

УДК 544.77

DOI: 10.17223/24135542/24/3

А.Ю. Годымчук¹, Ю.В. Папина², Н.И. Каракчиева³, Д.В. Кузнецов⁴

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)*

² *Национальный центральный университет (г. Таюань, Тайвань)*

³ *Национальный исследовательский*

³ *Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

⁴ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(г. Москва, Россия)*

Агрегация наночастиц Al и Al₂O₃ в водных растворах низкомолекулярных карбоновых кислот¹

Показано влияние pH среды на кислотно-основное состояние, дисперсионные и электрокинетические свойства наночастиц Al (143 нм) и Al₂O₃ (221 нм). С помощью pH-метрии и метода адсорбции индикаторов Гамета предположено, что в интервале pH от 6 до 8 увеличение адсорбционной активности будет более характерно при переходе в область кислот и область оснований соответственно для наночастиц Al и Al₂O₃. С использованием метода динамического рассеяния света показано, что при добавлении в воду натриевых солей низкомолекулярных карбоновых кислот размер наночастиц Al уменьшается на 25% по сравнению с 45% для наночастиц Al₂O₃, хотя суспензии Al более устойчивы по сравнению с Al₂O₃. Показано, что для наночастиц Al агрегативная устойчивость падает, а коллоидная стабильность растет с увеличением pH и при увеличении основности кислот. Например, при pH 6 размер агрегатов наночастиц Al составил 231 ... 200 ... 179 нм, а дзета-потенциал –1 ... –7 ... –14 мВ соответственно в растворах «уксусной... щавелевой... лимонной кислоты». По сравнению с Al для наночастиц Al₂O₃ влияние pH менее выражено.

Ключевые слова: наночастицы алюминия, карбоновые кислоты, агрегация наночастиц, динамическое рассеяние света, дзета-потенциал

Введение

Приготовление стабильных суспензий наночастиц (НЧ) является актуальной задачей технологий керамики [1], пищевой промышленности [2], токсикологии [3], природоохранных технологий [4] и др. Среди всех методов диспергирования твердых частиц (ультразвуковое воздействие, перемешивание и др.) только добавление растворителей и поверхностно-активных веществ (стабилизаторов) позволяет получать суспензии с контролируемыми дисперсионными и электрокинетическими параметрами [5].

¹ Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета.

Известно, что карбоновые кислоты [6], сахараиды [7] могут быть эффективными стабилизаторами при синтезе НЧ. Разными авторами показано, что при определенных условиях карбоновые кислоты могут снижать коагуляцию твердых частиц, как показано на примере НЧ золота [8], оксида алюминия [9], платины [10], алюминия [11], серебра [12] и др. Одним из наиболее важных условий, определяющих сорбционную активность поверхности, являются состав и кислотно-основное состояние поверхности, идентифицируемое через измерение величины показателя кислотности среды (pH) [13].

Высокая агрегативная устойчивость золя достигается образованием на частицах плотного слоя Штерна из карбоксильных групп и усилением электростатического отталкивания между частицами, что не всегда достигается одновременно и зависит от состава стабилизатора (функциональности составляющих его групп), pH среды, состава и дисперсности твердых частиц. Отсутствие таких данных в литературе не позволяет установить вклад кислотно-основного состояния поверхности частиц разного состава в агрегативную устойчивость (дисперсионные и электрокинетические характеристики) лиозолов промышленных частиц при переходе в нанодиапазон, а также описать механизм образования стабильных коллоидов НЧ как в области кислот, так и в области оснований.

Цель настоящей работы – определить влияние кислотно-основного состояния поверхности на степень диспергирования и коллоидную стабильность НЧ в водных растворах растворимых солей низкомолекулярных карбоновых кислот.

Материалы и методы исследования

В работе исследовали НЧ алюминия (НЧ Al), полученные с помощью электрического взрыва проводников (ООО «Передовые порошковые технологии», Россия), и оксида алюминия (НЧ Al_2O_3), произведенные с помощью плазмохимического синтеза (Nanostructured & Amorphous Materials, США). Средний размер частиц рассчитывали из величины удельной поверхности, определенной методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) на анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome Instr., США, $\pm 0,20 \text{ м}^2/\text{г}$) [14].

Кислотно-основные свойства поверхности НЧ изучали с помощью pH-метрии и метода адсорбции индикаторов Гаммета. pH-метрия позволила исследовать интегральную кислотность поверхности в суспензиях на деионизированной воде ($pH = 6,11 \pm 0,2$, проводимость $0,2 \text{ мкС}$, дистиллятор «Водолей», ООО «НПП Химэлектроника», Россия) с применением автоматического потенциометрического титратора DL-15 (Mettler Toledo GmbH, хлоридсеребряный электрод DG 115-SC). В потенциометрическую ячейку вводили 40 мл деионизированной воды и после стабилизации потенциала одновременно с включением секундомера добавляли 0,8 г НЧ. Далее при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке проводили замеры

каждые 5 с. В эксперименте фиксировали наступление адсорбционно-десорбционного равновесия (max 30 мин). Достоверность и надежность оценки pH суспензии твердого тела составляли 90%, погрешность – 0,05 ед. pH. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности по данному методу, были выбраны:

1) pH изоионного состояния вещества (pH_{исс}), при котором устанавливается равная адсорбция кислотных и основных групп на поверхности;

2) значения pH суспензии после 30-минутного контакта образца с водой, по величине которых судили о скорости изменения pH суспензий и силе первичных льюисовских кислотных или основных центров на поверхности.

