

Санкт-Петербургский государственный университет

КУПРИЯНОВА Наталья Сергеевна

Выпускная квалификационная работа

***Модифицированные наночастицы бёмита как стабилизаторы эмульсий типа
«масло в воде»***

Уровень образования: бакалавриат

Направление *04.03.01 «Химия»*

Основная образовательная программа *СВ.5014.2017 «Химия»*

Профиль: базовый

Научный руководитель:
доцент кафедры общей и
неорганической химии института
химии Санкт-Петербургского
государственного университета,
к.х.н. Осмоловский Михаил
Глебович

Рецензент: доцент кафедры
аналитической химии института
химии Санкт-Петербургского
государственного университета,
к.х.н. Вах Кристина Степановна

Санкт-Петербург
2021

СОДЕРЖАНИЕ

	стр
ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
1.1. Эмульсии Пикеринга: общие сведения	5
1.2. Регулирование параметров эмульсий Пикеринга	7
1.3. Получение наночастиц бёмита различной формы, размеров и с различным составом поверхности	15
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	20
2.1. Синтез наночастиц бёмита	20
2.2. Характеризация наночастиц бёмита	20
2.2.1. Рентгенофазовый анализ	20
2.2.2. Инфракрасная спектроскопия	21
2.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия	21
2.2.4. Определение удельной поверхности образцов по методу БЭТ	22
2.3. Определение поверхностных характеристик наночастиц бёмита, важных для получения эмульсий	23
2.3.1. ζ -потенциал	23
2.3.2. Угол смачивания	23
2.4. Методика получения и характеризация эмульсий Пикеринга	24
2.4.1. Получение эмульсий Пикеринга	24
2.4.2. Оптическая микроскопия эмульсий Пикеринга	24
2.4.3. Определение гидродинамических размеров капель эмульсий Пикеринга	24
3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ	26
3.1. Подход к регулированию стабильности эмульсий Пикеринга с использованием наночастиц	26
3.2. Получение и характеризация наночастиц бёмита	27
3.3. Влияние процедуры синтеза на параметры наночастиц бёмита	32
3.4. Влияние параметров наночастиц бёмита на стабильность эмульсий Пикеринга	34
3.5. Регулирование размеров капель эмульсий	36
ВЫВОДЫ	38
БЛАГОДАРНОСТИ	39
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	40
ПРИЛОЖЕНИЕ А	46
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	49

ВВЕДЕНИЕ

Эмульсии являются термодинамически нестабильными системами, поэтому для их стабилизации требуется специальное вещество – эмульгатор. Обычно в качестве эмульгаторов используют молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Однако применение подобных эмульгаторов в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности ограничено, так как некоторые ПАВ оказывают негативное влияние на здоровье человека.

Решить эту проблему можно путем замены ПАВ на твёрдые частицы в качестве эмульгаторов. Эмульсии, стабилизированные твёрдыми частицами, которые могут необратимо адсорбироваться на границе «масло-вода», называют эмульсиями Пикеринга. По сравнению с обычными эмульсиями, эмульсии Пикеринга обладают рядом преимуществ:

- для приготовления эмульсий необходимо небольшое количество стабилизатора;
- высокая биосовместимость и возможность использования эмульсий Пикеринга для доставки биологически активных веществ;
- низкая токсичность;
- устойчивость к коалесценции капель эмульсии, вследствие стерических затруднений из-за необратимой адсорбции твёрдых частиц на границе «масло-вода».

Сейчас для стабилизации эмульсий используют пищевые материалы: полисахариды, природные белки, полифенолы. Однако стабильность таких эмульсий невысока, а производство является дорогостоящим и трудномасштабируемым. Потенциальным решением проблемы может стать использование эмульгаторов на основе неорганических наночастиц. При этом известно, что морфология наночастиц оказывает прямое воздействие на свойства получаемых эмульсий и их стабильность.

Однако, в настоящее время открытым остаётся вопрос о том, как именно форма и состав поверхности наночастиц влияют на характеристики эмульсий. В нашей работе мы предлагаем решение для данной проблемы, которое заключается в изучении влияния параметров наночастиц на стабильность эмульсий Пикеринга на примере бёмита, как наиболее удобного вещества для начала исследования, размер и формы которого можно легко изменять, варьируя условия синтеза. Также известно,

что наночастицы бёмита могут быть использованы в качестве стабилизаторов, а методы их синтеза доступны и могут быть хорошо масштабируемы на производстве.

Поэтому целью данной работы стало получение серии образцов бёмита и комплексное изучение влияния морфологии наночастиц бёмита на стабильность эмульсий Пикеринга.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Эмульсии Пикеринга: общие сведения

Эмульсией называют систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, где одна из жидкостей диспергирована в другой. Из-за высокой поверхностной энергии между двумя несмешивающимися фазами такая система оказывается термодинамически нестабильной [1]. В 1907 году британский химик Спенсер Пикеринг установил, что стабилизация эмульсий может быть достигнута за счёт применения твёрдых частиц в качестве стабилизаторов [2]. Эмульсии считаются стабильными, если не происходит явных изменений в агрегатном состоянии или пространственном расположении внутри коллоидной системы [3]. Отличительной особенностью эмульсий Пикеринга является значительно более высокая устойчивость к коалесценции по сравнению с обычными эмульсиями, стабилизированными поверхностно-активными веществами. Данное свойство эмульсии Пикеринга приобретают благодаря необратимой адсорбции твердых частиц на границах раздела двух несмешивающихся жидкостей, что является препятствием для слияния капель.

Твердые частицы могут адсорбироваться на границе раздела масла и воды только при частичном смачивании обеими фазами (т.е. при двойной смачиваемости). Исходя из относительной смачиваемости частиц, эмульсии Пикеринга можно разделить на два типа: эмульсии масло-в-воде, стабилизированные гидрофильными частицами, и эмульсии типа вода-в-масле, стабилизированные гидрофобными частицами [4].

Своё применение эмульсии Пикеринга находят в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, нефтепереработке, доставке лекарственных средств. Для стабилизации эмульсий Пикеринга могут быть использованы как органические [5], так и неорганические частицы [6]. Основными характеристиками стабилизирующей частицы являются ее смачиваемость, морфология (размер и форма) и состав поверхности [7]. Дополнительными критическими параметрами являются природа масла, концентрация частиц в водной фазе, объемная доля фаз и порядок добавления в процессе производства.

Энергию, необходимую твёрдой сферической частице для того чтобы присоединиться к границе раздела поверхности двух фаз или отсоединиться от неё, обычно выражают следующей формулой [8]:

$$\Delta E = \gamma_{\text{м-в}} \pi R_{\text{сфер}}^2 (1 - |\cos \theta|)^2$$

Где $\gamma_{\text{м-в}}$ - межфазное натяжение между маслом и водой (дисперсной и непрерывной фазой соответственно), $R_{\text{сфер}}$ - радиус сферической частицы и θ - угол трехфазного контакта (также известный как угол смачивания). Трехфазный контактный угол - это область пересечения между дисперсной фазой, непрерывной фазой и твердым телом. Здесь и далее термин дисперсная фаза относится к жидкости, образующей капли, тогда как термин непрерывная фаза относится к жидкости, в которой капли разделены друг от друга.

Угол смачивания также помогает определить тип эмульсии. Согласно правилу Банкрофта, гидрофильные частицы (т.е. с контактным углом $< 90^\circ$, измеренным через водную фазу) лучше подходят для стабилизации эмульсий типа «масло в воде». И наоборот, гидрофобные частицы (т.е. с контактным углом $> 90^\circ$) больше подходят для стабилизации эмульсий типа «вода в масле». Частицы, которые полностью смачиваются водой или маслом, остаются диспергированными в этой фазе и не могут образовывать эмульсию [9].

Твёрдые частицы могут иметь не только сферическую форму. В зависимости от формы частиц мы имеем различные выражения для энергии присоединения:

$$\Delta E = \gamma_{\text{м-в}} \pi R_{\text{диск}}^2 (1 - |\cos \theta|) - \text{для дисков}$$

$$\Delta E = \gamma_{\text{м-в}} l q (1 - |\cos \theta|) - \text{для стержней}$$

Где l и q – длина и ширина стержневых наночастиц.

Таким образом, больше энергии требуется для десорбции дисковых и стержнеподобных наночастиц с поверхности раздела жидкость-жидкость. Это свидетельствует о том, что несферические частицы потенциально являются лучшими стабилизаторами эмульсии, чем сферические частицы [10].

Сами эмульсии обладают следующими свойствами:

- **Размер капель эмульсии.** Данный параметр оказывает критическое влияние на стабильность, а значит и на области применения эмульсий. Размер капель эмульсии превышает 1 мкм. Размер капель эмульсии зависит от размера частиц, используемых для стабилизации. Обычно размер капель уменьшается с увеличением

размера частиц [11]. Бинкс и Люмдон вывели уравнение, которое описывает зависимость размера капель эмульсии от размера частиц [12]:

$$r_3 = \frac{4\varphi_B r_4}{\varphi_4}$$

Где r_3 и r_4 - размер капель эмульсии и размер частиц соответственно, а φ_B и φ_4 – объёмная доля диспергированной фазы и объёмная доля частиц.

- **Заряд капель** в эмульсиях Пикеринга обычно обусловлен адсорбцией заряженных частиц на границах раздела эмульсий, на которую может влиять целый ряд различных параметров, в том числе pH. Величина поверхностного заряда капель эмульсии измеряется путём регистрации его ζ – потенциала. При этом более стабильные эмульсии образуются при более низком значении поверхностного потенциала [13–15].

- **Цвет эмульсий.** Так как эмульсии Пикеринга находят широкое коммерческое применение в пищевой и косметической промышленности, то воспринимаемое потребителем качество продукта во многом зависит от внешнего вида эмульсий. Цвет эмульсии зависит от эффективности рассеивания и поглощения в эмульсионном бульоне, где последнее контролируется свойствами красителя (т.е. спектрами поглощения и концентрацией), а первое зависит от характеристик капель (т.е. размера капель, концентрации капель) [16,17].

1.2. Регулирование параметров эмульсий Пикеринга

Регулировать параметры эмульсий Пикеринга возможно путём изменения характеристик наночастиц, стабилизирующих эмульсии [18]. Смачиваемость, размер и поверхностный заряд частиц Пикеринга играют ведущую роль при формировании эмульсий Пикеринга, поскольку частицы могут эффективно адсорбироваться и необратимо закрепляться на границе раздела фаз «масло-вода», предотвращая агрегацию капель путем создания стерических препятствий [19].

В таблице 1 приведены примеры регулирования параметров эмульсий Пикеринга с помощью органических и неорганических наночастиц различной морфологии и состава поверхности.

Для стабилизации эмульсий Пикеринга могут быть использованы как органические, так и неорганические частицы. При этом размер частиц существенно меньше, чем размер капель в получаемых эмульсиях.

Варьировать стабильность эмульсии и её характеристики можно путём изменения концентрации наночастиц в водной фазе, изменения объёмного отношения «масло-вода», а также изменяя морфологию и состав поверхности частиц-стабилизаторов. При этом наблюдаются следующие зависимости:

- с увеличением концентрации наночастиц в водной фазе наблюдается уменьшение размера капель эмульсии и увеличение её стабильности;
- с увеличением содержания масляной фазы размер капель увеличивается, а стабильность эмульсий уменьшается.
- более стабильные эмульсии образуются при рН водной фазы 8-9
- частицы с поверхностью, модифицированной различными агентами, наиболее эффективно стабилизируют эмульсии типа «масло в воде».
- ζ -потенциал полученных эмульсий во всех случаях имел отрицательные значения, что свидетельствует о стабильности эмульсий.

Таблица 1. Регулирование параметров эмульсий Пикеринга

Ссылка	Природа и характеристики наночастиц	Природа и соотношение компонентов в эмульсии	Тип эмульсии	Методика регулирования размеров капли	Размеры капель эмульсии	Стабильность эмульсии	Область применения эмульсий
[20]	Наночастицы хитозана синтезированы по технике ионного желатина.	Водная суспензия наночастиц хитозана и д-лимонен в различных соотношениях	Масло в воде	Смешивали различные концентрации водной суспензии наночастиц хитозана и d-лимонена (от 5 до 25 объём. %).	Форма всех капель – сферы. Размеры капель уменьшаются с ростом концентрации наночастиц.	Стабильность эмульсий растёт при уменьшении размера капель эмульсии, т.е. при увеличении концентрации наночастиц в водной фазе.	Пищевая промышленность
[21]	Наночастицы хитозана. модифицированные триполифосфатом натрия в соотношении 5:5. Размер наночастиц 213,8 нм.	Водная суспензия наночастиц хитозана, масло МСТ.	Масло в воде	Размеры капель варьировали путем изменения соотношения вода:масло в эмульсии и концентрации наночастиц	Капли имели сферическую форму, их размер уменьшался с ростом концентрации наночастиц в водной суспензии	Увеличение концентрации наночастиц в водной фазе положительно влияет на стабильность эмульсии	Система доставки лекарств (например: куркумин)
[22]	Нанокристаллы на основе целлюлозы из кукурузных початков Размер: 363 нм	Водная суспензия с различным содержанием целлюлозы к d-лимонену в отношении 9:1.	Масло в воде	Варьировали содержание наночастиц в целлюлозы в водной фазе от 0,05% до 0,2%.	Размер сферических капель уменьшался от 6,9 мкм в диаметре до 4,2 мкм с ростом концентрации наночастиц.	Стабильность эмульсий исследовали при различных рН и температурах хранения. Стабильность хуже при низких рН и низких температурах хранения.	Защита d-лимонена от химической деградации, улучшение его растворимости в воде, сохранение лимонного запаха
[23]	Нанокристаллы из бактериальной целлюлозы Acetobacter xylinum. Имеют архитектуру сверхтонких сетей со средним	Оливковое масло к водной суспензии наночастиц в отношении 1:9.	Масло в воде	Варьировали содержание наночастиц в водной фазе от 0,3% до 0,9%.	Размер сферических капель уменьшался с ростом концентрации наночастиц,	Стабильность эмульсий исследовали при различных значениях рН. Наиболее стабильные эмульсии образовывались при значениях рН=8-9.	Пищевые, косметические и медицинские эмульсии

