

## КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

## О РАЗГРАНИЧЕНИИ ПРОЦЕССОВ ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦИИ И КОАГУЛЯЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИХ В БИНАРНОМ СМЕСЕВОМ ЗОЛЕ

© 2020 г. Е. В. Голикова<sup>1</sup>, А. В. Волкова<sup>1, \*</sup>, Д. Ю. Сычѳв<sup>1</sup>,  
Л. М. Молодкина<sup>2, \*\*</sup>, Л. Э. Ермакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный Политехнический университет,  
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

\*e-mail: anna.volkova@spbu.ru

\*\*e-mail: asminaster@gmail.com

Поступила в редакцию 15.05.19 г.

После доработки 11.09.19 г.

Принята к публикации 08.10.19 г.

Представлены результаты турбидиметрического исследования агрегативной устойчивости бинарного золя  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$  и его компонентов в растворах  $10^{-3}\text{--}10^{-1}$  М КСl при рН 3.4, когда частицы  $\text{ZrO}_2$  имеют высокий положительный заряд, а частицы  $\text{SiO}_2$  – небольшой (близкий к нулевому) отрицательный заряд. Соотношение численных концентраций частиц зольей  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  составляло 7.8 : 1. Установлено, что в бинарном золе  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$  во всем исследованном интервале концентраций КСl происходят как процессы гетерокоагуляции (взаимной коагуляции) зольей, так и процессы коагуляции одинаковых оксидных частиц. Предложен способ разграничения процессов гетерокоагуляции разнородных частиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  и коагуляции компонентов. Показано, что при рН 3.4 рост концентрации растворов КСl в бинарном золе  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$  приводит к снижению интенсивности процесса взаимной коагуляции частиц  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , что объяснено снижением радиуса действия притяжения разнородных частиц.

**Ключевые слова:** агрегативная устойчивость, гетерокоагуляция, коагуляция, несимметричный бинарный золь

**DOI:** 10.31857/S0132665120010060

Явления гетерокоагуляции и гетероадагуляции лежат в основе многих природных и технологических процессов. В этих процессах взаимодействующие частицы могут различаться по своей природе, размеру и форме, степени их гидрофильности и электроповерхностным свойствам. Изучение смесевых дисперсных систем важно как для материаловедения, так и для решения ряда теоретических вопросов общей теории устойчивости дисперсных систем, в частности, при решении вопроса об устойчивости смешанных дисперсных систем, содержащих разноименно заряженные частицы. Количество публикаций, посвященных изучению процесса гетерокоагуляции, его применению, в частности, в нанотехнологических процессах, быстро и неуклонно возрастает. Можно, к примеру, лишь выборочно сослаться на ряд работ, выполненных в последние годы и посвященных изучению процесса взаимной коагуляции частиц [1–11].

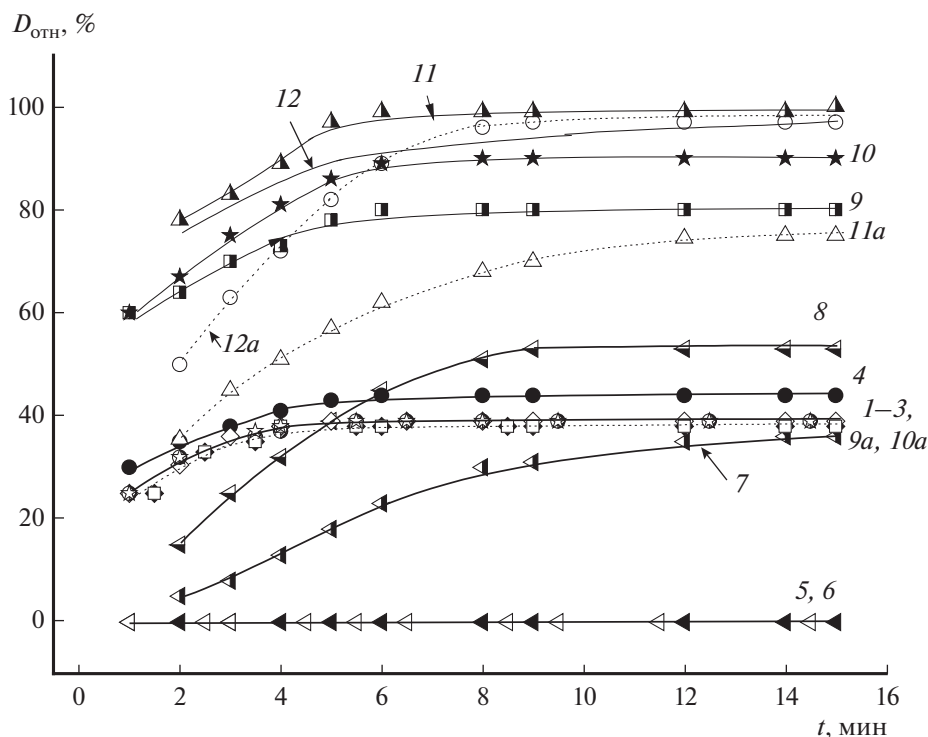
При изучении агрегативной устойчивости смесевых систем интерпретация данных осложнена тем, что одновременно с процессом гетерокоагуляции происходят и процессы гомокоагуляции компонентов, и разделение этих процессов, как отмечается в работах [3, 7], является нетривиальной задачей. В данной работе предлагается способ

