

УДК 541.182.64

**ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ
НА СТРУКТУРУ АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА
ПО ДАННЫМ ФОТОН-КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ****П.С. Поповецкий, А.И. Булавченко, М.Г. Демидова, Т.Ю. Подлипская***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: pavel-chem@yandex.ru

Статья поступила 31 марта 2014 г.

Восстановлением золотохлористоводородной кислоты моногидратом гидразина в обратных мицеллах АОТ (бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия) получены сферические наночастицы золота с диаметром металлического ядра 5 нм (по данным просвечивающей электронной микроскопии). Методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) определена структура адсорбционного слоя наночастиц золота после их концентрирования и редиспергирования в растворах АОТ в органических растворителях с разной полярностью (в ряду декан, толуол и хлороформ). Показано, что для использованных растворителей в области низких концентраций АОТ наночастица золота окружена монослоем, состоящим из молекул АОТ. При увеличении концентрации АОТ до 1 М происходит резкий рост толщины адсорбционного слоя; увеличение полярности органического растворителя способствует ее увеличению. Повышение температуры (20 → 55 °С) приводит к частичному и обратимому уменьшению толщины адсорбционного слоя.

Ключевые слова: наночастицы золота, обратные мицеллы, фотон-корреляционная спектроскопия, неводный электрофорез.

ВВЕДЕНИЕ

Стабильные органозоли, содержащие наночастицы металлов, представляют интерес для различных высокотехнологичных приложений. В частности, органозоли металлов являются перспективным вариантом чернил для электронной бумаги, популярность которой на рынке высокотехнологичных устройств быстро растет [1]. Высококонцентрированные органозоли перспективны в качестве красок для принтерной печати микросхем (в иностранной литературе — metal-based inkjet inks [2]). Простым и удобным способом получения стабильных органозолой является мицеллярный (микроэмульсионный) синтез [3]. Структура поверхностного слоя наночастицы в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) является одним из ключевых параметров, влияющих на применимость органозолой металлов в качестве электронных чернил и красок на металлической основе. Однако описанные в литературе структурные модели (наночастица, покрытая монослоем ПАВ; наночастица, отделенная от монослоя водной прослойкой различной толщины) не подвергались экспериментальной проверке ввиду отсутствия методик определения размеров наночастиц на фоне громадного (до шести порядков) численного избытка "пустых" мицелл ПАВ [4].

В нашей работе [5] предложен оригинальный подход, позволяющий методом фотон-корреляционной спектроскопии в рамках моно- и полимодального анализа автокорреляционной функции корректно определять эффективный гидродинамический диаметр и исследовать структуру адсорбционного слоя наночастиц серебра в обратных микроэмульсиях АОТ в *n*-декане.

Подход основан на выделении жидкого электрофоретического концентрата наночастиц и создании на его основе модельных систем с различным соотношением концентраций наночастиц и "пустых" мицелл. Целью данной работы являлось исследование структуры адсорбционного слоя наночастиц золота в растворителях с различной полярностью (в ряду декан, толуол и хлороформ) при варьировании концентрации АОТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В работе использовались следующие реактивы: растворители — *n*-декан (99 %), хлороформ (ХЧ) и толуол (ОсЧ); исходные вещества для синтеза наночастиц: золотохлористоводородная кислота (получена растворением золотой проволоки (99,9 %) в царской водке; для ее приготовления смешивали соляную и азотную кислоты (квалификации ОсЧ) и моногидрат гидразина (ХЧ); в качестве мицеллообразующего ПАВ использовали АОТ (Sigma) с содержанием основного компонента не менее 96 %.

Оборудование. Электронные спектры поглощения органонолей регистрировали на спектрофотометре UV-1700 (Shimadzu, Япония). Использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 0,5 см. Время записи одного спектра составляло 30 с. ПЭМ-изображения наночастиц золота получены на электронном микроскопе JEM 2010 (JEOL, Япония). Эффективный гидродинамический диаметр частиц определяли на спектрометре фотон-корреляционной спектроскопии 90Plus (Brookhaven, США).