	размером 259,6 нм и ζ -потенциалом -34,8эВ				количество капель увеличивалось. ζ -потенциал: -26,5 эВ		
[24]	Наночастицы хитозана, модифицированные коллагеновыми пептидами. Форма частиц: вытянутые сферы Средний диаметр: 32.3 nm \pm 10.14 nm ζ -потенциал: +59.7 \pm 2.66 mV Угол смачивания: 78,02 \pm 2,04°	Оливковое масло к водной суспензии наночастиц в отношении 3:2.	Масло в воде	Варьировали содержание наночастиц в водной фазе от 1% до 2,5% по массе.	Размер капель уменьшался от 15.7 \pm 0.2 мкм до 7.6 \pm 0.2 мкм по мере увеличения концентрации наночастиц	Стабильность эмульсий возрастала с уменьшением размера капель эмульсии, а значит с увеличением концентрации наночастиц в водной фазе	Косметические эмульсии, средства для кожи
[25,26]	Наночастицы желатина типа Б Форма: сферическая Размеры: 224.5 \pm 3.2 nm ζ -потенциал: -33.9 \pm 1.1 mV	Кукурузное масло к водной суспензии наночастиц в отношении 2:3.	Масло в воде	Варьировали содержание наночастиц в водной фазе от 2мг\мл до 5мг\мл.	Средний диаметр капель уменьшался от 46,6 мкм до 20,8 мкм с увеличением концентрации наночастиц	Увеличение концентрации наночастиц приводит к увеличению количества капель, а значит и к более стабильным эмульсиям	Пищевые и медицинские эмульсии
[27]	Наночастицы изолята соевого белка, модифицированные хитозаном Форма: сферические Размеры: 148.5 \pm 2.0 nm	Кукурузное масло к водной суспензии наночастиц в отношении 1:1.	Масло в воде	Варьировали содержание наночастиц в водной фазе от 0,5% до 3,5%.	Средний размер капель эмульсии уменьшился с 43,7 \pm 4,1 мкм до 11,8 \pm 2,2 мкм при увеличении концентрации наночастиц с 0,5 % до 3,5 % при постоянной доле масла	С увеличением концентрации наночастиц в водной фазе уменьшаются размеры капель и возрастает стабильность эмульсии	Пищевые эмульсии
[28]	Наночастицы А10ОН, модифицированные додецилбездолсульфонато	н-додекан к водной суспензии наночастиц в	Тип эмульсии менялся с	Варьируют содержание модификатора от	С увеличением концентрации капли	Стабильность эмульсий изучали при изменении температуры хранения от	Нефтяная промышленность

	м натрия. Размер агрегатов уменьшается от 2000 нм до 200 нм с ростом концентрации SDBS. Потенциал увеличивается от -45 эВ до 45 эВ при концентрации SDBS 5 ммоль и затем снова уменьшался до -30 эВ.	отношении 1:1.	ростом концентрации SDBS от типа «масло в воде» к «вода в масле», а затем снова «масло в воде». Максимальный угол смачивания составлял 82,5°	0,1 ммоль до 50 ммоль.	уменьшаются и деформируются. Имеют неидеальную сферическую форму.	25° до 100°. При увеличении температуры хранения стабильность эмульсий падала.	
[29,30]	Нанокристаллы хитины длиной 200-800 нм и шириной 20-80 нм. Каждая частица, состоит из нескольких параллельных элементарных стержнеподобных кристаллитов. Потенциал: + 20 мВ при рН 6 ±5 мВ при рН 7.5-9 Угол смачивания: 55°	Соевое масло к водной суспензии наночастиц в массовом отношении 3:17.	Масло в воде	Варьировали содержание хитина в водной суспензии от 0,35% до 2%	С увеличением концентрации наночастиц капли уменьшаются в диаметре от 712 нм (0,35%) до 490 нм (1,5%)	Эмульсии с содержанием наночастиц больше 1,5% в водной фазе оставались стабильными через месяц, размер капель увеличивался с течением времени	Косметические эмульсии, покрытия, краски, клеи
[31]	Наночастицы ксантановой камеди, модифицированной в отношении 1:1 лизоцимом из белка куриного яйца. Размеры:	Жидкий парафин добавляли к водной суспензии наночастиц в различных отношениях	Масло в воде	Варьировали содержание камеди от 0,1% до 0,4% и содержание парафина от 20%	С увеличением концентрации наночастиц капли уменьшаются в диаметре, а с увеличением	При уменьшении размера капель эмульсии оказывались более стабильными	Пищевые эмульсии, система доставки для контроля высвобождения различных

	452.9 ± 7.1 нм ζ-потенциал: -36.3 ± 2.8 мВ Угол смачивания: 78,1°			до 60%	содержания «масла» диаметр капель увеличивается.		питательных веществ
[32]	Наночастицы изолята арахисового белка Диаметр: 178.2 ± 2.3 нм ζ-потенциал: -36.2 ± 1.1 мВ Угол смачивания: 45,8°	Кукурузное масло смешивали с водной суспензией наночастиц с их различной концентрацией	Масло в воде	Варьировали концентрацию наночастиц от 0,5% до 2%	С увеличением концентрации наночастиц наблюдается уменьшение размеров капель.	Эмульсии с высокой концентрацией наночастиц остаются стабильными в течение более долгого времени	Пищевые эмульсии
[33]	Наночастицы SiO ₂ размерами до 500 нм, модифицированные КН- 70 (4,21 ммоль/г) Угол смачивания: 155°	Этилацетат смешивали с водной суспензией наночастиц в отношении 1:1 (масса наночастиц 120 мг)	Вода в масле	Варьировали размер наночастиц от 50 нм до 500 нм	С увеличением размеров частиц от 50 нм до 500 нм размер капель уменьшался с 500 мкм до 100 мкм	Эмульсии с маленькими каплями остаются стабильными в течение более долгого времени	Решение проблемы массопереноса в многофазных системах
[34]	Наночастицы крахмала Размер: 28,6 нм Угол смачивания: 37,8°	Кукурузное масло смешивали с водной суспензией наночастиц в различной концентрации	Масло в воде	Варьировали размер наночастиц крахмала	С ростом размера наночастиц уменьшалась стабильность эмульсий, значительных изменений с размером капель не происходило	Стабильность эмульсий увеличивалась с уменьшением размера частиц	Пищевые, косметические, фармацевтически е эмульсии
[35]	Наночастицы CaCO ₃ , модифицированные SDS Форма: Вытянутые игольчатые структуры Размеры: до 1000 нм в длину и 200 нм в толщину	Толуол смешивали с водной суспензией наночастиц в отношении 1:1	Масло в воде (при низких и высоких концентра циях SDS) Вода в масле (в	Варьировали размер наночастиц	С ростом размера наночастиц уменьшается размер капель эмульсии	Стабильность растёт с увеличением концентрации модификатора. При фиксированной концентрации модификатора стабильность уменьшается с ростом концентрации	Пищевые эмульсии

			диапазоне концентраций 0,5-4,5%)			наночастиц.	
[36]	Наночастицы лапонита (Na^{+7} $[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0.7}$) – потенциал -69,1 мВ Модификация SDS: размер 27,7 в толщину и 9 в диаметре, потенциал -24,5 мВ	Минеральное масло смешивали с водной дисперсией наночастиц в отношении 1:9	Масло в воде	Модифицировали поверхность наночастиц, добавляя SDS	Без добавок: размер капель 3 мкм, потенциал -88мВ С SDS: размер капель 10 мкм, потенциал -80 мВ	Стабильность эмульсии в присутствии ПАВ повышается.	Пищевые, нефтяные, фармацевтические, косметические эмульсии
[37]	Наночастицы ZnO с модифицированной поверхностью Модификатор: (ди(2-этилгексил)фосфат)изопропилтитанат в изопропиловом спирте Размер без модификатора 10-20 нм Угол смачивания (без модификатора): 35°	0,3 г нитробензола и 1 г наночастиц растворяли в 300 мл воды	Масло в воде	Изменяли содержание модификатора на поверхности наночастиц от 0 до 5 объёмных процентов	Углы смачивания для различных концентраций модификаторы: 0% $\theta = 35^\circ$ 1% $\theta = 55^\circ$ 3% $\theta = 85^\circ$ 5% $\theta = 125^\circ$ Размер капель от 5 мкм до 15 мкм	Добавление модификаторов повышает стабильность эмульсий. При этом при концентрации агента 3% наблюдается максимальная стабильность эмульсий во времени.	Фотокаталитическая деградация органических соединений, очистка сточных вод
[38]	Наночастицы Fe_3O_4 , модифицированные Fc^+A До модификации: 180 нм, $\theta = 16^\circ$, Потенциал = -19,1 мВ После: 240 нм, $\theta = 53^\circ$, Потенциал = 6,5 мВ	Водную суспензию наночастиц смешивали с толуолом в отношении 5:5	Масло в воде	Варьировали концентрацию модификатора на поверхности наночастиц	Размер капель эмульсии становился меньше, а количество капель эмульсии увеличивалось с увеличением концентрации Fc^+A	Стабильность эмульсий увеличивается с уменьшением размера капель эмульсии.	Пищевые и косметические эмульсии
[39]	Наночастицы оксида	Водную	Масло в	Варьировали	Размер капель	Более стабильными	Самовосстанавли

	графена, модифицированные Fe_3O_4	суспензию наночастиц смешивали с глицидилметакрилатом	воде	концентрацию наночастиц в водной суспензии от 1 до 8 объёмных процентов	эмульсии уменьшался с 6,33 мкм до 5,08 мкм с ростом концентрации наночастиц от 1% до 8%	оказываются эмульсии, капли которых имеют наименьшие размеры.	вающиеся эпоксидные покрытия
[40]	Наночастицы TiO_2 , модифицированные аминопропилом Форма: стержни Длина: 20-45 нм Диаметр: 10-15 нм	Водную суспензию наночастиц (0,8 масс.%) смешивали с толуолом в отношении 1:1	Масло в воде	Варьировали концентрацию модификатора на наночастицах от 0,5% до 2%	Размер капель увеличивался с ростом концентрации модификатора от 100 мкм до 250 мкм	Модификация наночастиц приводит к большей стабильности эмульсий. Наиболее стабильными оказываются эмульсии, размер капель которых меньше.	Разделение продукта\катализатора и рециклинг катализатора
[41]	Наночастицы TiO_2 , модифицированные салициловой кислотой Размер: 30-50 нм	Водную суспензию наночастиц смешивали с монохлорбензолом	Масло в воде	Варьировали концентрацию наночастиц от 0,5 до 4,5 масс.% в водной фазе	Размер капель уменьшается от 140 мкм до 50 мкм при росте концентрации наночастиц от 0,5% до 2%. При дальнейшем росте концентрации частиц до 4,5% размер капель увеличивается от 50 мкм до 250 мкм.	Наиболее стабильными оказались эмульсии, в которых концентрация наночастиц в водной фазе составляла 2%	Фотокатализ
[42]	Наночастицы SiO_2 , модифицированные СТАВ Размер: 15 нм	Водную суспензию наночастиц (2 масс.%) смешивали с додеканом в отношении 1:1	Масло в воде, вода в масле	Варьировали концентрацию СТАВ	Размер капель уменьшался от 60 до 15 мкм, а угол смачивания возрастал от 34° до 145° с ростом концентрации СТАВ.	Стабильность изучали при различных значениях pH и показали, что при pH 9,5 эмульсии оказываются наиболее стабильными.	Пищевые эмульсии, нефтепереработка

1.3. Получение наночастиц бёмита различной формы, размеров и с различным составом поверхности

Известно, что наночастицы бёмита (γ -AlOOH) могут быть использованы для стабилизации эмульсий Пикеринга [28]. При этом параметры эмульсий можно регулировать, изменяя морфологию твёрдых частиц [43]. Форму и размер наночастиц возможно изменить в ходе синтеза, варьируя такие параметры как pH и температура, а также модифицируя поверхность бёмита различными агентами. В таблице 2 представлены примеры модификации поверхности наночастиц бёмита различными способами.

Для получения наночастиц γ -AlOOH различной морфологии мы фокусируемся на гидротермальном методе, так как он легко масштабируем на производстве и является экологически чистым. Такой синтез проводят в водных растворах при температурах выше 100 °C и давлении выше 1 атмосферы.

Исходя из представленных ниже данных, морфология и размеры наночастиц бёмита зависят от pH реакционной смеси, температуры синтеза и могут быть изменены путём варьирования этих параметров или добавления различных кэспирующих агентов к γ -AlOOH в ходе синтеза.

Для наночастиц бёмита более характерна форма вытянутых стержней при низких значениях pH и ромбических или гексагональных пластин для высоких значений pH. В качестве кэспирующих агентов, модифицирующих поверхность наночастиц, чаще всего используют органические кислоты, поверхностно-активные вещества, амины.