разграничения и сопоставления процессов гетерокоагуляции/взаимной коагуляции и го-мокоагуляции компонентов на примере несимметричного смесового золя  $ZrO_2-SiO_2$ , содержащего противоположно заряженные оксидные частицы.

В работе представлены результаты турбидиметрического исследования коагуляции бинарного золя  $SiO_2-ZrO_2$  и однокомпонентных зольей  $SiO_2$  и  $ZrO_2$  при pH 3.4 в  $10^{-3}$ – $10^{-1}$  М растворах хлорида калия. В качестве первого компонента смеси был выбран седиментационно и агрегативно устойчивый гидрозоль, приготовленный на основе порошка аэросила OX50 марки “Degussa” (Франкфурт, Германия). Согласно паспортным данным средний размер первичных частиц  $SiO_2$  равен 40 нм, удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) –  $50 \pm 15$  м<sup>2</sup>/г. Средний размер агломератов или агрегатов частиц, образованных первичными наночастицами аэросила OX50, определенный методом динамического рассеяния света на лазерном анализаторе Zetatrac (MicrotracInc, США), составил 152 нм (по интенсивности). Численная концентрация ( $n_0$ ) золя  $SiO_2$ , определенная с помощью лазерного поточного ультрамикроскопа [12], составляла  $9.2 \times 10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Согласно литературным данным изоэлектрическая точка (ИЭТ) аэросила OX50 находится при pH 2.5–3.0, точка нулевого заряда (ТНЗ) – при pH  $\approx$  3.0–3.5 [13–16]. Таким образом, при pH 3.4 частицы  $SiO_2$  характеризуются невысокими (по модулю) отрицательными значениями поверхностного заряда и электрокинетического потенциала. В качестве второго компонента смеси был выбран золь, приготовленный из порошка  $ZrO_2$  марки “о. с. ч.” 9-2 (ИРЕА, Москва) ( $S_{уд} = 2.2$ – $4.2$  м<sup>2</sup>/г). Согласно результатам рентгено-структурного анализа данный оксид циркония представляет собой синтетический бадделеит моноклинной сингонии ( $\rho = 5.68$  г/см<sup>3</sup>). По данным электронной микроскопии средний размер частиц исследуемого золя, приготовленного длительным отмучиванием суспензии из исходного порошка, предварительно истертого в лейкосапфирной ступке, был равен  $\sim 80$  нм, размеры частиц 20–200 нм<sup>1</sup>. Численная концентрация золя  $ZrO_2$  была равна  $7.2 \times 10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Найденное значение pH<sub>ИЭТ</sub> оксида циркония находится при pH 6.4, что согласуется с литературными данными [16–18]. Турбидиметрическое исследование агрегативной устойчивости однокомпонентных и смесового зольей проводили с использованием фотоэлектроколориметра КФК-2 при длине волны  $\lambda = 480$  нм. Полученные результаты представляли в виде временных зависимостей относительной оптической плотности  $D_{отн}(t)$ , где  $D_{отн} = \Delta D/D_0$  (в процентном выражении),  $\Delta D = D_t - D_0$  ( $D_0$  – оптическая плотность агрегативно устойчивого золя,  $D_t$  – оптическая плотность дисперсии в момент времени  $t$ , прошедшего после добавления в систему раствора хлорида калия). За величину  $D_0$  зольей  $SiO_2$  и  $ZrO_2$  принимали значения оптической плотности в условиях сохранения ими в течение длительного времени агрегативной устойчивости. Для золя  $SiO_2$   $D_0$  измеряли при pH 6.2, для золя  $ZrO_2$  при pH 3.7. За нулевую точку времени принимали момент добавления раствора KCl в однокомпонентный или смесовой золь с заданным значением pH. Относительная погрешность измерений оптической плотности однокомпонентного золя не превышала 7%, смесового золя составляла порядка 10%. Электролит вводили в исследуемую пробу золя в виде  $10^{-1}$  и 1 М растворов KCl. Регулирование pH осуществляли введением  $10^{-1}$  М раствора HCl.

