

ISSN 0023-2912

Том 76, Номер 1

Январь - Февраль 2014



# КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

<http://www.naukaran.ru>  
<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

УДК 578.168+541.18.046.7

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ pH НА КИНЕТИКУ АГРЕГАЦИИ МОНОДИСПЕРСНОГО ЗОЛЯ КРЕМНЕЗЕМА В РАСТВОРАХ NaCl

© 2014 г. Н. А. Новикова\*, Е. В. Голикова\*, Ю. М. Чернобережский\*\*, Л. М. Молодкина\*\*\*

\*Санкт-Петербургский государственный университет

198504 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский проспект, 26

\*\*Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров

198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4

\*\*\*Санкт-Петербургский государственный Политехнический университет

195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

Поступила в редакцию 15.04.2013 г.

Методом поточной ультрамикроскопии исследована кинетика агрегации монодисперсного золя кремнезема (размер частиц 220 нм) в водных растворах NaCl в интервале pH 2.0–10.2. Установлено, что медленная коагуляция золя протекает по безбарьерному механизму в дальнем потенциальном минимуме, возникающем в результате сложения дисперсионных сил притяжения и структурных сил отталкивания. Продемонстрировано влияние pH и концентрации NaCl на параметры структурной компоненты энергии взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$ .

DOI: 10.7868/S0023291213060128

### ВВЕДЕНИЕ

Высокодисперсные порошки кремнезема, в том числе полученные методами гидролиза кремнийорганических соединений и плазмохимического синтеза, характеризуются высокой степенью сферичности и низкой степенью полидисперсности. Они широко применяются в качестве наполнителей, связующих или исходных материалов в процессах золь–гель синтеза. Монодисперсные золи  $\text{SiO}_2$  могут быть использованы в качестве модельной системы для изучения свойств дисперсных систем и, в частности, закономерностей коагуляции. Теория Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) и теория коагуляции Смолуховского, получившие широкое экспериментальное подтверждение, с разных позиций достаточно хорошо описывают закономерности кинетики коагуляции. Однако вопрос применения этих теоретических представлений к безбарьерной коагуляции, протекающей в дальнем потенциальном минимуме, не выяснен в достаточной мере и требует дальнейшего детального изучения.

С целью установления основных факторов, определяющих устойчивость золя  $\text{SiO}_2$ , и оценки возможности количественного описания свойств дисперсий с точки зрения современной теории устойчивости коллоидов, было проведено изучение кинетики коагуляции монодисперсного кремнезоля с размером частиц, близким к верхней границе нанодиапазона, в растворах индифферентного электролита NaCl при различных значениях

pH (2.0–10.2), когда в широких пределах изменяются электроповерхностные характеристики частиц и, соответственно, баланс поверхностных сил при их взаимодействии.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследовали гидрозоль  $\text{SiO}_2$ , полученный из порошка монодисперсного аморфного кремнезема фирмы Merk “Monospher 250”, частицы имели сферическую форму, их диаметр составлял  $2a = 250$  нм (данные электронной микроскопии). Средний размер частиц в приготовленном из порошка золе, определенный методом динамического светорассеяния на приборе “Nanotrac”, равнялся 220 нм.

Изучение агрегативной устойчивости и коагуляции золя проводили методом поточной ультрамикроскопии [1, 2]. Были получены зависимости численной концентрации частиц от времени наблюдения. Исходная концентрация частиц в золях составляла  $1.0 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$ . Для уменьшения вклада частиц “пыли” растворы готовили на би-дистиллированной воде, в которой содержание частиц “пыли” не превышало  $2 \times 10^5 \text{ см}^{-3}$ , т.е. составляло не более 2% от исходной концентрации частиц. Средняя погрешность измерений составляла 10%. Опыты проводили при температуре  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . При изучении устойчивости зольей концентрацию частиц золя измеряли после установления pH и добавления электролита NaCl. Концен-

трация частиц в опытах либо не изменялась во времени, что свидетельствовало об агрегативной устойчивости системы, либо постепенно уменьшалась, что свидетельствовало о прохождении процесса коагуляции и позволяло судить о ее скорости. За нулевую точку отсчета времени принимали момент добавления электролита в систему с заданным значением pH. Ультразвуковая обработка золя проводилась в течение 15 мин. Измерения проводили в течение 20–26 часов.

Для определения электрокинетического потенциала частиц  $\text{SiO}_2$  использовалась как стандартная методика микроэлектрофореза — наблюдения светорассеяния движущихся коллоидных частиц или их агрегатов с помощью оптического микроскопа [3, 4] с применением видоизмененной ячейки Абрамсона, так и лазерного доплеровского электрофореза на анализаторе микрочастиц Nanotrac. При расчете электрокинетического потенциала поправки на поляризацию частиц проводили по методу Вирсема [5].

Для выяснения причин наблюдаемой устойчивости и коагуляции золя  $\text{SiO}_2$  были проведены расчеты энергии парного взаимодействия частиц кремнезоля по классической [6, 7] и обобщенной теориям ДЛФО [8, 9]. В первом случае расчет проводили с использованием формулы (1), во втором — формулы (2):

$$V = V_i + V_m, \quad (1)$$

$$V = V_i + V_m + V_s, \quad (2)$$

где  $V_i$ ,  $V_m$  и  $V_s$  — ионно-электростатическая, дисперсионная и структурная составляющие энергии взаимодействия частиц соответственно. Первая из них характеризует отталкивание двойных электрических слоев (ДЭС), вторая — молекулярное (дисперсионное) притяжение частиц, третья — отталкивание граничных слоев (ГС) воды, прилегающих к поверхности частиц кремнезема.

Расчет суммарной энергии парного взаимодействия частиц  $V$  проводили в предположении сферической формы частиц. Энергию ионно-электростатического взаимодействия одинаковых частиц при условии постоянства потенциала рассчитывали для симметричного электролита по формуле Ошима, Хили и Уайта [10]. При расчете ионно-электростатического взаимодействия использовали рассчитанные величины электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала). Расчет молекулярной составляющей проводили согласно микроскопической теории с учетом запаздывания дисперсионных сил [11, 12].

Структурную составляющую энергии взаимодействия частиц, возникающую при перекрытии граничных слоев, формирующихся у поверхности

сферических частиц, рассчитывали с использованием следующей формулы [8, 9, 13]:

$$V_s = \pi a K l^2 \exp\left(-\frac{h}{l}\right), \quad (3)$$

здесь  $K$  — параметр интенсивности,  $l$  — длина корреляции. Параметры  $K$  и  $l$  характеризуют величину и радиус действия сил структурного отталкивания.

На основе рассчитанных энергий парного взаимодействия частиц находили факторы устойчивости. Для “барьерного” механизма коагуляции расчет фактора устойчивости ( $W_1$ ) находили по уравнению [14, 15]:

$$W_1 = \left[ \int_0^\infty \frac{\beta(u)}{(u+2)^2} \exp\left(\frac{V(u)}{kT}\right) du \right] \times \left[ \int_0^\infty \frac{\beta(u)}{(u+2)^2} \exp\left(\frac{V_A(u)}{kT}\right) du \right]^{-1}, \quad (4)$$

где  $V(u)$  — суммарная энергия взаимодействия частиц, которая определяется как сумма ионно-электростатической ( $V_i(u)$ ), дисперсионной ( $V_m(u)$ ) и структурной ( $V_s(u)$ ) составляющих;  $u = (r - 2a)/a$  — безразмерное относительное расстояние между частицами;  $r$  — расстояние между центрами взаимодействующих частицами;  $\beta(u)$  — гидродинамический фактор, который задается следующим выражением

$$\beta = \frac{6u^2 + 13u + 2}{6u^2 + 4u}. \quad (5)$$

Для безбарьерного механизма коагуляции в потенциальном минимуме фактор устойчивости ( $W_2$ ) определяли по формуле [16]

$$W_2 = \frac{\frac{(2a + h_{\min})}{a} \int_{h_{\min}}^\infty \frac{\exp\left\{\frac{V(u)}{kT}\right\}}{(u+2)^2} du}{\left(1 - \exp\left\{\frac{V_{\min}(u)}{kT}\right\}\right)}, \quad (6)$$

где  $h_{\min}$  — координата вторичного потенциального минимума.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений электрокинетического потенциала частиц  $\text{SiO}_2$  в 0.05 М растворе NaCl в отсутствие электролита приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что изоэлектрическая точка (ИЭТ) частиц находится при pH 2.8, что достаточно хорошо согласуется с литературными данными, согласно которым ИЭТ частиц пирогенного кремнезема (аэросила ОХ-50) в растворе NaCl находится в интервале pH 2.5–2.9, а точка нулевого заряда — при pH 3.0–3.5 [17–20].

