

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Марфунін Микита Олексійович

УДК 546.26+544.77.03+544.77.051.1

ДИСЕРТАЦІЯ
«ФОРМУВАННЯ АГРЕГАТІВ ФУЛЕРЕНУ C₇₀ ТА КОАГУЛЯЦІЯ
ЕЛЕКТРОЛІТАМИ В РОЗЧИННИКАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ»

Спеціальність 102 – ХІМІЯ

10 – ПРИРОДНИЧІ НАУКИ

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ М. О. Марфунін

Науковий керівник:

Мчедлов-Петросян М.О.,

доктор хімічних наук, професор,

член-кореспондент НАН України

Харків – 2024

АНОТАЦІЯ

Марфунін М. О. Формування агрегатів фулерену C_{70} та коагуляція електролітами в розчинниках різної природи. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата наук (доктора філософії) за спеціальністю 102 «Хімія» (10 – Природничі науки). – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2024.

Останнім часом фулерени увійшли до найбільш популярних хімічних сполук. Вони використовуються як у новітніх нанотехнологіях (мікроелектроніка, оптика, паливні елементи, тощо), так і у біохімії та біомедицині. Як правило, їх використання пов'язане з виготовленням та подальшим застосуванням розчинів (істинних, або таких, що містять кластери фулеренів). Тому дослідженню саме розчинених форм фулеренів присвячено багато публікацій, і потік таких робіт не зупиняється.

Водні колоїдні дисперсії фулеренів добре вивчені. Для таких розчинів досліджено формування за різних умов, стабільність отриманих дисперсій по відношенню до різноманітних факторів, а також досліджується їх токсичність, вплив на навколишнє середовище чи окремі організми, тощо. Але при цьому результати різних дослідницьких груп інколи досить суперечливі. Не може вважатися остаточною існуюча оцінка константи Гамакера для взаємодії фулерен–фулерен, A_{FF} .

Здебільшого наявні дослідження фулеренів у неводних середовищах стосуються визначення деяких фізико-хімічних параметрів (наприклад, розчинності) та агрегації (структура кластерів, наявність фрактальної структури, розмір агрегатів, оборотність агрегації чи кінетика процесу).

Коагуляція фулеренів електролітами у неводному середовищі, на відміну від гідрозолів та водних суспензій, є вкрай мало дослідженою, за цією темою працює лише відносно невелике коло науковців.

Отже, метою дисертаційної роботи було виявлення особливостей формування агрегатів фулерену C_{70} та коагуляції електролітами в розчинниках різної природи.

Досліджено особливості агрегації та коагуляції електролітами різних типів фулерену C_{70} у розчинниках різної природи (з широким діапазоном відносної діелектричної проникності, ϵ_r , можливістю виступати донором водневого зв'язку, кислотністю та основністю, тощо), а також у їх сумішах. Аналіз результатів проведено з використанням класичної та модифікованої теорії ДЛФО.

Додатково було вивчено деякі особливості поведінки фулерену C_{60} у низці систем — як для порівняння з C_{70} , так і для виявлення загальних властивостей фулеренів.

Для дослідження було обрано розчини фулеренів у наступних індивідуальних та змішаних розчинниках: *n*-гексан, ДМСО, ДМФА, вода, метанол–толуен, *n*-гексан–метанол, ацетонітрил–толуен, ДМСО–бензен, ДМСО–вода, ацетонітрил–бензен–ДМСО та ДМФА–вода.

Для проведення експерименту та обробки результатів використано наступні методи та підходи:

- 1) Спектрофотометрія (спектроскопія в УФ- та видимій області): для дослідження змін, спричинених сольватацією, агрегацією та коагуляцією отриманих систем.
- 2) Динамічне розсіювання світла (ДРС): для отримання даних про розміри, електрокінетичні потенціали, а також динаміку їх змін за різних умов.
- 3) Моделювання діаграм Гамакера у рамках теорії ДЛФО: для визначення констант Гамакера, A_{FF} .

Новизна одержаних результатів:

1) Виявлено явище вибіркової сольватації молекул фулерену C_{70} (у тому числі у складі агрегатів) ароматичними та основними компонентами змішаних розчинників.

2) Запропоновано новий метод отримання стабільних дисперсій фулеренів у «поганих» основних розчинниках ДМСО та ДМФА, а також гібридних органогідрозолів. Досліджено особливості стійкості таких дисперсій з плином часу та під дією електролітів.

3) Вперше досліджено агрегативну стійкість і коагуляцію електролітами агрегатів фулерену C_{70} в органічних розчинниках. В той час як пороги швидкої коагуляції в ацетонітрилі і метанолі на три порядки менші ніж у воді, в ДМСО стабільність дисперсій фулеренів спостерігається на рівні такої для гідрозолів.

4) Розроблено новий підхід до визначення констант Гамакера, для фулеренів, що дозволило стверджувати про наявність додаткового стабілізуючого фактору в разі гідрозолів та одержати більш точні значення A_{FF} .

Дослідження положення смуг світлопоглинання у суміші *n*-гексану та бензену показало, що поверхня молекул фулерену вибірково сольватується саме ароматичним компонентом суміші. Також підтверджено, що отримання золів шляхом методу заміни розчинника з вихідних розчинів у неполярних ароматичних рідинах веде до агрегації через прошарок розчинника (з частковим збереженням вихідної сольватної оболонки). Наявність даного ефекту підтверджено спостереженням за зміною спектральних властивостей фулеренів у процесі агрегації.

Як наслідок, порогове значення складу бінарних розчинників, за якого починається агрегація, визначене за допомогою спектрів поглинання, може не співпадати з результатами вимірювання ДРС.

Показано також, що особливості спектру молекулярного фулерену зберігаються і у випадку розчинення фулеренів у ДМСО та ДМФА з

утворенням дисперсій, що також вказує на збереження сольватних оболонок окремих молекул у складі агрегату. Електронний спектр поглинання з часом поступово втрачає ознаки молекулярної форми, що свідчить про видалення молекул розчинника з сольватних оболонок з часом.

Таким чином, підтверджено спорідненість фулеренів як до неполярних ароматичних, так і до основних розчинників. Показано, що початок агрегації залежить від полярності розчинника з урахуванням специфічних взаємодій з фулереном, тобто агрегацію не може бути спрогнозовано лише за загальними параметрами полярності, такими як ϵ_r .

Як у органічних розчинниках, так і у воді колоїдні агрегати фулеренів мають від'ємний заряд.

Дослідження органозолів C_{70} у сумішах ацетонітрил–бензен та ацетонітрил–толуен (за невеликих вмістів ароматичного компоненту) показали, що надзвичайний вплив на коагулюючу дію катіону має як величина заряду, так і характер його локалізації. Наприклад, значення порогів швидкої коагуляції (ПШК) солями, що містять катіони Li^+ , Na^+ , Ag^+ , тетрабутиламонію ($(n-Bu)_4N^+$), Ca^{2+} , La^{3+} становлять 0,02, 0,25, 0,54, 0,64, 0,001 та 0,0007 мМ (1 мМ = 0,001 моль dm^{-3}), відповідно, у суміші ацетонітрил–толуен (9 : 1).

У випадку коагуляції катіонами Li^+ та Na^+ , що повністю зв'язані у комплекс з присутнім криптаном [2.2.2] (що значно знижує густину заряду та покращує сольватацію катіону і, як наслідок, зменшує адсорбцію на колоїдних агрегатах), ПШК склали 1,5 та 5,1 мМ відповідно. Аналогічний результат спостерігається для катіону тетрафенілфосфонію, Ph_4P^+ , (ПШК на рівні 1–4 мМ), для якого перезарядження агрегатів фулерену не спостерігається. Низьке значення ПШК для коагуляції *n*-толуенсульфо кислотою (0,015 мМ) свідчить про основну природу центрів негативного заряду поверхні агрегатів C_{70} . У системах метанол–ароматичний розчинник (9 : 1) ефекти, обумовлені слабкою сольватацією катіонів, дещо менш виражені, але значення ПШК в цілому залишаються на тому ж рівні і на три порядки нижчі, ніж для гідрозолів.

Наприклад, у метанолі ПШК катіонами літію та натрію співпадають і дорівнюють 0,13 мМ. Для фулерену C_{60} закономірності аналогічні.

Встановлено, що у катіонофобному розчиннику ацетонітрил–толуен поведінка катіону Li^+ є більш схожою на типову поведінку двозарядних катіонів (ПШК ближчий до ПШК солями Ca^{2+}), спостерігається явище перезарядження зі зміною електрокінетичного потенціалу з $\zeta = -50$ до $+40$ мВ, що загалом нехарактерно для однозарядних катіонів і не можливе у разі гідрозолів фулеренів.

Також у випадку коагуляції перхлоратом кальцію можливо зафіксувати другий ПШК (ПШК₂ = 1,2 мМ, для позитивно заряджених колоїдних частинок фулерену). Взаємодія з *n*-толуенсульфо кислоти також призводить до перезарядження поверхні агрегатів.

У випадку солей Li^+ та Na^+ (без додавання криптану) ймовірно спостерігається явище гетеро- або взаємної коагуляції, спричинене нерівномірною специфічною адсорбцією таких катіонів на поверхню наночастинок фулеренів. Нееквівалентність адсорбції призводить до існування наночастинок з суттєво відмінними значення електрокінетичних потенціалів.

В той же час солі катіонів з делокалізованим зарядом ($(n-Bu)_4N^+$, Ph_4P^+ або Li^+ та Na^+ за присутності криптану) демонструють значно вищі значення ПШК, що не може бути пояснене лише різницею у їх розмірах. Це є додатковим підтвердженням специфічних взаємодій катіонів з поверхнею кластерів фулерену.

Значення ПШК фулерену солями Ca^{2+} та La^{3+} є доволі близькими, що не відповідає правилу Шульце–Гарді. Таке явище може бути пояснене стехіометричною взаємодією катіонів з негативними зарядами на поверхні, що є можливим через загалом низьку густину заряду поверхні фулерену. Так розрахована площа, що припадає на одиничний заряд на поверхні, склала: 16 nm^2 у гідрозолях, 100 – 500 nm^2 у суміші ацетонітрил–толуену 9 : 1, 400 – 700 nm^2 у ДМСО, близько 1600 nm^2 у суміші метанол–толуен 9 : 1.

Вплив сольватації катіону на можливість специфічних взаємодій підтверджена шляхом дослідження коагуляції у більш основних розчинниках (ДМСО, ДМФА), де різниця між ПШК однозарядних катіонів у значній мірі нівелюється або повністю відсутня.

Типовими є дані для коагуляції золів C_{70} іонами Na^+ у різних розчинниках, ПШК у мМ:

CH_3CN	CH_3OH	ДМСО– CH_3CN (3 : 2)	ДМСО	ДМСО– H_2O (1 : 4)	H_2O
0,25	0,13	32	> 180	175	250

Для аналізу отриманих результатів за ДЛФО проведено селекцію результатів з метою виявити найбільш надійні результати (з мінімальним вкладом факторів, що не можуть бути враховані класичною теорією ДЛФО).

Загалом використання ДЛФО дозволяє оцінити значення констант взаємодії фулерен–фулерен (константи Гамакера), виходячи зі значень ПШК та ζ за умов коагуляції в ацетонітрилі та метанолі з 10 % толуену. Отримані значення мають широкий довірчий інтервал і узгоджуються зі значеннями, що отримано іншими авторами. Значення константи Гамакера склали: $(5,8 - 20,2) \times 10^{-20}$ Дж у суміші ацетонітрил–толуен 9 : 1 та $(5,7 - 7,0) \times 10^{-20}$ Дж для гідрозолів фулерену. В той же час, у випадку відбору систем з найбільш надійними результатами, значення A_{FF} склали $(16,0 - 16,6) \times 10^{-20}$ Дж.

Аналіз отриманих результатів показав, що у основних розчинниках спостерігається наявність додаткового стабілізуючого фактору, що не врахований класичною ДЛФО. Вірогідно, що таким фактором є структурний фактор, пов'язаний з сильною сольватацією поверхні наночастинок. Це добре узгоджується з уявленнями про взаємодію фулеренів (що є кислотами за Льюїсом) з електронодонорними розчинниками, що добре узгоджується з показаною легкістю отримання дисперсій фулерену у ДМСО, ДМФА та їм подібних розчинниках. Це також підтверджується великими значеннями ПШК золів фулеренів у воді, ДМСО та сумішах, що їх містять.

Таким чином, було виявлено ключові особливості формування агрегатів фулерену C_{70} та їх поведінки в розчинниках різної природи: в воді, метанолі, ацетонітрилі, ДМСО та ДМФА, а також у деяких бінарних та тернарних рідких системах, включаючи коагуляцію орґано-, гідро- та орґаногідрозолів під дією електролітів.

Показано, що на коагулятивну стійкість мають вагомий вплив наступні фактори:

- Особливості катіонів. Заряд, розмір та можливість делокалізації заряду суттєво впливають на сольватацію і, як наслідок, адсорбцію катіонів на поверхню. Особливу роль відіграють протони, взаємодія яких з поверхнею агрегатів нагадує кислотно-основну взаємодію.
- Сольватація поверхні наночастинок фулерену. У присутності оснóвних розчинників поверхня агрегатів фулерену краще сольватована, що підвищує коагулятивну стійкість золів.

Практичне використання одержаних результатів:

1) Одержані відомості про електрокінетичні потенціали (в тому числі можливість перезарядження колоїдних агрегатів) можуть бути використані для прогнозування транспортних властивостей та поведінки фулеренів у електрохімічних процесах.

2) Запропоновано метод отримання золів у ДМСО та сумішах ДМСО–вода, які є досить стабільними та нетоксичними, що потенційно може бути використано у медицині.

3) Підхід до оцінювання констант Гамакера, розроблений на прикладі фулеренів, дозволить покращити розуміння та прогнозування стабільності золів інших нановуглецевих структур (вуглецеві нанотрубки, графен, наноалмази).

Ключові слова: фулерени, неводні розчини, агрегація, фазові переходи, нанорозмірні частинки, золі, електрокінетичний потенціал, коагуляція, теорія ДЛФО, константа Гамакера, адсорбція, сольватація поверхні, фізична оптика.

ABSTRACT

Marfunin M. O. Formation of C₇₀ fullerene aggregates and coagulation by electrolytes in solvents of various nature. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of candidate of sciences (doctor of philosophy) in specialty 102 "Chemistry" (10 - Natural sciences). - V. N. Karazin Kharkiv National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2024.

Recently, fullerenes have become one of the most popular chemical compounds. They are used both in the nanotechnologies (microelectronics, optics, fuel cells, etc.), and in biochemistry and biomedicine. As a rule, their use is connected with the application in a form of solutions (true solutions or those containing fullerene clusters). Therefore, many publications are devoted to the study of dissolved forms of fullerenes, and the number of such works increases constantly.

Aqueous colloidal dispersions of fullerenes are well studied. For such solutions, the formation under different conditions, the dispersions stability in relation to various factors, as well as their toxicity, impact on the environment or individual organisms, etc., were investigated. But at the same time, the results of various research groups are sometimes quite contradictory. The existing estimate of the Hamaker constant for the fullerene–fullerene interaction, A_{FF} , cannot be considered final.

Most of the available studies of fullerenes in non-aqueous media relate to the determination of some physicochemical parameters (for example, solubility) and aggregation (clusters structure, presence of fractal structure, size of aggregates, aggregations reversibility or process kinetics). Coagulation of fullerenes by electrolytes in a non-aqueous environment, in contrast to hydrosols and aqueous

suspensions, is extremely poorly researched, and only a relatively small number of scientists works on this topic.

Therefore, **the aim of the dissertation** was to identify the peculiarities of the C₇₀ fullerene aggregates formation and coagulation by electrolytes in solvents of various nature.

The peculiarities of C₇₀ fullerene aggregation and coagulation by electrolytes of different types in solvents of different nature (with a wide range of relative dielectric constant, ϵ_r , the ability to act as a hydrogen bond donor, acidity and basicity, etc.), as well as in their mixtures, were investigated. The results analysis was carried out using the classical and modified DLVO theory.

Also, the C₆₀ fullerene was studied in several systems, both for comparison with C₇₀ and to reveal the general properties of fullerenes.

Fullerene C₇₀ was studied in the following solvents and their mixtures: *n*-hexane, DMSO, DMF, water, methanol–toluene, *n*-hexane–methanol, acetonitrile–toluene, DMSO–benzene, DMSO–water, acetonitrile–benzene–DMSO and DMF–water.

The following methods and approaches were used to conduct the experiment and process the results:

- 1) Spectrophotometry (spectroscopy in the UV and visible region): to study the fullerene state changes during solvation, aggregation and coagulation.
- 2) Dynamic light scattering (DLS): to obtain data on dimensions, surface electrokinetic potentials, as well as the dynamics of their changes under various conditions.
- 3) Modeling Hamaker diagrams according to the DLVO theory: to determine the Hamaker constants, A_{FF} .

The novelty of the obtained results:

1) The phenomenon of selective solvation of C₇₀ fullerene molecules (including fullerene molecules in its aggregates) by aromatic and basic components of mixed solvents.

2) A new method for obtaining stable dispersions of fullerenes in "poor" basic solvents DMSO and DMF, as well as hybrid organohydrosols, is proposed. Peculiarities of the stability of such dispersions over time and in presence of electrolytes were investigated.

3) For the first time, aggregative stability and C₇₀ fullerene aggregates coagulation by electrolytes in organic solvents were investigated. While the thresholds of fast coagulation in acetonitrile and methanol are three orders of magnitude lower than in water, in DMSO the stability of fullerene dispersions is observed at the level of hydrosols.

4) A new approach to determining the Hamaker constants for fullerenes was developed, which made it possible to assert the presence of an additional stabilizing factor in the case of hydrosols and to obtain more accurate A_{FF} values.

Investigation of light absorption bands position in a mixture of *n*-hexane and benzene showed that the surface of fullerene molecules is selectively solvated by the aromatic compound of the solvent mixture. It was also confirmed that sols obtaining by the solvent exchange methods (from the original solutions in nonpolar aromatic liquids) leads to aggregation with saving the solvent interlayer (with partial preservation of the original solvate shell). The effect was additionally confirmed by observing the change in the spectral properties of fullerenes during the aggregation process.

As a result, the threshold value of the composition of binary solvents (solvent composition at which aggregation begins) which is determined using absorption spectra, may not be the same value as that obtained from DLS measurements.

It is also shown that the features of the molecular fullerene spectrum are preserved even in the case of dissolution of fullerenes in DMSO or DMF with the formation of stable dispersions, which also indicates the solvate shells retention of individual fullerene molecules in the aggregate. The electronic absorption spectrum gradually loses its typical for molecular fullerene shape, which indicates the removal of solvent molecules from the solvate shells over time.

Thus, the affinity of fullerenes to both nonpolar aromatic and basic solvents was confirmed. It is shown that the aggregation beginning conditions depend of the solvent polarity with respect to specific interactions of fullerene, i.e., aggregation cannot be predicted only by general polarity parameters such as ϵ .

Both in organic solvents and in water, colloidal aggregates of fullerenes have a negative charge.

Studies of C_{70} organosols in acetonitrile–benzene and acetonitrile–toluene (with small contents of the aromatic component) mixtures show that both the charge and the character of its localization have a significant influence on the coagulative action of the cation. For example, the values of critical coagulation concentration (CCC) by salts containing cations Li^+ , Na^+ , Ag^+ , tetrabutylammonium ($(n-Bu)_4N^+$), Ca^{2+} , La^{3+} are 0.02, 0.25, 0.54, 0.64, 0.001 and 0.0007 mM (1 mM = 0.001 mol dm⁻³), respectively, in the acetonitrile–toluene mixture (9 : 1).

At coagulation by Li^+ and Na^+ cations, which are completely bound into a complex with the present cryptand [2.2.2] (charge density is reduced, cations are better solvated and, as a result, adsorption process on colloidal aggregates is reduced), the CCC value are to be determined as 1.5 and 5.1 mM, respectively. A similar result is observed for the tetraphenylphosphonium cation, Ph_4P^+ , (CCC are 1–4 mM). In such case no surface recharging is observed. The low CCC value at coagulation by *p*-toluenesulfonic acid (0.015 mM) indicates the basic nature of the centers of negative charge on the C_{70} aggregate surface. In the methanol–aromatic compound mixture (9 : 1), the effects caused by weak cations solvation are somewhat less significant, but the CCC values generally remain at the same level and are three

orders of magnitude lower than for hydrosols. For example, in methanol, the CCC for lithium and sodium salts has equal values 0.13 mM. For fullerene C₆₀ results are similar.

It was found that in the cationophobic solvent acetonitrile–toluene, the behavior of the Li⁺ cation is more similar to the typical behavior of doubly charged cations (CCC value is closer to the CCC value for Ca²⁺ salts), the phenomenon of the surface overcharging is observed with a change in the surface electrokinetic potential from $\zeta = -50$ to +40 mV, which is generally untypical for singly charged cations and is also not possible in fullerene hydrosols.

Also, at coagulation by calcium perchlorate, it is possible to determine a second CCC (CCC₂ = 1.2 mM, for positively charged colloidal fullerene particles). Interaction with *p*-toluenesulfonic acid also leads to overcharging of the aggregates surface.

For Li⁺ and Na⁺ salts (without a presence of cryptand), the phenomenon of hetero- or mutual coagulation is probably observed, which is caused by the unequal specific adsorption of such cations on the fullerenes nanoparticles surface. The non-equivalence of adsorption leads to the existence of nanoparticles with significantly different electrokinetic potentials values.

At the same time, salts containing the cations with a delocalized charge ((*n*-Bu)₄N⁺, Ph₄P⁺ or Li⁺ and Na⁺ at the presence of cryptand) show significantly higher CCC values, which cannot be explained only by the difference in their sizes. This is an additional confirmation of specific interactions between cations and the fullerene clusters surface.

The CCC values of C₇₀ fullerene for coagulation by Ca²⁺ and La³⁺ salts are quite close, which does not correspond to the Schulze–Hardy rule. This phenomenon can be explained by the stoichiometric interaction between cations and negative charges on the surface, which is possible due to the generally low charge density of the fullerene surface. Thus, the calculated area per unit charge on the surface was:

16 nm² in hydrosols, 100–500 nm² in acetonitrile–toluene (9 : 1) mixtures, 400–700 nm² in DMSO, about 1600 nm² in a mixture of methanol–toluene (9 : 1).

The cation solvation effect on the specific interactions possibility is also confirmed by studying coagulation in basic solvents (DMSO, DMF), where the difference between the CCC for singly charged cations is less or completely absent.

Typical CCC values for the C₇₀ sol coagulation by Na⁺ ions different solvents, in mM:

CH ₃ CN	CH ₃ OH	DMSO–CH ₃ CN (3 : 2)	DMSO	DMSO–H ₂ O (1 : 4)	H ₂ O
0.25	0.13	32	> 180	175	251

To analyze the obtained results by DLVO approach, a selection of results was carried out in order to identify the most reliable results (with a minimal contribution of factors that cannot be taken into account by the classical DLVO theory).

In general, the use of the DLVO approach makes it possible to estimate the value of the fullerene–fullerene interaction constants (Hamaker constants), based on the CCC values and ζ under the coagulation conditions in acetonitrile and methanol with 10% toluene. The obtained values have a wide confidence interval and agree with the values obtained by other authors. The values of Hamaker's constant were: $(5.8 - 20.2) \times 10^{-20}$ J in the acetonitrile–toluene mixture 9 : 1 and $(5.7 - 7.0) \times 10^{-20}$ J for fullerene hydrosols. At the same time, for selected systems with the most reliable results, the A_{FF} values are in the range $(16.0 - 16.6) \times 10^{-20}$ J.

Obtained results confirmed the presence of an additional stabilizing factor, which is not taken into account by the classic DLVO. It is likely that such a factor is a structural factor associated with strong solvation of the nanoparticle surface. This is in good agreement with the ideas about the interaction between fullerenes (which are Lewis acids) and electron-donating solvents. It is also in agreement with the demonstrated ease of obtaining fullerene dispersions in DMSO, DMF, and similar solvents. The effect is also confirmed by the large CCC values for fullerene sols in water, DMSO and mixtures containing them.

Thus, the key features of the formation of C₇₀ fullerene aggregates and their behavior in solvents of different nature were revealed: in water, methanol, acetonitrile, DMSO, and DMF, as well as in some binary and ternary liquid systems, including coagulation of organo-, hydro-, and organohydrosols by electrolytes.

It has been shown that the following factors have a significant influence on colloidal stability:

- Properties of the cations. Charge, size, and the possibility of charge delocalization significantly affect cation solvation and, as a result, their adsorption on the nanoparticles surface. A special case is proton, whose interaction with the aggregates surface seems to be similar with acid-base interaction.
- Solvation of the fullerene nanoparticles surface. In the presence of basic solvents, the surface of fullerene aggregates is better solvated, which increases the coagulative stability of sols.

Practical use of the obtained results:

1) The obtained information on electrokinetic potentials (including the possibility of overcharging colloidal aggregates) can be used to predict the transport properties and behavior of fullerenes in electrochemical processes.

2) An easy obtaining method of stable and non-toxic fullerenes dispersions in DMSO and DMSO–water mixtures is proposed. This method potentially can be used in medicine.

3) The approach to the estimation of Hamaker constants, developed on the example of fullerenes, will allow improving the understanding and prediction of sol stability for other nanocarbon structures (carbon nanotubes, graphene, nanodiamonds).

Key words: fullerenes, non-aqueous solutions, aggregation, phase transition, nanosized particles, sols, electrokinetic potential, coagulation, DLVO theory, Hamaker's constant, adsorption, surface solvation, physical optics.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1. ФУЛЕРЕНИ У РІДКОМУ СЕРЕДОВИЩІ.....	27
1.1. Відкриття фулеренів.....	27
1.2. Методи дослідження фулеренів у розчинах	27
1.3. Фулерени у розчинах.....	28
1.4. Отримання золів фулеренів	29
1.5. Характеристики агрегатів	31
1.6. Агрегативна (коагулятивна) стійкість гідрозолів	34
1.6.1. Неорганічні катіони-коагулятори.....	35
1.6.2. Органічні катіони-коагулятори.....	35
1.6.3. Кислоти як коагулятори.....	35
1.7. Агрегативна (коагулятивна) стійкість органозолів.....	36
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	37
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	38
2.1. Реактиви	38
2.2. Обладнання та прилади	39
2.3. Посуд	39
2.4. Приготування розчинів та методика вимірювання	40
2.4.1. Вихідні розчини фулеренів у «добрих» розчинниках.....	40
2.4.2. Вихідні розчини фулеренів у ДМСО та ДМФА	41
2.4.3. Приготування гідрозолів фулеренів.....	42
2.4.4. Приготування робочих розчинів	44

	17
2.5. Методика обробки результатів	45
2.5.1. Визначення порогів швидкої коагуляції.....	45
2.5.2. Визначення електрокінетичного потенціалу наночастинок.....	47
2.5.3. Застосування ДЛФО	47
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	49
РОЗДІЛ 3. ПЕРЕБІГ АГРЕГАЦІЇ, СТАН ФУЛЕРЕНУ У РОЗЧИНАХ	50
3.1. C ₇₀ у системі толуен – ацетонітрил	50
3.2. C ₇₀ у системі толуен – метанол (25°C)	55
3.3. C ₇₀ у суміші толуен – метанол (40°C)	58
3.4. C ₇₀ у системі <i>n</i> -гексан – метанол (40 °C)	60
3.5. C ₇₀ у системі толуен – <i>n</i> -гексан (25 °C).....	61
3.6. C ₇₀ у суміші бензен–ДМСО.....	63
3.7. Фулерени C ₆₀ та C ₇₀ у ДМСО.....	67
3.7.1. Використання ультразвуку	67
3.7.2. Механічне перемішування	68
3.8. C ₇₀ у ДМФА.....	71
3.9. C ₇₀ у водному середовищі.	73
3.10. Органогідрозолі фулеренів.....	75
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	78
РОЗДІЛ 4. АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ ОРГАНОЗОЛІВ ФУЛЕРЕНУ	81
4.1. Коагуляція у суміші ацетонітрил–толуен.....	81
4.1.1. Вихідний органозоль	81
4.1.2. Початковий етап.....	82
4.1.3. Дія електролітів у суміші ацетонітрил–толуен.....	84
4.2. Коагуляція у суміші метанол–толуен	89

4.3. Золі C_{60} та C_{70} у ДМСО та ДМФА.....	91
4.4. Трикомпонентна суміш система ДМСО–ацетонітрил–бензен	94
4.5. Аналіз результатів дослідження коагуляції у розчинниках різної природи	96
4.6. Застосування теорії ДЛФО.....	101
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	110
РОЗДІЛ 5. АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ ГІДРОЗОЛІВ ТА ОРГАНОГІДРОЗОЛІВ ФУЛЕРЕНІВ	112
5.1. Органогідрозолі	112
5.2. Гідрозолі C_{70}	112
5.3. Інтерпретація результатів. Порівняння з органозолями.	115
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5	120
ВИСНОВКИ.....	121
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	123
ДОДАТКИ.....	139

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ϵ_r	– відносна діелектрична проникність;
ϵ_0	– діелектрична проникність вакууму;
ζ	– електрокінетичний потенціал поверхні;
η	– в'язкість розчинника;
κ	– обернена довжина Дебая;
λ	– довжина хвилі;
λ_{\max}	– довжина хвилі, що відповідає максимуму світлопоглинання;
φ	– об'ємна частка;
χ	– мольна частка;
Ψ_d	– електричний потенціал частинок (слою Гельмгольца);
ΔG_{tr}^0	– енергія Гіббса переносу частинки;
A	– світлопоглинання (оптична густина);
A_{FSF}^*	– комплексна константа Гамакера;
A_{FF}	– константа Гамакера взаємодії двох частинок у вакуумі;
A_{SS}	– константа Гамакера взаємодії розчинник-розчинник;
C_{ry}	– [2.2.2]Криптанд;
DIR	– швидкість зростання діаметру (diameter increase rate);
d	– діаметр наночастинок, нм;
h	– відстань між центрами частинок;
k_b	– константа Больцмана;
M	– молярна концентрація, моль л ⁻¹ ;
PDI	– коефіцієнт полідисперсності;
pK	– показник константи;
$pTSA$	– пара-толуенсульфокислота
q_s	– поверхнева густина заряду;
R	– універсальна газова константа;
r	– радіус частинок;

T	– абсолютна температура, К;
U	– енергія взаємодії двох частинок;
U_{el}	– електростатичний вклад у енергію взаємодії двох частинок;
U_{attr}	– вклад молекулярного притягання у енергію взаємодії двох частинок;
U_S	– структурний вклад у енергію взаємодії двох частинок;
u_e	– електрофоретична рухомість;
z	– заряд частинки;
В	– Вольт;
ДВС	– донор водневого зв'язку;
ДМСО	– диметилсульфоксид;
ДМФА	– <i>N,N</i> -диметилформамід;
ДРС	– динамічне розсіювання світла;
КМСП, ϵ_λ	– коефіцієнт молярного світлопоглинання;
ПАР	– поверхнево-активна речовина
ПШК, ССС	– поріг швидкої коагуляції (critical concentration of coagulation);
ТБА	– тетрабутиламоній (катіон);
ТБАП	– тетрабутиламонію перхлорат;
ТГФ	– тетрагідрофуран
УЗ	– ультразвук;
УФ	– ультрафіолетовий (діапазон довжин хвиль);
ЦТАБ	– цетилтриметиламоній бромід;

ВСТУП

Актуальність та обґрунтування вибору теми дослідження.

На сьогоднішній день фулерени є класом сполук з одним з найбільших потенціалів для використання, перш за все у медицині та електроніці. У той же час фулерени стали відомими відносно нещодавно. Саме тому наразі триває активне вивчення фулеренів та їх похідних – фулеренолів, фулеранів та інших [doi/10.1021/acs.langmuir.2c01408](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01408) нановуглецевих матеріалів на їх основі.

У випадку фулеренів найбільша увага прикута до найпоширенішого і першого отриманого фулерену, так званого «бакмінстерфулерену» C_{60} . Інші ж представники цього класу наноматеріалів вивчені значно менше, хоча вони мають ряд особливостей та відмінностей від C_{60} які мають бути дослідженими. Так, у даній роботі дослідження було спрямовано здебільшого на другий за поширеністю фулерен, C_{70} .

Також слід зауважити, що значна кількість досліджень розчинів фулеренів у рідких середовищах стосується водних розчинів, тому останні є значно більш дослідженими, перш за все – з точки зору взаємодії з електролітами. У той же час фулерени в неводних розчинниках та їх сумішах вивчені нерівномірно і спостерігається лише часткова дослідженість: для багатьох типів органічних розчинників дослідження спрямовані лише на вивчення стану фулерену та перебігу процесу агрегації. При цьому явище коагуляції у полярних органічних розчинниках є маловивченим.

У той же час саме можливість варіювання властивостей середовища у сумішах органічних розчинників, а також дослідження не лише процесу агрегації, але і наступної стабільності агрегатів, дозволяють максимально повно зрозуміти та описати ряд специфічних взаємодій молекул та агрегатів молекул фулерену як між собою, так і з іншими об'єктами – розчинником та неорганічними іонами.

Тому у даній роботі для дослідження було обрано фулерен C_{70} у різних за природою (ароматичність, полярність, донорно-акцепторні властивості,

можливість виступати ДВС, тощо) органічних розчинниках та їх сумішах. Також, для порівняння, було проведено додаткове дослідження водних розчинів (гідрозолів) фулеренів та розчинів у сумішах води з органічними розчинниками (органогідрозолями). Таким чином, дослідження було проведено з варіюванням параметрів розчинника у широких інтервалах значень, що дозволяє детально дослідити вплив середовища та виявити специфічні взаємодії і особливості фулеренів, що раніше були невідомими.

Об'єкт дослідження: процеси формування агрегатів (кластерів) фулерену C_{70} у розчинниках різної природи та їх взаємодія з електролітами.

Предмет дослідження: вплив природи розчинника на стан фулерену та його зміни у процесах агрегації та коагуляції.

Метою дисертаційної роботи було виявлення особливостей формування агрегатів фулерену C_{70} та коагуляції електролітами в розчинниках різної природи.

Для досягнення мети було поставлено ряд задач:

- Отримання золів різними шляхами (конденсація, або bottom – up, чи диспергування, або top – down) у органічних розчинниках та їх сумішах.
- Дослідження залежності процесу утворення золів (агрегації) від складу розчинника та його властивостей, таких як ароматичність компонентів, наявність ДВС-розчинників, донорно-акцепторні властивості, полярність та інші.
- Дослідження стану молекул фулерену у розчинах та агрегатів фулерену у золях.
- Дослідження перебігу процесу коагуляції під дією електролітів різної природи у розчинниках різної природи. Дослідження впливу характеристик електроліту (заряд іонів, локалізація заряду, розмір іонів, тощо) на коагулятивну стійкість та перебіг коагуляції.
- Дослідження поверхневих (електрокінетичних) потенціалів наночастинок у різних середовищах та зміни потенціалу під дією електролітів.

- Аналіз отриманих результатів з використанням класичної та доповненої теорії ДЛФО для визначення енергетичних характеристик двочасткових взаємодій фулерен–фулерен (констант Гамакера).
- Додаткове дослідження фулерену C_{60} в обраних системах.
- Порівняльний аналіз агрегативної стійкості органозолів фулеренів C_{70} та C_{60} .

Для проведення експерименту та обробки результатів використано наступні методи та підходи:

- Спектрофотометрія (спектроскопія в УФ- та видимій області): для дослідження змін, спричинених сольватацією, агрегацією та коагуляцією отриманих систем.
- Динамічне розсіювання світла (ДРС): для отримання даних про розміри, електрокінетичні потенціали, а також динаміку їх змін за різних умов.
- Моделювання діаграм Гамакера у рамках теорії ДЛФО: для визначення констант Гамакера, A_{FF} .

Новизна одержаних результатів:

1) Виявлено явище вибіркової сольватації молекул фулерену C_{70} (у тому числі у складі агрегатів) ароматичними та основними компонентами змішаних розчинників.

2) Запропоновано новий метод отримання стабільних дисперсій фулеренів у «поганих» основних розчинниках ДМСО та ДМФА, а також гібридних органогідрозолів. Досліджено особливості стійкості таких дисперсій з плином часу та під дією електролітів.

3) Вперше досліджено агрегативну стійкість і коагуляцію електролітами агрегатів фулерену C_{70} в органічних розчинниках. В той час як пороги швидкої коагуляції в ацетонітрилі і метанолі на три порядки менші ніж у воді, в ДМСО стабільність дисперсій фулеренів спостерігається на рівні такої для гідрозолів.

4) Розроблено новий підхід до визначення констант Гамакера, для фулеренів, що дозволило стверджувати про наявність додаткового стабілізуючого фактору в разі гідрозолів та одержати більш точні значення A_{FF} .

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами

Наукова робота частково проводилась у рамках наступних тем та проектів:

1. Наносистеми та нановпорядковані матеріали: дизайн, фізико-хімічні характеристики, оптимізація умов використання у високих технологіях, медицині, аналізі. НДР 0116U000834 (14.03.2016 – 31.12.2018).

2. Фундаментальні засади керування фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями мікро- та наноструктур: теоретичне прогнозування та експериментальне вивчення. 0222U001940. (01.01.2019 р. – 31.12.2021 р.).

3. Ліофільні агрегати, біосумісні золі, гібридні матеріали, фотоелектричні перетворювачі. НДР 0122U001485 (01.01.2022 р. – 31.12.2024 р.).

4. “Nanostructures: Experimental and Theoretical Studies”, 1 November 2022 – 31 October 2023. Simons Foundation, США, Номер 1030292.

Практичне використання одержаних результатів:

1) Одержані відомості про електрокінетичні потенціали (в тому числі можливість перезарядження колоїдних агрегатів) можуть бути використані для прогнозування транспортних властивостей та поведінки фулеренів у електрохімічних процесах.

2) Запропоновано метод отримання золів у ДМСО та сумішах ДМСО–вода, які є досить стабільними та нетоксичними, що потенційно може бути використано у медицині.

3) Підхід до оцінювання констант Гамакера, розроблений на прикладі фулеренів, дозволить покращити розуміння та прогнозування стабільності золів інших нановуглецевих структур (вуглецеві нанотрубки, графен, наноалмази).

Особистий внесок здобувача

Здобувач особисто виконував наступні встановлені експериментальні задачі:

- Отримання золів різними шляхами (конденсація чи диспергування) у органічних розчинниках та їх сумішах.
- Дослідження залежності процесу утворення золів (агрегації) від складу розчинника та його властивостей: донорно-акцепторні властивості, полярність та інші.
- Дослідження стану молекул фулерену у розчинах та агрегатів фулерену у золях.
- Дослідження перебігу процесу коагуляції під дією електролітів різної природи у розчинниках різної природи. Дослідження впливу характеристик електроліту (заряд іонів, щільність заряду, розмір іонів, тощо) на коагулятивну стійкість та перебіг коагуляції.
- Дослідження поверхневих (електрокінетичних) потенціалів наночастинок у різних середовищах та динаміки зміни потенціалу під дією електролітів.

Отримання гідрозолів фулерену C_{70} проведено спільно з проф. Ключковим В.К. (НТК «Інститут монокристалів» НАН України).

Визначення завдань, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, а також формування висновків відносно досягнення поставленої мети було проведено спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації

Доповідь на конференції «Chance for Science» (Лейпциг, Universität Leipzig, 08-09 вересня 2022 р.)

Публікація тез доповідей:

- Марфунин Н.А. Агрегативная устойчивость фуллерена C70 в смешанном растворителе ацетонтрил-толуол // *Science, society, education: topical issues and development prospects. Abstracts of the 1st International scientific and practical conference. SPC “Sci-conf.com.ua”*. Kharkiv, Ukraine. **2019**. Pp. 167-172.
- Marfunin M., Tykhonov V. Unexpected stability of fullerenes' sols in dimethyl sulfoxide and N,N-dimethylformamide // *Modern research in world science. Proceedings of the 5th International scientific and practical conference. SPC “Sci-conf.com.ua”*. Lviv, Ukraine. **2022**. Pp. 157 – 163.

Структура та обсяг роботи

Дана дисертація складається зі вступу, 5-и розділів, висновків та списку використаних джерел (127 посилань) та Додатку. Робота містить 13 таблиць, 50 рисунків та викладена на 145 сторінках.

