

**ВЛИЯНИЕ pH НА КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ
TiO₂ В РАСТВОРЕ ГЛИЦИНА*****Введение***

Наночастицы TiO₂ перспективны в качестве косметических добавок, катализаторов, солнечных элементов, пищевых добавок и компонентов фильтров для очистки воды [1]. В процессе получения и использования наночастицы через различные пути могут попадать в водные среды и взаимодействовать с живыми организмами [2].

Известно, что биологические свойства наночастиц зависят от их агрегационного состояния, определяемого составом окружающей воды, pH, а также свойствами и составом самих наночастиц [3]. Поэтому данные о физико-химических свойствах необходимы для прогнозирования свойств и установления механизмов взаимодействия с клетками. Однако, в силу разнообразия производимых наночастиц в литературе не хватает данных по влиянию pH на коллоидные свойства наночастиц в присутствии аминокислот. Поэтому целью работы являлось определение влияния pH на коллоидные свойства наночастиц TiO₂ в водном растворе глицина.

Экспериментальная часть

В работе использовали наночастицы TiO₂ со средним размером частиц 20 нм, приобретенные у компании PlasmaChem (type P25, Германия, <https://shop.plasmachem.com/>).

Для приготовления суспензий сначала в дистиллированной воде (pH=6.5±0.3, дистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия) доводили pH до 3, 7 и 11 кислотнo-основным титрованием при перемешивании на магнитной мешалке MS3000 (Biosan, Россия, 300 об/мин) 0,1 М растворами NaOH и HNO₃. Значение pH контролировали с помощью pH-метра ST3100 (Ohaus, Россия).

В воду с заданным значением pH добавляли навеску наночастиц и глицина (NH₂-CH₂-COOH, CAS 56-40-6): концентрация наночастиц в суспензии составляла 200 мг/л, а глицина – 0.001 М. Взвешивание веществ проводили с помощью аналитических весов ALC-110d4 (Acculab, Россия, ±0,0001 г). Затем суспензии гомогенизировали в ультразвуковой ванне ODA-LQ40 (ОДА Сервис, Россия, 120 Вт, 40 кГц) в течение 10 мин. Аликвоту суспензии для анализа отбирали с верхней трети объема суспензии и переносили в цилиндрическую стеклянную кювету спектрофотометра (Ø5 мм).

Для изучения седиментации наночастиц измеряли коэффициент светопропускания (T , %) на спектрофотометре PD-303 (Arel, Япония) при 440 нм каждые 10 минут в течение 180 минут, из которого T рассчитывали оптическое поглощение A (1) и остаточную концентрацию частиц в системе C/C_0 (2):

$$A = -\lg \frac{T}{100} \quad (1)$$

$$\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0}, \quad (2)$$

где A – оптическое поглощение в момент времени t , A_0 – начальное оптическое поглощение, C – концентрация в момент времени t , уд.ед., C_0 – начальная концентрация ($C_0=1$ уд.ед).

Для подгонки кинетики седиментации и параметризации седиментации использовали полуэмпирическую модель [4] первого порядка:

$$\frac{C}{C_0} = \left(1 - \frac{C_{res}}{C_0}\right) e^{-k_{sed} \cdot t} + \frac{C_{res}}{C_0} \quad (3)$$

где t – время седиментации, мин; k_{sed} – константа скорости седиментации, мин⁻¹; C_{res} – концентрация неосевших частиц за бесконечное время (180 мин), мг/л; $1 - \frac{C_{res}}{C_0}$ – степень осаждения частиц.

Коллоидные свойства наночастиц (распределение частиц по размерам и ζ -потенциал) измеряли на анализаторе Zetasizer Nano (Malvern, США, He-Ne-лазер, 4 мВт, 633 нм). Измерения проводили в углу обнаружения 173°, позиции в кювете автоматически определялись программным обеспечением. Для измерений 1 мл суспензии помещали в U-образную полистирольную кювету. Измерения проводили не менее трех раз при 25°C. Из данных распределения (q_i – доля частиц (%) с диаметром d_i) рассчитывали средний размер агрегатов d_{cp} :

$$d_{cp} = \sum d_i \frac{q_i}{100} \quad (4)$$

Результаты и обсуждение

Установлено, что при отклонении рН от нейтральной, размеры агрегатов уменьшаются: в ряду рН 3...7...11 величина d_{cp} составляет 147...507...245 нм (рис.1а). Агрегацию частиц в нейтральной среде подтверждают данные измерения заряда: при рН=7 наименьший заряд по абсолютной величине. В целом, влияние увеличения рН на ζ -потенциал в растворе глицина описывается нисходящей функцией (рис.1), что согласуется с ранее опубликованными результатами на наночастицы TiO₂ [5].

Влияние рН на осаждение наночастиц существенно. Видно, при рН=3 осаждение исследуемых наночастиц едва заметно, при увеличе-

нии pH значительно ускоряется осаждение частиц. Например, через 3 ч концентрация частиц составила 4.8 и 68.8 %, соответственно при pH 3 и 7 (рис.1б). При pH=11 исследуемые частицы имеют максимальную скорость осаждения.