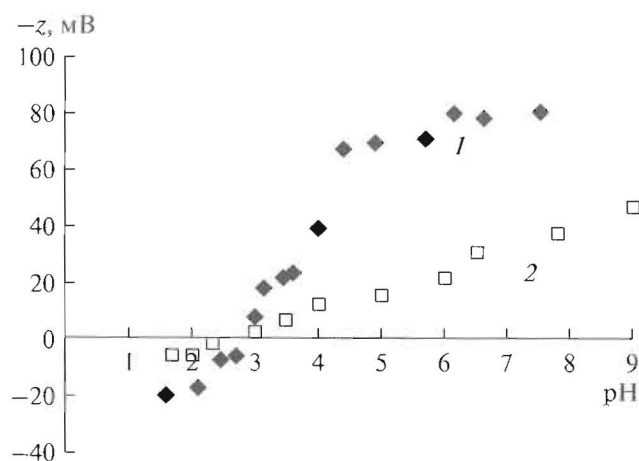


Рис. 1. Зависимости электрокинетического потенциала (по Вирсема) частиц гидрозоля  $\text{SiO}_2$  от pH раствора без добавок NaCl (1) и в 0.05 М растворе NaCl (2).

Агрегативную устойчивость гидрозоля  $\text{SiO}_2$  изучали при значениях pH 2.0, 3.0, 4.0, 6.2 (естественное значение), 9.0, 10.2 в отсутствие электролита, а также в 0.05 и 0.15 М растворах NaCl.

На рис. 2 представлена кинетика коагуляции гидрозоля  $\text{SiO}_2$  при различных значениях pH в виде зависимостей обратной численной концентрации частиц ( $1/n$ ) от времени наблюдения ( $t$ ). Видно, что в отсутствие электролита при pH 3.0–10.2 величина ( $1/n$ ) остается неизменной за все время наблюдения (22 ч), что свидетельствует об агрегативной устойчивости золя (рис. 2, прямые 1–4). При pH 2.0 в золе наблюдалась медленная коагуляция: кривая зависимости величины  $1/n$  от времени (кривая 5) идет существенно ниже кривой, отвечающей скорости коагуляции (кривая 6), рассчитанной по теории быстрой коагуляции Смолуховского.

Для исследованного ряда значений pH были построены суммарные зависимости энергии парного взаимодействия частиц золя  $\text{SiO}_2$  от расстояния между ними, которые являлись алгебраической суммой двух или трех составляющих (соответственно, по уравнениям (1) или (2)). При этом использовались как литературные значения параметров структурной составляющей энергии взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$ , так и варьируемые значения  $K$  и  $l$ . В последнем случае преследовалась цель установления значений параметров изотермы  $V_s(h)$ , позволяющих прийти к оптимальному согласию расчетных и экспериментально установленных факторов устойчивости золя.

Результаты расчета энергии парного взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  при pH 6.2 по классической и обобщенной теории ДЛФО, а также значений факторов устойчивости золя при коагуляции как в первичном (ближнем) потенциальном минимуме

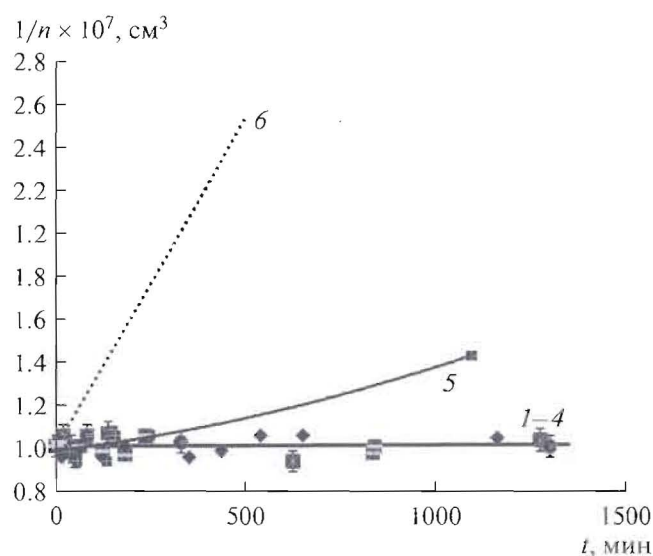


Рис. 2. Зависимости обратной численной концентрации частиц  $\text{SiO}_2$  от времени наблюдения в отсутствие NaCl при значениях pH 10.2 (1), 9.0 (2), 6.2 (3), 3.0 (4), 2.0 (5) и для быстрой коагуляции по Смолуховскому (6).

ме при преодолении барьера отталкивания,  $W_1$ , так и во вторичном (дальнем) потенциальном минимуме,  $W_2$ , приведены на рис. 3а и в табл. 1. Видно, что устойчивость золя при pH 6.2 в отсутствие добавок электролита может быть объяснена (с позиции классической теории ДЛФО и без учета структурной компоненты) наличием высокого потенциального барьера отталкивания и ничтожно малого дальнего потенциального минимума. Аналогичным образом может быть объяснена устойчивость золя в интервале pH 4.0–10.2. Как следует из расчетов по классической теории ДЛФО, при pH 3.0 должна протекать (барьерная) коагуляция (расчетный фактор устойчивости составляет  $W_1 = 2.0$ ), а при pH 2.0 — медленная коагуляция по безбарьерному механизму ( $W_2 = 4.4$ ) (табл. 1). Однако при pH 3.0 золь устойчив, а коагуляции при pH 2.0 соответствует экспериментальному фактору устойчивости, рассчитанному по теории Смолуховского для расстояния между центрами частиц в агрегате  $R = 2a$  ( $W_{\text{экс}, 2a}$ ) и равному  $6.0 \pm 0.5$ . Эти несоответствия эксперимента и теории могут быть обусловлены тем, что при расчетах по классической теории ДЛФО не учитывались структурные силы отталкивания, проявление которых характерно для взаимодействия поверхностей кремнезема [8, 21–24]. Так, например, для pH 2.0, как видно из табл. 1, включение в расчет структурной компоненты энергии взаимодействия частиц  $V_s$  с параметрами  $K = 1 \times 10^6 \text{ Дж/м}^3$  и  $l = 2.4 \text{ нм}$  позволяет устранить это противоречие.

