

УДК 66.011:546.824-31

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ АГРЕГАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА

**Костин А.С., Кольцова Э.М.**

*ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева», Москва, e-mail: kolts@muctr.ru*

Рассмотрен процесс агрегации двух наночастиц диоксида титана, механизм которого основан на теории ДЛФО растворов и учитывает силы молекулярного притяжения и электростатического отталкивания. Разработана математическая модель процесса агрегации. По этой математической модели построена программа, которая рассчитывает параметры взаимодействия частиц: фактор эффективности, константа агрегации, максимум энергии взаимодействия, предельный размер частиц. Найдена зависимость предельного размера частиц от кислотности среды и температуры смеси. Можно заметить, что влияние, оказываемое повышением температуры, значительно слабее, чем влияние кислотности среды, поэтому pH является наиболее важным фактором, определяющим размеры частиц продукта. Найдена оптимальная область проведения процесса, если стоит задача получения как можно меньших по размеру продуктов: область pH от 3 до 4.

**Ключевые слова:** математическая модель, золь-гель метод, диоксид титана, наночастицы, агрегация

## ON THE MECHANISM OF AGGREGATION OF NANOPARTICLES OF TITANIUM DIOXIDE

**Kostin A.S., Koltsova E.M.**

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: kolts@muctr.ru*

The process of aggregation of two nanoparticles of titanium dioxide, mechanism of which is based on the DLFO theory of solutions and takes into account the forces of molecular attraction and electrostatic repulsion, was considered. The mathematical model of the process was developed. For this mathematical model is based program that calculates the parameters of particle interaction: efficiency factor, the constant of aggregation, the maximum interaction energy, limiting size of the particles. The dependence of the limiting size of the particles on the acidity of the medium and temperature of the mixture was found. It can be seen that the influence exerted by the rise of temperature is much weaker than the effect of acidity of the medium, so the pH is the most important factor determining the particle size of the product. The optimal region of the process, if the task is to get as much as possible of smaller products: the region of pH 3 to 4.

**Keywords:** mathematical model, sol-gel method, titanium dioxide, nanoparticles, aggregation

Потеря дисперсной системой агрегативной устойчивости приводит к тому, что в ней идет самопроизвольное укрупнение частиц за счет коагуляции, которая происходит в два этапа. Первый этап (флокуляция) состоит в сближении частиц дисперсной фазы и взаимной их фиксации на небольших расстояниях друг от друга. Между частицами остаются прослойки среды. Более глубокий процесс коагуляции (агрегация) приводит к разрушению прослоек среды и непосредственному контакту частиц [5]. В итоге образуются жесткие агрегаты из твердых частиц.

### Механизм процесса агрегации

При уменьшении толщины прослойки среды между частицами поверхностные слои жидкости, окружающие частицы, перекрываются, и возникает расклинивающее давление [1]. Это суммарный параметр, учитывающий как силы отталкивания, так и силы притяжения в пленке. В соответствии с природой действующих сил рассматривают следующие составляющие расклинивающего давления: молекулярную (действие сил Ван-дер-Ваальса), электростатическую (взаимодействие меж-

ду перекрывающимися двойными электрическими слоями), структурную (изменение структуры растворителя при перекрытии сольватных слоев), адсорбционную (силы, обусловленные неравномерным распределением растворенного вещества в пленке), стерическую (в результате перекрытия адсорбционных слоев ПАВ и полимеров). Удовлетворительному расчету поддаются только молекулярная (притяжение) и электростатическая (отталкивание) составляющие расклинивающего давления [1]. Эти составляющие положены в основу теории ДЛФО, описывающей устойчивость дисперсных систем к агрегации. Вывод уравнений для расчета сил отталкивания и притяжения между двумя взаимодействующими частицами можно найти в работах [1, 2, 4, 5]. В работе [2] можно найти также приближенный расчет структурной составляющей расклинивающего давления. Сила притяжения обусловлена несколькими составляющими (диполь-дипольное взаимодействие, индукционное взаимодействие или силы Дебая, дисперсионное взаимодействие или силы Лондона) и может быть рассчитана для двух взаимодействующих частиц малого размера как [2]:

$$U_m = -\frac{A}{6} \left( \frac{2a_1a_2}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h} + \frac{2a_1a_2}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h + 2a_1a_2} \right) + \ln \frac{h^2 + 2a_1h + 2a_2h}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h + 2a_1a_2}, \quad (1)$$

