

PACS: 81.07.Pr, 82.65.r, 82.70.Dd (Kj)

ISSN 1729-4428 (Print)

ISSN 2309-8589 (Online)

Л.С. Андрійко¹, В.М. Гунько¹, А.І. Маринін², О.В. Гончарук³

Вплив солей натрію на колоїдні та реологічні властивості системи нанокремнезем/вода/електроліт

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна, vlad_gunko@ukr.net

²Національний університет харчових технологій, Київ, Україна, andrii_marynin@ukr.net

³Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Київ, Україна, iscgoncharuk@ukr.net

Досліджено вплив солей натрію (хлоридів, йодидів, нітратів) на поведінку частинок нанокремнезему у водному середовищі. Визначено залежності ключових фізико-хімічних характеристик колоїдної системи нанокремнезем/вода/електроліт: дзета-потенціалу, розподілу частинок за розмірами та реологічних властивостей, від вмісту електроліту та твердої фази. Дзета-потенціал для всіх систем не нижче -20 В. Зі зміною концентрації солі відбувається зменшення значення ζ , що наближається до нуля. Виявлено, що процеси адсорбції та іонного обміну внаслідок взаємодії катіонів Na^+ з поверхнею нанокремнезему можуть змінювати поведінку системи при концентраціях електроліту в межах $0,001-0,1$ М, що проявляється в коагуляції первинних частинок та пептизації агрегатів. Присутність електролітів призводить до додаткового структурування розчинника та збільшення в'язкості суспензії порівняно з суспензією нанокремнезему без солі. Найбільше значення в'язкості для концентрованих суспензій кремнезему в присутності NaI корелює з даними про збільшення гідродинамічного радіуса частинок (агрегатів) у присутності NaI у низькоконцентрованих суспензіях кремнезему. Водночас у присутності нітрату натрію кремнеземні суспензії мають найменшу в'язкість. У колоїдній системі нанокремнезем/вода/електроліт, коли концентрація твердої фази перевищує $7,5$ мас.% і під впливом натрію хлориду та йодиду, реопексія спостерігається вже через три дні зберігання.

Ключові слова: Нанокремнезем; Електроліти; Водні суспензії; Дзета потенціал; Розподіл частинок за розмірами.

Подано до редакції 01.07.2024; прийнято до друку 03.02.2025.

Вступ

Нанокремнезем знаходить широке застосування у водних системах, зокрема в медицині [1]. Процеси адсорбції, що відбуваються на поверхні наночастинок кремнезему, мають вирішальне значення для регулювання або впливу на міграцію іонів металів у біосистемах [2]. У медицині нанокремнезем часто використовується в суспензіях з фізіологічним розчином ($0,9$ мас.% NaCl) або іншими буферами. Буферні розчини можуть містити різні катіони та аніони, конкретний вміст і склад яких залежать від передбачуваного застосування. Отже, розуміння поведінки зважених наночастинок кремнезему в

присутності одновалентного іона лужного металу Na^+ та різних аніонів має практичне значення [3-5].

Раніше були проведені комплексні дослідження водних суспензій пінистого кремнезему в присутності різних електролітів [3, 5-13]. Більшість цих досліджень були зосереджені на кремнеземах, які характеризуються відносно великими розмірами частинок від $0,5$ до 50 мкм. Хоча в деяких роботах розглядаються водні суспензії нанокремнеземів [1, 10, 11], систематичного дослідження впливу конкретних катіонів у поєднанні з різноманітним набором аніонів на фізико-хімічні характеристики наночастинок кремнезему у водному середовищі не вистачає. Необхідно враховувати, що поза зарядовим станом

іоноспецифічні взаємодії можуть призводити до хаотропних і космоетропних ефектів, що зрештою визначає поведінку колоїдної системи, що складається з водного дисперсійного середовища і твердої дисперсної фази [2]. Слід зазначити, що більшість робіт присвячено вивченню взаємодії та характеристик систем нанокремнезем/вода/електроліт з концентраціями електроліту до 0,001 М. Тому існує неабиякий інтерес у розширенні цих досліджень на вищих рівнях солоності та дослідженні основних параметрів колоїдної системи, такі як дзета-потенціал, розподіл частинок за розміром (РЧР) і реологічні характеристики, що виявляють вплив концентрації твердої фази, наявності або відсутності електролітів, а також їх природу і концентрацію.