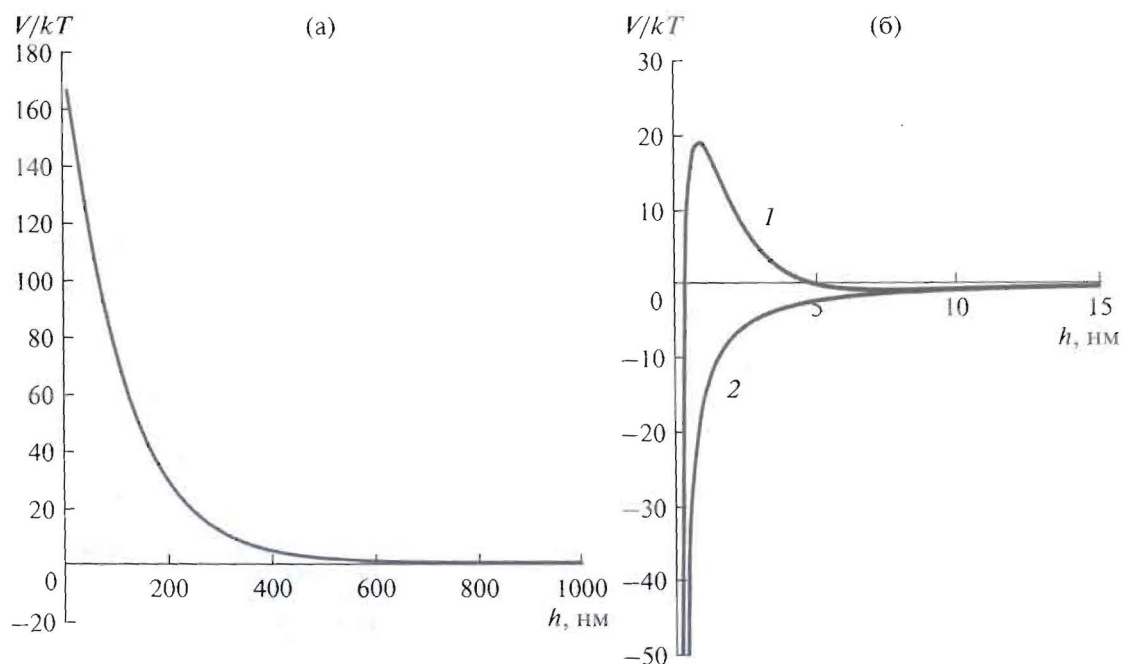


Рис. 3. Зависимости энергии парного взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  от расстояния в отсутствие NaCl (а) и при концентрациях NaCl 0.05 (1) и 0.15 М (2) (б), рассчитанные по классической теории ДЛФО. pH = 6.2.

Результаты исследования поведения золя  $\text{SiO}_2$  в 0.05 М растворе NaCl представлены на рис. 4, из которого видно, что в 0.05 М растворе NaCl при pH 6.2 и 4.0 протекает медленная коагуляция, при этом фактор устойчивости золя можно приблизительно оценить величиной  $W_{\text{экл},2a} \approx 7.5$ . Согласно расчетам по классической теории ДЛФО, на суммарной зависимости энергии парного взаимодействия частиц от расстояния, рассчитанной для pH 6.2 и  $C_{\text{NaCl}} = 0.05$  М, имеется достаточно высокий барьер и дальний минимум (рис. 3б, кривая 1), соответствующие значения параметров даны в табл. 2. Этой энергии парного взаимодействия

соответствует величина  $W_2 = 1.5$ . Наблюдаемая более высокая устойчивость (меньшая скорость коагуляции) может быть связана с проявлением структурных сил отталкивания. Действительно, включение структурной компоненты при расчете энергии взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  в 0.05 М растворе NaCl приводило к изменению профиля суммарного потенциала взаимодействия частиц (зависимости  $V(h)$ ). Как видно из рис. 5 и табл. 2, с увеличением дальнего действия структурных сил с (увеличением параметра  $l$ ) возрастает высота барьера отталкивания  $V_{\text{max}}$  и убывает глубина потенциального минимума  $V_{\text{min}}$ . Так, для  $K = 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>

Таблица 1. Некоторые параметры суммарной кривой парного взаимодействия частиц гидрозоля  $\text{SiO}_2$  в отсутствие NaCl при различных значениях pH и теоретические факторы устойчивости  $W_1$  и  $W_2$

| pH  | Параметры $V_s$                |                | $V_{\text{max}}, kT$ | $h_{\text{max}}, \text{нм}$ | $-V_{\text{min}}, kT$ | $h_{\text{min}}, \text{нм}$ | $W_1$      | $W_2$   |
|-----|--------------------------------|----------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|------------|---------|
|     | $K \times 10^6, \text{Дж/м}^3$ | $l, \text{нм}$ |                      |                             |                       |                             |            |         |
| 6.2 | Без $V_s$                      |                | 402.2                | 0.9                         | $10^{-4}$             | $>10^3$                     | $>10^{10}$ | $>10^3$ |
| 9.0 |                                |                | 491.2                | 2.8                         | $<10^{-3}$            | $>10^3$                     |            |         |
| 4.0 |                                |                | 105.8                | 3.1                         |                       |                             |            |         |
| 3.0 |                                |                | 1.6                  | 7.6                         | 0.02                  | 64.7                        | 2.0        | 44.1    |
| 2.0 |                                |                | 6.8                  | 2.1                         | 0.25                  | 17.4                        | 9.4        | 4.4     |
| 2.0 | 1.0                            | 1              | 37.8                 | 0.6                         | 0.25                  | 17.4                        | $>10^{10}$ | 4.4     |
|     |                                | 1.8            | 195.4                | 0.4                         | 0.24                  | 18.5                        |            | 4.6     |
|     |                                | 2.2            | 317.4                | 0.3                         | 0.2                   | 21.3                        |            | 5.5     |
|     |                                | 2.4            | 389.7                | 0.3                         | 0.17                  | 23.5                        |            | 6.2     |

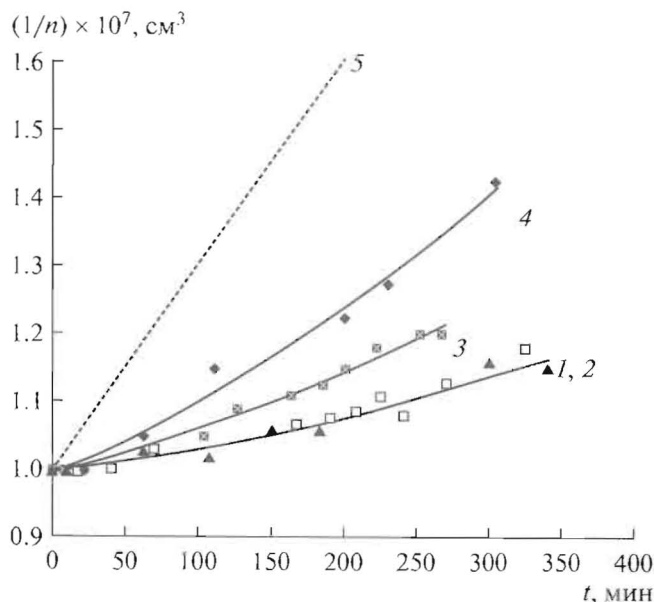


Рис. 4. Зависимости обратной численной концентрации частиц  $\text{SiO}_2$  от времени наблюдения в 0.05 М растворе NaCl при различных значениях pH: 1 – 6.2, 2 – 4.0, 3 – 3.0, 4 – 2.0 и для коагуляции по Смолуховскому (5).