Сила электростатического отталкивания в зависимости от расстояния от поверхности частицы радиусом  $a$  рассчитывается по формуле [2]:

$$U_e = \frac{8(kT)^2 \epsilon \epsilon_0 \cdot a \exp(-\kappa h)}{e^2 z^2} \left[ \frac{\exp\left(\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) + 1} \right]^2, \quad (2)$$

где  $A$  – константа Гамакера;  $a_1, a_2$  – радиусы взаимодействующих частиц, – сумма радиусов частиц;  $h$  – расстояние между центрами частиц;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная;  $e$  – заряд электрона;  $z = z_+ + z_-$  – сумма зарядов ионов электролита;  $\phi_0$  – потенциал поверхности частицы;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура смеси;  $\kappa$  – обратная дебаевская толщина ионной оболочки, которая рассчитывается по следующей формуле:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\epsilon \epsilon_0 RT}}, \quad (3)$$

где  $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i^0 z_i^2$  – ионная сила раствора, выраженная по теории растворов электролитов Дебая – Хюккеля;  $C_i^0$  – концентрация электролита;  $z_i = z_{+i} + z_{-i}$  – сумма зарядов ионов электролита;  $F$  – постоянная Фарадея;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Результаты исследования зависимости скорости агрегации (коагуляции) от концентрации электролита  $c$  показывают, что если  $c$  мало, то скорость агрегации равна нулю, далее в узком интервале концентраций наблюдается быстрый рост скорости агрегации до некоторой величины, не изменяющейся с дальнейшим увеличением  $c$ . В соответствии с этим можно выделить три зоны: устойчивости, медленной агрегации с порогом  $c_m$  и быстрой агрегации с порогом  $c_6$ . Поскольку с ростом  $c$  снижается высота энергетического барьера  $U_1$  (уменьшается энергия отталкивания), наблюдаемая закономерность объясняется следующим образом: при  $c = c_m$  появляется некоторая вероятность прохождения через барьер наиболее быстрых частиц (для которых работа внутренних сил дисперсной фазы, идущая на слияние  $U_2 > U_1$ ), далее вероятность эта увеличивается и при  $c > c_6$

достигает предельной величины – единицы. Таким образом, область быстрой агрегации определяется как область, в которой все соударения эффективны. Вычисление скорости агрегации сводится к подсчету числа столкновений. Наоборот, когда не все столкновения эффективны, коагуляция называется медленной и ее скорость определяется как числом соударений, так и их эффективностью. Эффективность встреч определяется соотношением между максимальным значением энергии взаимодействия между двумя частицами ( $U_1$ ) и кинетической энергией теплового или броуновского взаимодействия ( $U_2$ ).

В работе [3] рассматривается обобщенная зависимость для константы агрегации для любых размеров частиц. Поток агрегирующих частиц или вероятность агрегации (константу агрегации) определяют как

$$K = LX^m, \quad (4)$$

где  $m$  – кинетический параметр. Движущая сила агрегации  $X$  может быть выражена через соотношение работы внутренних сил дисперсной фазы, идущей на слияние ( $U_2$ ), к энергии взаимодействия двух частиц в растворе ( $U_1$ ) двумя способами:

$$X_1 = U_2 - U_1 = U_2 - (U_e + U_m);$$

$$X_2 = \frac{U_2}{U_1} = \frac{U_2}{U_e + U_m}. \quad (5)$$

Агрегация быстрая, если  $X_1 > 0$  или  $X_2 > 1$ .

Все зависимости для константы агрегации можно представить в виде (4). Например, при быстрой агрегации за счет чисто Броуновского движения константа агрегации равна:

$$K_6 = 8\pi D a_k = \frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_1^0}{v_1} (kT), \quad (6)$$

где  $K_6$  – константа быстрой агрегации;

$$D = \frac{kT\rho_1^0}{6\pi\nu a_k} - \text{коэффициент диффузии; } \rho_1^0 -$$

плотность среды;  $\nu_1$  – вязкость среды;  $a_k$  – размер частицы.

Сравнивая зависимости (4) и (6), видно,

$$\text{что } m = 1, L = \frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_1^0}{\nu_1}. \text{ Движущая сила агре-}$$

гации в этом случае равна  $kT$ , так как агрегация быстрая и действием силы отталкивания между частицами можно пренебречь. При медленной агрегации мелких частиц движущая сила агрегации равна  $(kT)/U_1(h)$ , константа агрегации выражается:

$$K_m = 8\pi Da_k \frac{kT}{U_1(h_*)}, \quad (7)$$

что является частным случаем зависимости (4). Здесь  $h_*$  – расстояние при сближении частиц, на котором  $U_1(h)$  достигает максимума,  $h$  – расстояние между частицами.