Таблица 2. Примеры получения наночастиц бёмита различной морфологии и состава поверхности

Ссылка	Процедура синтеза	Процедура модификации поверхности	Форма и размер частиц
[44,45]	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (24,9 г) растворяли в 400 мл дистиллированной воды. Затем в смесь по каплям добавляли $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, пока pH не принимал необходимое значение. Гидротермальный синтез проводили при 200°C в течение 12 часов.	Синтез проводили при двух значениях pH смеси: 5 и 9. pH изменяли, добавляя избыток гидразина.	При pH = 5 частицы имеют форму вытянутых стержней 70-180 нм. При pH = 9 пластины с длиной 30-70 нм и шириной 10-20 нм.
[46]	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (13 ммоль) растворяли в 70 мл дистиллированной воды. Затем по каплям добавляли этилендиамин, пока pH не принимал необходимое значение. Гидротермальный синтез проводили при 200°C в течение 12 часов.	Синтез проводили при двух значениях pH смеси: 5 и 9. pH изменяли, добавляя избыток этилендиамина.	При pH = 5 частицы имеют форму вытянутых стержней. При pH = 9 частицы имеют форму пластин.
[47]	К водному раствору $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1.79 мл of 0.2 М) добавляли этанол, а также 0,1 мл модифицирующего поверхность агента. Гидротермальный синтез проводили при 400 °C в течение 10 минут.	Для модификации поверхности использовали различные агенты: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ (<i>n</i> -гексилальдегид) или $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ (<i>n</i> -гексиламин)	При модификации $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$: гексагональные пластины 50x180 нм При модификации $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$: гексагональные пластины 40x80 нм
[48]	К 0,15 г бёмита добавляли 1,4 г октановой кислоты, дистиллированной водой разбавляли до 3 г. Синтез проводили в субкритических условиях при различных температурах в течение 10 минут	Для модификации поверхности изменяли температуру синтеза с 200 °C до 400 °C	Все частицы имеют форму гексагональных пластин. Размер частиц увеличивается с ростом температуры синтеза.
[49]	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде. Затем по каплям добавляли 1 М NaOH при постоянном перемешивании. pH смеси был равен 4. Синтез проводили в гидротермальных условиях при 200 °C в течение 24 часов.	-	Наночастицы имеют форму вытянутых стержней с соотношением сторон 50.
[50]	Смешивали $[\text{Omim}]^+\text{Cl}^-$, 2ммоль $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4 ммоль мочевины и 20 мл дистиллированной воды. Синтез проводили в гидротермальных условиях при 170 °C в течение 36 часов.	Для модификации поверхности использовали различные концентрации $[\text{Omim}]^+\text{Cl}^-$: от 0 ммоль до 72 ммоль.	С ростом концентрации $[\text{Omim}]^+\text{Cl}^-$ в смеси морфология наночастиц изменяется от пучка нанопластин до цветоподобных 3D архитектур. При максимальном содержании $[\text{Omim}]^+\text{Cl}^-$ диаметр подобных архитектур составляет от 1,6 до 2,2 мкм.
[51]	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ растворяли в дистиллированной воде в соотношении 2:3. Синтез проводили в гидротермальных условиях при 200 °C в	In situ модификация мочевиной	Частицы имеют наногранулоподобную морфологию с длиной 2мкм, шириной 200 нм и толщиной 50 нм, согласно СЭМ-

	течение 12 часов.		микрофотографиям.
[52]	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (0,2 ммоль) и Na ₂ C ₂ O ₄ растворяли в дистиллированной воде при постоянном перемешивании. Синтез проводили в гидротермальных условиях при 190 °С в течение 10 часов.	Для модификации поверхности наночастиц варьировали соотношения компонентов: Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O:Na ₂ C ₂ O ₄ = 1:0.1; 1:0.025; 1:0.01, при постоянном количестве Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O = 0,2 ммоль.	Согласно СЭМ-микрофотографиям все частицы представляют собой травоподобные 3D архитектуры с длиной 0,6-1,5 мкм и шириной их лепестков - около 0,07-0,4 мкм.
[53]	10 ммоль Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O и гексадецил триметиламмоний бромид (ЦТАБ) растворяли в 70 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании. Синтез проводили в гидротермальных условиях при 180 °С в течение 12 часов.	Для модификации поверхности использовали различное количество ЦТАБ – от 0,25 до 6 ммоль	Морфология наночастиц во всех образцах имела форму 3D пластинчатых архитектур. При этом с увеличением содержания ЦТАБ в смеси архитектуры становились более компактными. Толщина листа такой структуры при содержании 4 ммоль ЦТАБ составила 20 нм.
[54]	1,67 г Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O растворяли в 70 мл деионизированной воды. При постоянном перемешивании к смеси добавляли различные амиды. Синтез проводили в гидротермальных условиях при 180 °С в течение 12 часов.	Для модификации поверхности варьировали природу агента. В синтезе использовали следующие агенты: ДМФ, формамид (ФА), N-метилформамид (МФ), мочевины, муравьиная кислота, диметиламид (ДМА).	Для всех образцов наночастицы представляют собой полые микросферы, поверхность которых собрана из взаимосвязанных нанолепестков длиной в среднем 300-600 нм. Их средний диаметр составляет около 4-5 мкм с толщиной оболочки 0,6-1,0 мкм.
[55]	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, мочевины и лимонную кислоту C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O смешивали в отношении 1:2:0,5 и растворяли в 85 мл деионизированной воды при постоянном перемешивании. Синтез проводили в гидротермальных условиях при 160 °С в течение 18 часов.	Для модификации поверхности варьировали количество лимонной кислоты от 0,3 г до 1,5 г.	При небольших содержаниях лимонной кислоты наночастицы имеют форму вытянутых стержней. С увеличением содержания лимонной кислоты частицы принимают сферическую форму размером 100 нм в диаметре.
[56]	К 15 мл 1М AlCl ₃ по каплям добавили 15 мл 3М NH ₄ OH. pH смеси регулировали добавлением кислот (до pH 4) или добавлением NaOH (до pH 10,5). Затем добавляли в смесь различные анионы: 3,5 мл 1 М NaCl, 1М NaNO ₃ или 0,5М Na ₂ SO ₄ . Синтез проводили в гидротермальных условиях при 240 °С в течение 30 минут.	Морфологию наночастиц регулировали посредством регулирования pH смеси и добавления различных анионов.	При pH 4 наночастицы представляли собой стержни с длиной 100 нм и диаметром 5 нм. При этом длина наночастиц увеличивалась, а диаметр уменьшался в зависимости от добавленных анионов в порядке сульфат-хлорид-нитрат. При pH 10,5 наночастицы представляли собой пластины с размером 10 нм, вне зависимости от добавленных анионов.
[57]	0,15 г порошка бёмита растворяли в 3 мл дистиллированной воды и добавляли карбоновую кислоту (3,3 моль/л). Синтез проводили в	В качестве модификаторов использовались следующие монокарбоновые кислоты: гексановая,	Частицы, синтезированные без участия модификаторов, имеют форму ромбовых пластин. В присутствии модификатора форма меняется на

	субкритических гидротермальных условиях при 400 °С в течение 10 минут.	октановая, декановая, тетрадекановая, октадекановая	стержнеобразную, а длина частиц уменьшается с увеличением длины алкильной цепи.
[58]	0,15 г порошка бёмита растворяли в 3 мл дистиллированной воды и добавляли модификатор поверхности (3,2 моль/л). Синтез проводили в субкритических гидротермальных условиях при 400 °С в течение 10 минут.	В качестве модификаторов использовали октановую кислоты (рН смеси ~4,3) и октаноат натрия (рН смеси ~9,7).	При синтезе в присутствии октановой кислоты частицы имели форму стержней с большим соотношением между сторонами. При синтезе в присутствии октаноата натрия частицы имели форму ромбовых и гексагональных пластин с небольшим соотношением между сторонами.
[59]	К 0,2 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при постоянном перемешивании добавляли 5% раствор H_2O_2 и 0,4 г поли (акриламид-со-акриловой кислоты) в качестве флокулирующего агента. Синтез проводили в контролируемых гидротермальных условиях.	Температура смеси после смешивания строго контролировалась и составляла 130 °С, чтобы предотвратить обезвоживание бёмита. Синтез проводили в течение 30 минут.	Полученные наночастицы имеют форму стержней с длиной 250 нм и шириной 8 нм, согласно ПЭМ-микротографиям.
[60]	Смешивали 3 ммоль $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 4 ммоль мочевины и растворяли в 70 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании. К смеси по каплям добавляли 10 мл этанола, а также 0,25 г модификатора. Синтез проводили в гидротермальных условиях при 160 °С в течение 3 часов.	В качестве модификаторов поверхности использовали следующие соединения: додецилсульфат натрия (SDS), цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ), лизин и лауриламмин (LA).	<p>Без ПАВ: пластины 0,5-1,0 мкм</p> <p>SDS: цветоподобная 3D архитектура, состоящая из 2D нанолистов со средней длиной около 1 мкм и толщиной около 10 нм</p> <p>СТАВ: более мелкие цветоподобные частицы длиной 1-2 мкм, шириной 500-800 нм и толщиной 5 нм.</p> <p>Лизин: более толстые скрученные нанохлопья с отдельными веретенообразными частицами длиной 2 мкм, шириной 600 нм и толщиной 20 нм.</p> <p>LA: маленькие и тонкие перьепоподобные структуры длиной 1 мкм, шириной 400 нм и толщиной 3 нм.</p>

Заключение

Таким образом, стабильность эмульсий и их параметры можно регулировать, изменяя морфологию частиц-стабилизаторов, их концентрацию, а также состав их поверхности.

При этом комплексных исследований влияния характеристик частиц на стабильность и параметры эмульсий Пикеринга ещё не проводилось. Также открытым остаётся вопрос о том, как форма неорганических частиц влияет на стабильность эмульсий.

Для проведения подобного исследования прекрасно подходят наночастицы бёмита, так как их размеры и форму можно легко регулировать, изменяя условия синтеза или добавляя агенты, модифицирующие поверхность. Синтез наночастиц бёмита является доступным, недорогим и масштабируемым на производстве.

Сами по себе наночастицы бёмита не являются качественными эмульгаторами. Однако известно, что наночастицы бёмита, модифицированные различными агентами, способны образовывать стабильные эмульсии типа «масло в воде». При этом остро стоит вопрос о том, как условия синтеза и добавление различных агентов влияют на свойства наночастиц и стабильность эмульсий, полученных на основе этих частиц.

Поэтому целью данной работы стало получение серии образцов бёмита и комплексное изучение влияния морфологии наночастиц бёмита на стабильность эмульсий Пикеринга.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез наночастиц бёмита

Наночастицы γ -AlOOH получали методом гидротермального синтеза. Исходными реагентами были $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), дистиллированная вода (ЧДА).

Нитрат алюминия растворяли в дистиллированной воде. При постоянном перемешивании на магнитной мешалке при помощи дозатора добавляли в раствор гидроксид аммония, доводя pH раствора до необходимого значения (4 или 9). К полученным растворам добавляли различные кэспирующие агенты: салициловую кислоту, янтарную кислоту, винную кислоту, о-фенантролин, оксиэтилидендифосфониевую кислоту (ОЭДФ), пирокатехин. Всего получали 14 образцов: по 7 образцов (реперный образец и 6 образцов с различными кэспирующими агентами) для двух значений pH. После добавления кэспирующего агента повторяли предыдущую стадию и корректировали значения pH до достижения необходимого (4 или 9). Синтез проводили при гидротермальных условиях в течение двух часов при температуре 200°C. Автоклав самопроизвольно охлаждался в течение 24 часов. Из него извлекали тefлоновые пробирки, из которых сливали надосадочную жидкость, и определяли в ней величину pH. Осадок белого цвета переносили в центрифужные пробирки и помещали на 20 минут на шейкер Vibramax100 Heidolph. Полученный продукт отделяли на центрифуге Sigma 2-16P при 8000g и несколько раз промывали дистиллированной водой, снова ставили на шейкер и центрифугировали, пока pH надосадочной жидкости не переставал значительно изменяться и составлял примерно 6-7. Выделенный осадок высушивали в сушильном шкафу с естественной конвекцией при 80°C и помещали в герметично закрывающуюся ёмкость.

2.2. Характеризация наночастиц бёмита

2.2.1. Рентгенофазовый анализ

В основе метода РФА находится явление дифракции рентгеновских лучей. Это явление, возникающее при упругом рассеянии рентгеновских лучей в кристаллах, состоит в появлении отклонённых лучей, распространяющихся под определёнными углами к первичному пучку. Различные вещества имеют различные межатомные расстояния и, следовательно, дают различные дифракционные картины под действием рентгеновского излучения. На основе анализа этих дифракционных

картин, регистрируемых от исследуемых порошковых образцов, проводится идентификация различных кристаллических фаз и определение их относительных концентраций в смесях. Качественный фазовый анализ проводят сравнением полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными рентгенограммами, которые индивидуальны для каждого вещества, т.к. каждое вещество имеет строго определённую «картину» расположения линий на рентгенограмме.

РФА проводили в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ на настольном порошковом дифрактометре Bruker «D2 Phaser» с использованием медного излучения. Рентгеновская дифракция была записана в диапазоне 2θ от 10° до 100° с шагом сканирования $0,02^\circ$. Расшифровка дифрактограмм проводилась с использованием картотеки PDF.

2.2.2. Инфракрасная спектроскопия

В основе инфракрасной спектроскопии находится взаимодействие инфракрасного излучения с веществом. Инфракрасным называют излучение с длинами волн от 0,85 до 1000 мкм.

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их фрагментов и наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. При этом поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергии возбуждения колебаний в образце. Различные вещества имеют различные энергии возбуждения колебаний. Поэтому по длинам волн, для которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, можно однозначно определить наличие тех или иных функциональных групп в образце и установить его структуру.

ИК-спектры поглощения были записаны при комнатной температуре в диапазоне частоты $4000-400\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1 (Shimadzu, Япония).

2.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия

В основе ПЭМ находится взаимодействие пучка электронов с веществом ультратонкого (толщиной порядка 0,1 мкм) образца. Вылетая из электронной пушки, электроны взаимодействуют с образцом, формируя при этом картину на

люминесцентном экране после прохождения пучка через увеличительные линзы-объективы. Изображение формируется в результате того, что разные атомы рассеивают и поглощают электроны с разной эффективностью. Под экраном располагается фотокамера, которая позволяет фиксировать полученную картину в виде фотографии. Метод ПЭМ позволяет определять тип и параметр кристаллической решётки, определять размеры частиц вещества, исследовать структурные дефекты кристаллов.