возрастание  $l$  от 1.0 до 2.7 нм приводит к уменьшению глубины  $V_{\min}$  от  $1.0kT$  до  $0.14kT$ . При этом теоретический фактор устойчивости  $W_2$  становится близким к экспериментальному ( $W_{\text{эксп}, 2a} = 7.5$ )

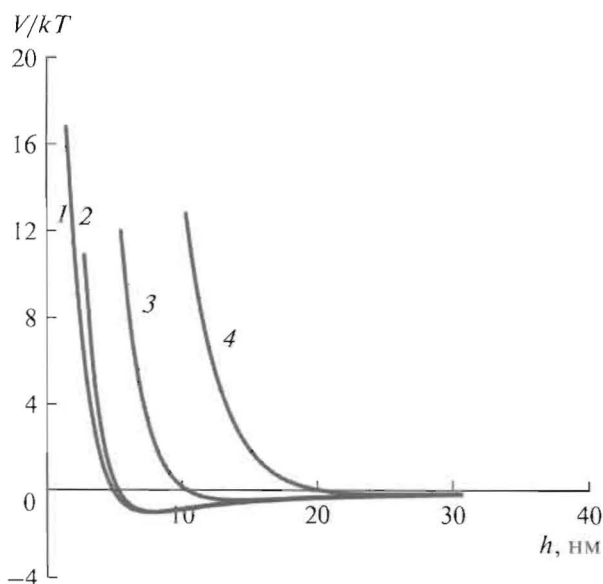


Рис. 5. Зависимости энергии парного взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  от расстояния при pH 6.2 в 0.05 М растворе NaCl, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО при  $K = 10^6$  Дж/м<sup>3</sup> и различных значениях  $l$ : 1 – 0, 2 – 1.0, 3 – 1.8, 4 – 2.7 нм.

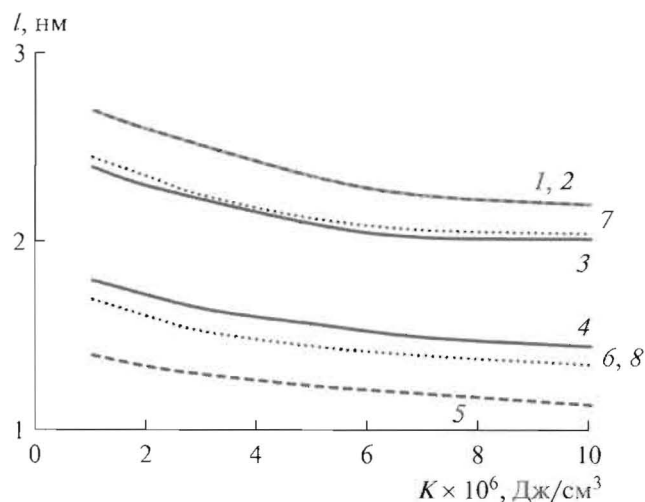


Рис. 6. Области параметров структурной составляющей энергии взаимодействия частиц кремнезема, оцененные в предположении  $R = 2a$ , при различных значениях pH: 1, 5 – 6.2, 2, 6 – 4.0, 3, 7 – 3.0, 4, 8 – 2.0. Концентрация NaCl равнялась 0.05 (1–4) и 0.15 М (5–8).

только при  $l = 2.7$  нм. Следует заметить, что значение  $l$ , при котором теоретический и экспериментально определяемый факторы устойчивости совпадают, снижается с ростом параметра  $K$  (табл. 2). Обращает на себя внимание также тот факт, что использование при расчете энергии взаимодействия частиц золя  $\text{SiO}_2$  в 0.05 М NaCl литературных значений ее параметров  $K$  и  $l$  для кварца [8, 21, 25] не может объяснить наблюдаемую кинетику коагуляции золя.

Из приведенных в табл. 2. данных следует, что экспериментально определяемому фактору устойчивости  $W_{\text{эксп}, 2a} \approx 7.5$  может соответствовать несколько значений (набор) параметров структурной составляющей энергии взаимодействия частиц. Этому семейству значений  $K$  и  $l$  на рис. 6 соответствует кривая 1. Необходимо отметить, однако, что представленное на этом рисунке семейство параметров  $K$  и  $l$  получено в предположении равенства радиуса взаимодействия частиц их диаметру ( $R = 2a$ ), на основании которого Смолуховским была получена используемая нами формула

$$T_{1/2} = 3\eta/4kTn_0, \quad (7)$$

где  $T_{1/2}$  – период коагуляции (или время половинной коагуляции) – время, в течение которого число частиц уменьшается вдвое,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды золя,  $n_0$  – начальная концентрация частиц в нем. Величина  $W_{\text{эксп}, 2a}$  определялась как отношение скорости быстрой коагуляции, рассчитанной по теории Смолуховского ( $R = 2a$ ), к экспериментально наблюдае-

Таблица 2. Некоторые параметры суммарной кривой парного взаимодействия частиц гидрозоля  $\text{SiO}_2$  в 0.05 М растворе NaCl при различных значениях pH, теоретические и экспериментальные факторы устойчивости

| pH  | Параметры $V_s$                |                | $V_{\max}, kT$                 | $h_{\max}, \text{нм}$ | $-V_{\min}, kT$ | $h_{\min}, \text{нм}$ | $W_1$      | $W_2$ | $W_{\text{эсп}, 2a}$ |
|-----|--------------------------------|----------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|------------|-------|----------------------|
|     | $K \times 10^6, \text{Дж/м}^3$ | $l, \text{нм}$ |                                |                       |                 |                       |            |       |                      |
| 6.2 | Без $V_s$                      |                | 18.9                           | 0.8                   | 1.0             | 8.1                   | $>10^7$    | 1.5   | $7.5 \pm 0.5$        |
|     | 1*                             | 1.0*           | 47.2                           | 0.6                   | 1.1             | 7.2                   | $>10^{10}$ | 1.5   |                      |
|     | 1                              | 1.4            | 113.3                          | 0.4                   | 0.7             | 9.8                   |            | 1.9   |                      |
|     | 1                              | 1.8            | 226.5                          | 0.4                   | 0.4             | 14.2                  |            | 2.9   |                      |
|     | 1                              | 2.6            | 490.2                          | 0.4                   | 0.16            | 25.3                  |            | 6.9   |                      |
|     | 1                              | 2.7            | 534.6                          | 0.4                   | 0.14            | 26.6                  |            | 7.6   |                      |
|     | 2                              | 2.5            | 898.9                          | 0.13                  | 0.14            | 26.1                  |            | 7.3   |                      |
|     | 5                              | 2.3            | $>10^3$                        | 0.13                  | 0.15            | 27.6                  |            | 7.1   |                      |
|     | 5                              | 2.4            | $>10^3$                        | 0.13                  | 0.13            | 27.6                  |            | 7.9   |                      |
|     | 7                              | 2.3            | $>10^3$                        | 0.13                  | 0.14            | 26.9                  |            | 7.5   |                      |
|     | 2*                             | 1.1*           | 129.7                          | 0.42                  | 0.9             | 8.24                  |            | 1.6   |                      |
| 4.0 | Без $V_s$                      |                | Притяжение на всех расстояниях |                       |                 |                       | $>10^{10}$ | 7.0   | $7.5 \pm 0.5$        |
|     | 1                              | 2.6            | 448.2                          | 0.4                   | 0.15            | 25.3                  |            |       |                      |
|     | 1                              | 2.7            | 489.1                          | 0.4                   | 0.14            | 26.6                  |            |       |                      |
|     | 5                              | 2.4            | $>10^3$                        | 0.13                  | 0.13            | 27.5                  |            |       |                      |
| 3.0 | Без $V_s$                      |                | Притяжение на всех расстояниях |                       |                 |                       | $>10^{10}$ | 5.1   | $5.5 \pm 0.5$        |
|     | 1                              | 2.3            | 335.3                          | 0.4                   | 0.21            | 20.9                  |            |       |                      |
|     | 1                              | 2.4            | 363.3                          | 0.4                   | 0.19            | 22.3                  |            |       |                      |
|     | 1                              | 2.5            | 401.0                          | 0.4                   | 0.17            | 23.6                  |            |       |                      |
|     | 2                              | 2.2            | 639.1                          | 0.1                   | 0.2             | 21.6                  |            |       |                      |
|     | 2                              | 2.3            | $>10^3$                        | 0.1                   | 0.18            | 23.0                  |            |       |                      |
|     | 5                              | 2.0            | $>10^3$                        | 0.1                   | 0.21            | 21.1                  |            |       |                      |
|     | 5                              | 2.1            | $>10^3$                        | 0.1                   | 0.19            | 22.8                  |            |       |                      |
|     | 10                             | 2              | $>10^3$                        | 0.1                   | 0.19            | 23.1                  |            |       |                      |
| 2.0 | Без $V_s$                      |                | Притяжение на всех расстояниях |                       |                 |                       | $>10^{10}$ | 2.7   | $3.0 \pm 0.3$        |
|     | 1                              | 1.7            | 145.2                          | 0.3                   | 0.44            | 13.2                  |            |       |                      |
|     | 1                              | 1.8            | 172.1                          | 0.3                   | 0.35            | 14.4                  |            |       |                      |
|     | 5                              | 1.6            | 862.5                          | 0.1                   | 0.37            | 15.1                  |            |       |                      |
|     | 7                              | 1.5            | $>10^3$                        | 0.1                   | 0.41            | 14.5                  |            |       |                      |

