

Р. Р. Мансуров, А. П. Сафронов,
Н. В. Лакиза, Д. В. Лейман

Уральский федеральный университет, 620002,
Екатеринбург, ул. Мира, 19.

Адсорбция TX-100 и SDBS на поверхности нанопорошков Al_2O_3 и $\gamma-Fe_2O_3$ из водных растворов*

Методом УФ-спектрофотометрии были исследованы адсорбционные равновесия в водных наносuspensionях оксидов алюминия и железа, стабилизированных SDBS и TX-100. Установлено, что неионогенный ПАВ TritonX-100 не адсорбируется из водного раствора на гидрофильной поверхности наночастиц оксидов как алюминия, так и железа. В то же время для анионного ПАВ SDBS адсорбция наблюдалась на наночастицах обоих оксидов. В исследованном диапазоне концентраций изотермы адсорбции SDBS из водного раствора на поверхностях наночастиц Al_2O_3 и $\gamma-Fe_2O_3$ не достигают насыщения. Долю поверхности частиц, занятых молекулами ПАВ, оценивали на основании величины площади молекулы SDBS в адсорбционном слое, которая была получена из изотерм поверхностного натяжения ($0,10 \text{ нм}^2$)⁴. Расчеты показали, что при исследованных концентрациях SDBS для Al_2O_3 было занято приблизительно до 30 % площади поверхности наночастиц, а для $\gamma-Fe_2O_3$ – до 10 %.

* Работа выполнена при поддержке проектов фундаментальных исследований, финансируемых УрО РАН.

© Мансуров Р. Р., Сафронов А. П., Лакиза Н. В., Лейман Д. В., 2014

Введение

В современных нанотехнологиях одними из перспективных материалов являются наночастицы оксидов металлов. Наиболее широко используются оксиды железа, алюминия, титана, цинка, никеля и циркония. Эти материалы применяются в различных областях науки, технологии и промышленности. Например, оксиды железа и

алюминия находят применение в медицине из-за отсутствия токсического действия на организм [1]. Помимо медицинского применения, наночастицы оксидов металлов являются основой для получения защитных покрытий, керамики, катализаторов и новых эффективных теплоносителей [2].

Технологии практического использования наночастиц оксидов металлов основаны на получении из них суспензий. Но получаемые наносуспензии, как и любая другая коллоидная система, не являются устойчивыми вследствие агрегации наночастиц дисперсной фазы. Это закономерно, так как агрегация является термодинамически выгодным процессом, поскольку при этом уменьшается поверхность раздела фаз и, соответственно, снижается поверхностная свободная энергия частиц дисперсной фазы. Таким образом, главной проблемой практического использования наночастиц оксидов металлов является стабильность образующихся ими суспензий, так как для практического применения необходимы устойчивые суспензии с узким распределением частиц по размерам. В настоящее время для предотвращения агрегации и/или уменьшения размеров агрегатов наночастиц используют, среди прочего, специальные добавки – дисперсанты. Поверхностно-актив-

ные вещества (ПАВ) являются одними из самых эффективных дисперсантов. ПАВ, адсорбируясь на границе раздела «жидкость – твердая поверхность», понижают поверхностную энергию диспергированных в жидкой среде частиц, предотвращая тем самым их агрегацию.

Несмотря на насущную необходимость, в литературе имеется весьма ограниченное число работ, посвященных детальному изучению стабилизации наносуспензий оксидов металлов ПАВ [2, 3]. На современном этапе исследования пока только точно установлено, что стабилизация суспензий идет за счет адсорбции ПАВ на наночастицах. Таким образом, становится актуальной задача накопления экспериментальных данных по адсорбции ПАВ на наночастицах суспензий оксидов металлов.

Целью данной работы является изучение адсорбционных равновесий в водных наносуспензиях оксидов алюминия и железа, стабилизированных SDBS и TX-100.

Объекты и методы исследования

Для получения водных наносуспензий использовали нанопорошки Al_2O_3 и $\gamma-Fe_2O_3$, электронные микрофотографии которых представлены на рис. 1.

Нанопорошок Al_2O_3 производства Inframat Advanced Materials (IAM, США) был получен методом плазменного распыления. Значение удельной поверхности по данным низкотемпературной сорбции паров азота на установке Micromeritics TriStar 3000 составило $9 \text{ м}^2/\text{г}$. Эффективный средний диаметр частиц составляет 185 нм .