Измерения проводились на микроскопе JEOLS JEM 107 (Jeol, Япония). Увеличение на пленке составляло от 10000 до 60000, каждая фотография имела риску в 100 нм. Образец представлял высохшую каплю водной суспензии, приготовленной с помощью ультразвукового диспергатора, нанесенную на коллодиевую пленку на медной сетке. Фотопленку сканировали и обрабатывали на компьютере. Размеры частиц измеряли в мм для 100 частиц каждого образца, затем переводили пересчет в соответствии с масштабной линейкой на изображении. Для этих целей использовалась программа ImageJ. Распределение частиц по размерам было построено в Origin® 9.0 с использованием логнормальной нелинейной функции нормирования.

2.2.4. Определение удельной поверхности образцов по методу БЭТ

Перед началом процедуры определения удельной поверхности с поверхности образца путём нагрева удаляют адсорбированные вещества. Затем на поверхности адсорбируют молекулы азота или аргона при температуре 77 К так, чтобы молекулы покрыли всю доступную поверхность одним слоем. Затем, исходя из количества газа, находящегося на единице массы вещества, и размеров молекул газа рассчитывается удельная поверхность с использованием уравнений модели Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

Для всех порошков было проведено измерение удельной поверхности с использованием метода термодесорбции аргона с хроматографической регистрацией. Циклу адсорбция при температуре жидкого азота — десорбция при комнатной температуре предшествовала тренировка образца при 110°C. Стандартом служил оксид алюминия с удельной поверхностью 233 м²/г. Погрешность метода составляет около 4 %. Определение удельной площади

поверхности проводилось на анализаторе площади поверхности Micromeritics ASAP-2020MP (Micromeritics Instrument. Corp., США).

2.3. Определение поверхностных характеристик наночастиц бёмита, важных для получения эмульсий

2.3.1. ζ -потенциал

В дисперсных системах на поверхности частиц (на границе раздела частица/дисперсионная среда) возникает двойной электрический слой (ДЭС). При движении частицы двойной электрический слой разрывается. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз друг относительно друга называется плоскостью скольжения. Плоскость скольжения лежит на границе между диффузными и адсорбционными слоями, либо в диффузном слое вблизи этой границы. Потенциал на плоскости скольжения называют электрокинетическим или дзета-потенциалом (ζ -потенциал).

ζ -потенциал определяет степень и характер взаимодействия между частицами дисперсной системы, а его значение часто связано со стабильностью и устойчивостью коллоидных дисперсий. Значение ζ -потенциала равное 30 мВ (положительное или отрицательное) можно рассматривать как характерное значение, для условного разделения низко-заряженных поверхностей и высоко-заряженных поверхностей. Чем больше электрокинетический потенциал, тем устойчивее система.

Для измерения ζ -потенциала используется метод электрофоретического рассеяния света. Он основан на методе динамического рассеяния света в конфигурации лазерного доплеровского анемометра, который используется для измерения скоростей потоков жидкости и газа.

Анализ ζ -потенциала проводился с использованием лазерного анализатора SZ100 (Horiba Jobin Yvon). Предварительно образцы диспергировали путем соникации. Для каждого образца брали пять реплик и усредняли полученные результаты.

2.3.2. Угол смачивания

Угол смачивания – это угол, который образуется между касательной, проведенной к поверхности фазы жидкость-газ и твердой поверхностью с вершиной, располагающейся в точке контакта трёх фаз.

Измерение углов смачивания проводилось микрофотографическим методом на базе ресурсного центра СПбГУ с помощью автоматизированного эталонного порометра Porotech 3.1.

Определение значений углов смачивания проводилось с использованием программы SCA 20, в которой проводилась базисная линия и уточнялась форма капли. Далее программа автоматически проводила касательные в точках трехфазной границы и рассчитывала значения углов. Статистическая обработка данных проводилась в программе Excel.

2.4. Методика получения и характеристика эмульсий Пикеринга

2.4.1. Получение эмульсий Пикеринга

Эмульсии получали для каждого образца при помощи ультразвуковой установки Bandelin Sonopuls HD2070. В пластмассовую пробирку на 4 мл помещали 5 мг наночастиц, разводили в 3 мл дистиллированной воды и перемешивали с помощью ультразвуковой установки при мощности 10% в течение 5 минут. Затем по каплям добавляли 0,3 мл оливкового масла и размешивали ещё 5 минут на ультразвуковой установке.

2.4.2. Оптическая микроскопия полученных эмульсий Пикеринга

Оптическая микроскопия является быстрым и простым методом, используемым для качественного анализа состава капель эмульсии. Оптическая микроскопия использует видимый свет и несколько линз для получения изображений, увеличенных до 1000 раз.

Исследование проводилось на базе ресурсного центра СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» с помощью прямого оптического микроскопа исследовательского типа ВХ-51 (Olympus). Размеры капель измеряли в мм для 100 частиц каждого образца, затем переводили пересчет в соответствии с масштабной линейкой на изображении. Для этих целей использовалась программа ImageJ. Распределение капель по размерам было построено в Origin® 9.0 с использованием логнормальной нелинейной функции нормирования.

2.4.3. Определение гидродинамических размеров капель эмульсий Пикеринга

Диспергированные частицы в растворе способны перемещаться благодаря Броуновскому движению и взаимодействовать с лазерным лучом. Рассеяние лазерного света детектируется фотоэлектронным умножителем как сигнал с

флуктуациями соответствующим скоростям Броуновского движения. При этом более крупные частицы имеют меньшую скорость движения по сравнению с более мелкими. Полученный сигнал анализируется с помощью корреляционной спектроскопии, рассчитывается автокорреляционная функция и строится распределение частиц по размерам.

Определение гидродинамических размеров капель эмульсий Пикеринга проводилось на базе ресурсного центра СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования веществ» с использованием лазерного анализатора SZ100 (Horiba Jobin Yvon). Для каждого образца брали пять реплик и усредняли полученные результаты. Распределение по размерам было построено в Origin® 9.0 с использованием логнормальной нелинейной функции нормирования.

3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Подход к регулированию стабильности эмульсий Пикеринга с использованием наночастиц

Для исследования стабильности эмульсий необходимо получить наночастицы, обладающие различными морфологическими параметрами.

На основании исследований нашей лаборатории [61,62] синтез наночастиц бёмита проводили в отсутствие модификаторов поверхности (BARE) при pH 4 и pH 9, а также проводили синтез бёмита, модифицированного различными агентами.

Были выбраны 6 кэпирующих агентов, способных модифицировать поверхность AlOOH: салициловая кислота (SAL), винная кислота (TAR), янтарная кислота (SUC), о-фенантролин (PHEN), пирокатехин (CAT) и оксиэтилидендифосфоновая кислота (ETID). Итого в результате синтеза было получено 14 образцов, каждому из которых соответствует определённое наименование образца, включающее в себя название агента и pH синтеза. Например, SAL_9.

Для каждого образца было получено 3 эмульсии при pH водной фазы 3, 6 и 9. За стабильностью эмульсий наблюдали в течение месяца, выбирали наиболее стабильные образцы и проводили исследование зависимости стабильности эмульсий от массы наночастиц, диспергированных в водной фазе.

Общая схема работы представлена на рис.1.

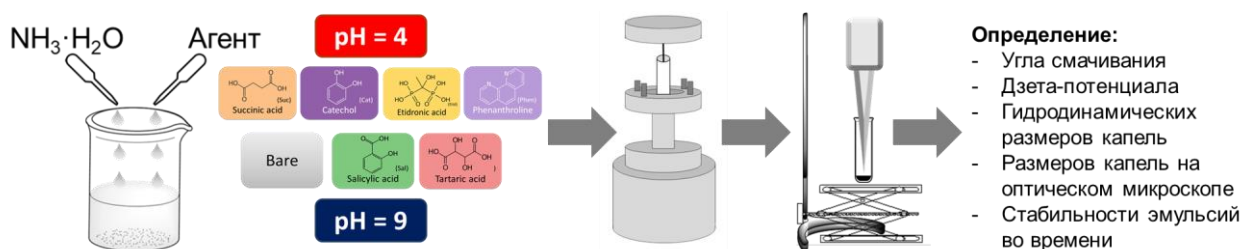


Рис.1. Схема работы

Таким образом, для изучения комплексного влияния морфологии и состава поверхности наночастиц бёмита на стабильность эмульсий Пикеринга нами были сформулированы следующие задачи:

1. Получение наночастиц бёмита различной морфологии гидротермальным методом

2. Характеризация наночастиц бёмита методами РФА, ИК, ПЭМ, БЭТ; определение угла смачивания и ζ -потенциала
3. Получение эмульсий с использованием ультразвукового метода
4. Характеризация эмульсий с помощью оптического микроскопа и определение гидродинамических размеров капель
5. Изучение влияния морфологии наночастиц бёмита на стабильность эмульсий
6. Изучение влияния массы наночастиц на характеристики эмульсий.

3.2. Получение и характеристика наночастиц бёмита

В соответствии с данными рентгенофазового анализа (рис.2А, рис.3) дифракционные пики полученных продуктов могут быть соотнесены со стандартным значением орторомбического γ -AlOOH (ICDD #01-073-6509). Пики других фаз не наблюдаются, что указывает на высокую чистоту продукта. Кристалличность продуктов, полученных при pH 9 оказывается выше, чем продуктов, полученных при pH 4.

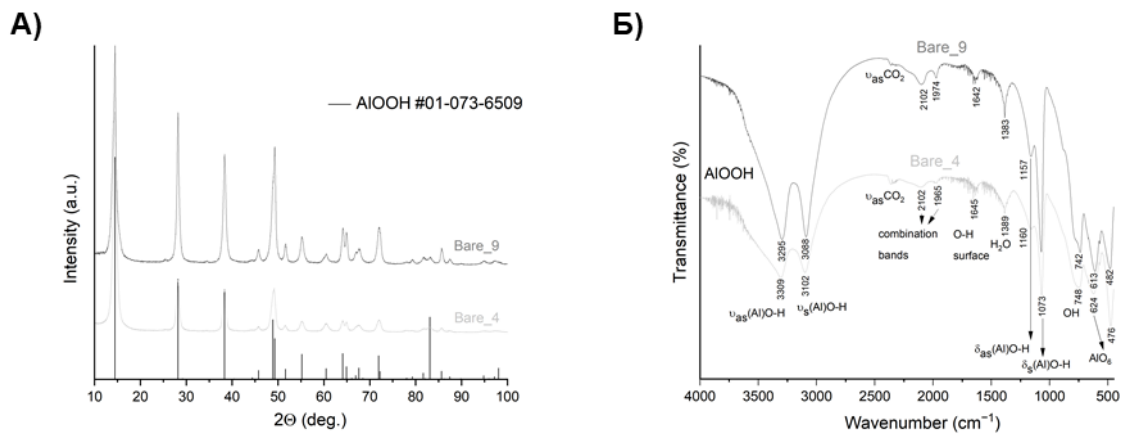


Рис. 2. Дифрактограммы (А) и ИК-спектры (Б) для реперных образцов γ -AlOOH, полученных при pH 4 и 9.

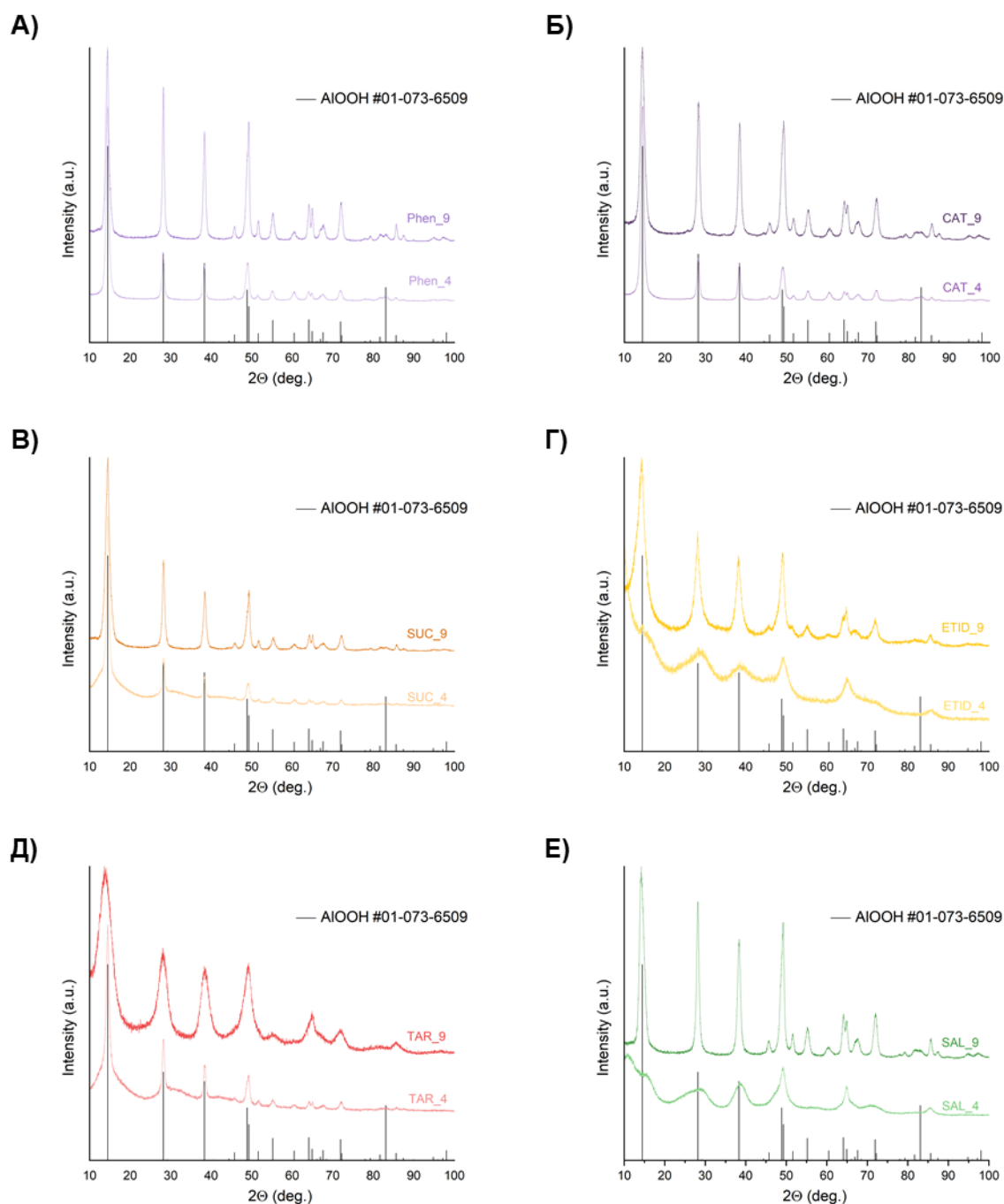


Рис. 3. Дифрактограммы наночастиц бёмита, синтезированных в присутствии А) о-фенантролина, Б) пирокатехина, В) янтарной кислоты, Г) ОЭДФ, Д) винной кислоты, Е) салициловой кислоты

Согласно данным ИК-спектроскопии (рис.2Б, рис.4) для всех образцов наблюдались интенсивные полосы вблизи 3300 и 3100 cm^{-1} , соответствующие колебаниям растяжения $\nu_{\text{as}}(\text{Al})\text{O}-\text{H}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{Al})\text{O}-\text{H}$. Две слабые полосы вблизи 1970 и 2100 cm^{-1} соответствуют комбинационным полосам. Пик поверхностных гидроксильных групп был обнаружен вблизи 1635 cm^{-1} . Пики вблизи 1160 cm^{-1} и 1070 cm^{-1} соответствуют деформационным колебаниям $\delta_{\text{as}}(\text{Al})\text{O}-\text{H}$ и $\delta_{\text{s}}(\text{Al})\text{O}-\text{H}$. При 760 cm^{-1}

наблюдается пик, соответствующий вращательным колебаниям в молекуле воды. Появление пиков около 400 см^{-1} и 650 см^{-1} связано с колебаниями AlO_6 .