Метод адсорбции цветных индикаторов Гаммета из водных сред применяли для дифференциации кислотно-основных центров поверхности. Навеску частиц 0,02 г помещали в мерную пробирку емкостью 5 мл, приливали нужный объем индикатора с определенным значением *pKa*, доводили до метки деионизированной водой и выдерживали в течение 2 ч до установления равновесия. Одновременно проводили «холостой» опыт, учитывающий влияние взаимодействия образца с растворителем на изменение оптической плотности в процессе адсорбции красителя. По окончании сорбции растворы центрифугировали, декантировали и измеряли оптическую плотность относительно растворителя (воды) [15]. В качестве дисперсионной среды использовали деионизированную воду. Исследования в водной суспензии позволяют проводить анализ в условиях предельной гидратации поверхности, которые являются общими и единственными для поверхности образцов любой природы независимо от характера их предварительной подготовки. При гидратации также имеют место удаление газа и очистка поверхности от сорбированных органических веществ.

Для приготовления растворов и поддержания pH в работе готовили 10⁻² М буферный раствор 4-(2-оксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновой кислоты (HEPES, C₈H₁₈N₂O₄S), приготовленный на основе дистиллированной воды (дистиллятор Gesellschaft Labortechnik mbH, D-30938). Готовый раствор HEPES с pH = 5,52 ... 5,81 оставляли на 24 ч, после чего доводили pH до 6, 7 и 8 титрованием 2%-ными растворами NaOH и HNO₃ при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки (MR Hei-Tec, Heidolph, 200 об./мин, элемент 5 × 10 мм). Значение pH фиксировали с помощью универсального pH-метра «Эксперт-001» (ООО «Электроникс-Эксперт», Россия).

В качестве источников анионов карбоновых кислот использовали ацетат (Ac, C₂H₃NaO₂·3H₂O), оксалат (Ox, Na₂C₂O₄) и цитрат натрия (Cit, Na₃C₆H₅O₇). Сначала готовили сток-раствор кислоты с ионной силой (I) 100 мМ, а затем разбавляли его раствором HEPES с заданным pH до 10 мМ растворов. При необходимости корректировали pH титрованием.

Сток-суспензию НЧ с концентрацией частиц 1 мМ готовили путем добавления сухой навески частиц (GR-202, AND Co., Япония, ± 0,0001 г) к раствору HEPES с pH = 7,0 ± 0,2 при 3-минутном перемешивании с помощью магнитной мешалки (MR Hei-Tec, Heidolph, 620 об./мин, элемент

5 × 10 мм). Затем 5 мл свежеприготовленной сток-суспензии разбавляли в 25 мл приготовленных растворов кислоты и заданным pH до получения суспензии с концентрацией НЧ 10⁻³ М. Суспензию выдерживали в течение 2 ч, после этого проводили исследование ее свойств.

В работе определяли распределение частиц по размерам и дзета(ζ)-потенциала с помощью метода динамического рассеяния света на анализаторе Zetasizer Nano (Malvern, США) при температуре 25°C (He-Ne-лазер, 4 мВт, 633 нм). Для измерения размеров частиц использовали прямоугольную кювету из полистирола с крышкой; для измерения электрокинетических параметров применяли универсальную капиллярную U-образную кювету из полистирола. Каждое измерение дублировалось прибором 3 раза. Каждую суспензию исследовали 2 раза. На основе полученных распределений по размерам был рассчитан средний размер частиц [14].

Результаты и их обсуждение

Согласно данным производителей, НЧ Al₂O₃ имели в составе α-Al₂O₃, а НЧ Al были покрыты оксидом в результате пассивации. По данным метода БЭТ поверхность НЧ Al и Al₂O₃ составляла 15,5 и 6,8 м²/г соответственно, и рассчитанный размер частиц составил 143,4 и 221,1 нм для НЧ Al и Al₂O₃ соответственно.

По полученным кинетическим кривым изменения pH водных суспензий (рис. 1) видно, что в суспензии НЧ Al₂O₃ pH среды раствора увеличивается и pH_{инс} = 8,9, что указывает на преобладание на поверхности НЧ Al₂O₃ сильных протонных центров основного характера. В суспензии НЧ Al раствор подкисляется по сравнению с исходным значением pH = 6,7 и pH_{инс} = 5,6, что говорит о преимущественном вкладе апротонных и протонных центров кислотного характера в общую кислотность. Факт, что для наночастиц Al не наблюдается ожидаемого основного характера поверхности (с точки зрения химических свойств), можно объяснить тем, что преимущественно кислотный характер поверхности связан с адсорбцией гидроксильных групп и вероятным образованием на поверхности структуры гиббсита Al(OH)₃ [16]. Полученные данные согласуются с данными метода адсорбции индикаторов Гаммета (рис. 2).

