

Получение наночастиц в обратных микроэмульсиях

С.А.Товстун, В.Ф.Разумов

Учреждение Российской академии наук

Институт проблем химической физики РАН

142432 Черногловка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496) 522–1770

Обобщены экспериментальные данные и результаты теоретических исследований в области синтеза наночастиц путем конденсации продуктов химических реакций в обратных микроэмульсиях. Особое внимание уделено анализу механизмов зарождения и роста наночастиц.
Библиография — 252 ссылки.

Оглавление

I. Введение	996
II. Общая характеристика метода	997
III. Экспериментальные данные	999
IV. Теоретические представления	1002
V. Компьютерное моделирование	1007
VI. Заключение	1008

I. Введение

Наночастицы различных веществ с заданными формой, средним размером и полидисперсностью необходимы в разных областях науки и техники. Как правило, исследователи стремятся получить монодисперсные частицы. Классический синтез наночастиц заключается в конденсации продукта химической реакции, проводимой в водном растворе. Однако, как правило, таким способом получают слишком крупные и полидисперсные частицы неправильной формы, что в основном обусловлено коагуляцией. Один из способов нивелирования этих недостатков — проведение реакции в водной псевдофазе обратной микроэмульсии.

Обратная микроэмульсия, или микроэмульсия типа «вода в масле», представляет собой термодинамически стабильную микрогетерогенную систему, состоящую из обратных мицелл (наноразмерных капель воды, покрытых монослоем поверхностно-активного вещества (ПАВ)) в неполяр-

ной жидкости (масле).^{1,2} Вместо воды возможно использование других полярных растворителей, например спиртов. В качестве неполярной жидкости обычно применяют углеводороды, но возможно также использование диоксида углерода в сверхкритическом состоянии.^{3,4} Формулы типичных ПАВ, необходимых для приготовления обратных микроэмульсий, приведены в табл. 1.

Монослой ПАВ на поверхности обратной мицеллы часто называют ее оболочкой, а каплю воды внутри обратной мицеллы — водным пулом, имея в виду ее относительную изолированность от других капель воды. За счет броуновского движения обратные мицеллы время от времени сталкиваются друг с другом и с некоторой вероятностью объединяются в димеры, которые затем вновь распадаются. Такой процесс слияния – распада обратных мицелл приводит к обмену содержимым водных пулов и называется межмицеллярным обменом. Наличие межмицеллярного обмена позволяет рассматривать совокупность водных пулов обратных мицелл как единую водную псевдофазу.

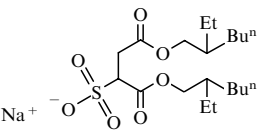
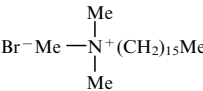
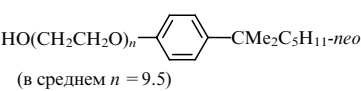
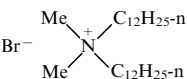
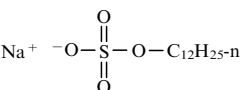
Идея применения обратных микроэмульсий для получения наночастиц с заданными геометрическими характеристиками основана на предположении, что размер наночастиц ограничен оболочкой обратных мицелл, в которых они растут. Поскольку сами обратные мицеллы при этом полагаются монодисперсными (хотя это не совсем так),⁵ то ожидается, что и получаемые в них наночастицы также должны быть монодисперсными. Более того, в соответствии с такой логикой, размер синтезируемых наночастиц можно варьировать, поскольку размером обратных мицелл легко управлять, изменяя концентрации воды и ПАВ: радиус водного пула сферической обратной мицеллы растет с увеличением отношения (W) концентрации воды к концентрации ПАВ.⁶

С.А.Товстун. Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории фотоники наноразмерных структур ИПХФ РАН. Телефон: (915)278–3943, e-mail: tovstun@icp.ac.ru
Область научных интересов: зарождение и рост наночастиц из пересыщенных жидких растворов, агрегативное равновесие в жидких растворах.

В.Ф.Разумов. Член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон: (496)522–4476, e-mail: razumov@icp.ac.ru
Область научных интересов: супрамолекулярные системы, наночастицы; кинетика химических реакций, контролируемых межмицеллярным обменом.

Дата поступления 7 апреля 2010 г.

Таблица 1. Поверхностно-активные вещества, наиболее часто используемые при синтезе наночастиц в обратных эмульсиях.

Формула ПАВ	Полное название ПАВ	Краткое название или аббревиатура
 $\text{Na}^+ \text{ } ^-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Et})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Et})-\text{O}-\text{Bu}^n$	Бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия	Aerosol OT, AOT
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_i(\text{CH}_2)_{i-1}\text{Me}$	Моно- <i>n</i> -алкиловый эфир полиэтиленгликоля	C _{<i>E_j</i>}
 $\text{Br}^--\text{Me}-\text{N}^+(\text{Me})_3(\text{CH}_2)_{15}\text{Me}$	Бромидцетилтриметиламмоний	CTAB
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19-n}$	Моно-нонилфениловый эфир полиэтиленгликоля	NP
 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CMe}_2\text{C}_3\text{H}_{11-n}\text{neo}$ (в среднем $n = 9.5$)	Моно- <i>n</i> -(1,1,3,3-тетраметилбутил)фениловый эфир полиэтиленгликоля	TX-100, Triton X-100
 $\text{Br}^--\text{Me}-\text{N}^+(\text{Me})_3\text{C}_{12}\text{H}_{25-n}$	Бромид дидодецилдиметиламмония	DDAB
 $\text{Na}^+ \text{ } ^-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{C}_{12}\text{H}_{25-n}$	Додоцилсульфат натрия	SDS

Чаще всего используют сферические обратные мицеллы, однако возможны и другие формы. В этом случае в рамках изложенной идеи ожидается, что и синтезируемые частицы могут быть несферическими.

При выборе метода получения наночастиц, в частности когда необходимо принять решение об использовании обратных микроэмульсий и моделей, которыми следует руководствоваться при планировании синтеза, необходимо ответить на следующие вопросы.

— Можно ли данным методом получать монодисперсные наночастицы заданного размера?

— Годится ли метод для получения наночастиц различных классов веществ?

— Ограничен ли рост наночастиц оболочками обратных мицелл?

— Существуют ли модели, описывающие рост наночастиц в обратных микроэмульсиях?

Имеющиеся обзоры^{7–23} по методу синтеза наночастиц в обратных микроэмульсиях не дают полных ответов на перечисленные вопросы. Вместе с тем после публикации первой работы²⁴ в этой области в 1982 г. вышло множество статей, посвященных получению наночастиц в обратных микроэмульсиях (~10 000, согласно данным поисковой системы scholar.google.com), содержащих материал, анализ которого поможет ответить на поставленные выше вопросы.

II. Общая характеристика метода

1. История возникновения

В работах^{16, 19, 24} можно найти указание на то, что метод синтеза наночастиц в обратных микроэмульсиях предложили

в середине 70-х годов XX в. Фриберг и Голт.[†] В работе²⁶ исследовался процесс каталитического гидрирования гексена, и было сказано, что наночастицы получали восстановлением платины из соли в обратных микроэмульсиях и они имели очень узкое распределение по размерам. В 1981 г. была подана заявка на патент на новый метод синтеза; в 1982 г. опубликована первая работа по этому методу — статья²⁴ с его подробным описанием. Авторы данной работы восстановлением из соединений H_2PtCl_6 , RhCl_3 , PdCl_2 и IrCl_3 , растворенных в пулах обратных микроэмульсий, получали наночастицы Pt, Pd, Rh и Ir размерами 3–5 нм и полидисперсностью 10%. В качестве восстановителей применяли гидразин и водород. Впоследствии (в период с 1982 по 1986 г.) вышло несколько публикаций^{27–35} других авторов по синтезу наночастиц в обратных микроэмульсиях. В части этих работ нет ссылок на исследования^{24–26}, поэтому, возможно, что в некоторых из них метод предложен независимо.

Изначально предполагалось, что в каждой обратной мицелле зарождается по одной частице и весь содержащийся

[†] Голт работал во Франции в Университете Страсбурга и занимался изучением катализа реакций изомеризации и гидрирования углеводородов с помощью металлических наночастиц. В 1976 г. он навестил Фриберга, который работал в Швеции в Институте химии поверхности, и рассказал ему о необходимости создания метода получения наноразмерных частиц для катализа. Фриберг занимался обратными микроэмульсиями и предложил использовать их для синтеза наночастиц. Вскоре после этого Фриберг уехал в США, а Голт скончался. В результате ими не опубликованы работы по синтезу наночастиц в обратных микроэмульсиях. Данный метод получения наночастиц использовала Бутонне — сотрудница Голта.^{25, 26}

в ее водном пуле реагент идет на рост частиц.³⁶ Межмицеллярный обмен при этом не учитывался, а мицеллы считались монодисперсными. В соответствии с такими представлениями, синтез наночастиц в обратных микроэмульсиях должен иметь серьезные преимущества перед методами синтеза в обычных растворах. Во-первых, небольшой размер мицелл позволяет получать маленькие частицы, поскольку в их пулах мало реагентов для роста. Во-вторых, размером пулов мицелл легко управлять, меняя соотношение концентраций воды и ПАВ. В-третьих, монодисперсностью мицелл обусловлена монодисперсность синтезируемых в них частиц.^{26, 30, 36}

Однако авторы метода быстро поняли, что их концепция неверна. Так, в работе²⁴ написано: «Заманчиво предположить, что каждая частица образуется из одной-единственной обратной мицеллы». Но далее указывается, что получающийся в таком предположении размер оказывается гораздо меньше, чем наблюдаемый в эксперименте. При правильном описании роста наночастиц в обратных мицеллах необходимо учитывать межмицеллярный обмен: реально на формирование одной частицы затрачиваются реагенты из множества мицелл. Таким образом, метод появился с изначально неверным обоснованием, не учитывающим межмицеллярного обмена, но вместе с тем синтезированные данным методом частицы были действительно меньше и однороднее, чем полученные в обычных водных растворах.

Новое обоснование эффективности метода появилось в начале 90-х годов прошлого века и до сих пор разделяется многими исследователями. Оно состоит в том, что размер частиц ограничен размером мицелл, в которых они синтезируются, поскольку монослой ПАВ на границе пула не дает частицам расти. По-видимому, впервые эта идея была изложена в 1987 г. в работе Фендлера⁷.

2. Различные варианты метода

Существует несколько вариантов синтеза наночастиц в обратных микроэмульсиях, отличающихся способом введения реагентов, необходимых для химической реакции. Самый распространенный вариант состоит в слиянии двух микроэмульсий, в водных псевдофазах которых растворены необходимые реагенты.^{30, 31, 37–143} Возможен также вариант слияния растворов обратных мицелл, в которых не содержится вода, но солубилизированы реагенты, необходимые для синтеза наночастиц.¹⁴⁴ Часто используют метод смешения микроэмульсии, содержащей один из реагентов, с раствором второго реагента в воде или в масле.^{24, 30, 32, 34, 36, 53, 65, 99, 109, 145–179} При таком смешении устойчивая однофазная микроэмульсия может не образоваться, но иногда удается получить частицы с довольно узким распределением по размерам.^{180, 181} Часто один из реагентов растворен в водной псевдофазе микроэмульсии, а второй в газообразном состоянии барботируется через нее.^{24, 27, 33, 36, 48, 182–187}

В некоторых случаях все реагенты солубилизируются в одной микроэмульсии, а реакция стимулируется электромагнитным излучением^{28, 29, 53, 151, 188} или нагревом.^{189–191} Солубилизировать все реагенты в одну микроэмульсию можно также, если время протекания реакций меньше времени перемешивания.^{179, 192–195}

Иногда использование обратных мицелл для синтеза наночастиц не связано с проведением в них химических реакций. Так, безводные обратные мицеллы за счет солубилизации в своих полярных ядрах твердых веществ способны их диспергировать с образованием наночастиц.^{196–201} Рас-

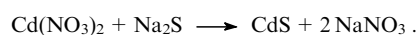
твор обратных мицелл также можно использовать в качестве среды для переноса реагентов от одной твердой фазы к другой и для диспергирования образующегося продукта реакции.²⁰²

Существуют различные режимы смешения реагентов: вливание одной микроэмульсии в другую с постоянной скоростью,^{203–207} медленное вливание реагента или его раствора в микроэмульсию,^{120, 208} вливание двух водных растворов реагента в микроэмульсию,²⁰⁹ медленное вливание двух микроэмульсий в третью.^{210–212}

Если в синтезе наночастиц участвует ион металла, то для приготовления микроэмульсии, содержащей этот металл, обычно используют водный раствор его соли. Однако существует другой способ — использование для приготовления микроэмульсии ионного ПАВ, в котором противоион участвует в реакции.⁴⁵ Чтобы получить такое ПАВ, можно, например, заменить ион натрия в АОТ на ион другого металла.