РОЗДІЛ 1. ФУЛЕРЕНИ У РІДКОМУ СЕРЕДОВИЩІ

1.1. Відкриття фулеренів

Фулерени були наступною за графітом та алмазом відкритою в 1985 році алотропною модифікацією вуглецю [1]. Цікавою особливістю перших відкритих фулеренів стало те, що їх окремі молекули мають нанорозміри (близько 1 нм для C_{60} та C_{70}), тобто вони стали новим представником наноструктур.

Наразі фулерени знаходять широке використання (або можливість їх використання активно досліджується) у багатьох галузях, таких як паливні елементи [2], медицина [3] та інші.

Використання фулеренів у медицині, пов'язане з їх антиоксидантними властивостями [4], досліджується дуже активно і наявна велика кількість робіт, присвячених цьому питанню. Усі вони стосуються вивчення водних дисперсій фулеренів та їх похідних. Поряд з цим вивчається і можлива токсичність фулеренів, що відображено у оглядовій статті Ashberger та ін. [5]. Оскільки фулерени є популярним промисловим продуктом, тож постає питання їх екологічної безпеки [6].

1.2. Методи дослідження фулеренів у розчинах

У нанотехнології та медико-біологічних дослідженнях фулерени використовують у вигляді їх розчинів. Історично перші дослідження фулеренів у розчинах починались з найпростішого методу – спектрофотометричного дослідження. Так, фулерен C_{60} було детально досліджено Gallagher та ін. у ряді розчинників [7]. Пізніше було описано також явища сольватохромізму та фотолюмінесценції фулерену C_{60} [8].

Важливим кроком стало використання методів ТЕМ (просвічуючої електронної мікроскопії) [9-11] для дослідження розмірів стабільних наночастинок та ДРС (динамічного розсіювання світла) [12, 13] для

дослідження динамічного процесу формування агрегатів фулерену. Останній метод також дозволяє отримати відомості про електрокінетичні потенціали агрегатів фулерену [14, 15].

Додатково стан фулеренів у розчинах та структуру їх агрегатів вивчають за допомогою малокутового розсіювання нейтронів [16-18]. Також відомі дослідження фулеренів методами ІЧ- [19] та ЯМР-спектроскопії [20] та ін.

Комплексне використання цих та інших методів дозволило дослідити перебіг процесу агрегації фулеренів у ряді розчинів фулеренів, отриманих з використанням різних процедур

1.3. Фулерени у розчинах

Важливою особливістю фулеренів є їх розчинність (порівняно з іншими алотропними модифікаціями карбону). Причому фулерени найкраще розчиняються у неполярних ароматичних розчинниках. Перші роботи на початку 90-х років були присвячені саме вивченню розчинності фулеренів у розчинниках різної природи [21]. Але слід зауважити, що визначені у роботах того періоду значення розчинності дуже часто не є дійсними термодинамічними параметрами рівноваги. Це пов'язано з тим, що фулерени інколи розчиняли під дією ультразвуку [21] чи додаткового суттєвого механічного впливу [22], що призводило до розчинення фулеренів у формі агрегатів [22], як було відкрито пізніше. Факт утворення агрегатів фулерену у «добрих» («good») розчинниках (бензен та похідні, CS_2 , тощо) [22-25] при використанні нерівноважних методів розчинення свідчить про наявність сильних дисперсійних взаємодій. До «поганих» («poor») розчинників перш за все належать полярні розчинники, такі як ацетон, ацетонітрил, метанол, тощо.

Наступним етапом було вивчення розчинності фулеренів у сумішах розчинників [22, 26, 27].

1.4. Отримання золів фулеренів

Загалом отримання золів фулерену зводиться до використання двох класичних підходів – конденсаційного («bottom-up», отримання золів з вихідних істинних розчинів фулеренів) або диспергаційного («top-down», тобто отримання нанорозмірних частинок шляхом дроблення твердої фази).

Перший, конденсаційний, підхід може бути реалізований декількома шляхами:

- Перший – збільшення концентрації фулерену у «доброму» розчиннику зі створенням пересичення шляхом випаровування розчинника (при відгонці під вакуумом або пропусканні азоту). За концентрації вище термодинамічної розчинності починається агрегація, тобто утворення золю [22].

- Другий полягає у використанні метода заміни розчинника, коли вихідний розчин фулерену змішується з полярним розчинником, у якому розчинність фулерену є значно нижчою (з можливістю наступної відгонки вихідного розчинника). Це найбільш поширений метод, що активно використовується різними групами дослідників [13, 28, 29].

Варто зазначити, що можливість утворення стійких сольватів фулерену може призводити до перебігу агрегації зі зберіганням сольватної оболонки фулеренів, що узгоджується зі спостереженням за спектральними властивостями [13]. У таких випадках осадження агрегатів та розчинення їх у «добрих» розчинниках веде до утворення істинних розчинів [9, 30].

Проте агрегація у деяких випадках протікає необоротно, що, можливо, пов'язано з утворенням ковалентних зв'язків за процесом $2C_{60} \leftrightarrow C_{60}^{\cdot-} + C_{60}^{\cdot+} \leftrightarrow [C_{60}^{\cdot-} // C_{60}^{\cdot+} \leftrightarrow C_{60}^{\cdot-} - C_{60}^{\cdot+}] \leftrightarrow C_{60} - C_{60}$ [31]. Наприклад, агрегація в бензені [25], толуені [31] чи суміш *N*-метилпірролідону з толуеном (10–30 %об. толуену) [12], рис. 1.1. У останньому випадку формування колоїдних частинок проходить протягом декількох годин:

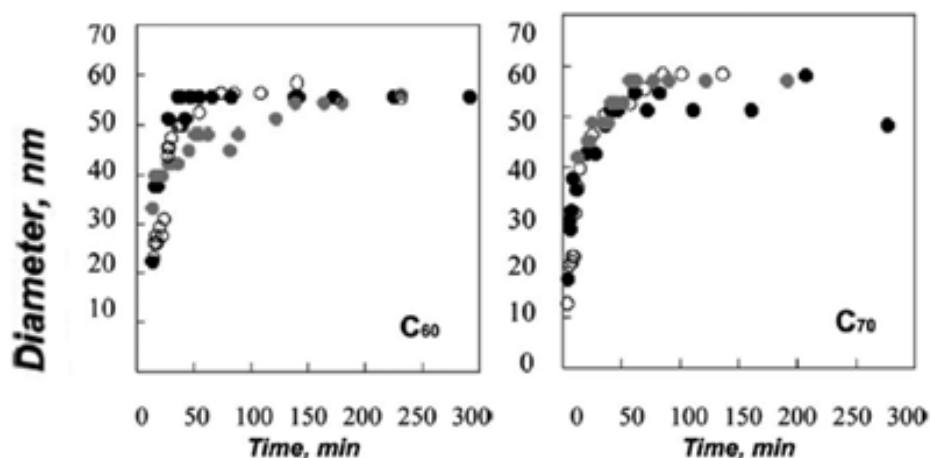


Рис. 1.1 Розміри наночастинок фулеренів C_{60} та C_{70} (1×10^{-5} г/мл) за даними динамічного розсіяння світла як функція від часу для об'ємних співвідношень толуену та *N*-метилпірролідону у розчиннику 7 : 3 (білі), 8 : 2 (сірі) та 9 : 1 (чорні) (Репринт, опубліковано з дозволу видавництва Elsevier)

Одним з варіантів реалізації методу заміни розчинника є його використання у системах, що мають декілька фаз, що не змішуються. Так, золі (що прийнято позначати son/nC_{60}) що отримано при змішуванні вихідного розчину фулерену у толуені з водою при постійному перемішуванні під дією УЗ, що призводить до поступового випаровування толуену [32]

Особливої уваги заслуговує конденсаційний спосіб отримання гідрозолів фулерену з електрохімічно отриманих аніонів фулерену у тетрагідрофурані (далі – ТГФ). У цьому випадку протікає процес $4 C_{60}^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4C_{60(золь)} + 4OH^-$, що веде до утворення невеликих (10 нм у діаметрі) частинок фулерену [30].

Забезпечити змішування «добрих» розчинників з водою для проведення заміни розчинника можливо також шляхом додавання ацетону (з наступною відгонкою неводних компонентів) та стабілізатора (поверхнево-активної речовини – ПАР), що було проведено Tseluikin та ін. [33-35].

Другий підхід, заснований на диспергуванні, також реалізується декількома шляхами.

Так, наприклад, золі, що позначаються aqu/nC_{60} отримують довготривалим (декілька тижнів) перемішуванням наважки фулерену у воді за допомогою магнітної мішалки (500 обертів за хвилину) [32, 36]. Загалом ця методика використовується досить широко.

Наступним варіантом диспергування фулеренів є запропонована Deguchi методика, що включає у себе розтирання твердого фулерену у ступці з наступною обробкою ультразвуком у полярному розчиннику [37, 38]. Для водних дисперсій пропонується використання 0,04 М розчину натрію додецилсульфату при озвучуванні, що потрібно для додаткової стабілізації. Таки золі позначають $MARS/nC_{60}$ (Mechano-assisted reduction of size).

Відомо, що гідрозолі фулеренів можуть буди додатково стабілізовані додаванням гумінових кислот [39], ПАР (Твін 80 [40]) чи полімерів [41], у тому числі природного походження [40].

Також існує ряд методів, що призводять до розчинення фулеренів у полярних розчинниках.

Наприклад, порошкоподібний фулерен може бути переведений у водний розчин при змішуванні зі стабілізатором (неіонна ПАР Твін-80 [42]), що веде до часткової солюбілізації.

До аналогічного ефекту може приводити комплексоутворення фулерену (взаємодія «гість» – «хазяїн») [43-45].

1.5. Характеристики агрегатів

Загалом фулерени задовольняють усім вимогам до гідрофобних сполук [46]. Таким чином, вони не утворюють водних золів самочинно (без додаткових затрат енергії). Про те ж свідчить і той факт, що властивості дисперсій знаходяться у сильній залежності від методу їх отримання та навіть конкретної реалізації у рамках одного методу.

Стабільність агрегатів протягом тривалого часу, що може здатись підтвердженням ліофільності систем, є наслідком кінетичної, а не

термодинамічної, стійкості (аналогічно до сильно гідрофобних золів золота, що залишаються доволі стабільні протягом десятиріч).

Відомо, що агрегати фулерену мають виражений негативний поверхневий заряд, що залежить від методу отримання золів. Значення визначених ζ -потенціалів гідрозолів C_{60} складає від $-13,5$ мВ [47] до -65 мВ [48] (для золів, отриманих диспергуванням у воді) або від $-25,5$ мВ [49] до -50 мВ [36] (отримані методом заміни розчинника). Найчастіше повідомляється про значення $-(30 - 50)$ мВ.

При цьому розміри наночастинок складають $10 - 550$ нм [15, 50], також у залежності від методу отримання. Аналогічна ситуація спостерігається і в органозолях [13, 51-53]. У таблиці 1.1. наведено деякі дані про ζ -потенціали органозолів.

Таблиця 1.1.

Електрокінетичні потенціали органозолів C_{60}

Розчинник	Електрокінетичний потенціал (ζ), мВ	Використане рівняння
Ацетонітрил	-30^* [53]	Смолуховського
Ацетонітрил (з додаванням об. 1% толуену)	-35 [54]	Смолуховського
Ацетонітрил (з додаванням об. 1% толуену)	-47 [14]	Смолуховського
Метанол (з додаванням об. 1% толуену)	-37 [55]	Генрі
Ацетонітрил–толуен (1 : 1 за об.)	-50 [56]	Генрі
Ацетонітрил–бензен (1:1 за об.)	-52 [56]	Генрі

*Під дією ультразвуку

Наступним постає питання щодо походження поверхневого електричного потенціалу. Це питання також було досліджено. Встановлено, що у різних системах причини можуть бути різними.

Так, у воді спостерігається надеквівалентна адсорбція гідроксид-аніонів, що й призводить до виникнення негативного заряду [15]. Це призводить до утворення частинок, структура яких схематично може бути представленою у наступному вигляді: $\{nC_{60}mOH^{-}(m-x)H^{+}\}^{x-}xH^{+}$.

Але слід зауважити, що у випадку добре осушеного ацетонітрилу (де спостерігаються аналогічні значення ζ -потенціалу [57]), слідові кількості води не здатні викликати подібного «локалізованого гідролізу» фулерену.

У цьому випадку виникнення заряджених частинок у системі може бути пояснено можливістю диспропорціонування фулерену за процесом $2C_{60} \rightarrow C_{60}^{\bullet-} + C_{60}^{\bullet+}$ [25], або взаємодії фулерену с ацетонітрилом за процесом $C_{60} + CH_3CN \rightarrow C_{60}^{\bullet-} + CH_3CN^{\bullet+}$ [54] та, на наступному етапі, $2C_{60}^{\bullet-} \rightarrow C_{60} + C_{60}^{2-}$.

Дана гіпотеза підтверджується тим фактом, що додавання іонолу (2,6-di-tert-butyl-6-methylphenol), що є пасткою для радикалів, до системи перед початком агрегації [53] призводить до різкого зменшення електрокінетичного потенціалу (з -30 мВ до -7 мВ [53]). Процеси, що вірогідно протікають при цьому: $C_{60}^{\bullet-} + ArOH \rightarrow C_{60}H^{-} + ArO^{\bullet}$, з наступною рекомбінацією $C_{60}^{\bullet-} + ArO^{\bullet}$ у нерадикальні продукти.

Внаслідок зниження електрокінетичного потенціалу система втрачає стабільність, частинки збільшуються і осідають. Додавання іонолу до частинок, що вже сформувались, не призводить до дестабілізації системи [53].

Також до виникнення потенціалу можуть призводити наступні фактори [46]:

- 1) Малі домішки електролітів [41].
- 2) У випадку систем, отриманих з розчину у ТГФ, причина заряду може полягати в домішках цього розчинника чи продуктів його розкладання [9, 36].
- 3) Функціоналізація фулерену внаслідок окиснення киснем повітря (під дією озвучування).

4) Дононо-акцепторна взаємодія молекул води з π -системою фулеренів [58].

5) Орієнтація диполів води вздовж поверхні наночастинок [41].

1.6. Агрегативна (коагулятивна) стійкість гідрозолів

Поріг швидкої коагуляції, ПШК – це мінімальна концентрація електроліту, що призводить до коагуляції при зменшенні потенціального бар'єру взаємодії частинок до нуля.

Коагулятивна стійкість фулеренів добре досліджена для різноманітних гідрозолів [10, 41, 59-61]. У таблиці 1.2 наведено значення ПШК гідрозолів son/nC_{60} (10^{-4} М C_{60}) за різних умов [41, 52, 62-64]:

Таблиця 1.2.

Літературні дані про значення ПШК гідрозолів son/nC_{60}

Електроліт	ПШК, мМ	ПШК(NaCl)/ПШК
NaCl	85–300	1
$\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	85	1
NH ₄ Cl	80	1,06
KI	80	1,06
KOH	27,5	3,1
HNO ₃	1,2	71
HCl	0,88	97
HClO ₄	0,55	155
CaCl ₂	4,1	21
MgSO ₄	4,75	18
La(NO ₃) ₃	0,056	1500
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ NEt ₃ HSO ₄	1,8	47
N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ HSO ₄	0,8	106
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Br	0,032	2600
Нейтральний червоний	0,028	3000
Метиленовий синій	0,032	2600

1.6.1. Неорганічні катіони-коагулятори

Значення коагулюючої сили електролітів, що мають катіони різних зарядів співвідносяться як: $\text{ПШК}^{-1}_{Z=1} : \text{ПШК}^{-1}_{Z=2} : \text{ПШК}^{-1}_{Z=3} = 1 : 20 : 1500$, що, хоча і підтверджує негативний поверхневий заряд наночастинок (згідно правила Шульце–Гарді), але все ж суттєво відрізняється від прогнозованого теорією ДЛФО співвідношення («правило шостого ступеню»). Це може бути пояснено ефектом електромагнітного запізнення, коагуляцією у «дальньому (локальному) мінімумі», наявністю специфічної адсорбції іонів, тощо.

Також спостерігається залежність ПШК від концентрації золю [41], що узгоджується з теорією коагуляції Муллера. Також оборотність спостерігаються у експериментах з пептизацією [16, 30]. Слід зауважити, що зміна концентрації золю фулерену та зміна температури можуть призводити до різних змін ПШК (як зменшення, так і збільшення), залежно від заряду іону-коагулятора [65, 66].

Усі наведені факти свідчать про гідрофобність агрегатів фулеренів.

1.6.2. Органічні катіони-коагулятори

У випадку використання речовин, що містять органічні катіони суттєвим стає вплив адсорбції катіонів на поверхню [46]. Так, ПШК гідрозолів фулерену катіонними індикаторними барвниками [59] виявляються значно нижчими, аніж для неорганічних катіонів з тим же зарядом.

Спостереження за спектрами світлопоглинання та флуоресценції таких барвників також підтверджую наявність їх адсорбції (навіть за концентрації нижче ПШК) [59, 67].

1.6.3. Кислоти як коагулятори

Значення ПШК гідрозолю фулерену C_{60} кислотами виявляються на два порядки нижчими, аніж солями одновалентних катіонів металів, що відповідає нейтралізації поверхні протонами [46].

1.7. Агрегативна (коагулятивна) стійкість органозолів

Загалом тема коагулятивної стійкості органозолів фулеренів є значно менш вивченою (порівняно з гідрозолями), а основні дослідження проводяться на кафедрі фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна [14, 53-55]. Усі наведені дослідження стосуються органозолів фулерену C_{60} у сумішах метанол–толуен та ацетонітрил–толуен та у чистому ацетонітрилі.

У таблиці 1.3 наведено дані про коагуляцію органозолів фулерену C_{60} у ацетонітрилі з 1 % толуену [14] та метанолі (з 1 % толуену) [55].

Таблиця 1.3.

Літературні дані про коагуляцію органозолів фулерену C_{60}

Електроліт	ПШК у ацетонітрилі з 1 % толуену [14], mM	ПШК у метанолі (з 1 % толуену) [55], mM
$NaClO_4$	0,2	0,25–0,3
$(n-C_4H_9)_4NClO_4$	0,5	0,1–0,2
$n-C_{16}H_{33}N(CH_3)_3ClO_4$	0,47; 5*	
$Ca(ClO_4)_2$	0,03; 13* 0,009[54]; 0.9* [54]	0,04–0,05
$Ba(ClO_4)_2$	0,003	

*Значення другого ПШК, ПШК₂.

Як видно з наведених даних, у ацетонітрилі катіони ПАР значно слабше адсорбуються на поверхню наночастинок (порівняно з гідрозолями C_{60} , таблиця 1.2). Загалом ПШК в ацетонітрилі та метанолі виявляються нижчими, аніж у воді, що може бути пов'язаним з посиленням кулонівських взаємодій у менш полярному розчинник.

У деяких системах фіксується другий ПШК, тобто спостерігаються перезарядження зі стабілізацією і наявність зон коагуляції.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Розділ 1 присвячено огляду сучасного стану дослідження фулеренів у розчинах.

У даному розділі наведено відомості про різноманітні методи отримання фулеренів у розчинах та стан фулеренів у рідких системах, а також про можливість агрегації та коагуляції.

Переважна частина літературних даних стосується фулерену C_{60} . Увага приділена дослідженням, присвяченим золям фулеренів. Розглянуто механізми виникнення поверхневого електричного заряду колоїдних частинок органо- та гідрозолів; особливості отримання та стабілізації золів у рідких середовищах; закономірності агрегативної стійкості та коагуляції, тощо. З точки зору агрегативної стійкості описано також дослідження впливу природи катіонів на процес коагуляції.

Огляд літератури показав, що найбільш дослідженими є гідрозолі фулеренів. Наразі широковідомі численні методи отримання гідрозолів, причому гідрозолі різних типів всебічно досліджуються вже протягом багатьох років.

У той же час у випадку органозолів коло досліджень є значно вужчим. Здебільшого науковий інтерес спрямовано на дослідження агрегації в органозолях (перевірка оборотності, кінетика, дослідження структури агрегатів), в той час як коагулятивній стійкості присвячено лише декілька публікацій.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Реактиви

У роботі було використано:

- 1) фулерени C₆₀ та C₇₀ виробництва NeoTechProduct (чистота >99 % за масою).
- 2) Криптанд [2.2.2] (Kryptofix 222, для синтезів) виробництва Merck Schuchardt OHG.
- 3) Електроліти:
 - літію, натрію, кальцію, *n*-тетрабутиламонію (ТБА) перхлорати (синтезовані, перекристалізовані та висушені співробітниками кафедри).
 - аргентуму, лантану та натрію нітрати, натрію хлорид (х.ч.)
 - *n*-толуенсульфокислота (моногідрат, перекристалізована з ацетонітрилу)
 - тетрафенілфосфонію хлорид (Sigma–Aldrich, >98%)
 - цетилтриметиламонію бромід (ЦТАБ) (Sigma–Aldrich, 99 %)
- 4) Розчинники:
 - вода дистильована
 - бензен, толуен, *n*-гексан, ацетонітрил виробництва Merck (додатково очищені, висушені та перегнані).
 - метанол, диметилсульфоксид (ДМСО), *N,N*-диметилформаїд (ДМФА) виробництва Merck.
- 5) 2,6-ді-*трет*-бутил-4-метилфенол (іонол) виробництва Merck.

Вміст води у розчинниках контролювався за допомогою кулонометричного титрування за методом Карла Фішера.

2.2. Обладнання та прилади

Для дослідження світлопоглинання в УФ- та видимій областях електромагнітного випромінювання був використаний спектрофотометр Hitachi U-2000 (з термостатованим кюветним відділенням, 25 °C або інша температура, за необхідності). Перед початком роботи спектрофотометри були відкалібровані за дейтерієвою лампою. Використовувалися кварцові та скляні кювети з товщиною поглинаючого шару, рівною 1 см. Зняття спектру проводилось у діапазоні від 250 до 900 нм (зі зміною лампи за 340 нм).

Вимірювання проводилось з використанням розчинів порівняння, що містили аналогічний (до вимірюваного розчину) за складом розчинник (або їх суміш).

Для вимірювання розмірів (діаметр) та електрокінетичних потенціалів наночастинок (ζ) було використано Дзетасайзер Nano ZS Malvern, що проводить вимірювання за методом динамічного розсіювання світла (ДРС). Довжина хвилі випромінювання лазера у прилад становить 632,8 нм, потужність 4 мВат, кут детектування розсіяного світла: 173° (вимірювання розмірів наночастинок) або 12.8° (вимірювання поверхневих потенціалів). Вимірювання проводились з термостатуванням. Було використано скляні кювети та занурюваний електрод. Кількість вимірювань склала 6–15 разів, для кожного від 4 до 15 пробігів (залежно від властивостей досліджуваних систем).

Для зважування застосовано аналітичні ваги ВЛА-200 (невизначеність зважування $2 \cdot 10^{-4}$ г) та електронні ваги ViBRA HT-224RCE (дискретність $1 \cdot 10^{-4}$ г)

Магнітна мішалка (120 обертів за хвилину)

Ультразвукова баня Ultrasonic Cleaner CD – 4800 (50/60 Hz, 70W)

2.3. Посуд

При проведенні експерименту було використано :

- мірні колби на 5, 10, 25, 50 та 100 мл;

- піпетки Мора, градуйовані піпетки (від 0.2 до 5 мл), піпетдозатори (від 10 до 1000 мкл);
- бюкси, лійки та шпателі;
- фторопластові мікропористі фільтри (діаметри пор 220 та 450 нм).

2.4. Приготування розчинів та методика вимірювання

2.4.1. Вихідні розчини фулеренів у «добрих» розчинниках

За запропонованою нижче методикою було приготовлено розчини фулеренів C_{60} та C_{70} у гексані, бензені, толуені:

- 1) Взяття наважки фулерену (за можливості таким чином, щоб концентрація в розчині була у 1,5 – 2 рази нижча за значення термодинамічної розчинності, тобто на рівні менше за 1 мМ).
- 2) Перенесення наважки в мірну колбу.
- 3) Заповнення колби розчинником (без активного перемішування).
- 4) Витримування розчину протягом 2х тижнів з регулярним (раз у декілька днів) неінтенсивним перемішуванням.
- 5) Фільтрування продавлюванням через мікропористий фільтр (з діаметром пор 220 нм).

Під час приготування розчинів уникають активного перемішування для мінімізації відриву від поверхні часток малих кластерів фулерену, що надалі не розчиняються, а залишаються у розчині [22].

Концентрація отриманих розчинів у толуені та гексані визначалась спектрофотометрично, виходячи з коефіцієнтів екстинкції відповідних фулеренів у заданих розчинниках. Для толуенових розчинів обрано коефіцієнт молярного світлопоглинання (КМСП) фулерену C_{70} $21 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ за 472 нм [68, 69]. Для розчинів C_{70} у *n*-гексані значення КМСП склали $28444 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ за 373,6 нм та $15166 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ за 466,9 [70].

КМСП у бензені були визначені шляхом дослідження спектрів розчину, отриманих стократним розведенням вихідного розчину фулерену с толуені

бенzenом. Отримані значення склали $46,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ за 334 нм, $45,2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ за 382 нм та $24,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ за 470 нм.

Слід зазначити, що розчини у бензені та толуені мають схожі, проте неоднакові спектри (Додаток А).

Розчини зберігаються у темряві щоб уникнути побічних процесів, пов'язаних з поглинанням світла (УФ-опромінення) [71].

Спектри світлопоглинання, отримані для фулеренів у наведених вище розчинниках, відповідають за формою спектрам молекулярного фулерену. За даними ДРС спостерігається наявність частинок з діаметром 0,7–1,5 нм, що відповідає молекулярному фулерену. Таким чином, було отримано істинні (такі, що не містять кластерів (агрегатів)) розчини.

2.4.2. Вихідні розчини фулеренів у ДМСО та ДМФА

Вихідний розчин фулеренів у ДМСО та ДМФА готувались наступним чином:

- 1) Зважування наважки (приблизно 1 мг на 1 мл розчинника у готовому розчині).
- 2) Механічна обробка наважки (перетирання у агатовій ступці протягом 10 хвилин).
- 3) Змивання наважки в колбу.
- 4) Заповнення колби розчинником.
- 5) Перемішування з магнітною мішалкою, 2 години або обробка ультразвуком протягом 2 годин (де це можливо).
- 6) Фільтрування через мікропористі фільтри (450 нм).

Більша частина фулерену не розчиняється, залишається на фільтрі. Зменшення наважки фулерену є неможливим, адже призводить до отримання занадто розведених для роботи золів (у випадку ДМСО).

Відповідно до авторської методики Deguchi [37], необхідним є використання ультразвукового впливу для диспергування частинок. Однак

фулерени утворюють стабільні колоїдні дисперсії в ДМСО та ДМФА навіть без використання ультразвуку, що є їх особливістю. Використання ультразвуку з метою диспергування твердої фази (і збільшення концентрації розчину) призводить до виникнення побічних процесів у ДМСО з наступною втратою стабільності розчину (див. розділ 3, підрозділ 3.7.1).

Концентрація вихідного розчину C_{70} у ДМСО склала $9,6 \times 10^{-6}$ М.

Розчини у ДМСО стабільні у часі (протягом не менше одного місяця), містять агрегати розміром 100 – 140 нм. Спектр світлопоглинання може змінюватись з плином часу, але це не відображається на стабільності та електрокінетичному потенціалі системи (див. розділ 3, підрозділ 3.7.1).

Концентрація фулеренів у ДМФА визначалася за законом Бугера-Ламберта Бера. Для цього було використано світлопоглинання свіжоприготовленого розчину (без ознак старіння на спектрах). Для порівняння використано свіжоприготований розчин (з вихідного розчину у бензені) C_{70} з вмістом ДМФА 99,5% з точно відомою концентрацією.

Концентрація C_{70} у ДМФА складала $2,5 \times 10^{-5}$ М.

Унікальною особливістю є можливість утворення дисперсій у ДМФА без додаткового механічного впливу, при витримуванні наважки твердого фулерену у ДМФА протягом декількох годин (але концентрація золю в такому випадку виявляється у 3–5 разів меншою).

Загалом спорідненість поверхні фулерену до розчинників подібного типу продемонстровано (на прикладі ДМСО) у роботі Maciel та Fileti [72].

2.4.3. Приготування гідрозолів фулеренів

Процес приготування гідрозолів фулерену C_{70} з вихідного розчину у бензені було проведено к.х.н. В.К. Ключковим (НТК «Інститут монокристалів», м. Харків).

Гідрозолі фулеренів були отримані з вихідних розчинів фулерену у бензені (отримання описано у підрозділі 2.4.1.). Вміст води у цьому розчині має

бути меншим за 0,01%. Концентрація фулерену у бензеновому розчині, що було використано далі, складає $2,5 \times 10^{-4}$ М.

У хімічний стакан ємністю 500 мл додається 400 мл деіонізованої води (з електропровідністю менше за 1 $\mu\text{См}$) та 30 мл розчину C_{70} у бензені. Далі у розчин занурюється титановий наконечник ультразвукового диспергатору (2 кГц, 400–600 Вт). Обробка ультразвуком проводиться під зниженим тиском (100 мм. рт. ст.).

У результаті утворюється біла емульсія, яка пізніше стає прозорим розчином з коричневим відтінком. Отриманий розчин центрифугується протягом 15–20 хв (7000 – 8000 обертів за хвилину) для видалення частинок титану та крупних частинок фулерену.

Рідина розміщується у круглodonній колбі в роторному випаровувачі і випарюється до 12–15 мл (температура ванни 65 °С). Отримана рідина фільтрується через мікропористі фільтри (діаметр пор 0,45 $\mu\text{м}$ та 0,22 $\mu\text{м}$).

У результаті отримано прозорий темно-коричневий розчин.

2.4.3.1. Визначення концентрації гідрозолу

Визначення концентрації було проведено наступним чином:

- 1) Повне випаровування 2 мл гідрозолу у роторному випаровувачі (колба 10 мл).
- 2) Додавання 2 мл суміші вода-ацетон (1 : 1) з наступним повним випаровуванням.
- 3) Додавання 2 мл бензену, витримання розчину до повного розчинення.
- 4) Спектрофотометричне визначення концентрації.

Для визначення концентрації було використано значення КМСП фулерену C_{70} у бензені $44,7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при довжині хвилі випромінювання 382,1 нм.

Розрахована концентрація гідрозолу склала $4,3 \times 10^{-4}$ М, а КМСП гідрозолу за 385,7 нм дорівнює $48 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

На рис. 2.1 наведено спектри світлопоглинання (в одиницях КМСП) фулерену C_{70} у вказаних розчинниках.

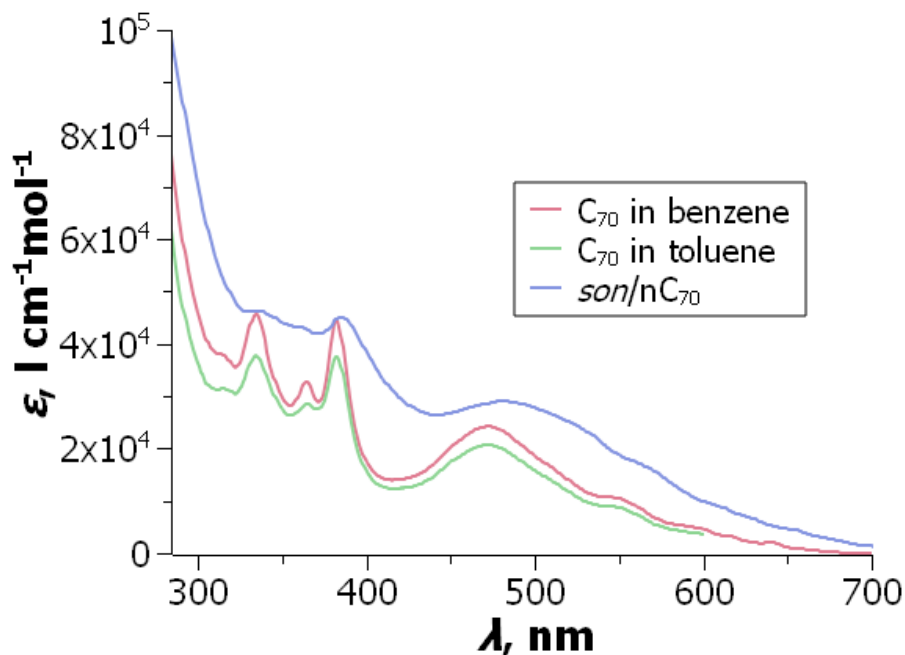


Рис. 2.1. Спектри світлопоглинання (в одиницях КМСП) фулерену C_{70} у толуені, бензені та воді. Опубліковано у [2b], репринт з дозволу видавництва.

2.4.4. Приготування робочих розчинів

Робочі розчини для визначення порогів швидкої коагуляції було приготовано з вихідних розчинів фулеренів у бензені чи толуені за наступною процедурою:

- 1) Внесення аліквоти розчину електроліту.
- 2) Додавання максимально можливої кількості розчинника (або суміші розчинників, відповідно до необхідного складу системи).
- 3) Перемішування.
- 4) Внесення аліквоти розчину фулерену у доброго розчинника.
- 5) Доведення рівня рідини до мітки колби.
- 6) Перемішування.

Необхідність дотримуватись зазначеного порядку зливання компонентів зумовлена можливістю виникнення локальних надлишків концентрації у системі (як електроліту, так і фулерену), що призводить до різкого зменшення відтворюваності результатів експерименту, див. розділ 4, підрозділ 4.1.2.

Слід відзначити, що отримані таким чином золі у змішаному розчиннику ДМФА–бензен є нестабільними, тож подальші дослідження цієї суміші неможливі.

Для розчинів, що було приготовлено з вихідних органозолів (ДМСО, ДМФА), реалізована наступна процедура:

- 1) Внесення аліквоти розчину електроліту.
- 2) Додавання максимально можливої кількості розчинника (або суміші розчинників, відповідно до необхідного складу системи).
- 3) Перемішування.
- 4) Внесення аліквоти органозолу фулерену.
- 5) Доведення рівня рідини до мітки колби.
- 6) Перемішування.

2.5. Методика обробки результатів

2.5.1. Визначення порогів швидкої коагуляції

Для експериментального визначення ПШК необхідно отримати залежності розмірів частинок від часу (рис. 2.2). Далі будуються залежності швидкості росту частинок (як тангенс кута нахилу попередніх залежностей) від концентрації електроліту

Значенням ПШК вважається концентрація у точці виходу залежності на плато постійної швидкості (рис. 2.3 (А)) або, у випадку можливого перезарядження поверхні з наступною стабілізацією (рис 2.3 (Б)), у точці з максимальною швидкістю коагуляції (відповідає найменшому значенню величини потенціального бар'єру взаємодії). Сама швидкість коагуляції визначається як похідна залежності діаметру частинок від часу.

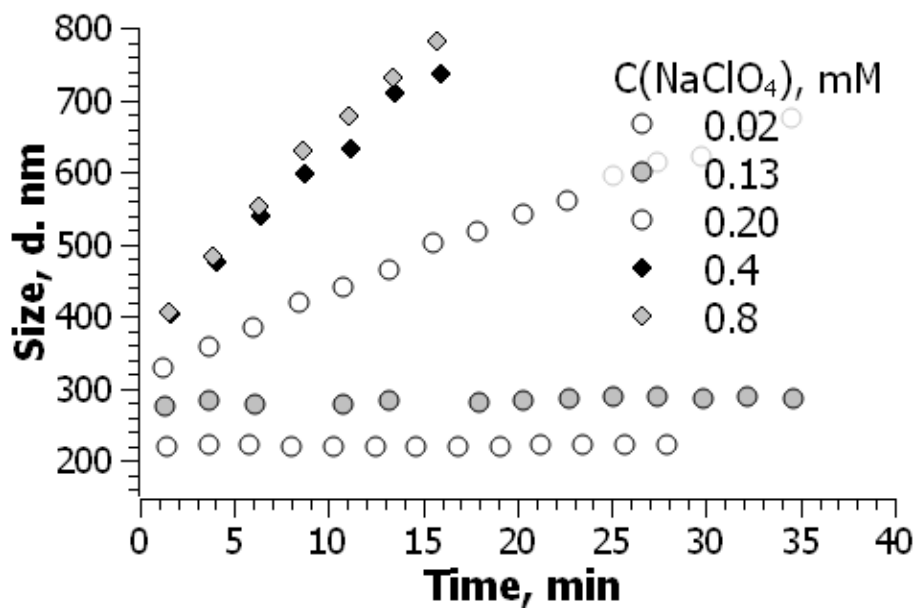


Рис 2.2. Залежності розмірів частинок від часу за різних концентрацій електроліту.

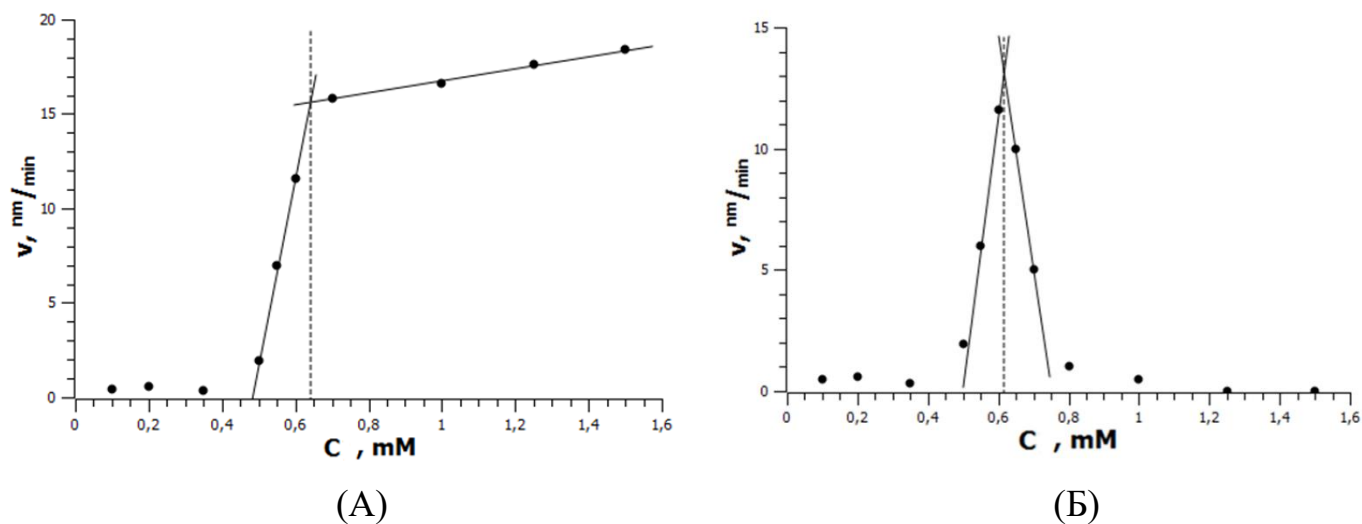


Рис. 2.3. Схематичні графіки залежностей швидкості коагуляції від концентрації електроліту.

2.5.2. Визначення електрокінетичного потенціалу наночастинок

Значення електрокінетичних потенціалів було розраховано згідно рекомендацій IUPAC. Для цього було використано рівняння Генрі з апроксимацією Oshima [73, 74]. Таким чином, виходячи з даних про електрокінетичну рухомість частинок (u_e), за рівняннями (2.1) та (2.2) розраховується електрокінетичний потенціал:

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

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

Тут η – в'язкість розчину; k – обернена довжина Дебая; $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ Ф м⁻¹; ε_r – відносна діелектрична проникність середовища; r – радіус частинок.

У випадку нескінченного розведення (відсутності електроліту), $f = 1$, тож рівняння спрощується до рівняння Хюккеля–Онзагера.