Кислотно-основные свойства поверхности НЧ Al обусловлены наличием пяти основных групп центров (*pKa* = 5,5; 6,4; 8,0; 9,4; 12,8) (см. рис. 2, а). Группы центров с *pKa* = 5,5; 6,4 относятся к области кислоты Бренстеда, а с *pKa* = 8,0; 9,4; 12,8 – к основаниям Бренстеда, что говорит о слабокислотном состоянии поверхности, так как увеличение значений *pKa* отвечает повышению электронных свойств энергетических уровней на поверхности и уменьшению акцепторных свойств. С увеличением донорных свойств Al основные центры Бренстеда при отрыве OH⁻ дают кислотные центры, что согласуется с данными pH-метрии, где pH_{инс} = 5,6 (см. рис. 1).

Для НЧ Al₂O₃ наиболее ярко выражены группы центров с *pKa* = -0,29; 1,1; 4,9; 9,45; 13,3; широкий спектр центров говорит об амфотерном состо-

янии поверхности (см. рис. 2, б). Интенсивная полоса при $pKa = 9,45$ может свидетельствовать о том, что поверхность сухих НЧ насыщена слабо адсорбированными ОН-группами.

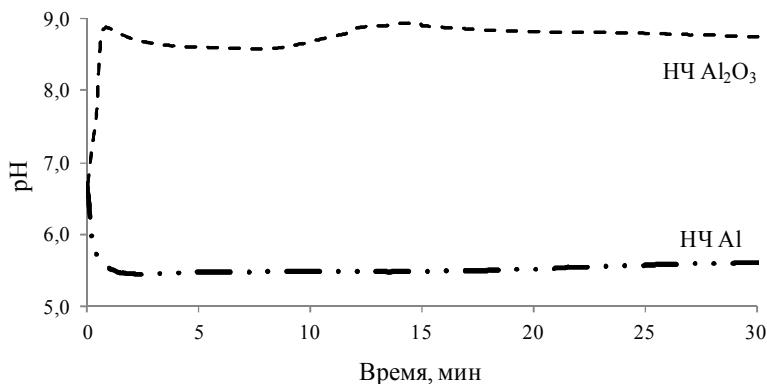


Рис. 1. Изменение pH водных суспензий НЧ Al и НЧ Al₂O₃ (исходное значение pH = 6,7)

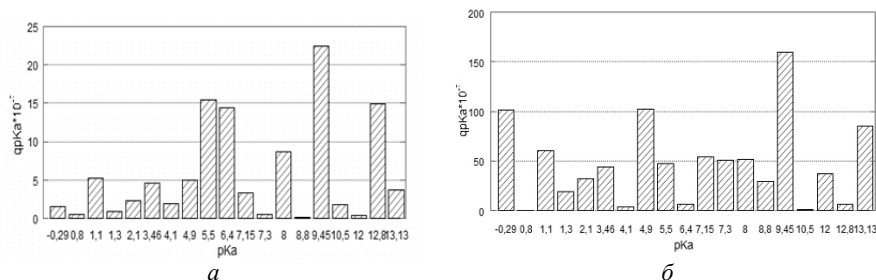


Рис. 2. Распределение центров адсорбции на поверхности НЧ Al (а) и Al₂O₃ (б)

Поверхность оксида представлена двумя группами центров Льюиса (Al⁺ и O²⁻), на которых адсорбированы молекулы воды. Адсорбция воды по водородной связи на основаниях Бренстеда $pKa = 9,45$ и $13,3$ приводит к увеличению основности поверхности, повышая ее электронодонорные свойства. Гидратация Al₂O₃ протекает практически по всем группам центров с увеличением интенсивности полос, тем самым обуславливая активность Al₂O₃. В исследуемом диапазоне pH (6 ... 8) для НЧ Al₂O₃ (см. рис. 2, б) наличие адсорбционных центров на поверхности увеличивается на порядок при pH = 7 ... 8 по сравнению с НЧ Al, для которых эти центры преимущественно присутствуют в диапазоне pH = 6...6,5.

Таким образом, можно предположить, что в исследуемом интервале pH (6 ... 8) увеличение адсорбционной активности для НЧ Al будет более характерно при переходе в область кислот, а для НЧ Al₂O₃ – в область оснований. В целом можно отметить, что у обоих образцов прочность связи адсорбированных молекул воды с поверхностью очень низкая, поэтому для них характерно большое разнообразие форм адсорбированной воды.

Анализ распределения НЧ Al по размерам в дистиллированной воде и водных растворах HEPES показал, что добавление вещества в интервале концентраций HEPES $10^{-4} \dots 10^{-1}$ моль/л не оказывает существенного влияния на агрегацию / деагрегацию исследуемых НЧ. Так, при pH = 7 для НЧ Al_2O_3 в ряду растворов с содержанием HEPES $0-10^{-4}-10^{-3}-10^{-2}-10^{-1}$ М средний размер частиц составляет 449 – 385 – 451 – 523 – 480 нм соответственно, а для НЧ Al 410 – 350 – 405 – 280 – 300 нм. Также после добавления HEPES в водные суспензии знак заряда частиц не изменялся, величина ζ -потенциала не выходила за пределы ошибки.