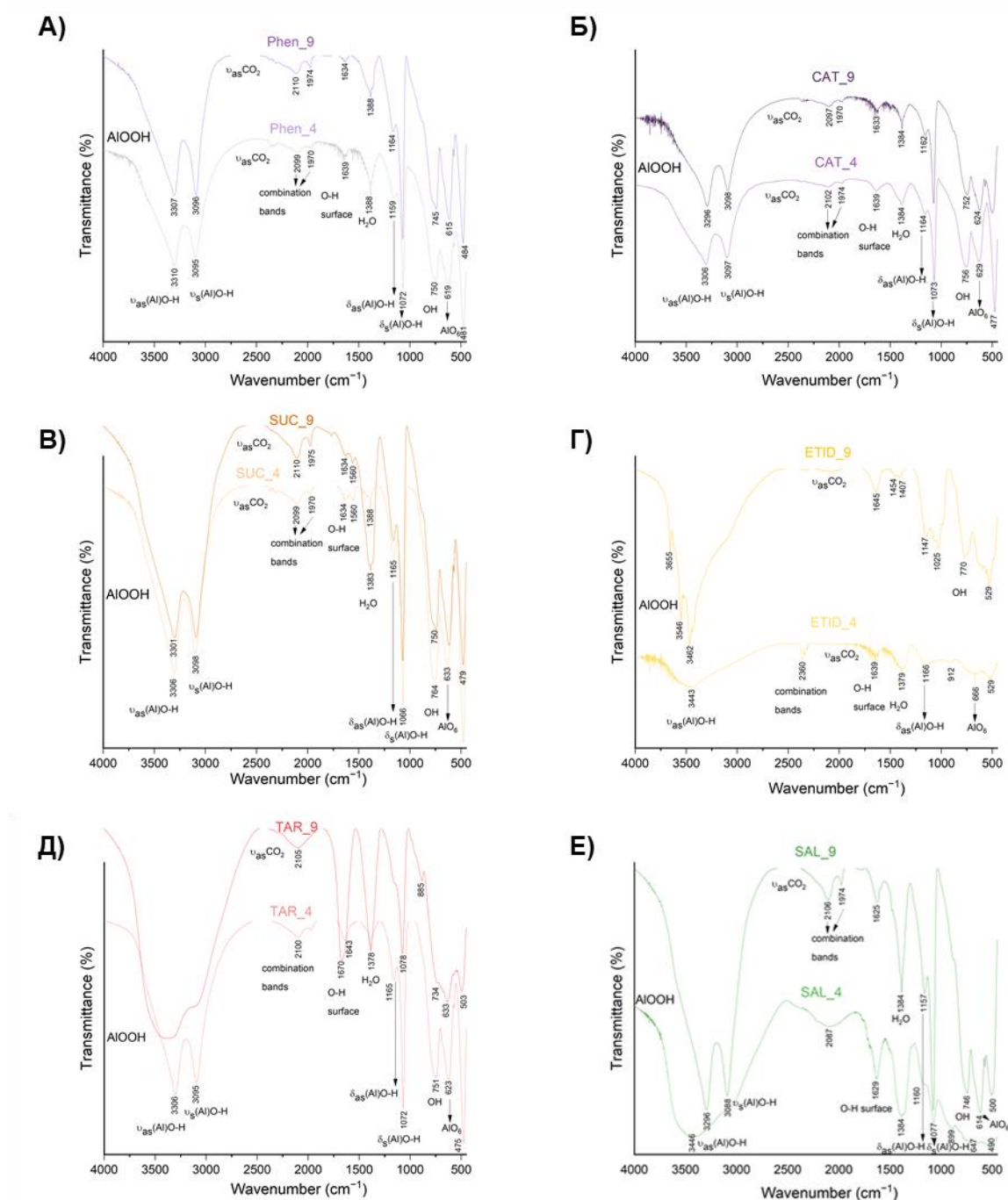


Рис. 4. ИК-спектры наночастиц бёмита, синтезированных в присутствии А) о-фенантролина, Б) пирокатехина, В) янтарной кислоты, Г) ОЭДФ, Д) винной кислоты, Е) салициловой кислоты

ПЭМ-изображение синтезированных наночастиц и распределения частиц по размерам представлены в Приложении А (рис. А1, рис.А2, рис. А3). Частицы, полученные при рН 4, имеют форму вытянутых стержней, в то время как форма частиц, полученных при рН 9, изменяется в зависимости от агента (рис.5).

В таблице 3 обобщены данные ПЭМ, параметры ячейки, размеры кристаллитов, площадь удельной поверхности, ζ -потенциал и гидродинамические размеры синтезированных наночастиц.

Приведенные данные подтверждают, что морфологические параметры наночастиц изменяются при варьировании рН и добавлении различных агентов.

Все полученные наночастицы монокристалличны, потому что размер частиц, определённый по методу ПЭМ, отвечает размеру кристаллитов. Данные удельной поверхности хорошо совпадают со значениями определённых размеров и соответствуют изображениям частиц, приведённым на рисунке 3. Параметры ячейки меняются, из-за изменения формы частиц. ζ -потенциал близок по значению для всех образцов, кроме ETID_9 и TAR_9, для которых значения ζ -потенциала отрицательны. Из значений гидродинамических размеров следует, что стержни имеют большую тенденцию к агрегации.

Таблица 3. Морфологические параметры наночастиц бёмита, приготовленных при различных рН и с использованием различных агентов

Образец	Параметры ячейки (Å)			Δ (%)			d _{XRD} (nm)	ПЭМ (нм)		SSA (м ² ·г ⁻¹)	ζ-потенциал (эВ)	Гидродинамические размеры (нм)
	a	b	c	a	B	c		D	L			
рН 9, 200 °С, 2 часа, агент: AlOOH = 10:100												
Bare_9	2,8721	12,2427	3,6986	0	0	0	11.50	10,8 ± 0,1	42,6 ± 2,1	115	55,2	87,4
ETID_9	2,8810	12,200	3,7102	0,3100	-0,3480	0,3136	4.20	6,0 ± 0,1	57,2 ± 0,9	200	-63,4	-
PHEN_9	2,8720	12,2369	3,6997	-0,0035	-0,0474	0,0297	12.15	12,0 ± 0,5	38,6 ± 4,8	90	55,7	121,6
SAL_9	2,8730	12,233	3,7005	0,0313	-0,0792	0,0514	8.31	8,3 ± 0,1	12,8 ± 0,1	155	47,1	86,2
SUC_9	2,8714	12,229	3,7007	-0,0244	-0,1119	0,0568	8,40	10,4 ± 0,2	34,4 ± 0,9	120	44,4	95,5
TAR_9	Образец близок к рентгеноаморфной фазе.							24,0 ± 0,1	101,6 ± 16,1	400	-24,6	16,9
CAT_9	2,8750	12,245	3,7022	0,1010	0,0188	0,0973	8.36	12,1 ± 0,1	-	180	47,4	67,4
рН 4, 200 °С, 2 часа, агент: AlOOH = 10:100												
Bare_4	2,8766	12,2423	3,7069	0	0	0	9.09	10,8 ± 0,8	68,6 ± 1,5	135	59,9	143,2
ETID_4	Образец близок к рентгеноаморфной фазе.							54,4 ± 0,5	106,2 ± 1,5	11	46,7	-
PHEN_4	2,8777	12,2436	3,7108	0,0382	0,0106	0,1052	9.98	11,1 ± 0,2	50,6 ± 1,4	120	60,1	180,7
SAL_4	Образец близок к рентгеноаморфной фазе.							11,3 ± 0,3	58,3 ± 1,7	115	51,1	984,5
SUC_4	2,8905	12,140	3,6901	0,4832	-0,8356	-0,4532	9.67	11,1 ± 0,7	38,0 ± 0,2	110	66,6	477,2
TAR_4	2,8709	12,212	3,6995	-0,1981	-0,2475	-0,1996	8.86	8,6 ± 0,2	39,6 ± 4,0	210	59,4	165,0
CAT_4	2,8777	12,2451	3,7034	0,0382	0,0229	-0,0944	8.97	12,6 ± 1,1	55,2 ± 1,3	125	56,3	130,7

3.3. Влияние процедуры синтеза на морфологические параметры наночастиц бёмита

Данные таблицы 3 схематично отражены на рис. 5.

Частицы, синтезированные при низких значениях pH, обладают формой вытянутых стержней различных размеров. Для всех агентов, кроме ОЭДФ, наблюдалось уменьшение длины стержней относительно реперного образца. Образцы, синтезированные в присутствии ОЭДФ, имеют длину в 1,5 раза превосходящую длину реперного образца и ширину в 5 раз превосходящую ширину реперного образца.

Частицы, синтезированные при высоких значениях pH, меняют свою форму в зависимости от использованного агента. Частицы реперного образца, синтезированные при pH 9, имеют форму ромбических пластин с длиной стороны 43 нм и толщиной пластины 11 нм. В присутствии салициловой кислоты получены частицы в форме невытянутых стержней. В присутствии янтарной и винной кислот, а также о-фенантролина полученные частицы имеют форму гексагональных пластин. При этом для винной кислоты образовавшиеся частицы в 2,5 раза превосходят в длину реперный образец и представляют собой очень тонкие вытянутые гексагональные пластины. В присутствии пирокатехина получены частицы, имеющие форму продолговатых сфер. Частицы, полученные в присутствии ОЭДФ, представляют собой тонкие и длинные нити.

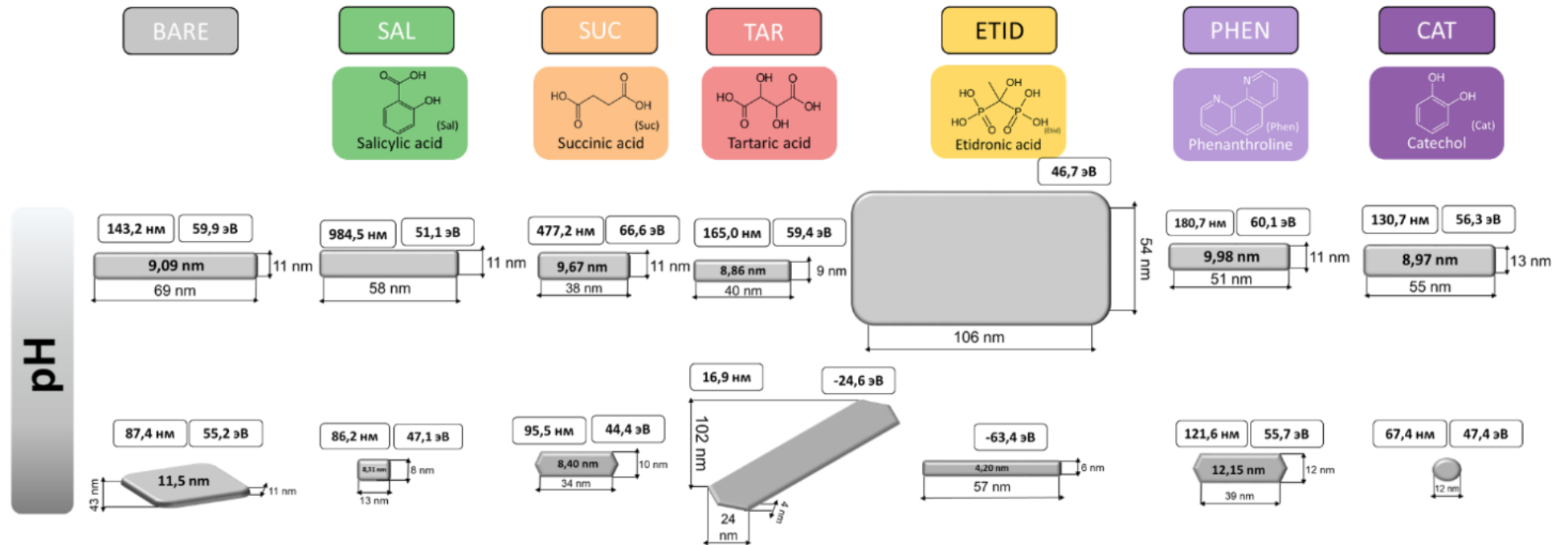


Рис.5. Влияние процедуры синтеза на морфологические параметры наночастиц бёмита

3.4. Влияние параметров наночастиц бёмита на стабильность эмульсий Пикеринга

Эмульсии Пикеринга типа «масло в воде» были приготовлены согласно методу, описанному в 2.4.1. Для каждого образца готовили по три эмульсии с кислым, нейтральным и щелочным рН водной фазы. Сразу после приготовления эмульсия фотографировалась и ставилась в штатив для пробирок, где находилась в неподвижном состоянии. В течение месяца каждые семь дней пробирка с эмульсией аккуратно доставалась из штатива, фотографировалась и ставилась обратно. Эмульсии хранились при комнатной температуре. Такая процедура необходима для наблюдения эволюции системы во времени и является стандартным протоколом исследования стабильности эмульсий. При этом стабильными являются эмульсии, в которых не происходит изменения агрегатного состояния и пространственного расположения частиц внутри коллоидной системы.