Нанопорошок $\gamma-Fe_2O_3$ был получен методом электрического

взрыва проволоки (ЭВП) в Институте электрофизики УрО РАН. Значение удельной поверхности по данным низкотемпературной сорбции паров азота на установке Micromeritics TriStar 3000 составило $20 \text{ м}^2/\text{г}$. Эффективный средний диаметр частиц составляет 65 нм .

На основе нанопорошков готовили адсорбционные системы следующим образом: 15 мл водного раствора ПАВ с 1 г нанопорошка подвергали обработке на ультразвуковой ванне мощностью 90 Вт в течение одного часа при $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученные суспензии оставля-

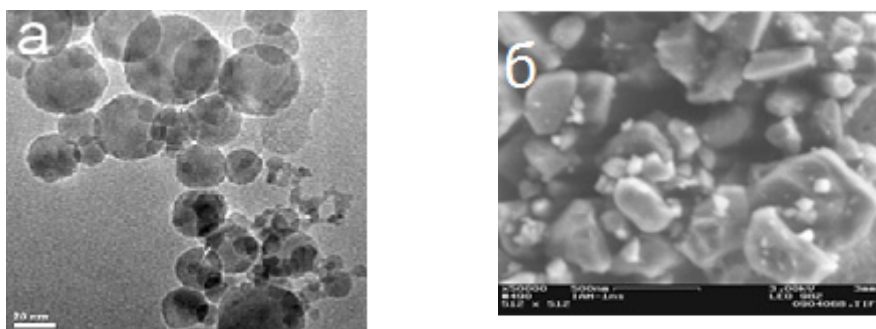


Рис. 1. Электронные микрофотографии наночастиц порошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$:
 а – (ПЭМ, JEOLJEM 2100) и Al_2O_3 , б – (РЭМ, Karl-ZeissLEO 982)

ли в темноте на 5 суток для установления адсорбционного равновесия. Для корректного измерения остаточной концентрации ПАВ суспензии перед измерением на спектрофотометре подвергали центрифугированию в течение 15 минут при 9000 об/мин.

В качестве дисперсантов использовали поверхностно-активные вещества различной природы. В качестве анионного ПАВ был взят додецилбензолсульфонат натрия (SDBS) производства AcrosOrganics, в качестве неионогенного ПАВ – октилфеноксиполиэтоксизтанол (TritonX-100) производства

Merck. ККМ водных растворов SDBS и TX-100 составляет 0,6 и 0,2 г/л (1,8 ммоль/л и 0,32 ммоль/л), соответственно [4].

Для определения величины адсорбции SDBS и TX-100 из водного раствора на наночастицах Al_2O_3 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ был использован метод спектрофотометрии в УФ-области. УФ-спектры поглощения водных растворов ПАВ были получены на спектрофотометре Heliosa. Измерения проводились в кварцевой кювете толщиной 1 см на диапазоне длин волн 190–350 нм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены УФ-спектры поглощения водных растворов TX-100 и SDBS концентраций до и после ККМ. В качестве характеристических были выбраны полосы, отвечающие пикам поглощения: 224 нм и 276 нм для водных растворов TX-100 концентраций до и после ККМ, соответственно; 224 нм и 260 нм для водных растворов SDBS концентраций до и после ККМ, соответственно.

Известно, что поглощение в УФ-области определяется наличием в ненасыщенных связях легко возбу-

димых π -электронов. В случае исследованных ПАВ поглощение в УФ-области обусловлено наличием у обоих ПАВ бензольного кольца. По данным молекулярного моделирования в программе CAChe 7.5 методом ZINDO в геометрии PM5 было установлено, что полоса поглощения 224 нм соответствует электронному переходу $\text{V3MO} \Rightarrow \text{H3CMO}+1$, а полосы 260 и 276 нм – переходу $\text{V3MO} \Rightarrow \text{H3CMO}$.