В работе исследовали поведение НЧ в буфере при pH = 6 ... 8. При pH < 5,5 на поверхности частиц могут адсорбироваться целые недиссоциированные молекулы кислот, а при pH > 8,5 COO^- -анион может передвигаться в сторону поверхности только в сопровождении катиона Na^+ , т.е. фактически может осуществляться адсорбция молекул соли.

Показано, что до добавления кислот агрегация НЧ Al_2O_3 меньше зависит от pH, чем для НЧ Al. При отклонении от pH = 7 размер агрегатов НЧ Al_2O_3 уменьшался на 12 ... 17% (рис. 3, а), хотя ζ -потенциал уменьшался от 22,1 до 2,3 мВ при уменьшении pH от 6 до 8 (рис. 3, б). НЧ Al сохраняют свой размер (200 ... 230 нм) в интервале pH = 6,0 ... 7,5, но при pH > 7,5 размер агрегатов увеличивается в 2 раза (см. рис. 3, а). Можно предположить, что при повышенном содержании OH-групп может происходить частичное снятие оксидной пленки с металлических частиц с последующим окислением алюминия протонами H^+ из воды [17] с образованием хлопьеобразного $\text{Al}(\text{OH})_3$ на поверхности частиц [16]. По-видимому, именно образованием новых гидроксидных структур объясняется значительное изменение заряда НЧ Al: при увеличении pH от 6 до 8 ζ -потенциал уменьшается от –0,8 до –16,8 мВ (см. рис. 3, б). Скорее всего, при pH = 6 ... 6,5 (изоэлектрическое состояние, ζ -потенциал $\rightarrow 0$) на поверхности частиц потенциалопределяющими ионами являются катионы Al^{3+} , все отрицательно заряженные противоионы (OH-группы) находятся в адсорбционном слое, в результате чего наблюдается изоэлектрическое состояние поверхности. При увеличении pH поверхность, на которой присутствуют гидроксиды или алюминаты, будет заряжаться отрицательно, что и подтверждают экспериментальные данные.

В исследуемых буферных системах точка нулевого заряда поверхности зафиксирована для НЧ Al в области кислот (при pH ≈ 6), а для НЧ Al_2O_3 – в области оснований (при pH ≈ 8). Полученные данные позволяют предположить, что максимальная степень диспергирования НЧ Al может быть достигнута в слабокислых растворах, что согласуется с выводами, сделанными после исследования кислотно-основного состояния поверхности, но агрегативная устойчивость гидрозоля будет достигаться только при условии значительного увеличения сил электростатического отталкивания, например за счет увеличения толщины адсорбционного слоя.

Видно, что при добавлении кислот НЧ Al меньше склонны к дезагрегации по сравнению с НЧ Al_2O_3 : так, при pH = 7 размер агрегатов НЧ Al

уменьшается в среднем на 25% (от 225 нм в HEPES (см. рис. 3, а) до 157 ... 180 нм (рис. 4, б)); а НЧ Al₂O₃ – на 45% (от 1 091 нм в HEPES (см. рис. 3, а) до 564 ... 605 нм в растворах кислот (см. рис. 4, б). При этом суспензии НЧ Al более устойчивы по сравнению с НЧ Al₂O₃ (см. рис. 4).

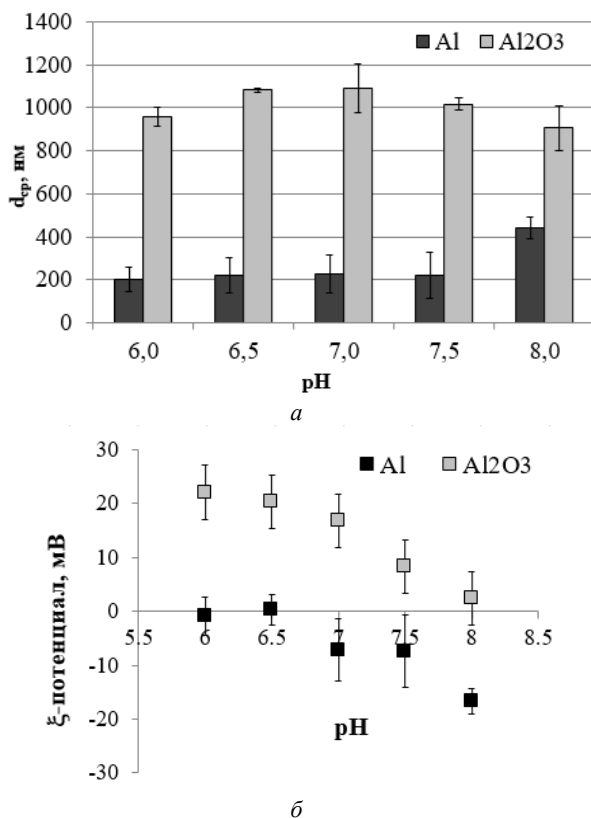


Рис. 3. Влияние pH на размер (а) и ζ-потенциал (б) НЧ Al и Al₂O₃ в буфере

Независимо от pH агрегативная устойчивость частиц уменьшается, а коллоидная стабильность суспензий НЧ Al растет при увеличении основности кислот. Например, при pH = 6 размер агрегатов НЧ Al составил 231 ... 200 ... 179 нм (см. рис. 4, а), а ζ-потенциал –1 ... –7 ... –14 мВ (рис. 5, а) в растворах Ас, Ох, Сит соответственно.