Микроэмульсионный синтез и электрофоретическое концентрирование наночастиц. Синтез наночастиц осуществляли традиционным способом [6]: в две пробирки с 10 мл 0,25 М раствора АОТ в *n*-декане методом инъекционной солюбилизации вводили по 0,1 мл (1 об.%) водных растворов реагентов: золотохлористоводородной кислоты (0,254 М) в 3 М HCl и гидразина (коммерчески доступный моногидрат гидразина использовали без дополнительного разбавления, концентрация гидразина составляла 20 М). Содержимое пробирок интенсивно перемешивали в течение 5 мин; за это время раствор приобретал характерную темно-красную окраску. Полученный органоноль золота выдерживали сутки при комнатной температуре. Для записи спектров поглощения в процессе восстановления мицеллярные растворы реагентов перемешивали в течение нескольких секунд непосредственно в измерительной кювете, далее кювету помещали в спектрофотометр, регистрацию оптических спектров начинали через 30 с после смешения реагентов.

Электрофоретическое концентрирование осуществляли на следующий день. Полученный после синтеза органоноль помещали в электрофоретическую ячейку (стеклянная кювета 40×20 мм) с горизонтально ориентированными плоскопараллельными медными электродами с межэлектродным зазором 10 мм. На электроды подавали напряжение 200 В. После включения поля частицы двигались к катоду, расположенному на дне ячейки [7]. Через 20—30 мин частицы скапливались на катоде в виде темного слоя. Далее поле отключали, ячейку наклоняли на один из углов, куда и стекал полученный концентрат, который отбирали шприцем. Концентрат представляет собой вязкую жидкость темно-красного, практически черного цвета, с содержанием металла порядка 1 М. Следует отметить, что чисто синтетическим путем достигнуть подобного содержания металла невозможно. Полученный концентрат служил основой для создания модельных систем с различным соотношением наночастиц и "пустых" мицелл, которые использовались для изучения структуры адсорбционного слоя наночастиц в растворах АОТ и взаимодействия наночастиц с "пустыми" мицеллами АОТ.

Приготовление модельных растворов. Концентрат (4—7 мкл) высушивали в открытом бюксе в эксикаторе над P₂O₅ в течение не менее 12 ч и далее растворяли в 4 мл чистого растворителя или раствора АОТ с концентрацией 2,5×10⁻³—1,0 М. Концентрацию металла контролировали спектрофотометрически (λ_{\max} = 510—520 нм) и поддерживали постоянной (0,3—0,5 мМ).

Для получения ПЭМ-изображений концентрат растворяли в *n*-гексане, наносили на медную подложку и высушивали в вакууме.

Определение гидродинамического диаметра. Для определения эффективного гидродинамического диаметра использовали метод фотон-корреляционной спектроскопии. Его сущ-

ность заключается в следующем. Броуновское движение малых частиц в жидкости приводит к временным флуктуациям интенсивности рассеянного света $I(t)$ относительно среднего значения \bar{I} , соответствующего статическому (релеевскому) рассеянию. Метод основан на измерении коэффициента диффузии посредством корреляционного анализа флуктуаций интенсивности рассеянного света. Для этого вводится автокорреляционная функция $C(\tau)$, которая описывает корреляцию между интенсивностью светорассеяния $I(t)$ и интенсивностью светорассеяния $I(t+\tau)$, сдвинутой (задержанной) относительно $I(t)$ на характерное время флуктуаций τ :

$$C(\tau) = \langle I(t) \times I(t + \tau) \rangle = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_0^{t_m} I(t) \times I(t + \tau) dt,$$

где t_m — время накопления автокорреляционной функции. Угловые скобки означают усреднение во времени t . $C(t)$ связана с коэффициентом диффузии D для монодисперсной системы сферических невзаимодействующих частиц простым соотношением

$$C(t) = A e^{-2Dq^2 t} + B,$$

где A и B — экспериментальные константы; q — волновой вектор:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right),$$

где θ — рассеивающий угол (90°); λ — длина волны лазерного излучения в вакууме (658 нм); n — показатель преломления растворителя.