Фотографии наблюдений за стабильностью эмульсий в течение месяца представлены в Приложении Б (рис. Б1, рис. Б2). На рис.6 схематически отражена стабильность эмульсий сразу после приготовления и стабильность эмульсий через месяц.

Сразу после приготовления многие эмульсии оказались стабильны, однако уже спустя неделю стабильность исчезала. В течение месяца стабильными остались лишь эмульсии, стабилизированные образцом ETID_9 в нейтральной и щелочной средах. Этот образец был выбран для дальнейшего исследования влияния массы наночастиц, диспергированных в водной фазе, на параметры эмульсий Пикеринга.

Отметим, что не все определяемые параметры наночастиц влияют на стабильность эмульсий. Углы смачивания для всех образцов близки по значению и определяют только тип эмульсии – «масло в воде». Гидродинамические размеры частиц не оказывают влияния на стабильность эмульсий, а значения ζ -потенциала частиц определяют стабильность в последнюю очередь. Основным фактором, определяющим стабильность эмульсий, по-видимому, является соотношение осей неорганических наночастиц-стабилизаторов, его увеличение приводит к росту стабильности эмульсии.

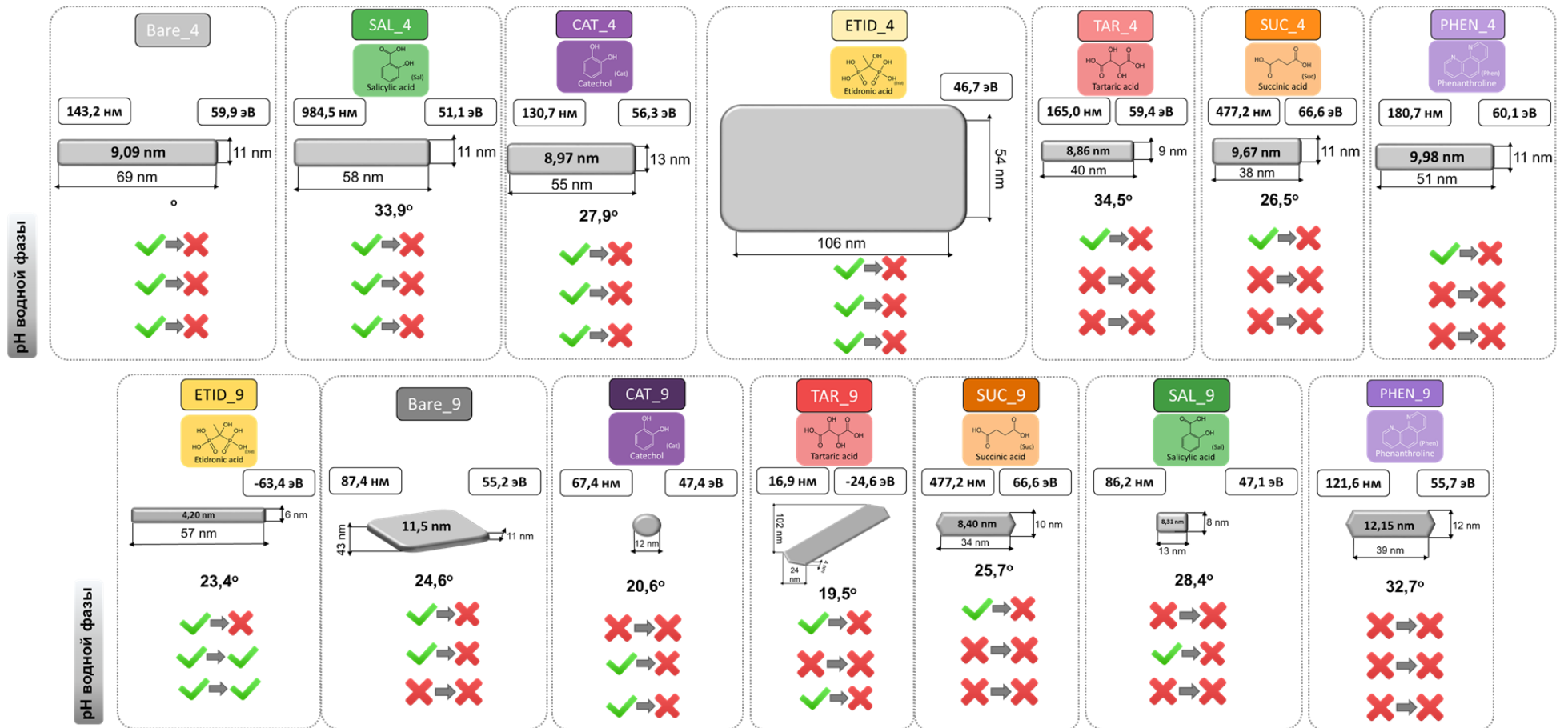


Рис.6. Влияние морфологии наночастиц бёмита на стабильность эмульсий Пикеринга

3.5. Регулирование размеров капель эмульсий

Для наиболее стабильного образца ETID_9 было исследовано влияние массы наночастиц, диспергированных в водной фазе, на параметры эмульсий Пикеринга. Было получено четыре эмульсии с массами наночастиц бёмита 5, 10, 20 и 40 мг.

На рис.7. представлены фотографии эмульсий после получения, микрофотографии капель эмульсии, полученные на оптическом микроскопе, распределение капель по размерам и гидродинамическое распределение капель по размерам.

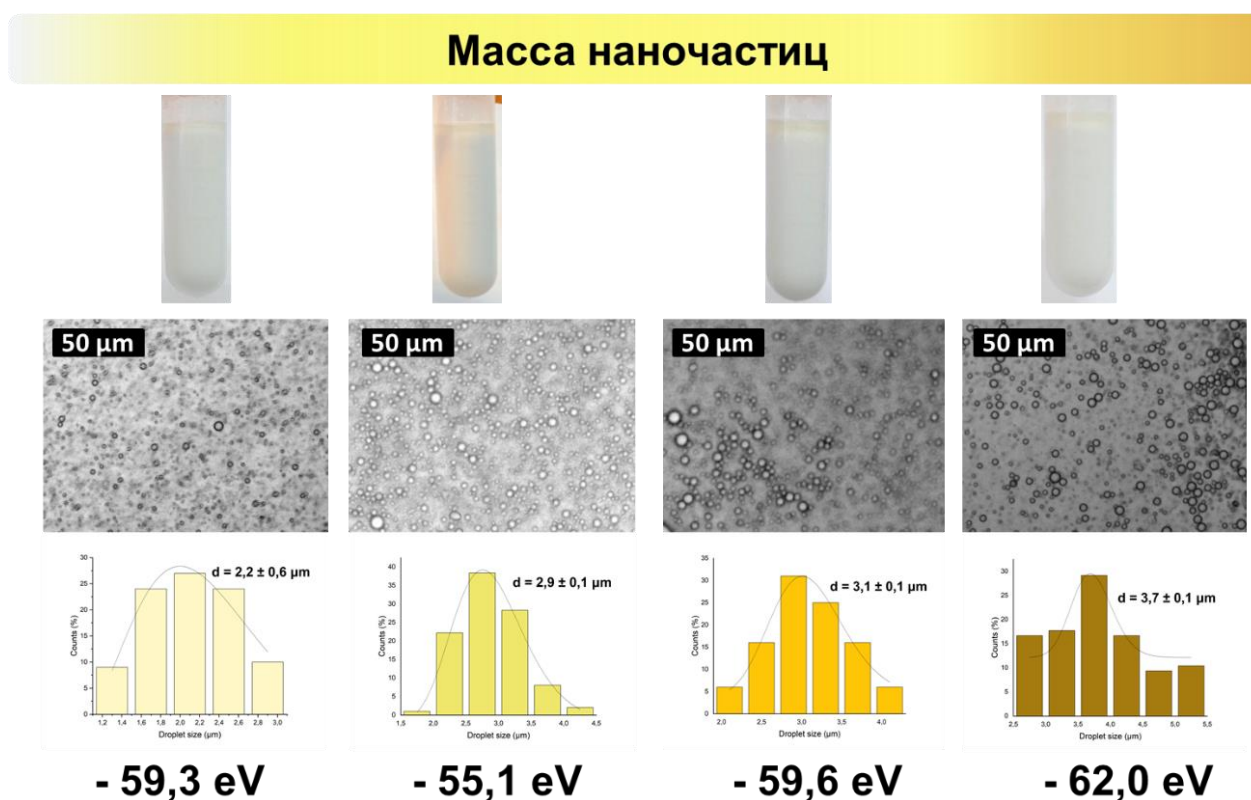


Рис.7. Регулирование размеров капель эмульсий

Согласно полученным значениям ζ -потенциала образованные эмульсии являются стабильными, что и наблюдается визуально.

С ростом массы диспергированных наночастиц увеличивается размер капель эмульсии, подобные зависимости зафиксированы в [40-41] для наночастиц диоксида титана различной формы.

По нашему мнению, подобная зависимость может быть связана с изменением ориентации наночастиц-стабилизаторов на поверхности раздела фаз при увеличении их концентрации, связанное с особенностями их взаимодействия. Это приводит к

сокращению площади поверхности раздела фаз при увеличении концентрации наночастиц и, следовательно, к увеличению диаметра капли.

ВЫВОДЫ

1. Методом гидротермального синтеза с применением кэспирующих агентов (салициловая, винная, янтарная кислота, о-фенантролин, пирокатехин, и оксиэтилидендифосфоновая кислота) получены наночастицы бёмита (γ -AlOOH) различной формы при температуре 200°C и значениях pH среды, равном 4 и 9. Мольное соотношение кэспирующий агент/ Al составляло 10:100.

2. Образцы охарактеризованы методами РФА, БЭТ, ПЭМ, ИК-спектроскопии, определены поверхностные характеристики наночастиц (ζ -потенциал, угол смачивания). Все полученные наночастицы монокристалличны, размер частиц, определённый по методу ПЭМ, отвечает размеру кристаллитов.

3. Морфологические параметры наночастиц изменяются при варьировании pH и добавлении различных агентов, в зависимости от типа агента и величины pH частицы имели форму от нанопластин до нанонитей. При повышении величины pH наблюдается уменьшение размера частиц.

4. Получены эмульсии Пикеринга типа «масло в воде» с использованием в качестве стабилизатора всех вариантов наночастиц бёмита. Установлено, что основным фактором, определяющим стабильность эмульсий, по-видимому, является соотношение осей неорганических наночастиц-стабилизаторов. Рост этого соотношения приводит к росту стабильности эмульсии.

5. В случае оптимального стабилизатора (оксиэтилидендифосфоновая кислота) обнаружен рост размера капель масла при увеличении концентрации наночастиц бёмита в эмульсии с 2.2 до 3.7 мкм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает благодарность научному парку СПбГУ, в том числе ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Наноконструирование фотоактивных материалов (Нанофотоника)», «Криогенный отдел», междисциплинарному центру по направлению «Нанотехнологии».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu Y.T. et al. Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems // *J. Food Drug Anal.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 25, № 1. P. 16–26.
2. Dutta S.K., Knowlton E., Blair D.L. Emulsions // *Fluids, Colloids Soft Mater. An Introd. to Soft Matter Phys.* 2018. P. 293–306.
3. Chuah A.M. et al. Effect of chitosan on the stability and properties of modified lecithin stabilized oil-in-water monodisperse emulsion prepared by microchannel emulsification // *Food Hydrocoll.* Elsevier Ltd, 2009. Vol. 23, № 3. P. 600–610.
4. Gonzalez Ortiz D. et al. Current Trends in Pickering Emulsions: Particle Morphology and Applications // *Engineering.* Chinese Academy of Engineering, 2020. Vol. 6, № 4. P. 468–482.
5. Richter A.R. et al. Pickering emulsion stabilized by cashew gum- poly-L-lactide copolymer nanoparticles: Synthesis, characterization and amphotericin B encapsulation // *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 164. P. 201–209.
6. Li Q. et al. One-step construction of Pickering emulsion via commercial TiO₂ nanoparticles for photocatalytic dye degradation // *Appl. Catal. B Environ.* Elsevier, 2019. Vol. 249, № October 2018. P. 1–8.
7. Dickinson E. Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions // *Trends Food Sci. Technol.* Elsevier Ltd, 2012. Vol. 24, № 1. P. 4–12.
8. Ikem V.O. et al. Liquid screen: A novel method to produce an in-situ gravel pack // *SPE J.* 2014. Vol. 19, № 3. P. 437–442.
9. Levine S., Bowen B.D., Partridge S.J. Stabilization of emulsions by fine particles I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface // *Colloids and Surfaces.* 1989. Vol. 38, № 2. P. 325–343.
10. Low L.E. et al. Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion // *Adv. Colloid Interface Sci.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 277. P. 102117.
11. Matos M. et al. Combined emulsifying capacity of polysaccharide particles of different size and shape // *Carbohydr. Polym.* Elsevier Ltd., 2017. Vol. 169. P. 127–138.