При увеличении pH степень диспергирования в растворах кислот уменьшается или не меняется, а коллоидная стабильность всегда увеличивается: например, размер НЧ Al в Ас-растворе составляет 192 ... 198 ... 266 нм (см. рис. 4, а), ζ-потенциал –1,6 ... –3,2 ... 7,2 мВ (см. рис. 5, а) при pH 6 ... 7 ... 8 соответственно. Это подтверждает предположение о наиболее эффективной сорбции функциональных групп, приводящей к стерической стабилизации в кислой среде. Но с увеличением pH толщина адсорбционного слоя зависит от заряда, который несут встраиваемые в него СОО-

анионы: чем выше заряд аниона, тем ниже ζ -потенциал. Также очевидно, что влияние pH на коллоидную стабильность НЧ Al ослабевает в ряду Ac, Ox, Cit (см. рис. 5, а). Если обозначить изменение потенциала при переходе из области кислот (pH = 6) в область оснований (pH = 8) как $\Delta\zeta$, %, то видно, что в ряду Ac, Ox, Cit величина $\Delta\zeta$ составляет 77 ... 34 ... 28%.

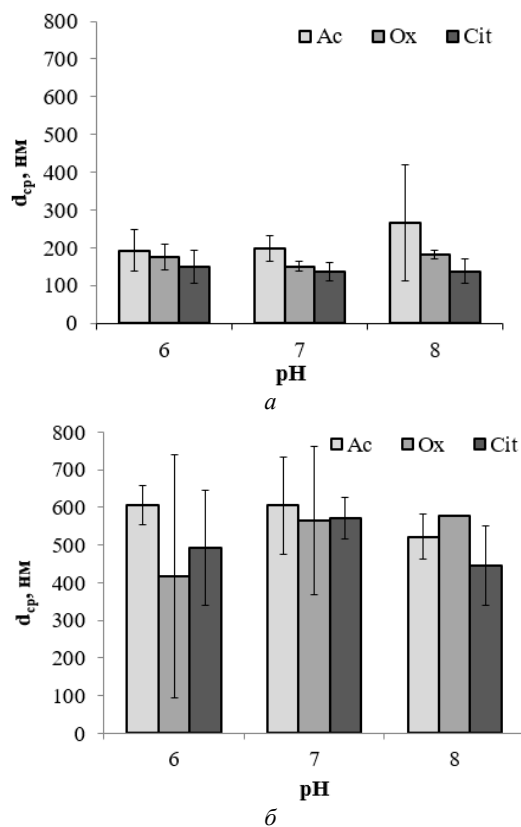


Рис. 4. Изменение среднего размера частиц (d_{cp} , нм) в 10 мМ растворах кислот при разном pH для НЧ Al (а) и НЧ Al₂O₃ (б)

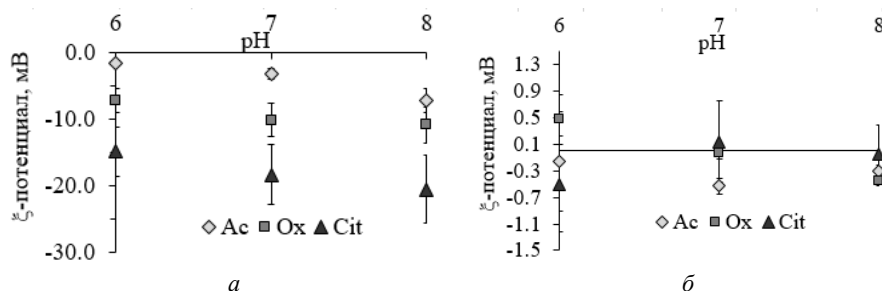
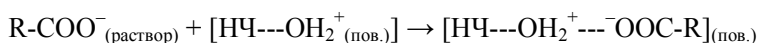


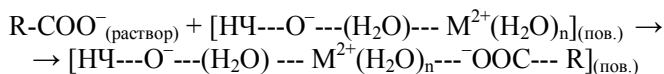
Рис. 5. Изменение ζ -потенциала в 10 мМ растворах кислот при разном pH для НЧ Al (а) и НЧ Al₂O₃ (б)