Следует отметить, что непосредственно измеряемый данным методом коэффициент диффузии является z -усредненным (или усредненным по интенсивности светорассеяния); z -усредненный коэффициент диффузии D_z полидисперсной системы, содержащей i компонентов с различными размерами, программным обеспечением спектрометра 90Plus в рамках мономодального анализа рассчитывается следующим образом:

$$D_z = \frac{\sum_i I_i D_i}{\sum_i I_i}.$$

Выражая D_i через соответствующие диаметры и учитывая, что интенсивность светорассеяния малых частиц в соответствии с теорией Релея пропорциональна их численной концентрации N_i и диаметру в шестой степени, получим:

$$d_z = \frac{\sum_i I_i}{\sum_i \frac{I_i}{d_i}} = \frac{\sum_i N_i d_i^6}{\sum_i N_i d_i^5}.$$

Более "привычный" среднечисленный диаметр (усредненный по числу частиц) является уже производным и рассчитывается следующим образом:

$$d_n = \frac{\sum_i N_i d_i}{\sum_i N_i}.$$

Естественно, погрешность полученных методом ФКС значений среднечисленного диаметра намного выше. Отметим, что "эталонный" метод определения дисперсности в нанотехнологии — просвечивающая электронная микроскопия — дает возможность непосредственно определять только d_n . Остальные распределения также являются производными и рассчитываются с намного большей погрешностью. Для монодисперсных образцов $d_n = d_z$. Для большинства реальных объектов $d_n < d_z$.

При мономодальном анализе автокорреляционную функцию обрабатывают программным обеспечением спектрометра 90Plus с использованием метода кумулянтов. Средний гидродинамический диаметр определяют из первого кумулянта, а полидисперсность — из второго; распределение наночастиц при этом аппроксимируется логнормальной зависимостью. Отметим, что логнормальное распределение частиц по размерам в рамках мономодального анализа задается априори, как наиболее часто встречающееся распределение. Для исследования дисперсно-

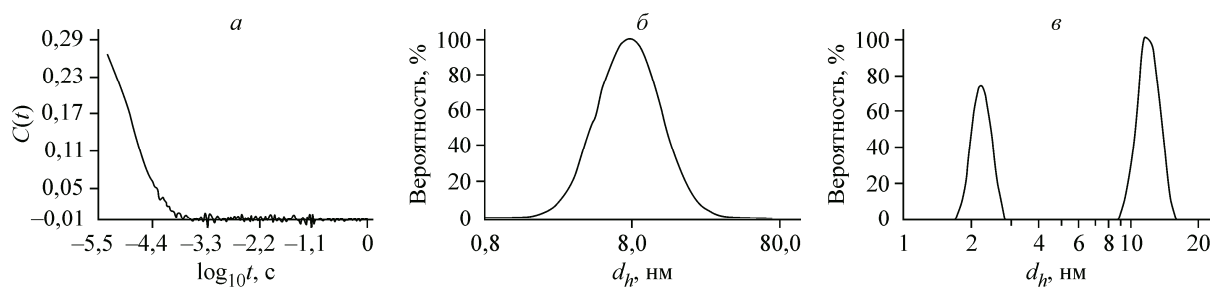


Рис. 1. Общий вид автокорреляционной функции $C(t)$ (а) и результаты ее обработки по методу куммулянтов (б) и алгоритму NNLS (в) для бимодальной системы, содержащей наночастицы золота и мицеллы АОТ в *n*-декане. Концентрация металла 3×10^{-4} М, концентрация АОТ 0,25 М

го состава сложных систем также используют полимодальный анализ. Один из его вариантов разработан на основе алгоритма Non-Negatively Constrained Least Squares (NNLS) [8]. При этом предполагается, что частицы разных фракций имеют одинаковые физические свойства (плотность, показатель преломления и др.). Общий вид автокорреляционной функции и результаты ее обработки по методу куммулянтов и алгоритму NNLS для системы, содержащей наночастицы золота и обратные мицеллы АОТ, представлены на рис. 1.