3. Химический состав наночастиц, синтезируемых в обратных микроэмульсиях

В обратных микроэмульсиях синтезируют преимущественно наночастицы неорганических веществ — солей, металлов, оксидов. Как правило, наночастицы солей получают реакцией ионного обмена. Например, наночастицы сульфида кадмия могут образоваться в результате слияния микроэмульсий, в одной из которых солубилизирован нитрат кадмия, а в другой — сульфид натрия,



Наночастицы металлов синтезируют путем восстановления их соединений с помощью радиолиза, под действием боргидрида натрия, гидразина, металлического натрия⁵³ и т.д. Так, частицы золота часто получают восстановлением золотохлористоводородной кислоты, а частицы серебра — восстановлением нитрата серебра. Оксиды TiO_2 и SiO_2 получают гидролизом соответственно $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ и $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Иногда частицы, синтезируемые в обратных микроэмульсиях, не являются требуемым конечным продуктом, поэтому их подвергают дополнительной обработке. Так, в работах^{46, 50, 54, 56, 62, 73, 80} были получены ферромагнетики ($\text{BaF}_{12}\text{O}_{19}$, CoFe_2O_4), высокотемпературные сверхпроводники ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, BiPbSrCaCuO) и катализаторы (TiO_2) путем отжига наночастиц соответствующих оксалатов, карбонатов или гидроксидов металлов, синтезированных в обратных мицеллах.

Наночастицы органических веществ в обратных мицеллах синтезируют крайне редко. Таким образом были получены наночастицы латекса,^{28, 35} холестерина, ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида) и этилванилина (4-гидрокси-3-этоксибензальдегида),^{200, 213} J-агрегаты цианиновых красителей.²¹⁴

Как правило, выбор синтезируемых веществ определяется возможностями их практического применения. Изначально наночастицы в обратных мицеллах получали с целью их использования в качестве катализаторов. Синтез в обратных мицеллах позволяет достаточно просто получать весьма малые частицы с большим отношением площади поверхности к объему, что имеет значение при оценке эффективности работы катализатора. В качестве примеров материалов для катализа, синтезированных в обратных микроэмульсиях, можно привести следующие: платина, борид никеля³² (катализ процессов гидрирования непредельных углеводородов), железо⁵³ (катализ синтеза аммиака, про-

Таблица 2. Наночастицы, наиболее часто синтезируемые в обратных микроэмульсиях.

Вещество	<i>l</i> , % (см. ^а)	Ссылки	Вещество	<i>l</i> , % (см. ^а)	Ссылки
CdS	15–22	33, 37–40, 45, 43, 48, 52, 53, 63	Ag	39	49
	9.5–12	64, 66, 78, 98		44	53, 61
	15–20	100		43	83
	25	112, 115, 123, 127		29–107	101
	12–18	139, 141, 185, 189, 194		37	119
	24	195, 205		33	124
Au	—	206	AgBr	31–37	134
	14–28	29, 53, 57		40	148
	15	75, 76, 99		30	41, 44, 51
	13–37	109		11–38	69
	28	111, 113, 129, 133, 143		45–60	79, 89, 105, 116–118, 172
	40	148		34–63	178
Cu	5–20	151	TiO ₂	8.2–169	73, 192, 152, 159, 168, 170, 179, 193, 208
	6–32	188, 207		—	77, 84, 86, 96, 102, 125
	10–50	55, 58	BaSO ₄	—	—
	9–39	63		25	146
	10–34	119, 153	CdSe	9–15	174
	10–30	154		—	177, 191, 206
Pd	12	156	SiO ₂	4	65
	11–31	160		8.5	147
	—	163, 164, 166		4.5–11.5	161
	13	24, 36, 53, 74, 93		3–33	165, 175
	23	99, 107	Ag ₂ S	30	47, 123, 155
	9.3–23	132		28	158, 171
Pt	7.1–23	145, 203	PbS	22	38, 60, 71, 87, 205
	11	204		—	47, 79, 104, 114, 118, 130, 142
	10	24, 36	AgI	—	—
	11–13	53, 57		22	86, 131, 182
	18	94, 110, 124	CaCO ₃	18–34	183
	10	145		15	184
AgCl	38	149	ZnS	—	64, 66, 90, 92
	19–32	31, 47, 79, 88		—	24, 36, 53, 145
	40–55	117, 118, 120	Rh	—	—
	18.3	210, 211		6.1–12	30, 111, 173
	—	212	Fe ₃ O ₄	25–40	153
				—	157
			BaF ₂	—	121, 128
				—	38
			CuS	—	—
				—	—

Примечание. Приведенные значения параметра *l* взяты из работ, номера которых выделены полужирным шрифтом; прочерк означает, что распределение по размерам не указано. ^a *l* — относительная ширина распределения полученных наночастиц по размерам.

песса Фишера–Тропша — преобразования синтез-газа в жидкие углеводороды), сульфид кадмия и оксид титана (катализ фотохимических реакций при облучении светом, в частности разложение воды). В обратных микроэмульсиях получают также смешанные оксиды и соли. Синтез в мицеллах позволяет добиться эффективного перемешивания компонентов на нанометровом уровне. Так были получены высокотемпературные сверхпроводники^{46, 54, 62} и ферриты.^{111, 173} Последние применяют в устройствах магнитной записи информации. Вещества, наночастицы которых наиболее часто синтезируют в обратных микроэмульсиях, представлены в табл. 2.

III. Экспериментальные данные

1. Корреляция между размерами наночастиц и мицелл

Авторы многих работ считают, что размер частиц ограничен размером пулов мицелл, в которых они растут.^{13, 46, 47, 50, 54, 56, 62, 64, 80, 82, 107, 115, 118, 141, 150, 174, 205, 215–218} Однако не все исследователи разделяют это предположе-

ние,^{31, 121, 203, 219} а в некоторых экспериментах обнаружено, что оно «не работает».^{81, 100} В ряде случаев отмечено,⁶¹ что размер мицеллы лишь косвенно влияет на размер частиц: мицеллы ограничивают рост частиц посредством ограничения агрегации (при малых значениях отношения *W*). Большинство авторов утверждают, что размер частиц «контролируется» размером пулов мицелл, подразумевая под этим, что размер синтезируемых частиц является функцией размера пула, но совсем не обязательно равен ему. Термин «контроль» следует признать в данном случае неудачным и вводящим в заблуждение, поскольку он предполагает, что размер частиц должен быть функцией одного лишь размера пула, что в большинстве случаев неверно.

Чтобы проверить правильность этого предположения, мы построили диаграмму (рис. 1), отражающую соотношение между диаметрами пулов и частиц для случая мицелл на основе АОТ, поскольку только для этого ПАВ с достаточной степенью надежности установлена связь между *W* и диаметром пула (нм):

$$d_p = 0.35W + 1.$$

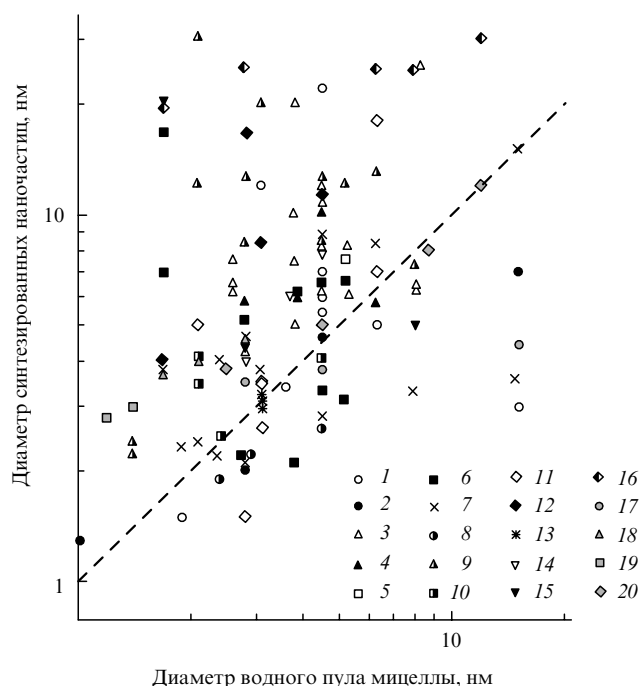


Рис. 1. Соотношение между диаметрами водных пулов обратных мицелл и диаметрами синтезированных в них частиц для случая микроэмульсий на основе АОТ.

Штриховая линия соответствует равенству размеров водного пула и частицы. 1 — Ag,^{83, 101, 119, 124, 134, 155, 158} 2 — Ag₂S,^{123, 155, 158} 3 — AgBr,^{44, 51, 69} 4 — AgCl,^{31, 88} 5 — AgI,¹⁴² 6 — Au,^{57, 207} 7 — CdS,^{39, 45, 48, 52, 64, 78, 98, 123, 127, 139, 141} 8 — CdSe,^{146, 174} 9 — Cu,^{55, 58, 156, 166, 119} 10 — PbS,^{71, 87} 11 — Pd,^{74, 93, 132} 12 — Pt,^{57, 94, 124} 13 — ZnS,^{64, 90, 92} 14 — Co₂B,⁸⁵ 15 — GeO₂,⁹¹ 16 — CaSO₄,⁹⁶ 17 — CdTe,¹⁰⁶ 18 — CuO,¹⁷⁶ 19 — PbI₂,¹⁴⁰ 20 — Fe (см.⁵⁹).

Эта формула получена по данным работы⁶ с учетом того, что толщина мицеллярной оболочки составляет ~1 нм.²²⁰

Линейная зависимость диаметра водного пула обратной мицеллы от молярного отношения W получается из следующих геометрических соображений. Объем ядра обратной мицеллы складывается из объемов молекул воды и полярных групп ПАВ

$$\frac{\pi}{6} d_p^3 = N_a V_a + N_s V_s, \quad (1)$$

где d_p — диаметр водного пула; N_a , N_s — числа молекул воды и ПАВ в обратной мицелле; V_a и V_s — объемы молекул воды и полярных групп ПАВ в обратной мицелле. Площадь поверхности пула обратной мицеллы равна

$$\pi d_p^2 = N_s a_0, \quad (2)$$

где a_0 — площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ на поверхности обратной мицеллы. Поделив уравнение (1) на (2), получим

$$d_p = \frac{6V_a}{a_0} W + \frac{6V_s}{a_0},$$

где

$$W = \frac{N_a}{N_s}.$$

В большинстве случаев средний диаметр синтезируемых частиц отличается от диаметров пулов более чем на 50% (см. рис. 1).

Неспособность мицеллы остановить рост находящейся в ней частицы косвенно подтверждается тем, что сама по себе микроэмульсия часто даже не способна сольubilизировать вполне умеренные количества солей, необходимые для синтеза: размер, положение и форма области стабильности микроэмульсии на ее фазовой диаграмме сильно зависят от концентрации солей в водной псевдофазе.⁶⁹ Поэтому сомнительно, что обратные мицеллы достаточно стабильны, чтобы ограничивать рост частиц.

Действительно, как только размеры частиц достигают размеров пулов, их дальнейшему росту начинают препятствовать мицеллярные оболочки. Поскольку мицеллярные оболочки не являются абсолютно жесткими, обратные мицеллы под давлением растущих в них частиц должны увеличиваться в размерах за счет обмена молекулами воды и ПАВ с другими мицеллами. В результате распределение мицелл отклоняется от равновесного и становится бимодальным, т.е. наряду с мицеллами исходного диаметра появляются мицеллы большего диаметра, в которых находятся растущие частицы. Это приводит к увеличению термодинамического потенциала Гиббса обратных мицелл. В свою очередь, с ростом частиц уменьшается термодинамический потенциал системы — совокупности мицелл с находящимися в них частицами. Рост должен прекратиться при размере частиц, отвечающем минимуму термодинамического потенциала системы (рис. 2). Если рост частиц обусловлен уменьшением их суммарной поверхности, как при оствальдовском созревании или при коагуляции, то можно показать,²²¹ что размер частиц, соответствующий минимуму термодинамического потенциала, можно получить из следующего уравнения:

$$\mu_s(W_0) - \mu_s(W_{\max}) = \sigma a_0, \quad (3)$$

где $\mu_s(W)$ — химический потенциал ПАВ в зависимости от молярного отношения W , W_0 — молярное отношение исходных мицелл диаметром d_0 , $W_{\max}$ — молярное отношение

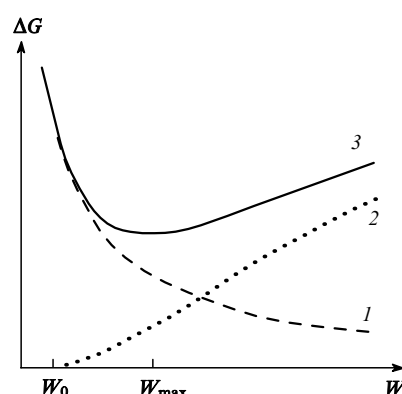


Рис. 2. Качественная зависимость изменения термодинамического потенциала Гиббса от молярного отношения W , характерного для больших мицелл.

1 — убыль термодинамического потенциала системы за счет роста частиц, 2 — зависимость термодинамического потенциала мицелл от W , 3 — суммарное изменение термодинамического потенциала.

мицелл, диаметр которых соответствует диаметру частиц d , σ — поверхностное натяжение частиц.

Оценки по уравнению (3) показали, что при типичных значениях поверхностного натяжения (> 30 мДж·м⁻²) обратные мицеллы не способны ограничивать рост частиц, поскольку при этом данное уравнение не имеет решения. При меньших значениях поверхностного натяжения ограничение возможно, однако равновесный размер частиц оказывается существенно больше размера исходных мицелл.