Несмотря на то, что при выбранных условиях дезагрегация НЧ Al₂O₃ протекает эффективнее по сравнению с НЧ Al, pH-влияние на их коллоидные свойства значительно слабее (рис. 5, б). Но при этом установлена схожая закономерность – в Cit-растворе дезагрегация агрегатов протекает сильнее по сравнению с Ac: например, при pH = 8 размер агрегатов составил 444 и 521 нм в Cit и Ac соответственно (см. рис. 4, б). Так как на гидрофильной поверхности Al₂O₃ в водной среде находятся ОН-группы, можно предположить, что закономерности при адсорбции карбоновых кислот будут совершенно другими. Литературные данные свидетельствуют, что в этом случае молекулы жирных кислот при адсорбции направлены своим гидрофобным фрагментом от поверхности, и механизм адсорбции заключается в формировании поверхностного комплекса с участием гидрофильной карбоксильной группы. При этом величина изменения свободной энергии адсорбции ΔG_{ads}, которая определяется энергией образования поверхностного комплекса, практически не зависит от длины цепочек до тех пор, пока число атомов С не достигнет 8 [18]. Поэтому большого различия в степени диспергирования НЧ Al₂O₃ в разбавленных растворах СОО-анионов с количеством атомов углерода 1 ... 3 экспериментально не установлено.

Исследуемые частицы являются источниками pH-зависимого заряда, и их поверхностные ОН-группы могут быть протонированы или депротонированы. В условиях сильнокислой реакции на поверхности частиц протонируются не только ОН-группы, но и кислород, в результате чего формируется положительный заряд и возрастает способность частиц к электростатической сорбции анионов. В этом случае в условиях кислой среды возможна адсорбция нейтральных и отрицательно заряженных функциональных групп по схеме, в которой участвуют водородные связи и электростатическое взаимодействие:

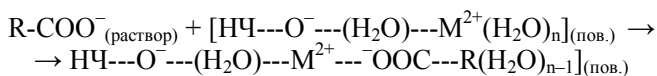


В условиях менее кислой реакции при наличии на поверхности ионов металлов в форме внешнесферных комплексов возможно образование поверхностных комплексов с участием карбоксильных групп, функциональных по типу формирования мостиковой связи через молекулы воды:

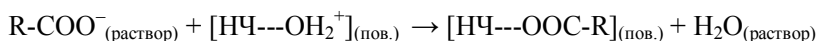


В условиях сильнощелочной реакции все возможные позиции оказываются депротонированными, дефекты поверхности приобретают отрицательный заряд и наблюдается максимальная способность к поглощению катионов.

Если металл, дающий на поверхности внешнесферный комплекс, относится к твердой кислоте по Льюису и функциональная группа органического вещества обладает основными свойствами, она способна вытеснить молекулу воды из гидратной оболочки металла:



В определенном диапазоне значений pH карбоксильные группы имеют отрицательный заряд (если pH системы $> pKa$), а поверхностные гидроксильные группы гидроксидов Al – положительный заряд (если pH системы $< pH_{ТНЗ}$). В этом случае возможно образование прочных внутрисферных комплексов с участием карбоксильных групп:



Таким образом, адсорбция карбоксильных групп на поверхности алюминиевых НЧ включает различные типы взаимодействия. Наиболее важными из них являются катионный обмен, анионный обмен, образование мостиковой связи через молекулы воды и через катионы, лигандный обмен, формирование водородной связи и ван-дер-ваальсовского взаимодействия.

Заключение

Таким образом, мы показали, что в интервале pH = 6 ... 8 увеличение адсорбционной активности для наночастиц Al и Al₂O₃ более характерно при переходе в область кислот и оснований соответственно. Далее установлено, что в водных растворах натриевых солей низкомолекулярных карбоновых кислот размер наночастиц Al уменьшается на 25% по сравнению с 45% для наночастиц Al₂O₃, хотя суспензии Al более устойчивы по сравнению с Al₂O₃. Для наночастиц Al агрегативная устойчивость падает, а коллоидная стабильность растер с увеличением pH и при увеличении основности кислот, но по сравнению с Al для наночастиц Al₂O₃ влияние pH менее выражено.

Показано, что для пассивированных электровзрывных наночастиц Al с исходным размером 143 нм максимальной степени диспергирования (137 нм, –20,5 мВ) можно достигнуть при pH = 8 в 10 мМ растворе цитрата натрия. Для нанопорошка Al₂O₃ с размером 221 нм при использовании солей низкомолекулярных карбоновых кислот полная дезагрегация гидрозоля не достигается, но можно достичь размера частиц 417 нм при pH = 6 в 10 мМ растворе оксалата натрия, однако суспензии характеризуются очень низкой устойчивостью (~ 0 мВ).

С точки зрения практического использования системы, в которых можно диспергировать НЧ предложенным способом, актуальны для применения в токсикологических испытаниях. Полученные результаты также можно использовать для повышения эффективности экспрессных методов анализа дисперсности нанопорошков с помощью метода динамического рассеяния света.