Фактор эффективности равен отношению констант медленной и быстрой агрегации, значит, в нашем случае он может быть выражен как:

$$\Omega = \frac{K_m}{K_6} = \frac{8\pi Da_k \frac{kT}{U_1(h_*)}}{8\pi Da_k} = \frac{kT}{U_1(h_*)}, \quad (8)$$

где  $\Omega$  – фактор эффективности.

Вероятность агрегации, таким образом, зависит от соотношения энергии частиц и потенциала их взаимодействия. Если  $U_1(h_*) > kT$ , то есть потенциальный барьер непреодолим для частиц с энергией  $kT$ , то агрегация медленная, и фактор эффективности  $\Omega < 1$ . Если же  $U_1(h_*) \leq kT$ , то фактор эффективности  $\Omega \geq 1$ , и происходит быстрая агрегация. Значение  $\Omega = 1$  соответствует порогу быстрой коагуляции.

#### Расчет параметров взаимодействия частиц

К параметрам взаимодействия двух частиц относятся максимум потенциальной кривой взаимодействия, фактор эффективности столкновений и значение константы агрегации. По соотношениям (1)–(8) была разработана программа для расчета констант агрегации и других параметров взаимодействия частиц, и с ее помощью проведен расчет для частиц разных размеров с интервалом размера 5 нм при условиях эксперимента, т.е. при pH = 6 и температуре 293 К. Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 1. На нем показаны все три параметра для частиц, одна из ко-

торых имеет радиус 5 нм, а радиус второй меняется от 5 до 100 нм.

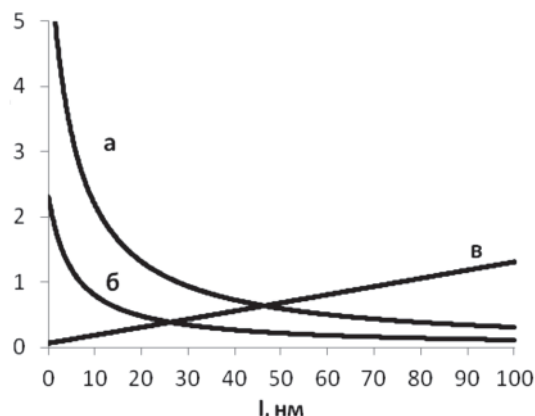


Рис. 1. Параметры взаимодействия частиц, одна из которых имеет радиус 5 нм: а – фактор эффективности  $\Omega$ ; б – константа агрегации  $K \cdot 10^{14}$ ,  $m^3/(\text{част} \cdot c)$ ; в – максимум энергии взаимодействия  $U_1(h_*) \cdot 10^{20}$ , Дж

Аналогичный график был построен для частицы размером 15 нм. Если сравнить эти два графика, можно заметить, что в данных условиях, т.е. при pH = 6 и температуре 293 К фактор эффективности становится меньше единицы, когда сумма радиусов частиц достигает значения около 33 нм. Для частицы с радиусом 5 нм самая большая частица, с которой пройдет быстрая агрегация, имеет радиус 28 нм, для частиц с радиусом 15 нм этот предел равен 18 нм. Это можно объяснить тем, что сила электростатического отталкивания зависит от размера частицы в первой степени и, таким образом, обладает аддитивностью.

Если проводить расчет для взаимодействия пар одинаковых частиц, то можно нагляднее показать, какими размерами частиц будет, скорее всего, ограничена агрегация. График зависимости фактора эффективности столкновений двух одинаковых частиц в водной среде представлен на рис. 2. Согласно проведенному расчету, предельный размер частиц составляет 16,7 нм.

#### Зависимость предельного размера частиц от кислотности среды

Кислотность среды (pH) оказывает влияние на размер частиц следующим образом. Во-первых, концентрация кислоты как электролита, введенного в систему, влияет на ионную силу раствора, а значит на дебаевскую толщину ионной оболочки частицы, т.е. на толщину диффузной части двойного электрического слоя. Это влияние отображает формула (3). Величина  $\kappa$  входит в формулу (2) для расчета потенциала электростатического отталкивания частиц.

По аналогии с ионной атмосферой в теории Дебая – Хюккеля толщина диффузного слоя обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации электролита в растворе и заряду ионов электролита. Однако если учитывать только этот фактор, то размер частиц должен был бы увеличиваться с возрастанием концентрации кислоты, тогда как общеизвестно стабилизирующее влияние введения кислот в систему. Но современная теория строения двойного электрического слоя рассматривает не только влияние концентрации и заряда ионов электролитов, но и объясняет различное воздействие ионов разной природы, связанное со специфической адсорбцией их на межфазной поверхности.