Таким образом, результаты экспериментальных и теоретических исследований показывают, что размер наночастиц при синтезе в обратных микроэмульсиях не ограничивается размером пулов обратных мицелл. Однако часто отмечается, что при прочих равных условиях размер синтезируемых наночастиц возрастает с увеличением обратных мицелл. На основании данных процитированных выше работ, для таких веществ, как Ag₂S, AgBr, Au, CdS, CdSe и ZnS, можно считать надежно установленным факт увеличения размеров синтезируемых наночастиц с увеличением мицелл.

2. Кинетика роста наночастиц

Кинетика роста наночастиц в обратных мицеллах мало изучена. Полученные к настоящему времени экспериментальные данные недостаточно точны, поэтому трудно установить функциональные соотношения между размером частиц и временем их роста. Такие соотношения были бы весьма полезны при исследовании механизмов роста наночастиц. Тем не менее экспериментальные данные по кинетике роста можно разбить на три группы, — подчиняющиеся логарифмической и степенной зависимостям, а также данные, соответствующие кинетике с остановкой роста. Эти группы соответствуют различным механизмам роста, подробно обсуждаемым ниже (см. раздел IV). Наиболее важными из механизмов являются коагуляционный рост и остальдовское созревание, при котором крупные частицы увеличиваются за счет растворения мелких. При этом рост может происходить либо параллельно с химическими реакциями, поставляющими предшественники, либо при постоянном суммарном количестве вещества, образовавшемся в результате химической реакции на начальной стадии процесса.

Логарифмическая кинетика. В работах ^{64, 71, 78, 79, 98, 142} зависимости диаметров d частиц CdS, ZnS, PbS, AgI, AgBr от времени (t) в процессе роста можно считать логарифмическими

$$d \sim \ln(t + t_0), \quad (4)$$

что может быть результатом описываемого ниже коагуляционного механизма роста. Из-за экспериментальных погрешностей логарифмическую зависимость часто трудно отличить от степенной

$$d \sim t^n \quad (5)$$

с показателем степени n , много меньшим единицы. Например, авторы работ ^{90, 92} на основании анализа кинетики роста частиц ZnS пришли к выводу, что она подчиняется степенной зависимости с показателем степени 0.1. Вместе с тем полученные экспериментальные данные можно описать и в предположении логарифмической зависимости. Логарифмическая зависимость, на наш взгляд, предпочтительнее, поскольку допускает более простую интерпретацию, чем сте-

пенная зависимость с малым показателем степени. Экспериментальные данные по кинетике роста наночастиц Cu, KMnF₃, CdSe, полученные соответственно в работах ^{111, 166, 174}, также можно описать подобными логарифмическими зависимостями.

Степенная кинетика установлена нами при анализе экспериментальных данных по синтезу частиц SiO₂, Cu, AgCl, опубликованных в работах ^{65, 163, 210}. Показатель степени n в зависимости (5) для частиц SiO₂ оказался равным 0.3 (см. ⁶⁵), что соответствует примерно постоянной скорости изменения объема частиц. Для кинетики роста наночастиц меди показатель степени оказался близок к 0.5 (см. ¹⁶³). При синтезе наночастиц в обратных мицеллах на основе NP-6 скорость роста частиц не зависела от концентрации реагентов. ²¹⁰ На этом основании был сделан вывод, что рост происходит за счет остальдовского созревания. При таком механизме должна наблюдаться степенная зависимость размера частиц от времени с показателем степени 1/3. В пределах погрешности полученные экспериментальные данные согласуются с указанной степенной зависимостью, однако с увеличением частиц скорость роста замедляется несколько быстрее.

Кинетика с остановкой роста характеризуется тем, что, начиная с некоторого момента, в пределах экспериментальной погрешности рост можно считать прекратившимся. Об этом свидетельствуют данные по синтезу частиц GeO₂, ⁹¹ Pd, ⁹³ Pt, ⁹⁴ Cu и Ag. ¹¹⁹

Кинетика, при которой скорость роста частиц тем или иным образом лимитируется скоростью подачи или образования предшественников, вряд ли может быть информативна для установления механизма роста. Так, в работе ¹⁹⁴ при синтезе наночастиц CdS обнаружена линейная зависимость объема частиц от времени. Это можно объяснить примерно постоянной скоростью разложения тиацетамида, поставляющего ионы S²⁻ для роста частиц. Отметим также публикацию ¹⁸⁴, в которой рассмотрена кинетика роста частиц CaCO₃ при барботировании CO₂ через микроэмульсию, содержащую Ca(OH)₂. Согласно данным этой работы, оказалось, что объем синтезированных частиц пропорционален количеству поглощенного диоксида углерода.

3. Влияние растворителя

Влияние растворителя сводится в основном к двум факторам. Во-первых, молекулы растворителя встраиваются в мицеллярную оболочку. Считается, что чем массивнее молекула растворителя, тем труднее она встраивается в оболочку и тем больше константа скорости межмицеллярного обмена. Во-вторых, от природы растворителя зависит величина ван-дер-ваальсовых взаимодействий между частицами и мицеллами. Опубликовано несколько исследований, в которых рассмотрено влияние растворителя на рост частиц. При этом были использованы микроэмульсии на основе АОТ.

В работе ⁴³ показано, что начальная стадия роста наночастиц CdS идеально описывается коагуляционной моделью, в которой константа скорости коагуляции заменена на константу скорости межмицеллярного обмена.

При исследовании кинетики роста наночастиц AgBr в микроэмульсиях алканов с разной длиной цепи, ⁴⁴ составляющих масляную фазу, выяснилось, что с увеличением длины цепи возрастают скорость роста и нестабильность раствора. В микроэмульсиях с n -гексаном частицы не выпадают в осадок, по меньшей мере, в течение шести недель. Замена n -гексана на n -гептан или n -октан приводит к несколько большему, но все еще стабильным частицам.

При переходе к *n*-додекану и *n*-тетрадекану происходит флокуляция.

Авторами статьи⁶¹ показано, что при синтезе наночастиц серебра в циклогексане частицы получаются меньше, чем при синтезе в изооктане.

Установлено,¹⁶¹ что частицы SiO₂, синтезированные в циклогексане, меньше, чем синтезированные в гептане. Это можно объяснить большей концентрацией молекул циклогексана в мицеллярной оболочке, приводящей к уменьшению размеров мицеллы. Данное объяснение отличается от более распространенного, согласно которому встраивание молекул растворителя в оболочку меняет константу скорости межмицеллярного обмена.

В работах^{88, 101} изучалось влияние скорости межмицеллярного обмена на рост частиц AgCl и Ag. В качестве неполярных сред были использованы циклогексан, гептан и декан, для которых константы скорости межмицеллярного обмена составляли соответственно 10⁶, 10⁷ и 10⁸ л · моль⁻¹ · с⁻¹. Максимальный размер частиц получен для гептана. В случае AgCl этот факт пытались объяснить влиянием скорости обмена на скорость зарождения и роста частиц, а в случае Ag — неполным протеканием реакции.

При изучении влияния природы растворителя на рост наночастиц меди выяснилось,¹⁶⁶ что начальная скорость роста больше в изооктане, чем в циклогексане, но конечный размер частиц немного больше в циклогексане. Обнаружено, что от *W* зависит скорость роста, но не зависит конечный размер частиц. Авторы статьи¹¹⁹ разработали теорию, в соответствии с которой конечный размер частиц определяется энергией их взаимодействия в растворе, зависящей от природы растворителя. Однако они не уточнили, как это следует понимать: возможно, имеется в виду устойчивость частиц по отношению к коагуляции.

В работе¹⁴² исследовали влияние природы растворителя и *W* на рост наночастиц AgI в обратных мицеллах АОТ. В качестве растворителей были использованы нормальные алканы с цепями, включающими 6, 8, 10 и 12 атомов углерода. Значение параметра *W* изменялось от 2 до 16. Оказалось, что при *W* = 2 скорость роста не зависит от растворителя, а для больших значений *W* скорость роста увеличивается с удлинением цепи алкана.

4. Несферические частицы

В обратных микроэмульсиях обычно синтезируют сферические частицы, но в ряде работ получены несферические частицы в основном в виде стержней (Co₃[Co(CN)₆]₂,¹⁹⁰ CaSO₄,⁹⁶ BaCrO₄,⁹⁷ BaWO₄,²²² TiO₂,¹⁷⁹ CdSe,^{177, 191, 206} CdS,²⁰⁶ Cu,^{55, 58, 153, 160, 163, 164, 223, 224} Au,^{99, 109, 129, 188} Pd (см.⁹⁹)), нитей (CaCO₃,¹³¹ BaSO₄,^{84, 102} CaSO₄,⁹⁶ CaHPO₄,¹³⁷ BaCrO₄ (см.⁹⁷)), проволок (CePO₄,¹³⁵ BaCO₃,⁸⁶ AgI (см.^{114, 118})), кубов (LiF,⁹⁵ BaF₂,¹²⁸ Co₃[Co(CN)₆]₂,¹⁹⁰ KMnF₃,¹¹¹ Cu,^{153, 160, 223} Au,^{99, 129} Pd (см.^{91, 99})) и пластинчатых треугольных кристаллов (Cu,^{153, 160, 223} Au,^{99, 109, 129} Pd,⁹⁹ CdS (см.¹⁸⁵)). Кроме того, удалось синтезировать шестиугольные кристаллы Au,⁹⁹ дендриты CdSe,¹⁷⁷ частицы TiO₂ в виде челноков¹⁶⁸ и гантелей,¹⁷⁹ пластинчатые и ромбические кристаллы BaSO₄,⁸⁴ нанотрубки Pb(OH)Cl.¹³⁸ Несферичность получаемых частиц объясняют по-разному. Наиболее распространено объяснение на основе понятия шаблона: форма частиц должна повторять форму мицелл, в которых они синтезированы. Чаще всего это относится к вытянутым частицам или стержням (см.^{55, 58, 114, 115}, а также работы^{118, 135, 137, 138, 153, 160, 163, 177, 188, 206, 223, 224}). Считают, что появление вытянутых частиц в сферических мицеллах

обусловлено вытянутой формой мицеллярного димера, образующегося при межмицеллярном обмене.^{84, 97, 179, 191} Для такого объяснения нет достаточных оснований и можно привести много опровергающих его примеров.⁹⁶ В частности, в рамках понятия шаблона нельзя объяснить треугольную форму частиц, так как треугольные мицеллы в литературе не описаны.

В исследованиях Пилени с сотр. большое внимание уделено шаблонному (темплатному) синтезу. В своих ранних работах^{63, 223} авторы указывали, что форма частиц диктуется формой мицелл. В 1998 г. они применили шаблонный подход к синтезу наностержней меди с использованием функционализированного ПАВ.¹⁶³ Для этого изучались микроэмульсии на основе Cu(AOT)₂.^{225–227} Однако вскоре выяснилось,¹⁶⁴ что шаблоны могут изменяться при поступлении реагентов или расходовании функционализированного ПАВ по мере протекания реакции. Форма синтезируемых частиц преимущественно определяется добавками солей. Впоследствии было указано на ошибочность ранних выводов о роли шаблонов, в связи с чем упоминаются работы^{12, 15, 58, 154, 160, 163, 223, 224}. В обзорных статьях^{228, 229} указано, что шаблон — не единственный фактор, определяющий форму синтезируемых частиц, гораздо важнее селективная адсорбция на гранях растущих кристаллов, роль ПАВ сводится лишь к их стабилизации. В работе²³⁰ авторы по-новому трактуют роль ПАВ при синтезе частиц: оказывается, что ПАВ может влиять на рост частиц, только если оно находится в растворе в свободном состоянии и может адсорбироваться на гранях кристаллов. В случае обратных мицелл свободного ПАВ нет, поэтому нет и его влияния на рост.

Таким образом, структуры типа «вода в масле» не годятся на роль шаблонов. Структуры типа «масло в воде» также не подходят, поскольку существенную роль в них играют трудно контролируемые примеси, обуславливающие невоспроизводимость результатов. Значит, подход к получению несферических частиц с использованием шаблонов на основе обратных мицелл не имеет под собой серьезных оснований. Тем не менее мы не можем полностью согласиться с приведенными рассуждениями, поскольку свободное (неагрегированное) ПАВ присутствует как в прямых, так и в обратных микроэмульсиях.

Встречаются иные аргументированные объяснения несферичности получаемых частиц: направленная агрегация^{96, 102, 138, 168, 189, 191} и рост граней кристалла с различными скоростями,^{138, 177, 195} на которые влияет адсорбция на эти грани ПАВ^{126, 128} или ионов солей.¹⁹⁰ Форма кристалла также зависит от его структуры,¹²⁸ формирующейся на стадии зарождения частиц и очень чувствительна к условиям синтеза.

В соответствии с классификацией, приведенной в работе⁸⁴, методы получения частиц заданной формы с помощью ПАВ можно разделить на шаблонно-ориентированный синтез и морфосинтез. В первом методе предложено использовать специфические поверхности супрамолекулярных агрегатов ПАВ для модифицирования процессов зарождения и роста частиц в определенных участках; во втором — структуры, образуемые ПАВ, для ограничения роста частиц.