Литература

1. Cerbelaud M., Videcoq A., Rossignol F., Piechowiak M.A., Bochicchio D., Ferrando R. Heteroaggregation of ceramic colloids in suspensions // *Advances in Physics*. 2016. Vol. 2 (1). P. 35–53.
2. Sharma S., Jaiswal S., Duffy B., Jaiswal A. Nanostructured materials for food applications: spectroscopy, microscopy and physical properties // *Bioengineering*. 2019. Vol. 6 (1). P. 26.
3. Sharma S., Parveen R., Chatterji B.P. Toxicology of nanoparticles in drug delivery // *Current Pathobiology Reports*. 2021. DOI: 10.1007/s40139-021-00227-z
4. Pereira F.F., Ferreira M.D., Jonsson C.M., de Jesus K.R., de Castro V.L., Correa D.S. Toxicity of engineered nanostructures in aquatic environments // *Nanotoxicology and Nanoecotoxicology*. 2021. Vol. 1. P. 171–202.
5. Buffle J. The key role of environmental colloids of nanoparticles for sustainability of life // *Environment and Chemistry*. 2006. Vol. 3. P. 155–158.
6. Hidber P.C., Graule T.J., Gauckler L.J. Citric acid – a dispersant for aqueous alumina suspensions // *Journal of American Ceramic Society*. 1996. Vol. 79 (7). P. 1857–1867.
7. Fukuoka A., Dhepe P.L. Sustainable green catalysis by supported metal nanoparticles // *The Chemical Record*. 2009. Vol. 9. P. 224–235.
8. Ghosh S.K. Spectroscopic evaluation of 4-(dimethylamino)pyridine versus citrate as stabilizing ligand for gold nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. Vol. 371. P. 98–103.
9. Hidber P.C., Graule T.J., Gauckler L.J. Citric acid – a dispersant for aqueous alumina suspensions // *Journal of American Ceramic Society*. 1996. Vol. 79 (7). P. 1857–1867.
10. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // *Российский химический журнал*. 2001. № 45 (3). С. 20–30.
11. Karepina E., Godymchuk A., Kuznetsov D., Senatova S., Umrikhina M. Irreversible and reversible aggregation of nanoparticles in physiological solutions // *Abstracts of the 2nd International School-Conference «Applied Nanotechnology & Nanotoxicology»*, Lystvyanka, Russia, August 15–19, 2013. Novosibirsk : Borekov Institute of Catalysis SB RAS, 2013. P. 126–127.
12. Prathna T.C., Chandrasekaran N., Mukherjee A. Studies on aggregation behaviour of silver nanoparticles in aqueous matrices: Effect of surface functionalization and matrix composition // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. Vol. 390. P. 216–224.
13. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М. : Высшая школа, 1986. 360 с.
14. Godymchuk A., Papina I., Karepina E., Kuznetsov D., Lapin I., Svetlichnyi V. Agglomeration of iron oxide nanoparticles: pH effect is stronger than amino acid acidity // *Journal of Nanoparticle Research*. 2019. Vol. 201 (10). P. 208.
15. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на границе раздела фаз. Томск : Изд-во Том ун-та, 2007. 284 с.
16. Годымчук А.Ю., Ан В.В., Ильин А.П. Формирование пористых структур оксида-гидроксида алюминия при взаимодействии нанопорошков алюминия с водой // *Физика и химия обработки материалов*. 2005. № 5. С. 69–73.
17. Тихонов Н.В. Аналитическая химия алюминия. М. : Наука, 1971. 268 с.
18. Соколова Т.А., Трофимов С.Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен. Тула : Гриф и К, 2009. 172 с.

Информация об авторах:

Годымчук Анна Юрьевна, кандидат технических наук, кандидат технических наук, доцент отделения материаловедения, Инженерная школа новых производственных

технологий, Томский политехнический университет (Томск, Россия). E-mail: godymchuk@tpu.ru

Папина Юлия Владимировна, магистр, International Environmental Sustainable Development Master's degree program, Национальный центральный университет (Таюань, Тайвань). E-mail papinayuliya@gmail.com

Каракчиева Наталья Ивановна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химических технологий, Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

Кузнецов Денис Валерьевич, доцент, кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Москва, Россия). E-mail dk@misis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 24, 27–39. DOI: 10.17223/24135542/24/3

A.Yu. Godymchuk¹, Iu.V. Papina², N.I. Karakchieva³, D.V. Kuznetsov⁴

¹ *National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)*

² *National Central University (Taoyuan, Taiwan)*

³ *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

⁴ *National University of Science and Technology "MISiS" (Moscow, Russia)*

Aggregation of Al and Al₂O₃ nanoparticles in the aqueous solutions of low ratio carbon acids

The effect of pH on the acid-base state, dispersion and electrokinetic properties of Al (143 nm) and Al₂O₃ (221 nm) nanoparticles has been shown in this paper. Based on the of pH-metering and the method of Gamete indicators adsorption, it was assumed that in the range of pH=6...8, an increase in adsorption activity for Al and Al₂O₃ nanoparticles would be more significant passing from the acidic to basic pH region, respectively. Using the method of dynamic light scattering, it was shown that in aqueous solutions of low molecular weight carboxylic acids' sodium salts the size of Al nanoparticles decreased by 25% compared to 45% for Al₂O₃ nanoparticles, although Al suspensions were more stable than Al₂O₃. It was shown for Al nanoparticles, that the aggregative stability decreased, and the colloidal stability was increased with the pH growth and with an increase in the basicity of acids. For example, at the pH=6, the size of Al aggregates was 231...200...179 nm, and the zeta potential was -1...-7...-14 mV, respectively, in solutions of "acetic...oxalic...citric acid". The effect of pH for Al₂O₃ nanoparticles was less explicit compared to Al.