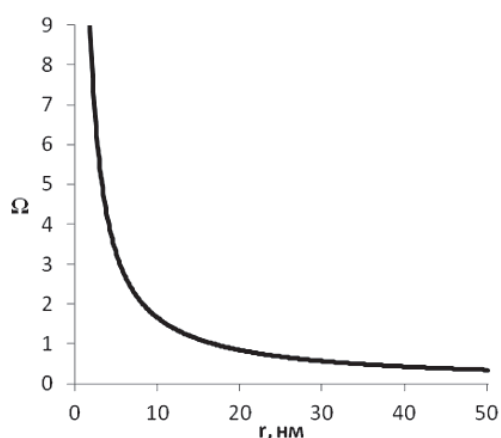


Рис. 2. Зависимость движущей силы агрегации от размера частиц при  $\text{pH} = 6$ ,  $\phi_0 = 20 \text{ мВ}$ ,  $T = 293 \text{ К}$

Поэтому главным аспектом влияния pH является зависимость потенциала поверхности частицы от кислотности среды. Такая зависимость позволяет учитывать не только толщину диффузного слоя, но и наличие специфической адсорбции ионов ( $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ ) поверхностью оксида, т.е. возникновение плотного слоя Гельмгольца. Изоэлектрическая точка поверхности оксида титана лежит в области pH около 6,5, в кислой среде поверхность имеет положительный заряд, в щелочной – отрицательный. Максимальное значение потенциала при крайне малых показателях pH достигает 90 мВ, а при pH, близких к 14 – 80 мВ. В этом проявляется амфотерность данного соединения. Резкое возрастание значения потенциала поверхности при понижении pH приводит к тому, что введение кислот в систему стабилизирует частицы золя. Такое же влияние оказывает и введение щелочей, однако входящие в их состав катионы могут снизить чистоту продукта синтеза.

Расчет потенциала взаимодействия частиц проводился при различных значениях

pH при температуре 298 К, плотности и вязкости среды, близким к аналогичным показателям для воды. В процессе расчета были построены зависимости движущей силы агрегации от размеров частиц при разных pH. Некоторые из них представлены на рис. 3, чтобы проиллюстрировать определение предельных размеров частиц для каждого условия. Предельным в данных условиях считался размер частиц, при котором движущая сила становится меньше единицы.

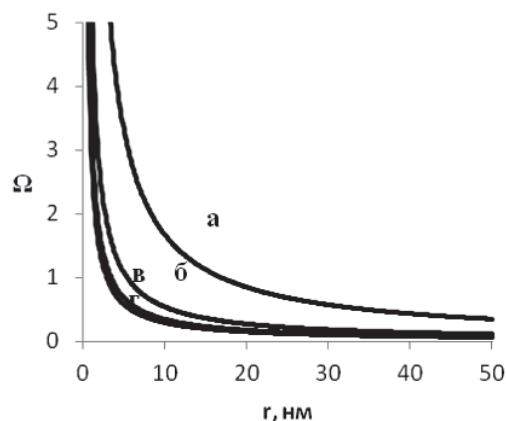


Рис. 3. Зависимость движущей силы агрегации от размеров частиц при различных значениях pH: а – pH = 6; б – pH = 5; в – pH = 5; г – pH = 3

Такие кривые были построены при всех значениях pH от 1 до 9, в некоторых случаях с шагом по pH 0,25. После этого была построена зависимость полученных предельных значений размеров частиц от pH, которая показана на рис. 4.

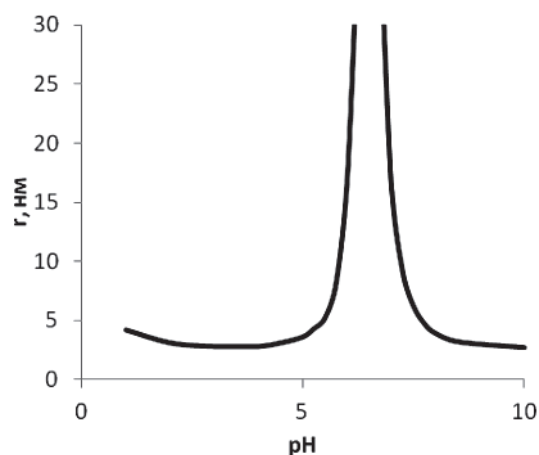


Рис. 4. Зависимость предельного размера частиц от pH среды

Из этого рисунка видно, что оптимальной областью проведения процесса, если стоит задача получения как можно меньших по размеру продуктов, является область pH от 3 до 4.