IV. Теоретические представления

При синтезе наночастиц в обратных микроэмульсиях происходят те же процессы, что и при синтезе в гомогенных растворах: химическая реакция, зарождение и рост частиц. Можно выделить несколько типов зарождения и роста частиц. Если критический зародыш настолько мал, что пред-

ставляет собой всего одну молекулу, то зарождение фактически отсутствует. Если критический зародыш не мал, то возможны два режима зарождения, соответствующие мгновенному или медленному созданию пересыщения (рис. 3). При мгновенном создании пересыщения сразу начинается зарождение, и рост образующихся частиц приводит к снижению пересыщения (рис. 3,а). Это, в свою очередь, приводит к прекращению зарождения, но рост при этом продолжается.²³¹ В режиме медленного создания пересыщения, описываемого диаграммой Ламера²³² (рис. 3,б), в силу какой-либо причины (например, протекание химической реакции и подача реагентов в реактор) пересыщение возрастает за счет увеличения концентрации мономера, из которого должны образоваться частицы. При достижении некоторой концентрации (c_{nucl}) начинается зарождение. По мере образования частиц на их рост расходуется все больше поступающего мономера, что приводит к падению пересыщения и, как следствие, к прекращению зарождения. Причем после этого, как и в случае мгновенного создания пересыщения, рост частиц продолжается.

В пионерской работе²³² рассмотрен пример роста за счет присоединения мономеров, контролируемого их диффузией к частицам. Однако в общем случае не следует ограничиваться только таким механизмом роста. Рост за счет присоединения мономеров может контролироваться процессом их присоединения к поверхности частиц. Последние могут также расти за счет коагуляции или оствальдовского созревания. Рост останавливается либо вследствие истощения реагентов, либо вследствие принудительного прерывания синтеза.

Иногда наблюдается существенное замедление роста, что может трактоваться как его остановка. Возможен также вариант, когда частицы некоторого размера термодинамически стабилизируются адсорбированным на них ПАВ: частицы не могут ни расти, ни растворяться, так как их суммарная поверхность определяется количеством ПАВ. Например, авторы работ^{200, 213} предложили описывать синтез наночастиц в рамках двух упрощенных моделей. Первая основана на диаграмме Ламера, вторая — на термодинамической стабилизации частиц. В первом случае конечный размер частиц должен зависеть от концентрации реагентов и от размеров водных пулов мицелл. Во втором случае конечный размер частиц не должен зависеть от этих параметров.

Таким образом, зависимость или независимость конечного размера частиц от концентрации является критерием выбора механизма в каждом конкретном случае. На основе

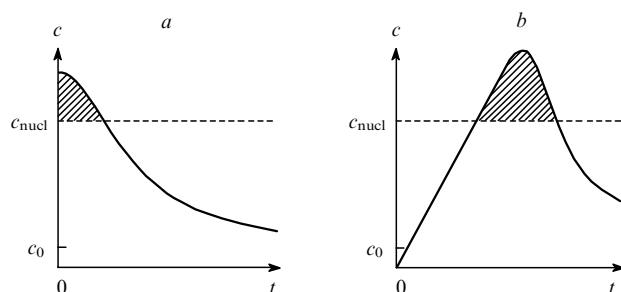
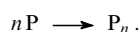


Рис. 3. Диаграммы Ламера для мгновенного (а) и постепенного (б) режимов создания пересыщения.

t — время, c — концентрация, c_{nucl} — концентрация, выше которой возможно зарождение, c_0 — равновесная концентрация; заштрихована область зарождения.

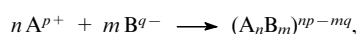
этого критерия в работах^{200, 213} механизм роста одних частиц относят к модели на основе диаграммы Ламера, а других частиц — к модели термодинамической стабилизации. Мы считаем, что такой подход не лишен смысла, но недостаточно обоснован. Его авторы справедливо отметили, что возможность термодинамической стабилизации частиц некоторого размера редко рассматривается в литературе. По сути такая стабилизация есть одно из проявлений исследованного много лет назад эффекта Ребиндера²³³ — понижения прочности твердых тел при адсорбции ПАВ. Если адсорбция достаточно велика и сильно понижает поверхностное натяжение твердого тела, то возможно его самопроизвольное диспергирование с образованием термодинамически стабильной коллоидной системы.

В рамках описанной схемы зарождения и роста возможно протекание, как минимум, двух типов реакций, приводящих к образованию наночастиц. В основном рассматривают реакцию образования молекул продукта (Р), которые затем агрегируют в наночастицы,



Так может происходить синтез металлических наночастиц путем восстановления металлов из их солей.

Ко второму типу реакций относится, например, получение солей из соответствующих ионов, когда критический зародыш образуется из двух ионов



$$np \approx mq.$$

Специфика синтеза в обратных мицеллах связана в основном с межмицеллярным обменом, модифицирующим кинетику реакций. Рассмотрим это на примере упомянутой выше реакции (6). Пусть реагент А находится в водных пулах одной микроэмульсии, а реагент В — в пулах другой. Обычно предполагается, что реагенты распределены по пулам случайным образом. При слиянии микроэмульсий, содержащих реагенты А и В, происходит обмен содержимым водных пулов, что приводит к протеканию реакции (рис. 4).^{14, 234} Если константа скорости реакции в водном растворе достаточно большая, то может оказаться, что эта реакция при слиянии микроэмульсий будет контролироваться межмицеллярным обменом. Причем если среднее число реагентов на мицеллу велико, то кинетика реакции оказывается достаточно сложной.^{235, 236} Если же константа скорости мала, то, как предположено в рассматриваемых ниже теоретических работах, скорость реакции будет зависеть от распределения реагентов по обратным мицеллам. Однако поскольку медленная реакция не нарушает равновесного распределения реагентов по мицеллам, то рассчитать скорость реакции можно, используя закон действующих масс для гомогенного водного раствора, что, на наш взгляд, проще. Действительно, скорость реакции во всей микроэмульсии равна сумме скоростей реакций в отдельно взятых мицеллах

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{1}{M_V} \sum_{n_A=0}^{\infty} \sum_{n_B=0}^{\infty} M p_A(n_A) p_B(n_B) k \frac{n_A}{V} \frac{n_B}{V} V = \quad (7)$$

$$= \frac{k}{V^2} \left(\sum_{n_A=0}^{\infty} p_A(n_A) n_A \right) \left(\sum_{n_B=0}^{\infty} p_B(n_B) n_B \right) = k c_A c_B,$$

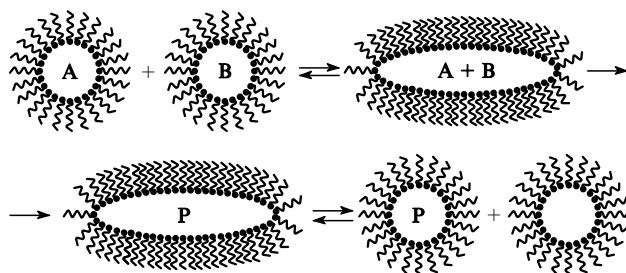


Рис. 4. Схема межмицеллярного обмена.

где c_A , c_B и c_P — концентрации молекул A, B и P соответственно в расчете на водную псевдофазу (единица измерения — число молекул на единицу объема); M — число мицелл; v — объем водного пула мицеллы, $p_A(n_A)$ и $p_B(n_B)$ — вероятности нахождения в мицелле n_A и n_B молекул реагентов A и B соответственно; k — константа скорости реакции в гомогенном водном растворе. Двойная сумма представляет собой количество молекул вещества P, образующееся в единицу времени; Mv — объем водной псевдофазы; однократные суммы представляют собой средние количества молекул веществ A и B в расчете на мицеллу. Аналогично может быть рассмотрено влияние межмицеллярного обмена на скорость коагуляции частиц.

Межмицеллярный обмен также может контролировать скорость зарождения. Как правило, предполагается, что продукт P изначально растворен в водных пулах и находится в виде молекул или атомов. Если их концентрация становится достаточно большой, зарождается твердая фаза продукта P. Обычно наличие даже одной молекулы вещества P в пуле обратной мицеллы формально соответствует очень большой его концентрации в данном пуле. Следовательно, во всех таких мицеллах могут зародиться частицы. Однако этого не произойдет, так как критический зародыш должен содержать не менее двух молекул. Такое противоречие обусловлено тем, что понятие концентрации применять некорректно, если число молекул мало. В данном случае следует рассматривать процессы зарождения и межмицеллярного обмена совместно. На практике поступают проще: принимается, что для зарождения в одной мицелле необходимо некоторое минимальное число молекул вещества P. Межмицеллярный обмен приводит к тому, что в некоторых мицеллах накапливается такое число молекул и происходит зарождение.

Мицеллярная структура раствора может влиять на синтез наночастиц не только посредством межмицеллярного обмена. Например, в обсуждаемой ниже модели остальдовского созревания в обратных микроэмульсиях мицеллы рассматривают как комплексы, содержащие реагенты и перемещающиеся к растущим частицам. В этом случае обмен происходит не между мицеллами, а между мицеллами и частицами.

Современные модели синтеза наночастиц в обратных мицеллах в целом укладываются в рассмотренную общую схему, которая, как можно заметить, допускает довольно много комбинаций типов химических реакций и процессов зарождения и роста. Кроме того, существует несколько разновидностей схем синтеза в обратных мицеллах (слияние микроэмульсий, влияние раствора в микроэмульсию и т.д.),

и описано множество моделей, относящихся к тому или иному случаю.[‡]

1. Модели на основе диаграммы Ламера

В моделях, описывающихся диаграммой Ламера, учитывается зарождение частиц в условиях постепенного увеличения пересыщения и рассматривается их рост за счет присоединения мономеров. Для применения таких моделей необходимо, чтобы коагуляцией можно было пренебречь. Это возможно, например, если подвижность частиц ограничена или адсорбция ПАВ на их поверхности препятствует коагуляции. В рамках таких моделей возможны описанные выше степенная кинетика и кинетика с остановкой роста. Степенная кинетика реализуется, например, когда частицы растут в условиях примерно постоянного пересыщения. Если рост контролируется диффузией мономеров, то размер частиц будет пропорционален квадратному корню из времени, а если процессом присоединения мономеров к поверхности, то размер частиц будет линейной функцией времени. Возможен вариант, когда рост частиц лимитируется скоростью химической реакции, поставляющей мономеры. В таком случае при примерно постоянной скорости реакции зависимость объема частиц от времени будет линейной, а размер пропорционален кубическому корню из времени. По окончании реакции вследствие истощения реагентов будет иметь место кинетика с остановкой роста.

Первая модель на основе диаграммы Ламера^{8, 16, 32, 213} появилась в 1983 г. Ее использовали для описания синтеза наночастиц боридов металлов методом вливания водного раствора восстановителя в микроэмульсию. Мы относим данный процесс к описываемому диаграммой Ламера, поскольку водный раствор добавляют постепенно — капля за каплей. Согласно этой модели, предшественник распределен в мицеллах случайным образом. Число зародышей пропорционально числу мицелл, имеющих достаточное количество предшественника для зарождения,

$$N_{\text{nucl}} = FN_M \sum_{k=i}^{\infty} p_k, \quad (8)$$

где N_{nucl} — число зародышей; F — константа, учитывающая количество мицелл, достигаемых восстанавливающим агентом до того, как перераспределятся реагенты вследствие межмицеллярного обмена; N_M — количество мицелл; i — минимальное число ионов, необходимое для зарождения;

$$p_k = \frac{e^{-\lambda} \lambda^k}{k!}$$

— распределение Пуассона; λ — среднее число ионов в расчете на одну мицеллу. Фактор F учитывает постепенное введение восстанавливающего агента в систему, однако мы считаем, что такой способ учета недостаточно обоснован.

[‡] Однако ввиду недостаточного числа экспериментальных работ, направленных именно на установление механизмов зарождения и роста наночастиц в обратных мицеллах, применимость этих моделей к конкретным условиям синтеза почти всегда сомнительна.

Согласно этой модели, среднее число молекул (z) в результирующих частицах может быть найдено по формуле

$$z = \frac{\lambda}{F \sum_{k=i}^{\infty} p_k}. \quad (9)$$

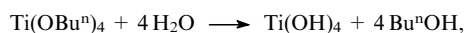
Из этой формулы следует, если λ достаточно велико, то z будет увеличиваться с ростом λ . Если λ мало, то и число зародышей мало, следовательно, z будет велико. Получается, что концентрационная зависимость размера частиц имеет минимум. Этот вывод был использован для объяснения экспериментальных данных. При условии независимости фактора F от концентрации экспериментально было найдено, что критический зародыш содержит две молекулы.

Впоследствии модель была обобщена на случай смешения двух микроэмульсий.⁶⁹ Формула для числа зародышей приобрела вид

$$N_{\text{nucl}} = FN_M \left(\sum_{k=i}^{\infty} p_k \right)^2. \quad (10)$$

Квадрат суммы в этой формуле обусловлен тем, что для зарождения частицы в одной мицелле необходимо, чтобы в ней было достаточно реагентов как одной, так и другой микроэмульсии. Физический смысл фактора F авторами работы⁶⁹ не пояснен. Анализ результатов экспериментов по синтезу наночастиц AgBr с помощью такой модели дал значение числа агрегации для критического зародыша, равное единице.