12. Binks B., Lumsdon S. Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex // *Langmuir*. 2001. № 7. P. 4540–4547.
13. Kalashnikova I. et al. New pickering emulsions stabilized by bacterial cellulose nanocrystals // *Langmuir*. 2011. Vol. 27, № 12. P. 7471–7479.
14. Tang M. et al. Factors that affect the stability, type and morphology of Pickering emulsion stabilized by silver nanoparticles/graphene oxide nanocomposites // *Mater. Res. Bull. Elsevier Ltd*, 2014. Vol. 60. P. 118–129.
15. Fuma T., Kawaguchi M. Ballooning Behavior of Droplet Sizes in Pickering Emulsions Prepared by Flocculated PS Latexes // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2015. Vol. 36, № 12. P. 1748–1755.
16. McClements D.J. Colloidal basis of emulsion color // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2002. Vol. 7, № 5–6. P. 451–455.
17. McClements D.J. Theoretical prediction of emulsion color // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002. Vol. 97, № 1–3. P. 63–89.
18. Abdullah et al. A review of recent progress on high internal-phase Pickering emulsions in food science // *Trends Food Sci. Technol. Elsevier Ltd*, 2020. Vol. 106, № April. P. 91–103.
19. Yang T., Li X.T., Tang C.H. Novel edible pickering high-internal-phase-emulsion gels efficiently stabilized by unique polysaccharide-protein hybrid nanoparticles from Okara // *Food Hydrocoll. Elsevier Ltd*, 2020. Vol. 98, № May 2019. P. 105285.
20. Alehosseini E., Jafari S.M., Tabarestani H.S. Production of D -limonene-loaded Pickering emulsions stabilized by chitosan nanoparticles // *Food Chem. Elsevier Ltd*, 2021. Vol. 354, № February. P. 129591.
21. Ramin B. et al. Food Hydrocolloids Preparation and optimization of Pickering emulsion stabilized by chitosan-tripolyphosphate nanoparticles for curcumin encapsulation // *Food Hydrocoll. Elsevier Ltd*, 2016. Vol. 52. P. 369–377.
22. Wen C. et al. Preparation and stabilization of d -limonene Pickering emulsions by cellulose nanocrystals // *Carbohydr. Polym. Elsevier Ltd.*, 2014. Vol. 112. P. 695–700.
23. Yan H. et al. Food Hydrocolloids Synthesis of bacterial cellulose and bacterial cellulose nanocrystals for their applications in the stabilization of olive oil pickering emulsion // *Food Hydrocoll. Elsevier Ltd*, 2017. Vol. 72. P. 127–135.

24. Sharkawy A., Filomena M., Rodrigues A.E. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects New Pickering emulsions stabilized with chitosan / collagen peptides nanoparticles : Synthesis , characterization and tracking of the nanoparticles after skin application // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. Elsevier B.V., 2021. Vol. 616, № February. P. 126327.
25. Tan H., Han L., Yang C. Effect of oil type and β -carotene incorporation on the properties of gelatin nanoparticle-stabilized pickering emulsions // LWT. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 141, № January. P. 110903.
26. Tan H. et al. Gelatin Particle-Stabilized High Internal Phase Emulsions as Nutraceutical Containers. 2014.
27. Yang H. et al. Fabrication and characterization of Pickering emulsion stabilized by soy protein isolate-chitosan nanoparticles // Carbohydr. Polym. Elsevier, 2020. Vol. 247, № June. P. 116712.
28. Jia H. et al. Investigation on the effects of AlOOH nanoparticles on sodium dodecylbenzenesulfonate stabilized o / w emulsion stability for EOR // Colloids Surfaces A. Elsevier, 2020. Vol. 603, № May. P. 125278.
29. Ben F. et al. Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Chitin nanocrystals as Pickering stabilizer for O / W emulsions : Effect of the oil chemical structure on the emulsion properties // Colloids Surfaces B Biointerfaces. Elsevier B.V., 2021. Vol. 200, № February. P. 111604.
30. Tzoumaki M. V et al. Food Hydrocolloids Oil-in-water emulsions stabilized by chitin nanocrystal particles // Food Hydrocoll. Elsevier Ltd, 2011. Vol. 25, № 6. P. 1521–1529.
31. Li Z. et al. International Journal of Biological Macromolecules Stability , microstructural and rheological properties of Pickering emulsion stabilized by xanthan gum / lysozyme nanoparticles coupled with xanthan gum // Int. J. Biol. Macromol. Elsevier B.V., 2020. Vol. 165. P. 2387–2394.
32. Ning F. et al. Food Hydrocolloids Double-induced se-enriched peanut protein nanoparticles preparation , characterization and stabilized food-grade pickering emulsions // Food Hydrocoll. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 99, № April 2019. P. 105308.
33. Meng Y. et al. Fine tuning of surface properties of SiO₂ nanoparticles for the regulation of Pickering emulsions // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.

- Elsevier, 2020. Vol. 592, № February. P. 124603.
34. Choi H.D. et al. Starch nanoparticles produced via acidic dry heat treatment as a stabilizer for a Pickering emulsion: Influence of the physical properties of particles // *Carbohydr. Polym.* Elsevier, 2020. Vol. 239, № April. P. 116241.
 35. Cui Z.G. et al. Double phase inversion of emulsions stabilized by a mixture of CaCO₃ nanoparticles and sodium dodecyl sulphate // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2008. Vol. 329, № 1–2. P. 67–74.
 36. Zheng B. et al. Emulsions stabilized by inorganic nanoclays and surfactants: Stability, viscosity, and implications for applications // *Inorganica Chim. Acta.* Elsevier, 2020. Vol. 508, № November 2019. P. 119566.
 37. Wu W. et al. Intensified photocatalytic degradation of nitrobenzene by Pickering emulsion of ZnO nanoparticles // *Particuology.* Chinese Society of Particuology, 2010. Vol. 8, № 5. P. 453–457.
 38. Sun N. et al. Dual-Responsive Pickering Emulsion Stabilized by Fe₃O₄ Nanoparticles Hydrophobized in Situ with an Electrochemical Active Molecule // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* Elsevier, 2021. Vol. 608, № September 2020. P. 125588.
 39. Yu F. et al. Progress in Organic Coatings Fabrication of graphene oxide microcapsules based on Pickering emulsions for self-healing water-borne epoxy resin coatings // *Prog. Org. Coatings.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 155, № December 2020. P. 106221.
 40. Hao Y. et al. A pH-responsive TiO₂-based Pickering emulsion system for in situ catalyst recycling // *Chinese Chem. Lett.* Chinese Chemical Society, 2018. Vol. 29, № 6. P. 778–782.
 41. Faouzi M. et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* TiO₂ modified by salicylic acid as a photocatalyst for the degradation of monochlorobenzene via Pickering emulsion way // *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 251. P. 10–17.
 42. Binks B.P., Rodrigues J.A., Frith W.J. Synergistic Interaction in Emulsions Stabilized by a Mixture of Silica Nanoparticles and Cationic Surfactant. 2007. № 14. P. 3626–3636.
 43. Mourdikoudis S., Pallares R.M., Thanh N.T.K. Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle

- properties // *Nanoscale*. 2018. Vol. 10, № 27. P. 12871–12934.
44. Lee J. et al. Morphology-dependent phase transformation of γ -Al₂O₃ // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 500. P. 58–68.
 45. Chen X.Y. et al. Controlled hydrothermal synthesis of colloidal boehmite (γ -AlOOH) nanorods and nanoflakes and their conversion into γ -Al₂O₃ nanocrystals // *Solid State Commun.* 2008. Vol. 145, № 7–8. P. 368–373.
 46. Chen X.Y., Lee S.W. pH-Dependent formation of boehmite (γ -AlOOH) nanorods and nanoflakes // *Chem. Phys. Lett.* 2007. Vol. 438, № 4–6. P. 279–284.
 47. Mousavand T. et al. Hydrothermal synthesis and in situ surface modification of boehmite nanoparticles in supercritical water // *J. Supercrit. Fluids.* 2007. Vol. 40, № 3. P. 397–401.
 48. Fujii T., Kawasaki S. ichiro, Adschiri T. Kinetic study of octanoic acid enhanced crystal growth of boehmite under sub- and supercritical hydrothermal conditions // *J. Supercrit. Fluids. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 118. P. 148–152.
 49. Wang Y. et al. A novel three-dimensional boehmite nanowhiskers network-coated polyethylene separator for lithium-ion batteries // *Ceram. Int. Elsevier Ltd*, 2021. Vol. 47, № 7. P. 10153–10162.
 50. Tang Z. et al. Synthesis of flower-like Boehmite (γ -AlOOH) via a one-step ionic liquid-assisted hydrothermal route // *J. Solid State Chem. Elsevier*, 2013. Vol. 202. P. 305–314.
 51. He Y. et al. Nano-grass like AlOOH as an Al source for synthesis of Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ solid electrolytes with high ionic conductivity // *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46, № 9. P. 14143–14149.
 52. Zhang M. et al. Facile preparation of grass-like hierarchical structured Γ -AlOOH coated stainless steel mesh with superhydrophobic and superoleophilic for highly efficient oil-water separation // *Sep. Purif. Technol. Elsevier*, 2019. Vol. 212, № June 2018. P. 347–354.
 53. Hou H. et al. Lamellar γ -AlOOH architectures: Synthesis and application for the removal of HCN // *Mater. Charact. Elsevier Inc.*, 2012. Vol. 68. P. 33–41.
 54. Zhou J. et al. N,N-dimethylformamide assisted facile hydrothermal synthesis of boehmite microspheres for highly effective removal of Congo red from water // *J. Colloid Interface Sci. Elsevier Inc.*, 2021. Vol. 583, № September 2020. P. 128–138.

55. Han Q. et al. The structural evolution of hollow boehmite particles induced by citric acid // *Mater. Lett.* Elsevier, 2013. Vol. 95. P. 9–12.
56. He T., Xiang L., Zhu S. Different nanostructures of boehmite fabricated by hydrothermal process: Effects of pH and anions // *CrystEngComm*. 2009. Vol. 11, № 7. P. 1338–1342.
57. Fujii T. et al. High-Speed Morphology Control of Boehmite Nanoparticles by Supercritical Hydrothermal Treatment with Carboxylic Acids.
58. Fujii T., Kawasaki S., Kanakubo M. The Journal of Supercritical Fluids Differences in crystal growth behaviors of boehmite particles with octanoic acid and sodium octanoate under supercritical hydrothermal conditions // *J. Supercrit. Fluids*. Elsevier B.V., 2017. Vol. 119. P. 81–87.
59. Elbasuney S. Particuology Continuous hydrothermal synthesis of AlO (OH) nanorods as a clean flame retardant agent // *Particuology*. Chinese Society of Particuology, 2015. Vol. 22. P. 66–71.
60. Wang W. et al. Different surfactants-assisted hydrothermal synthesis of hierarchical c-Al₂O₃ and its adsorption performances for parachlorophenol // *Chem. Eng. J.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 233. P. 168–175.
61. Syukkalova E.A. et al. The effect of reaction medium and hydrothermal synthesis conditions on morphological parameters and thermal behavior of calcium phosphate nanoparticles // *Ceram. Int.* Elsevier Ltd, 2021. Vol. 47, № 2. P. 2809–2821.
62. Petukhova Y. V. et al. Capping agents as a novel approach to control VO₂ nanoparticles morphology in hydrothermal process: Mechanism of morphology control and influence on functional properties // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* Elsevier, 2020. Vol. 255, № March. P. 114519.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ПЭМ-микротографии синтезированных наночастиц и распределения частиц по размерам для синтезированных образцов представлены на рис. А1, рис. А2, рис. А3.

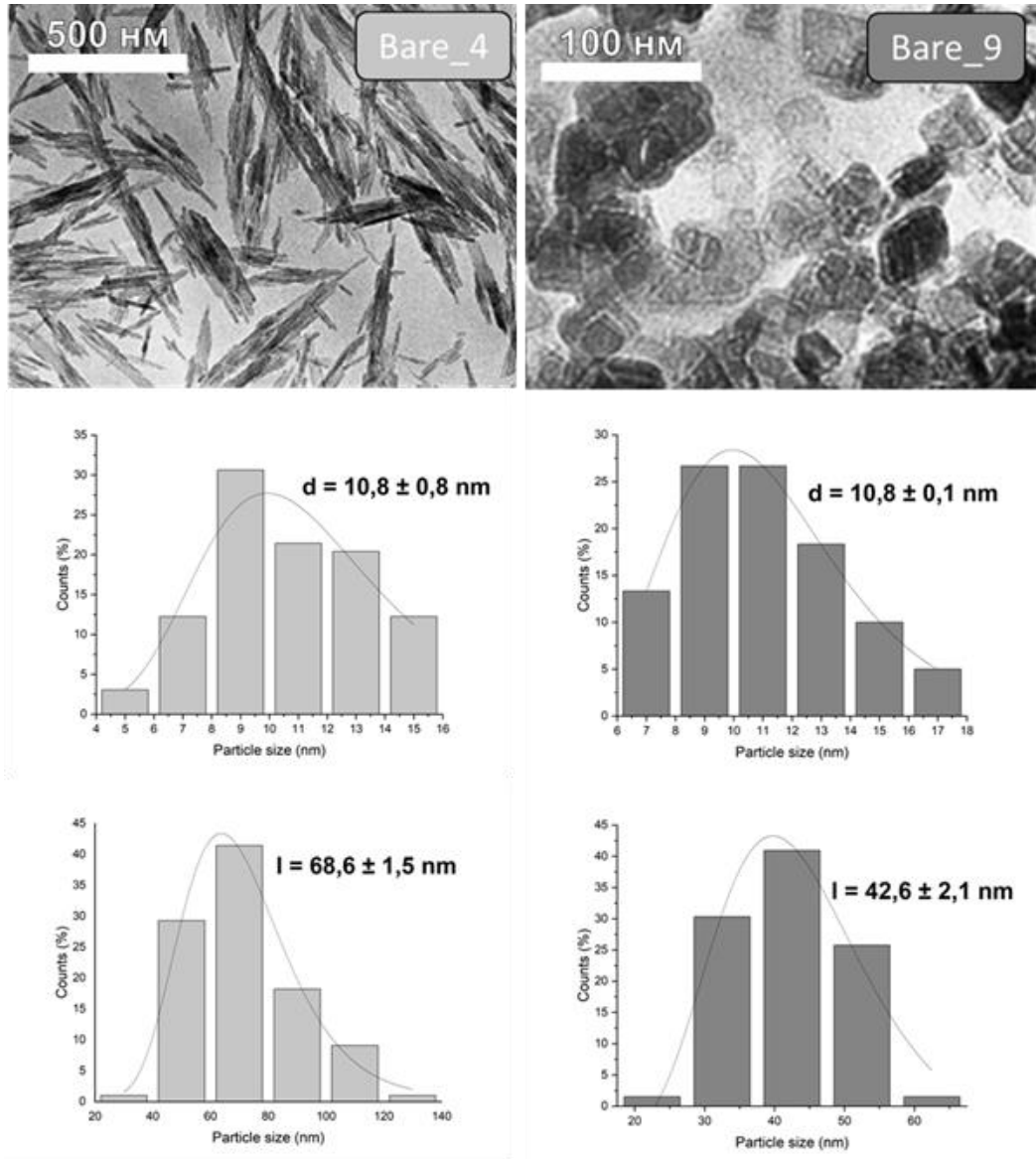


Рис.А1. ПЭМ-микротографии и распределение частиц по размерам для образцов бёмита, синтезированных в отсутствии модификаторов поверхности

