

PACS numbers:

**Использование физико-химических методов исследования  
для изучения количественной и качественной оценки  
нанокомпозитной системы SiO<sub>2</sub> + β-FeOOH**

Г. Н. Била, М. Булева\*, И. Петканчин\*, С. Стоилов†, О. Л. Алексеев

*Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 42,  
03142 Киев-142 Украина*

*\*Институт физической химии Болгарской АН,  
ул. Акад. Г. Бончева, блок 11,  
1113 София, Болгария*

Проведено исследование электроповерхностных характеристик (электрофоретическая подвижность, ζ-потенциал) и электрооптического эффекта (время релаксации, ориентационная и оптическая функции) нанокомпозитной системы SiO<sub>2</sub> + β-FeOOH. Получены количественные и качественные оценки для наночастиц SiO<sub>2</sub>, β-FeOOH, а также их смеси SiO<sub>2</sub> + β-FeOOH.

Проведено дослідження електроповерхневих характеристик (електрофоретична рухливість, ζ-потенціал) і електрооптичного ефекту (час релаксації, орієнтаційна та оптична функції) нанокомпозитної системи SiO<sub>2</sub> + β-FeOOH. Отримано якісні та кількісні оцінки для наночастинок SiO<sub>2</sub>, β-FeOOH, а також їх суміші SiO<sub>2</sub> + β-FeOOH.

The study of surface electric characteristics (electrophoretic mobility, ζ-potential) and electrooptical effect (relaxation time, orientation and optical function) of nanocomposite system SiO<sub>2</sub> + β-FeOOH is carried out. The quantity and quality estimations for the nanoparticles SiO<sub>2</sub>, β-FeOOH, and their mixture SiO<sub>2</sub> + β-FeOOH are obtained.

**Ключевые слова:** время релаксации, наночастицы SiO<sub>2</sub>, нанокомпозитная система SiO<sub>2</sub> + β-FeOOH.

*(Получено 4 августа 2004 г.)*

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Проблеме изучения физико-химических свойств коллоидных сис-

тем, в частности  $\text{SiO}_2$ , посвящены работы [1–3]. Однако, в настоящее время проблема развития нанотехнологий требует всестороннего комплексного изучения различной природы свойств наночастиц и нанокompозитных систем. В связи с этим возник вопрос об изучении свойств модельной нанокompозитной системы  $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$  с использованием разных методов исследований.

Согласно классификации дисперсных систем за дисперсностью, они делятся на коллоидные растворы — золи, миды, гетерогенные и грубодисперсные системы [4, 5]. Основное отличие коллоидных зольей от остальных дисперсных систем заключается в малых размерах частиц дисперсной фазы — от 1 до 100 нм, а также в их устойчивости к оседанию. Настоящая работа посвящена исследованию электроповерхностных характеристик (электрофоретическая подвижность,  $\zeta$ -потенциал) и электрооптического эффекта (время релаксации, ориентационная и оптическая функции) нанокompозитной системы  $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$ .

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследования использовали водные дисперсии диоксида кремния с массовой долей твердой фазы 40% (торговая марка Ludox HS-40 фирмы DuPont) и гидроксида железа  $\beta\text{-FeOOH}$ . Радиус сферических частиц  $\text{SiO}_2$  составлял 6 нм. Частицы  $\beta\text{-FeOOH}$  сфероидальной формы были получены путем гидролиза раствора  $\text{FeCl}_3$  при комнатной температуре в кислой среде по методике [6]. Их размер по длинной оси составлял  $(262 \pm 2,43)$  нм, по короткой оси —  $(68 \pm 0,96)$  нм. Структуру частиц  $\beta\text{-FeOOH}$  и нанокompозитной системы наблюдали с помощью электронного микроскопа, где была подтверждена сферическая форма для наночастиц  $\text{SiO}_2$  (рис. 1, б) и сфероидальная форма для частиц  $\beta\text{-FeOOH}$  (рис. 1, а). Для количествен-