2.5.3. Застосування ДЛФО

Одним з завдань дослідження є визначення констант двочасткових взаємодії фулерен–фулерен (констант Гамакера). Для цього доцільно використати теорію ДЛФО, що описує енергію взаємодії двох частинок (однакового радіусу) у класичному вигляді як суму двох вкладів, U_{el} та U_{attr} :

$$U = U_{el} + U_{attr} = 64\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 \left(\frac{RT}{F}\right)^2 \operatorname{tgh}^2 \left(\frac{\Psi_d F}{4RT}\right) \left(\frac{r \exp(-kh)}{s}\right) - \frac{A_{FSF}^*}{6} \left(\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2-4}{s^2}\right) \quad (2.3)$$

Тут h – відстань між центрами частинок, $s = 2 + h/r$, Ψ_d – електричний потенціал поверхні частинок (зовнішнього шару Гельмгольца). A_{FSF}^* – константа Гамакера, що описує взаємодію фулерен–розчинник–фулерен у

розчині. Дана величина складається з двох взаємодій A_{FF} та A_{SS} (фулерен–фулерен та розчинник–розчинник відповідно). Вони пов’язані рівнянням Гамакера:

$$A_{FSF}^* = (A_{FF}^{1/2} - A_{SS}^{1/2})^2 \quad (2.4)$$

Варіюючи значення A_{FSF}^* можливо побудувати ряд діаграм Гамакера (залежностей енергії взаємодії двох наночастинок, U , від відстані між центрами, h). Виходячи з класичних умов ДЛФО, значення порогу швидкої коагуляції відноситься до найменшої концентрації електроліту, за якої потенціальний бар’єр взаємодії знижується до нуля. Проте вже за невеликих значень бар’єру (на рівні 1–2 одиниць k_bT , де k_b – константа Больцмана) більша частина зіткнень наночастинок є ефективною (тобто частинки мають достатню енергії для подолання потенціального бар’єру).

Таким чином, моделюючи криві діаграм Гамакера як

$$U = f(h, A_{FSF}^*) \quad (2.5)$$

за інших відомих параметрів в умовах ПШК (значення Ψ_d може бути замінене на електрокінетичний потенціал частинок за ПШК, κ може бути розрахована виходячи зі значення ПШК, значення r доступне для вимірювання) можливо оцінити значення константи Гамакера, за якої потенціальний бар’єр має достатньо мале значення для протікання швидкої коагуляції.

Побудова діаграм Гамакера та визначення констант відбувалося за процедурою, що запропонована раніше [14, 55].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

- 1) Наведено відомості про реактиви та матеріали, що використано для проведення експерименту, а також їх обробку, підготовку та очистку.
- 2) Описано методики приготування розчинів та проведення усіх вимірювань з зазначенням усього необхідного обладнання.
- 3) Наведено основні математичні формули та методи, що використано для обробки та аналізу отриманих результатів.

РОЗДІЛ 3. ПЕРЕБІГ АГРЕГАЦІЇ, СТАН ФУЛЕРЕНУ У РОЗЧИНАХ

В цьому розділі розглянуто можливість та перебіг процесу агрегації (утворення кластерів) фулеренів у розчинах при зміні властивостей середовища (складу розчинника, і, як результат, відносної діелектричної проникності, ϵ_r , та інших параметрів полярності).

Відомим є той факт, що фулерени є добре розчинними у неполярних ароматичних розчинниках (бензен, толуен, ксилен, тощо). За концентрацій, нижчих за термодинамічну розчинність, фулерен існує в таких розчинниках у молекулярній формі, що підтверджено рядом досліджень. Винятком є розчини, що виготовлені за допомогою нерівноважних методів. Зі збільшенням концентрації починається агрегація [22].

Проте зміна властивостей середовища також може призводити до зменшення розчинності фулеренів, виникнення пересичення у системі і, як наслідок, до агрегації [12, 13, 49, 75-79] з утворенням стабільних протягом деякого часу дисперсій або осадження фулерену. Винятком є розчини, що приготовано з використанням нерівноважних методів.

У даному розділі описано зміни, що відбуваються з частинками фулерену, при внесенні полярних («поганих») розчинників до істинних розчинів фулерену у «добрих» розчинниках (бензен, толуен, гексан), а також розглядаються особливості сольватації фулеренів (як окремих молекул, так і у стані агрегатів) у різних середовищах.

Додатково у обраних системах визначено електрокінетичні потенціали наночастинок.

3.1. C_{70} у системі толуен – ацетонітрил

На рис. 3.1 наведені спектри світлопоглинання фулерену C_{70} (за концентрації 5×10^{-6} М) у суміші толуен–ацетонітрил змінного складу. У чистому толуені положення максимумів $\lambda_{\max} = 315; 334; 365; 383;$ та 473 нм.

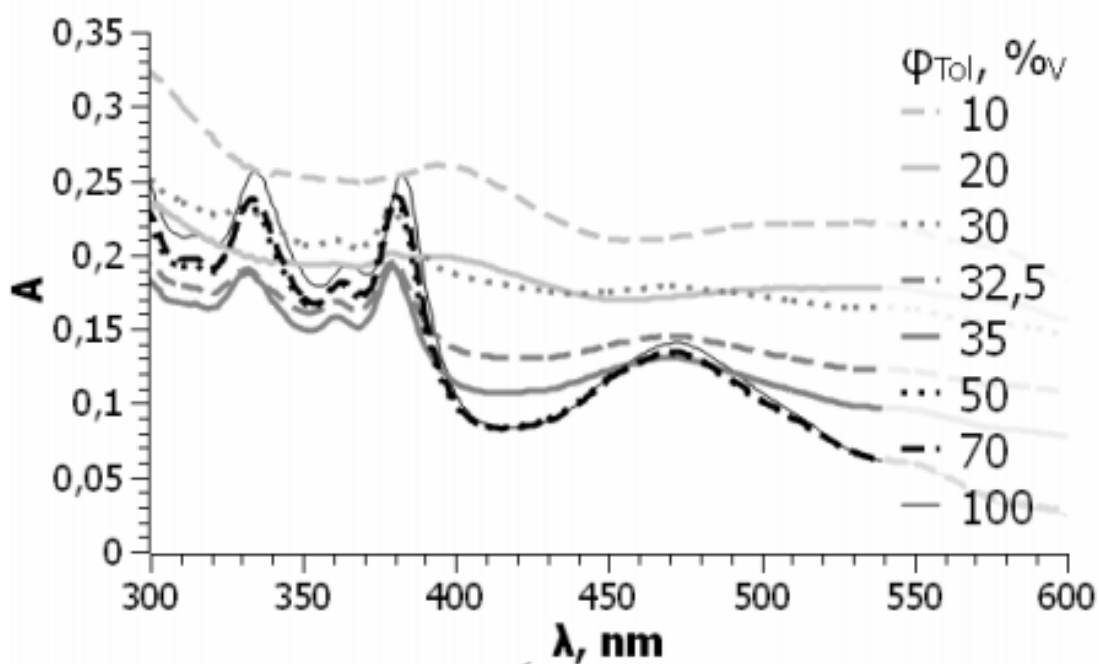


Рис.3.1. Спектри світлопоглинання фулерену C_{70} (за концентрації 5×10^{-6} М) у суміші толуен–ацетонітрил змінного складу. Температура 25 °С. Опубліковано у [1а], репринт з дозволу видавництва.

На спектрах спостерігається зменшення інтенсивності за 382 нм зі збільшенням вмісту ацетонітрилу. За зменшенням вмісту толуену до 50 % (об.) положення максимумів змінюється не суттєво (спостерігається гіпсохромний зсув на рівні 1–2 нм).

Наступне збільшення вмісту ацетонітрилу призводить до різких змін властивостей системи. Максимуми світлопоглинання стають нечіткими, спостерігається збільшення інтегральної інтенсивності. Такі зміни свідчать про старт перебігу агрегації молекул фулерену. Не виключено, що може спостерігатись часткове розсіювання світла крупними агрегатами фулерену. Загалом результати подібні до таких, що отримані іншими авторами [51, 80, 81].

Як точку біфуркації можна вважати вміст толуену 32,5 – 35 %. За вмісту толуену 32,5% положення максимумів світлопоглинання дещо відрізняється від таких у толуені: 315; 333; 361; 380; и 470 нм. Тим не менш, спостерігаються

деякі особливості спектру молекулярного фулерену, наприклад полоса світлопоглинання при 380 нм.

На рис. 3.2 (зліва) наведені залежності світлопоглинання при 470 та 600 нм від складу розчинника. Символ A позначає світлопоглинання, символ H – додаткову інтенсивність світлопоглинання (після віднімання інтенсивності «базової лінії», отриманої зі світлопоглинання за довжин хвиль 425 та 540 нм), що відповідає висоті піка.

На рис. 3.2 (справа) наведено залежність розміру частинок від складу розчинника. Виходячи з форми залежності можна стверджувати, що агрегація фулерену починається за вмісту толуену близько 40 %. Це відповідає зменшенню квантового виходу флуоресценції та інтегральної інтенсивності поглинання [82]. Спостерігається явище, коли спектр світлопоглинання зберігає основні характерні для молекулярного фулерену ознаки навіть за умов агрегації (розмір частинок перевищує 200 нм). Для пояснення цього явища логічно припустити, що молекули фулерену зберігають свою вихідну ароматичну сольватну оболонку навіть у складі колоїдних частинок. За більшого вмісту ацетонітрилу молекули толуену, вірогідно, витісняються з сольватної оболонки.

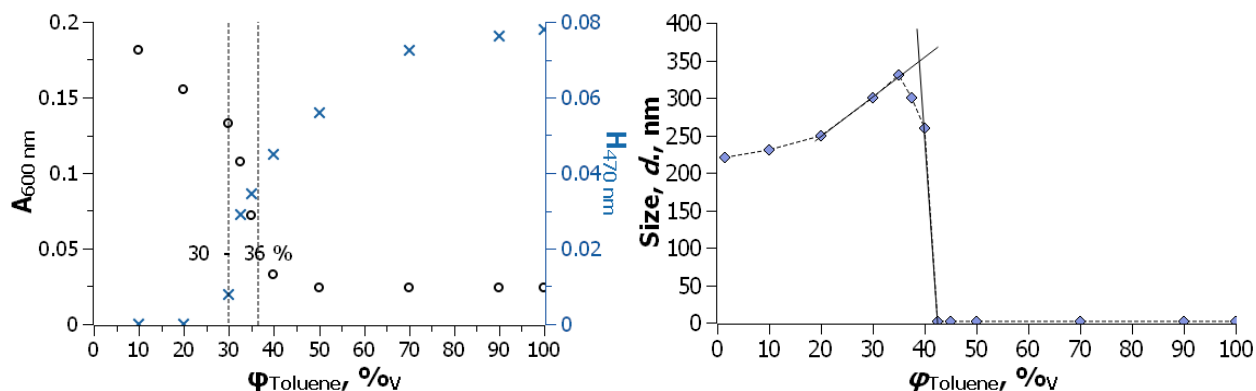


Рис. 3.2. Зміна властивостей спектрів світлопоглинання (зліва) та розподілу розмірів частинок (справа) фулерену C_{70} (5×10^{-6} M) у системи толуен–ацетонітрил. Розміри частинок за вмісту толуену 37.5 збільшується з плином часу. Опубліковано у [1b], репринт з дозволу видавництва.

Як альтернативну гіпотезу можна припустити часткове збереження поза агрегатами окремих молекул фулерену, що мають ароматичну сольватну оболонку. Вони можуть не спостерігатись при аналізі за методом ДРС через перекривання сигналів значно більшим розсіюванням крупних колоїдних частинок. Однак можливість такого явища вважається маловірогідною за даними експериментів з дослідження флуоресценції фулерену C_{70} [82].

Аналогічні спостереження проведено для C_{60} у системі бензен - ацетонітрил [54] де за концентрації фулерену C_{60} 4×10^{-5} М та вмісту ацетонітрилу 50 % спостерігається збереження характерного піку (відносно системи з чистим бенzenом, де λ_{\max} даного піку складає 335 нм) з невеликим падінням інтенсивності (приблизно на 20 %) при існуванні частинок у вигляді агрегатів з розмірами 100–200 нм. Даний пік зберігається (хоча і зі значно меншою інтенсивністю) до вмісту толуену 30 %.

На рис. 3.3 наведено розподіл розмірів частинок фулерену C_{70} (за інтенсивністю розсіювання світла) у системі толуен–ацетонітрил за 25 °С. Результати за вмісту толуену 35 % відповідають даним інших авторів [51]. Варто зауважити, що розмір наночастинок за більшого вмісту ацетонітрилу виявляються суттєво меншим, аніж у системах, що містять близько 50 % ацетонітрилу. Аналогічне явище спостерігається для C_{60} у системі толуен–метанол [56].

Раніше Nath та інші шляхом аналізу спектрів світлопоглинання C_{60} встановили порогів вміст полярного розчинника, за якого починається агрегація [29, 81]. Проте, як було встановлено для C_{70} у системі толуен–ацетонітрил [80] та C_{60} у системі толуен–метанол [56], це порогове значення дещо залежить від концентрації фулерену (зі зменшенням концентрації фулерену збільшується необхідний для початку агрегації вміст полярного компонента, що пов'язано з поганою розчинністю фулерену у полярних розчинниках). Також підтверджується [51], що отримані частинки мають типову колоїдну природу.

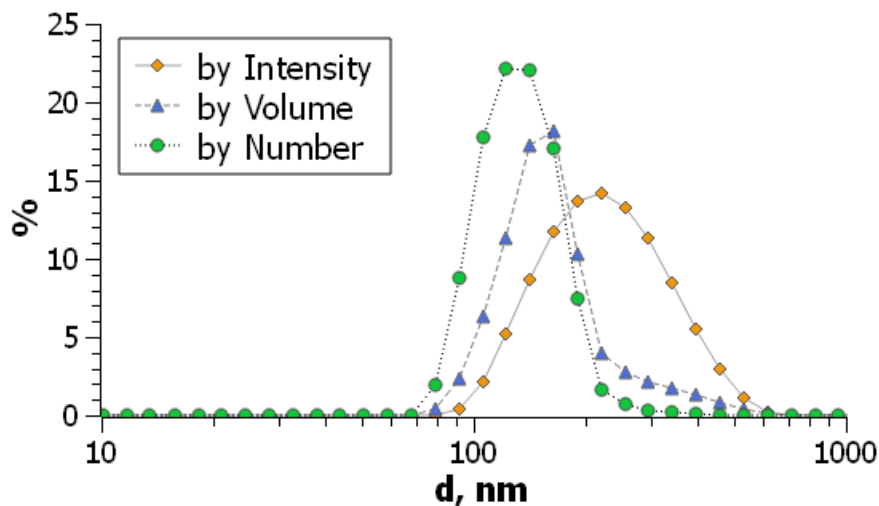


Рис. 3.3. Розподіл розмірів наночастинок (за інтенсивністю розсіювання світла) за різних обраних складів розчинника у системі толуен–ацетонітрил.

Більш цікавим є спостереження Sun та Bunker про те, що в умовах сильного розведення (до 8×10^{-8} М) спектр світлопоглинання фулерену близький до такого у чистому толуені, хоча вважалось, що агрегати все ж таки утворюються. Це твердження було перевірене у даній роботі. Результати показують, що навіть за більшої концентрації C_{70} ($1,2 \times 10^{-7}$ М) за вмісту ацетонітрилу 70 % наявні лише частинки розміром близько 1 нм.

Таким чином, судячи з порівняння даних ДРС та спектрофотометричного дослідження, на перших стадіях агрегація проходить з частковим збереженням вихідної сольватної оболонки. Далі, в області, де протікає агрегація, розмір агрегатів зменшується зі зменшенням вмісту толуену. За максимального розведення фулерену у системах з великим вмістом ацетонітрилу агрегатів не виявлено.

У даній роботі було проведено додатковий якісний експеримент, що полягав у приготуванні золів (аналогічно до системи ацетонітрил–толуен (9 : 1)) в інертному середовищі (через усі розчини було пропущено аргон, також аргоном витиснено повітря з усього посуду, що використовувався). Експеримент показав, що електрокінетичний потенціал поверхні у такому випадку зменшився з -50 до -15 мВ. У випадку створення умов перезарядження

(агрегація у присутності 1 мМ літію перхлорату) пропускання аргону веде до зменшення позитивного потенціалу перезарядженої поверхні. Тож, вірогідно, одним з джерел виникнення зарядів у органозолях може бути кисень повітря, що легко вступає у радикальні процеси.

Це вдається частково підтвердити дослідами за участі іонолу (пастки радикалів). Так, на рис. 3.4 наведено результати використання іонолу у (його було додано до полярного розчинника перед змішуванням усіх компонентів) суміші бензен–ацетонітрил (1 : 9). Концентрація фулерену складала 5×10^{-6} М.

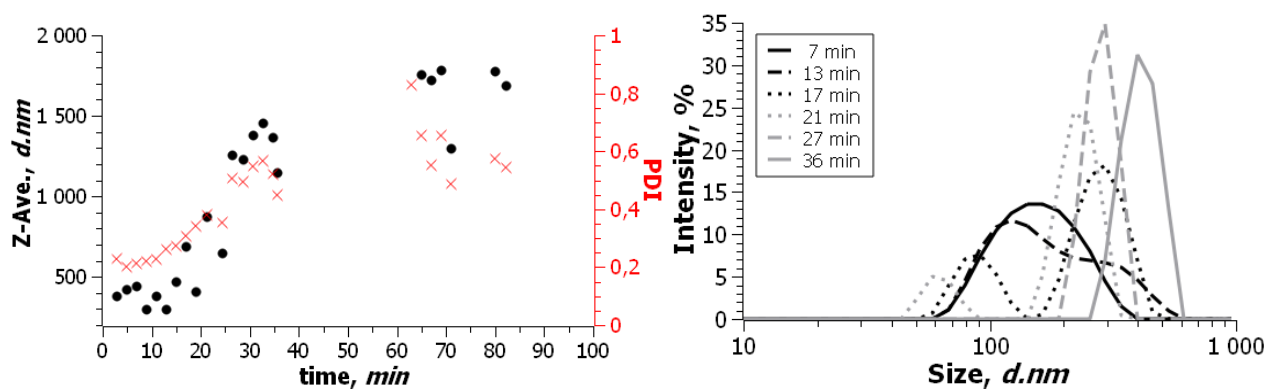


Рис.3.4. Зміна розмірів (Z-Ave, чорні кола) та PDI (хрестики) – зліва; розподіл розмірів наночастинок за інтенсивністю світлорозсіювання – справа наночастинок фулерену C_{70} (5×10^{-6} М) з часом у суміші бензен–ацетонітрил (1 : 9) у присутності іонолу (0,05 М)

Проте слід зауважити, що у системі толуен–ацетонітрил подібна дія іонолу не спостерігається за даних концентрацій.

Таким чином, необхідно зауважити, що більша частина експерименту проведена за нормальних умов, тобто рідкі розчинники містили розчинений кисень.

3.2. C_{70} у системі толуен – метанол (25°C)

У даній системі характерні особливості молекулярного спектру зберігаються за вмісту толуену у системі більше за (приблизно) 30 %. В той же

час, за такого складу розчину вже з'являються колоїдні частинки (рис. 3.5). Як і у попередній системі (толуен–ацетонітрил), розмір наночастинок спочатку збільшується, потім зменшується зі зменшенням вмісту толуену.

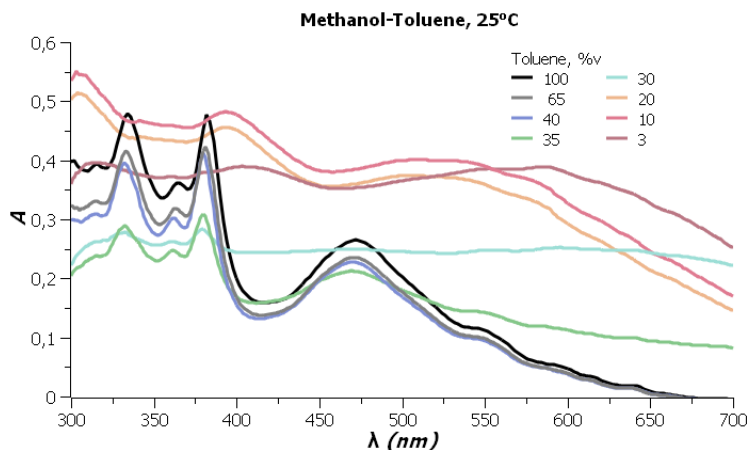


Рис 3.5. Обрані спектри світлопоглинання фулерену C_{70} (5×10^{-6} М) у системі толуен–метанол за 25 °С, нормовані за світлопоглинанням за 382 нм.

Опубліковано у [1a], репринт з дозволу видавництва.

Відмінність системи *n*-гексан–метанол полягає у виникненні невеликої кількості наночастинок з розмірами 50 – 100 нм при вмісті толуену 40 – 60 %, що існують поруч з молекулярним фулереном. Великі частинки спостерігаються лише в розподілі за інтенсивністю, проте відтворено з інтенсивністю піку (за світлопоглинанням) до 15 % від загальної інтенсивності. У аналогічній системі з C_{60} такі частинки спостерігались навіть за 5 % метанолу [56].

Подальше збільшення вмісту толуену призводить до виникнення колоїдних частинок, що спостерігаються також на розподілах за об'ємом та кількістю частинок. Відповідні результати відображено на рис. 3.6.

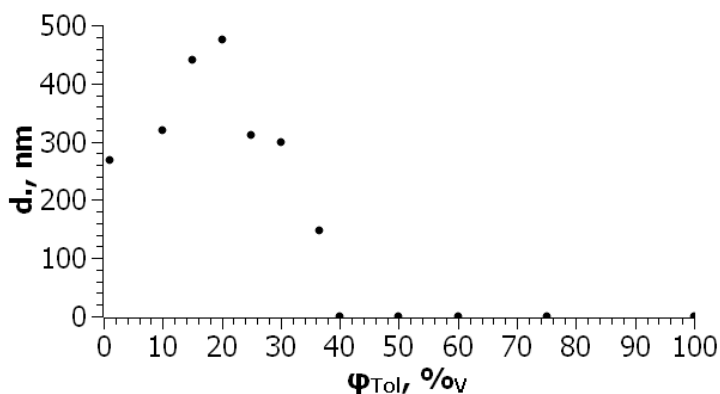


Рис. 3.6. Залежність розміру частинок фулерену C_{70} за $25\text{ }^\circ\text{C}$ від вмісту неполярного компонента у системах толуен–метанол.

Результати, отримані у даній роботі для C_{70} , є аналогічними до відомих для C_{60} даних [56] в такій же суміші розчинників (толуен–метанол). У наведеній роботі втори робили наступні висновки:

1) За концентрації фулерену 4×10^{-7} М агрегація починається за вмісту метанолу 67,5 % (об) або більше, в той час як для розчинів з концентрацією 4×10^{-5} М цей поріг складає близько 56 відсотків. Аналогічно спостереженням для C_{70} в толуені [82].

2) Зазвичай, чим більша концентрація фулерену, тим більший розмір агрегатів (за одного й того ж складу розчинника). Аналогічна тенденція спостерігається для C_{70} у суміші толуен–ацетонітрил [51].

3) Залежність розмірів агрегатів від вмісту метанолу (за тієї ж концентрації фулерену) підпорядковується правилу Фольмера [83]: чим менше розчинність речовини у розчиннику, тим менші частинки формуються.

4) Результати, отримані за концентрації фулерену C_{60} 4×10^{-6} М, є ближчими до таких за концентрації 4×10^{-7} М, аніж до результатів за концентрації 4×10^{-5} М.

Також варто відмітити, що за концентрації фулерену $6,8 \times 10^{-6}$ М характерний пік при 336 нм зберігається навіть до вмісту метанолу 80 %, де домінують частинки розміром 300 нм.

3.3. C₇₀ у суміші толуен – метанол (40°C)

Необхідність проведення додаткового дослідження за підвищеної температури зумовлена неможливістю порівняння результатів за нижчих температур з системою *n*-гексан–метанол (що має тенденцію розшаровуватись за нижчих температур) [84].

Спектри світлопоглинання для системи толуен–метанол за температури 40°C наведено на рис. 3.7. Залежності розмірів частинок від складу розчинника наведено на рис. 3.8 (у порівнянні з розмірами за 25°C).

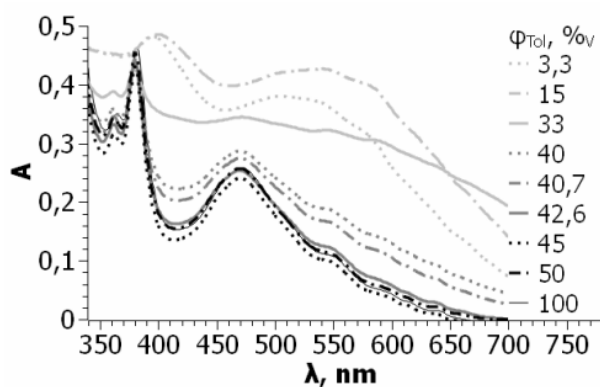


Рис.3.7. Спектри світлопоглинання фулерену C₇₀ (5×10^{-6} M) у суміші толуен–метанол за 40°C, нормалізовані за поглинанням при 382 nm.

Опубліковано у [1a], репринт з дозволу видавництва.

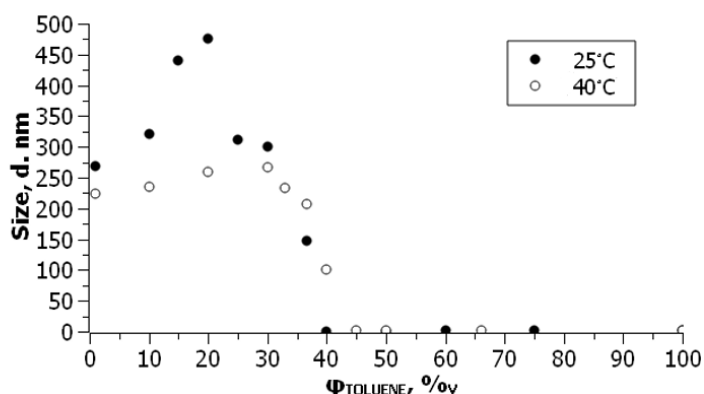


Рис.3.8. Залежність розміру частинок фулерену C₇₀ за 25 °C та 40°C від вмісту толуену у системах толуен–метанол. Опубліковано у [1a], репринт з дозволу видавництва.

Загалом форма спектрів світлопоглинання зберігається до вмісту толуену 42,6 %, хоча спостерігається деяке зменшення інтенсивності у короткохвильовій області. При подальшому зменшенні вмісту толуену спостерігається згладжування кривої та зріст інтегрального світлопоглинання. Пік за 380 нм спостерігається навіть при вмісті толуену 42,6 %. Також спостерігається гіпсохромний зсув на 3–4 нм (порівняно з положенням максимуму у чистому толуені).

За даними ДРС точка біфуркації у системі відповідає вмісту толуену 40% (рис. 3.5). За вмісту толуену 45–50 % на розподіленнях за інтенсивністю розсіювання (але не за об'ємом чи числом частинок) спостерігались частинки розміром 25–75 нм (20–35 % від загальної інтенсивності розсіювання), аналогічно тому, як це спостерігається за 25°C.

Порівнюючи систему толуен–метанол за різних температур можна зауважити, що за більшої температури розміри частинок виявляються меншими, а агрегація починається за меншого вмісту толуену.

На рис. 3.9 зображені розподіли частинок за інтенсивністю розсіювання, об'ємом та числом частинок за різних температур.

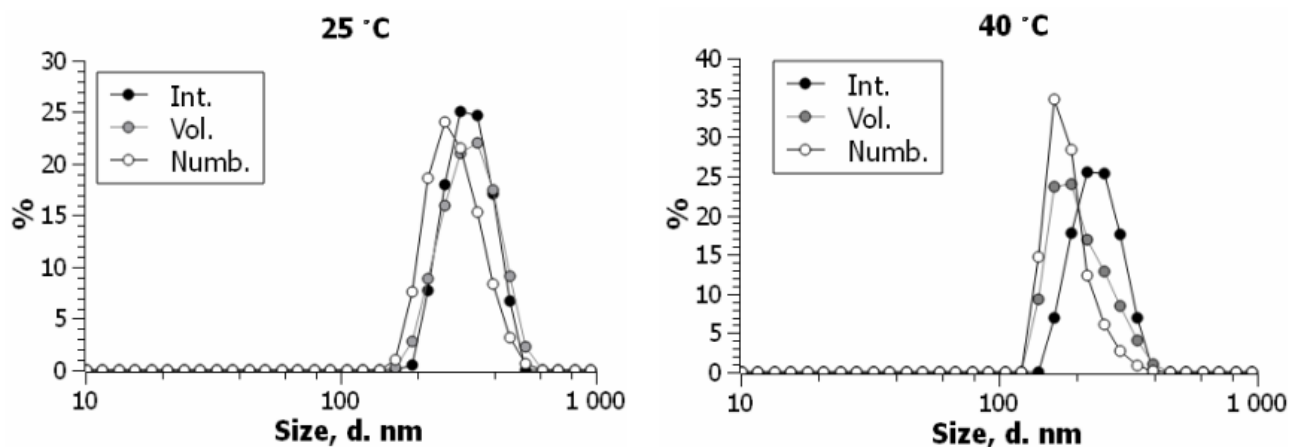


Рис. 3.9. Розподіли частинок фулерену C_{70} (5×10^{-6} М) за інтенсивністю розсіювання, об'ємом та числом частинок) у системі толуен–метанол (1:9) за 25°C (зліва) та 40°C (справа). Оpubліковано у [1a], репринт з дозволу

видавництва.

3.4. C_{70} у системі *n*-гексан – метанол (40 °С)

Необхідність проведення експерименту за підвищеної температури зумовлена схильністю системи до розшарування за нижчих температур [85].

У даній системі увесь гексан вносився у суміш у вигляді вихідного розчину фулерену (з концентрацією 1×10^{-5} М). Тому за різного вмісту гексану у суміші концентрація фулерену також була різною $(1-10) \times 10^{-6}$ М.

Спектри світлопоглинання фулерену у запропонованій системі наведені на рис. 3.10. Залежність розміру частинок від складу середовища було наведено раніше, на рис. 3.11.

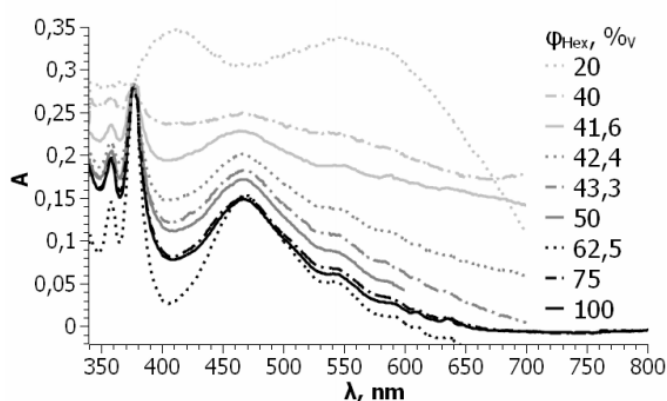


Рис.3.10. Спектри світлопоглинання C_{70} у системі *n*-гексан–метанол за 40°, нормовані за поглинанням при 377 нм. Опубліковано у [1а], репринт з дозволу видавництва.

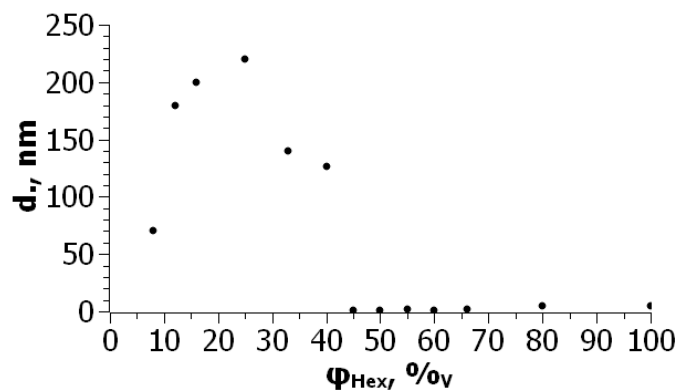


Рис.3.11. Залежність розміру частинок фулерену C_{70} за 40°C від вмісту *n*-гексану у системах *n*-гексан–метанол.

На рис. 3.11 можна побачити, що точка біфуркації в системі знаходиться за вмісту *n*-гексану 45%. За більшого вмісту гексану (45–55 %) також спостерігаються крупні частинки (50–100 нм), але лише на розподілі за інтенсивністю розсіювання (30–60% від загальної інтенсивності, відтворено).

Слід зауважити, що при використанні нерівноважних методів можна отримати розчини, у яких спостерігаються (за даними ДРС) великі, до 300 нм, агрегати фулеренів [86].

За вмісту гексану менше 40 % існування великих частинок підтверджується за усіма типами розподілів. Також спостерігається зменшення розмірів частинок з подальшим зменшенням вмісту гексану, але слід врахувати і той фактор, що за зменшенням вмісту гексану зменшується і концентрація фулерену.

Спектри світлопоглинання зберігають характерні особливості спектрів у чистому гексані до вмісту останнього 41,6–42,4 %, хоча спостерігається падіння інтенсивності піків і зростання інтегральної інтенсивності світлопоглинання. За вмісту *n*-гексану 40 % природа спектру різко змінюється.

Таким чином, спостерігається відмінність даної системи від описаних раніше. У той час як для толуенвмісних систем спектр залишається наближеним до молекулярного за наявності крупних агрегатів, у системах, що містять *n*-гексан різкі зміни спектральних властивостей співпадають з початком агрегації. Виходячи з цього можна зробити висновок про меншу стабільність сольватних оболонок молекул C_{70} у аліфатичному розчиннику порівняно з ароматичним і про збереження ароматичних сольватних оболонок фулерену в ході агрегації.

3.5. C_{70} у системі толуен – *n*-гексан (25 °C)

У цій частині дисертаційної роботи було досліджено спектральні властивості фулерену C_{70} у змішаному розчиннику толуен – *n*-гексан змінного складу. У даному випадку була використана особлива процедура приготування

розчину. Розчини отримані додаванням толуену до вихідного розчину фулерену у *n*-гексані. Такий порядок змішування компонентів забезпечить пришвидшене встановлення рівноваги (адже витіснення ароматичних молекул з сольватної оболонки аліфатичним розчинником може бути ускладненим).

Нормалізовані спектри в УФ- та видимій областях наведено на рис. 3.12.

Хоча обидва розчинники відносяться до неполярних, наведені спектральні дані необхідні для прояснення питання про характер сольватації фулерену. Поступовий батохромний зсув (при переході від *n*-гексану до толуену) дозволяє висунути гіпотезу щодо заміщення молекул розчинника у сольватній оболонці протікає поступово. Слід зауважити, що зсув максимуму світлопоглинання (таблиця 3.1) є невеликим, тож не призводить до помітної зміни забарвлення, що узгоджується з даними Ghosh та ін. [51].

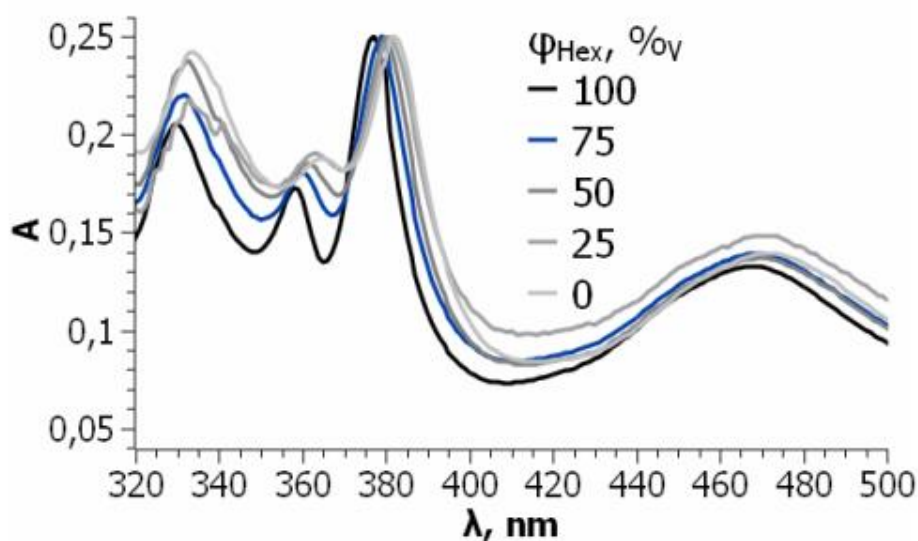


Рис. 3.12. Нормалізовані (за поглинанням в максимумі) спектри світлопоглинання фулерену C_{70} у суміші толуен–*n*-гексан; концентрації фулерену (10,0; 7,5; 5,0; 2,5; та 57,5) $\times 10^{-6}$ М, відповідно. Оpubліковано у [1a], репринт з дозволу видавництва.

Зсув відбувається з 376,5 до 382,0 нм та з 358,1 до 354,5 (на 5,5 та 6,4 нм відповідно), таблиця 3.1. Проте навіть такий невеликий сольватохромний ефект

виявляє та підтверджує схильність до вибіркової сольватації молекул C_{70} толуеном. Так, середні значення довжини хвилі максимумів світлопоглинання складають 379,3 та 361,3 нм. Ці величини (як в масштабах об. %, так і для мольних часток) відповідають більш низькому вмісту толуену. Той же висновок можна зробити з використанням хвильових чисел замість довжини хвилі. Таким чином, незважаючи на близькість положення піків поглинання в обох розчинниках, наведені дані підтверджують кращу сольватацію молекул фулерену толуеном.

Наявність сильної взаємодії фулеренів з ароматичними речовинами також підтверджується існуванням стійких кристалічних сольватів фулеренів з такими розчинниками [87].

Таблиця 3.1.

Положення двох характерних максимумів світлопоглинання фулерену C_{70} у суміші толуен–*n*-гексан складу.

Толуен, об. %	Толуен, мольна частка	λ_{\max} , нм	
100	1,00	382,0	364,5
75	0,787	381,0	363,3
50	0,552	380,0	362,0
37	0,420	379,5	361,5
25	0,291	379,2	362,8
17	0,201	379,0	361,0
10	0,120	378,0	359,4
5	0,061	377,0	358,6
0	0	376,5	358,1

3.6. C_{70} у суміші бензен–ДМСО

Можливість отримання золів фулеренів C_{60} та C_{70} у ДМСО без використання ультразвуку (що є необхідним за класичною методикою) свідчить

по наявності додаткових стабілізуючих факторів (див. підрозділ 4.5). З метою визначення та дослідження було проведено ряд експериментів у системах бензен–ДМСО, отриманих з вихідних розчинів фулерену у бензені.

Приклади вимірних розподілів частинок за об'ємом наведено на рис. 3.13.