Гидродинамический диаметр наночастиц определяли в рамках как мономодального, так и полимодального анализа автокорреляционной функции, которые входят в стандартный пакет программного обеспечения спектрометра 90Plus. Время накопления фотонов для одного измерения составляло 20 с, гидродинамический диаметр определяли как среднее из 10—25 измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация металлического ядра наночастиц золота. Спектрофотометрия является удобным методом исследования наночастиц серебра и золота благодаря наличию у них интенсивного спектра поверхностного плазмонного резонансного поглощения (ППРП). Длина волны максимума поглощения (λ_{\max}) зависит от размеров и формы наночастиц, степени их агрегированности, полярности растворителя и наличия поверхностного слоя [9]. Спектрофотометрия была использована нами как для изучения полноты восстановления золотохлористоводородной кислоты до металлических наночастиц, так и для контроля их содержания при приготовлении растворов на основе электрофоретического концентрата (рис. 2). Установлено соответствие полученных спектральных данных (форма пика ППРП, положение максимума (505—510 нм), а также коэффициент экстинкции ($4,0 \times 10^3$ л/моль·см)) литературным для наночастиц золота малого размера [10]. Процесс восстановления золотохлористоводородной кислоты до наночастиц в обратных мицеллах АОТ в *n*-декане протекает практически полностью за 20 мин (см. рис. 2, а). Кинетика и автокаталитический механизм восстановления Au^{3+} до наночастиц подробно изучены и обоснованы в работе [11].

Для сравнения получены спектры поглощения наночастиц золота в 0,25 М растворах АОТ в декане, толуоле и хлороформе после редиспергирования высушенного электрофоретического концентрата (концентрация металла 0,4 мМ). Установлено, что спектры поглощения наночастиц в декане и толуоле практически идентичны; в хлороформе отмечается сдвиг максимума в коротковолновую область на 7 нм (516 и 509 нм соответственно) (см. рис. 2, б). Сопоставление спектров обратномицеллярного раствора наночастиц золота до концентрирования и после растворения высушенного электрофоретического концентрата в 0,25 М АОТ в декане показало, что концентрирование, высушивание концентрата и его повторное редиспергирование приводит к смещению максимума в длинноволновую область на 9 нм (507 и 516 нм соответственно).

Размер и форму металлического ядра определили методом ПЭМ (ПЭМ не "видит" адсорбционного слоя, состоящего из органических молекул). Из приведенных на рис. 3 ПЭМ-изобра-

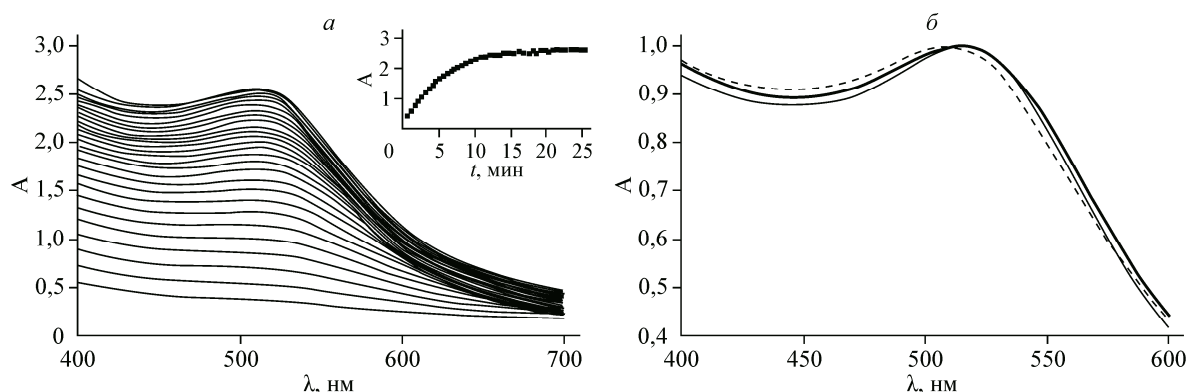


Рис. 2. Электронные спектры поглощения наночастиц золота в процессе восстановления гидразином в обратных мицеллах АОТ в *n*-декане (а). Общая концентрация золота 1,27 мМ, концентрация АОТ 0,25 М. Длина оптического пути 0,5 см. Спектры записывались непрерывно, время записи одного спектра 30 с. На вставке в правом верхнем углу — изменение оптической плотности на максимуме поглощения (507 нм) с течением времени. Нормированные на величину плазмонного поглощения электронные спектры поглощения концентрата наночастиц золота, редиспергированного в декане (сплошная линия), толуоле (тонкая сплошная линия) и хлороформе (пунктирная линия) (б) (концентрация АОТ 0,25 М)

жений (включая с высоким разрешением на вставке в правом нижнем углу) можно сделать вывод, что наночастицы имеют сферическую форму со средним диаметром $5,0 \pm 0,1$ нм и узким размерным распределением (гистограмма на вставке получена из 225 измерений размеров частиц по ПЭМ-изображениям при разных увеличениях).