У цьому дослідженні електроліти, такі як NaCl, NaNO₃ і NaI, були досліджені у водному середовищі, де вони дисоціюють на іони, а саме Na⁺ і Cl⁻ для NaCl, Na⁺ і NO₃⁻ для NaNO₃, а також Na⁺ і I⁻ для NaI. У цьому випадку іони натрію класифікуються як космоетропні (покращують структуру води), іони хлориду (Cl⁻) зазвичай вважаються слабо космоетропними, тоді як іони нітрату (NO₃⁻) та йодид-іони (I⁻) зазвичай є хаотропними. Останнє може порушити мережу водневих зв'язків у воді, що призводить до зниження порядку структури води та збільшення безладу [7]. Дійсно, присутність цих іонів може мати значний вплив на дзета-потенціал.

Дзета-потенціал (або електрофоретична рухливість) залежить від набору факторів, таких як поверхневий заряд (внаслідок розчинення поверхневих функціональних груп або адсорбції іонів), вміст різних іонів у подвійному електричному шарі (ПЕШ) і зв'язаних з поверхнею, і Значення рН дисперсійного середовища. Він служить метрикою для електростатичної взаємодії між колоїдними частинками та виступає як важливий параметр, що впливає на стабільність дисперсних систем. Аналіз дзета-потенціалу у порівнянні з цими параметрами покращує наше розуміння та сприяє кращому контролю механізмів дисперсії, агрегації та флокуляції [3, 4, 6].

Зміни характеристик ПЕШ і поверхневого заряду у водних суспензіях через варіації рН і солоності, на які сильно впливають іоногенні сполуки (кислоти, основи та солі), глибоко впливають на поведінку колоїдних систем. Характеристики та властивості колоїдів у вигляді наночастинок, включаючи агрегативну стабільність, в'язкість, каламутність, ефекти старіння тощо, залежать від таких факторів, як концентрація, ступінь агрегації, взаємодія частинок між частинками, розподіл частинок за розміром і форми частинок [3, 4, 10, 11, 14]. Грунтуючись на наших попередніх дослідженнях, пов'язаних із впливом різних катіонів на водні суспензії нанокремнезему [3, 4, 10, 11], ця стаття розширює дослідження, щоб ретельно вивчити вплив різних аніонів з використанням трьох солей натрію. Таким чином, це дослідження має важливе значення для вдосконалення характеристик і властивостей дисперсій, колоїдів, емульсій і суспензій як на етапі розробки, так і на етапі виробництва.

I. Експериментальна частина

1.1. Матеріали

Для приготування водних суспензій використовували пірогенний кремнезем (нанокремнезем) марки А-300 (синтезований на Калуському заводі Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, м. Калущ, Україна, чистота 99,8%, питома поверхня S_{ВЕТ} = 232 м²/г) з концентраціями 0,5, 1, 2, 5, 7, 5 і 10 мас. %.

1.2. Дзета-потенціал і розподіл частинок за розмірами

Електрофоретичну рухливість і розподіл частинок за розміром вивчали за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) з використанням універсальної занурювальної кювети (ZEN1002) і одноразової полістирольної кювети (DTS0012) для вимірювання дзета-потенціалу. Водні суспензії з бідистильованою водою та певною кількістю розчиненої солі (0,001-0,1 М NaCl, NaNO₃ або NaI) і нанокремнезему А-300 обробляли ультразвуком протягом 2 хв за допомогою ультразвукового диспергатора (Sonicator Misonix, потужність 500 Вт, частота 22 кГц). Суспензії врівноважували протягом 24 годин.