\* Данные работы [25].

мой,  $W_{\text{эсп}, 2a} = V_{\text{см}}/V_{\text{эсп}}$ , при этом величина  $T_{1/2, \text{см}}$  находилось по формуле (8). Как было показано выше, частицы  $\text{SiO}_2$  в 0.05 М NaCl с большой степенью вероятности коагулируют в дальнейшем потенциальном минимуме. Нахождение частиц в агрегатах на больших расстояниях, составляющих десятки нанометров, делает не вполне правомерным расчет по формуле (8), так как в этом случае радиус взаимодействия частиц больше их удвоенного радиуса ( $R > 2a$ ). Величина  $T_{1/2, \text{см}}$  для исследуемого золя  $\text{SiO}_2$  должна уменьшиться в  $(2a + h_{\min})/2a$  раз, где  $h_{\min}$  — положение минимума по-

тенциальной энергии. В этой ситуации определение параметров структурной составляющей затрудняется, поскольку сама величина экспериментального фактора устойчивости является функцией координаты минимума потенциала  $h_{\min}$ . Сама же координата, в свою очередь, определяется радиусом действия структурных сил или (упрощенно) толщиной ГС. Использование уравнения (8) для расчета фактора устойчивости в случае коагуляции в дальнейшем потенциальном минимуме является в определенном смысле некоторым приближением.

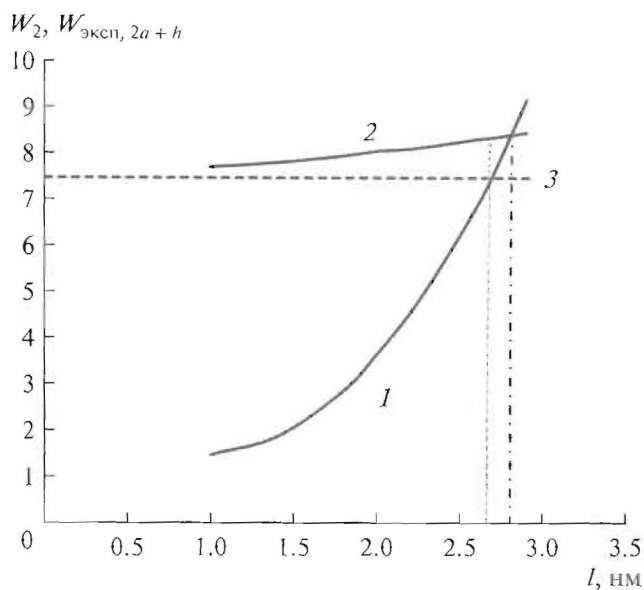


Рис. 7. Зависимости факторов устойчивости  $W_2$  (1) и  $W_{\text{эксп},2a+h}$  (2) золя  $\text{SiO}_2$  при pH 6.2 в 0.05 М NaCl от корреляционной длины структурных сил для  $K = 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>, 3 — экспериментальные значения фактора устойчивости золя  $W_{\text{эксп},2a} = 7.5$ . Вертикальные пунктирная и штрихпунктирная линии соединяют значения  $W_2$  и  $W_{\text{эксп},2a+h}$  с соответствующими им значениями параметра  $l$ .

Для более точной оценки протяженности ГС можно использовать следующий прием. Определяем величину экспериментально наблюдаемого фактора устойчивости с учетом агрегации частиц в дальней потенциальной яме,  $W_{\text{эксп},2a+h}$ , то есть радиус взаимодействия частиц  $R$  заменяем на величину  $R = 2a + h_{\text{min}}$  [26]. Проводим расчет  $W_2$  по формуле (6) при различных параметрах структурной компоненты энергии парного взаимодействия частиц, и далее с использованием формулы

$$W_{\text{эксп},2a+h} = W_{\text{эксп},2a} \left( 1 + \frac{h_{\text{min}}}{2a} \right) \quad (8)$$

при заданном значении параметра  $K$  находим значение параметра  $l$  при заданном значении параметра  $K$ , при котором  $W_2$  и  $W_{\text{эксп},2a+h}$  совпадают.

Зависимость  $W_2(l)$  представлена на рис. 7 (кривая 1). Как видно из рисунка, значению  $W_{\text{эксп},2a} = 7.5$  отвечает корреляционная длина 2.7 нм. С другой стороны, от параметра  $l$ , характеризующего протяженность граничных слоев, зависит положение дальнего потенциального минимума  $h_{\text{min}}$ , а, следовательно, и величина уточненного фактора устойчивости  $W_{\text{эксп},2a+h}$ . Зависимость  $W_{\text{эксп},2a+h}(l)$ , рассчитанная по уравнению (9) для ряда значений факторов устойчивости (в том числе и  $W_{\text{эксп},2a} = 7.5$ ), также представлена на рис. 7 (кривая 2). Первоначально найденному значению  $l = 2.7$  нм на кривой 2 отвечает значение  $W_{\text{эксп},2a+h} =$

$= 8.4$  (точку  $W_2 = 7.5$  на кривой 1 и точку  $W_{\text{эксп},2a+h} = 8.4$  на кривой 2 соединяет вертикальная пунктирная линия). А этому значению, в свою очередь, на кривой 1 соответствует  $W_2 = 8.3$ , которому отвечает корреляционная длина 2.8 нм (вертикальная штрихпунктирная линия). Это значение на 4.8% выше длины корреляции, оцененной без учета увеличения радиуса взаимодействия частиц за счет ГС. Аналогичное сопоставление зависимостей  $W_2(l)$  и  $W_{\text{эксп},2a+h}(l)$  было проведено при других значениях параметра  $K$ , что позволило уточнить область параметров структурной компоненты энергии парного взаимодействия частиц. Так, уточненная область параметров структурной компоненты энергии взаимодействия золя  $\text{SiO}_2$  в 0.05 М NaCl (семейство значений параметров  $K$  и  $l$ ) может быть представлена кривой, практически параллельной кривой 1 на рис. 6 и лежащей немного выше ее.

При переходе от естественного значения pH 6.2 к pH 4.0 в 0.05 М растворе NaCl скорость коагуляции частиц практически не изменяется, при еще большем снижении pH до 3.0 и 2.0 она заметно возрастает, не достигая, однако, скорости быстрой коагуляции. Факторы устойчивости ( $W_{\text{эксп},2a}$ ) при pH 3.0 и 2.0 составляют  $5.5 \pm 0.5$  и  $3.0 \pm 0.3$  соответственно. Значения параметров потенциала структурных сил  $V_s$  для 0.05 М раствора NaCl и pH 4.0, 3.0 и 2.0, определенные по указанной выше схеме, представлены на рис. 6 кривыми 2, 3 и 4 соответственно.