Вторая модель, описываемая диаграммой Ламера, рассмотрена в работе¹⁹², где изучался синтез наночастиц TiO₂ методом смешения микроэмульсии состава АОТ–вода–изооктан с раствором тетрабутоксид титана (ТТВ) в изооктане. Смешение приводит к медленной реакции гидролиза ТТВ



за которой следует процесс конденсации



Убыль ТТВ в этой модели описывается уравнением

$$-\frac{dN_{\text{ТТВ}}}{dt} = k_h N_{\text{ТТВ}}, \quad (11)$$

где $N_{\text{ТТВ}}$ — число молекул ТТВ; k_h — неизвестная константа скорости, которая может быть определена на основе анализа кинетики роста наночастиц. Межмицеллярный обмен в микроэмульсиях на основе АОТ протекает в миллисекундном временном диапазоне, реакции образования частиц протекают медленнее, поэтому скорость реакции зависит не от скорости межмицеллярного обмена, а от распределения реагентов по мицеллам. Это распределение является равновесным, т.е. пуассоновским

$$p_i = \frac{e^{-\lambda} \lambda^i}{i!},$$

где p_i — вероятность того, что мицелла содержит i молекул реагента, λ — среднее число молекул Ti(OH)₄ в расчете на одну мицеллу,

$$\lambda = \frac{N_h}{N_m},$$

где N_h — число молекул Ti(OH)₄, N_m — число мицелл. Число мицелл, содержащих достаточное для зарождения количество предшественников (n), определяется формулой

$$N_{m,n} = N_m \sum_{i=n}^{\infty} p_i. \quad (12)$$

Скорость зарождения пропорциональна числу мицелл, способных к зарождению,

$$\frac{dN_p}{dt} = k_n N_{m,n}, \quad (13)$$

где k_n — неизвестная константа скорости зарождения. Считая, что скорость роста не зависит от размера частиц и пропорциональна концентрации реагента, можно записать уравнение материального баланса

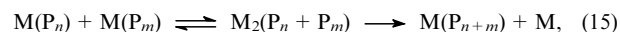
$$-\frac{dN_h}{dt} = n \frac{dN_p}{dt} + \frac{k_g N_h N_p}{N_m} + \frac{dN_{\text{ТТВ}}}{dt}, \quad (14)$$

где k_g — неизвестная константа, характеризующая скорость роста. Данные уравнения можно решить, предположив отсутствие агрегации и оствальдовского созревания. На основе рассматриваемой модели из экспериментальных данных можно получить неизвестные константы (k_h , k_n , k_g); число агрегации для критического зародыша в работе¹⁹² оказалось равным пяти.

2. Коагуляционные модели роста

В рамках коагуляционных моделей рассматривается рост частиц только за счет коагуляции, ростом за счет присоединения мономеров и оствальдовского созревания пренебрегают. Это возможно, если химическая реакция и образование частиц протекают быстро, а их стабильность по отношению к коагуляции недостаточно велика. Чтобы пренебречь вкладом оствальдовского созревания в суммарную кинетику роста, необходимо также, чтобы растворимость частиц была достаточно низкой.

Впервые коагуляция как основной механизм роста частиц в обратных микроэмульсиях рассмотрена в работе⁴³. Процесс коагуляции наночастиц в обратной микроэмульсии представлен следующей схемой:



где $M(P_n)$ и $M(P_m)$ — обратные мицеллы, содержащие соответственно частицы P_n и P_m , состоящие из n и m молекул; M_2 — димер из обратных мицелл. Для описания роста наночастиц CdS при синтезе методом слияния двух микроэмульсий предложено⁴³ использовать модель быстрой коагуляции Смолуховского с заменой константы скорости реакции коагуляции (k_c)



на константу скорости межмицеллярного обмена (k_{ex})



В уравнениях (16) и (17) концентрации частиц и обратных мицелл взяты на весь объем микроэмульсии.

В работе²³⁷, по-видимому недостаточно обоснованно предложено, что после зарождения частицы CdS растут за счет оствальдовского созревания. Модель, рассмотренная в статье⁴³, была использована для анализа роста наночастиц серебра в исследовании⁶¹.

Как было показано позднее,⁶⁴ с помощью модели, предложенной в работе⁴³, нельзя описать кинетику роста наночастиц CdS на всех временных масштабах. Согласно этой модели, константа скорости коагуляции не должна зависеть от природы наночастиц и от их размера и должна быть равной константе скорости межмицеллярного обмена. Однако эксперимент показал, что значения k_c для CdS и ZnS различны и убывают по мере роста частиц. Константа k_c оказалась экспоненциальной функцией размера частиц и величины W . Зависимость среднего размера частиц от логарифма времени приближенно имеет вид прямой с положительным наклоном. Модель была усовершенствована с учетом того, что k_c уменьшается с увеличением размера частиц. При $k_c > k_{ex}$ рост частиц контролируется межмицеллярным обменом и справедлива модель, рассмотренная в работе⁴³. Когда частицы увеличиваются настолько, что k_c становится меньше k_{ex} , рост частиц начинает контролироваться коагуляцией. Распределение частиц по мицеллам становится равновесным, а скорость коагуляции — пропорциональной числу мицелл, содержащих две (и более) частицы. Переход от одного режима к другому происходит по достижении размера частиц 2.4 нм примерно через 0.02 с после сливания микроэмульсий. Убывание k_c с увеличением размера авторы связали с наличием потенциального барьера их коагуляции, повышающегося с увеличением размера частиц. При этом дана ссылка на работу²³⁸, в которой рассмотрено приближение Дерягина для двух сферических частиц, взаимодействующих за счет перекрывания двойных электрических слоев. Однако никаких оценок или формул не приведено. Авторы работы⁶⁴ также указали, что константа k_c зависит от отношения W , и связали это с двумя факторами, которые имеют место при достижении большого размера частиц:

— уменьшается вероятность нахождения двух частиц в одной мицелле,

— частица покрывается оболочкой ПАВ.

Авторы считают, что зависимость k_c от W обусловлена ограничением роста частиц размером мицелл. Однако оснований для этого нет, поскольку диаметры частиц сравнивали с гидродинамическими диаметрами мицелл, а не с диаметрами водных пулов. Если считать, что частицы находятся в водных пулах, то и сравнивать их диаметры следует с размерами пулов, а не с внешними размерами мицелл. Более того, остается неясным, как сочетаются объяснения на основе активационного барьера, возникающего из-за перекрывания двойных электрических слоев, и на основе ограничения роста размерами мицелл. Аналогичные кинетические закономерности роста частиц обнаружены для PbS,⁷¹ смесевых частиц CdS/ZnS (см.⁷⁰) (такие частицы синтезировали и раньше (см.⁶⁶), но без описания механизма), AgBr и AgI.⁷⁹ В случае наночастиц AgI диаметром <4.5 нм получена быстрая коагуляция, т.е. контролируемая межмицеллярным обменом и описываемая простой моделью;⁴³ в случае наночастиц AgBr и PbS коагуляция медленная.

Впоследствии модель, рассмотренная в работе⁶⁴, была развита⁹⁸ и применена для моделирования синтеза наночастиц CdS. Выражение для константы скорости коагуляции в приближении Дерягина для зависимости энергии взаимодействия сферических частиц от их диаметров в приближении короткодействующих сил имеет вид

$$k_c = C_1 \exp\left(-C_2 \frac{2d_1d_2}{d_1+d_2}\right), \quad (18)$$

где C_1 и C_2 — неизвестные константы, d_1 и d_2 — диаметры сталкивающихся частиц. В результате моделирования получились довольно узкие распределения ($\sim 10\%$), что согласуется в данном случае с экспериментом для $W = 3$ и 6, но расходится для $W = 10$. К сожалению, в работе⁹⁸ нет ссылки на близкую по содержанию более раннюю статью⁷⁸, в которой экспериментально изучен рост наночастиц CdS в процессе синтеза в обратных мицеллах на основе АОТ. В работе⁷⁸ предложена модель, в соответствии с которой частицы имеют некоторое распределение по размерам, и введено понятие порогового диаметра частиц в распределении (d_{th}), которое определяется отрезком, отсекаемым на оси размеров касательной к ниспадающей части кривой распределения в точке ее перегиба. По смыслу, d_{th} — размер наиболее крупных частиц в распределении. Значение d_{th} находили из спектров поглощения в предположении корреляции этой величины с положением длинноволнового края поглощения (λ_{th}), определяемого аналогично. Оказалось, что зависимость d_{th} от логарифма времени имеет несколько перегибов, в то время как в работе⁹⁸ она близка к линейной. Это объясняется тем, что рост частиц в работе⁷⁸ исследован на гораздо большем временном интервале. В области размеров, исследованной авторами статьи⁹⁸, кинетика роста в обеих работах одинакова.

В соответствии с рассматриваемой моделью,⁷⁸ рост частиц происходит за счет коагуляции. Скорость коагуляции контролируется сливанием мицелл, содержащих частицы CdS. Постулируется существование двух критических диаметров частиц — d_c и $2^{1/3}d_c$, — по достижении которых рост существенно замедляется. Соответствующая константа скорости коагуляции

$$k(n, m) = \begin{cases} k_0, & \max(n, m) < n_c, \\ k_1, & n_c < \max(n, m) < 2n_c, \\ k_2, & \max(n, m) > 2n_c, \end{cases} \quad (19)$$

где $k_0 \gg k_1 \gg k_2$; n и m — числа агрегации сталкивающихся частиц; n_c — число агрегации, соответствующее d_c ; k_0 — константа скорости межмицеллярного обмена. Два плато на зависимости роста d_{th} от логарифма времени объясняют с помощью введенной модели. Результаты моделирования показали, что сначала распределение широкое, затем, по мере достижения числа агрегации n_c , появляется пик в районе n_c , так как далее частицы расти не могут ($k_0 \gg k_1$), пик растянут до значения $2n_c$. Затем происходит перераспределение в интервал от $2n_c$ до $4n_c$. Таким образом, данная модель отличается от рассмотренной выше⁹⁸ иным видом зависимости константы коагуляции от размера частиц.

Зависимость размера частиц от логарифма времени при коагуляционном механизме роста может быть получена следующим образом. Для случая равных радиусов сталкивающихся частиц энергия активации (E_a) процесса коагуляции будет линейной функцией радиуса (R)

$$E_a = CR, \quad (20)$$

где C — константа. Для скорости роста частиц с такой энергией активации можно приближенно записать²³⁹

$$\frac{dR}{dt} = V_0 \exp\left(-\frac{CR}{kT}\right), \quad (21)$$

где V_0 — скорость роста при нулевом барьере. Проинтегрировав уравнение (21), получим

$$R = \frac{kT}{C} \ln \left[\frac{CV_0}{kT} t + \exp \left(\frac{CR_0}{kT} \right) \right], \quad (22)$$

где R_0 — начальное значение радиуса частиц.

Таким образом, видно, что при коагуляционном механизме роста зависимость размера частиц от времени является логарифмической.

3. Модель оствальдовского созревания

Если химическая реакция и зарождение частиц закончились, а коагуляцией можно пренебречь, то остается единственный путь для роста частиц — оствальдовское созревание. Оствальдовское созревание в обратных мицеллах активно исследовалось в работах ^{210–212, 219}. Чтобы установить реальный механизм образования наночастиц в обратных микроэмульсиях, была применена хорошо проверенная двухструйная методика синтеза наночастиц AgCl как в обратных мицеллах, так и в обычном водном растворе желатин. В двухструйном методе оба реагента (KCl и AgNO₃) подают в реактор с постоянной скоростью. Как показано в работах ^{210–212}, синтез в обратных микроэмульсиях принципиально ничем не отличается от синтеза в растворе желатин и сводится к оствальдовскому созреванию. Отличия только количественные: ввиду очень плохой растворимости реагентов в системе скорость созревания занижена. Мицеллы, содержащие реагенты, рассматривают просто как комплексы, перемещающиеся к растущим частицам за счет диффузии. Тот факт, что коэффициент диффузии мицелл ниже по сравнению с коэффициентом диффузии молекул, также способствует меньшему размеру синтезируемых частиц.

Авторами работы ²¹⁰ проведен синтез наночастиц AgCl путем мгновенного смешения микроэмульсии с реагентами. Результаты эксперимента при этом удалось описать как обычное оствальдовское созревание. При этом не наблюдалось никакого ограничения размеров частиц размерами пулов мицелл.

В статьях ^{211, 219}, посвященных синтезу монодисперсных частиц, предложен критерий, с помощью которого можно отличить рост за счет коагуляции от роста за счет оствальдовского созревания. Если скорость роста зависит от концентрации частиц, то имеет место коагуляция, если не зависит, то это оствальдовское созревание. На основании этого критерия авторы пришли к выводу, что рост AgCl в микроэмульсии на основе NP-6 происходит по механизму созревания, а в микроэмульсии на основе AOT — по механизму коагуляции. В исследованиях ^{64, 79} этот критерий применен к анализу экспериментальных данных в рассмотренных выше работах, и на его основании сделан вывод, что рост наночастиц ZnS, AgBr и AgI происходит за счет оствальдовского созревания, а рост CdS — за счет коагуляции. Однако, по нашему мнению, учитывая точность данных в указанных публикациях, на основании предложенного критерия нельзя сделать однозначного заключения о механизме роста.

В работе ²¹⁹ предложена теория, позволяющая единым образом описать синтез и в водном растворе, и в мицеллах, основывающаяся на следующих трех положениях:

- поступающие реагенты расходуются на зарождение и рост частиц,
- скорость поступления реагента не зависит от последующего осаждения,

— при фиксированной скорости поставки реагентов скорость зарождения контролируется только ростом зародышей.