Відповідно до теорії Смолуховського існує лінійна кореляція між електрофоретичною рухливістю (U_e) і ζ -потенціалом, виражена як

$$U_e = A \cdot \zeta \quad (1),$$

де A – константа, застосовна до тонкого ПЕШ, коли $ka \gg 1$ (де a – радіус частинки, а k – параметр Дебая–Хюккеля). У випадку товстого ПЕШ ($ka < 1$) і рН, близького до ізоелектричної точки (ІЕР), більш відповідне рівняння включає поправочний коефіцієнт Генрі:

$$U_e = 2\varepsilon\zeta/(3\eta) \quad (2)$$

де ε – діелектрична проникність, а η – в'язкість рідини [3,4].

1.3. Реологічні дослідження

Реологічні характеристики суспензій нанокремнезему вивчали за допомогою ротаційного віскозиметра Rheotest 2.1 (циліндрична система S/N) при швидкості зсуву 9-1312,2 с⁻¹. Для визначення тиксотропних властивостей суспензій проводили реологічні вимірювання зі поступовим збільшенням швидкості зсуву та експозицією при максимальній швидкості зсуву (1312 с⁻¹) до постійної в'язкості, і, нарешті, поетапно зменшуючи швидкість зсуву. Для порівняння різних суспензій вибирали в'язкість при максимальній швидкості зсуву (тобто ефективну в'язкість суспензії з найбільш зруйнованою структурою).

II. Результати та їх обговорення

Поведінка водних суспензій нанокремнезему з

додаванням різних солей має складний характер, який сильно залежить від кількох факторів. На рисунку 1 показано дзета-потенціал частинок нанокремнезему у водному середовищі та значення ефективного діаметра агрегатів від вмісту А-300. Збільшення кількості лише А-300 (тобто без додавання електроліту) у суспензії супроводжується зменшенням від'ємного значення ζ (рис. 1, крива 1). Це зменшення можна пояснити двома основними ефектами: (i) агрегацією наночастинок, що призводить до збільшення середнього діаметра частинок (рис. 1, крива 2) та (ii) зменшенням загального заряду (в результаті депротонування силанолів з утворенням $\equiv\text{SiO}^-$) на поверхні кремнезему, у поєднанні зі змінами ПЕШ під площиною ковзання через варіації концентрації сольватованих протонів зі збільшенням вмісту кремнезему. Крім того, збільшення в'язкості зі збільшенням вмісту кремнезему разом з утворенням агрегатів сприяє зниженню електрофоретичної рухливості утворених вторинних частинок порівняно з окремими наночастинками. Співвідношення значень ζ -потенціалу та середнього діаметра частинок (рис. 1) відповідає невеликим змінам товщини ПЕШ, згідно з рівнянням (2).

В цілому, введення будь-якого електроліту в суспензії неорганічних оксидів призводить до зменшення абсолютного значення дзета-потенціалу, наближаючи його до нуля. Отже, це призводить до зниження седиментаційної стійкості колоїдної системи через підвищення агрегації частинок [15] та деяких інших характеристик (рис. 2-6).

Додавання електролітів, таких як NaCl, NaNO₃ і NaI, викликає значні зміни електрокінетичного потенціалу частинок кремнезему (рис. 2), розподілу частинок за розміром і ефективного діаметра частинок (рис. 3 і 4). На ці характеристики істотно впливає як природа аніонів (Cl⁻, NO₃⁻, I⁻), так і вміст твердої фази. Важливо, що значення рН не регулювалося додаванням

кислоти або основи (HCl або NaOH), а викликано швидким обміном протонів силанольних груп на поверхні наночастинок кремнезему з катіонами лужних металів, що особливо помітно при низьких концентраціях електролітів (рис. 5).

