. Крупные частицы, доля которых мала, слабо влияют на дихроизм, а основной вклад они вносят в эффект  $A$ . Как можно видеть из рис. 8, изменение  $A(t)$  и  $f_A(\rho)$  в процессе коагуляции аналогично изменению зависимостей  $N(t)$  и  $f_N(r)$ . Это подтверждает тот факт, что механизм и время коагуляции крупных и мелких частиц графита близки, что согласуется с теорией быстрой коагуляции.

## Заключение

Электрооптический метод обладает широкими возможностями исследования кинетики коагуляции жидких нанодисперсных систем и особенностей образования агрегатов из частиц. Часть этих возможностей продемонстрирована на примере системы, состоящей из частиц графита, взвешенных в водных электролитах  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Изменение электрооптических свойств, в частности кривых релаксации электрооптического эффекта, позволяет надежно исследовать кинетику коагуляции дисперсных систем, содержащих частицы графита. Проведенные исследования показали, что эти системы устойчивы в широкой области концентраций электролитов. Зоне коагуляции отвечает низкий электрокинетический потенциал частиц, который не превышает 5 mV.

В изоэлектрической точке, для которой можно не учитывать электростатическое расталкивание частиц, теория быстрой коагуляции хорошо согласуется с наблюдаемыми процессами образования агрегатов из частиц графита. Проведенные исследования подтверждают вывод о том, что на процесс образования агрегатов из частиц с лиофобной поверхностью основное влияние оказывает валентность ионов, определяющих заряд поверхности.

Часть исследований была выполнена в „Междисциплинарном ресурсном центре по направлению „нанотехнологии“, в центре „рентгенодифракционные методы исследования“ и „центре диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники“ ресурсного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

## Список литературы

- [1] Russel W.B., Saville D.A., Schowalter W.R. Colloidal Dispersions. Cambridge University Press Cambridge. 1989. 544 p. doi 10.1017/CBO9780511608810
- [2] Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R.A. Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling, and Simulation. Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford. 1995. 448 p. doi 10.1016/B978-0-7506-7024-1.X5000-6
- [3] Xu S., Sun Z. // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 11298. doi 10.1039/C1SM06237A
- [4] Ntampou X., Zouboulis A.I., Samaras P. // Chemosphere. 2006. V. 62. N 5. P. 722. doi 10.1016/j.chemosphere.2005.04.067
- [5] Trefalt G., Szilagyi I., Borkovec M. Measuring particle aggregation rates by light scattering. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.722.7171&rep=rep1&type=pdf>
- [6] Holthoff H., Egelhaaf S.U., Borkovec M., Schurtenberger P., Sticher H. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 5541. doi 10.1021/la960326e
- [7] Holthoff H., Schmitt A., Fernandez-Barbero A., Borkovec M., Cabrerizo-Vilchez M.A., Schurtenberger P., Hidalgo-Alvarez R. // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 192. P. 463. doi 10.1006/jcis.1997.5022
- [8] Li X., May K.Y., Ni X., He C., Leong K.W., Li J. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 5920. doi 10.1021/jp057004g
- [9] Bloomfield V.A. // Biopolymers. 2000. V. 54. P. 168. doi 10.1002/1097-0282(200009)54:3<168::AID-BIP20>3.0.CO; 2-9
- [10] Войтылов В.В., Трусов А.А., Спартакос А.А. // Опт. и спектр. 1978. Т. 44. № 4. С. 606.
- [11] Klemeshev S.A., Petrov M.P., Trusov A.A., Voitylov A.V. // J. Phys. Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 494106. doi 10.1088/0953-8984/22/49/494106
- [12] Бабаджанянц Л.К., Войтылов А.В., Войтылов В.В., Трусов А.А. // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2010. Т. 52–7. С. 1329. Babadzhanants L.K., Voitylov A.V., Voitylov V.V., Trusov A.A. // Polymer Sci. Ser. C. 2010. V. 52. N 7. P. 93. doi 10.1134/S181123821001011X
- [13] Muller H. // J. Opt. Soc. Amer. 1941. V. 31. P. 286. doi 10.1364/JOSA.31.000286
- [14] Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. 380 с.
- [15] García-Valenzuela A., Barrera R.G., Sanchez-Pérez C., Reyes-Coronado A., Méndez E.R. // Opt. Express. 2005. V. 13. P. 6723. doi 10.1364/OPEX.13.006723
- [16] Шпольский Э.В. // УФН. 1945. Т. 27. С. 97. doi 10.3367/UFNr.0027.194501f0096
- [17] Войтылов В.В., Петров М.П., Спартакос А.А., Трусов А.А. // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. № 4. С. 687; Voitylov V.V., Petrov M.P., Spartakov A.A., Trusov A.A. // Opt. Spectrosc. 2013. V. 114. N 4. P. 630–638. doi 10.1134/S0030400X13030272
- [18] Толстой Н.А., Феофилов П.П. // ДАН СССР. 1949. Т. 66. С. 617.
- [19] Stoylov S., Sheludko A., Chernev R. // Godishnik Sofiskiia Univ., Khim Fak. 1963/64. V. 58. P. 113.
- [20] Петров М.П., Войтылов В.В., Клемешев С.А. // Опт. и спектр. 2011. Т. 111. № 5. С. 871; Petrov M.P., Voitylov V.V., Klemeshev S.A., Trusov A.A. // Opt. Spectrosc. 2011. V. 111. N 5. P. 832. doi 10.1134/S0030400X11090207
- [21] Arenas-Guerrero P., Jiménez M.L., Scott K., Donovan K.J. // Carbon. 2018. V. 126. P. 77. doi 10.1016/j.carbon.2017.10.001
- [22] Hong S.H., Shen T.Z., Song J.K. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 26304. doi 10.1021/jp504892s
- [23] Klemeshev S.A., Petrov M.P., Trusov A.A., Voitylov V.V. // Colloids and Surfaces. A. 2012. V. 400. P. 52. doi 10.1016/j.colsurfa.2012.02.045
- [24] Войтылов В.В., Иващенко П.И., Трусов А.А., Алтухов И.В. // Опт. и спектр. 2009. Т. 107. № 5. С. 757; Voitylov V.V., Ivashchenko P.I., Trusov A.A., Altukhov I.V. // Opt. Spectrosc. 2009. V. 107. N 5. P. 717. doi 10.1134/S0030400X09110083
- [25] Fredericq E., Houssier C. Electric Dichroism and Electric Birefringence. Oxford: Clarendon Press, 1973. 219 p.
- [26] Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. 206 с.
- [27] Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G. Theory of Stability of Lyophobic Colloids. Amsterdam: Elsevier, 1948. 205 p.
- [28] Карпов С.В., Семин П.Н. // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74. № 3. С. 313; Karpov S.V., Semina P.N. // Colloid J. 2012. V. 74. N 3. P. 295. doi 10.1134/S1061933X12030040
- [29] van de Hulst H.C. Light scattering by small particles. Dover Publications, Corrected Edition, 1981. 496 p. Перевод: ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М.: Иностран. лит-ра, 1961. 536 с.
- [30] Perrin F. // J. Phys. Rad. 1934. V. 5. P. 497. doi 10.1051/jphysrad:01934005010049700
- [31] Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: ЛГУ, 1984. 336 с.
- [32] Pecora R. (Editor). Dynamic light scattering: applications of photon correlation spectroscopy. Springer, 1985. 420 p.