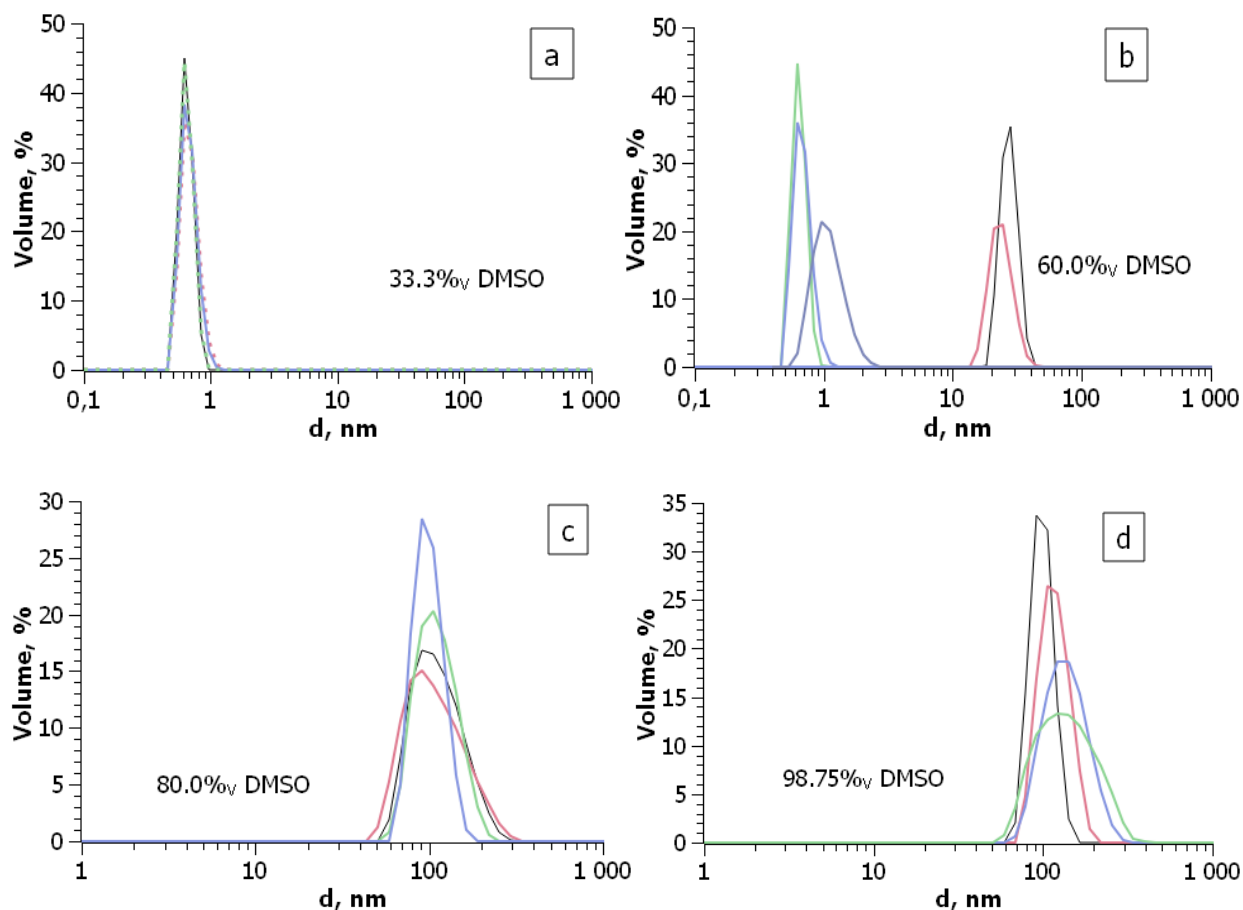


Рис.3.13. Розподіли наночастинок фулерену C_{70} за розмірами (у % об'єму) у системі ДМСО–бензен: вміст ДМСО (а) 33,3 %, (б) 60,0 %, (с) 80,0 %, (d) 98,75 %. Окремі криві відображують відтворюваність експерименту, без динаміки у часі (окрім випадку (d), де розмір збільшується з 100 до 150 нм протягом 15 хвилин). Опубліковано у [2а], репринт з дозволу видавництва.

На рис. 3.14 наведено залежність розміру частинок від складу середовища у випадку внесення фулерену у вигляді бензенового розчину.

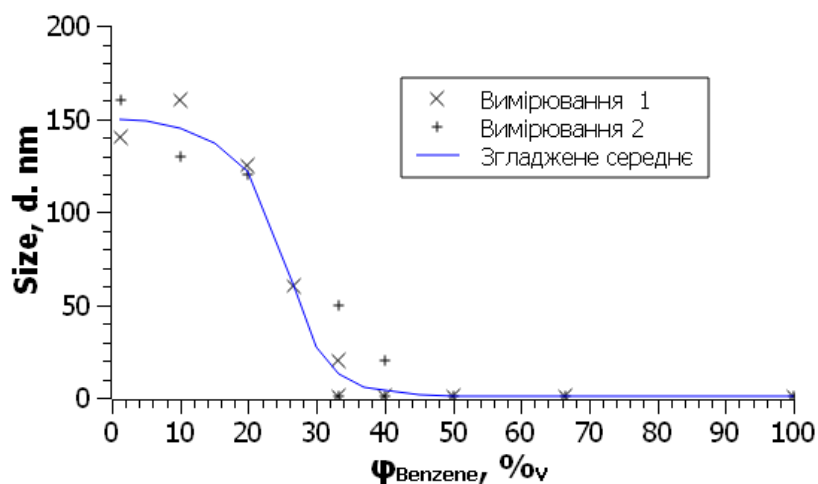


Рис.3.14. Залежність розміру частинок від складу середовища у системі бензен–ДМСО за 25°C. Концентрація фулерену в усіх розчинах 5×10^{-6} М.

Опубліковано у [2a], репринт з дозволу видавництва.

На наведених вище рисунках чітко спостерігається перехід фулерену від молекулярного стану (за вмісту бензену більше 40 %) до агрегатів (вміст бензену ~30 % та менше). За проміжного вмісту бензену, 30–40 %, спостерігається одночасне існування двох типів частинок (молекулярного фулерену та невеликих агрегатів, декілька десятків нм у діаметрі).

Утворені агрегати мають від’ємний ζ -потенціал (-45 ± 8 мВ у розчині з вмістом бензену 10 %).

Порівняння наведеної залежності з такою у системах толуен–ацетонітрил та толуен–метанол демонструє виразні розбіжності. У цих системах після точки біфуркації спостерігається зменшення розміру наночастинок зі зменшенням полярності середовища, що відповідає правилу Фольмера, як було зазначено раніше. У випадку суміші ДМСО–бензен такого зменшення не спостерігається. Таке ж явище було виявлено у системі толуен–ацетонітрил у випадку фулерену C_{60} за концентрації, що значно перевищує розчинність, або в толуені [88].

Факт існування такої розбіжності, а також те, що відносно концентровані золі у ДМСО утворюються значно легше, аніж у більшості інших полярних розчинників, свідчить про наявність особливих взаємодій даного розчинника з

фулереном. Ймовірно, основний ДМСО взаємодії з фулеренами C_{60} та C_{70} як з кислотами Льюїса.

Нижче наведено спектри світлопоглинання отриманих золів C_{70} у сумішах бензен–ДМСО.

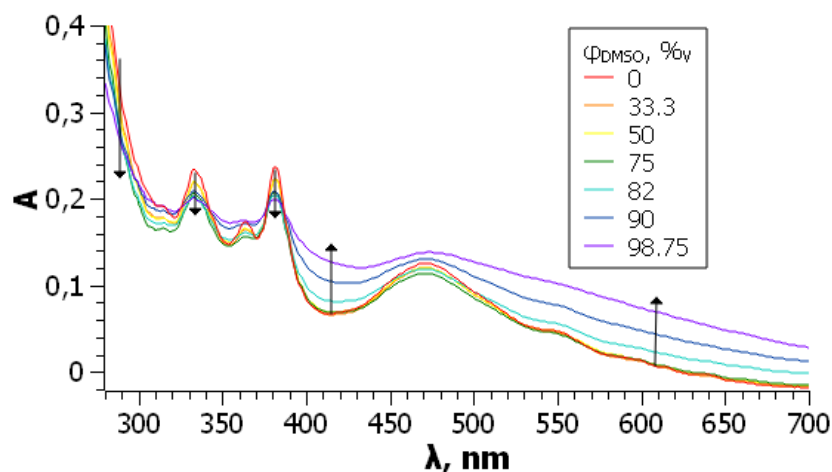


Рис. 3.15. Спектри світлопоглинання фулерену C_{70} у системах бензен–ДМСО різного складу.

Аналізуючи графік, можна стверджувати, що структура спектру молекулярного фулерену зберігається навіть за мінімального вмісту бензену (1,25 %) – за цього вмісту можна розрізнити усі характерні полоси, хоча вони і є сильно деформованими порівняно з такими у чистому бензені. Подібна схильність до збереження смуг поглинання проявляється для C_{70} у суміші толуен–ацетонітрил. В той же час, для C_{60} у системах толуен–метанол [37] та толуен–ацетонітрил [88] подібний ефект значно менш виражений. Слід зауважити, що при виконанні експерименту в усіх випадках аліквота фулерену у ароматичному розчиннику була додана до системи в останню чергу, тобто фулерен на початку процесу було сольватовано саме ароматичним компонентом.

Враховуючи можливість того, що рівновага встановлюється протягом тривалого часу, було досліджено також стабільність обраних спектрів (1,25; 10; 25 % бензену) у часі. Протягом 20 хвилин помітних змін не відбувається.

3.7. Фулерени C_{60} та C_{70} у ДМСО

Характерною особливістю цих фулеренів є утворення стабільних дисперсій у ДМСО. Дана частина присвячена описанню отримання та властивостей цих дисперсій. Важливо зауважити, що формально цей метод отримання можна віднести до «top-down», але можливо протікання процесу утворення агрегатів іде через стадію розчинення фулерену (див. нижче) у ДМСО з наступною агрегацією. У такому випадку, метод слід віднести до «bottom-up».

3.7.1. Використання ультразвуку

На рис. 3.16 наведено спектри світлопоглинання C_{70} в ДМСО в залежності від часу обробки ультразвуком (зліва) та чистого ДМСО, обробленого протягом 30 хв. (справа) в УФ- та видимій області (у якості розчина порівняння використано необроблений ДМСО).

Розчини, оброблені ультразвуком мають характерний неприємний запах, схожий на запах диметилсульфіду.

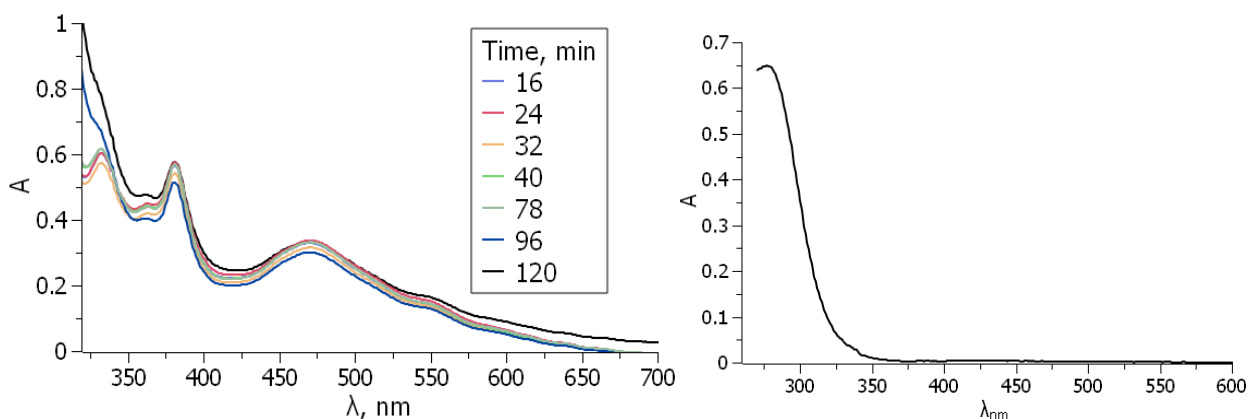


Рис. 3.16. Спектри світлопоглинання C_{70} в ДМСО в залежності від часу обробки ультразвуком (зліва) та чистого ДМСО, обробленого протягом 30 хв. (справа), 25°C .

З наведених графіків видно, що в УФ-області виникає пік продуктів (з максимумом за 276 нм) розкладу ДМСО, що повністю перекриває піки фулерену C_{70} в області до 320 нм. В області довжин хвиль, більших за 350 нм, структура спектру фулерену зберігається. Загалом спектр схожий на спектр молекулярного фулерену, але з деяким поширенням піків.

Додатковий експеримент з визначення електрокінетичних потенціалів показав, що оброблений ультразвуком протягом 2-х годин фулерен утворює частинки з позитивним електрокінетичним потенціалом, до +30 мВ, що свідчить про перезарядження поверхні. Вірогідно причина цього явища полягає у окисненні ДМСО під дією ультразвуку з утворенням сульфовмісних кислот, що й призводить до перезарядження поверхні фулерену, що загалом є характерним для фулеренів у кислому середовищі (див. підрозділ 4.3). Так, наприклад, з залишків води у ДМСО під дією ультразвуку можуть сформуватись радикальні частинки [89]. Утворені радикальні частки здатні окислювати ДМСО з утворенням великого ряду продуктів, у тому числі кислот [90, 91]. Також Deguchi показав, що ДМСО може піддаватись автокаталітичному розкладанню за підвищених температур [92]. Слід зауважити, що дія ультразвуку на ДМСО призводить до його розігрівання.

3.7.2. Механічне перемішування

Як вже було зазначено, фулерени виявили унікальну здатність до утворення стабільних дисперсій у ДМСО без обробки ультразвуком, при тривалому активному перемішуванні. У даній частині дисертаційної роботи будуть розглянуті деякі особливості таких розчинів. На рис. 3.17 наведено спектри світлопоглинання золів фулеренів отриманих у ДМСО.

На спектрі C_{70} спостерігаються максимуми 333, 363, 380 та 470 нм. Для C_{60} – 336 нм.

В обох випадках для свіжих золів спостерігається чітка структура спектру, характерна для молекулярних фулеренів. У випадку C_{70} коефіцієнти

молярного світлопоглинання майже співпадають з такими у бензені, хоча Wang [79] повідомляє про нижчі значення, 27×10^3 та $16 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ за довжин хвиль 370 та 470 нм.

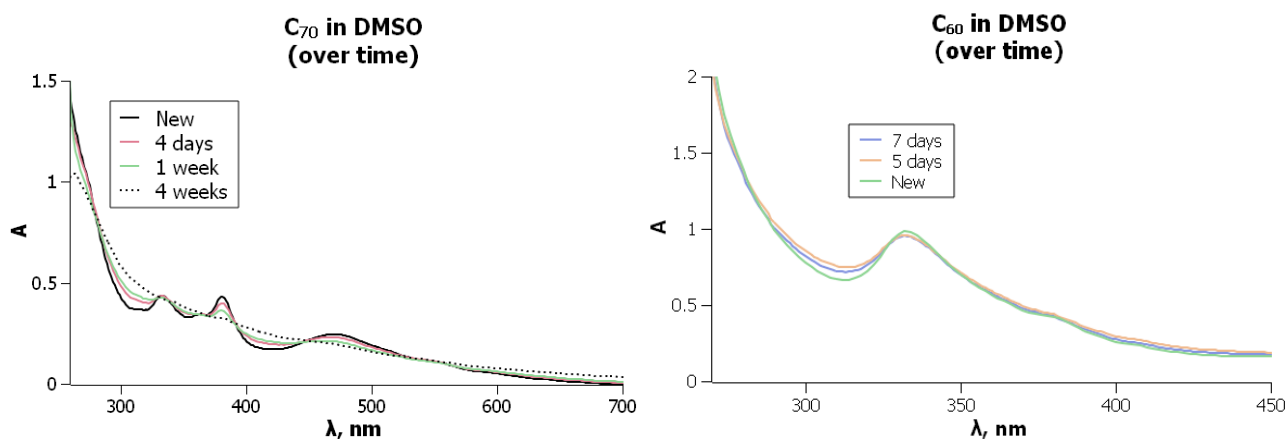


Рис. 3.17. Спектри світлопоглинання (зміни з плином часу) золів фулеренів C_{60} та C_{70} у ДМСО за 25°C . Оpubліковано у [2a], репринт з дозволу видавництва.

На графіках чітко видно, що спектри обох фулеренів одразу після отримання золю мають чітко виражену структуру молекулярного спектру. З часом (близько одного місяця) колір розчинів трохи змінюється (в межах відтінків жовтого кольору), що, відповідно до наведених спектрів, спричинене зміною характеру світлопоглинання. Смуги світлопоглинання фулеренів деформуються (у випадку C_{70} повністю зникають). Загалом спостереження є подібними до результатів, отриманих для фулеренів у *N*-метилпіролідоні, що описано у літературі [93].

Важливо зазначити, що хоча спектр золів з часом стає подібним до «спектру мутності», існують дослідження, що вказують на незначущість вкладу розсіювання світла наночастинками фулерену у *N*-метилпіролідоні [94].

З нормалізованих спектрів світлопоглинання (рис. 3.18) видно, що свіжоприготовлений золь у ДМСО зберігає характерну форму спектру навіть краще, аніж золь, отриманий з вихідного розчину у бензені (хоча останні спектри виявляються більш стабільними у часі).

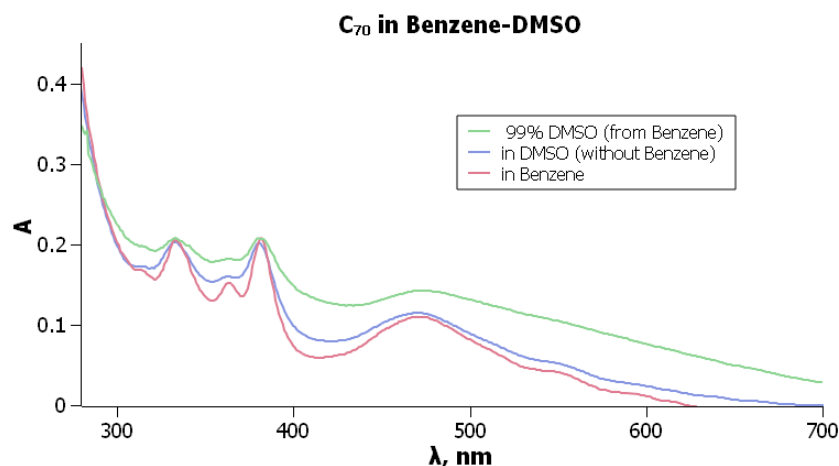


Рис.3.18. Нормовані спектри розчину фулерену у бензені та золів у ДМСО, які отримано різними методами. Опубліковано у [2a], репринт з дозволу видавництва.

Дослідження розмірів частинок (рис. 3.19) показало, що розміри не змінюються протягом тривалого часу і залишаються такими, як у день отримання золів (рис. 3.15). Теж стосується і поверхневого потенціалу частинок, який становить -48 мВ для C_{60} та -51 мВ для C_{70} (значення є ідентичними з урахуванням похибки вимірювання, яка складає ± 5 мВ).

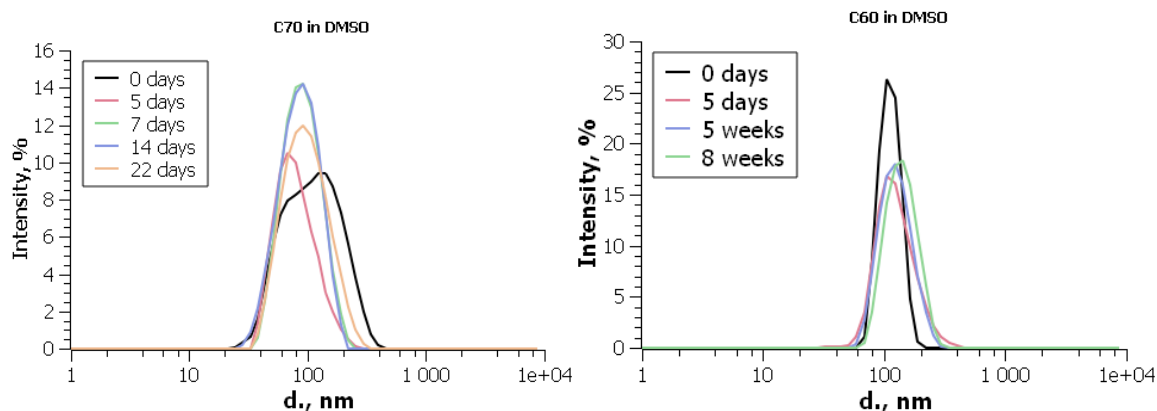


Рис. 3.19. Розподіли за інтенсивністю розсіювання світла частинок фулеренів C_{70} (зліва) та C_{60} (справа) в залежності від часу стояння розчину.

Опубліковано у [2a], репринт з дозволу видавництва.

Пояснити це явище можна наступним чином: фулерени відносно добре (порівняно з іншими розчинниками, що мають аналогічну полярність) розчинні у ДМСО (хоча надійні дані про розчинність відсутні, про неї можна судити з відомостей про сольватацію фулерену у ДМСО [72]) тож золі фулерену утворюються не за рахунок дроблення твердої фази, а за рахунок агрегації молекулярного фулерену, що наявний у ДМСО (за концентрації, що дорівнює розчинності). При цьому можливе збереження початкової сольватної оболонки молекул фулерену у складі агрегату, як це спостерігалось у інших системах, тож золі мають відповідні спектри. Але з плином часу розчинник поступово витісняється з сольватної оболонки, протікає рекристалізація фулерену, що призводить до утворення більш щільних частинок «суцільної твердої фази», які мають характерний згладжений спектр.

Тим не менш слід зауважити, що такі внутрішні зміни не призводять до змін у властивостях поверхні (що підтверджується даними про розміри наночастинок та електрокінетичні потенціали поверхні).

Також для отримання золю у ДМСО було додатково використано альтернативний метод. Насинений розчин фулерену C_{70} у *n*-гексані (1.5×10^{-5} М) був розміщений над чистим ДМСО (в об'ємному співвідношенні 3 : 1) з наступною відгонкою гексану під вакуумом за 40 °С. Фінальна концентрація у ДМСО склала менше за 5×10^{-6} М, адже частина фулерену осіла на стінках у вигляді твердої фази. Спектр отриманого золю, для якого спостерігається опалесценція, відповідає типовому спектру розсіювання світла з помітними плечима за 380 та 460 нм.

Через очевидну грубу дисперсність системи подальші дослідження с такими золями не проводились.

3.8. C_{70} у ДМФА

У даній частині дисертаційної роботи було досліджено утворення дисперсій фулерену C_{70} у чистому ДМФА. Було показано, що у даному

середовищі органозолі фулерену утворюються як під дією ультразвукового випромінювання або активного перемішування, так і при стоянні наважки у розчиннику без додаткового впливу.

Отримані таким чином золі фулерену швидко старіють, що спостерігається на спектрах світлопоглинання (рис. 3.20) та розподілі частинок за розміром (рис. 3.21).

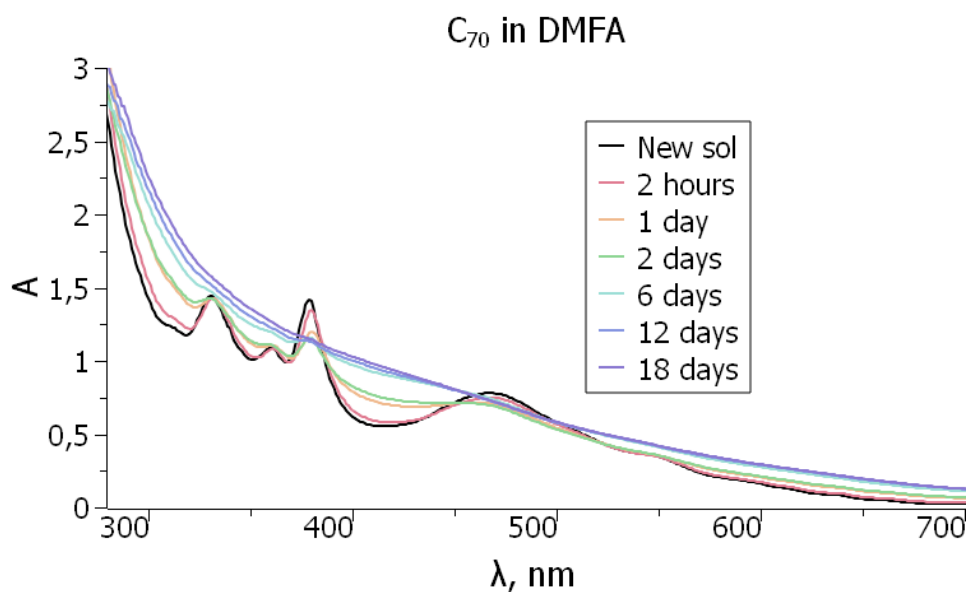


Рис.3.20. Залежність спектрів світлопоглинання органозолів фулерену C_{70} у ДМФА від часу. Опубліковано у [2a], репринт з дозволу видавництва.

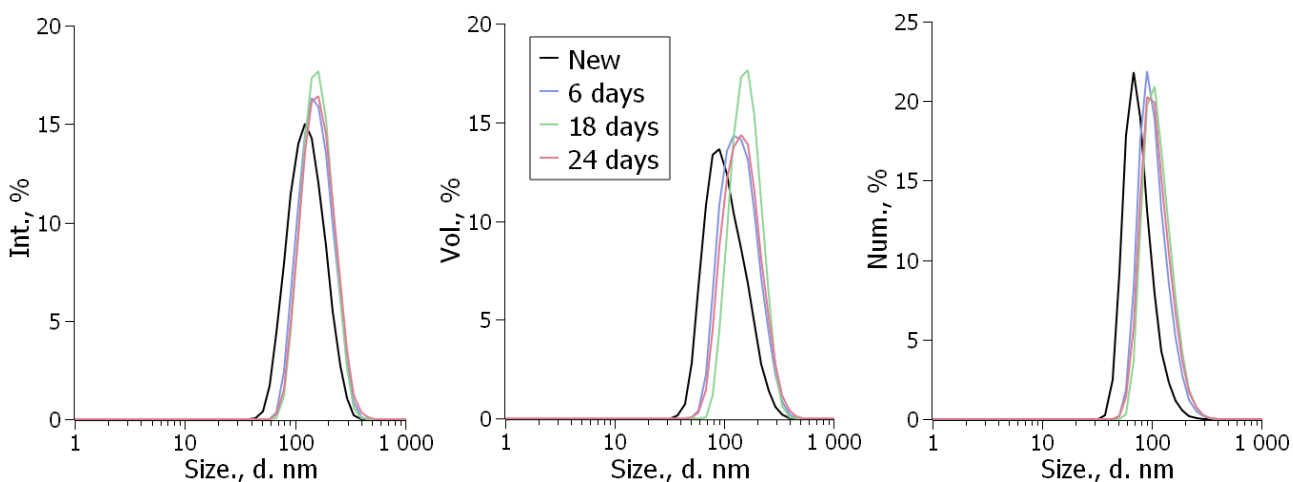


Рис.3.21. Залежність розміру частинок (за інтенсивністю розсіювання світла, об'ємом та кількістю) золю фулерену C_{70} у ДМФА від часу.

На обох рисунках спостерігаються виражені ознаки старіння – на спектрах зникають смуги світло поглинання. Це співпадає зі спостереженнями для ДМСО та *N*-метилпіролідону (див. підрозділ 3.7.2).

Також спостерігається незначне збільшення розмірів частинок.

Електрокінетичний потенціал при цьому залишається незмінним, близько –45 мВ. Золі залишаються стабільними протягом тривалого часу, декілька місяців.

Майже повна відсутність змін у розмірах за значних спектральних змін свідчить про протікання перебудови внутрішньої структури агрегатів, що призводить до зміни оточення окремих молекул фулеренів у їх складі, і, як наслідок, зміну полос поглинання.

Вірогідно на початку агрегат складається з ізольованих прошарками розчинника молекул фулерену, що дозволяє зберігати спектральні властивості окремих молекул. Але з часом відбувається рекристалізація з утворенням суцільної твердої фази, що і призводить до зазначених змін.

3.9. C₇₀ у водному середовищі.

На рис. 3.22. наведено спектр світлопоглинання водної дисперсії фулерену C₇₀, а на рис. 3.23 - розподіли частинок за інтенсивністю розсіювання світла (за концентрацій 3.3; 17; 69×10^{-6} М).

Отриманий спектр світлопоглинання близький до таких, отриманих іншими авторами [75, 95-97].

Тим не менш, існують деякі суттєві відмінності. Так, у одному з досліджень [97] на розподілі розсіювання за розміром частинок спостерігався пік, що відповідає молекулярному фулерену. Враховуючи зв'язок розсіювання з розміром частинок, у описаному гідрозолі має домінувати (за кількістю) саме молекулярний фулерен. Також у зазначеному дослідженні спостерігається значно нижчий (менш від'ємний, у два рази за абсолютним значенням)

електрокінетичний потенціал частинок. Можливо подібні відмінності спричинені різницею у концентрації отриманих золів.

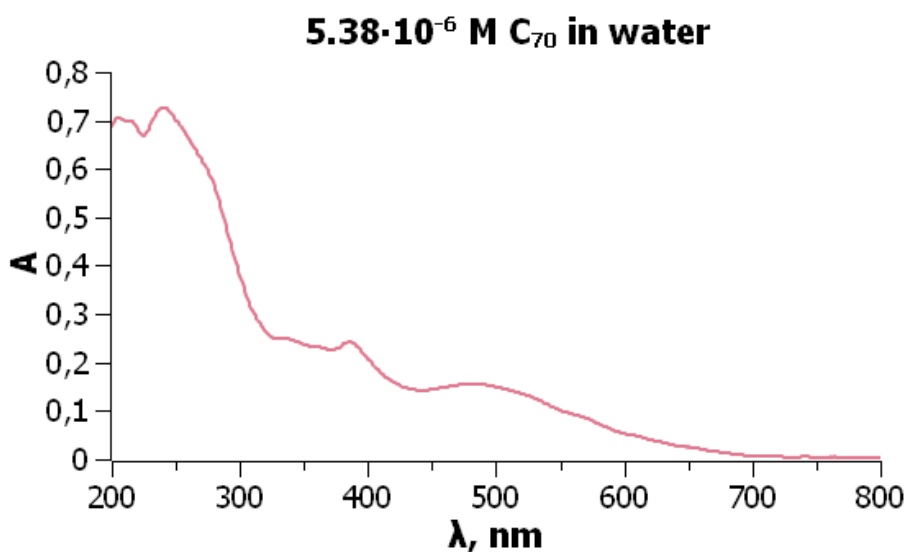


Рис. 3.22. Спектр світлопоглинання гідро золю фулерену C₇₀.

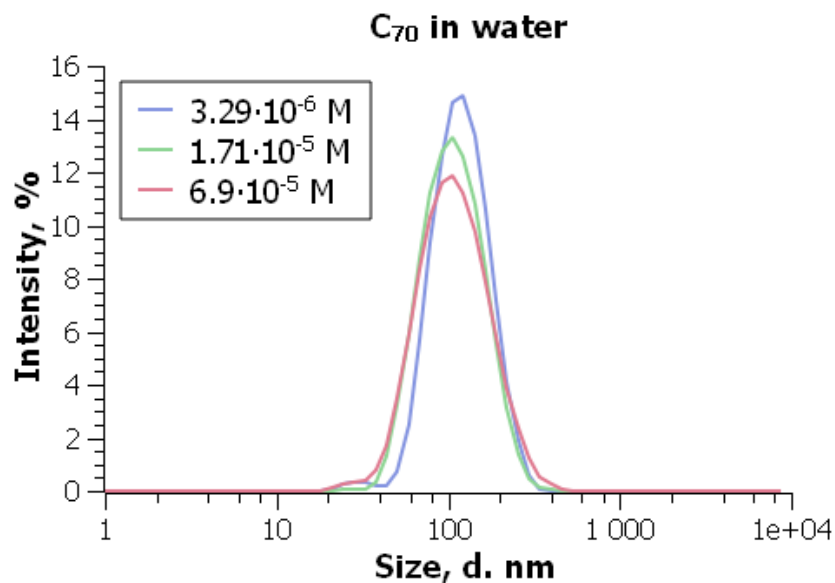


Рис 3.23. Розподіл частинок за інтенсивністю розсіювання світла у водних золях фулерену C₇₀ за різних концентрацій, 25°C. Оpubліковано у [2b], репринт з дозволу видавництва.

Електрокінетичний потенціал наночастинок фулерену у водному середовищі склав -40 ± 4 мВ. Значення Z-average склало $d = 97 \pm 3$ нм (за

інтенсивністю розсіювання 110 нм, за об'ємом 60 нм, за числом частинок 51 нм, PDI = 0,18) за концентрації фулерену $3,29 \times 10^{-6}$ М. За вищих концентрацій отримано близькі до наведених значення.

3.10. Органогідрозолі фулеренів

У роботі додатково було вивчено органогідрозолі, що отримано змішуванням вихідного гідрозолу у ДМСО з водою у співвідношенні 1 : 4. На рис. 3.24 наведено розподіл частинок за розміром у органогідрозоліях, отриманих розведенням вихідних гідрозолів водою. Слід зауважити, що отримані золі є стабільними протягом тривалого часу.

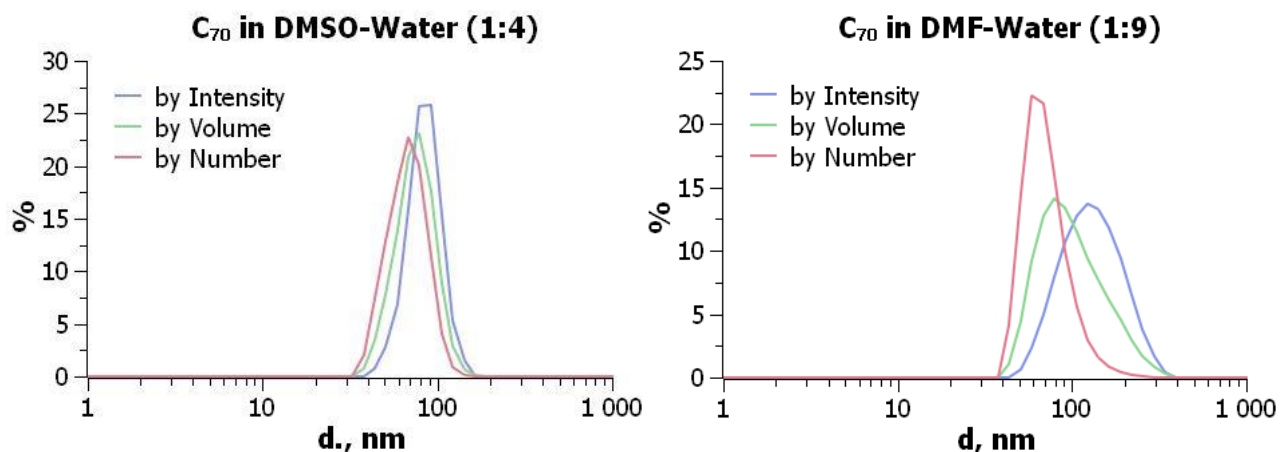


Рис. 3.24. Розподіли за розмірами наночастинок фулерену C_{70} у (зліва) змішаному розчиннику ДМСО–вода (1 : 4 за об'ємом, концентрація фулерену $1,92 \times 10^{-6}$ М) та (справа) ДМФА–вода (1 : 9 за об'ємом, концентрація фулерену $2,5 \times 10^{-6}$ М.) Оpubліковано у [2a], репринт з дозволу видавництва.

Також було досліджено вплив старіння вихідних золів на стабільність та властивості отриманих органогідрозолів на прикладі вихідних золів фулерену C_{60} у ДМСО – свіжоприготованого та одномісячного. Розподіли частинок наведено на рис. 3.25 та 3.26.

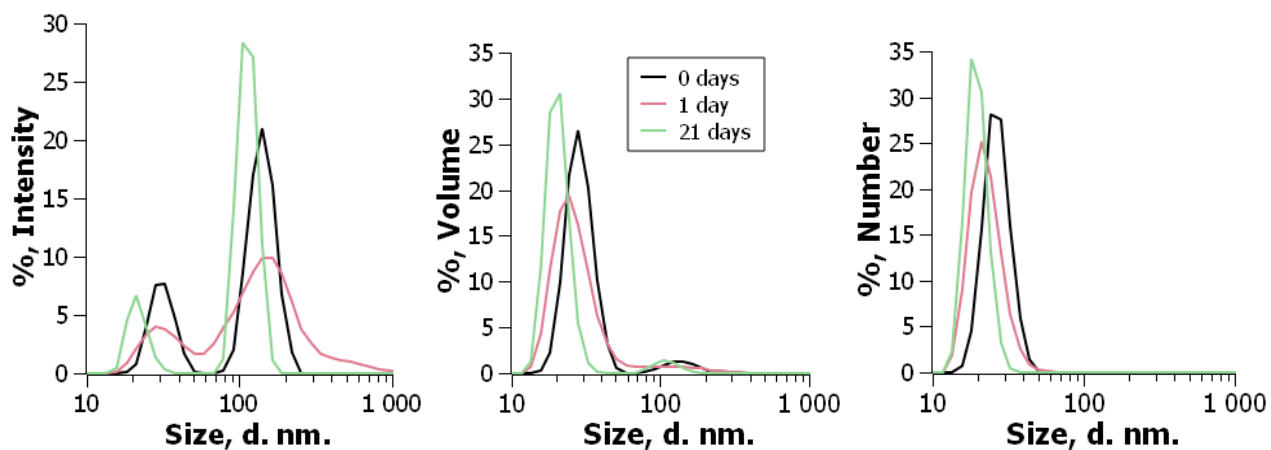


Рис.3.25. Розподіли частинок за розмірами у органогідрозолях (ДМСО : вода, 4 : 1) фулерену C_{60} , що було приготовлено зі свіжого органозолу фулерену у ДМСО.

Так, на отриманих розподілах спостерігається існування у кожному випадку бідисперсної системи (з розмірами частинок 20–30 нм та більше 100 нм). За кількістю переважають менші частинки. Старіння вихідного золу майже не змінює складу золу, спостерігається лише невелике збільшення вмісту крупних частинок.

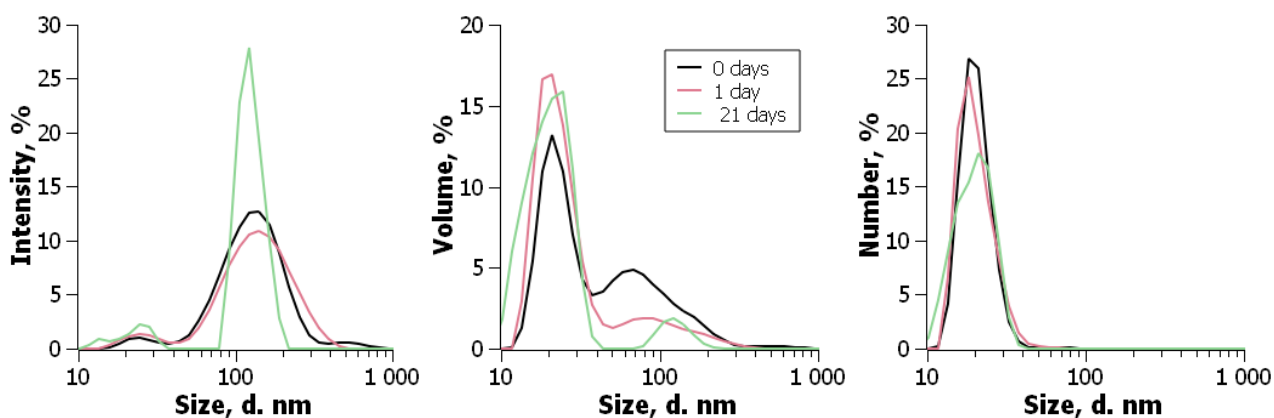


Рис.3.26. Розподіли частинок за розмірами у органогідрозолях (ДМСО : вода 4 : 1) фулерену C_{60} , що було приготовлено з зістареного органозолу фулерену у ДМСО.

Залежність спектрів поглинання від часу стояння таких золих наведено на рис. 3.28. Помітна часткова деградація спектра (згладжування, зменшення інтенсивності полоси при 340 нм), проте зміни не є критичними – форма спектра зберігається, падіння інтенсивності є невеликим. При цьому різниця у використанні свіжого або одномісячного золю є невеликою. Спектр органогідрозоллю, отриманого з одномісячного органозоллю має більше порушень у структурі, що проявляється у збільшенні поглинання в області до 340 нм та близько 400 нм. Це узгоджується з результатами, отриманими для C_{60} у ДМСО (за відсутності води).

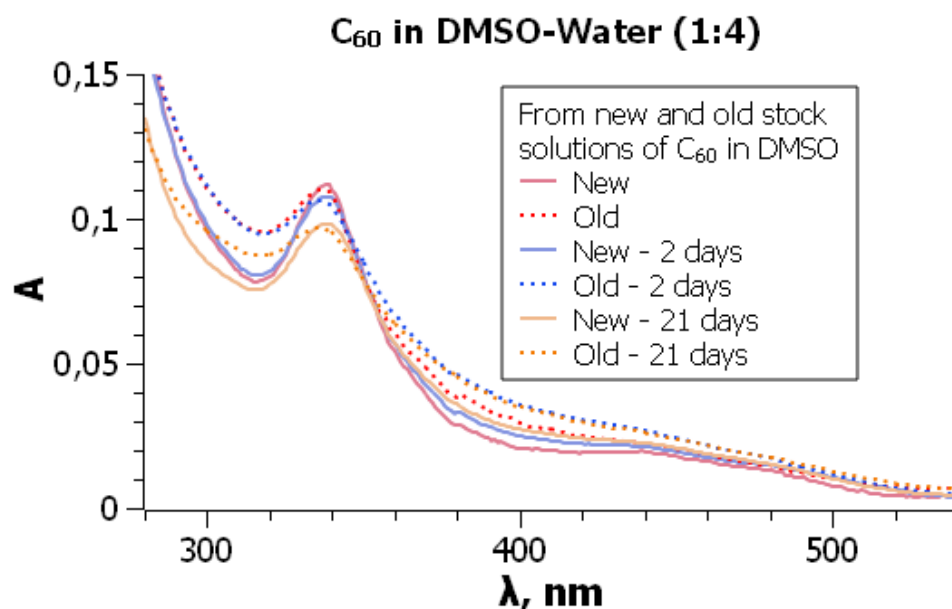


Рис. 3.28. Часова динаміка спектрів світлопоглинання органогідрозолів фулерену C_{60} отриманих розведенням вихідних золих (свіжий та приготований раніше) у ДМСО водою.