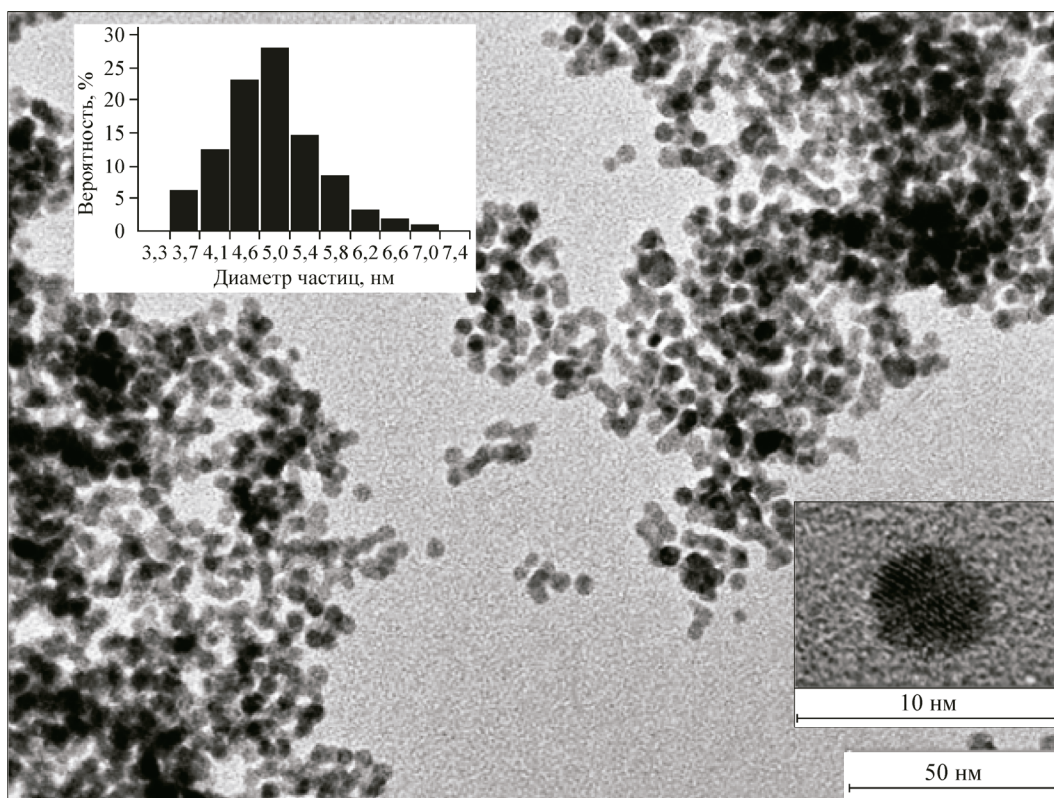


Рис. 3. ПЭМ-изображение (на вставке в правом нижнем углу — ПЭМ ВР-изображение) наночастиц золота. На вставке в левом верхнем углу — функция распределения частиц по размеру (получена из 225 измерений размера частиц по ПЭМ-изображениям наночастиц при разных увеличениях)

Сопоставление данных ПЭМ, результатов мономодального и полимодального анализа ФКС. Область низких концентраций АОТ. Прежде всего следует отметить, что под диаметром сферических наночастиц в жидких средах подразумевается диаметр металлического ядра плюс удвоенная толщина адсорбционного слоя. Толщина адсорбционного слоя обычно определяется длиной молекулы ПАВ-стабилизатора. По данным ПЭМ среднечисленный диаметр металлического ядра составил $5,0 \pm 0,1$ нм; длина молекулы АОТ обычно принимается равной 1,5 нм [12]. Таким образом, ожидаемый гидродинамический диаметр наночастиц золота в жидких средах должен составлять около 8 нм. Результаты исследований органозолей золота при 20 °С методом ФКС приведены в табл. 1. Из них следует, что в области низких концентраций АОТ ($2,5 \times 10^{-3}$ — $2,5 \times 10^{-2}$ М) мономодальный анализ дает более высокие значения, чем полимодальный, причем для *n*-декана значения гидродинамических диаметров отличаются более