Посредством подобного расчета при любых заданных условиях (температуре, плотности, вязкости и т.п.) можно довольно точно определить область рН, в которой следует вести синтез.

#### **Зависимость предельного размера частиц от температуры**

Температура входит во все выражения для расчета констант гидролиза и агрегации. Поэтому влияние температуры на размер образующихся частиц имеет очень сложный характер и не поддается комплексному исследованию. Такое исследование можно провести только на основе обширных экспериментальных данных о влиянии температуры на скорости различных стадий. В настоящей работе было проведено изучение влияния температуры на скорость агрегации частиц.

Как и в предыдущем разделе, были рассчитаны потенциалы взаимодействия частиц при различных температурах в среде с показателем рН, равным 4. Все остальные параметры системы оставлены такими же. Расчет велся в пределах температур от 273 до 353 К. Были найдены зависимости движущей силы агрегации от размеров частиц при различных температурах. С возрастанием температуры размер частиц несколько снижается (с ростом температуры от 273 до 353 К размер частиц снизился от 2,9 до 2,6 нм). Это означает, что потенциальный барьер с ростом температуры становится выше. Однако нельзя забывать о том, что скорость гидролиза растет с температурой экспоненциально, тогда как в выражение для силы электростатического отталкивания температура входит во второй степени. Таким образом, скорость гидролиза может существенно превысить скорость поликонденсации, что приведет к образованию вместо золя полимерного геля, а это чаще всего является нежелательным. Поэтому будет целесообразным начинать процесс при низкой температуре, а когда гидролиз завершится (учитывая высокую скорость реакции, это произойдет уже на первых секундах после смешения реагентов), повышать температуру, чтобы снизить скорость агрегации, пока происходит рост частиц до нужного размера.

Необходимо добавить также, что с ростом температуры растет и кинетическая энергия частиц золя, а значит, увеличивается число столкновений между частицами. Это может при значительном повышении температуры ускорить агрегацию и привести к росту частиц. Данные об этом есть и в литературе [6], где говорится о снижении размеров частиц продукта при проведении температурной обработки золя при низких температурах. Однако длительное время температурной обработки (до 7 суток) не позволило провести расчет процесса агрегации за столь большой период

времени, поэтому подтвердить расчетом это предположение не удалось.

#### **Заключение**

Рассмотрен процесс агрегации двух частиц, механизм которого основан на теории ДЛФО растворов, учитывающий силы молекулярного притяжения и электростатического отталкивания. Рассчитаны параметры взаимодействия частиц: фактор эффективности, константа агрегации, максимум энергии взаимодействия, предельный размер частиц. Найдена зависимость предельного размера частиц от кислотности среды и температуры смеси. Можно заметить, что влияние, оказываемое повышением температуры, значительно слабее, чем влияние кислотности среды, поэтому рН является наиболее важным фактором, регулирующим размеры частиц продукта. Правильный подбор рН среды позволяет довольно точно определить предельный размер частиц. Найдена оптимальная область проведения процесса, если стоит задача получения как можно меньших по размеру продуктов: область рН от 3 до 4.

*Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0040.*

#### **Список литературы**

1. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – М.: Наука, 1986.
2. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. – Л.: Химия, 1972.
3. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии: процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. – М.: Наука, 1983.
4. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. –Л.: Химия, 1984.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988.
6. Ying J.Y., Wang C.C. Low-Temperature Crystallization of Titania Nanoparticles. – 14th International Symposium on Industrial Crystallization Cambridge, England, 1999.

#### **References**

1. Deryagin B.V. Theory of stability of colloids and thin films. M: Nauka, 1986.
2. Sontag G., Schtrenge K. Coagulation and stability of disperse systems. L.: Khimiya, 1972.
3. Kafarov V.V., Dorokhov I.N., Koltsova E.M. Systems analysis of chemical processes: the processes of mass crystallization from solution and gas phase. M: Nauka, 1983.
4. Fridrihsberg D.A. Course of colloidal chemistry. L.: Khimiya, 1984.
5. Frolov Y.G. The course of colloidal chemistry. Surface phenomena and disperse systems. M: Khimiya, 1988.
6. Ying J.Y., Wang C.C. Low-Temperature Crystallization of Titania Nanoparticles. 14th International Symposium on Industrial Crystallization Cambridge, England, 1999.

#### **Рецензенты:**

Куркина Е.С., д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник факультета ВМК МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва;

Факеев А.А., д.т.н., заведующий лабораторией, ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ», г. Москва.

Работа поступила в редакцию 25.06.2012.