Також слід зауважити, що, згідно результатам МД-моделювання [72], поверхня фулерену у суміші ДМСО–вода переважно сольватується ДМСО навіть за невеликого його вмісту. Подібні ефекти також описано у підрозділі 4.4.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1) Досліджено формування агрегатів фулерену C_{70} у бінарних системах толуен–ацетонітрил, толуен–метанол, *n*-гексан–метанол, бензен–ДМСО. Для кожної з систем визначено критичний склад, за якого починається перебіг агрегації. У кожному випадку використано та порівняно результати двох методів дослідження – спектрофотометричного та динамічного розсіювання світла.

2) Критичний склад розчинника у системі *n*-гексан–метанол, визначений за різними методами, співпадає. У той же час, у толуен- та бензен-вмісних системах (толуен–ацетонітрил, толуен–метанол, бензен–ДМСО) виявлено, що спектри світлопоглинання зберігають особливості спектру молекулярного фулерену навіть тоді, коли фулерен існує у вигляді агрегатів. Явище може бути пояснене високою спорідненістю ароматичної поверхні фулерену до ароматичного розчинника, тож молекули фулерену входять до структури агрегату, зберігаючи при цьому свою сольватну оболонку, що і призводить до збереження форми спектрів.

3) УФ-спектри C_{70} у бінарних сумішах толуен–*n*-гексан підтверджують більшу спорідненість фулерену до толуену (відносно *n*-гексану). Більш вигідна сольватація молекул фулерену толуеном аніж *n*-гексаном також узгоджується з даними про розчинність фулерену у цих розчинниках (1.6×10^{-3} М та 1.5×10^{-5} М, відповідно).

4) Фулерен C_{70} підпорядковується загальним правилам, що виявлені у колоїдних системах: високий вміст полярного розчинника, підвищена температура та низька концентрація фулерену сприяють утворенню менших за розміром частинок. У випадку суміші розчинників бензен–ДМСО спостерігається відхилення від даного правила.

5) Досліджено процес утворення золів у ДМФА та ДМСО. Показано, що у даному випадку золі утворюються значно легше, за мінімального

механічного впливу, що є нехарактерним для подібних дисперсій. Такі золі схильні до старіння (вірогідно з рекристалізацією частинок), проте не втрачають при цьому стабільності.

Збереження характерної для молекулярного фулерену структури спектру свідчить про складний механізм утворення золю, що проходить через стадію агрегації зі збереженням сольватної оболонки молекул фулерену. Спостерігається поступова деформація спектру з переходом до характерного «спектру розсіювання», що свідчить про зміну у оточенні окремих молекул фулерену всередині агрегату.

б) Згідно результатам робіт Nath et al. [29, 81], агрегація фулеренів C_{60} та C_{70} починається за критичних відносних діелектричних проникностей 13 та 27–31, відповідно. Різниця пояснюється ймовірною більшою спорідненістю C_{70} до ароматичних компонентів сумішей.

За даними, що наведено у цій роботі, агрегація C_{70} у ацетонітрил- та ДМСО-вмісних системах починається за ϵ_r 15 та 26–32, відповідно. Така різниця свідчить про те, що поряд з відносною діелектричною проникністю середовища велику роль відіграє здатність розчинника сольватувати наночастинки.

Таким чином, врахування ϵ_r як основного параметру та нехтування іншими (параметри полярності розчинників та параметри взаємодії розчинника з фулереном) призводить до помилкової оцінки критичного складу розчинника, за якого починається агрегація.

7) Досліджено стійкість, спектральні властивості та характеристики гідрозолів фулерену C_{70} типу *son/nC₇₀* різної концентрації. Золі стабільні протягом тривалого часу, мають високе від'ємне значення електрокінетичного потенціалу. Спектр світлопоглинання є сильно деформованим (порівняно зі спектром молекулярного фулерену), проте його основні ознаки зберігаються.

8) Підтверджено стабільність органогідрозолів (з великим вмістом води), отриманих змішуванням вихідних органозолів у полярних основних

розчинниках (ДМСО, ДМФА) з водою. Надалі можливе дослідження коагулятивної стійкості таких золів.

РОЗДІЛ 4. АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ ОРАНОЗОЛІВ ФУЛЕРЕНУ

У даній роботі досліджувалась коагуляція електролітами фулеренів C_{70} та C_{60} (для порівняння, якщо аналогічні дані не були отримані раніше іншими авторами). Було вивчено коагуляцію у наступних сумішах розчинників (склад за об'ємом): толуен–ацетонітрил (1 : 9), толуен–метанол (1 : 9), ДМСО–ацетонітрил (4 : 6), ДМСО–бензен–ацетонітрил (змінного складу), вода, ДМСО (а також суміш з водою, 1 : 4), ДМФА.

4.1. Коагуляція у суміші ацетонітрил–толуен

4.1.1. Вихідний органозоль

Для перевірки властивостей було проведено 7 серій експериментів, починаючи з вихідних розчинів фулерену. За концентрації 5×10^{-6} М розмір наночастинок (за *Z-average*) склав $d = 225 \pm 10$ нм. Довірчий інтервал ± 10 отримано з розподілів за інтенсивністю розсіювання, об'ємом та числом частинок. Значення PDI завжди складало близько 0,2 (але збільшувалось в умовах коагуляції, як буде показано далі). Середнє значення електрокінетичного потенціалу в даних умовах склало $\zeta = -55 \pm 5$ мВ.

Виходячи з концентрації фулерену та середніх розмірів агрегатів, можливо оцінити кількість молекул фулерену у складі агрегату та концентрацію агрегатів. Вони складають $\approx 1 \times 10^6$ та $\approx 2,5 \times 10^{12}$ дм⁻³, відповідно. Таким чином, отриманий органозоль є дуже розведеним.

Робочі розчини було приготовано за температури 20–25 °С. Під час експерименту спостерігалась важлива особливість системи. Якщо вихідний розчин фулерену у толуені (що було приготовано відповідно описаної у розділі 2 процедури) зберігався за низької температури (8 °С в умовах експерименту), робочі розчини, отримані розведенням до 5×10^{-6} М (ацетонітрил – толуен, 9 : 1), містили частинки з суттєво відмінним від звичайного електрокінетичним

потенціалом, $\zeta = -25$ мВ. Розподіл частинок за розмірами при цьому не змінювався.

Попереднє розігрівання до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ вихідного розчину фулерену перед змішуванням призводило лише до часткового відновлення значення електрокінетичного потенціалу. У цьому випадку воно складало $\zeta = -35$ мВ. Такі зміни призводили до викривлення результатів визначення ПШК (через зменшення стабільності систем).

Вихідні розчини, що зберігались при відносно високих температурах ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ чи вище), дають відтворюваний результат $\zeta = -55$ мВ навіть після тривалого зберігання.

Це явище може бути викликане складною організацією розчинів фулеренів в ароматичних розчинниках, включно з толуеном, що було підтверджено рядом досліджень [98-101]. З використанням рентгенографії, ебуліоскопії та ряду інших фізикохімічних методів цими авторами було виявлено, що молекула фулерену в ароматичному розчиннику оточена оболонками з сотень молекул. Вірогідно охолодження може змінювати структуру таких сольватних оболонок, а їх відновлення потребує тривалого часу. Також варто відмітити, що у ряді досліджень підтверджено сольватацію молекул фулерену ароматичними розчинниками навіть у складі колоїдних частинок у сумішах ароматичних та полярних розчинників.

4.1.2. Початковий етап

Для вивчення коагуляції у даній систем було обрано вміст толуену 10% об., адже за меншого вмісту (перевірено для 1% та 5%) спостерігається низька відтворюваність результатів експериментів, що значно ускладнює подальший аналіз результатів.

Також було виявлено, що на стабільність результатів великий вплив має вихідна концентрація фулерену (через можливість існування локальних надлишків концентрацій фулерену, що значно підвищує чутливість системи до

ряду факторів). На рис. 4.1. наведені результати, що підтверджують це твердження.

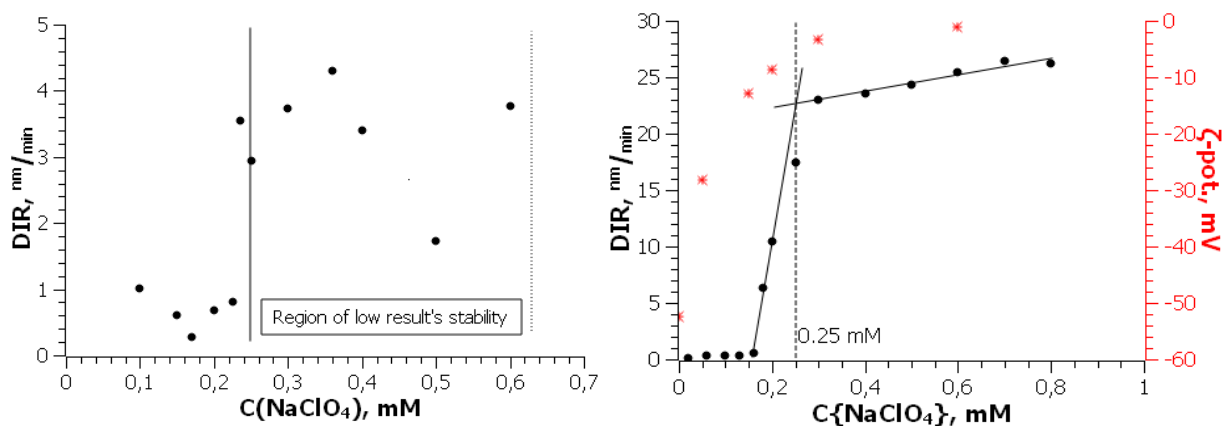


Рис. 4.1. Графіки залежності швидкості росту часток (DIR) від концентрації перхлорату натрію при різних вихідних концентраціях фулерену: 1 мМ (ліворуч) та 0,4 мМ (праворуч) у суміші ацетонітрил–толуен (9 : 1). Концентрація у розчинах після змішування компонентів складає 5×10^{-6} М.

Слід зауважити, що помітна зміна властивостей системи в обох випадках спостерігається в одному й тому ж інтервалі вмістів електроліту (близько 0,25 мМ).

На наступному етапі було виявлено, що порядок змішування компонентів також має значний вплив на результат експерименту. Тому після серії дослідів було обрано оптимальний варіант, що описано у розділі 2: фулерен у «доброму» розчиннику вноситься у вже розведений та перемішаний розчинник з електролітом та іншими компонентами. Додатково виявлено, що у ряді випадків впливає інтенсивність перемішування розчину після внесення аліквоти розчину фулерену. Приклад наведено на рис. 4.2.

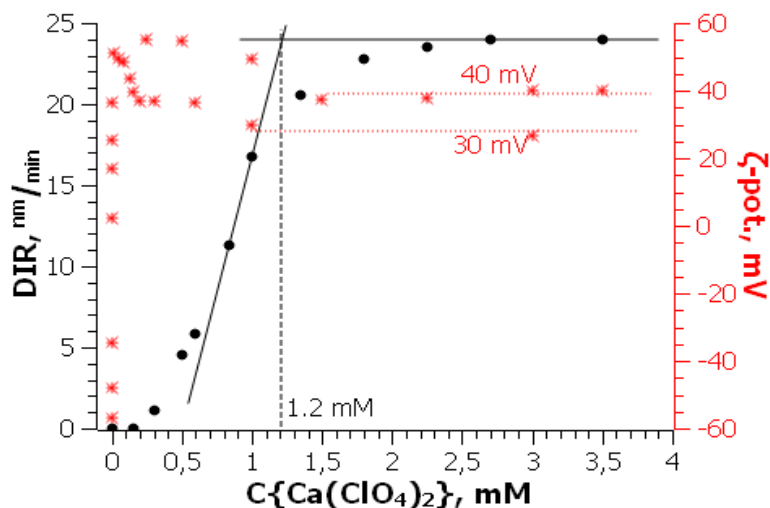


Рис. 4.2. Вплив режиму перемішування при змішуванні компонентів розчину на визначення електрокінетичного потенціалу фулерену C_{70} у суміші ацетонітрил–толуен (10 % об. толуену) у присутності перхлорату кальцію.

Так, більш активне перемішування призводить до менших значень електрокінетичного потенціалу перезаряджених наночастинок. Такі золі відносно стабільні (хоча коагуляція не помітна, з часом спостерігається деяка зміна спектрів світлопоглинання, див. додаток Б).

4.1.3. Дія електролітів у суміші ацетонітрил–толуен

На рис. 4.2. показано також значення ζ . З графіку стає очевидним, що вплив електролітів не обмежується екранування поверхневого електричного заряду. Перезарядження спостерігається для електролітів, що містять катіони Li^+ (Рис. 4.3), Ca^{2+} , La^{3+} навіть за дуже низьких концентрацій. Також перезарядження поверхні наявне у присутності *para*-толуенсульфокислоти (*pTSA*). Це явище зумовлене адсорбцією катіонів металів на поверхню колоїдних частинок або протонів, у випадку кислотно-основною взаємодією з поверхнею.

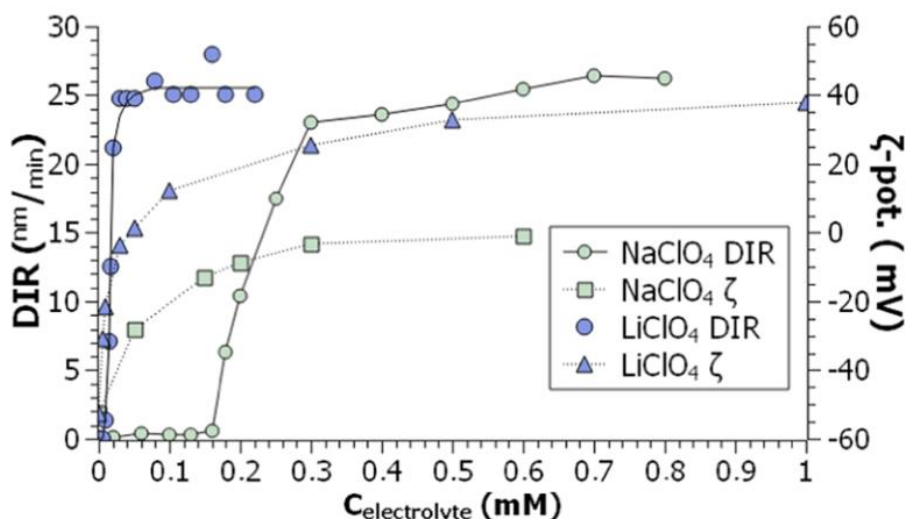


Рис. 4.3. Швидкість зростання діаметру та ζ -потенціал частинок C_{70} (5×10^{-6} M) у присутності NaClO_4 та LiClO_4 у суміші ацетонітрил–толуен (9 : 1). Опубліковано у [3b], репринт з дозволу видавництва.

Як видно з графіку, перезарядження іонами літію не призводить до стабілізації (це спостерігається і за зміною спектрів у часі, додаток Б).

Також слід врахувати те, що концентрація колоїдних часток є малою (виходячи з розміру агрегатів, 10^{-11} – 10^{-13} «моль» агрегатів/л). Через це похибка експерименту, навіть з многократним відтворенням, складає до $\pm 10\%$ у випадку однозарядних катіонів і до $\pm 30\%$ у випадку багатозарядних катіонів.

Одержані результати наведено в таблиці 4.1. Для порівняння у таблиці також наведено раніше опубліковані дані для органозолів C_{60} у ацетонітрилі та метанолі з вмістом толуену 1%. Також для порівняння у цьому дослідженні були додатково отримані деякі дані для C_{60} , суміші C_{60} та C_{70} у ацетонітрилі та C_{70} у метанолі (далі у цьому розділі). Для перелічених систем вміст толуену 10% (за об'ємом). Ці експерименти наглядно демонструють схожість колоїдних властивостей C_{60} та C_{70} , а також вторинну роль неполярного розчинника у суміші. Для еквімолярної суміші фулеренів з загальною концентрацією 5×10^{-6} M ПШК склало 0.16 мМ, а для C_{70} у суміші ацетонітрил–бензен (9 : 1) ПШК = 0,13 мМ.

Таблиця 4.1

Значення ПШК (у мМ) органонолів фулеренів різними електрлітами, $\pm(15-20)\%$

Електроліт	C ₇₀		C ₆₀		
	Ацетонітрил– толуен (9 : 1)	Метанол– толуен (9 : 1)	Ацетонітрил– толуен (9 : 1)	Ацетонітрил– толуен (99 : 1)**	Метанол– толуен (99 : 1)**
(ТБА)ClO ₄	0,64			0,50	0,1–0,2
AgNO ₃	0,54				
NaNO ₃	0,20				
NaClO ₄	0,25	0,13	0,11	0,20	0,25–0,3
[Na•Cry]ClO ₄	5,1				
LiClO ₄	0,024	0,13	0,02		
[Li•Cry]ClO ₄	1,5				
pTSA	0,015				
Ca(ClO ₄) ₂	0,001; 1,20*	0,002		0,03; 1*	0,04
[Ca•Cry](ClO ₄) ₂	0,016				
La(NO ₃) ₃	0,0009				
Ph ₄ PCl	1,6; 3***	0,16; 0,21***	4		0,1

* другий ПШК, ПШК₂

** Дані інших авторів [54].

*** Отримано у інший час

Природа ко-іону також має вторинне значення. Так, наприклад, ПШК для натрію перхлорату і натрію нітрату складають 0,20 та 0,25 мМ відповідно. Те ж стосується і можливості неповної дисоціації солей з двох- або тризарядними катіонами. Наприклад, перша стадія дисоціації кальцію перхлорату протікає в ацетонітрилі повністю, а $pK_{\text{дис}}$ для другої складає 2,44 – 2,74 [102].

Оскільки константи дисоціації для нітрату лантану в ацетонітрилі є недоступними, для порівняння було взято константи для відповідного перхлорату. У випадку перхлорату літію в ацетонітрилі повідомляється лише про катіон LaClO_4^{2+} що має $pK_{\text{дис.}} = 1,56$ [103]. Хоча експеримент у даній роботі

виконувався за вмісту неполярного розчинника (толуену) 10 %, що може дещо посилити взаємодію катіон-аніон, робочі концентрації солей були на рівні ммоль/л, тож можливою неповною дисоціацією можна знехтувати.

На рис. 4.4. зображені залежності DIR та ζ від концентрації електролітів (у логарифмічній шкалі). Значення ПШК, що зібрано у таблиці 4.1, було визначено шляхом аналізу даних, що наведено на рис. 4.4(А). Як можна бачити з рис. 4.4(Б), ефект перезарядження частинок можна вважати доведеним. Це явище широко відоме для колоїдних систем [104-106]. Воно спричинене надмірною адсорбцією протиіонів, що змінює знак поверхневого заряду, і, як наслідок, електрокінетичного потенціалу. Однак у даному випадку цей ефект спостерігається за дуже низьких концентрації і навіть у випадку однозарядного катіону літію. За концентрації ПШК ці катіони призводять до зниження суттєво негативного заряду колоїдних частинок на позитивний, судячи зі значень електрокінетичного потенціалу (рис. 4.3(Б)). Цей ефект є більш вираженим для C_{70} , аніж той, що спостерігався для C_{60} [13, 14, 55]. У водних розчинах перезарядження агрегатів фулеренів відбувається трудніше [49, 107] і спостерігається найчастіше для тризарядних катіонів [61].

Зважаючи на вище наведені дані про густину поверхневого заряду поверхні можна стверджувати, що навіть за низької концентрації іонів кальцію та лантану доля адсорбованих катіонів є на 2–3 порядки нижчою за загальну їх кількість у розчині.

Поверхневий заряд перезаряджених частинок не завжди є стабільним. Так, наприклад, у розчинах що містять ≥ 1 мМ $Ca(ClO_4)_2$ інтенсивне перемішування розчину при його приготуванні зменшує ефект перезарядки на 5–10 мВ (відображено на рис. 4.2). У такому випадку виникає деяка невизначеність у вимірюванні електрокінетичного потенціалу.

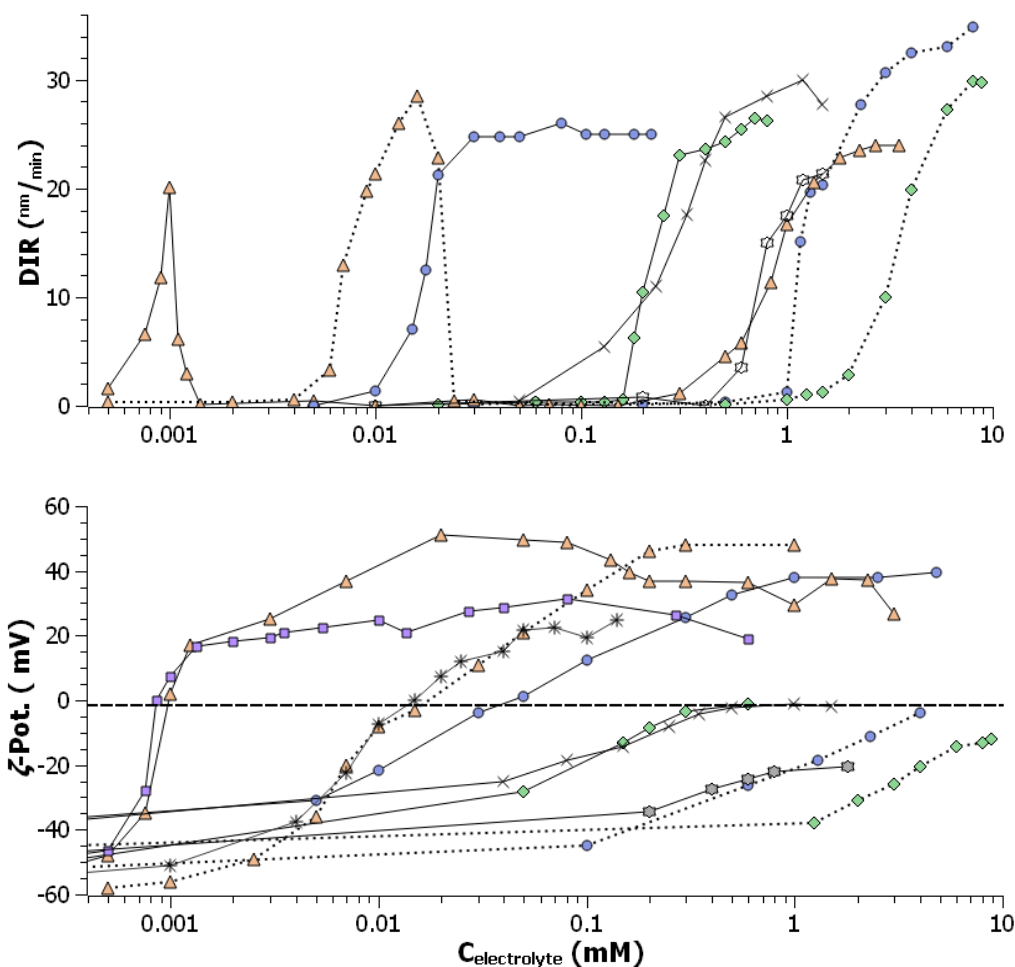
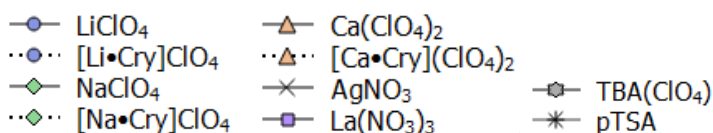


Рис. 4.4. Залежності швидкості росту частинок та електрокінетичного потенціалу наночастинок фулерену C_{70} (5×10^{-6} M) у суміші ацетонітрил–толуен (9 : 1) у присутності електролітів:



Опубліковано у [1a], репринт з дозволу видавництва.

Слід зауважити, що при коагуляції за допомогою $p\text{TSA}$ стандартний метод визначення ПШК не дозволяв отримати значення через те, що залежність розмірів від часу була більш складною. За потенціалів, близьких до нуля, спостерігалась спочатку невелика швидкість росту, яка поступово зростала, рис. 4.5. Тому за ПШК прийнято концентрацію, за якої потенціал є найменшим (~ 0 мВ).

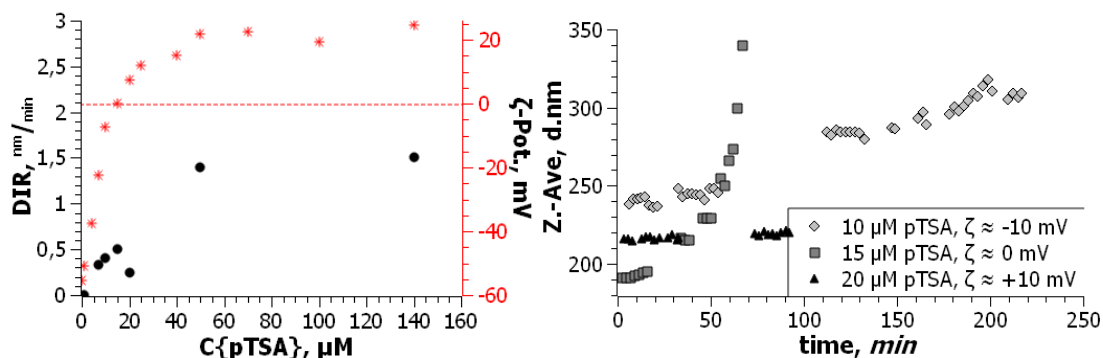


Рис. 4.5. Залежність швидкості росту частинок (на початку вимірювання) та електрокінетичних потенціалів (зліва) та розмірів частинок (справа) фулерену C_{70} (5×10^{-6} M) у суміші ацетонітрил–толуен у присутності *p*TSA.

Низьке значення ПШК кальцію перхлоратом та близькість його до значення ПШК лантану нітратом свідчить про суттєву роль адсорбції. Значна різниця значень ПШК однозарядними катіонами (різниця у 25 разів) також свідчить про вплив адсорбції, який не можна виключати навіть для катіону натрію. В той же час, зв'язування катіонів у комплекс з криптаном призводить до різкого збільшення значень ПШК через покращену сольватацію зв'язаних катіонів і, як наслідок, меншу схильність до адсорбції. Це ж стосується і катіону тетрафенілфосфонію, де позитивний заряд делокалізовано на чотирьох ароматичних кільцях, що також впливає на сольватацію катіона. Більш детально результати обговорюються у підрозділі 4.5.

4.2. Коагуляція у суміші метанол–толуен

На рис. 4.6. наведено результати дослідження коагулятивної стійкості фулерену C_{70} у системі метанол-толуен з об'ємним вмістом толуену 10 %. Хоча отримані ПШК доволі близькі до таких у системі ацетонітрил–толуен з вмістом толуену 10 % об., спостерігаються декілька важливих відмінностей.

По-перше, значення ПШК катіонами натрію та літію співпадають у наведеній системі, в той час як у суміші ацетонітрил–толуен вони значно

відрізняються. Це пояснюється кращою сольватацією катіону літію метанолом порівняно з ацетонітрилом, що призводить до зменшення різниці у спорідненості сольватованих катіонів натрію та кальцію до поверхні наночастинок у системі метанол–толуен. Це підтверджується також тим, що на відміну від суміші ацетонітрил–толуен, у суміші метанол–толуен не спостерігається перезарядження поверхні катіонами літію.

По-друге, хоча перхлорат кальцію і здатен викликати перезарядження поверхні, наступної стабілізації наночастинок не відбувається, що також свідчить про послаблення взаємодії сольватованого катіону з поверхнею (порівняно з золями у бінарному розчиннику ацетонітрил–толуен).

Співвідношення значень ПШК одно- та двозарядними катіонами задовольняють правилу Шульце–Гарді: $\text{ПШК}(\text{Li}^+, \text{Na}^+)/\text{ПШК}(\text{Ca}^{2+}) = 65$.

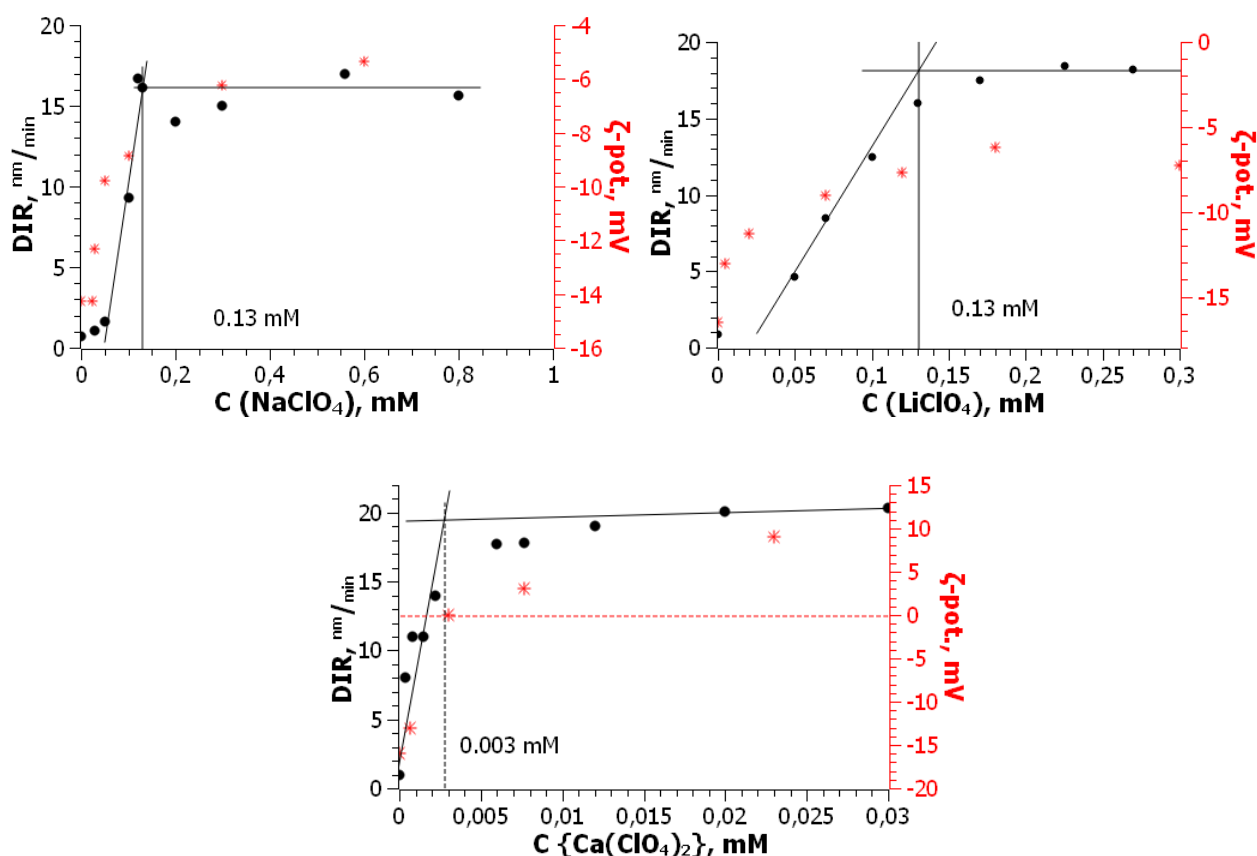


Рис.4.6. Залежності швидкості росту наночастинок та електрокінетичних потенціалів наночастинок C_{70} від концентрації електролітів у суміші метанол–толуен (9 : 1) за концентрації фулерену 5×10^{-6} М.

4.3. Золі C_{60} та C_{70} у ДМСО та ДМФА

На рис. 4.7 наведено результати, отримані для золів фулеренів у ДМСО.

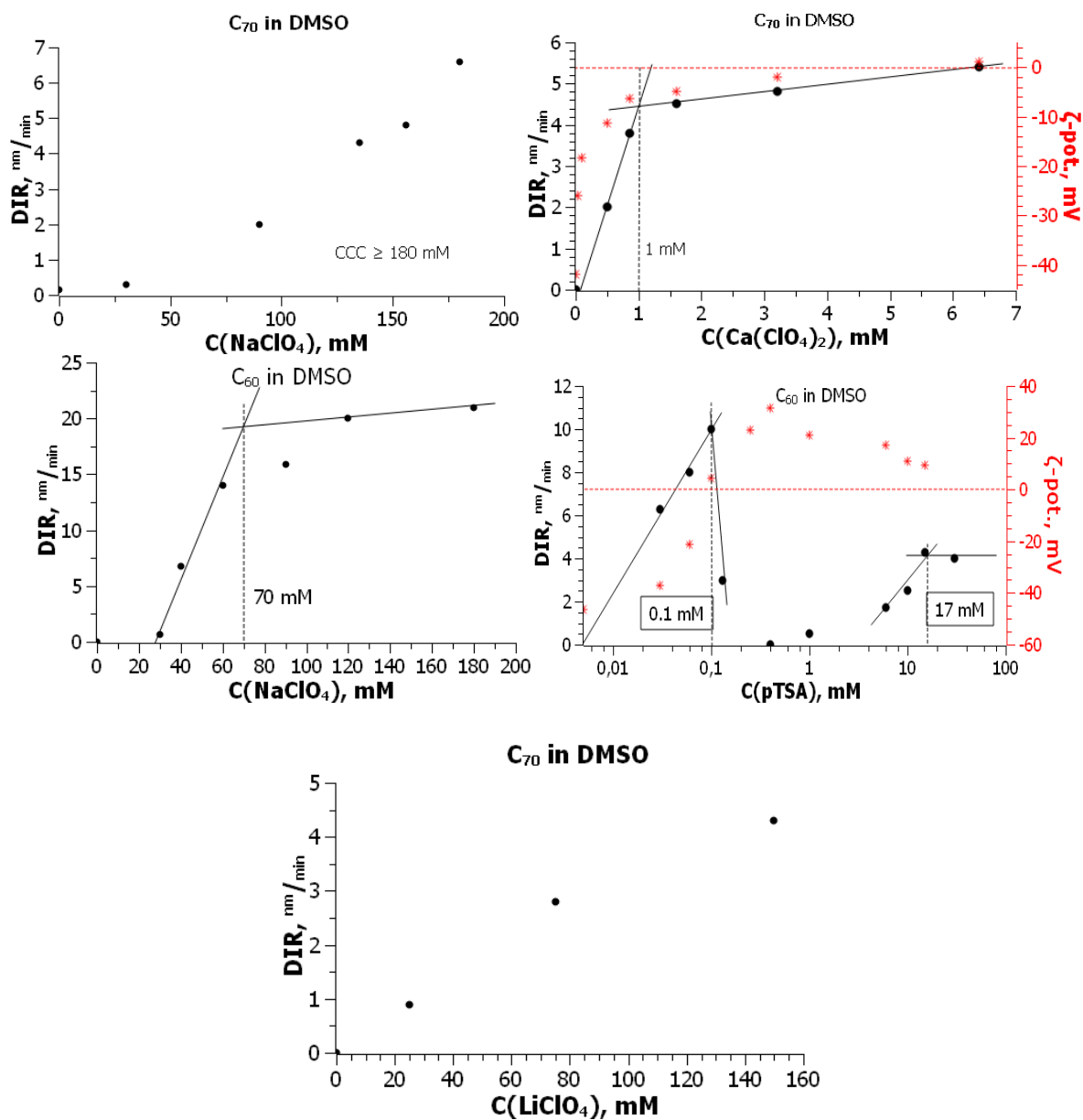


Рис. 4.7. Залежності швидкостей росту діаметру наночастинок (чорне) та електрокінетичних потенціалів (червоне) від концентрації електролітів: натрію, літію та кальцію перхлоратів, *pTSA*. Концентрація фулеренів у розчинах складала 3.8×10^{-6} М. Опубліковано у [1a], репринт з дозволу видавництва.

Чітко видно, що отримані значення ПШК фулеренів усіма електролітами виявляються значно вищими, аніж такі для системи ацетонітрил–толуен (співвідношення значень ПШК до 200–900). Характерною відмінністю також є відсутність перезарядження поверхні двозарядними катіонами кальцію. Тим не менш, *p*TSA викликає перезарядження C_{60} . Можливість перезарядження та низьке значення ПШК зумовлені кислотно-основною взаємодією катіону (протону) з негативно зарядженою поверхнею. У результаті перезарядження відбувається стабілізація, за більших концентрацій кислоти у системі визначається другий ПШК (ПШК₂).

Також варто відмітити схожість поведінки систем при коагуляції літію та натрію перхлоратами, що свідчить про відсутність різниці між впливом цих катіонів за умов доброї сольватації катіонофільним розчинником. Це є характерним для більш полярних розчинників (вода, або, як було показано раніше, системи з великим вмістом метанолу), в той час як для ацетонітрилвмісних сумішей спостерігалась суттєва відмінність у ПШК солями цих катіонів (детальніше – у підрозділі 4.5).

На рис. 4.8 наведено дані для випадку, коли у вихідний золь C_{70} у ДМСО було додано ацетонітрил.

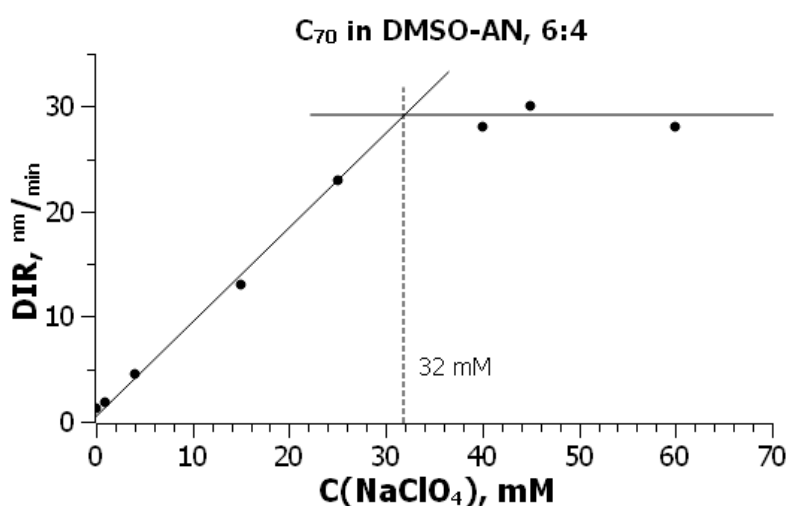


Рис 4.8. Дослідження стабільності фулерену C_{70} у суміші ДМСО (вихідний золь)–ацетонітрил. Концентрація фулерену $3,8 \times 10^{-6}$ М.

Добре помітно, що додавання ацетонітрилу призводить до суттєвого зменшення стабільності золю (зменшення значення ПШК).

На рис. 4.9, наведено результати визначення ПШК золю C_{70} у ДМФА.

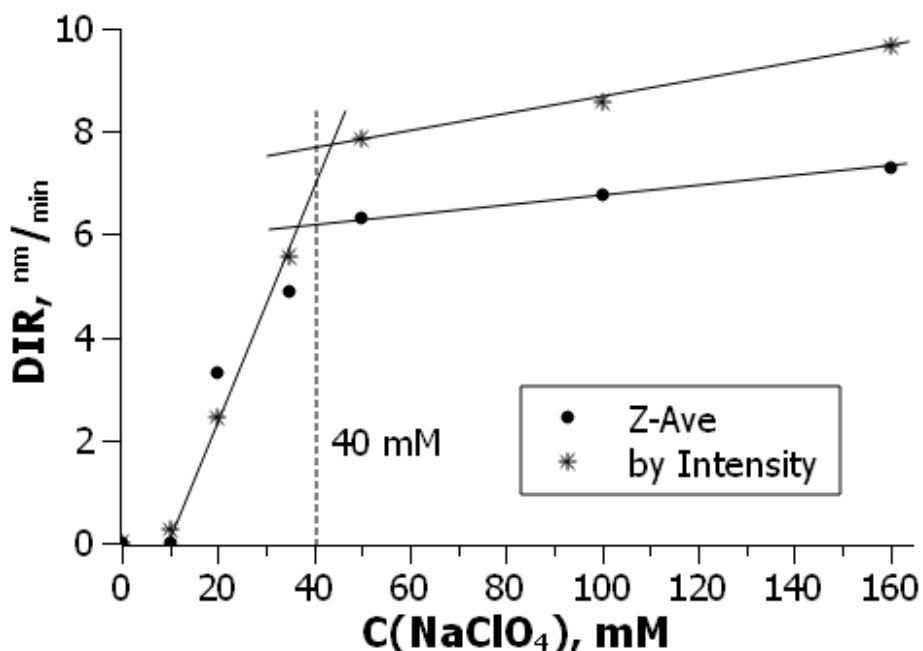


Рис 4.9. Дослідження стабільності фулерену C_{70} у ДМФА.