Т а б л и ц а 1

Сопоставление результатов моно- и полимодального анализа для наночастиц золота в растворах с различной концентрацией АОТ

$C_{\text{АОТ}}, \text{М}$	$I, \text{Ксрпс}$	Мономодальный анализ, $D_{\text{hз}}, \text{нм}$	Полимодальный анализ, $D_{\text{hз}}, \text{нм}$		Толщина адсорбционного слоя, нм
			Мода 1	Мода 2	
<i>n</i> -Декан, $\epsilon = 2,0$					
$2,5 \times 10^{-3}$	22	17 ± 1	—	7 ± 2 (60 ± 10)*	1 ± 1
$2,5 \times 10^{-2}$	20	19 ± 1	—	7 ± 2 (60 ± 20)*	1 ± 1
0,10	16	$6,2 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,7$	9 ± 1	$2,0 \pm 0,5$
0,25	19	$6,8 \pm 0,4$	2 ± 1	10 ± 1	$2,5 \pm 0,5$
0,50	15	$7,1 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,5$	12 ± 2	4 ± 1
0,75	17	$12,0 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,9$	22 ± 4	9 ± 2
1,00	18	$17,4 \pm 0,8$	3 ± 1	40 ± 6	18 ± 3
Толуол, $\epsilon = 2,3$					
$2,5 \times 10^{-3}$	16	$10,7 \pm 0,9$	—	8 ± 1	$1,5 \pm 0,5$
$2,5 \times 10^{-2}$	13	10 ± 2	—	7 ± 1	$1,0 \pm 0,5$
0,10	23	$8,9 \pm 0,5$	—	$9,4 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,2$
0,25	22	$9,5 \pm 0,5$	—	$9,8 \pm 0,9$	$2,4 \pm 0,5$
0,50	26	$16,6 \pm 0,2$	—	15 ± 2	5 ± 1
0,75	23	29 ± 1	—	30 ± 2	13 ± 1
1,00	20	$66,9 \pm 0,7$	—	67 ± 3	31 ± 2
Хлороформ, $\epsilon = 4,8$					
$2,5 \times 10^{-3}$	11	$10,8 \pm 0,4$	—	10 ± 1	$2,5 \pm 0,5$
$2,5 \times 10^{-2}$	11	$11,1 \pm 0,5$	—	$9,8 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,3$
0,10	11	$12,1 \pm 0,3$	—	10 ± 1	$2,5 \pm 0,5$
0,25	28	$23,3 \pm 0,3$	—	$22,2 \pm 0,5$	$8,6 \pm 0,3$
0,50	24	$37,7 \pm 0,7$	—	35 ± 1	15 ± 1
0,75	28	54 ± 1	—	47 ± 2	21 ± 1
1,00	11	188 ± 2	—	164 ± 2	80 ± 1

* По-видимому, данная мода соответствует агрегатам, состоящим из нескольких наночастиц.

чем в два раза. Несоответствие обусловлено присутствием больших частиц с диаметром 60 нм (данные приведены в скобках). Их происхождение пока непонятно; возможно, в этой области концентраций дисперсия нестабильна, и в системе появляются агрегаты, состоящие из наночастиц золота.

Далее мы будем анализировать только результаты полимодального анализа. Мода 1 соответствует "пустым" мицеллам АОТ; мода 2 — наночастицам золота. Полимодальный анализ показывает отсутствие частиц первой моды в области низких концентраций. Для второй моды z - и n -усредненные значения гидродинамических диаметров близки, что свидетельствует о сферичности наночастиц и высокой степени монодисперсности (n -усредненные значения гидродинамических диаметров в таблице не приведены). В этом диапазоне концентраций для использованных растворителей гидродинамический диаметр наночастиц золота практически не зависит от концентрации АОТ. С ростом диэлектрической проницаемости растворителя (в ряду декан, толуол и хлороформ) гидродинамический диаметр незначительно увеличивается (7, 7,5 и 9,9 нм соответственно). В целом, можно сделать вывод о том, что в области низких концентраций АОТ наночастицы золота в органозолях покрыты монослоем, состоящим из молекул АОТ.