Вывод из этих положений: число образовавшихся частиц прямо пропорционально скорости подачи реагентов и обратно пропорционально скорости роста частиц. По сути эту теорию можно рассматривать как модель на основе диаграммы Ламера.

V. Компьютерное моделирование

Рассмотренные выше теоретические модели вполне адекватно отражают общие закономерности зарождения и роста наночастиц в пересыщенных растворах, но практически не учитывают специфики этих процессов в обратных микроэмульсиях, прежде всего межмицеллярного обмена. По-видимому, это связано со сложностью его аналитического описания. Применение методов компьютерного моделирования позволяет практически без затруднений моделировать межмицеллярный обмен на детальном уровне: задавать правила обмена реагентами при столкновении мицелл и даже учитывать распределение мицелл в пространстве.

Рассмотрим подходы к моделированию типичного синтеза, при котором частицы образуются из продукта реакции (6), протекающей после слияния микроэмульсий, которые содержат в своих водных псевдофазах реагенты А и В. Прежде всего создаются два набора обратных мицелл: в мицеллах одного набора есть реагент А, а в мицеллах другого — реагент В. Количество молекул реагента в мицелле при этом обычно считается случайной дискретной величиной, распределенной по Пуассону (есть работы, где она считается непрерывной).²⁴⁰ Затем наборы мицелл перемешивают, имитируя слияние микроэмульсий. Перемешивание мицелл приводит к межмицеллярному обмену, который обычно моделируют путем многократного повторения элементарного акта обмена, заключающегося в случайном выборе двух мицелл, и применения к ним некоторой условной схемы межмицеллярного обмена. Такой подход соответствует типичной реальной ситуации, при которой скорость межмицеллярного обмена не контролируется диффузией мицелл. Однако в некоторых работах проведено более детальное моделирование межмицеллярного обмена — с учетом диффузии мицелл в пространстве. Для этого рассмотрено случайное блуждание мицелл на пространственной двумерной^{215, 216, 241, 242} или трехмерной^{217, 243} сетке. Заметим, если реакция настолько медленная, что не контролируется межмицеллярным обменом, то учитывать его нет смысла, и можно ограничиться, например, решением системы обыкновенных дифференциальных уравнений типа (11)–(14). Так было сделано в работе²⁰³ при моделировании синтеза наночастиц палладия восстановлением из PdCl₂ под действием гипохлорита натрия.

Далее задают правила, которые определяют процессы, происходящие при элементарном акте межмицеллярного обмена. Если сталкиваются две мицеллы, одна из которых содержит молекулы А, а другая — молекулы В, то обычно предполагается, что содержимое мицелл перемешивается, реакция (6) протекает мгновенно в соответствии со стехиометрией, а избыточный реагент некоторым образом перераспределяется между мицеллами. Если молекул продукта Р в результате оказывается больше, чем в критическом зародыше, то обычно предполагают мгновенное образование частицы, но иногда для оценки вероятности образования частицы применяют классическую теорию зарож-

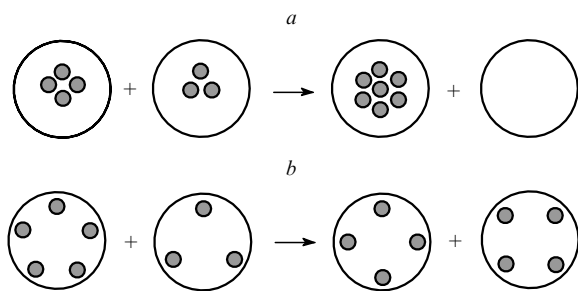


Рис. 5. Варианты межмицеллярного обмена в зависимости от того, притягиваются или отталкиваются молекулы. Обмен: *a* — корпоративный, *b* — биномиальный.

дения.^{244, 245} Если молекул *P* меньше, чем в критическом зародыше, то эти молекулы перераспределяются некоторым образом между столкнувшимися мицеллами. Рассматривают несколько вариантов такого перераспределения:²⁴⁶ корпоративный (при столкновении все вещество переходит в одну мицеллу, рис. 5, *a*), биномиальный (вещество распределяется поровну между мицеллами, рис. 5, *b*) и случайный. Корпоративный обмен соответствует притяжению между молекулами *P*, биномиальный — отталкиванию, а случайный — отсутствию взаимодействия.

Если в элементарном акте межмицеллярного обмена одна из мицелл содержит частицу, и имеется продукт *P*, то обычно полагают, что весь продукт мгновенно расходится на рост частицы. Если в элементарном акте межмицеллярного обмена содержатся две частицы, то обычно считают, что они не коагулируют, а лишь растут за счет имеющегося продукта. При этом продукт может расходоваться либо полностью на рост большей частицы, либо на рост обеих частиц пропорционально их площади.²⁴⁰ С целью улучшения согласия результатов расчета и эксперимента авторы некоторых работ допускают возможность коагуляции частиц. Рассматривают различные механизмы ограничения коагуляции. Например, предполагают, что коагуляция невозможна, если размер результирующей частицы превышает размер мицеллы;^{139, 141, 218, 247} что обмен происходит через некоторый канал между сталкивающимися мицеллами и большие частицы не могут пройти через этот канал;²⁴¹ что скорость коагуляции замедляется с увеличением размера частиц.²⁴⁸

Чтобы результаты моделирования были статистически достоверными, необходимо использование довольно больших количеств мицелл, что сильно замедляет время расчета. Поэтому важна оптимизация алгоритмов моделирования, заключающаяся, например, в выбрасывании из расчета безрезультативных столкновений пустых мицелл.²⁴⁹

Аналогичные подходы используют и при моделировании синтеза наночастиц путем смешения микроэмульсии с водным²⁵⁰ или масляным раствором, содержащим один из реагентов, либо путем барботирования микроэмульсии реагентом.^{251, 252}

VI. Заключение

Метод синтеза наночастиц в обратных микроэмульсиях появился ~30 лет тому назад. С тех пор этим методом были получены наночастицы различных неорганических веществ, причем в половине случаев удалось добиться полидисперсности, не превышающей 20%. Основной недостаток метода заключается в малой концентрации синтезируемых

наночастиц. Кроме того, отсутствует универсальная теория, которой можно было бы пользоваться при планировании синтеза. По-видимому, этим обусловлено наличие множества гипотез, не имеющих под собой достаточных оснований, но используемых для объяснения результатов синтеза. Так, ошибочной оказалась идея о пространственном ограничении роста частиц оболочками обратных мицелл.

Основные закономерности синтеза наночастиц в обратных микроэмульсиях можно объяснить следующим образом. Малый размер синтезируемых частиц и их устойчивость к коагуляции обусловлены высокой концентрацией ПАВ в расчете на псевдофазу, в которой происходит реакция. Более узкое распределение по размерам по сравнению с традиционными методами обусловлено лучшим перемешиванием реагентов, поскольку скорость образования и роста частиц в обратных микроэмульсиях меньше, чем в водных растворах. Несферичность синтезируемых частиц также можно просто объяснить влиянием адсорбции на скорость роста их разных граней.

Теория синтеза наночастиц в обратных микроэмульсиях по большей части должна состоять из такого рода общих положений и дополнена небольшой специфической частью, связанной с межмицеллярным обменом. В имеющихся работах по моделированию роста частиц больше внимания уделяется специфической части, в то время как общие вопросы, такие как зарождение и рост, еще недостаточно изучены. Довольно легко смоделировать межмицеллярный обмен, но основные проблемы заключаются в том, какие уравнения использовать для скоростей зарождения и роста. Обычно используют классическую теорию зарождения и предположение о мгновенности роста в пределах мицеллы. Но эта теория весьма неточная, а механизмы роста кристаллов разнообразны.

Отчасти развитие теории сдерживается отсутствием достоверных экспериментальных данных по кинетике роста частиц в зависимости от различных параметров синтеза. Это связано с тем, что большинство работ ориентировано на разработку методов синтеза наночастиц с определенными свойствами, а не на исследование механизмов их роста.

Таким образом, хотя теоретически метод синтеза в обратных микроэмульсиях недостаточно обоснован, практически он пригоден в тех случаях, когда не требуется слишком узкого распределения частиц по размерам или высокой концентрации наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00726-а) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 — 2013 годы (№ П673).

Литература

1. J.S.Huang, M.W.Kim. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1462 (1981)
2. H.-F.Eicke, M.Borkovec, B.Das-Gupta. *J. Phys. Chem.*, **93**, 314 (1989)
3. J.Zhang, B.Han. *J. Supercrit. Fluids*, **47**, 531 (2009)
4. H.Ohde, M.Ohde, F.Bailey, H.Kim, C.M.Wai. *Nano Lett.*, **2**, 721 (2002)
5. S.A.Tovstun, V.F.Razumov. *J. Colloid Interface Sci.*, **351**, 485 (2010)
6. J.D.Nicholson, J.H.R.Clarke. In *Surfactants in Solutions. Vol. 3.* (Eds K.L.Mittal, B.Lindman). Plenum, New York; London, 1984. P. 1663
7. J.H.Fendler. *Chem. Rev.*, **87**, 877 (1987)
8. J.B.Nagy. *Colloids Surf.*, **35**, 201 (1989)