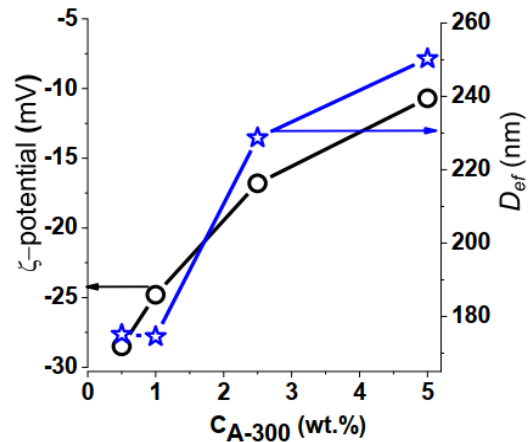


Рис. 1. Дзета-потенціал і ефективний діаметр як функція вмісту нанокремнезему у водних суспензіях без додавання будь-якого електроліту ($C_{A-300} = 5$ мас.%).

У досліджуваному діапазоні концентрацій абсолютне значення дзета-потенціалу для всіх систем не перевищує 20 В і має від'ємний знак. Зміна концентрації солі в діапазоні від 0,001 до 0,1 М призводить до зменшення значення ζ , що наближається до нуля (рис. 2).

Це можна пояснити впливом природи та розміру гідратованих аніонів і катіонів Na⁺, розподілених у різних шарах ПЕШ, що, відповідно, впливає на РЧР і середній діаметр агрегатів кремнезему (рис. 3-4).

Значення ефективного діаметра подібні для суспензій з різними солями, що використовуються при

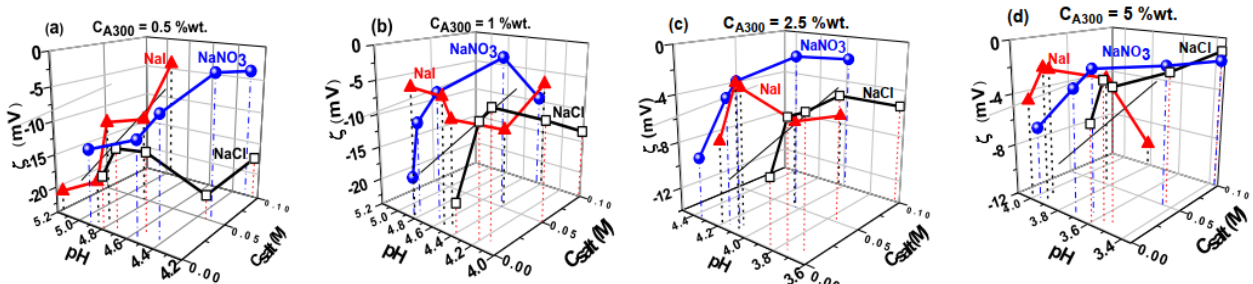


Рис. 2. Дзета-потенціал як функція вмісту кремнезему ($C_{A-300} = 0,5-5$ мас.%) у водних суспензіях з додаванням різних електролітів: NaCl (□), NaNO₃ (○), NaI (▲).

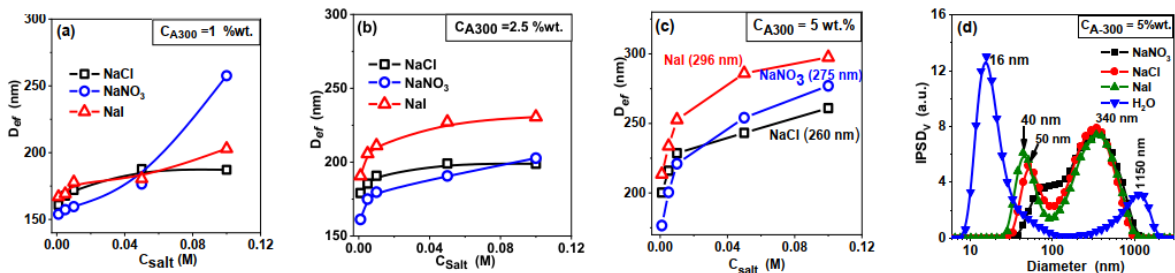


Рис. 3. Ефективний діаметр частинок (визначений за інтенсивністю світлорозсіювання) як функція вмісту солі (0,001-0,1 М) для NaCl, NaNO₃ та NaI при різному вмісті А-300 (а) 1; (б) 2,5; (в) 5 мас.%) у суспензіях та (г) розподіл частинок за розмірами відносно об'єму частинок ($C_{\text{salt}} = 0,01$ М, $C_{A-300} = 5$ мас.%).