Из данных расчета теоретических факторов устойчивости золя  $\text{SiO}_2$  при коагуляции в первичном минимуме по барьерному механизму ( $W_1$ ) и во вторичном минимуме по безбарьерному механизму ( $W_2$ ) (табл. 2) и сопоставления их с экспериментальными данными по кинетике коагуляции следует, что наблюдаемая коагуляция может быть обусловлена дальним потенциальным минимумом, возникающим в результате преобладания на относительно дальних расстояниях сил дисперсионного притяжения над силами структурного отталкивания. Этот вывод согласуется с результатами исследования методом динамического светорассеяния устойчивости монодисперсных золь кремнезема с частицами размером 101, 180 и 515 нм [27].

Результаты исследования кинетики коагуляции золя в 0.15 М растворе NaCl приведены на рис. 8. При этой концентрации NaCl значения  $\zeta$ -потенциала частиц  $\text{SiO}_2$  малы вследствие сильного сжатия ДЭС частиц. В интервале pH 2.0–6.2 в золе протекает медленная коагуляция, которая может найти свое объяснение только при учете сил отталкивания неэлектростатической природы, которые для кремнезоля, как обсуждалось выше, являются силами отталкивания, обусловленными наличием ГС воды у поверхности ча-

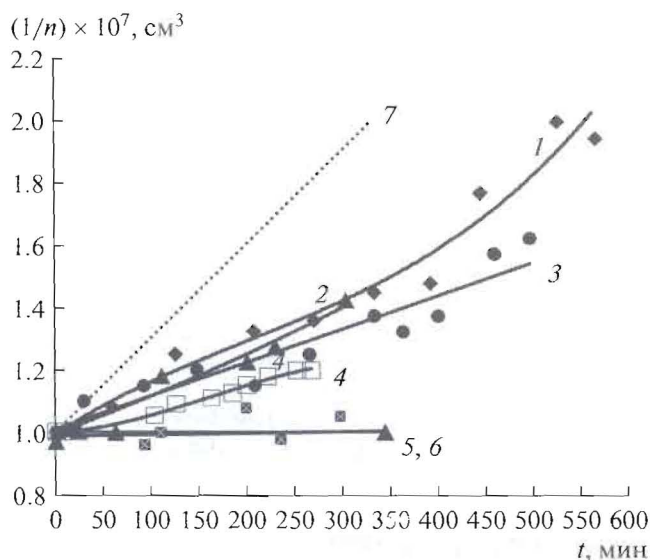


Рис. 8. Зависимости обратной численной концентрации частиц  $\text{SiO}_2$  от времени наблюдения в 0.15 М растворе  $\text{NaCl}$  при различных значениях pH: 1 – 6.2, 2 – 4.0, 3 – 2.0, 4 – 3.0, 5 – 9.0 и 6 – 10.2 и для коагуляции по Смолуховскому (7).

стиц  $\text{SiO}_2$ . Экспериментальные и расчетные данные по параметрам межчастичного взаимодействия и факторам устойчивости золя кремнезема при различных значениях pH приведены в табл. 3. Можно заключить, что наблюдаемая в 0.15 М растворе  $\text{NaCl}$  коагуляция в интервале pH 2.0–6.2 обусловлена дальним потенциальным минимумом, глубина которого в значительной мере зависит от величины pH. Агрегативная устойчивость золя  $\text{SiO}_2$  в 0.15 М растворе  $\text{NaCl}$  при pH 9.0 и 10.2 может быть объяснена совместным действием ионно-электростатических и структурных сил отталкивания. В щелочной среде определенное влияние на устойчивость золя может иметь также растворимость частиц.

Семейства значений параметров структурной компоненты энергии взаимодействия ( $K$  и  $l$ ) частиц  $\text{SiO}_2$  в 0.15 М  $\text{NaCl}$ , при которых имеет место совпадение экспериментальных ( $W_{\text{эксп},2a}$ ) и теоретических факторов устойчивости золя, для pH 6.2, 4.0, 3.0 и 2.0 представлены на рис. 6 кривыми 5, 6, 7 и 8. На их основании можно заключить, что в 0.15 М  $\text{NaCl}$  граничные слои наиболее протяжены при  $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 3.0$  (кривая 7) и имеют наименьшую толщину при pH 6.2 (кривая 5). Увеличение вклада структурной компоненты в энергию взаимодействия частиц в области ИЭТ было также ранее найдено для частиц кварца [28, 29]. Обнаруженная высокая устойчивость золя в 0.15 М  $\text{NaCl}$  при pH 9.0 и 10.2 также согласуется с известными данными по устойчивости золя кварца в щелочной области pH при  $C_{\text{KCl}} \geq 0.1$  М [8, 28, 30–33].

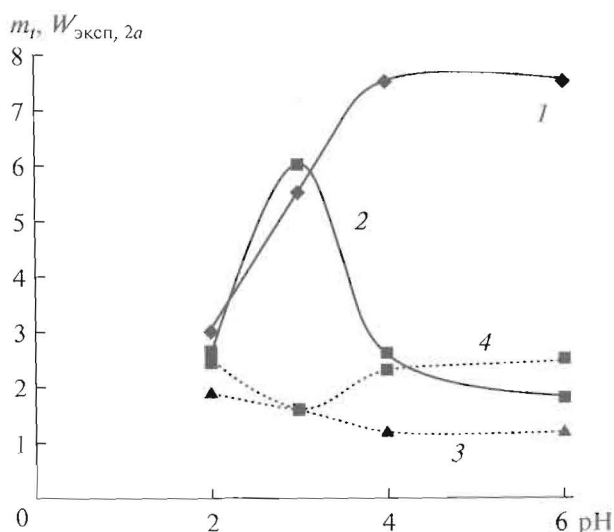


Рис. 9. Зависимость экспериментальных факторов устойчивости  $W_{\text{эксп},2a}$  (1, 2) и значений текущей степени агрегации  $m_t$  (3, 4), достигнутой ко времени  $t = 20$ –21 ч, от pH в 0.05 (1, 3) и 0.15 М (2, 4) растворах  $\text{NaCl}$ .

Кинетика коагуляции золя  $\text{SiO}_2$  при различных значениях pH была изучена в течение периода времени 20–25 ч. Зависимости текущего числа агрегации частиц  $m_t$  ( $m_t = n_0/n_t$ , где  $n_0$  – начальная концентрация частиц в золе,  $n_t$  – концентрация частиц в момент времени  $t$ ), достигнутой ко времени  $t = 20$ –21 ч, от pH для различных концентраций  $\text{NaCl}$ , приведены на рис. 9 (кривые 3 и 4). Найденные зависимости  $m_t(\text{pH})$  антибатны приведенным на этом же рисунке зависимостям  $W_{\text{эксп},2a}(\text{pH})$  (кривые 1 и 2), т.е., как и следовало ожидать, при меньших факторах устойчивости достигаются большие числа агрегации.