На основании полученных УФ-спектров для ряда концентраций водных растворов TX-100 и SDBS

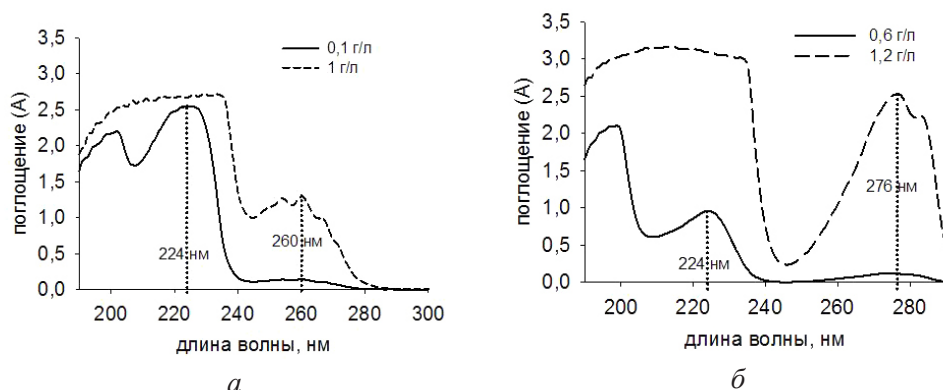


Рис. 2. УФ-спектры поглощения водных растворов TX-100 (а) и SDBS (б) концентраций до и после ККМ

были получены калибровочные графики, по которым, используя закон Бугера – Ламберта – Бера, определяли остаточную концентрацию ПАВ в наносuspensionях оксидов металлов после адсорбции. Для количественного определения адсорбции измеряли разность интенсивностей поглощения до и после адсорбции на соответствующих характеристических полосах поглощения.

На основании полученных УФ-спектров адсорбционных систем было установлено, что TX-100 не ад-

сорбировался из водного раствора на наночастицах $\gamma-Fe_2O_3$ и Al_2O_3 . Это проявлялось в том, что поглощение в УФ-области до и после выдерживания наночастиц $\gamma-Fe_2O_3$ в течение 5 суток в водном растворе TX-100 было неизменно (рис. 3). Интересно отметить тот факт, что в случае наносuspensionии оксида алюминия наблюдали даже увеличение концентрации TX-100 в дисперсионной среде (рис. 4), что формально отвечает отрицательной адсорбции. По-видимому, это связано с тем, что неионогенный ПАВ вытесняется из по-

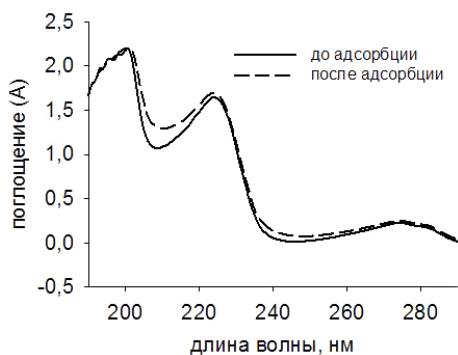


Рис. 3. УФ-спектр поглощения водного раствора TX-100 концентрации 0,1 г/л до и после адсорбции на наночастицах $\gamma-Fe_2O_3$

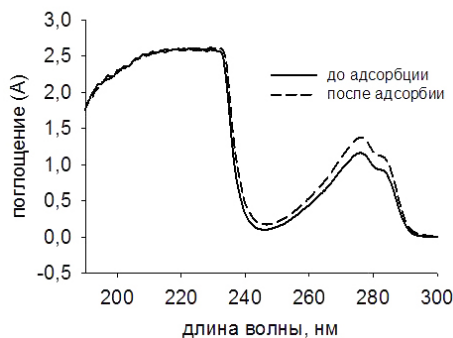


Рис. 4. УФ-спектр поглощения водного раствора TX-100 концентрации 0,5 г/л до и после адсорбции на наночастицах Al_2O_3

верхностных слоев вблизи частиц в объем раствора.

В отличие от неионогенного ПАВ TX-100, для адсорбционных систем с SDBS поглощения уменьшалась после адсорбции (рис. 5).

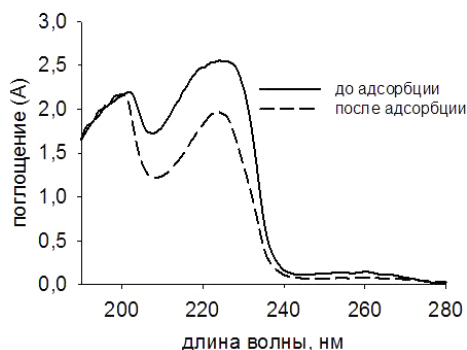


Рис. 5. УФ-спектр поглощения водного раствора SDBS концентрации 0,1 г/л до и после адсорбции на наночастицах Al_2O_3

Заключение

Методом спектрофотометрии были получены УФ-спектры водных растворов TritonX-100 и SDBS концентраций до и после ККМ.