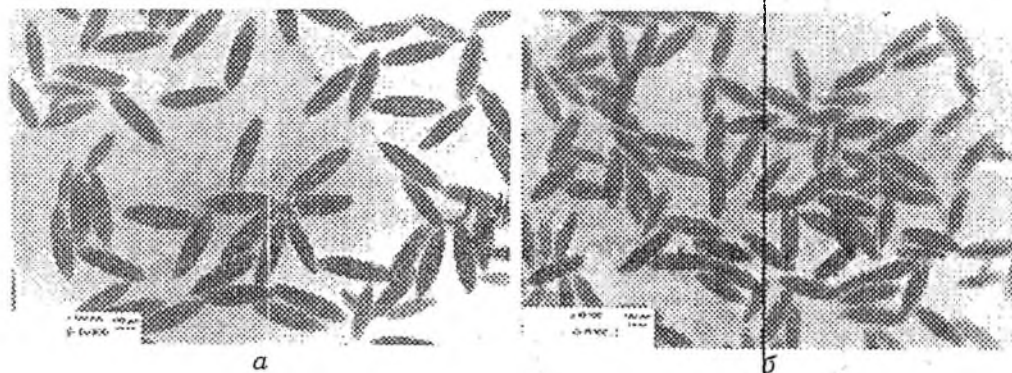


Рис. 1. Электронные микрофотографии золя  $\beta\text{-FeOOH}$  (а) и нанокompозитной системы (б) при увеличении в 100000 и 80000 раз для  $R = 29000:1$ .

ной характеристики нанокompозитной системы была введена величина  $R$ , которая равна соотношению концентрации наночастиц  $\text{SiO}_2$  к концентрации частиц  $\beta\text{-FeOOH}$ .

Для изучения коллоидных характеристик нанокompозитной системы  $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$  предварительно были изучены свойства ее компонентов: вязкостные и осмотические свойства для наночастиц  $\text{SiO}_2$  и электрооптические свойства частиц  $\beta\text{-FeOOH}$ . Нанокompозитную систему  $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$  исследовали с помощью электрооптического метода, изучая релаксационные зависимости и зависимости мутности данной системы во времени, а также микроэлектрофоретического, вязкостного методов, электронной микроскопии.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анизометрические частицы  $\beta\text{-FeOOH}$  могут ориентироваться во внешнем электрическом поле, что подтверждается исследованиями двойного лучепреломления, или рассеивания света в электрическом поле. Данные исследования проведены как для дисперсий  $\beta\text{-FeOOH}$ , так и для нанокompозитной системы  $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$ . Как известно [7, 8], изучая зависимости времени релаксации от напряженности электрического поля, можно определять размер анизометрических частиц. Например, сфероиды  $\beta\text{-FeOOH}$  можно принять как модельную систему, поскольку ее форма позволяет достаточно точно определить размер частиц с помощью метода светорассеяния в электрическом поле, а также для определения размера нанокompозитной системы  $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$ .

На рис. 2, а, б представлены зависимости времени релаксации  $\tau$  от квадрата напряженности электрического поля для нанокompозитной системы при разных значениях величины  $R$ , находящейся в пределах от 1:1 до 29000:1, (рис. 2, а) и для максимального значения, чтобы  $R = 29000:1$  сравнить с частицами  $\beta\text{-FeOOH}$  (рис. 2, б). Для нанокompозитной системы с  $R$  от 1:1 до 580:1 времена релаксации составляют  $\sim 0,7\text{--}0,9$  мс, что несколько выше значений для частиц  $\beta\text{-FeOOH}$   $\sim 0,52\text{--}0,67$  мс. При увеличении концентрации сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , адсорбируемых на поверхности сфероидов  $\beta\text{-FeOOH}$ , наблюдается увеличение времени релаксации до  $\sim 1,1$  мс.

Для предотвращения агрегации между наночастицами  $\text{SiO}_2$  при  $R > 580$ , нами предварительно было проведено центрифугирование нанокompозитной системы. Для теоретического вычисления  $\tau$  использовали известную формулу  $\tau \approx 1/(6D_r)$ , где  $D_r$  — коэффициент диффузии, учитывающий размер частиц через соотношение их длинной и короткой оси ( $r = a/b$ , где  $a$  — длинная ось,  $b$  — короткая ось). В нашем случае величина  $r$  является постоянной и равна 3,8.

Таким образом, время релаксации позволяет получить еще одну количественную характеристику исследуемой нанокompозитной системы.