Key words: aluminum nanoparticles, carboxylic acids, nanoparticle aggregation, dynamic light scattering, zeta potential

References

1. Cerbelaud, M., Videcoq, A., Rossignol, F., Piechowiak, M. A., Bochicchio, D., Ferrando, R. Heteroaggregation of ceramic colloids in suspensions. *Advances in Physics*. 2016, 2(1), 35–53.
2. Sharma, S., Jaiswal, S., Duffy, B., Jaiswal, A. Nanostructured materials for food applications: spectroscopy, microscopy and physical properties. *Bioengineering*. 2019, 6(1), 26.
3. Sharma, S., Parveen, R., Chatterji, B.P. Toxicology of nanoparticles in drug delivery. *Current Pathobiology Reports*. 2021.
4. Pereira, F.F., Ferreira, M.D., Jonsson, C.M., de Jesus, K.R., de Castro, V.L., Correa, D.S. Toxicity of engineered nanostructures in aquatic environments. *Nanotoxicology and Nanoecotoxicology*. 2021, 1, 171–202.

5. Buffle, J. The key role of environmental colloids of nanoparticles for sustainability of life. *Environment and Chemistry*. 2006, 3, 155–158.
6. Hidber P.C., Graule, T.J., Gauckler, L.J. Citric acid – a dispersant for aqueous alumina suspensions. *Journal of American Ceramic Society*. 1996, 79(7), 1857–1867.
7. Fukuoka, A., Dhepe, P.L. Sustainable green catalysis by supported metal nanoparticles. *The Chemical Record*. 2009, 9, 224–235.
8. Ghosh, S.K. Spectroscopic evaluation of 4-(dimethylamino)pyridine versus citrate as stabilizing ligand for gold nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010, 371, 98–103.
9. Hidber, P.C., Graule, T.J., Gauckler, L.J. Citric acid – a dispersant for aqueous alumina suspensions. *Journal of American Ceramic Society*. 1996, 79(7), 1857–1867.
10. Ershov, B.G. Metal nanoparticles in aqueous solutions: electronic, optical and catalytic properties. *Russian Chemical Journal*. 2001, 45(3), 20–30.
11. Karepina, E., Godymchuk A., Kuznetsov D., Senatova S., Umrikhina M. Irreversible and reversible aggregation of nanoparticles in physiological solutions. *Abstracts of the 2nd International School-Conference “Applied Nanotechnology & Nanotoxicology”, Lystvyanka, Russia, August 15-19, 2013. Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS*. 2013, 126–127.
12. Prathna, T.C., Chandrasekaran, N., Mukherjee, A. Studies on aggregation behaviour of silver nanoparticles in aqueous matrices: Effect of surface functionalization and matrix composition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011, 390, 216–224.
13. Kiselev, A.V. Intermolecular interactions in adsorption and chromatography. M.: Higher school, in Russian, 1986, 360 p.
14. Godymchuk, A., Papina I., Karepina E., Kuznetsov D., Lapin I., Svetlichnyi V. Agglomeration of iron oxide nanoparticles: pH effect is stronger than amino acid acidity. *Journal of Nanoparticle Research*. 2019, 201(10), 208.
15. Minakova, T.S. Adsorption processes on solid surfaces, Tomsk State University, Tomsk, in Russian, 2007, 284 p.
16. Godymchuk, A.Yu., An, V.V., Ilyin, A.P. Formation of porous structures of aluminum oxide-hydroxide during the interaction of aluminum nanopowders with water. *Physics and chemistry of material processing*, 2005, 5, 69–73.
17. Tikhonov, N.V. Analytical chemistry of aluminum. M: Nauka, in Russian, 1971. 268 p.
18. Sokolova, T.A., Trofimov, S.Ya. Sorption properties of soils. Adsorption. Cation exchange. Tula: Grif and K, in Russian, 2009.– 172 p.

Information about the authors:

Godymchuk Anna Yurievna, Ph.D., Associate Professor, Department of Materials Science, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: godymchuk@tpu.ru

Papina Iuliia Vladimirovna, MS, International Environmental Sustainable Development Master's degree program, National Central University (Taoyuan, Taiwan). E-mail: papinayuliya@gmail.com

Karakchieva Natalia Ivanovna, Ph.D., Laboratory of chemical technologies, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

Kuznetsov Denis Valeryevich, Ph.D., Associate Professor, Department of functional nanosystems and hightemperature materials, National University of Science and Technology “MISIS” (Moscow, Russia). E-mail: dk@misis.ru