Область средних и высоких концентраций АОТ. Прежде всего отметим появление первой моды (2—3 нм) для декана при концентрации АОТ свыше 0,1 М. Критическая концентрация мицеллообразования для АОТ в декане составляет $\sim 2 \times 10^{-3}$ М [13]. Тем не менее, спектрометр начинает фиксировать фракцию мицелл при значительно более высоких концентрациях ПАВ. Естественно, это связано с чувствительностью методики, которая определяется в основном мощностью используемого лазера. Кроме того, наночастицы золота вносят большой вклад в общее светорассеяние системы и подавляют сигнал от мицелл АОТ. Однако при расчете среднечисленного диаметра в рамках полимодального анализа мода, соответствующая наночастицам золота, не регистрируется. Это свидетельствует о том, что концентрация "пустых" мицелл на много порядков (до пяти, по оценкам, проведенным в работе [14]) превышает концентрацию наночастиц, хотя их вклад в общее светорассеяние системы меньше.

Для толуола и хлороформа первая мода не регистрируется при любых концентрациях АОТ. Известно, что и в этих растворителях АОТ также формирует мицеллы, но с меньшими числами агрегации и при значительно больших концентрациях [15]. Однако чувствительности используемого спектрометра не хватает для их определения даже для систем с высокими концентрациями АОТ.

Для второй моды во всех исследованных растворителях наблюдается резкий рост гидродинамического диаметра с увеличением концентрации АОТ (см. табл. 1). Увеличение полярности органического растворителя в ряду декан, толуол, хлороформ способствует увеличению толщины адсорбционного слоя (19, 32 и 80 нм соответственно для 1 М растворов АОТ). Так как электронные спектры поглощения при этом практически не изменяются, то увеличение размеров наночастиц золота логично связать не с их агрегацией, а именно с увеличением толщины адсорбционного слоя. При этом возможна как адсорбция "пустых" мицелл на наночастице [16], так и образование полислоистых структур, состоящих из молекул ПАВ [14].

Влияние температуры на толщину адсорбционного слоя наночастиц. При увеличении температуры гидродинамический диаметр наночастиц золота уменьшается, причем в случае хлороформа изменения самые значительные (табл. 2). Такое поведение свидетельствует о потере с ростом температуры наночастицами части адсорбированных слоев. Отметим полную обратимость данного процесса. Для декана также дополнительно приведены данные для первой моды (фракции "пустых" мицелл). Диаметр "пустых" мицелл АОТ в неполярных растворителях с ростом температуры незначительно уменьшается, что согласуется с литературными данными [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адсорбция мицелл ПАВ и формирование полислоев на плоских поверхностях и частицах микронного размера является известным явлением [17]. Новизна полученных результатов заключается в том, что это явление обнаружено и на наночастицах золота нанометрового размера

Т а б л и ц а 2

Зависимость гидродинамического диаметра наночастиц золота от температуры в растворе 1 М АОТ в декане, толуоле и хлороформе ($C_{Au} = 4 \cdot 10^{-4}$ М; $n = 4-7$; $P = 0,95$)

T, °С	Полимодалный анализ D_{hz} , нм					
	<i>n</i> -Декан, $\epsilon = 2,0$		Толуол, $\epsilon = 2,3$		Хлороформ, $\epsilon = 4,8$	
	Мода 1	Мода 2	Мода 1	Мода 2	Мода 1	Мода 2
20	3,2±0,5	35±6	—	71±4	—	164±2
25	2,9±0,4	32±5	—	66±6	—	165±5
30	3,0±1	28±2	—	59±2	—	160±5
35	3,1±0,9	29±2	—	57±4	—	122±7
40	2,6±0,4	28±4	—	56±5	—	118±7
45	2,4±0,9	27±3	—	53±4	—	105±6
50	2,5±0,2	24±4	—	51±3	—	104±4
55	3,0±0,5	20±1	—	46±2	—	96±4

в разных растворителях. До сих пор общепризнанной моделью наночастиц металлов в органо-золях АОТ и других ПАВ была наночастица, покрытая монослоем ПАВ [18]. Нами показано, что такая структура реализуется только в области низких концентраций АОТ. Толщина адсорбционного слоя является важнейшим параметром, определяющим устойчивость органо-золей [19], и поэтому должна учитываться при расчетах в рамках теории Дерягина—Ландау—Фервея—Овербека (ДЛФО).