Численные концентрации исходных зольей  $SiO_2$  и  $ZrO_2$  соответствовали практическому совпадению начальных оптических плотностей устойчивых зольей. Это обстоятельство позволило считать  $D_0^{mix} = (D_0^{OX50} + D_0^{ZrO_2})/2$ . Золи смешивали в объёмном соотношении 1 : 1, при этом соотношение частиц аэросила OX50 и  $ZrO_2$  составляло 1 : 7.8. При исследовании индивидуальных зольей исходные золи разбавляли в 2 раза.

<sup>1</sup> Размерные параметры частиц золя  $ZrO_2$  были определены методом электронной микроскопии в ИХС РАН на приборе ЭМ-125, Россия.



**Рис. 1.** Зависимости относительной оптической плотности золя  $\text{SiO}_2$  (кривые 1–4, где 1(◆), 2(●), 3(◇)), золя  $\text{ZrO}_2$  (кривые 5–8, где 5(◀), 6(◁)), реального (кривые 9–12) и идеализированного (кривые 9a–12a, где 9a(□), 10a(☆)) смешеного золя от времени наблюдения при pH 3.4 и концентрациях KCl (M): 0 (кривые 1, 5, 9, 9a);  $10^{-3}$  (кривые 2, 6, 10, 10a);  $10^{-2}$  (кривые 3, 7, 11, 11a) и  $10^{-1}$  (кривые 4, 8, 12, 12a).

На рис. 1 приведены результаты измерения оптической плотности индивидуальных золей  $\text{SiO}_2$  (зависимости 1–4) и  $\text{ZrO}_2$  (кривые 5–8) и бинарного золя  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$  (кривые 9–12) при pH 3.4 и концентрации растворов фонового электролита  $10^{-3}$ – $10^{-1}$  M. Видно, что при добавлении к первоначально устойчивому золю  $\text{SiO}_2$  (при естественном pH 6.2) соляной кислоты до достижения pH 3.4 наблюдается возрастание относительной оптической плотности золя во времени (кривая 1), вследствие коагуляции частиц при значительном снижении электрокинетического потенциала частиц кремнезема. Отметим, что небольшое возрастание величины  $D_{\text{отн}}$  при  $t = \text{const}$  (не более 5%) относительно значений относительной оптической плотности золя без добавления раствора соли наблюдается только в  $10^{-1}$  M растворе KCl. Через 5 мин после добавления электролита наблюдается выход зависимостей  $D_{\text{отн}}(t)$  на плато.

Положительно заряженный при pH 3.4 золь  $\text{ZrO}_2$  без добавления растворов KCl и на фоне  $10^{-3}$  M раствора хлорида калия агрегативно устойчив в течение 1.5 ч наблюдения (начальный период наблюдения представлен прямыми 5 и 6). Устойчивость золя может быть объяснена высокими значениями электрокинетического потенциала частиц при существенном удалении от ИЭТ. Повышение концентрации раствора KCl и, соответственно, снижение электрокинетического потенциала частиц, приводит к коагуляции частиц (кривые 7 и 8).

Резкое возрастание относительной оптической плотности бинарного золя во времени может свидетельствовать об интенсивном процессе гетерокоагуляции разнород-

ных частиц (их взаимной коагуляцией). С другой стороны, в этой системе возможно протекание не только взаимной коагуляции, но и коагуляции (гомокоагуляции) частиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  по отдельности. В бинарном золе ( $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ ) на начальной стадии коагуляции могут формироваться три типа агрегатов: из частиц  $\text{SiO}_2$ , из частиц  $\text{ZrO}_2$  и из частиц  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ .

Для установления в смесевом золе доминирующего процесса поступали следующим образом: рассматривали идеализированную бинарную систему  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ , для которой полагали, что частицы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  не коагулируют друг с другом. Для такого смесевое золя строили идеализированную зависимость  $D_{\text{отн}}^{\text{идеал}}(t)$ , представляющую собой зависимость суммы изменений оптической плотности зольей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  (по отдельности) к данному моменту времени, от времени наблюдения ( $D_{\text{отн}}^{\text{идеал}}(t) = D_{\text{отн,ZrO}_2}(t) + D_{\text{отн,SiO}_2}(t)$ ) (рис. 1, кривые 9а–12а). Очевидно, что это предположение об изолированности процессов коагуляции частиц разного вида является достаточно умозрительным, однако сопоставление реальных и гипотетических кинетических зависимостей оптической плотности позволяет оценить интенсивность процесса гетерокоагуляции/взаимной коагуляции в смесевом золе, поскольку позволяет вычлнить процессы протекания коагуляции частиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  (по отдельности).

Сравнивая идеализированные зависимости  $D_{\text{отн}}^{\text{идеал}}(t)$  смесевое золя  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$  в  $10^{-3}\text{--}10^{-1}$  М растворах КСl с реальными зависимостями  $D_{\text{отн}}^{\text{реал}}(t)$  (рис. 1, кривые 9–12), можно увидеть, что при концентрациях КСl  $10^{-3}$  и  $10^{-2}$  М последние лежат существенно выше идеализированных кривых. При  $C_{\text{КСl}} = 10^{-3}$  М, когда золь  $\text{ZrO}_2$  агрегативно устойчив ( $D_{\text{отн}} = 0$ ), а относительная оптическая плотность золя  $\text{SiO}_2$  не превышала 36%, величина  $D_{\text{отн}}$  смесевое золя достигает 75–90%. Различие в ходе реальной и идеализированной кривых  $\Delta D_{\text{отн}}(t)$ , где  $\Delta D_{\text{отн}}(t) = D_{\text{отн,(SiO}_2\text{--ZrO}_2)}(t) - (D_{\text{отн,ZrO}_2}(t) + D_{\text{отн,SiO}_2}(t))$ , обусловлено процессом взаимной коагуляции частиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ .

В табл. 1 представлены результаты определения величины  $\Delta D_{\text{отн}}$  для 3 и 12 мин. Из табл. 1 и рис. 1 видно, что в исследованном интервале концентраций растворов хлорида калия, так же, как и в отсутствие добавленного раствора соли, величина  $\Delta D_{\text{отн}}$ , характеризующая процесс взаимной коагуляции разнородных частиц, как правило, больше 0. При относительно невысоких концентрациях КСl ( $C \leq 10^{-3}$  М) она сопоставима с величиной  $D_{\text{отн,SiO}_2}$ , описывающей процесс коагуляции частиц оксида кремния при этих условиях. В интервале концентраций растворов КСl  $10^{-3}\text{--}10^{-1}$  М имеет место

**Таблица 1.** Значения относительной оптической плотности для реальной и идеализированной бинарной системы ( $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ ), для отдельных зольей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , а также величины  $\Delta D_{\text{отн}}$  при рН 3.4 и различных концентрациях КСl для времен наблюдения 3 и 12 мин

$C_{\text{КСl}}, \text{ М}$	$D_{\text{отн}}, \%$									
	$t = 3 \text{ мин}$					$t = 12 \text{ мин}$				
	$D_{\text{отн}}^{\text{реал}}$	$D_{\text{отн}}^{\text{идеал}}$	$\Delta D_{\text{отн}}$	$D_{\text{отн,SiO}_2}$	$D_{\text{отн,ZrO}_2}$	$D_{\text{отн}}^{\text{реал}}$	$D_{\text{отн}}^{\text{идеал}}$	$\Delta D_{\text{отн}}$	$D_{\text{отн,SiO}_2}$	$D_{\text{отн,ZrO}_2}$
0	70	36	34	36	0	80	38	42	38	0
$10^{-3}$	75	36	39	36	0	90	39	51	39	0
$10^{-2}$	83	44	39	36	8	99	74	25	39	35
$10^{-1}$	81	63	18	38	25	97	97	0	44	53