9. B.H.Robinson, A.N.Khan-Lodhi, T.Towey. In *Structure and Reactivity in Reverse Micelles. Series «Studies in Physical and Theoretical Chemistry»*. Vol. 65. (Ed. M.P.Pileni). Elsevier, Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo, 1989. P. 198
10. M.L.Steigerwald, L.E.Brus. In *Structure and Reactivity in Reverse Micelles. Series «Studies in Physical and Theoretical Chemistry»*. Vol. 65. (Ed. M.P.Pileni). Elsevier, Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo, 1989. P. 189
11. F.Candau, M.Carver. In *Structure and Reactivity in Reverse Micelles. Series «Studies in Physical and Theoretical Chemistry»*. Vol. 65. (Ed. M.P.Pileni). Elsevier, Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo, 1989. P. 361
12. M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6961 (1993)
13. V.Pillai, P.Kumar, M.J.Hou, P.Ayyub, D.O.Shah. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **55**, 241 (1995)
14. J.Eastoe, B.Warne. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1**, 800 (1996)
15. M.P.Pileni. *Langmuir*, **13**, 3266 (1997)
16. J.B.Nagy. In *Handbook of Microemulsion Science and Technology*. (Eds P.Kumar, K.L.Mittal). Marcel Dekker, New York, 1999. P. 499
17. K.Osseo-Asare. In *Handbook of Microemulsion Science and Technology*. (Eds P.Kumar, K.L.Mittal). Marcel Dekker, New York, 1999. P. 549
18. M.A.López-Quintela. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **8**, 137 (2003)
19. S.Eriksson, U.Nylén, S.Rojas, M.Boutonnet. *Appl. Catal., A*, **265**, 207 (2004)
20. K.Holmberg. *J. Colloid Interface Sci.*, **274**, 355 (2004)
21. V.Uskoković, M.Drofenik. *Surf. Rev. Lett.*, **12**, 239 (2005)
22. J.Eastoe, M.J.Hollamby, L.Hudson. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **128**, 5 (2006)
23. V.Uskoković, M.Drofenik. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **133**, 23 (2007)
24. M.Boutonnet, J.Kizling, P.Stenius. *Colloids Surf.*, **5**, 209 (1982)
25. M.Boutonnet. Ph.D. Thesis. Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1980
26. M.Boutonnet, C.Andersson, R.Larsson. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **34**, 639 (1980)
27. K.Inouye, R.Endo, Y.Otsuka, K.Miyashiro, K.Kaneko, T.Ishikawa. *J. Phys. Chem.*, **86**, 1465 (1982)
28. Y.S.Leong, F.Candau. *J. Phys. Chem.*, **86**, 2269 (1982)
29. K.Kurihara, J.Kizling, P.Stenius, J.H.Fendler. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2574 (1983)
30. M.Gobe, K.Kon-No, K.Kandori, A.Kitahara. *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 293 (1983)
31. M.Dvolaitzky, R.Ober, C.Taupin, R.Anthore, X.Auvray, C.Petipas, C.Williams. *J. Dispers. Sci. Technol.*, **4**, 29 (1983)
32. J.B.Nagy, A.Gourgue, E.G.Derouane. In *Preparation of Catalysts III. Series «Studies in Surface Science and Catalysis»*. Vol. 16. (Eds G.Poncelet, P.Granger, P.A.Jacobs). Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 193
33. M.Meyer, C.Wallberg, K.Kurihara, J.H.Fendler. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 90 (1984)
34. N.Lufimpadio, J.B.Nagy, E.G.Derouane. In *Surfactants in Solutions*. Vol. 3. (Eds K.L.Mittal, B.Lindman). Plenum, New York; London, 1984. P. 1483
35. Y.S.Leong, S.J.Candau, F.Candau. In *Surfactants in Solutions*. Vol. 3. (Eds K.L.Mittal, B.Lindman). Plenum, New York; London, 1984. P. 1897
36. Patent USA 4425261 (1984)
37. P.Lianos, J.K.Thomas. *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 299 (1986)
38. P.Lianos, J.K.Thomas. *J. Colloid Interface Sci.*, **117**, 505 (1987)
39. C.Petit, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **92**, 2282 (1988)
40. S.Modes, P.Lianos. *J. Phys. Chem.*, **93**, 5854 (1989)
41. В.А.Надточенко, В.Ф.Разумов, М.В.Алфимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 479 (1989)
42. A.R.Kortan, R.Hull, R.L.Opila, M.G.Bawendi, M.L.Steigerwald, P.J.Carroll, L.E.Brus. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1327 (1990)
43. T.F.Towey, A.Khan-Lodhi, B.H.Robinson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 3757 (1990)
44. C.H.Chew, L.M.Gan, D.O.Shah. *J. Dispers. Sci. Technol.*, **11**, 593 (1990)
45. C.Petit, P.Lixon, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **94**, 1598 (1990)
46. P.Ayyub, A.N.Maitra, D.O.Shah. *Physica C*, **168**, 571 (1990)
47. A.D'Aprano, F.Pinio, V.Turco Liveri. *J. Solution Chem.*, **20**, 301 (1991)
48. M.P.Pileni, L.Motte, C.Petit. *Chem. Mater.*, **4**, 338 (1992)
49. P.Barnickel, A.Wokaun, W.Sager, H.F.Eicke. *J. Colloid Interface Sci.*, **148**, 80 (1992)
50. V.Pillai, P.Kumar, D.O.Shah. *J. Magn. Magn. Mater.*, **116**, L299 (1992)
51. K.P.Johansson, A.P.Marchetti, G.L.McLendon. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2873 (1992)
52. L.Motte, C.Petit, L.Boulanger, P.Lixon, M.P.Pileni. *Langmuir*, **8**, 1049 (1992)
53. Patent USA 5147841 (1992)
54. P.Kumar, V.Pillai, D.O.Shah. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 765 (1993)
55. M.P.Pileni, I.Lisiecki. *Colloids Surf., A*, **80**, 63 (1993)
56. V.Pillai, P.Kumar, M.S.Multani, D.O.Shah. *Colloids Surf., A*, **80**, 69 (1993)
57. J.H.Clint, I.R.Collins, J.A.Williams, B.H.Robinson, T.F.Towey, P.Cajean, A.Khan-Lodhi. *Faraday Discuss.*, **95**, 219 (1993)
58. I.Lisiecki, M.P.Pileni. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3887 (1993)
59. M.A.López-Quintela, J.Rivas. *J. Colloid Interface Sci.*, **158**, 446 (1993)
60. A.J.I.Ward, E.C.O'Sullivan, J.C.Rang, J.Nedeljkovic, R.C.Patel. *J. Colloid Interface Sci.*, **161**, 316 (1993)
61. C.Petit, P.Lixon, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12974 (1993)
62. P.Kumar, V.Pillai, S.R.Bates, D.O.Shah. *Mater. Lett.*, **16**, 68 (1993)
63. M.P.Pileni, I.Lisiecki, L.Motte, C.Petit, J.Cizeron, N.Moumen, P.Lixon. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **93**, 1 (1993)
64. T.Hirai, H.Sato, I.Komasawa. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 3262 (1994)
65. S.Y.Chang, L.Liu, S.A.Asher. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6739 (1994)
66. T.Hirai, S.Shiojiri, I.Komasawa. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **27**, 590 (1994)
67. E.Boakye, L.R.Radovic, K.Osseo-Asare. *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, 120 (1994)
68. V.Chhabra, M.Lal, A.N.Maitra, P.Ayyub. *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 939 (1995)
69. Ph.Monnoyer, A.Fonseca, J.B.Nagy. *Colloids Surf., A*, **100**, 233 (1995)
70. H.Sato, T.Hirai, I.Komasawa. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2493 (1995)
71. T.Hirai, Y.Tsubaki, H.Sato, I.Komasawa. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **28**, 468 (1995)
72. J.Cizeron, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **99**, 17410 (1995)
73. V.Chhabra, V.Pillai, B.K.Mishra, A.Morrone, D.O.Shah. *Langmuir*, **11**, 3307 (1995)
74. V.Arcoleo, G.Cavallaro, G.La Manna, V.Turco Liveri. *Thermochim. Acta*, **254**, 111 (1995)
75. F.Aliotta, V.Arcoleo, S.Buccoleri, G.La Manna, V.Turco Liveri. *Thermochim. Acta*, **265**, 23 (1995)
76. V.Arcoleo, V.Turco Liveri. *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 223 (1996)
77. L.Qi, J.Ma, H.Cheng, Z.Zhao. *Colloids Surf., A*, **108**, 117 (1996)
78. K.Suzuki, M.Harada, A.Shioi. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **29**, 264 (1996)
79. H.Sato, T.Hirai, I.Komasawa. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **29**, 501 (1996)
80. V.Pillai, D.O.Shah. *J. Magn. Magn. Mater.*, **163**, 243 (1996)
81. S.K.Haram, A.R.Mahadeshwar, S.G.Dixit. *J. Phys. Chem.*, **100**, 5868 (1996)

82. V.Chhabra, P.Ayyub, S.Chattopadhyay, A.N.Maitra. *Mater. Lett.*, **26**, 21 (1996)
83. A.Taleb, C.Petit, M.P.Pileni. *Chem. Mater.*, **9**, 950 (1997)
84. J.D.Hopwood, S.Mann. *Chem. Mater.*, **9**, 1819 (1997)
85. C.Petit, M.P.Pileni. *J. Magn. Magn. Mater.*, **166**, 82 (1997)
86. L.Qi, J.Ma, H.Cheng, Z.Zhao. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3460 (1997)
87. N.Pellegrini, R.Trbojevič, O.De Sanctis, K.Kadono. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 1023 (1997)
88. R.P.Bagwe, K.C.Khilar. *Langmuir*, **13**, 6432 (1997)
89. С.Б.Бричкин, В.Ф.Разумов, М.Г.Спирин, М.Ф.Алфимов. *Докл. АН*, **358**, 198 (1998)
90. V.Turco Liveri, M.Rossi, G.D'Arrigo, D.Manno, G.Micocci. *Appl. Phys. A*, **69**, 369 (1999)
91. T.Kawai, Y.Usui, K.Kon-No. *Colloids Surf., A*, **149**, 39 (1999)
92. P.Calandra, M.Goffredi, V.Turco Liveri. *Colloids Surf., A*, **160**, 9 (1999)
93. D.-H.Chen, C.-C.Wang, T.-C.Huang. *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 123 (1999)
94. D.-H.Chen, J.-J.Yeh, T.-C.Huang. *J. Colloid Interface Sci.*, **215**, 159 (1999)
95. M.Roth, R.Hempelman. *J. Mater. Chem.*, **9**, 493 (1999)
96. G.Rees, R.Evans-Gowing, S.J.Hammond, B.H.Robinson. *Langmuir*, **15**, 1993 (1999)
97. M.Li, H.Schnablegger, S.Mann. *Nature (London)*, **402**, 393 (1999)
98. H.Sato, N.Asaji, I.Komasawa. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 328 (2000)
99. C.-L.Chiang. *J. Colloid Interface Sci.*, **230**, 60 (2000)
100. M.L.Curri, A.Agostiano, L.Manna, M.D.Monica, M.Catalano, L.Chiaavaron, V.Spagnolo, M.Lugara. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8391 (2000)
101. R.Bagwe, K.Khilar. *Langmuir*, **16**, 905 (2000)
102. M.Li, S.Mann. *Langmuir*, **16**, 7088 (2000)
103. S.Qiu, J.Dong, G.Chen. *Powder Technol.*, **113**, 9 (2000)
104. М.Г.Спирин, С.Б.Бричкин, В.Ф.Разумов. *Журн. науч. прикл. фототгр.*, **45**, 20 (2000)
105. С.Б.Бричкин, В.Ф.Разумов, М.Г.Спирин. *Коллоид. журн.*, **62**, 12 (2000)
106. D.Ingert, M.P.Pileni. *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 136 (2000)
107. C.-C.Wang, D.-H.Chen, T.-C.Huang. *Colloids Surf., A*, **189**, 145 (2001)
108. A.Kumbhar, L.Spinu, F.Agnoli, K.-Y.Wang, W.Zhou, C.J.O'Connor. *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 2216 (2001)
109. C.-L.Chiang. *J. Colloid Interface Sci.*, **239**, 334 (2001)
110. H.H.Ingelsten, R.Bagwe, A.Palmqvist, M.Skoglundh, C.Svanberg, K.Holmberg, D.O.Shah. *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 104 (2001)
111. C.J.O'Connor, V.Kolesnichenko, E.Carpenter, C.Sangregorio, W.Zhou, A.Kumbhar, J.Sims, F.Agnoli. *Synth. Met.*, **122**, 547 (2001)
112. Н.И.Иванова, Д.С.Руделев, Б.Д.Сумм. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, **42**, 405 (2001)
113. F.Porta, L.Prati, M.Rossi, G.Scari. *Colloids Surf., A*, **211**, 43 (2002)
114. S.Xu, H.Zhou, J.Xu, Y.Li. *Langmuir*, **18**, 10503 (2002)
115. B.A.Simmons, S.Li, V.T.John, G.L.McPherson, A.Bose, W.Zhou, J.He. *Nano Lett.*, **2**, 263 (2002)
116. М.Г.Спирин, С.Б.Бричкин, В.Ф.Разумов. *Коллоид. журн.*, **64**, 404 (2002)
117. М.Г.Спирин, С.Б.Бричкин, В.Ф.Разумов. *Журн. науч. прикл. фототгр.*, **47**, 22 (2002)
118. S.Xu, Y.Li. *J. Mater. Chem.*, **13**, 163 (2003)
119. C.L.Kitchens, M.C.McLeod, C.B.Roberts. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11331 (2003)
120. M.Husein, E.Rodil, J.Vera. *Langmuir*, **19**, 8467 (2003)
121. R.Hua, C.Zang, C.Shao, D.Xie, C.Shi. *Nanotechnology*, **14**, 588 (2003)
122. М.Г.Спирин, С.Б.Бричкин, В.Ф.Разумов. *Коллоид. журн.*, **65**, 403 (2002)
123. G.Hota, S.Jain, K.C.Khilar. *Colloids Surf., A*, **232**, 119 (2004)
124. M.-L.Wu, L.-B.Lai. *Colloids Surf., A*, **244**, 149 (2004)
125. J.Koetz, J.Bahnmann, G.Lucas, B.Tiersch, S.Kosmella. *Colloids Surf., A*, **250**, 423 (2004)
126. X.Zhang, Y.Xie, F.Xu, X.Tian. *J. Colloid Interface Sci.*, **274**, 118 (2004)
127. C.E.Bunker, B.A.Harruff, P.Pathak, A.Payzant, L.F.Allard, Y.-P.Sun. *Langmuir*, **20**, 5642 (2004)
128. H.Lian, Z.Ye, C.Shi. *Nanotechnology*, **15**, 1455 (2004)
129. C.-L.Chiang, M.-B.Hsu, L.-B.Lai. *J. Solid State Chem.*, **177**, 3891 (2004)
130. М.Г.Спирин, С.Б.Бричкин, В.Ф.Разумов. *Коллоид. журн.*, **66**, 533 (2002)
131. F.Rauscher, P.Veit, K.Sundmacher. *Colloids Surf., A*, **254**, 183 (2005)
132. M.Chen, J.Falkner, W.-H.Guo, J.-Y.Zhang, C.Sayes, V.L.Colvin. *J. Colloid Interface Sci.*, **287**, 146 (2005)
133. М.Г.Спирин, С.Б.Бричкин, В.Ф.Разумов. *Коллоид. журн.*, **67**, 534 (2005)
134. W.Zhang, X.Qiao, J.Chen, H.Wang. *J. Colloid Interface Sci.*, **302**, 370 (2006)
135. Y.Xing, M.Li, S.A.Davis, S.Mann. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1111 (2006)
136. A.Bumajdad, J.Eastoe, M.I.Zaki, R.K.Heenan, L.Pasupulety. *J. Colloid Interface Sci.*, **312**, 68 (2007)
137. K.Wei, C.Lai, Y.Wang. *J. Mater. Sci.*, **42**, 5340 (2007)
138. Y.Chen, Q.-S.Wu, R.-H.Yin, Y.-P.Ding. *J. Nanopart. Res.*, **9**, 283 (2007)
139. M.Ethayaraja, C.Ravikumar, D.Muthukumar, K.Dutta, R.Bandyopadhyaya. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3246 (2007)
140. G.K.Kasi, N.R.Dollahon, T.S.Ahmadi. *J. Phys. D*, **40**, 1778 (2007)
141. M.Ethayaraja, K.Dutta, D.Muthukumar, R.Bandyopadhyaya. *Langmuir*, **23**, 3418 (2007)
142. M.G.Spirin, S.B.Brichkin, V.F.Razumov. *J. Colloid Interface Sci.*, **326**, 117 (2008)
143. M.G.Spirin, S.B.Brichkin, V.F.Razumov. *J. Photochem. Photobiol. A*, **196**, 174 (2008)
144. P.Calandra, A.Longo, V.Marcianr, V.Turco Liveri. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6724 (2003)
145. M.Boutonnet, J.Kizling, V.Mintsa-Eya, A.Choplin, R.Touroude, G.Maire, P.Stenius. *J. Catal.*, **103**, 95 (1987)
146. M.L.Steigerwald, A.P.Alivisatos, J.M.Gibson, T.D.Harris, R.Kortan, A.J.Muller, A.M.Thayer, T.M.Duncan, D.C.Douglas, L.E.Brus. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3046 (1988)
147. K.Osseo-Asare, F.J.Arriagada. *Colloids Surf.*, **50**, 321 (1990)
148. P.Barnickel, A.Wokaun. *Mol. Phys.*, **69**, 1 (1990)
149. M.Boutonnet, J.Kizling, R.Touroude, G.Maire, P.Stenius. *Catal. Lett.*, **9**, 347 (1991)
150. Patent USA 4983217 (1991)
151. J.P.Wilcoxon, R.L.Williamson, R.Baughman. *J. Chem. Phys.*, **98**, 9933 (1993)
152. E.Joselevich, I.Willner. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7628 (1994)
153. J.Tanori, N.Duxin, C.Petit, I.Lisiecki, P.Veillet, M.P.Pileni. *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 886 (1995)
154. I.Lisiecki, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem. Soc.*, **99**, 5077 (1995)
155. L.Motte, F.Billoudet, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16425 (1995)
156. I.Lisiecki, M.Bjorling, L.Motte, B.Ninham, M.P.Pileni. *Langmuir*, **11**, 2385 (1995)
157. J.Eastoe, S.Stebbling, J.Dalton, R.K.Heenan. *Colloids Surf., A*, **119**, 123 (1996)
158. L.Motte, F.Billoudet, M.P.Pileni. *J. Mater. Sci.*, **31**, 38 (1996)
159. P.D.Moran, J.R.Bartlett, J.L.Woolfrey, G.A.Bowmaker, R.P.Cooney. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 65 (1997)
160. J.Tanori, M.P.Pileni. *Langmuir*, **13**, 639 (1997)
161. C.L.Chang, H.S.Fogler. *Langmuir*, **13**, 3295 (1997)