Сравнивая временные зависимости обратной численной концентрации частиц при  $C_{\text{NaCl}} = 0.05$  и 0.15 М при одних и тех же значениях pH (рис. 4 и 8), можно видеть, что влияние увеличения концентрации электролита на устойчивость золя резко проявляется при pH 6.2 и 4.0 и незначительно – при pH 2.0 и  $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 3.0$ . Это достаточно наглядно представлено на рис. 9, где приведены зависимости  $W_{\text{эксп},2a}$  и  $m_t$  от pH среды для  $C_{\text{NaCl}} = 0.05$  и 0.15 М. Видно, что при pH 6.2 и 4.0 повышение  $C_{\text{NaCl}}$  приводит к резкому снижению фактора устойчивости золя (кривые 1, 2) и заметному росту текущей степени агрегации частиц, достигнутой ко времени наблюдения  $t = 20$ –21 ч (кривые 3 и 4), тогда как при  $\text{pH} \leq \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$  влияние электролита на устойчивость золя практически не проявляется. Эти изменения коррелируют с зависимостями  $l(\text{pH})$  для тех же концентраций  $\text{NaCl}$  (рис. 10).

Таблица 3. Некоторые параметры суммарной кривой парного взаимодействия частиц гидрозоля SiO<sub>2</sub> в 0.15 М растворе NaCl при различных значениях pH, теоретические и экспериментальные факторы устойчивости

| рН  | Параметры $V_s$                      |                | $V_{\max}, kT$                 | $h_{\max}, \text{нм}$ | $-V_{\min}, kT$ | $h_{\min}, \text{нм}$ | $W_1$ | $W_2$      | $W_{\text{эксп}}$ |
|-----|--------------------------------------|----------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-------|------------|-------------------|
|     | $K \times 10^6$<br>Дж/м <sup>3</sup> | $l, \text{нм}$ |                                |                       |                 |                       |       |            |                   |
| 6.2 | Без $V_s$                            |                | Притяжение на всех расстояниях |                       |                 |                       |       | $>10^{10}$ | $1.9 \pm 0.2$     |
|     | 1                                    | 1.4            | 80.1                           | 0.6                   | 0.78            | 9.2                   |       |            |                   |
|     | 1                                    | 1.5            | 99.9                           | 0.5                   | 0.65            | 10.4                  |       |            |                   |
|     | 2                                    | 1.3            | 166.7                          | 0.4                   | 0.77            | 9.4                   |       |            |                   |
|     | 3                                    | 1.3            | 272.4                          | 0.4                   | 0.70            | 10.2                  |       |            |                   |
|     | 5                                    | 1.2            | 395.1                          | 0.4                   | 0.74            | 9.8                   |       |            |                   |
|     | 7                                    | 1.2            | 378.1                          | 0.4                   | 0.70            | 10.4                  |       |            |                   |
|     | 11                                   | 1.1            | 807.5                          | 0.8                   | 0.77            | 9.8                   |       |            |                   |
| 4.0 | Без $V_s$                            |                | Притяжение на всех расстояниях |                       |                 |                       |       | $>10^{10}$ | $2.5 \pm 0.3$     |
|     | 1                                    | 1.7            | 145.3                          | 0.3                   | 0.47            | 12.2                  |       |            |                   |
|     | 2                                    | 1.6            | 293.6                          | 0.4                   | 0.46            | 13.3                  |       |            |                   |
|     | 3                                    | 1.5            | 395.1                          | 0.4                   | 0.49            | 12.7                  |       |            |                   |
|     | 5                                    | 1.4            | 583.3                          | 0.5                   | 0.52            | 12.4                  |       |            |                   |
|     | 7                                    | 1.4            | 856.0                          | 0.8                   | 0.48            | 13.2                  |       |            |                   |
| 3.0 | Без $V_s$                            |                | Притяжение на всех расстояниях |                       |                 |                       |       | $>10^{10}$ | $\sim 6$          |
|     | 1                                    | 2.4            | 367.1                          | 0.4                   | 0.19            | 22.3                  |       |            |                   |
|     | 1                                    | 2.5            | 405.1                          | 0.4                   | 0.17            | 23.8                  |       |            |                   |
|     | 2                                    | 2.3            | 708.1                          | 0.4                   | 0.18            | 23.0                  |       |            |                   |
|     | 3                                    | 2.2            | $>10^3$                        | 0.8                   | 0.2             | 21.9                  |       |            |                   |
|     | 3                                    | 2.3            | 363.3                          | 0.4                   | 0.19            | 22.3                  |       |            |                   |
|     | 5                                    | 2.1            | 401                            | 0.4                   | 0.17            | 23.6                  |       |            |                   |
|     | 5                                    | 2.2            | $>10^3$                        | 0.1                   | 0.19            | 22.8                  |       |            |                   |
|     | 7                                    | 2.1            |                                |                       |                 |                       |       |            |                   |
|     | 10                                   | 2              | $>10^3$                        | 0.1                   | 0.19            | 23.1                  |       |            |                   |
| 2.0 | Без $V_s$                            |                | Притяжение на всех расстояниях |                       |                 |                       |       | $>10^{10}$ | $2.5 \pm 0.3$     |
|     | 1                                    | 1.7            | 145.3                          | 0.3                   | 0.47            | 12.2                  |       |            |                   |
|     | 2                                    | 1.6            | 293.6                          | 0.4                   | 0.46            | 13.3                  |       |            |                   |
|     | 3                                    | 1.5            | 395.1                          | 0.4                   | 0.49            | 12.7                  |       |            |                   |
|     | 5                                    | 1.4            | 583.3                          | 0.5                   | 0.52            | 12.4                  |       |            |                   |
|     | 7                                    | 1.4            | 856.0                          | 0.8                   | 0.48            | 13.2                  |       |            |                   |
|     | 1                                    | 1.7            | 145.3                          | 0.3                   | 0.47            | 12.2                  |       |            |                   |

Таким образом, из представленных на рис. 9 и 10 результатов можно сделать заключение, что де-структурирующее действие электролита на ГС и, соответственно, уменьшение  $V_s$ , проявляются только при достаточно высоком отрицательном заряде поверхности кремнезема (pH 6.2 и 4.0). Известные факты влияния электролита на свойства ГС воды (“утончение ГС”) объясняют разрушающим действием противоионов ДЭС на структуру ГС [8, 34–36]. Обнаруженное в [34] влияние ионов лиотропного ряда щелочных катионов на

величину  $V_s$  для кварца связывают с различной степенью гидратации ионов и, соответственно, различием “возмущающего” их действия на структуру ГС.

Наблюдаемый факт отсутствия влияния концентрации NaCl на параметры  $V_s$  и устойчивость золя, когда поверхность частиц SiO<sub>2</sub> не заряжена или имеет небольшой положительный заряд (рис. 9 и 10), наводит на мысль, что при pH < 3, когда доля недиссоциированных поверхностных гидроксильных групп велика, ГС являются более

“прочными”, чем в случае образования на отрицательно заряженной поверхности частиц развитых ДЭС (при такой же или даже меньшей протяженности ГС).

Сжатие диффузной части ДЭС при увеличении концентрации NaCl при  $\text{pH} > 3.0$  сопровождается снижением протяженности ГС, причем тем в большей степени, чем выше параметр Дебая дисперсионной среды (рис. 10). Этот факт свидетельствует, по нашему мнению, о влиянии ионов диффузного слоя ДЭС на структуру ГС воды у отрицательно заряженной поверхности кремнезема. Рост концентрации противоионов в ГС частиц на фоне достаточно высокой фоновой концентрации NaCl ведет к его заметной дестабилизации. Наблюдаемое различие в свойствах золя при  $\text{pH} < 3.0$  и  $\text{pH} > 3.0$  может быть обусловлено различием структуры ГС. Так, в работах [37–39] методом колебательной спектроскопии было показано, что переход от заряженной поверхности кварца к незаряженной, когда поверхностные силанольные группы не диссоциированы, сопровождается изменением ориентации диполей в приповерхностном слое. Следствием формирования иной структуры ГС у незаряженной или несущей малый положительный заряд поверхности  $\text{SiO}_2$  может быть отсутствие заметного влияния электролита на коагуляцию золя. Структурные различия ГС воды у поверхности кварца при  $\text{pH} < 4.0$ – $4.5$  и  $\text{pH} > 4.5$  были обнаружены также в работе [40]. О влиянии pH на структуру воды у поверхности плавленого кварца сообщается и в работах [41, 42].