Концентрація фулерену 5×10^{-6} М.

Так, золі отримані у ДМФА є менш стабільними аніж такі, що отримано у ДМСО.

У таблиці 4.2 зібрано визначені ПШК натрію перхлоратом та, для порівняння, дані інших авторів [13, 14, 54, 55, 75, 84]. Добре видно, що ПШК у ДМСО- та ДМФА-вмісних системах принципово відрізняють від ПШК у системах, що містять ацетонітрил чи метанол. Значення ПШК для фулерену C_{70} у ДМСО та ДМФА виявляються приблизно такими, як у гідрозолях, а для C_{60} хоча і нижче (70 mM проти 167 mM у випадку гідрозолю), проте все ж дуже високими. Такі високі значення свідчать про наявність додаткової стабілізації золів у цих розчинниках, адже така різниця не може бути пояснена лише впливом діелектричної проникності середовища на процес. У випадку золю

фулерену C_{70} у ДМФА спостерігається також висока стабільність по відношенню до електролітів.

Таблиця 4.2

Значення ПШК (у мМ) фулеренів C_{60} та C_{70} натрію перхлоратом, $25^{\circ}C$.

<i>Розчинник</i>	C_{70}	C_{60}
Вода	130–250	167 ^c
Метанол–толуен (9 : 1)	0,13	—
Метанол–толуен (99 : 1)	—	0,25–0,30
Ацетонітрил–толуен (9 : 1)	0,25	0,11
Ацетонітрил–толуен (99 : 1)	—	0,15
Ацетонітрил–бензен (6.6 % об.)	—	0,20
Ацетонітрил–бензен (1 : 1)	—	1,0 ^e
ДМФА	40	—
ДМСО–бензен (99 : 1)	45	—
ДМСО–бензен (9 : 1)	75	—
ДМСО	≥ 180	70
ДМСО–ацетонітрил (3 : 2)	32	—

4.4. Трикомпонентна суміш система ДМСО–ацетонітрил–бензен

Розчини даної серії було приготовлено з вихідного розчину фулерену C_{70} у бензені.

Отримані ПШК наведено у таблиці 4.3. На рис.4.10 результати подано у графічному вигляді.

Таблиця 4.3

ПШК фулерену C_{70} (5×10^{-6} M) натрію перхлоратом у трикомпонентній суміші бензен (10 % об.) – ДМСО (X % об.) – ацетонітрил (90 – X, % об.) за 25 °C.

X	ПШК($NaClO_4$), mM
0	0,25
10	0,4
40	8
70	17
77	33
85	65
90	75

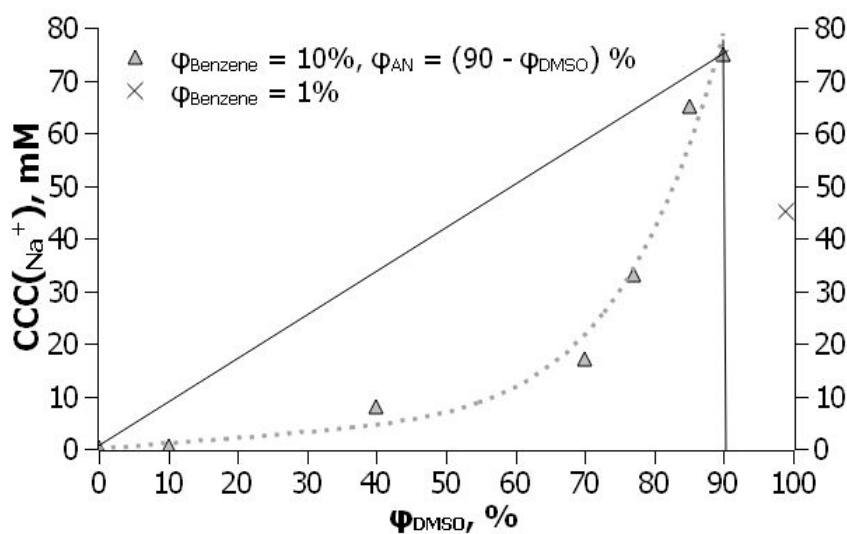


Рис.4.10. Залежність ПШК фулерену C_{70} натрію перхлоратом у трикомпонентній суміші бензен–ДМСО–ацетонітрил змінного складу.

Опубліковано у [2b], репринт з дозволу видавництва.

Форма залежності вказує на те, що відбувається конкурентна сольватація наночастинок ДМСО та ацетонітрилом.

За мінімального вмісту ДМСО його концентрація слабо впливає на стабільність системи. В той же час, за надлишку ДМСО (близько 90%)

додавання невеликої кількості ацетонітрилу досить різко знижує стійкість системи. Тож наведена залежність свідчить про:

- 1) Стабілізація наночастинок забезпечується саме ДМСО.
- 2) Вміст бензену також сильно впливає на стабільність наночастинок.

також доволі висока стійкість по відношенню до електролітів.

4.5. Аналіз результатів дослідження коагуляції у розчинниках різної природи

Використовуючи рівняння 4.1 за відомої іонної сили можливо оцінити поверхневу густина заряду, q_s .

$$q_s = 2\sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_1RTI} \sinh \frac{\Psi}{51.38} = B\sqrt{I} \sinh \frac{\Psi}{51.38} \quad (4.1)$$

Де I – іонна сила розчину електроліту, М; Ψ – поверхневий електричний потенціал, мВ, що може бути наближено прирівняним до електрокінетичного потенціалу ζ ; q_s – виражається в елементарних зарядах на нм^2 . Оціночні значення, розраховані таким чином, є доволі низькими та залежать від концентрації електроліту (що може бути пов'язано з адсорбцією катіонів поверхнею колоїдних частинок).

У табл. 4.1 наведено деякі оціночні результати визначення поверхневої густини заряду. Більшість експериментів у ацетонітрилі проведено в присутності криптанду, що попереджує коагуляцію в умовах експерименту. Усереднене значення оберненої поверхневої густини заряду в ацетонітрилі склало $q_s^{-1} = 195 \text{ нм}^2$, що відповідає дуже низькій густини заряду.

Табл.4.4

Розраховані значення поверхневої густини заряду наночастинок

Система	Електроліт	C, мМ	ζ , мВ	q_s^{-1} , нМ ²
C ₇₀ у суміші ацетонітрил–толуен (9:1)	NaClO ₄	0,05	–30	480
	[Na•Cry]ClO ₄	0,1	–50	180
		0,5	–46	210
			–46	90
	(ТБА)ClO ₄	0,6	–26	60
		0,2	–34	200
		0,4	–27	185
		0,6	–24	175
	C ₇₀ у суміші метанол–толуен (9:1)	NaClO ₄	0,025	–15
0,030			–13	1586
C ₇₀ у ДМФА	NaClO ₄	20	–17	42
C ₇₀ у ДМСО	Ca(ClO ₄) ₂	0,035	–27	763
		0,1	–20	457
		0,5	–13	318
C ₆₀ у ДМСО	pTSA	0,03	–38	401
		0,06	–20	574

Вивчені системи загалом підпорядковуються напівемпіричному правилу Шульце–Гарді: для золю з негативно зарядженими частинками коагулююча сила солей з багатозарядними катіонами значно вища, аніж солей з однозарядними. Тим не менш, наявні деякі особливості, що вказують на деяку унікальність агрегатів фулеренів. Тому потрібно визначити рушійні сили відповідних явищ.

Перш за все, різниця між дією одно- та двозарядних протиіонів виявляється незвично великою в ацетонітрилі. ПШК для іону Ca²⁺ виявляється

у приблизно 225–900 разів нижче, аніж для іонів Na^+ , Ag^+ та ТБА. Класичний варіант теорії ДЛФО [108] передбачає різницю у 64 рази, у той час як різноманітні модифікації призводять до більш низьких співвідношень [109]. Більш того, однозарядний катіон Li^+ має у 9 та 21 раз більшу здатність спричиняти коагуляцію порівняно з Na^+ та Ag^+ відповідно. Таке явище є нехарактерним для класичних колоїдних систем. Для золів C_{60} у ацетонітрилі такого аномального ефекту для катіону кальцію не спостерігається, в той час як підвищена здатність Li^+ спричиняти коагуляцію все ще наявна.

Також спостерігається інший незвичайний ефект, що полягає в однаковості коагулюючої дії іонів Ca^{2+} та La^{3+} . Згідно класичного варіанту теорії ДЛФО, тризарядний катіон має у 11 разів більшу коагулюючу дію аніж двозарядний. Причина для такого протиріччя закономірностям Шульце–Гарді та ДЛФО полягає у перезарядці, що призводить до однакового стану колоїдних частинок у присутності обох багатозарядних катіонів. У розчинах кальцію перхлорату ζ -потенціал наночастинок досягає +55 мВ, а для лантану нітрату до +30 мВ.

Значення ПШК₂ для C_{70} з $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, що визначається у ацетонітрилі, виявляється у 1600 разів більшим за ПШК₁. ПШК₂ фулерену C_{70} кальцію перхлоратам за значенням співпадає з таким для C_{60} [54]. У ДМСО-вмісних системах стабілізації при перезарядженні не відбувається, тож ПШК₂ не існує в цих умовах.

Ефект перезарядження поверхні наночастинок катіонами Ca^{2+} , La^{3+} (та Li^+ за великого вмісту ацетонітрилу) викликаний, перш за все, поганою сольватацією наведених катіонів у об'ємній фазі. Ацетонітрил, згідно сучасних уявлень, є класичним катіонофобним розчинником [110]. Причина неоднаковості коагулюючої дії однозарядних катіонів полягає у їх неоднаковій здатності до адсорбції на поверхню від'ємно заряджених наночастинок фулерену C_{70} .

Енергії Гіббса переносу відповідних катіонів з води до ацетонітрилу, ΔG_{tr}^0 , що визначені з використанням загальновідомого припущення про тетрафенілборат, складають (у кДж/моль): +28,5 (Li^+), +11,5 (Na^+), –24,1 (Ag^+), –32,0 (ТБА), а для дво- та тризарядних катіонів ще більш позитивні [111].

Деякі характеристики розчинників наведено у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5

Дані про деякі властивості розчинників [112]

Розчинник	ϵ_r	DN	AN	E_T^N	Ацитність	Базитність
Вода	78,4	(24,3)*	54,8	1,00	1,00	1,00
Метанол	32,7	(19,1)*	41,4	0,762	0,75	0,50
Ацетонітрил	35,9	14,1	18,9	0,460	0,37	0,86
ДМФА	36,7	26,6	16,0	0,386	0,30	0,93
ДМСО	46,4	29,8	19,3	0,444	0,34	1,09
<i>N</i> -метилпіролідон	32,2	27,3	13,3	0,355	–	–
Ацетон	20,6	17,0	12,5	0,355	0,25	0,81
Піридин	12,9	33,1	14,2	0,302	0,24	0,96
Триетиламін	2,42	31,7	1,4	(0,043)*	0,08	0,19

*Апроксимація або непряма оцінка.

Наведені значення ΔG_{tr}^0 можна розглядати як непрямі свідчення поганої сольватації іонів Li^+ та Na^+ в ацетонітрилі. Однак, хоча іони Ag^+ сольватовані у цьому середовищі набагато краще, аніж у воді, значення електрокінетичного потенціалу частинок фулерену наближується до нуля за відповідних концентрацій аргентуму нітрату, як і у випадку натрію перхлорату. Через це можна зробити висновок, що катіони металів в тій або іншій мірі адсорбуються на поверхні від'ємно заряджених колоїдних агрегатів фулерену C_{70} . І лише у випадку органічного катіону, ТБА, значення ζ -потенціалу наночастинок фулерену в ацетонітрилі залишається суттєво від'ємним, на рівні –20 мВ.

Значення pK_a *n*-толуолсульфокислоти у ацетонітрилі складає близько 8,0–8,7 одиниць [113]. Хоча кислотно-основна взаємодія з негативно зарядженою поверхнею фулерену може бути спричинена деякими специфічними факторами, значення ΔG_{tr}^0 для протону складає +44,8 кДж/моль, що також узгоджується з даними про погану сольватацію в ацетонітрилі, що може спричинити перезарядку поверхні агрегатів.

Для того, щоб додатково показати рушійну силу перезарядки, було проведено два додаткових експерименти. У першому ацетонітрил було замінено на метанол, що суттєво краще сольватує катіони. У другому було досліджено коагуляцію органозолів фулерену C_{70} в ацетонітрилі у присутності криптанту [2.2.2] у концентрації, достатній для зв'язування катіонів металів органічною порожниною. Можливість такого процесу підтверджується даними про утворення комплексу криптанту [2.2.2] з катіоном натрію ($\log K = 10,68$ [114]).

Результати, що наведено у табл. 4.2, підтверджують запропоноване пояснення. У метанолі незвичайна дія катіону Li^+ зникає, а значення ПШК літію та натрію перхлоратами співпадають через те, що катіон літію добре сольватовано у спиртовому розчиннику. Хоча спостерігається значно більший вплив катіонів кальцію в метанолі порівняно з катіонами натрію, а також виявлено перезарядку поверхні наночастинок до +13 мВ, відносний ефект став у 4 рази менший у порівнянні з результатами, що отримано в ацетонітрильних розчинах (табл. 4.2.) Також слід зауважити, що хоча перезарядження поверхні і відбувається, стабілізації наночастинок фулерену зі зростанням концентрації кальцію перхлорату не спостерігається, на відміну від експерименту з золями у ацетонітрилі.

У присутності криптанту перезарядження поверхні літію перхлоратом зменшується, а для випадку з кальцію перхлоратом зсувалось в область значно більших концентрацій електроліту. Ще більш суттєвий ефект спостерігався для

значень ПШК, що збільшувались у 16–62 разів у результаті комплексоутворення.

Аналогічна ситуація відбувається і при коагуляції комплексом кальцію перхлорату з криптаном. Значення ПШК зростає, згідно результатів, трохи більше ніж на один порядок.

Приймаючи до уваги дані, наведені у таблиці 4.1, можна припустити, що легкість перезарядження колоїдних частинок спричинена низькою густиною поверхневого заряду.

Враховуючи низьку густину заряду у всіх досліджених системах, можна зробити наступний висновок: суттєва різниця у значеннях ПШК в метанол- та ацетонітрилвмісних системах з одного боку, та золів у катіонофобних НДВС-розчинниках з іншого, має бути спричинена особливостями сольватації наночастинок. Так як фулерени є кислотами Льюїса [115, 116], стабілізація ДМСО- та ДМФА-вмісних систем може бути спричинена яскраво вираженою основністю даних розчинників, таблиця 4.5.

Так, проміжне (між ацетонітрилом та ДМСО) значення ПШК у ДМФА добре узгоджується з проміжним значенням основності ДМФА. Також більш низькі значення ПШК C_{60} порівняно з C_{70} (що спостерігалось у ДМСО та суміші ацетонітрил–толуен) можна пояснити більшою електрофільністю C_{70} , що призводить до кращої сольватації і стабілізації.

4.6. Застосування теорії ДЛФО

Наступним завданням цього дослідження стало використання рівнянь ДЛФО для визначення констант Гамакера для наночастинок фулерену C_{70} виходячи з експериментальних результатів.

Основною проблемою є вибір системи, до якої буде застосовано відповідну процедуру, з урахуванням деякої неузгодженості навіть для однозарядних електролітів (таблиця 4.1). Аналіз залежностей розмірів частинок та електрокінетичних потенціалів від вмісту електролітів у системі, а також

дані, що наведено у табл. 4.1, дозволяють зробити висновок, що серед однозарядних катіонів адсорбція на поверхні наночастинок в ацетонітрилі найменш виражена у випадку катіону ТБА та комплексів з криптандом. У такому випадку основним процесом, що залежить від концентрації електроліту, є саме стиснення дифузної частини подвійного електричного шару наночастинок.

Загалом адсорбція протиіонів не виключає можливість використання теорії ДЛФО. Значення Ψ_d за ПШК, що використовується для розрахунку, може бути взятим незалежно від його походження. Проблема полягає у можливості одночасного існування частинок, які внаслідок перезарядження мають різні значення Ψ_d . Так, у роботах Hogg та інші [117] і Parfitt [118] вже продемонстрували, що у випадку протилежно заряджених колоїдних частинок коагуляція протікає значно легше у порівнянні з «нормальною» коагуляцією. Деякі нові публікації також надають відомості про гетерокоагуляцію [119, 120]. Рівняння, що описують гетеро- та взаємно коагуляцію мають включати два типи частинок, що мають різний заряд [109, 117, 118]. Однак у нашому випадку в системі можуть міститись частинки, що мають різні (або навіть протилежні за знаком) потенціали у широкому діапазоні значень Ψ_d . Таким чином, оцінка значень A_{FF} є дещо ускладненою можливою недосконалістю розрахунку вкладу електростатичної взаємодії у значення U і, відповідно, виникає питання можливості застосування рівнянь класичної теорії ДЛФО.

Виходячи з вищесказаного, необхідно проводити відбір систем, що будуть придатні до обробки за рівняннями ДЛФО для оцінки A_{FSF}^* та A_{FF} . Наприклад, дані для літію перхлорату в ацетонітрильових системах мають бути виключені через яскраво виражене перезарядження поверхні наночастинок, що збільшує ймовірність гетеро- та взаємної коагуляції. У випадку аргентуму нітрату правильне значення константи Гамакера не може бути отримане через, вірогідно, наявні специфічні взаємодії.

Хоча $pTSA$ також спричиняє коагуляцію в ацетонітрилі, а швидкості росту частинок змінюються повільно, поблизу нульового значення електрокінетичного потенціалу спостерігається дуже різке зростання. У цьому випадку основним процесом є кислотно-основна нейтралізація і, вірогідно, протікає гетеро- або взаємна коагуляція. Аналогічна тенденція була виявлена і для коагуляції C_{60} під дією $HClO_4$ у метанолі [55].

Для оцінки констант Гамакера було обрано п'ять наступних систем суміші ацетонітрил–толуен (9 : 1): натрію та ТБА перхлорати; дві системи, що містили криптанд; та кальцію перхлорат (за ПШК₂). У випадку останньої системи та ТБА адсорбція протиіонів є найменш імовірною. Деякі приклади отриманих діаграм наведено на рис. 4.11–4.13.

Значення A_{SS} для ацетонітрилу відсутнє в літературі, тож для розрахунку було взяте значення $4,1 \times 10^{-20}$ Дж для ацетону, іншого НДВС-розчинника з аналогічними властивостями [119]. Вкладом 10 % толуену знехтувано, адже аналогічний ароматичний розчинник, бензен, має значення $A_{SS} = 5 \times 10^{-20}$ Дж, що близьке до обраного. Виходячи з ПШК, r та ζ були знайдені значення A_{FSF}^* , що відповідають величині потенціального бар'єру $U_{max} = 0$ та $1 k_bT$ (таблиця 4.6).

Як правило значення A_{FSF}^* для висот бар'єрів 1 та $2 k_bT$ є близькими.

У діапазоні робочих концентрацій при коагуляції перезаряджених колоїдних частинок у розчинах $Ca(ClO_4)_2$ значення електрокінетичного потенціалу не залежать від процедури підготовки.

Таким чином, у результаті дослідження було отримано доволі широкий діапазон значень константи Гамакера для двочасткової взаємодії фулерен–фулерен: $A_{FF} = (5,8–16,6) \times 10^{-20}$ Дж. У аналогічному дослідженні фулерену C_{60} у ацетонітрилі та метанолі було оцінено константу взаємодій фулерен–фулерен у вакуумі [14, 55]. Для потенціальної бар'єру взаємодії $U_{max} = 0$, отримано значення $A_{FF} = (6,6–13,7) \times 10^{-20}$ Дж, а у випадку бар'єру $1–2 k_bT$ значення склали $(3,8–19) \times 10^{-20}$ Дж [14, 55].

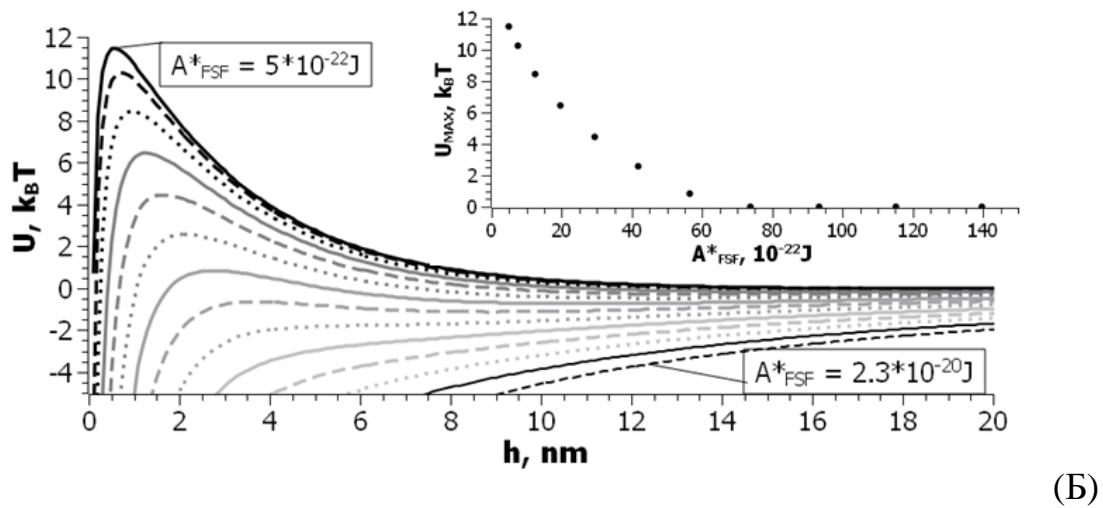
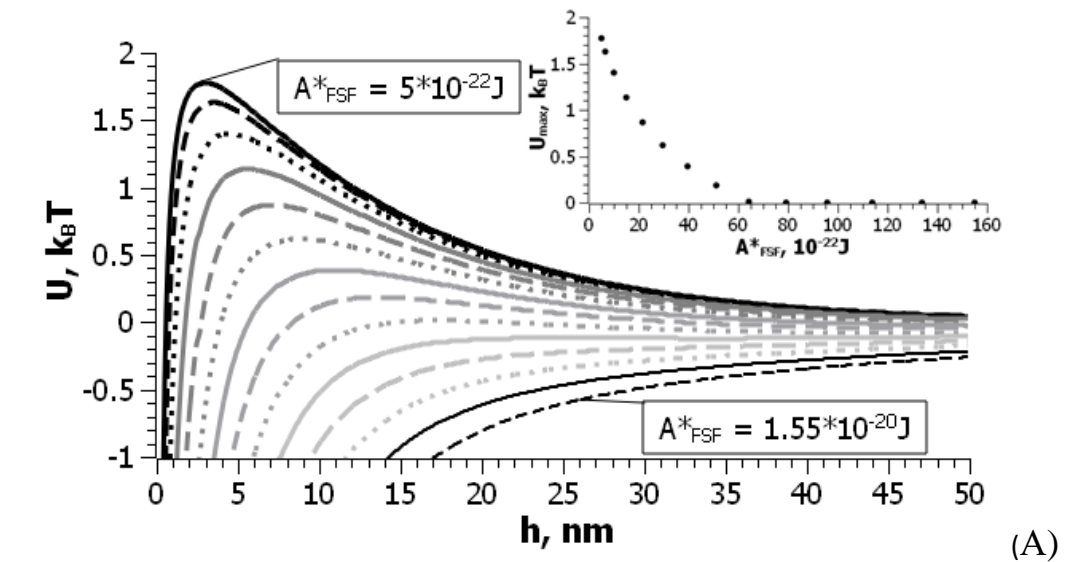
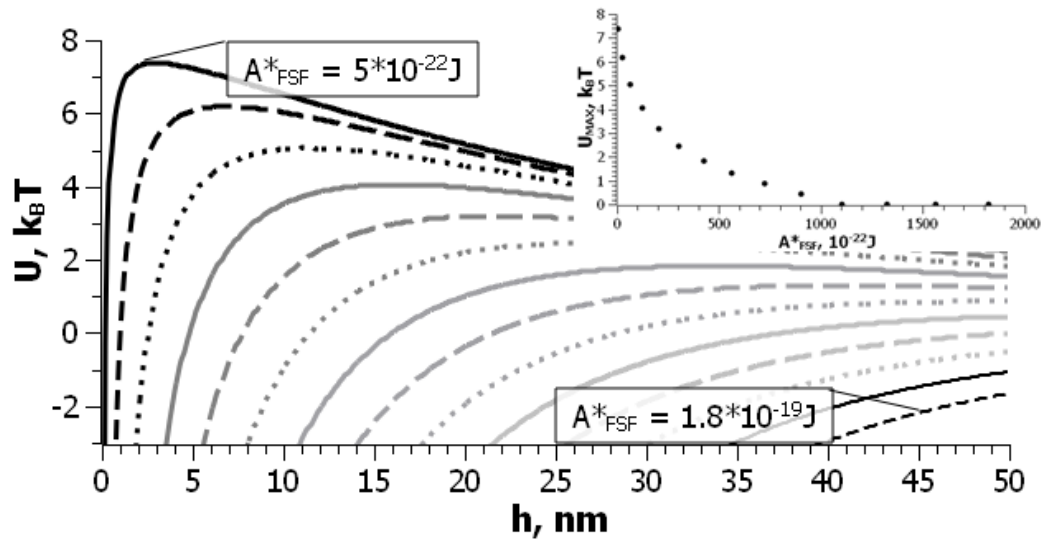
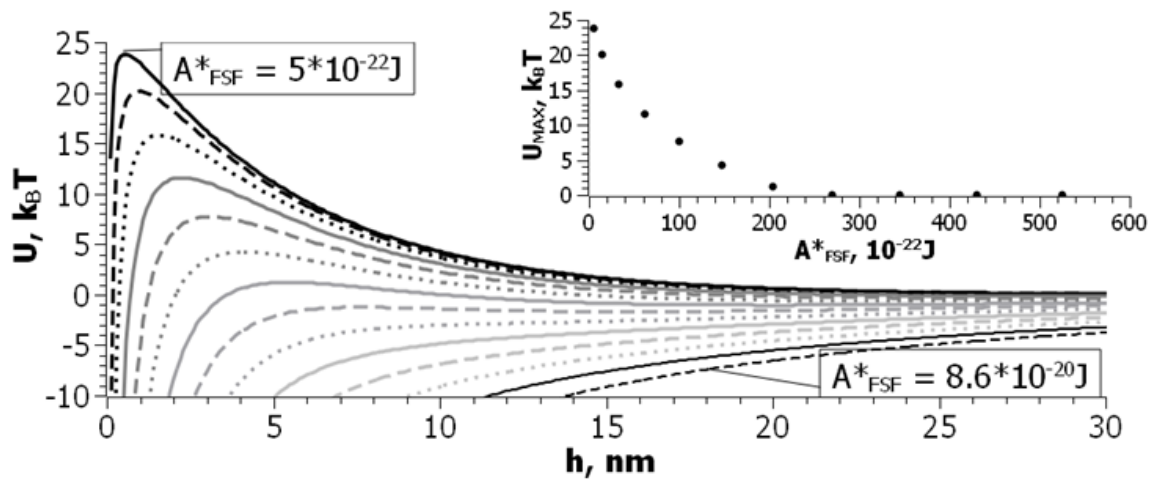


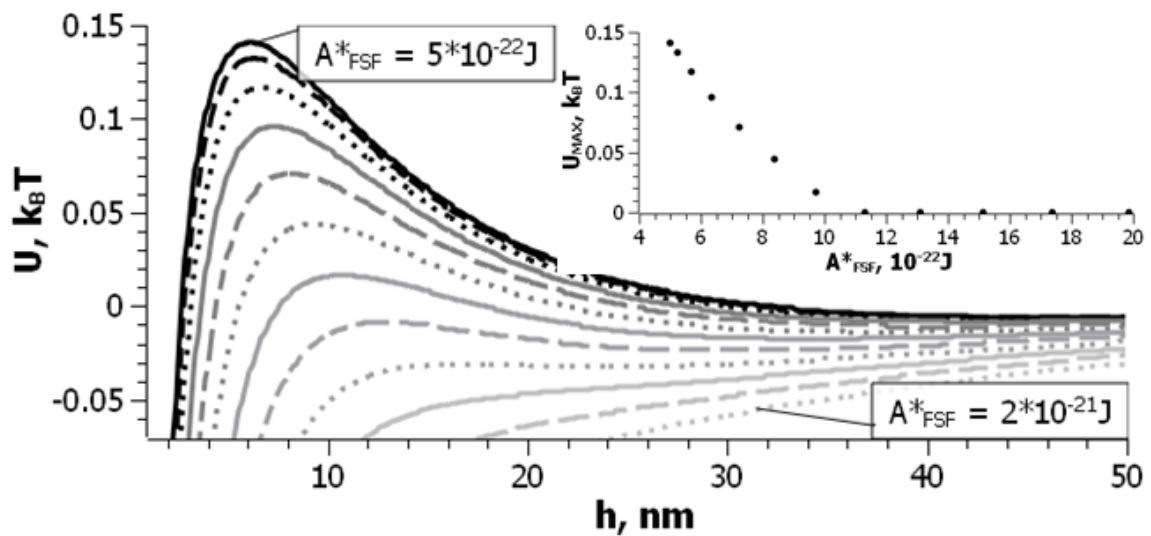
Рис. 4.11. Діаграми Гамакера та залежності величини потенційного бар'єру від величини константи Гамакера для коагуляції наночастинок фулерену C_{70} у змішаному розчиннику ацетонітрил–толуен (10 об. % толуену) електролітами: $NaClO_4$ (А), $[Na \cdot Cry]ClO_4$ (Б).



(B)



(Г)



(Д)

Рис. 4.12. Діаграми Гамакера для коагуляції фулерену електролітами:
 LiClO_4 (B), $[\text{Li} \cdot \text{Cry}] \text{ClO}_4$ (Г), AgNO_3 (Д).

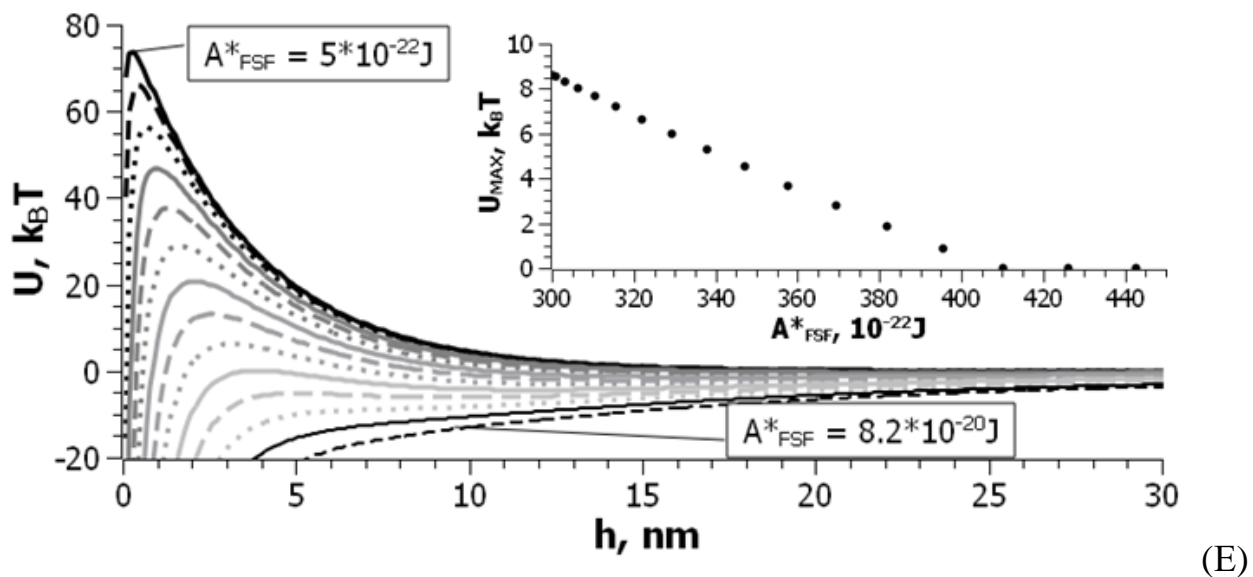


Рис. 4.13. Діаграми Гамакера для коагуляції фулерену електролітами: $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (ПШК₂; Е).

Значення A_{FF} зростають по мірі зростання $|\zeta|$, що відноситься до ПШК. Для нульового потенційного бар'єру, $U_{\text{max}} = 0$, отримано середнє значення $A_{\text{FF}} = 12,0 \times 10^{-20}$ Дж. Загалом значення, отримані для різних електролітів, лежать у широкому діапазоні, $(5,8 - 16,8) \times 10^{-20}$ Дж (див. додаток В). Це стосується і випадку, коли розрахунок проводився для висоти потенціального бар'єру взаємодії $U_{\text{max}} = 2 k_B T$ та $U_{\text{max}} = 1 k_B T$. У цьому випадку середнє значення склало $10,6 \times 10^{-20}$ Дж.

Раніше Chen та Elemilech проводили дослідження гідрозолів C_{60} , що було отримано як заміною розчинника [28] (так званий гідрозоль типу *son/nC₆₀*, коли гідрозоль отримують переносом у воду з вихідного розчину в толуені під дією ультразвуку), так при перемішуванні [122]. У цих дослідженнях було виявлено, що значення $A_{\text{FF}} = 7,5 \times 10^{-20}$ Дж добре описувало процес коагуляції. У даному випадку процедура була основана на методиці Gregory. Aich та інші [75] успішно використали це значення для описання коагуляції водних золів (суспензій) C_{60} , C_{70} , C_{76} та C_{84} . Відмітимо, що значення $A_{\text{FF}} = 7,5 \times 10^{-20}$ Дж потрапляє у зазначений нами діапазон. Більш того, застосування нашого підходу до визначення констант Гамакера до даних, отриманих Chen та

Elemilech [28], дає аналогічне значення $A_{FF} = 7,35 \times 10^{-20}$ Дж. Та ж сама процедура, застосована до наступного набору даних [76], веде до значення $A_{FF} = 5,25 \times 10^{-20}$ Дж.

Дуже цікавими є результати, одержані в ацетонітрилі та метанолі (з 10 об. % толуену) як для C_{60} , так і для C_{70} . У таблиці 4.7. наведено значення констант Гамакера, розрахованих для C_{60} та C_{70} за результатами вивчення коагуляції в обох розчинниках (відповідно до отриманих ПШК, табл. 4.1).

Таблиця 4.6

Розраховані константи Гамакера для фулерену C_{70} у змішаному розчиннику ацетонітрил–толуен для різних значень величини потенційного бар'єру.

Електроліт	$A^*_{FSF}, 10^{-20}$ Дж		
	$U = 0 k_B T$	$U = 1 k_B T$	$U = 2 k_B T$
<i>(розміри частинок відповідають початковому стану системи)</i>			
NaClO ₄	0,67	0,16	<0,05
[Na•Cry]ClO ₄	0,63	0,55	0,46
LiClO ₄	11,0	6,3	3,7
[Li•Cry]ClO ₄	1,8	1,45	1,2
AgNO ₃	0,19	— ^A	— ^A
Ca(ClO ₄) ₂ , за +30мВ	3,20 ^B	2,97 ^B	2,80 ^B
Ca(ClO ₄) ₂ , за +40мВ	5,42 ^B	5,21 ^B	5,02 ^B
<i>(розміри частинок відповідають стану системи у ПШК)</i>			
NaClO ₄	0,65	0,15	<0,05
[Na•Cry]ClO ₄	0,62	0,55	0,45
LiClO ₄	11,0	6,8	4,0
[Li•Cry]ClO ₄	2,6	2,0	1,8
AgNO ₃	0,11	— ^A	— ^A
Ca(ClO ₄) ₂ , $\zeta = +30$ мВ	3,06 ^B	2,92 ^B	2,78 ^B
Ca(ClO ₄) ₂ , $\zeta = +40$ мВ	5,23 ^B	5,07 ^B	4,93 ^B

A – потенційний бар'єр менший за умовне значення

B – відповідає ПШК₂.

Таблиця 4.7.

*Константи Гамакера для фулеренів у випадку коагуляції
тетрафенілфосфонію хлоридом.*

Розчинник	U _{MAX} , кВТ	C ₇₀		C ₆₀	
		A* _{FSF} , 10 ⁻²⁰ J	A _{FF} , 10 ⁻²⁰ J	A* _{FSF} , 10 ⁻²⁰ J	A _{FF} , 10 ⁻²⁰ J
Ацетонітрил– толуен (9:1)	0	5,3; 2,9	20,6; 15,5	2,9	15,5
	1	5,1; 2,75	20,2; 15,2	1,75	15,2
	2	4,95; 2,60	19,8; 14,8	2,6	14,8
Метанол– толуен (9:1)	0	8,0	25,6		
	1	4,7	19,4		
	2	3,1	16		

Таким чином, оцінка констант Гамакера в такому випадку збігається за значеннями з випадком, коли для розрахунку обрано комплекси катіонів з криптаном та перезаряджений золь (другий ПШК перхлоратом кальцію).

Втім, в метанолі ПШК для золя C₆₀ дорівнює 0,10 мМ, а для C₇₀ – 0,18 мМ. Ці значення приблизно співпадають з ПШК для NaClO₄. Це свідчить про те, що в цьому випадку переважають сольвофобні взаємодії, що сприяють асоціації PPh₄⁺ з агрегатами фулеренів. Слід зазначити, що в метанолі енергії Гіббса переносу іонів типу PPh₄⁺ та AsPh₄⁺ з води в ацетонітрил на 11 кДж/моль більш негативна, чим в метанол [111].

На даному етапі дослідження можна прийняти дві точки зору. З першої, широкий діапазон значень A_{FF}, що отримано в полярних органічних розчинниках, включає значення, отримані для гідрозолів фулеренів. Це дозволяє зробити припущення про те, що у воді інші типи взаємодій, окрім електростатичного відштовхування і молекулярного притягіння, є менш значущими [107]. З іншої точки зору, дані, отримані для органозолів, дозволяють детально проаналізувати специфічність гідрозолів.

Для більш точної і правильної оцінки констант Гамакера було обрано умови, для яких вплив додаткових факторів (можливість адсорбції іонів,

гетерокоагуляції, тощо) мінімізовано. До таких систем належать випадки коагуляції катіонами у комплексі з криптандами та коагуляція золя, що містить перезаряджені частинки (тобто за умов другого ПШК перхлоратом кальцію).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1) Як у органозолях, так і у гідрозолях фулерену C_{70} спостерігається виконання правила Шульце–Гарді.

2) Для двозарядних катіонів спостерігається перезарядження з формуванням зон коагуляції і існуванням ПШК₂.

3) У випадку органозолів фулеренів у ацетонітрилі (з 10% толуену), що є катіонофобним розчинником, на коагуляцію великий вплив має природа катіона. Навіть у випадку однозарядних катіонів значення ПШК можуть суттєво відрізнитися за величиною (від 0,024 мМ перхлоратом літію до 5 мМ комплексом натрію перхлорату з криптаном), що зумовлено відмінністю сольватації відповідних катіонів і, як наслідок, різною схильністю до специфічної адсорбції на поверхні наночастинок. Це, в свою чергу, спричиняє зменшення значення електрокінетичних потенціалів не лише за рахунок стиснення шару Штерна, але і у наслідок нейтралізації заряду при специфічній адсорбції. Це також підтверджено експериментами з дослідження електрокінетичного потенціалу. У випадках іонів, схильних до специфічних взаємодій, спостерігається суттєве наближення залежності до нульового значення за великих концентрацій електроліту. У той же час, у присутності катіонів, добре сольватованих у даному середовищі, значення електрокінетичних потенціалів залишаються суттєво від'ємними навіть за умов швидкої коагуляції.