В работе не рассматривается причина полислоистой адсорбции мицелл (молекул) АОТ на наночастицы золота. Однако рост толщины поверхностного слоя с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя свидетельствует в пользу электростатической природы ее возникновения [20, 21].

В нашей следующей работе измерением электрофоретической подвижности наночастиц золота и электропроводности органо-золей будет определен электрокинетический потенциал наночастиц в зависимости от концентрации АОТ в тех же растворителях и проведены соответствующие оценки свободной энергии двойных электрических слоев.

ВЫВОДЫ

В представленной работе комбинацией методов ПЭМ и ФКС определена толщина адсорбционного слоя наночастиц золота в растворах АОТ в *n*-декане, толуоле и хлороформе в зависимости от концентрации АОТ:

- 1) в области низких концентраций наночастица золота окружена монослоем, состоящим из молекул АОТ;
- 2) в области высоких концентраций происходит резкое увеличение толщины адсорбционного слоя; увеличение полярности органического растворителя способствует ее увеличению;
- 3) повышение температуры приводит к частичной и обратимой потере части адсорбированных слоев.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 13-03-00092 и 13-03-12118 офи-м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayes R.A., Feenstra B.J. // Nature. – 2003. – **425**. – P. 383.
2. Kamyshny A., Steinke J., Magdassi S. // The Open Appl. Phys. J. – 2011. – **4**. – P. 19.
3. Capek I. // J. Colloid. Interface Sci. – 2004. – **110**, N 1-2. – P. 49.
4. Herrera A.P., Resto O., Briano J.G. et al. // Nanotechnology. – 2005. – **16**. – P. 618.

5. Булавченко А.И., Поповецкий П.С. // Журн. физ. химии. – 2012. – **86**, № 6. – С. 1108.
6. Pileni M.P. // J. Phys. Chem. – 1993. – **97**. – P. 6961.
7. Bulavchenko A.I., Popovetsky P.S. // Langmuir. – 2010. – **26**, N 2. – P. 736.
8. Morrison I.D., Grabowski E.F., Herb C.A. // Langmuir. – 1985. – **1**, N 4. – P. 496.
9. Zhang W., Qiao X., Chen J. et al. // J. Colloid. Interface Sci. – 2006. – **302**. – P. 307.
10. Татарчук В.В., Булавченко А.И., Дружинина И.А. // Журн. неорганической химии. – 2008. – **53**, № 6. – С. 1051.
11. Tatarchuk V.V., Sergievskaya A.P., Druzhinina I.A. et al. // J. Nanopart. Res. – 2011. – **13**. – P. 4997.
12. Zulauf M., Eicke H.-F. // J. Phys. Chem. – 1979. – **83**, N 4. – P. 480.
13. Sheu E.Y., Lo Nostro P., Capuzzi G. et al. // Langmuir. – 1999. – **15**. – P. 6671.
14. Поповецкий П.С. Структура наночастиц серебра в растворах АОТ в *n*-декане по данным фотон-корреляционной спектроскопии и неводного электрофореза: дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО РАН, 2013.
15. Peri J.B. // J. Colloid. Interface Sci. – 1969. – **29**, N 1. – P. 6.
16. Lee S., Anderson L.J.E., Payne C.M. et al. // Langmuir. – 2011. – **27**, N 24. – P. 14748.
17. Smith P.G., Patel M.N., Kim J. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2007. – **111**. – P. 840.
18. Schmid G. // Chem. Rev. – 1992. – **92**. – P. 1709.
19. Romero-Cano M.S., Martin-Rodriguez A., de las Nieves F.J. // Langmuir. – 2001. – **17**, N 11. – P. 3505.
20. Tolpekin V.A., van den Ende D., Duits M.H.G. et al. // Langmuir. – 2004. – **20**, N 20. – P. 8460.
21. Sainis S.K., Merrill J.W., Duffresne E.R. // Langmuir. – 2008. – **24**, N 3. – P. 13334.