162. X.Liu, J.Wang, L.M.Gan, S.C.Ng, J.Ding. *J. Magn. Magn. Mater.*, **184**, 344 (1998)
163. M.P.Pileni, T.Gulik-Krzywicki, J.Tanori, A.Filankembo, J.C.Dedieu. *Langmuir*, **14**, 7359 (1998)
164. A.Filankembo, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5865 (2000)
165. J.Esquena, C.Solans. *Colloids Surf., A*, **183**, 533 (2001)
166. J.P.Cason, M.E.Miller, J.B.Thompson, C.B.Roberts. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2297 (2001)
167. D.-S.Bae, D.-J.Kim, K.-S.Han, J.H.Adair. *J. Ceram. Proc. Res.*, **3**, 38 (2002)
168. D.Zhang, L.Qi, J.Ma, H.Cheng. *J. Mater. Chem.*, **12**, 3677 (2002)
169. Y.-X.Pang, X.Bao. *J. Mater. Chem.*, **12**, 3699 (2002)
170. R.Zhang, L.Gao. *Mater. Res. Bull.*, **37**, 1659 (2002)
171. J.Liu, P.Raveendran, Z.Shervani, Y.Ikushima. *Chem. Commun.*, 2582 (2004)
172. M.Husein, E.Rodil, J.H.Vera. *J. Colloid Interface Sci.*, **273**, 426 (2004)
173. Y.Lee, J.Lee, C.J.Bae, J.-G.Park, H.-J.Noh, J.-H.Park, T.Hyeon. *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 503 (2005)
174. S.M.Emin, C.D.Dushkin, S.Nakabayashi, E.Adachi. *Centr. Eur. J. Chem.*, **5**, 590 (2007)
175. S.Scholz, H.Althues, S.Kaskel. *Colloid Polym. Sci.*, **285**, 1645 (2007)
176. N.N.Nassar, M.M.Husein. *J. Colloid Interface Sci.*, **316**, 442 (2007)
177. L.F.Xi, Y.M.Lam. *J. Colloid Interface Sci.*, **316**, 771 (2007)
178. M.M.Husein, E.Rodil, J.H.Vera. *J. Nanopart. Res.*, **9**, 787 (2007)
179. X.Li, T.Li, C.Wu, Z.Zhang. *J. Nanopart. Res.*, **9**, 1081 (2007)
180. A.Manna, T.Imae, T.Yogo, K.Aoi, M.Okazaki. *J. Colloid Interface Sci.*, **256**, 297 (2002)
181. I.Lisiecki, M.P.Pileni. *Langmuir*, **19**, 9486 (2003)
182. K.Kandori, K.Kon-No, A.Kitahara. *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 579 (1987)
183. K.Kandori, K.Kon-No, A.Kitahara. *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 78 (1988)
184. J. P.Roman, P.Hoornaert, D.Faure, C.Biver, F.Jacquet, J. M.Martin. *J. Colloid Interface Sci.*, **144**, 324 (1991)
185. N.Pinna, K.Weiss, H.Sack-Kongehl, W.Vogel, J.Urban, M.P.Pileni. *Langmuir*, **17**, 7982 (2001)
186. T.Hirai, Y.Nomura, I.Komasawa. *J. Nanopart. Res.*, **5**, 61 (2003)
187. Z.Zhan, W.Song, D.Jiang. *J. Colloid Interface Sci.*, **271**, 366 (2004)
188. K.Esumi, K.Matsuhisa, K.Torigoe. *Langmuir*, **11**, 3285 (1995)
189. P.Zhang, L.Gao. *Langmuir*, **19**, 208 (2003)
190. M.Cao, X.Wu, X.He, C.Hu. *Chem. Commun.*, 2241 (2005)
191. L.Xi, Y.M.Lam, Y.P.Xu, L.-J.Li. *J. Colloid Interface Sci.*, **320**, 491 (2008)
192. T.Hirai, H.Sato, I.Komasawa. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 3014 (1993)
193. E.Stathatos, P.Lianos, F.Del Monte, D.Levy, D.Tsiourvas. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **10**, 83 (1997)
194. N.M.Huang, C.S.Kan, P.S.Khiew, S.Radiman. *J. Mater. Sci.*, **39**, 2411 (2004)
195. Q.Zhang, F.Huang, Y.Li. *Colloids Surf., A*, **257**, 497 (2005)
196. V.Marciano, A.Minore, V.Turco Liveri. *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 250 (2000)
197. P.Calandra, A.Longo, V.Turco Liveri. *Colloid Polym. Sci.*, **279**, 1112 (2001)
198. C.Giordano, A.Longo, V.Turco Liveri, A.M.Venezia. *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 229 (2003)
199. S.Schlag, H.F.Eicke, D.Mathys, R.Guggenheim. *Langmuir*, **10**, 3357 (1994)
200. F.Debuigne, L.Jeuniau, M.Wiame, J.B.Nagy. *Langmuir*, **16**, 7605 (2000)
201. A.Ruggirello, V.Turco Liveri. *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 1062 (2003)
202. A.Chivé, B.Delfort, M.Born, L.Barré, Y.Chevalier, R.Gallo. *Colloids Surf., A*, **175**, 321 (2000)
203. J.Schmidt, C.Guesdon, R.Schomaecker. *J. Nanopart. Res.*, **1**, 267 (1999)
204. M.Lade, H.Mays, J.Schmidt, R.Willumeit, R.Schomäcker. *Colloids Surf., A*, **163**, 3 (2000)
205. P.S.Khiew, S.Radiman, N.M.Huang, Md.Soot Ahmad. *J. Cryst. Growth*, **254**, 235 (2003)
206. C.-C.Chen, C.-Y.Chao, Z.-H.Lang. *Chem. Mater.*, **12**, 1516 (2000)
207. A.B.Smetana, J.S.Wang, J.Boeckl, G.J.Brown, C.M.Wai. *Langmuir*, **23**, 10429 (2007)
208. K.D.Kim, S.H.Kim, H.T.Kim. *Colloids Surf., A*, **254**, 99 (2005)
209. H.Li, M.Y.Zhu, L.H.Li, C.R.Zhou. *J. Mater. Sci.*, **43**, 384 (2008)
210. K.Kimijima, T.Sugimoto. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3735 (2004)
211. T.Sugimoto, K.Kimijima. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10753 (2003)
212. K.Kimijima, T.Sugimoto. *J. Colloid Interface Sci.*, **286**, 520 (2005)
213. L.Jeuniau, F.Debuigne, J.B.Nagy. In *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems. Surfactant Science Ser. Vol. 100. Ch. 30*. (Ed. J.Texter). Marcel Dekker, New York; Basel, 2001
214. L.M.Nikolenko, A.V.Ivanchihina, S.B.Brichkin, V.F.Razumov. *J. Colloid Interface Sci.*, **332**, 366 (2009)
215. C.Tojo, M.C.Blanco, M.A.López-Quintela. *Langmuir*, **14**, 6835 (1998)
216. S.Quintillán, C.Tojo, M.C.Blanco, M.A.López-Quintela. *Langmuir*, **17**, 7251 (2001)
217. C.Tojo, F.Barroso, M.de Dios. *J. Colloid Interface Sci.*, **296**, 591 (2006)
218. R.Jain, D.Shukla, A.Mehra. *Langmuir*, **21**, 11528 (2005)
219. T.Sugimoto. *J. Colloid Interface Sci.*, **309**, 106 (2007)
220. A.V.Nevidimov, V.F.Razumov. *Mol. Phys.*, **107**, 2169 (2009)
221. С.А.Товстун, В.Ф.Разумов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1177 (2011)
222. S.Kwan, F.Kim, J.Akana, P.Yang. *Chem. Commun.*, 447 (2001)
223. J.Tanori, M.P.Pileni. *Adv. Mater.*, **7**, 862 (1995)
224. M.P.Pileni, B.W.Ninham, T.Gulik-Krzywicki, J.Tanori, I.Lisiecki, A.Filankembo. *Adv. Mater.*, **11**, 1358 (1999)
225. C.Petit, P.Lixon, M.P.Pileni. *Langmuir*, **7**, 2620 (1991)
226. J.Tanori, T.Gulik-Krzywicki, M.P.Pileni. *Langmuir*, **13**, 632 (1997)
227. I.Lisiecki, P.André, A.Filankembo, C.Petit, J.Tanori, T.Gulik-Krzywicki, B.W.Ninham, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9168 (1999)
228. M.P.Pileni. *Langmuir*, **17**, 7476 (2000)
229. M.P.Pileni. *Nature Mater.*, **2**, 145 (2003)
230. M.P.Pileni. *J. Exp. Nanosci.*, **1**, 13 (2006)
231. С.А.Товстун, В.Ф.Разумов. *Химия высоких энергий*, **44**, 43 (2010)
232. V.K.LaMer, R.H.Dinegar. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950)
233. Е.Д.Шукин, П.А.Ребиндер. *Коллоид. журн.*, **20**, 645 (1958)
234. P.D.I.Fletcher, A.M.Howe, B.H.Robinson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 985 (1987)
235. В.Ф.Разумов, Б.В.Барышников, М.В.Разумова. *Журн. науч. прикл. фототгр.*, **41**, 33 (1996)
236. В.Ф.Разумов, Б.В.Барышников, М.В.Разумова. *Докл. АН*, **348**, 62 (1996)
237. B.H.Robinson, T.F.Towey, S.Zourab, A.J.W.G.Visser, A.van Hock. *Colloids Surf.*, **61**, 175 (1991)
238. L.N.McCartney, S.Levine. *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 345 (1969)
239. С.А.Товстун. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2010
240. Y.Li, C.-W.Park. *Langmuir*, **15**, 952 (1999)
241. C.Tojo, M.C.Blanco, F.Rivadulla, M.A.López-Quintela. *Langmuir*, **13**, 1970 (1997)
242. C.Tojo, M.C.Blanco, M.A.López-Quintela. *Langmuir*, **13**, 4527 (1997)
243. F.Barroso, M.de Dios, C.Tojo, M.C.Blanco, M.A.López-Quintela. *Colloids Surf., A*, **270**, 78 (2005)
244. R.Bandyopadhyaya, R.Kumar, K.S.Gandhi. *Langmuir*, **16**, 7139 (2000)

245. F.Ferrante, V.Turco Liveri. *Colloids Surf., A*, **259**, 7 (2005)
246. R.Jain, A.Mehra. *Langmuir*, **20**, 6507 (2004)
247. R.Jain, D.Shukla, A.Mehra. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 2249 (2006)
248. D.Shukla, A.Mehra. *Nanotechnology*, **17**, 261 (2006)
249. R.Singh, M.R.Durairaj, S.Kumar. *Langmuir*, **19**, 6317 (2003)
250. U.Natarajan, K.Handique, A.Mehra, J.R.Bellare, K.C.Khilar. *Langmuir*, **12**, 2670 (1996)
251. R.Bandyopadhyaya, R.Kumar, K.S.Gandhi, D.Ramkrishna. *Langmuir*, **13**, 3610 (1997)
252. R.Bandyopadhyaya, R.Kumar, K.S.Gandhi. *Langmuir*, **17**, 1015 (2001)

PREPARATION OF NANOPARTICLES IN REVERSE MICROEMULSIONS

S.A.Tovstun, V.F.Razumov

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

1, Prosp. Akad. Semenova, 142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation

Fax + 7(496)522–1770

Experimental data and results of theoretical studies dealing with the synthesis of nanoparticles by condensation of products of chemical reactions in reverse microemulsions are generalized. The attention is focused on the analysis of nanoparticle nucleation and growth mechanisms.

Bibliography — 252 references.

Received 7th April 2010