4) У відносно катіонофільному середовищі (метанол), різниця між значеннями ПШК однозарядних катіонів нівелюється (так ПШК натрію та літію перхлоратами виявляються рівними 0,13 мМ у суміші метанол–толуен, багатій на метанол).

5) Через описані вище специфічні взаємодії у системи спостерігається також схильність до гетеро- та взаємної коагуляції (тобто до існування частинок з різним або навіть протилежними за знаками електрокінетичними потенціалами). Такі ефекти значно ускладнюють подальший аналіз,

розрахункове визначення констант двочастинкових взаємодій фулерен–фулерен та їх трактування. У випадках, коли специфічна адсорбція найменш вірогідна, значення констант Гамакера складає $A_{FF} = (16,0 - 16,6) \times 10^{-20}$ Дж.

б) Було оцінено обернену поверхневу густину заряду наночастинок, що склала близько 200 та 500 нм²/заряд у ацетонітрилі та метанолі з додаванням 10 % толуену, відповідно; та близько 1600 нм²/заряд у ДМСО. Такі відносно низькі значення зумовлюють можливість повного перезарядження поверхні при взаємодії з солями дво- або тризарядних катіонів (адже у такому випадку стає можливою стехіометрична взаємодія зарядів поверхні з електролітом, а взаємне відштовхування стає мінімальним у наслідок великої відстані між окремими зарядами).

7) Виявлено додатковий закономірний вплив – коагулятивна стійкість фулеренів у основних розчинниках різко зростає, що свідчить про наявність взаємодії фулеренів (як кислот Льюїса) з основними компонентами сумішей розчинників. Так, саме ця взаємодія може бути рушійною силою додаткової стабілізації наночастинок.

РОЗДІЛ 5. АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ ГІДРОЗОЛІВ ТА ОРГАНОГІДРОЗОЛІВ ФУЛЕРЕНІВ

Даний розділ присвячено дослідженню золів, які отримано у водному середовищі або таких, що отримано з інших золів шляхом додавання великої кількості води.

5.1. Органогідрозоли

Було досліджено коагулятивну стійкість органозолу фулерену C_{70} (склад рідини – ДМСО : вода становить 1 : 4 за об'ємом), отриманого розведенням вихідного органозолу C_{70} у ДМСО водою.

Значення ПШК, що було визначено (рис. 5.1), склало 175 мМ, що є відносно близьким до значень ПШК фулерену окремо в обох розчинниках (130–250 мМ у воді, ≥ 180 мМ у ДМСО).

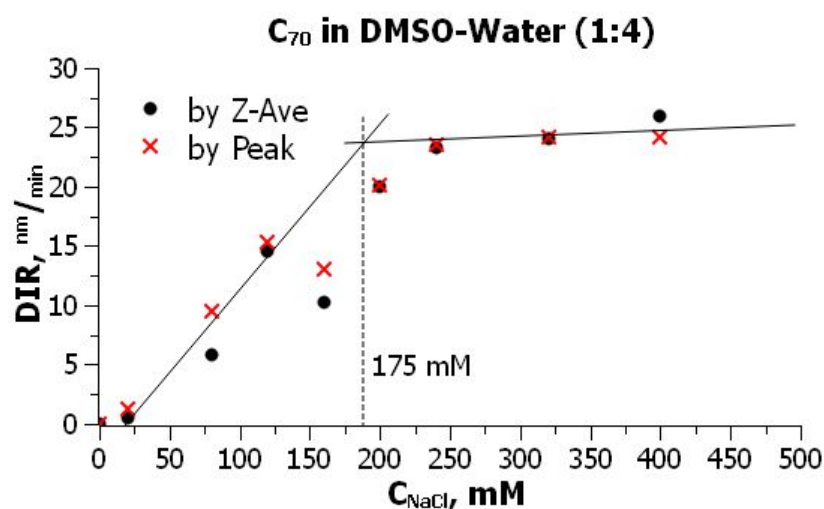


Рис. 5.1. Динаміка коагуляції органогідрозолу C_{70} отриманого з золю в ДМСО.

5.2. Гідрозоли C_{70}

Коагуляцію та можливість перезарядження поверхні гідрозоли фулерену C_{70} було досліджене за допомогою натрію хлориду та ЦТАБ. На рис. 5.2 наведено залежності швидкостей зростання частинок від концентрації натрію хлориду за різних концентрацій золю.

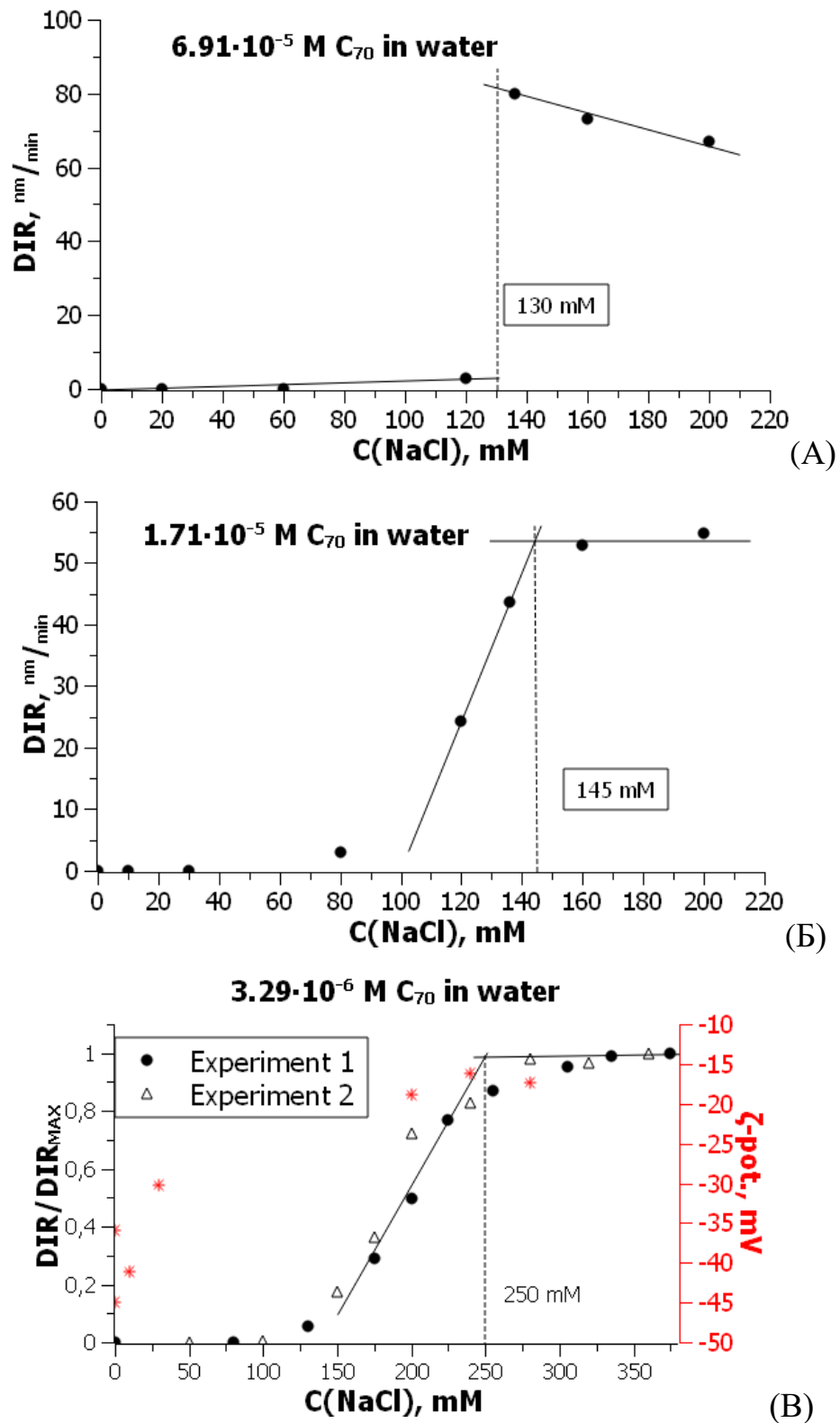


Рис. 5.2. Залежності швидкостей зростання наночастинок фулерену від концентрації натрію хлориду за концентрації гідрозолу $69,1 \times 10^{-6}$ М (А), $17,1 \times 10^{-6}$ М (Б) та $3,29 \times 10^{-6}$ М (В). Для концентрації гідрозолу $3,29 \times 10^{-6}$ М також наведено значення електрокінетичних потенціалів. Оpubліковано у [2b], репринт з дозволу видавництва

Значення ПШК натрію хлоридом за концентрації гідрозолу $3,3 \times 10^{-6}$ М склало 0,25 М. Зростання концентрації гідрозолу призводить до зменшення ПШК до 0,145 М (за 17×10^{-6} М) та 0,13 М (за 69×10^{-6} М, нестабільна система). Отримані данні добре узгоджуються з такими для фулерену C_{60} , де подальше збільшення концентрації фулерену до 1×10^{-4} М призвело до зменшення ПШК натрію хлоридом до 0,08 М (за візуальним титруванням) [41].

Поведінка гідрозолу C_{70} , описаного в підрозділі 3.9, в присутності PPh_4Cl нагадує скоріше осадження, ніж коагуляцію. Це узгоджується з тим, що цей катіон використовується для осадження більш-менш гідрофобних аніонів.

Для порівняння було досліджено коагулятивну стійкість гідрозолу C_{60} , який отримано тим самим методом. Визначене значення ПШК склало 140 мМ за концентрацій фулерен 15×10^{-6} М (Додаток Г), що співпадає зі значенням для C_{70} .

На рис. 5.4 наведено залежності розмірів частинок (через 10 хвилин після змішування) від концентрації ЦТАБ.

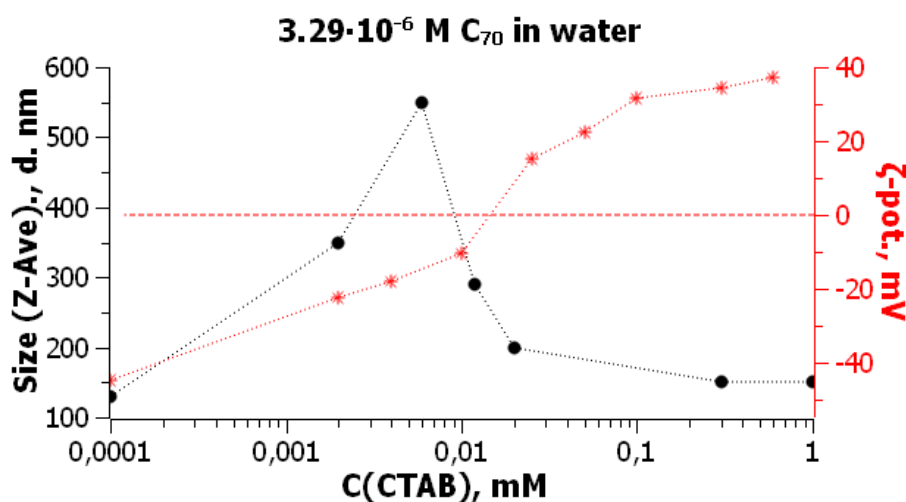


Рис. 5.4. Залежності розмірів частинок (через 10 хвилин після змішування компонентів розчину) та електрокінетичних потенціалів від концентрації ЦТАБ. Опубліковано у [2b], репринт з дозволу видавництва.

Додавання ЦТАБ за невеликих концентрацій призводить до зменшення електрокінетичного потенціалу наночастинок і, як наслідок, коагуляції. ПШК

гідрозоллю фулерену C_{70} за допомогою ЦТАБ складає близько 0,005 мМ. Подальше збільшення концентрації ЦТАБ призводить до перезарядження поверхні з наступною стабілізацією. Таке явище є класичним у колоїдних систем, наприклад у випадку SiO_2 [123].

Вірогідно, це явище пов'язане з утворенням бі-шарів на поверхні колоїдних частинок [41, 122].

5.3. Інтерпретація результатів. Порівняння з органозолями.

Хоча ПШК гідрозолів C_{70} сильно залежать від концентрації самого гідрозоллю, варто зазначити, що отримані дані узгоджуються з отриманими для гідрозолів C_{60} результатами [28, 41, 75, 76, 96, 107, 122].

Усі значення виявляються на 2-3 порядки вищими за таких в органічних розчинниках, що підтверджено також іншими роботами [14, 55].

Застосування теорії ДЛФО (відповідно до запропонованого у даній роботі підходу) (за значення A_{SS} для води взято $3,86 \times 10^{-20}$ Дж) для випадку коагуляції гідрозоллю фулерену C_{70} (3.3×10^{-6} М, ПШК натрію хлоридом 250 мМ, $\zeta = -17$ мВ) призводить до результатів, наведених на рис. 5.4.

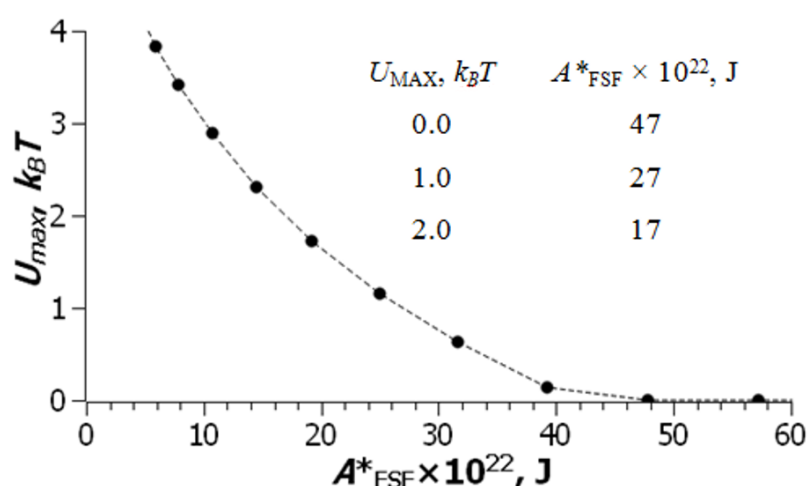


Рис.5.4. Залежність потенційного бар'єру взаємодії наночастинок фулерену від обраної для розрахунку константи Гамакера A^*_{FSF} . Оpubліковано у [2b], репринт з дозволу видавництва.

У таблиці. 5.1 наведено розраховані константи Гамакера двочасткової взаємодії. Величина бар'єру 0–1 одиниць $k_B T$ вважається умовами швидкої коагуляції.

Таблиця 5.1

Розраховані константи Гамакера для фулерену C_{70} у гідрозолях

$U_{\max}, k_B T$	$A_{\text{FSF}}^*, 10^{-20}$ Дж	$A_{\text{FF}}, 10^{-20}$ Дж
0,00	0,47	7,02
1,00	0,27	6,17
2,00	0,17	5,65
Середнє	0,30	6,3

Середнє значення складає $A_{\text{FF}} = 6,6 \times 10^{-20}$ Дж, для нульового значення бар'єру $A_{\text{FF}} = 7,0 \times 10^{-20}$ Дж. Ці результати узгоджуються з отриманими іншими авторами [28, 76]. Результати для гідрозолу C_{60} виявляться подібними (додаток Г).

Проте спостерігається суттєва різниця з найбільш достовірними даними, отриманих в умовах найменших заважаючи впливів інших факторів (у органозолях C_{70}), тобто $A_{\text{FF}} = (16,0 - 16,6) \times 10^{-20}$ Дж. Таким чином, слід припустити наявність деяких факторів, що призводять до додаткової стабілізації гідрозолів по відношенню до електролітів і, як наслідок, викривлення отриманих у розрахунку значень.

Так, наприклад, використання надійних значень константи Гамакера, $(16,0 - 16,6) \times 10^{-20}$ Дж, для обробки експериментальних даних, що отримано для гідрозолів, веде до наступного результату, рис. 5.5:

1) За концентрації хлориду натрію 30 мМ ($\zeta = -30$ мВ, повністю стабільна система), розрахунок прогнозує енергетичний бар'єр на рівні $0,5 k_B T$ (тобто, має протікати швидка коагуляція гідрозолу).

2) Для концентрації хлориду натрію 100 мМ ($\zeta = -22$ мВ, швидкість коагуляції мінімальна, але більша за нуль: 0,01 нм/хв.) розрахунок прогнозує відсутність бар'єру.

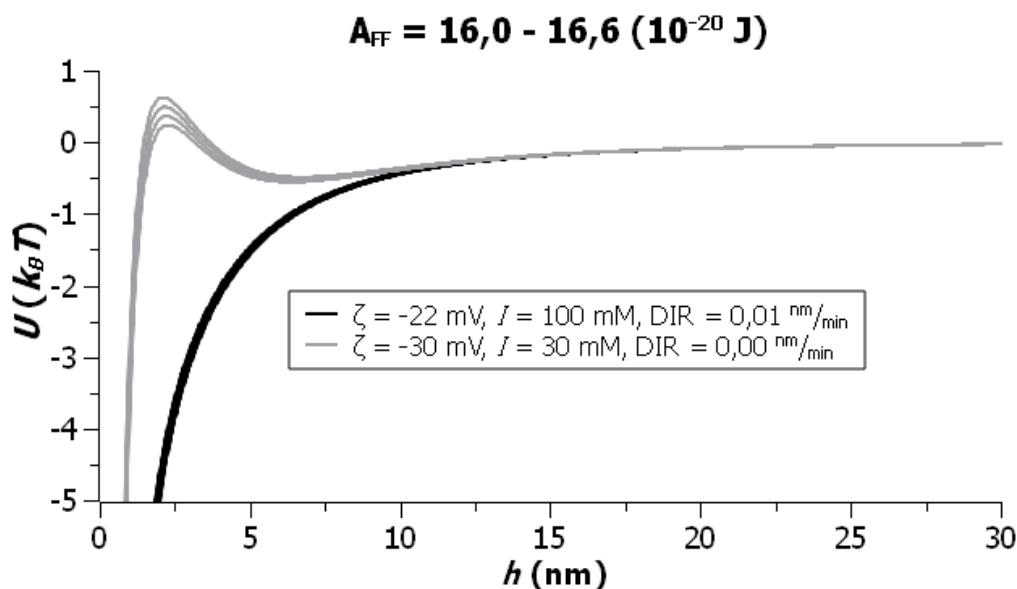


Рис.5.5. Гіпотетичні діаграми Гамакера для гідрозолів фулерену C_{70} за присутності натрію перхлорату; множинність ліній відповідає варіюванню $A_{FF} (16,0 - 16,6) \times 10^{-20}$ Дж. Опубліковано у [2b], репринт з дозволу видавництва.

Таким чином, згідно діаграм Гамакера за таких значень константи двочастинкової взаємодії у системі за зазначених умов має протікати коагуляція (швидка або повільна, залежно від обраних умов експерименту), у той час як експериментально підтверджується повна стабільність систем.

Така стабільність має бути забезпеченою існуванням додаткового стабілізуючого фактору не врахованого класичною теорією, що і призводить до різкого зниження розрахованої енергії взаємодії.

Згідно до Чураєва та Дерягіна [125], додатково для двох класичних факторів ДЛФО, існує ще структурний (гідратаційний) вклад у взаємодію частинок, що описується рівнянням (5.1):

$$U_s = Kl \exp(-h/l) \quad (5.1)$$

Де K та l константи. Для гідрофобних систем $K > 0$ (відштовхування), а для гідрофільних $K < 0$ (зближення).

Дана робота та інші публікації [52, 107] підтверджують сильну взаємодію наночастинок фулеренів з такими розчинниками, як вода, ДМСО, ДМФА. Таким чином, у цьому випадку $K > 0$, тобто структурний вклад дає додаткову стабільність золям, не дивлячись на ліофобність цих золів.

Для розв'язання такої суперечності слід сказати, що термінологічно під ліофобністю золів розуміється лише їх термодинамічна нестабільність та необоротність, в той час як власне поверхня може бути добре сольватованою через наявність сильних взаємодій.

В дійсності, не дивлячись на ліофільність поверхні, за деякої концентрації електроліти при тяжіння переважає над відштовхуванням і відбувається коагуляція золів.

Для описання стабільності колоїдних систем також можна використати інший підхід, що запропоновано van Oss [126]. Згідно цієї концепції «гідрофобне» при тяжіння відбувається у наслідок Льюїсової кислотно-основної взаємодії у полярних розчинниках, наряду з вкладом поверхневих взаємодій Ліфшиця – ван дер Ваальса. Так, у роботі Ma, Wigington та Bouchard [127] вже було використано такий підхід для описання поверхні фулерену C_{60} у водному середовищі.

Кислотно-основна взаємодія ДМСО з фулеренами наразі є очевидною. Хоча взаємодії фулерен–ДМСО та фулерен–вода можуть відрізнятися за своєю природою, в обох випадках результатом буде позитивне значення K у рівнянні (5.1). Таким чином, як у випадку гідрозолів, так і у випадку органозолів з використанням основних розчинників необхідно враховувати «не-ДЛФО» вклад у взаємодію.

Також спільним для гідрозолів та частини органозолів є той факт, що у випадку сильної сольватації катіонів кальцію (використання кальцію

перхлорату у випадку ДМСО чи кальцію хлориду у випадку гідрозолу [76]) вони не здатні викликати перезарядженні поверхні наночастинок фулерену.

Тим не менш, залишаються суттєві відмінності між органозолями та гідрозолями, такі як джерело походження поверхневого заряду. Якщо у випадку гідрозолів може реалізуватись «локальний гідроліз» та адсорбція гідроксид-аніонів, то в органозолях виникнення зарядів спричинено, вірогідно, іон-радикальними процесами.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1) Дослідження гідрозолів показало, що використання теорії ДЛФО для обробки експериментальних даних з урахуванням лише електростатичного відштовхування та молекулярного притягіння призводить до отримання констант Гамакера $A_{FF} \approx 7 \times 10^{-20}$ Дж, що узгоджується з результатами інших авторів. Проте, якщо використовувати більш надійне значення константи Гамакера, отримане у органозолях, результати для гідрозолів можуть бути пояснені лише наявністю додаткового стабілізуючого фактору, такого як структурний вклад за Чураєвим та Дерягіним.

2) Дослідження фулеренів у ДМСО, ДМФА і органогідрозлях, а також порівняння результатів з такими для органозолів, дало можливість виявити вплив додаткового стабілізуючого фактору, так званого структурного «не-ДЛФО» вкладу. Значення ПШК фулеренів у цьому випадку виявлялись більшими (до декількох порядків за величиною), аніж у ацетонітрилі. У випадку ДМСО значення виявляються на рівні таких для гідрозолів.

ВИСНОВКИ

У результаті проведеного дослідження було виявлено ключові особливості формування агрегатів фулерену C_{70} та їх поведінки в розчинниках різної природи: в воді, метанолі, ацетонітрилі, ДМСО та ДМФА, а також у деяких бінарних та тернарних системах, включаючи коагуляцію органо-, гідро- та органогідрозолів під дією електролітів.

- 1) Перехід від молекул до колоїдних агрегатів в залежності від складу бінарних розчинників, який є характерною рисою фулеренів, може бути зафіксованим за допомогою як електронних спектрів поглинання, так і динамічного розсіювання світла (ДРС). Але в системах толуен–ацетонітрил, толуен–метанол та бензен–ДМСО (на відміну від системи *n*-гексан–метанол) навіть за умов переходу до колоїдного стану зберігаються ознаки молекулярного спектру поглинання C_{70} . Це пов'язане зі збереженням сольватних оболонок ароматичного розчинника навіть у колоїдних частинках. Вибіркова сольватація ароматичним розчинником підтверджується даними для системи толуен – *n*-гексан.
- 2) Порогове значення складу бінарних розчинників, за якого починається агрегація, не може бути передбачений лише за найпростішим показником полярності, ϵ_r . Необхідно враховувати і інші параметри розчинників (донорність, базитність, тощо).
- 3) Результати дослідження поведінки фулеренів в ДМСО та ДМФА, поряд з літературними даними для *N*-метилпіролідону, дозволяють вважати, що серед «поганих» розчинників є специфічна група електронодонорних рідин в яких фулерени легко розчинюються, але при цьому створюють агрегати, стабільними у часі.
- 4) У таких добре сольватуєчих розчинників сольватна оболонка фулерену здатна зберігатися у процесі агрегації, що призводить до утворення прошарків розчинника між молекулами фулерену у складі агрегату.

Електронний спектр поглинання поступово втрачає ознаки молекулярної форми, що свідчить про видалення молекул розчинника з сольватних оболонок з часом.

- 5) Судячи за даними ДРС, правило Фольмера стосовно розміру колоїдних частинок в залежності від складу розчинника не виконується для C_{70} в системі бензен–ДМСО, на відміну від сумішей бензену або толуену з «поганими» розчинниками. Це підтверджує добру сольватацію фулерену молекулами ДМСО.
- 6) Пороги швидкої коагуляції золів фулеренів в ацетонітрилі та метанолі (з 10 об. % толуену) на три порядки нижчі, ніж у воді, в той час як у ДМСО та ДМФА близькі до ПШК гідрозолів або навіть вищі. В усіх випадках виконується правило Шульце–Гарді.
- 7) Згідно отриманих результатів, в усіх розчинниках за відсутності електролітів колоїдні агрегати фулеренів негативно заряджені. Явище перезарядження колоїдних частинок C_{70} в ацетонітрилі та метанолі (з 10 об. % толуену) катіонами внаслідок слабкої сольватації останніх сильно виражено, в той час як в електронодонорних розчинниках ДМСО та ДМФА практично не відбувається.
- 8) Некритичне застосування класичної версії теорії ДЛФО до систем з перезарядженням такого типу може привести до неточних висновків стосовно константи Гамакера взаємодії фулерен–фулерен A_{FF} . Селекція даних з коагуляції в ацетонітрилі та метанолі, проведена з урахуванням перешкоджаючих ефектів перезарядження та ймовірної гетерокоагуляції та сумісної коагуляції, дозволила оцінити ймовірні значення: $A_{FF} = (16,0 - 16,6) \times 10^{-20}$ Дж, базуючись на теорії ДЛФО. Цей результат дозволяє стверджувати, що у разі гідрозолів фулеренів крім молекулярного притягання та електростатичного відштовхування існує суттєва додаткова стабілізуюча складова, так звана «структурна складова», обумовлена взаємодією з молекулами води.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*. **1985**. 318 (6042). 162-163. DOI: 10.1038/318162a0
2. Coro, J.; Suárez, M.; Silva, L. S. R.; Eguiluz, K. I. B.; Salazar-Banda, G. R. Fullerene applications in fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2016**. 41 (40).17944-17959. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.043
3. Castro, E.; Garcia, A. H.; Zavala, G.; Echegoyen, L. Fullerenes in biology and medicine. *Journal of Materials Chemistry B*. **2017**. 5 (32). 6523-6535. DOI: 10.1039/C7TB00855D
4. Andrievsky, G.; Bruskov, V.; Tykhomyrov, A.; Gudkov, S. Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C60 fullerene nanostructures in vitro and in vivo. *Free radical biology & medicine*. **2009**. 47. 786-793. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2009.06.016
5. Aschberger, K.; Johnston, H. J.; Stone, V.; Aitken, R. J.; Tran, C. L.; Hankin, S. M.; Peters, S. A. K.; Christensen, F. M. Review of fullerene toxicity and exposure – Appraisal of a human health risk assessment, based on open literature. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. **2010**. 58 (3). 455-473. DOI: 10.1016/j.yrtph.2010.08.017
6. Colvin, V. L. The potential environmental impact of engineered nanomaterials. *Nature Biotechnology*. **2003**. 21 (10).1166-1170. DOI: 10.1038/nbt875
7. Gallagher, S. H.; Armstrong, R. S.; Lay, P. A.; Reed, C. A. Solvent Effects on the Electronic Spectrum of C60. *The Journal of Physical Chemistry*. **1995**. 99 (16). 5817-5825. DOI: 10.1021/j100016a015
8. Saraswati, T. E.; Setiawan, U. H.; Ihsan, M. R.; Isnaeni, I.; Herbani, Y. The Study of the Optical Properties of C60 Fullerene in Different Organic Solvents. *Open Chemistry*. **2019**. 17 (1). 1198-1212. DOI: doi:10.1515/chem-2019-0117

9. Deguchi, S.; Alargova, R. G.; Tsujii, K. Stable Dispersions of Fullerenes, C60 and C70, in Water. Preparation and Characterization. *Langmuir*. **2001**. 17 (19). 6013-6017. DOI: 10.1021/la010651o
10. Andrievsky, G. V.; Klochkov, V. K.; Karyakina, E. L.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Studies of aqueous colloidal solutions of fullerene C60 by electron microscopy. *Chemical Physics Letters*. **1999**. 300 (3). 392-396. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)01393-1
11. Bokare, A.; Patnaik, A. Microscopic diffusion model applied to C60 fullerene fractals in carbon disulphide solution. *The Journal of Chemical Physics*. **2003**. 119. 4529-4538. DOI: 10.1063/1.1594177
12. Alfè, M.; Apicella, B.; Barbella, R.; Bruno, A.; Ciajolo, A. Aggregation and interactions of C60 and C70 fullerenes in neat N-methylpyrrolidinone and in N-methylpyrrolidinone/toluene mixtures. *Chemical Physics Letters*. **2005**. 405 (1). 193-197. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.02.030
13. Mchedlov-Petrossyan, N.; Kriklya, N.; Al-Shuuchi, Y. T. M.; Marynin, A.; Zozulia, O. Formation and ageing of the fullerene C60 colloids in polar organic solvents. *Journal of Molecular Liquids*. **2016**. 235. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.10.113
14. Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Kamneva, N. N.; Al-Shuuchi, Y. T. M.; Marynin, A. I. Interaction of C60 aggregates with electrolytes in acetonitrile. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2017**. 516. 345-353. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.12.035
15. Ma, X.; Bouchard, D. Formation of Aqueous Suspensions of Fullerenes. *Environmental Science & Technology*. **2009**. 43 (2). 330-336. DOI: 10.1021/es801833p
16. Khokhryakov, A. O.; Avdeev, M. V.; Aksenov, V. L.; Bulavin, L. A. Structural organization of colloidal solution of fullerene C60 in water by data of small angle neutron scattering. *Journal of Molecular Liquids*. **2006**. 127 (1). 73-78. DOI: 10.1016/j.molliq.2006.03.019

17. Avdeev, M. V.; Tropin, T. V.; Bodnarchuk, I. A.; Yaradaikin, S. P.; Rosta, L.; Aksenov, V. L.; Bulavin, L. A. On structural features of fullerene C₆₀ dissolved in carbon disulfide: Complementary study by small-angle neutron scattering and molecular dynamic simulations. *The Journal of Chemical Physics*. **2010**. 132 (16). 164515. DOI: 10.1063/1.3415500
18. Bulavyin, L. A.; Nagorna, T. V.; Khudoba, D.; Kizima, O. A.; Yivan'kov, O. Y. Small-angle neutron scattering by liquid systems of fullerenes C₆₀ and C₇₀. *Yaderna Fizika ta Energetika*. **2018**. 19 (3). 252-257.
19. Kolker, A. M.; Kozlov, A. V.; Gruzdev, M. S.; Sharnin, V. A. C₆₀ Fullerene Crystallosolvates with Tetralin, CCl₄ and 1,2-dihlorobenzene: Determination of Composition by DSC and FT-IR Measurements. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. **2011**. 19 (5). 435-444. DOI: 10.1080/1536383X.2010.481063
20. Doome, R. J.; Fonseca, A.; Nagy, J. B. ¹³C-MAS-NMR investigation of solutions saturated with fullerenes: study of the anomalous solubility behaviour. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **1999**. 158 (1). 137-143. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00140-5
21. Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C. Solubility of fullerene (C₆₀) in a variety of solvents. *The Journal of Physical Chemistry*. **1993**. 97 (13). 3379-3383. DOI: 10.1021/j100115a049
22. Makhmanov, U.; Ismailova, O.; Kokhkharov, A.; Zakhidov, E.; Bakhranov, S. Features of self-aggregation of C₆₀ molecules in toluene prepared by different methods. *Physics Letters A*. **2016**. 380 (24). 2081-2084. DOI: 10.1016/j.physleta.2016.04.030
23. Ying, Q.; Marecek, J.; Chu, B. Solution behavior of buckminsterfullerene (C₆₀) in benzene. *The Journal of Chemical Physics*. **1994**. 101 (4). 2665-2672. DOI: 10.1063/1.467646
24. Bulavin, L. A.; Adamenko, I. I.; Yashchuk, V. M.; Ogul'chansky, T. Y.; Prylutsky, Y. I.; Durov, S. S.; Scharff, P. Self-organization C₆₀ nanoparticles in

toluene solution. *Journal of Molecular Liquids*. **2001**. 93 (1). 187-191. DOI: 10.1016/S0167-7322(01)00228-8

25. Rudalevige, T.; Francis, A. H.; Zand, R. Spectroscopic Studies of Fullerene Aggregates. *The Journal of Physical Chemistry A*. **1998**. 102 (48). 9797-9802. DOI: 10.1021/jp9832591

26. Kulkarni, P. P.; Jafvert, C. T. Solubility of C₆₀ in Solvent Mixtures. *Environmental Science & Technology*. **2008**. 42 (3). 845-851. DOI: 10.1021/es071062t

27. Islamova, N. I.; Kinchin, A. N.; Kozlov, A. V.; Kolker, A. M. Solubility of C₆₀ fullerene in o-dichlorobenzene–tetrachloromethane mixtures. *Mendeleev Communications*. **2005**. 15 (2). 86-87. DOI: 10.1070/MC2005v015n02ABEH002007

28. Chen, K.; Elimelech, M. Aggregation and Deposition Kinetics of Fullerene (C₆₀) Nanoparticles. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*. **2007**. 22. 10994-11001. DOI: 10.1021/la062072v

29. Nath, S.; Pal, H.; Sapre, A. Effect of solvent polarity on the aggregation of C₆₀. *Chemical Physics Letters*. **2000**. 327. 143-148. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00863-0

30. Wei, X.; Wu, M.; Qi, L.; Xu, Z. Selective solution-phase generation and oxidation reaction of C₆₀ⁿ⁻ (n = 1,2) and formation of an aqueous colloidal solution of C₆₀. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. **1997**. (7). 1389-1394. DOI: 10.1039/A607336K

31. Zhou, X.; Liu, J.; Jin, Z.; Gu, Z.; Wu, Y.; Sun, Y. Solubility of Fullerene C₆₀ and C₇₀ in Toluene, o-Xylene and Carbon Disulfide at Various Temperatures. *Fullerene Science and Technology*. **1997**. 5 (1). 285-290. DOI: 10.1080/15363839708011990

32. Brant, J. A.; Labille, J.; Bottero, J.-Y.; Wiesner, M. R. Characterizing the Impact of Preparation Method on Fullerene Cluster Structure and Chemistry. *Langmuir*. **2006**. 22 (8). 3878-3885. DOI: 10.1021/la053293o

33. Tseluikin, V.; Tolstova, I.; Gun'kin, I.; Pankst'yanov, A. Preparation of Aqueous Colloidal Dispersion of C60 Fullerene. *Colloid Journal*. **2005**. 67. 522-523. DOI: 10.1007/s10595-005-0127-z
34. Tseluikin, V.; Chubenko, I.; Gun'kin, I.; Pankst'yanov, A. Colloidal dispersion of fullerene C60 free of organic solvents. *Russian Journal of Applied Chemistry*. **2006**. 79. 325-326. DOI: 10.1134/S1070427206020315
35. Целуйкин, В. Н.; Канафьева, А. О.; Неверная, О. Г. О водных дисперсиях фуллерена C60. *Конденсированные среды и межфазные границы*. **2012**. 14 (3). 390-392.
36. Brant, J.; Lecoanet, H.; Hotze, M.; Wiesner, M. Comparison of Electrokinetic Properties of Colloidal Fullerenes (n-C60) Formed Using Two Procedures. *Environmental Science & Technology*. **2005**. 39 (17). 6343-6351. DOI: 10.1021/es050090d
37. Deguchi, S.; Mukai, S.; Tsudome, M.; Horikoshi, K. Facile Generation of Fullerene Nanoparticles by Hand-Grinding. *Advanced Materials*. **2006**. 18 (6). 729-732. DOI: 10.1002/adma.200502487
38. Deguchi, S.; Mukai, S.-a.; Yamazaki, T.; Tsudome, M.; Horikoshi, K. Nanoparticles of Fullerene C60 from Engineering of Antiquity. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2010**. 114 (2). 849-856. DOI: 10.1021/jp909331n
39. Chen, K. L.; Elimelech, M. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C60) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *J Colloid Interface Sci*. **2007**. 309 (1). 126-134. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.01.074
40. Deguchi, S.; Yamazaki, T.; Mukai, S. A.; Usami, R.; Horikoshi, K. Stabilization of C60 nanoparticles by protein adsorption and its implications for toxicity studies. *Chem Res Toxicol*. **2007**. 20 (6). 854-858. DOI: 10.1021/tx6003198
41. Mchedlov-Petrosyan, N.; Klochkov, V.; Andrievsky, G. Colloidal dispersions of fullerene C60 in water: some properties and regularities of coagulation

by electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. **1997**. 93. 4343-4346. DOI:10.1039/A705494G

42. Shinohara, N.; Matsumoto, T.; Gamo, M.; Miyauchi, A.; Endo, S.; Yonezawa, Y.; Nakanishi, J. Is Lipid Peroxidation Induced by the Aqueous Suspension of Fullerene C60 Nanoparticles in the Brains of *Cyprinus carpio*? *Environmental Science & Technology*. **2009**. 43 (3). 948-953. DOI: 10.1021/es802182f

43. Murthy, C. N.; Geckeler, K. E. The water-soluble β -cyclodextrin–[60]fullerene complex. *Chemical Communications*. **2001**. (13). 1194-1195. DOI: 10.1039/B102142G

44. Guldi, D. M.; Huie, R. E.; Neta, P.; Hungerbühler, H.; Asmus, K.-D. Excitation of C60, solubilized in water by triton X-100 and γ -cyclodextrin, and subsequent charge separation via reductive quenching. *Chemical Physics Letters*. **1994**. 223 (5). 511-516. DOI: 10.1016/0009-2614(94)00481-1

45. Murthy, C. N. Nanoencapsulation of Fullerenes in Organic Structures with Nonpolar Cavities. *Hyperfine Interactions*. **2005**. 160 (1). 189-192. DOI: 10.1007/s10751-005-9163-7

46. Мчедлов-Петросян, Н. Растворы фуллерена C60: коллоидный аспект. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. **2010**. 1 (1). 19-37

47. Dhawan, A.; Taurozzi, J. S.; Pandey, A. K.; Shan, W.; Miller, S. M.; Hashsham, S. A.; Tarabara, V. V. Stable Colloidal Dispersions of C60 Fullerenes in Water: Evidence for Genotoxicity. *Environmental Science & Technology*. **2006**. 40 (23). 7394-7401. DOI: 10.1021/es0609708

48. Scharff, P.; Risch, K.; Carta-Abelmann, L.; Dmytruk, I. M.; Bilyi, M. M.; Golub, O. A.; Khavryuchenko, A. V.; Buzaneva, E. V.; Aksenov, V. L.; Avdeev, M. V.; Prylutskyy, Y. I.; Durov, S. S. Structure of C60 fullerene in water: spectroscopic data. *Carbon*. **2004**. 42 (5). 1203-1206. DOI: 10.1016/j.carbon.2003.12.053

49. Brant, J.; Lecoanet, H.; Wiesner, M. R. Aggregation and Deposition Characteristics of Fullerene Nanoparticles in Aqueous Systems. *Journal of Nanoparticle Research*. **2005**. 7 (4). 545-553. DOI: 10.1007/s11051-005-4884-8
50. Labille, J.; Masion, A.; Ziarelli, F.; Rose, J.; Brant, J.; Villieras, F.; Pelletier, M.; Borschneck, D.; Wiesner, M. R.; Bottero, J.-Y. Hydration and Dispersion of C60 in Aqueous Systems: The Nature of Water–Fullerene Interactions. *Langmuir*. **2009**. 25 (19). 11232-11235. DOI: 10.1021/la9022807
51. Ghosh, H. N.; Sapre, A. V.; Mittal, J. P. Aggregation of C70 in Solvent Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry*. **1996**. 100 (22). 9439-9443. DOI: 10.1021/jp9535046
52. Mchedlov-Petrosyan, N. O. Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry. *Chemical Reviews*. **2013**. 113 (7). 5149-5193. DOI: 10.1021/cr3005026
53. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Al-Shuuchi, Y.; Kamneva, N. N.; Marynin, A. I.; Kryshnal, O. P. Properties of the fullerene C60 colloid solutions in acetonitrile as prepared by Deguchi's hand-grinding method. *Kharkiv University Bulletin. Chemical Series*. **2015**. 0 (25). 5-11. DOI: 10.26565/2220-637X-2015-25-01
54. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Kamneva, N. N.; Al-Shuuchi, Y. T. M.; Marynin, A. I.; Zozulia, O. S.; Kryshnal, A. P.; Klochkov, V. K.; Shekhovtsov, S. V. Towards better understanding of C60 organosols. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2016**. 18 (4). 2517-2526. DOI: 10.1039/C5CP06806A
55. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Al-Shuuchi, Y. T. M.; Kamneva, N. N.; Marynin, A. I.; Klochkov, V. K. Interactions of Nanosized Aggregates of Fullerene C60 with Electrolytes in Methanol: Coagulation and Overcharging of Particles. *Langmuir*. **2016**. 32 (39). 10065-10072. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02533
56. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Kamneva, N. N.; Al-Shuuchi, Y. T. M.; Marynin, A. I.; Shekhovtsov, S. V. The peculiar behavior of fullerene C60 in mixtures of 'good' and polar solvents: Colloidal particles in the toluene–methanol

mixtures and some other systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2016**. 509 631-637. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.09.045

57. Alargova, R. G.; Deguchi, S.; Tsujii, K. Stable Colloidal Dispersions of Fullerenes in Polar Organic Solvents. *Journal of the American Chemical Society*. **2001**. 123 (43). 10460-10467. DOI: 10.1021/ja010202a

58. Andrievsky, G. V.; Kosevich, M. V.; Vovk, O. M.; Shelkovsky, V. S.; Vashchenko, L. A. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. **1995**. (12). 1281-1282. DOI: 10.1039/C39950001281

59. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Klochkov, V. K.; Andrievsky, G. V.; Ishchenko, A. A. Interaction between colloidal particles of C60 hydrosol and cationic dyes. *Chemical Physics Letters*. **2001**. 341. 237-244.