Установлено, что неионогенный ПАВ TritonX-100 не адсорбируется из водного раствора на гидрофильной поверхности наночастиц Al_2O_3 и $\gamma-Fe_2O_3$. В то же время для анионного ПАВ SDBS адсорбция наблюдалась на наночастицах обоих оксидов.

В исследованном диапазоне концентраций изотермы адсорбции SDBS

На основании полученных УФ-спектров адсорбционных систем были построены изотермы адсорбции SDBS из водного раствора на поверхности наночастиц Al_2O_3 и $\gamma-Fe_2O_3$ (рис. 6).

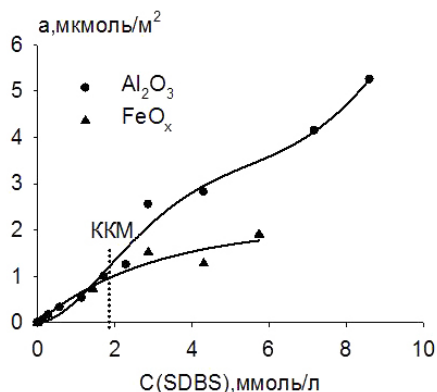


Рис. 6. Изотерма адсорбции SDBS из водного раствора на поверхности наночастиц Al_2O_3 и $\gamma-Fe_2O_3$

из водного раствора на поверхностях наночастиц Al_2O_3 и $\gamma-Fe_2O_3$ не достигают насыщения. Долю поверхности частиц, занятых молекулами ПАВ, оценивали на основании величины площади молекулы SDBS в адсорбционном слое, которая была получена из изотерм поверхностного натяжения ($0,10 \text{ nm}^2$) [4]. Расчеты показали, что при исследованных концентрациях SDBS для Al_2O_3 было занято приблизительно до 30 % площади поверхности наночастиц, а для $\gamma-Fe_2O_3$ – до 10 %.

1. Gao J., Gu H., Xu B. *Accounts Chem. Research*, 2009, 42, 1097.
2. Zhu D., Li X., Wang N., Wang X., Gao J., Li H. *Current Applied Physics*, 2009, 9, 131.
3. Li X., Zhu D., Wang X. *J. Coll. Interface Science*, 2007, 310, 456.
- 4.

5. Mansurov R. R., Leiman D. V. *Problems of theoretical and experimental chemistry. Abs. XXII Russian conference, Ekaterinburg, Russia, 24/04/12-28/04/12.* 2012, 45. [Мансуров Р. Р., Лейман Д. В., Сафронов А. П. // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXII Рос. молодеж. науч. конф.*, Екатеринбург, Россия. 24–28 апреля 2012 года. С. 45].



R. R. Mansurov, A. P. Safronov, N. V. Lakiza, D. V. Leyman

*Ural Federal University,
19, Mira street, 620002, Ekaterinburg*

Adsorption of TX-100 and SDBS on the surface of alumina and maghemite nanoparticles from aqueous solutions

Adsorption equilibriums in aqueous aluminum and iron oxides nanosuspensions stabilized by SDBS and TX-100 were investigated using UV spectrophotometry. It was established that the non-ionic surfactant TritonX-100 is not adsorbed from aqueous solution on a hydrophilic surface of both aluminum and iron oxide nanoparticles. At the same time adsorption of the anionic surfactant SDBS was observed in both oxides nanoparticles. In the investigated range of concentrations adsorption isotherms SDBS from aqueous solution on the surfaces of nanoparticles Al₂O₃ and γ-Fe₂O₃ not reach saturation. The share of the particles surface occupied by surfactant molecules were estimated based on the value of an area of molecules SDBS in the adsorption layer, which was derived from the isotherm of surface tension (0.10 nm²). The calculations showed that at the investigated concentrations SDBS Al₂O₃ employed approximately 30 % of surface of nanoparticles, and for γ-Fe₂O₃ – up to 10%.