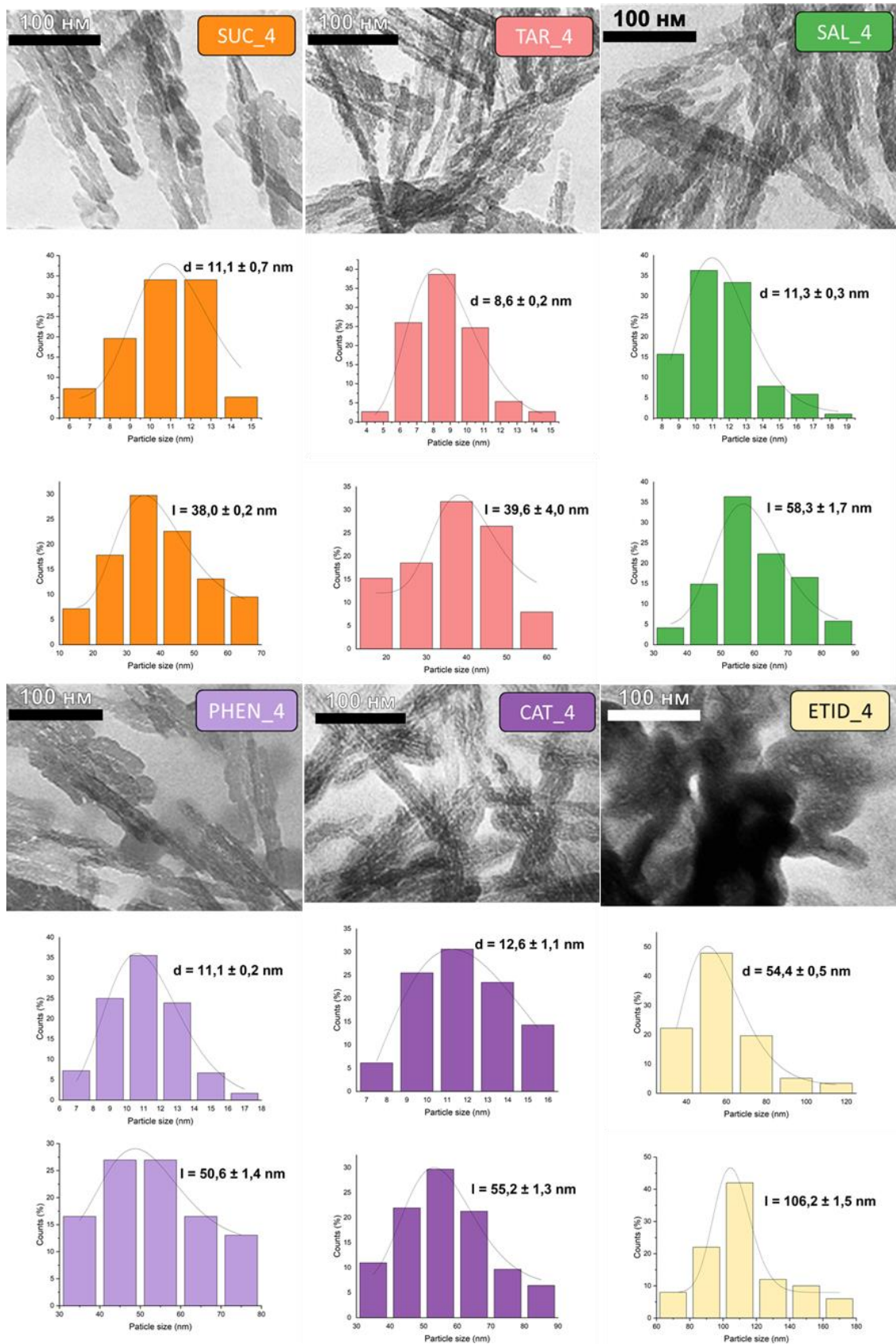


Рис. А2. ПЭМ-микрофотографии и распределение частиц по размерам для наночастиц бёмита, синтезированных в присутствии различных модификаторов при pH 4

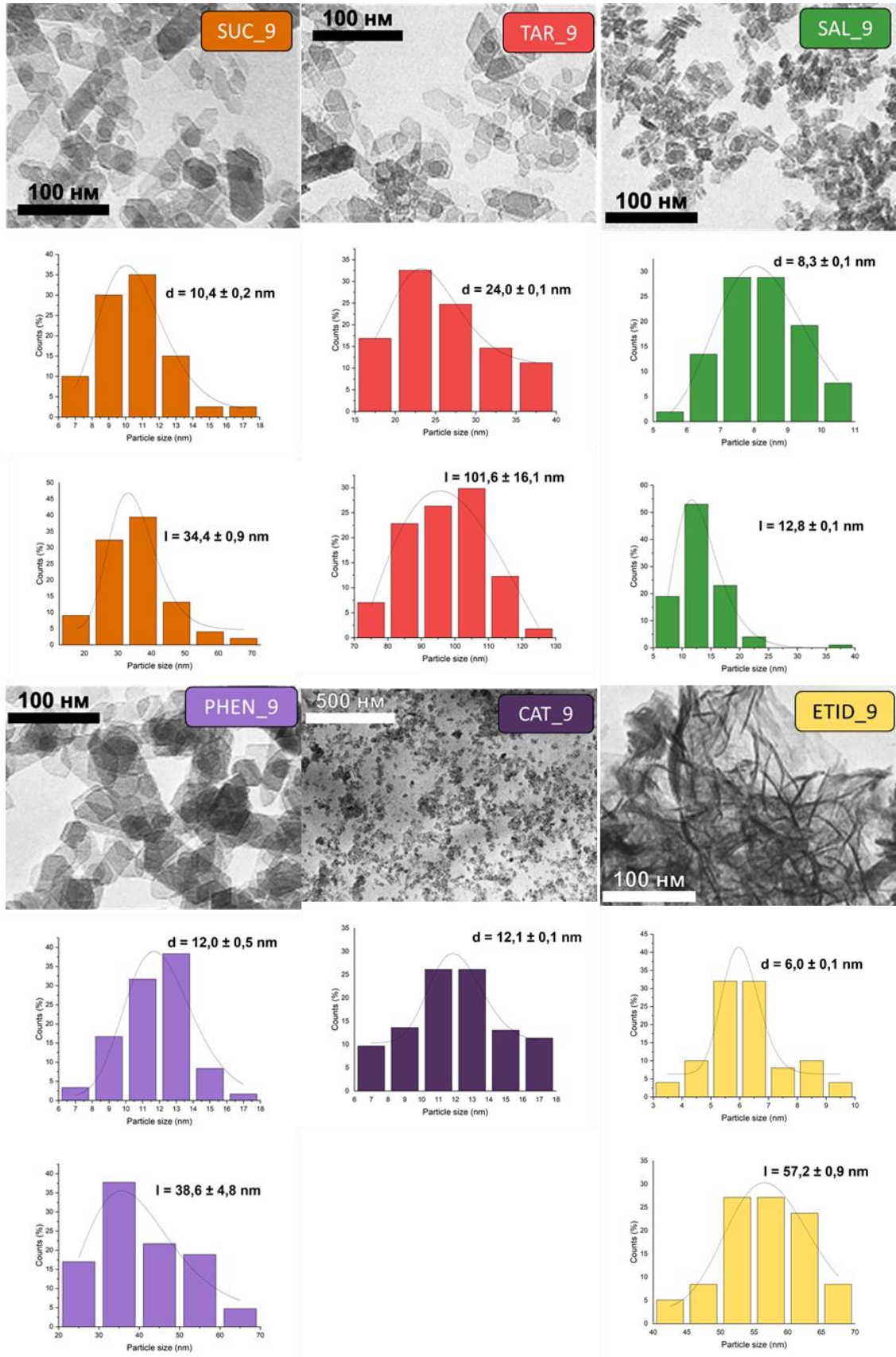


Рис. А3. ПЭМ-микротографии и распределение частиц по размерам для наночастиц бёмита, синтезированных в присутствии различных модификаторов при pH 9

На рис. Б1 и рис. Б2 представлены фотографии эмульсий, полученных на основе синтезированных образцов. Для каждого образца было получены три эмульсии, с различными рН водной фазы эмульсии. Для каждой эмульсии представлено 5 фотографий: сразу после приготовления, спустя 7, 14, 21 и 28 дней.

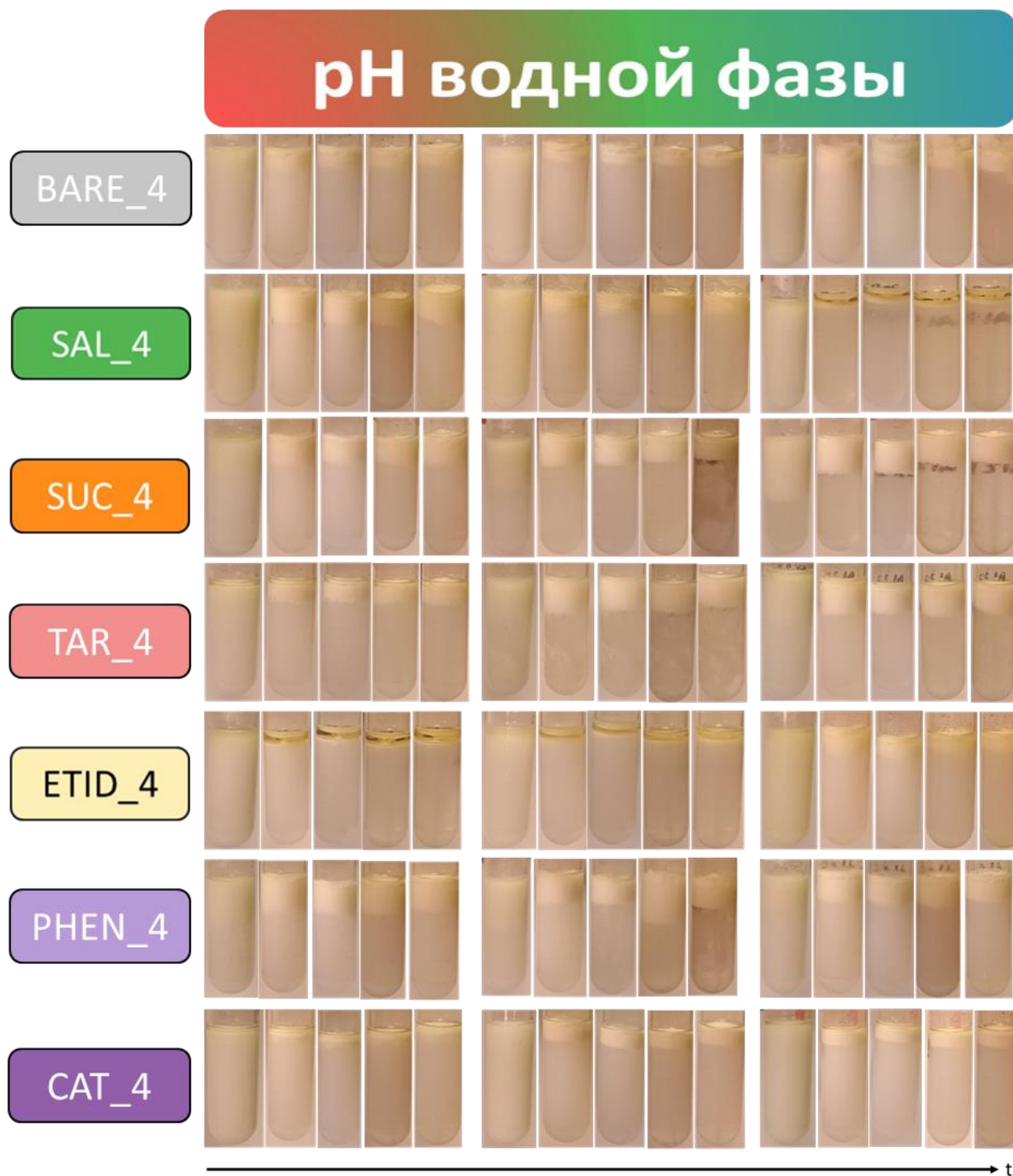


Рис. Б1. Фотографии эволюции эмульсий для образцов, синтезированных при рН 4



Рис. Б2. Фотографии эмульсий для образцов, синтезированных при pH 9