60. Mashayekhi, H.; Ghosh, S.; Du, P.; Xing, B. Effect of natural organic matter on aggregation behavior of C60 fullerene in water. *J Colloid Interface Sci*. **2012**. 374 (1). 111-117. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.01.061

61. Zhang, L.; Zhao, Q.; Wang, S.; Mashayekhi, H.; Li, X.; Xing, B. Influence of ions on the coagulation and removal of fullerene in aqueous phase. *Science of The Total Environment*. **2014**. 466-467. 604-608. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.07.077

62. Fang, H.; Shen, B. B.; Jing, J.; Lu, J. L.; Wang, Y. Stability of C60 nanoparticles in aquatic systems. *Huan Jing Ke Xue*. **2014**. 35 (4). 1337-1342.

63. Mchedlov-Petrosyan, N. Fullerenes in molecular liquids. Solutions in “good” solvents: Another view. *Journal of Molecular Liquids*. **2011**. 161 1-12. DOI: 10.1016/j.molliq.2011.04.001

64. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Klochkov, V. K.; Andrievsky, G. V.; Karyakina, E. L.; Ishchenko, A. A. Interaction between cationic dyes and colloidal particles in a C60 hydrosol. *Mendeleev Communications*. **1999**. 9 (2). 63-64. DOI: 10.1070/MC1999v009n02ABEH001043

65. Burton, E. F.; Bishop, E. Coagulation of Colloidal Solutions by Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry*. **1920**. 24 (9). 701-715. DOI: 10.1021/j150207a002

66. Mukherjee, J. N. XLIII.—Coagulation of metal sulphide hydrosols. Part II. Influence of temperature on the rate of coagulation of arsenious sulphide hydrosols. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. **1920**. 117 (0). 350-358. DOI: 10.1039/CT9201700350

67. Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Klochkov, V. K.; Andrievsky, G. V.; Karyakina, E. L.; Ishchenko, A. A. Interaction between cationic dyes and colloidal particles in a C60 hydrosol. *Mendeleev Communications*. **1999**. 9 (2). 63-65. DOI: 10.1070/MC1999v009n02ABEH001043

68. Sun, Y.-P.; Bunker, C. E.; Ma, B. Quantitative Studies of Ground and Excited State Charge Transfer Complexes of Fullerenes with N,N-Dimethylaniline and N,N-Diethylaniline. *Journal of the American Chemical Society*. **1994**. 116 (21). 9692-9699. DOI: 10.1021/ja00100a039

69. Sun, Y.-P.; Ma, B.; Bunker, C. E.; Liu, B. All-Carbon Polymers (Polyfullerenes) from Photochemical Reactions of Fullerene Clusters in Room-Temperature Solvent Mixtures. *Journal of the American Chemical Society*. **1995**. 117 (51). 12705-12711. DOI: 10.1021/ja00156a007

70. Cataldo, F.; Iglesias-Groth, S. On the molar extinction coefficients of the electronic absorption spectra of C60 and C70 fullerenes radical cation introduction. **2013**. 2. 1013-1018.

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

72. Maciel, C.; Fileti, E. Solvation properties of C60 fullerene in water-DMSO mixtures. **2013**. 1331.

73. Delgado, A. V.; González-Caballero, F.; Hunter, R. J.; Koopal, L. K.; Lyklema, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of*

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

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

75. Aich, N.; Boateng, L. K.; Sabaraya, I. V.; Das, D.; Flora, J. R. V.; Saleh, N. B. Aggregation Kinetics of Higher-Order Fullerene Clusters in Aquatic Systems. *Environmental Science & Technology*. **2016**. 50 (7). 3562-3571. DOI: 10.1021/acs.est.5b05447

76. Meng, Z.; Hashmi, S. M.; Elimelech, M. Aggregation rate and fractal dimension of fullerene nanoparticles via simultaneous multiangle static and dynamic light scattering measurement. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2013**. 392. 27-33. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.09.088

77. Peidys, D. A.; Mosunov, A. A.; Mykhina, Y. V.; Prylutskyy, Y. I.; Evstigneev, M. P. Fractal C60 fullerene aggregation: Equilibrium thermodynamics approach. *Chemical Physics Letters*. **2020**. 742. 137161. DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137161

78. Prylutskyy, Y. I.; Buchelnikov, A. S.; Voronin, D. P.; Kostjukov, V. V.; Ritter, U.; Parkinson, J. A.; Evstigneev, M. P. C60 fullerene aggregation in aqueous solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2013**. 15 (23). 9351-9360. DOI: 10.1039/C3CP50187F

79. Wang, Y. M.; Kamat, P. V.; Patterson, L. K. Aggregates of fullerene C60 and C70 formed at the gas-water interface and in DMSO/water mixed solvents. A spectral study. *The Journal of Physical Chemistry*. **1993**. 97 (34). 8793-8797. DOI: 10.1021/j100136a024

80. Sun, Y.-P.; Bunker, C. E. C70 in solvent mixtures. *Nature*. **1993**. 365 (6445). 398-398. DOI: 10.1038/365398a0

81. Nath, S.; Pal, H.; Sapre, A. Effect of solvent polarity on the aggregation of fullerenes: A comparison between C₆₀ and C₇₀. *Chemical Physics Letters*. **2002**. 360. 422–428. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)00780-7

82. Sun, Y.-P.; Bunker, C. E. Formation and Properties of C₇₀ Solidlike Species in Room-Temperature Solutions. *Chemistry of Materials*. **1994**. 6 (5). 578-580. DOI: 10.1021/cm00041a004

83. Beischer, D. Kinetik der Phasenbildung. Von Prof. Dr. M. Volmer. (Die chemische Reaktion, Bd. 4.) 220 Seiten mit 61 Abbildungen und 15 Tabellen. Format 8°. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1939. Preis geb. RM 20. - , brosch. RM 19. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*. **1940**. 46 (5). 327-327. DOI: 10.1002/bbpc.19400460512

84. Semenov, I.; Sitnikov, D.; Romanovskiy, A.; Ulianov, B. Solubility and equilibrium in binary mixtures of methanol with *n*-pentane, *n*-hexane and *n*-heptane. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. **2012**. 55 (8).

85. Semenov, I. A., Sitnikov, D.N., Romanovskiy, A.A., Ulyanov, B.A. . Solubility and equilibrium in binary mixtures of methanol with *n*-pentane, *n*-hexane, and *n*-heptane. (in Russian). *Izvestiya Vusov. Khim. I Khim. Technol*. **2012**. 55 (8). 39-42.

86. Chamberlain, T. W.; Popov, A. M.; Knizhnik, A. A.; Samoilov, G. E.; Khlobystov, A. N. The Role of Molecular Clusters in the Filling of Carbon Nanotubes. *ACS Nano*. **2010**. 4 (9). 5203-5210. DOI: 10.1021/nn101292u

87. Korobov, M.; Stukalin, E.; Mirakyan, A.; Neretin, I.; Slovokhotov, Y.; Dzyabchenko, A.; Ancharov, A.; Tolochko, B. New solid solvates of C₆₀ and C₇₀ fullerenes: The relationship between structures and lattice energies. *Carbon*. **2003**. 41 2743-2755. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00379-8

88. Kyzyma, O. A.; Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Turki Mahmood Al-Shuuchi, Y.; Tropin, T. V.; Ivankov, O. I.; Kriklya, N. N.; Gromovoy, T. Y.; Kryshtal, A. P.; Zhigunov, A. N.; Korosteleva, E. A.; Shekhovtsov, S. V.; Garamus, V. M.; Bulavin,

L. A. Diluted and concentrated organosols of fullerene C₆₀ in the toluene–acetonitrile solvent system as studied by diverse experimental methods. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. **2021**. 29 (4). 315-330. DOI: 10.1080/1536383X.2020.1841752

89. Miljevic, B.; Hedayat, F.; Stevanovic, S.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E.; Ristovski, Z. D. To Sonicate or Not to Sonicate PM Filters: Reactive Oxygen Species Generation Upon Ultrasonic Irradiation. *Aerosol Science and Technology*. **2014**. 48 (12). 1276-1284. DOI: 10.1080/02786826.2014.981330

90. Wu, J. J.; Muruganandham, M.; Chen, S. H. Degradation of DMSO by ozone-based advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*. **2007**. 149 (1). 218-225. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.071

91. Eberhardt, M. K.; Colina, R. The reaction of OH radicals with dimethyl sulfoxide. A comparative study of Fenton's reagent and the radiolysis of aqueous dimethyl sulfoxide solutions. *The Journal of Organic Chemistry*. **1988**. 53 (5). 1071-1074. DOI: 10.1021/jo00240a025

92. Deguchi, Y.; Kono, M.; Koizumi, Y.; Izato, Y.-i.; Miyake, A. Study on Autocatalytic Decomposition of Dimethyl Sulfoxide (DMSO). *Organic Process Research & Development*. **2020**. 24 (9). 1614-1620. DOI: 10.1021/acs.oprd.0c00113

93. Mchedlov-Petrossyan, N.; Marfunin, M.; Kriklya, N. N. (2023). Colloid Chemistry of Fullerene Solutions: Aggregation and Coagulation. *Liquids*. **2024**, 4, 32-72. DOI: 10.3390/liquids4010002

94. Kyzyma, O.; Bulavin, L.; Aksenov, V.; Avdeev, M.; Tropin, T.; Korobov, M.; Snegir, S.; Rosta, L. Organization of fullerene clusters in the system C₆₀/N-methyl- 2-pyrrolidone. *Materials structure*. **2008**. 15. 17-20.

95. Aich, N.; Flora, J. R. V.; Saleh, N. B. Preparation and characterization of stable aqueous higher-order fullerenes. *Nanotechnology*. **2012**. 23 (5). 055705. DOI: 10.1088/0957-4484/23/5/055705

96. Mikheev, I. V., Bolotnik, T. A., Volkov, D. S., Korobov, M. V., Proskurnin, M. A. Approaches to the determination of C₆₀ and C₇₀ fullerene and

their mixtures in aqueous and organic solutions. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. **2016**. 7 (1).104-110. DOI: 10.17586/2220-8054-2016-7-1-104-110

97. Ritter, U.; Nikolenko, A.; Aliksandrov, M.; Strelchuk, V.; Chumachenko, V.; Kutsevol, N.; Scharff, P.; Prylutsky, Y. I. Structural and optical properties of C70 fullerenes in aqueous solution. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. **2023**. 31 (10). 983-988. DOI: 10.1080/1536383X.2023.2229461

98. Ginzburg, B. M.; Tuichiev, S.; Shukhiev, S. Permittivity of low-concentration C60 fullerene solutions in p-xylene. *Technical Physics Letters*. **2009**. 35 (6). 491-493. DOI: 10.1134/S1063785009060030

99. Ginzburg, B.; Tuichiev, S.; Rashidov, D.; Sodikov, F.; Tabarov, S.; Shepelevskii, A. Step-Wise Concentration Influence of Fullerenes C 60 and C 70 on the Various Parameters of Condensed Systems: Part 1: The Concept of Step-Wise Behavior and its Manifestation in Fullerene Solutions. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. **2015**. 54. DOI: 10.1080/00222348.2015.1010635

100. Ginzburg, B.; Tuichiev, S. Variations in the structure of aromatic solvents under the influence of microadditives of the C60 fullerene. *Crystallography Reports*. **2007**. 52. 108-111. DOI: 10.1134/S1063774507010129

101. Zhelezny V.P.; Khanchych, K.Yu. Motovoy I.V.; Nikulina A.S. On the nonmonotonous behavior of the thermal properties of fullerene C60 / o-xylene solutions. *Journal of Molecular Liquids*. **2021**. 38. 116629. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116629.

102. Kalugin, O.; Agieienko, V.; Otroshko, N. Ion association and solvation in solutions of Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ and Ni²⁺ perchlorates in acetonitrile: Conductometric study. *Journal of Molecular Liquids*. **2012**. 165. 78–86. DOI: 10.1016/j.molliq.2011.10.012

103. Sastri, V. S.; Bünzli, J. C.; Rao, V. R.; Rayudu, G. V. S.; Perumareddi, J. R. Kinetics and Mechanisms of Rare Earth Complexation, *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*. **2021**.

104. Lyklema, J. Overcharging, Charge Reversal: Chemistry or Physics? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2006**. 291. 3-12. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.06.043
105. Ravindran, S.; Wu, J. Overcharging of Nanoparticles in Electrolyte Solutions. *Langmuir*. **2004**. 20 (17). 7333-7338. DOI: 10.1021/la0493619
106. Jiménez, M. L.; Delgado, Á. V.; Lyklema, J. Hydrolysis versus Ion Correlation Models in Electrokinetic Charge Inversion: Establishing Application Ranges. *Langmuir*. **2012**. 28 (17). 6786-6793. DOI: 10.1021/la3010773
107. Mchedlov-Petrosyan, N. O. Fullerenes in Aqueous Media: A Review. *Theoretical and Experimental Chemistry*. **2020**. 55 (6). 361-391. DOI: 10.1007/s11237-020-09630-w
108. Derjaguin, B., Landau, L.D. Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. *Acta Physicochimica U.R.S.S.* **1941**. 14. 633-662.
109. Derjaguin, B. V. C., N. V.; Muller, V. M. , Surface Forces (in Russian). Nauka: Moscow, 1985. pp. 398.
110. Kolthoff, I. M. Acid-base equilibriums in dipolar aprotic solvents. *Analytical Chemistry*. **1974**. 46 (13). 1992-2003. DOI: 10.1021/ac60349a005
111. Kalidas, C., Hefter, G., Marcus, Y. Gibbs Energies of Transfer of Cations from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents. *Chemical Reviews, ACS*. **2000**. 100 (3). DOI:10.1021/cr980144k
112. Reichardt C., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 4th, Updated and Enlarged Edition. *John Wiley & Sons, Inc.* **Aug. 2021**. ISBN 978-3-527-64213-7.
113. Izutsu, K., Acid-base dissociation constants in dipolar aprotic solvents. Blackwell Scientific Publications, IUPAC: Oxford, 1990. pp.
114. Kolthoff, I. M.; Chantooni, M. K. Relationship between transfer activity coefficients of cryptate 2.2.2 complexes and their stability constant in various

solvents. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **1980**. 77 (9). 5040. DOI: 10.1073/pnas.77.9.5040

115. Iglesias-Sigüenza, J.; Alcarazo, M. Fullerenes as Neutral Carbon-Based Lewis Acids. *Angewandte Chemie International Edition*. **2012**. 51 (7). 1523-1524. DOI: 10.1002/anie.201107399

116. Jin, P.; Nagase, S. Density functional theory study of fullerene–carbene Lewis acid–base adducts: critical role of dispersion interactions. *RSC Advances*. **2013**. 3 (26). 10177-10180. DOI: 10.1039/C3RA41321G

117. Hogg, R.; Healy, T. W.; Fuerstenau, D. W. Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Transactions of the Faraday Society*. **1966**. 62 (0). 1638-1651. DOI: 10.1039/TF9666201638

118. Katacharu, K., *Interfacial Chemistry*, Russian transl. Moscow: Mir, 1983. Chapter 6. p. 272.

119. Cao, T.; Trefalt, G.; Borkovec, M. Measuring slow heteroaggregation rates in the presence of fast homoaggregation. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2020**. 566. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.01.075

120. Trefalt, G.; Cao, T.; Sugimoto, T.; Borkovec, M. Heteroaggregation between Charged and Neutral Particles. *Langmuir*. **2020**. 36 (19). 5303-5311. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00667

121. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, Revised Third Edition. Elsevier: Amsterdam,, 2011. pp. 674.

122. Chen, K. L.; Elimelech, M. Relating Colloidal Stability of Fullerene (C60) Nanoparticles to Nanoparticle Charge and Electrokinetic Properties. *Environmental Science & Technology*. **2009**. 43 (19). 7270-7276. DOI: 10.1021/es900185p

123. Wang, W.; Gu, B.; Liang, L.; Hamilton, W. A. Adsorption and Structural Arrangement of Cetyltrimethylammonium Cations at the Silica Nanoparticle–Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2004**. 108 (45). 17477-17483. DOI: 10.1021/jp048325f

124. Gigault, J.; Budzinski, H. Selection of an appropriate aqueous nano-fullerene (nC60) preparation protocol for studying its environmental fate and behavior. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2016**. 80. 1-11. DOI: 10.1016/j.trac.2016.02.019

125. Churaev, N. V.; Derjaguin, B. V. Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1985**. 103 (2). 542-553. DOI: 10.1016/0021-9797(85)90129-8

126. van Oss, C. J. Acid—base interfacial interactions in aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **1993**. 78. 1-49. DOI: 10.1016/0927-7757(93)80308-2

127. Ma, X.; Wigington, B.; Bouchard, D. Fullerene C60: surface energy and interfacial interactions in aqueous systems. *Langmuir*. **2010**. 26 (14). 11886-11893. DOI: 10.1021/la101109h

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації, у періодичних наукових виданнях держав, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science

- 1а. Mchedlov-Petrosyan N. O., Marfunin M. O. Formation, Stability, and Coagulation of Fullerene Organosols: C₇₀ in Acetonitrile–Toluene Solutions and Related Systems. *Langmuir*, **2021**. 37 (23), 7156–7166.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00722>

Особистий внесок здобувача: планування експерименту, отримання органоколів, вимірювання спектрів світлопоглинання та розмірів і потенціалів частинок, моделювання діаграм Гамакера та розрахунки констант Гамакера.

- 2а. Mchedlov-Petrosyan N. O., Marfunin M. O., Tykhonov V.O., Shekhovtsov S.V. Unexpected Colloidal Stability of Fullerenes in Dimethyl Sulfoxide and Related Systems. *Langmuir*, **2022**. 38 (32), 10000–10009
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01408>

Особистий внесок здобувача: планування експерименту, отримання органоколів, вимірювання спектрів світлопоглинання та розмірів і потенціалів частинок, обробка експериментальних даних.

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації, у фахових періодичних наукових виданнях, що не входять до міжнародних наукометричних баз

- 1б. Mchedlov-Petrosyan N.O., Marfunin N.A. Behavior of fullerene C₇₀ in binary organic solvent mixtures as studied using UV-Vis spectra and dynamic light scattering. *Kharkiv University Bulletin. Chemical Series*, **2019**. (33), 77-87.
<https://doi.org/10.26565/2220-637X-2019-33-06>

Особистий внесок здобувача: планування експерименту, отримання золів, вимірювання спектрів світлопоглинання та розмірів частинок, обробка експериментальних даних.

26. Mchedlov-Petrosyan N.O., Marfunin M.O, Klochkov V.K., Radionov P.M. Hydrosol of C₇₀ fullerene: synthesis and stability in electrolytic solutions. *Ukrainian Chemistry Journal*, **2021**. 87 (10), 63-73.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.10.2021.63-73>

Особистий внесок здобувача: планування експерименту, вимірювання спектрів світлопоглинання та розмірів і потенціалів частинок, обробка експериментальних даних.

Наукові праці у інших виданнях:

- 1в. Mchedlov-Petrosyan, N.; Marfunin, M.; Kriklya, N.N. Colloid Chemistry of Fullerene Solutions: Aggregation and Coagulation *Liquids* **2024**, 4, 32-72.
<https://doi.org/10.3390/liquids4010002>

Особистий внесок здобувача: планування експерименту, отримання золів C₇₀, вимірювання спектрів світлопоглинання та розмірів і потенціалів частинок золів C₇₀, моделювання діаграм Гамакера та розрахунки констант Гамакера.

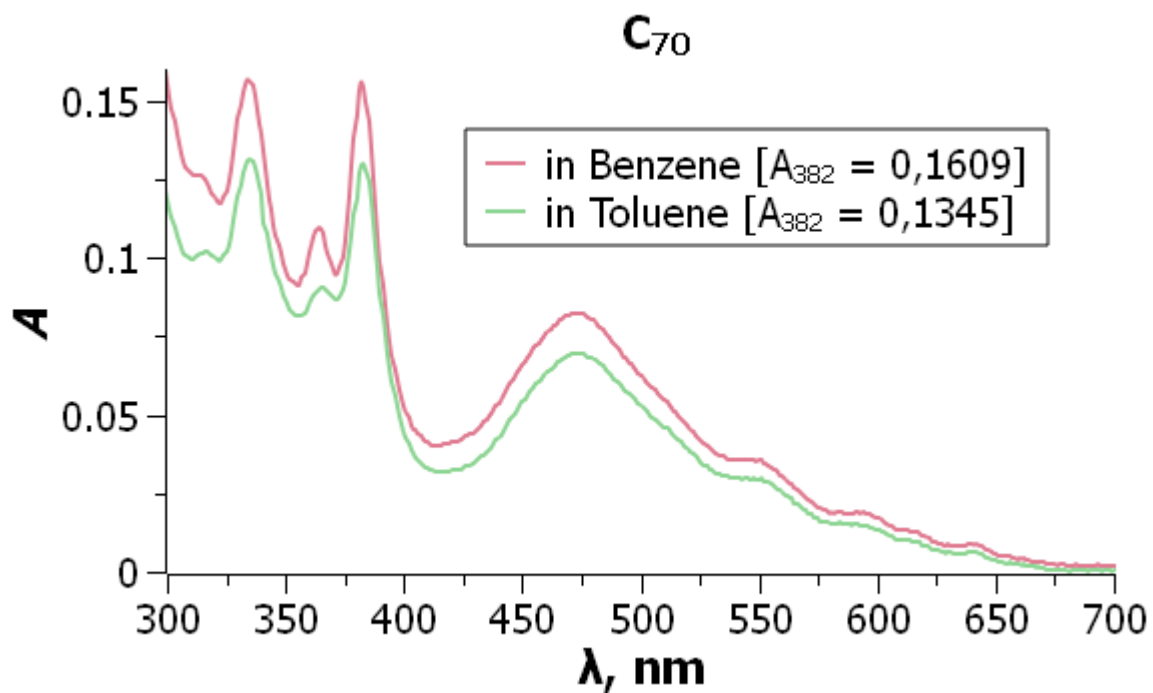
Тези доповідей

1. Марфунин Н.А. Агрегативная устойчивость фуллерена C₇₀ в смешаном растворителе ацетонтрил-толуол // *Science, society, education: topical issues and development prospects. Abstracts of the 1st International scientific and practical conference. SPC "Sci-conf.com.ua"*. Kharkiv, Ukraine. **2019**. Pp. 167-172.
2. Marfunin M., Tykhonov V. Unexpected stability of fullerenes sols in dimethyl sulfoxide and N,N-dimethylformamide // *Modern research in world science. Proceedings of the 5th International scientific and practical conference. SPC "Sci-conf.com.ua"*. Lviv, Ukraine. **2022**. Pp. 157 – 163.

Доповіді

Marfunin M. "The fullerene C₇₀ colloidal properties: aggregation, coalgulation". Chance for Science Conference. Universität Leipzig, Лейпциг, Німеччина, 08-09 вересня 2022 р.

ДОДАТОК Б

Спектри C_{70} у бензені та толуені за однакової концентрації фулеренуРис. А.1. Спектри світлопоглинання фулерену C_{70} у бензені та у толуені за однакової концентрації фулерену.

ДОДАТОК В. Спектри світлопоглинання золів фулерену C_{70} у суміші ацетонітрил–толуен (9:1) в умовах перезарядження.

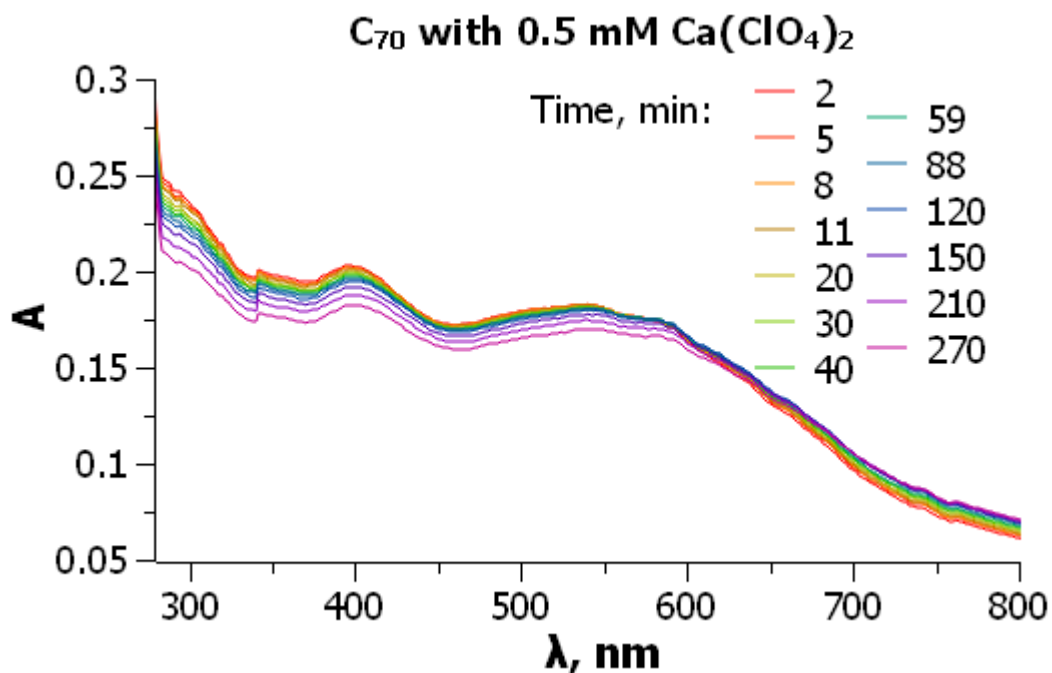


Рис. Б.1. Динаміка зміни спектрів фулерену C_{70} в умовах перезарядження кальцію перхлоратом.

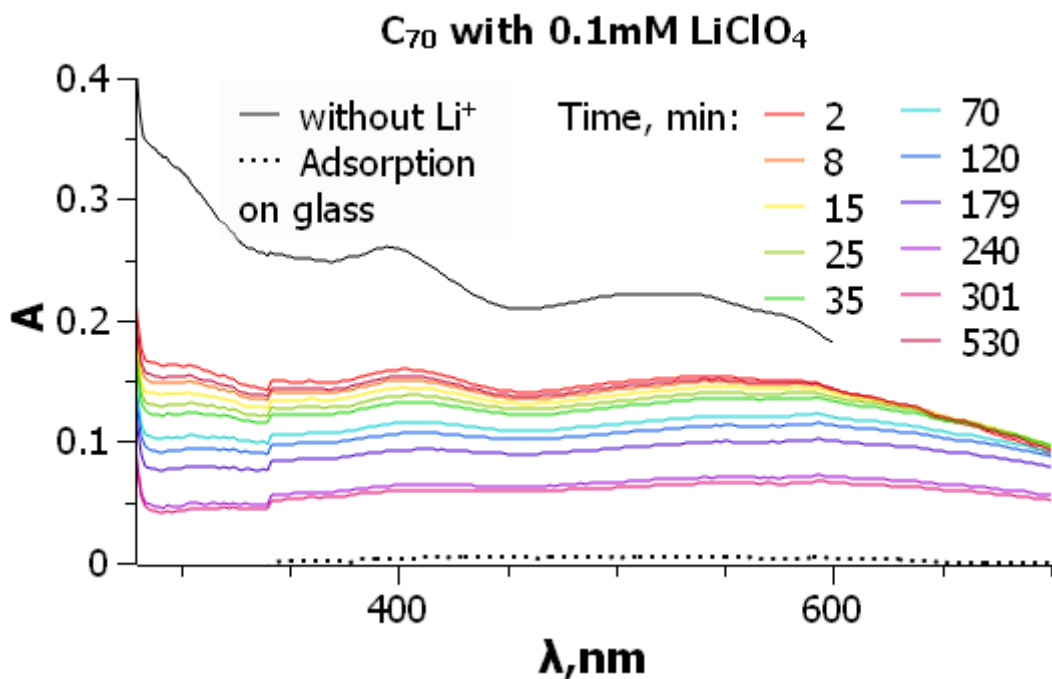


Рис. Б.2. Динаміка зміни спектрів фулерену C_{70} в умовах перезарядження літію перхлоратом.

ДОДАТОК Г

Таблиця В.1.

Значення розрахованих констант Гамакера фулерену C_{70} у суміші ацетонітрил–толуен (9:1)

Електроліт	$A^*_{FSF}, 10^{-20} \text{Дж}$		$A_{FF}, 10^{-20} \text{Дж}$	
	$U = 0 \text{ кВТ}$	$U = 1 \text{ кВТ}$	$U = 0 \text{ кВТ}$	$U = 1 \text{ кВТ}$
<i>(розміри частинок відповідають початковому стану системи)</i>				
NaClO_4	0,67	0,16	8,1	5,9
ТВАР	3,9	3,2	16,0	14,5
$[\text{Na}^*\text{Cry}]\text{ClO}_4$	0,63	0,55	7,9	7,7
$[\text{Li}^*\text{Cry}]\text{ClO}_4$	1,8	1,45	11,3	10,4
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (середні значення)	4,3	4,1	16,8	16,4
<i>(розміри частинок відповідають стану системи у ПШК)</i>				
NaClO_4	0,65	0,15	8,0	5,8
ТВАР	3,9	3,2	16,0	14,5
$[\text{Na}^*\text{Cry}]\text{ClO}_4$	0,62	0,55	7,9	7,7
$[\text{Li}^*\text{Cry}]\text{ClO}_4$	2,6	2,0	13,2	11,8
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (середні значення)	4,2	4,0	16,6	16,2

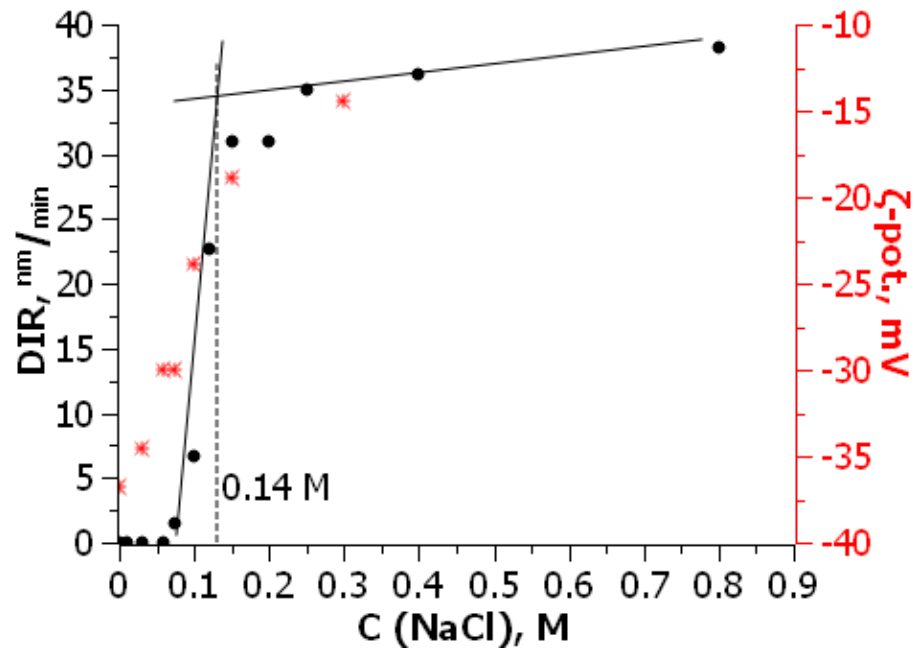
ДОДАТОК Д. Результати дослідження органозолію C_{60} 

Рис. Г.1. Швидкості росту частинок та електрокінетичні потенціали органозолію фулерену C_{60} (1.5×10^{-5} M) у присутності хлориду натрію.

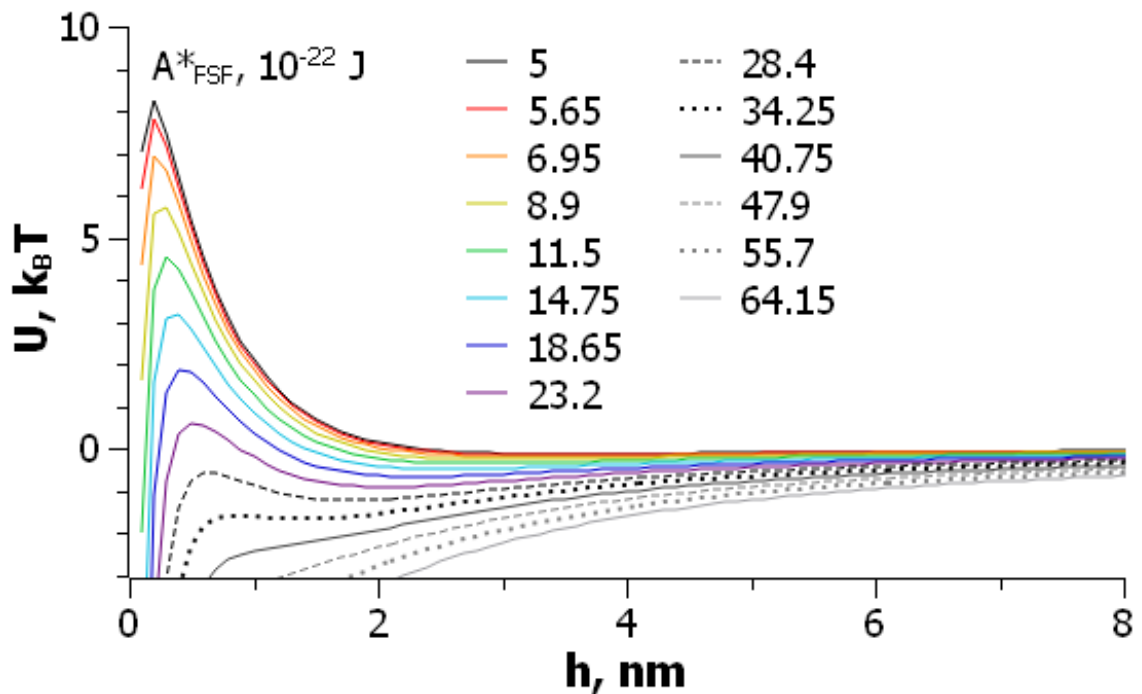


Рис. Г.2. Змодельовані діаграми Гамакера органозолію фулерену C_{60} за концентрації електроліту, що відповідає ПШК (140 мМ натрію перхлорату)

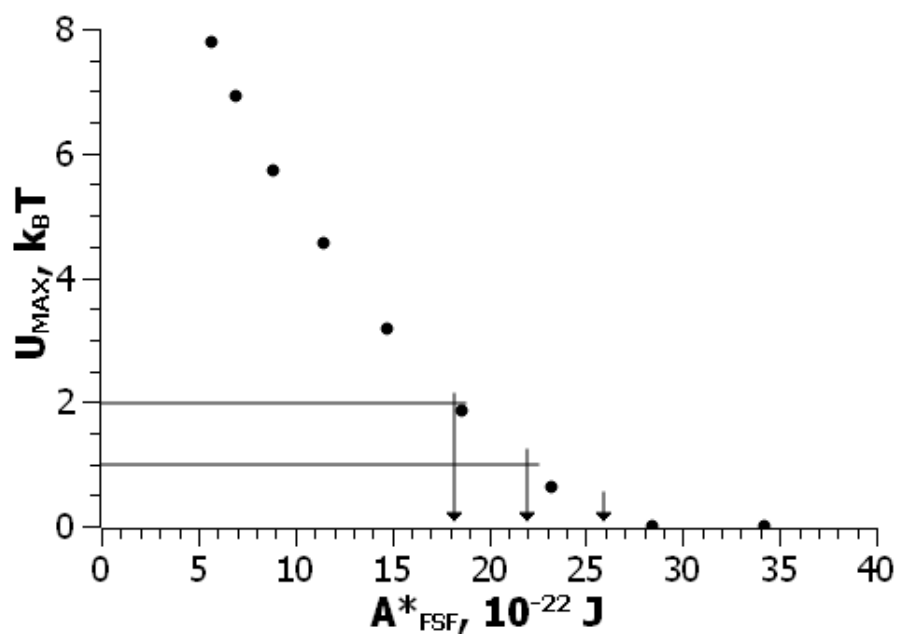


Рис. Г.3. Залежність величини потенціального бар'єру від обраного для моделювання значення A^*_{FSF}

Таблиця Г.1

Отримані з даних для гідрозолів константи Гамакера фулерену C_{60}

$U_{max}, k_B T$	$A^*_{FSF}, 10^{-20} \text{ J}$
0,00	0,26
1,00	0,22
2,00	0,18
Середнє	0,22

Онлайн сервіс створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

ПРОТОКОЛ
створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

Дата та час: 06:35:29 04.06.2024

Назва файлу з підписом: Marfunin_dissertation_sign.pdf
Розмір файлу з підписом: 3.7 МБ

Назва файлу без підпису: Marfunin_dissertation_sign.verified.pdf
Розмір файлу без підпису: 3.7 МБ

Результат перевірки підпису: Підпис створено та перевірено успішно. Цілісність даних підтверджено

Підписувач: МАРФУНІН МИКИТА ОЛЕКСІЙОВИЧ

П.І.Б.: МАРФУНІН МИКИТА ОЛЕКСІЙОВИЧ

Країна: Україна

РНОКПП: 3545608474

Організація (установа): ФІЗИЧНА ОСОБА

Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для підпису від Надавача): 18:12:34
27.05.2024

Сертифікат виданий: КНЕДП АЦСК АТ КБ "ПРИВАТБАНК"

Серійний номер: 5E984D526F82F38F04000000B79F6601A86D2005

Тип носія особистого ключа: Незахищений

Алгоритм підпису: ДСТУ 4145

Тип підпису: Удосконалений

Тип контейнера: Підписаний PDF-файл (PAdES)

Формат підпису: З повними даними для перевірки (PAdES-B-LT)

Сертифікат: Кваліфікований

Версія від: 2024.05.30 13:00