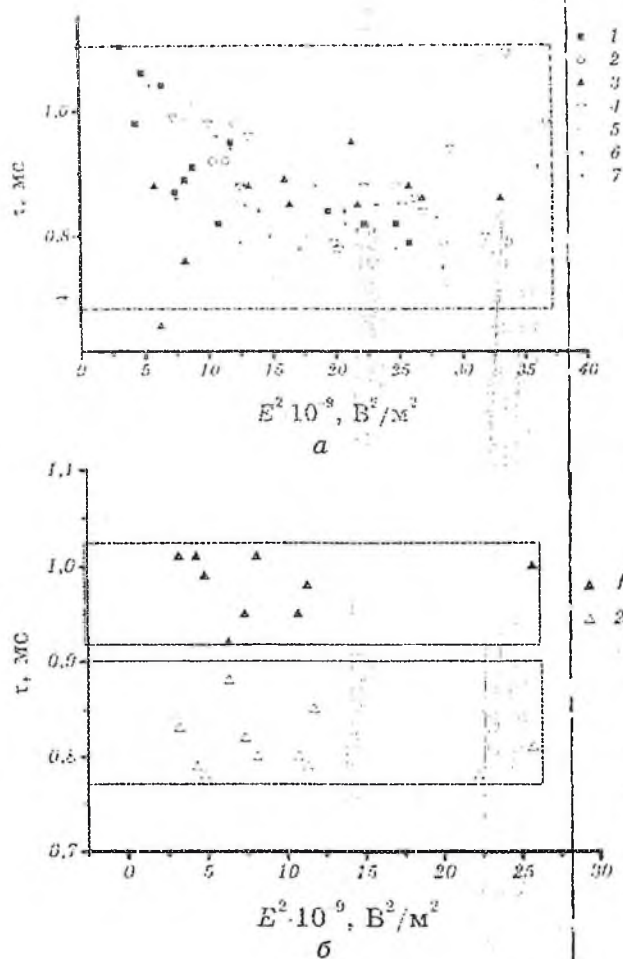


Рис. 2. Зависимость времени релаксации от квадрата напряженности электрического поля для нанокompозитной системы при разных значениях  $R$ .

По результатам исследований зависимости вязкости в области низких концентраций ( $\varphi_{SiO_2} = 0,001-0,01$ ), и осмотического давления в области высоких концентраций ( $\varphi_{SiO_2} = 0,1-0,3$ ) от концентрации твердой фазы, которой являются сферические наночастицы  $SiO_2$ , были получены количественные оценки компонентов нанокompозитной системы  $SiO_2 + \beta-FeOOH$ : толщина граничного слоя связанной воды. Эта величина удовлетворительно согласуется с результатами, полученными другими авторами [9, 10].

По методике [11] путем гетерокоагуляции получены нанокompозитные системы, состоящие из сферических наночастиц  $SiO_2$  Ludox-золя, адсорбированных на поверхности сфероидов  $\beta-FeOOH$ . Проведенные исследования изменения мутности нанокompозитной системы в диапазоне величины  $R$  от 0:1 до 29000:1, представлены на рис. 2.

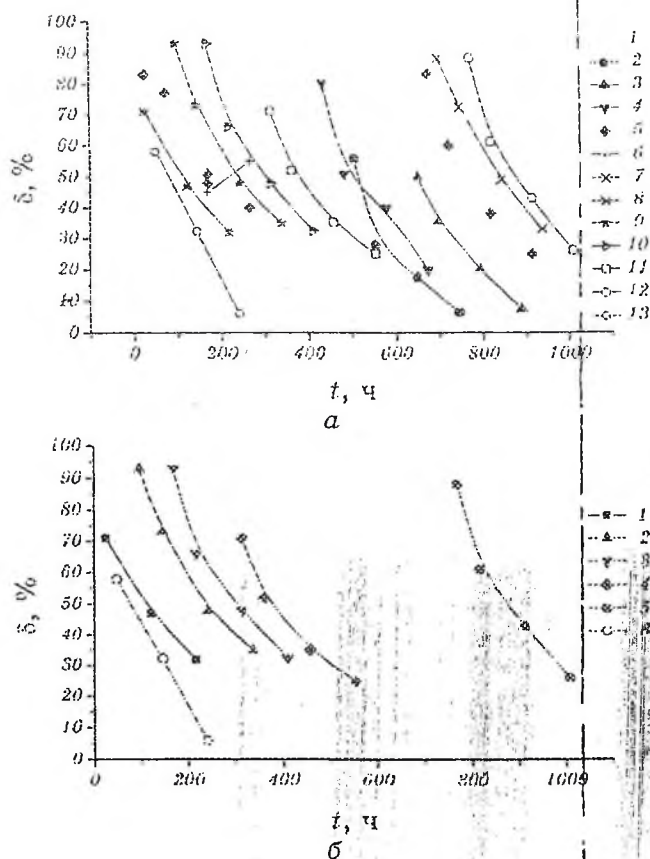


Рис. 3. Изменение мутности растворов нанокompозитной системы во времени при разных значениях  $R$ : от  $R = 1:1$  до  $R = 29000:1$  (кр. 1-13), а также при максимальном значении  $R = 29000:1$  (кр. 1-5) и  $R = 0:1$  (кр. 6).

На рис. 3 показано сравнение мутностей монодисперсной системы сфероидных частиц  $\beta\text{-FeOOH}$  (кривая 6) и нанокompозитной системы (кривые 1-5) при максимальном значении величины  $R = 29000:1$ . Видно, что за счет большого количества наночастиц  $\text{SiO}_2$ , превышающее в тысячи раз, наблюдается уменьшение мутности системы во времени, которая является ответственной за адекватную устойчивость этой системы. При значениях величины  $R$  больших, чем  $580:1$ , наблюдается некоторая стабилизация нанокompозитной системы, что согласуется с данными по исследованиям вязкости для этой же системы [9].