снижение интенсивности процесса взаимной коагуляции частиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  на фоне общего роста неустойчивости смесевой системы по мере возрастания концентрации КС1 в золе. По-видимому, это может быть связано с уменьшением вклада ионно-электростатической составляющей (при неизменном вкладе молекулярной составляющей) сил притяжения с ростом концентрации электролита или снижением радиуса действия притяжения разнородных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-03-01228.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Puertas A.M., Fernandez-Barbero A., de las Nieves F.J.* Aggregation between oppositely charged colloidal particles // Trends in Colloid and Interface Science XIV. ed. Buckin V. (Prog. Colloid Polym. Sci.). 2000. V. 115. P. 55–58. Springer-Verlag, Germany.
2. *Puertas A.M., Fernandez-Barbero A., de las Nieves F.J.* Colloidal aggregation induced by attractive interactions // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 12. P. 5662–5668.
3. *Yu W.L., Borkovec M.* Distinguishing heteroaggregation from homoaggregation in mixed binary particle suspensions by multiangle static and dynamic light scattering // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 51. P. 13106–13110.
4. *Голикова Е.В., Черноберезский Ю.М.* Исследование процесса гетерокоагуляции двухкомпонентных дисперсных систем, содержащих наноразмерные и субмикронные частицы различной степени гидрофильности // Физ. и хим. стекла. 2005. Т. 31. № 3. С. 375–388. [*Golikova E.V., Chernoberezhskiy Yu.M.* Investigation into heterocoagulation of two-component disperse systems containing nanosized and submicron particles with different degrees of hydrophilicity // Glass Phys. Chem. 2005. V. 31. № 3. P. 280–290.]
5. *Voorn D.J.* Plate-sphere hybrid dispersion: Heterocoagulation kinetics and DLVO evaluation // Colloids Surf A. Physicochem. Eng. Asp. 2007. V. 294. P. 236–246.
6. *Kim A.Y., Hauch K.D., Berg J.C., Martin J.E., Anderson R.A.* Linear chains and chain-like fractals from electrostatic heteroaggregation // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 260. № 1. P. 149–159.
7. *Lin W., Kobayashi M., Skarba M., Mu Ch., Galletto P., Borkovec M.* Heteroaggregation in binary mixtures of oppositely charged colloidal particles // Langmuir. 2006. V. 22. № 3. P. 1038–1047.
8. *Cerbelaud M., Videcoq A., Abelard P., Pagnoux C., Rossignol F., Ferrando R.* Heteroaggregation between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  submicrometer particles and  $\text{SiO}_2$  nanoparticles: experiment and simulation // Langmuir. 2008. V. 24. № 7. P. 3001–3008.
9. *Cerbelaud M., Videcoq A., Abelard P., Ferrando R.* Simulation of the heteroagglomeration between highly size-asymmetric ceramic particles // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 332. № 2. P. 360–365.
10. *Viota J.L., Rasa M., Sacanna S., Philipse A.P.* Stability of mixtures of charged silica, silica–alumina, and magnetite colloids // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 290. № 2. P. 419–425.
11. *Sugimoto T., Watanabe Y., Kobayashi M.* Kinetics of turbulent hetero-coagulation of oppositely charged colloidal particles // Theoretical and Applied Mechanics Japan. 2015. V. 63. P. 133–145.
12. *Molodkina L.M., Golikova E.V., Chernoberezhsky Yu.M., Kolikov V.M.* Flow ultramicroscopy investigation of the aggregate stability of influenza virus dispersions // Colloids Surf A. Physicochem. Eng. Asp. 1995. V. 98. № 1–2. P. 1–9.
13. *Pilgrimm H.* Aerosil-electrolyt-phasesgrenze ohne anwesenheit von basenkationen // Colloid Polym. Sci. 1981. V. 259. № 6. P. 1111–1115.
14. *Sonntag H., Itschenskij V., Koleznikova R.* Electrochemical characterization of aerosil OX50 dispersions // Croat. Chem. Acta. 1987. V. 60. № 3. P. 383–393.
15. *Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Богданова Н.Ф., Борисова М.Н.* Электрохимические характеристики оксидов кремния и титана и титан-содержащих кислородных наноструктур на кремнеземных подложках // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 6. С. 771–775. [*Ermakova L.E., Sidorova M.P., Bogdanova N.F., Borisova M.N.* Electrochemical characteristics of silicon and titanium oxides and titanium-oxygen nanostructures on silica supports // Colloid J. 1999. V. 61. № 6. P. 714–718.]
16. *Kosmulski M.* pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 337. № 2. P. 439–448.
17. *Regazzone A.E., Blesa M.A., Maroto A.J.G.* Interfacial properties of zirconium dioxide and magnetite in water // J. Colloid. Interface Sci. 1983. V. 91. № 3. P. 560–570.
18. *Randon J., Larbot A., Guizard C., Cot L., Lindheimer M., Partyka S.* Interfacial properties of zirconium dioxide prepared by the sol-gel process // Colloids Surf. 1991. V. 52. P. 241–255.