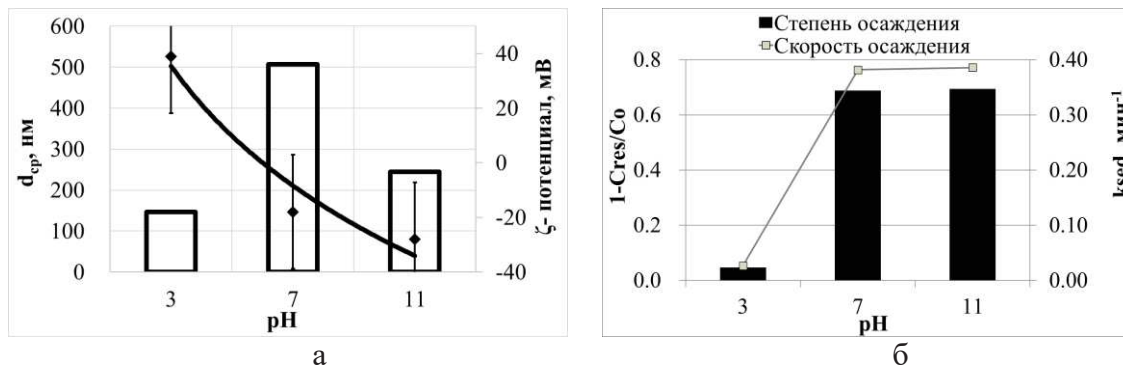


Рисунок 1 – Влияние pH на изменение ζ -потенциала (мВ) и среднего размера (d_{cp} , нм) (а) и на скорость осаждения (k_{sed} , мин⁻¹) и степень осаждения ($1-C_{res}/C_0$, уд.ед.) (б) наночастиц TiO₂ в растворе глицина.

Результаты дисперсионного, электрокинетического и седиментационного анализа согласуются между собой в кислой и нейтральной среде. Однако, при pH=11, где образуются не самые крупные агрегаты, скорость седиментации все равно сохраняется большой, как при pH=7. Вероятно, в щелочной среде, частицы с малым зарядом поверхности претерпевают дополнительную агрегацию в течение эксперимента, что, соответственно, приводит к седиментации.

Заключение

На примере наночастиц TiO₂ со средним размером ~20 нм продемонстрировано влияние pH на размер, заряд и осаждение наночастиц в суспензиях глицина.

Показано, что в нейтральной среде для суспензий характерна интенсивная агрегация, а при отклонении от pH=7 размер частиц уменьшается. При увеличении pH скорость и степень осаждения частиц в суспензиях увеличивается.

Результаты получены с применением оборудования ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710

ЛИТЕРАТУРА

1. Colmenares J.C., Aramendía M.A., Marinas A., Marinas J.M., Urbano F.J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems // *Applied Catalysis A: General.* – 2006. – Vol.306. – P.120-127.
2. Baker T.J., Tyler C.R., Galloway T.S. Impacts of metal and metal oxide nanoparticles on marine organisms // *Environmental Pollution.* – 2014. – Vol.186. – P.257-271.

3. Farre M., Gajda-Schranz K., Kantiani L., Barcelo D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – Vol.393. – P.81-95.

4. Quik J.T.K., Stuart M.C., Wouterse M., Peijnenburg W., Hendriks A.J., Meent D. Natural colloids are the dominant factor in the sedimentation of nanoparticles // Environmental Toxicology and Chemistry. – 2012. – Vol.31. – P. 1019-1022.

5. Ustunol I.B., Gonzalez-Pech N.I., Grassian V.H. pH-dependent adsorption of α -amino acids, lysine, glutamic acid, serine and glycine, on TiO₂ nanoparticle surfaces // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – Vol.554. – P.362-33.

УДК 537.226

¹Д.С. Золотухин, ¹А.С. Леньшин, ¹П.В. Середин

¹Воронежский государственный университет
(г. Воронеж, Российская Федерация);

²А.М. Мизеров (СПбАУ РАН, Академический университет
(г. Санкт-Петербург, Российская Федерация)

ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР GaN и AlGaN, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-АКТИВИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БУФЕРНОГО СЛОЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

В настоящее время большой интерес вызывают гетероструктуры на основе (Al,In,Ga)N системы материалов, которая используется как для изготовления радиационно-стойких, высокотемпературных транзисторов с высокой подвижностью (HEMT), так и для оптоэлектронных приборов ультрафиолетового диапазона. Объединение АІІN материалов с кремниевой схемой обработки сигнала открывает широкое поле для появления новых функциональных устройств, которые объединили бы в себе высокие оптоэлектронные свойства АІІN и развитые, более экономичные технологии на основе подложек Si.

Однако, формирование гетероструктур ІІІ-N/Si все еще значительно затруднено в силу различий в свойствах материалов: разница в коэффициентах температурного расширения (КТР) и параметрах решетки приводит к генерации высокой плотности прорастающих дислокаций и прочих дефектов и ухудшает приборные характеристики конечных устройств.