Таким образом, увеличение концентрации мелких сферических наночастиц  $\text{SiO}_2$  сначала приводит к дестабилизации системы (при  $R < 60$ ), но при дальнейшем увеличении ее (при  $R \approx 580$ ) наблюдается стабилизация нанокompозитной системы  $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$ .

Одним из наиболее информативных методов для изучения нано-

композитной системы  $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$  оказался метод светорассеяния в электрическом поле. Рассматривая зависимость ЭОЭ от квадрата напряженности электрического поля можно условно выделить три области, характеризующиеся разными типами ориентации. В диапазоне квадратов напряженностей от 0 до  $12 \cdot 10^9 \text{ В}^2/\text{м}^2$  наблюдается линейная зависимость ЭОЭ от квадрата напряженности электрического поля, что является характерным при низких степенях ориентации. В диапазоне  $E \approx (12-20) \cdot 10^9 \text{ В}^2/\text{м}^2$  — умеренная степень ориентации при которой форма кривой до насыщения зависит от оптических, геометрических и электрических параметров частиц, а также их полидисперсности. При значениях  $E > 20 \cdot 10^9 \text{ В}^2/\text{м}^2$  наблюдается полная (насыщенность ЭОЭ) степень ориентации, характеризующаяся зависимостью только от оптических свойств частиц.

При введении в систему электролита угол наклона кривой 2 (рис. 3) существенно меняется, что можно объяснить исходя из представлений о двойном электрическом слое, по модели Штерна. Здесь ДЭС делится на два слоя: плотный слой, образующийся ионами непосредственно связанными с поверхностью; диффузионный слой, включающий противоионы, находящиеся на некотором расстоянии от поверхности.

Таким образом при введении в систему электролита, наблюдается уменьшение толщины ДЭС, что в свою очередь приводит к тому, что только при увеличении напряженности электрического поля можно достичь эффекта полной ориентации. Для исследуемой системы этого не удалось достичь, о чем и свидетельствует кривая 2 (рис. 3).

Поскольку нанокompозитная система была приготовлена с помощью электролита, то и кривые рис. 3 показаны при низкой степени ориентации в рамках теории [7].

При значениях  $R = 58$  по данным двух разных методов (электрооптического и микроэлектрофореза) наблюдается изоэлектрическая точка, которая соответствует отсутствию электрооптического эффекта и нулевому значению для  $\xi$ -потенциала.

#### 4. ВЫВОДЫ

Введение наноразмерных частиц  $\text{SiO}_2$  в дисперсию сфероидальных частиц  $\beta\text{-FeOOH}$  позволяет регулировать устойчивостью данных дисперсий. С помощью электрооптического метода светорассеяния, электрофоретического метода и вискозиметрии показано, что при значениях отношений  $R < 60$  наблюдается уменьшение электрооптического эффекта нанокompозитной системы, изменение знака заряда поверхности частиц  $\beta\text{-FeOOH}$  при увеличении концентрации наночастиц  $\text{SiO}_2$ .

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ральф К. Айлер, *Коллоидная химия кремнезема и силикатов* (Под ред.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СИСТЕМЫ  $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$

1. Н. А. Торопова) (Москва: 1959).
2. Г. Р. Кройт, *Наука о коллоидах* (Москва: Изд-во иностранной литературы: 1955).
3. E. Matijević, *Surface and Colloid Science* (New York–London–Sydney–Toronto: John Wiley & Sons: 1973).
4. Д. А. Фридрихсберг, *Курс коллоидной химии* (Ленинград: Химия: 1974).
5. С. С. Зовжжкий, *Курс коллоидной химии* (Москва: Изд-во 2-е: 1975).
6. H. Zocher, W Heller, *Z. Anorgan. und Allgem. Chem.*, 1/2: 186 (1930).
7. С. Стоилов, В. Н. Шилов, С. С. Духин, С. Соколов, В. Петканчин, *Электрооптика коллоидов* (Под ред. С. С. Духина) (Киев: Наукова думка: 1977).
8. М. В. Булава, *Электрични моменти на коллоидни частици и строеж на двойния електричен слой* (Дис... канд. хим. наук) (София: ИФХ БАН: 1982).
9. О. Л. Алексеев, Г. М. Біла, *Доповіди НАН України*, № 5: (2001).
10. О. Л. Алексеев, Г. М. Біла, *Укр. хім. журн.*, 7: 85 (2002).
11. G. Bila, M. Buleva, I. Petkanchin, S. Stoylov, *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 54: 65 (2001).