Наблюдаемый нелинейный характер изменения  $W_{\text{ксп},2a}$  и  $m_1$  с возрастанием pH от 2.0 до 9.0 (рис. 2, 4, 8 и 10) связан, по всей вероятности, с процессами структурной перестройки в ГС воды при изменении знака и величины заряда поверхности частиц  $\text{SiO}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе исследования кинетики агрегации монодисперсного золя  $\text{SiO}_2$  в 0.05 и 0.15 М растворах NaCl при различных значениях pH показано, что процесс коагуляции происходит в дальнейшем потенциальном минимуме, формируемом дисперсионными силами притяжения и силами структурного отталкивания, связанными с наличием граничных слоев воды у поверхности частиц кремнезема. Обнаружена немонотонная зависимость структурной компоненты энергии взаимодействия частиц от pH, которая может быть объяснена различиями в структуре ГС у сильно и слабо отрицательно заряженных поверхностях  $\text{SiO}_2$ , а также различиями в знаке заряда поверхности при  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$  и  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ . Этими же факторами определяется характер влияния NaCl на ГС воды у поверхности частиц кремнезема.

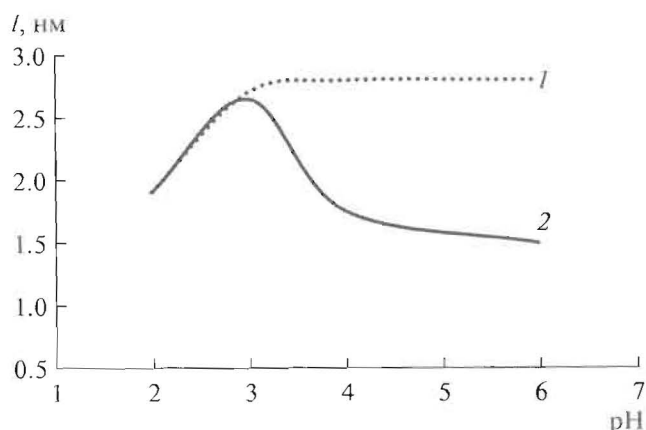


Рис. 10. Зависимости длины корреляции структурной компоненты энергии парного взаимодействия частиц, рассчитанной с учетом положения  $V_{\text{min}}$ , от pH при фиксированном значении параметра интенсивности  $K = 1 \times 10^6$  Дж/м<sup>3</sup> для 0.05 (1) и 0.15 М (2) растворов NaCl.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президента РФ “Ведущие научные школы”, грант № НШ-4464.2012.3.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Derjaguin B.V., Vlasenko G.Ja., Storozhilova A.I., Kudrjavtseva N.M. // J. Colloid Sci. 1962. V. 17. P. 605.
- Кудрявцева Н.М., Дерягин Б.В. // Коллоид. журн. 1963. Т. 25. С. 739.
- Григорьев О.Н., Карпова И.Ф., Козьмина З.П., Тихомолова К.П., Фридрихсберг Д.А., Чернобережский Ю.М. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. М.—Л.: Изд-во ЛГУ, 1964.
- Духин С.С. Электрофорез. М.: Наука, 1976.
- Wiersema P.H., Loeb A.L., Overbeek J.Th.G. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 22. P. 78.
- Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. // ЖЭТФ. 1941. Т. 11. С. 802.
- Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986.
- Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
- Derjaguin B.V., Churaev N.V. // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 103. P. 542.
- Oshima H.J., Healy T.W., White L.R. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 89. № 2. P. 484.
- Casimir H., Polder D. // Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 360.
- Schenkel J.H., Kitchener J.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1960. V. 56. P. 161.
- Чураев Н.В. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 26.
- Ruckenstein E., Huang H. // Langmuir 2003. V. 19. P. 3049.
- Molina-Bolivar J.A., Galisteo-González F., Hidalgo-Alvarez R. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 5412.
- Hogg R., Yang K.C. // J. Colloid Interface Sci. 1976. V. 56. P. 573.

17. Sonntag H., Itschenskij V., Koleznikova R. // *Croat. Chem. Acta*. 1987. V. 60. P. 383.
18. Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Богданова Н.Ф., Борисова М.Н. // *Коллоид. журн.* 1999. Т. 61. С. 771.
19. Gun'ko V.M., Mironyuk I.F., Zarko V.I., Voronin E.F., Turon V.V., Pakhlov E.M., Goncharuk E.V., Nychiporuk Y.M., Vlasova N.N., Gorbik P.P., Mishchuk O.A., Chuiko A.A., Kulik T.V., Palyanytsya B.B., Pakhovchishin S.V., Skubiszewska-Zieba J., Janusz W., Turov A.V., Lebeda R. // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 289. P. 427.
20. Kosmulski M. *Surface Charging and Points of Zero Charge* (Surfactant Sci. Ser. V. 145). Boca Raton: CRC Press, 2009.
21. Churaev N.V., Derjaguin B.V. // *J. Colloid Interface Sci.* 1985. V. 103. P. 542.
22. Pashley R.M., Kitchener J.A. // *J. Colloid Interface Sci.* 1979. V. 71. P. 491.
23. Horn R.G., Smith D.T., Haller W. // *Chem. Phys. Lett.* 1989. V. 162. P. 404.
24. Пешель Г., Белоушек П. // *Поверхностные силы в тонких пленках*. М.: Наука, 1979. С. 51.
25. Israelachvili J.M. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1982. V. 16. P. 31.
26. Кучук В.И., Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Григорьев В.С. // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. С. 348.
27. Ludwig P., Peschel G. // *Progr. Colloid Interface Sci.* 1988. V. 77. P. 146.
28. Чернобережский Ю.М., Голикова Е.В., Гирфанова Т.Ф., Лабунец Л.М. // *Поверхностные силы в тонких пленках*. М.: Наука, 1979. С. 67.
29. Чернобережский Ю.М., Иогансон О.М., Высоковская Н.А., Григорьев В.С. // *Коллоид. журн.* 2005. Т. 65. С. 460.
30. Айлер Р. *Химия кремнезема* Т. 2. М.: Мир, 1982.
31. Allen L.H., Matijevic E. // *J. Colloid Interface Sci.* 1969. V. 31. P. 287.
32. Depasse J., Watillon A. // *J. Colloid Interface Sci.* 1970. V. 33. P. 430.
33. Healy T.W. // *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications* / Ed. by Bergna H.E., Roberts W.O. Boca Raton: CRC Press, 2006. P. 247.
34. Peschel G., Belouschek R., Müller M.M., Müller M.R., König R.J. // *Colloid Polym. Sci.* 1982. V. 260. P. 444.
35. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Зорин Н.В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1982. № 8. С. 1698.
36. Jena K.C., Hore D.K. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 15364.
37. Du Q., Freysz E., Shen Y.R. // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 72. P. 238.
38. Eftekhari-Bafrooei A., Borguet E. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 12034.
39. Eftekhari-Bafrooei A., Borguet E. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 3756.
40. Ostroverkhov V., Waychunas G.A., Shen Y.R. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 94. P. 046102-1.
41. Ye S., Nihonyanagi S., Uosaki K. // *Chem. Lett.* 2000. V. 7. P. 734.
42. Nihonyanagi S., Ye S., Uosaki K. // *Electrochimica Acta*. 2001. V. 46. P. 3057.L