$C_{A-300} = 1$ мас.% і $C_{\text{salt}} < 0,05$ М (рис. 3а). Це означає, що всі аніони однаково впливають на агрегацію наночастинок кремнезему. Мінімальна агрегація спостерігається при $C_{\text{NaCl}} = 0,1$ М, а максимальна – при $C_{\text{NaNO}_3} = 0,1$ М (рис. 3а).

При більшому вмісті кремнезему (2,5 мас.% і більше) вплив аніонів на агрегацію змінюється. Значення D_{ef} слабко змінюються відносно C_{salt} (рис. 3б). При $C_{\text{salt}} = 0,1$ М значення D_{ef} змінюються по лінії $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^-$. Аналогічна тенденція спостерігається при $C_{A-300} = 5$ мас.% (рис. 3в); однак значення D_{ef} зростають. Вплив типу аніону на значення D_{ef} також видно для розподілу частинок за розміром РЧР (рис. 3д), який є бімодальним. Однак РЧР може бути моноmodalним для деяких систем (рис. 4), які, однак, стають бімодальними зі збільшенням вмісту солі. Загалом додавання солі призводить до збільшення розміру дрібних агрегатів первинних наночастинок кремнезему (від 16 нм у воді до 40-50 нм у присутності електроліту) та зменшення розміру більших агрегатів (від 1000 нм) до 340 нм, рис. 3д). Таким чином, відбуваються процеси агрегації та пептизації.

Ці ефекти спостерігаються внаслідок впливу аніонів на товщину ПЕШ, оскільки основна частка аніонів знаходиться в дифузійному шарі. ПЕШ складається з області поблизу межі розділу, в якій сумарна щільність заряду не дорівнює нулю. Порівняно з об'ємним розчином протиіони (іони із зарядом, протилежним заряду твердої поверхні) присутні в ПЕШ при вищій концентрації, тоді як ко-іони (іони із зарядом того самого знака поверхні) присутні при нижчій концентрації в ПЕШ через електростатичну взаємодію

відштовхування.

Взаємодії електролітів з частинками нанокремнезему мають складний характер, оскільки дзета-потенціал (рис. 2), D_{ef} і РЧР (рис. 3, 4) демонструють складні залежності від C_{A-300} і C_{salt} . Крім того, значення рН знижується зі збільшенням C_{A-300} та C_{salt} (рис. 5). Проте зміни рН є лінійними, за винятком NaI при $C_{A-300} = 0,5$ мас.% (рис. 5в). Такий вид немонотонної кривої можна пояснити тим, що: (i) йодид-аніони мають найменший ступінь гідратації та здатність адсорбуватися на поверхні кремнезему; (ii) збільшенням ступеня депротонування поверхневих силанолів зі збільшенням концентрації NaI.

Силанолі є основними активними центрами на поверхні кремнезему. Їх концентрація становить 2-2,5 мкМ/м² для сухого пірогенного кремнезему, але може бути вдвічі більшою у водному середовищі. Ступінь дисоціації силанолів низький (лише кілька відсотків) для нанокремнезему при рН 3-6 [1, 16, 17]. Отже, адсорбція катіонів Na^+ призводить до підвищення кислотності кремнеземної суспензії (рис. 5):



Адсорбційна здатність нанокремнезему відносно ефективна для катіонів металів (які можуть розташовуватися у вузьких порожнечках між сусідніми наночастинами в їхніх агрегатах), оскільки концентрація поверхневих гідроксилів відносно висока. Таким чином, нанокремнезем можна використовувати для вилучення катіонів металів у

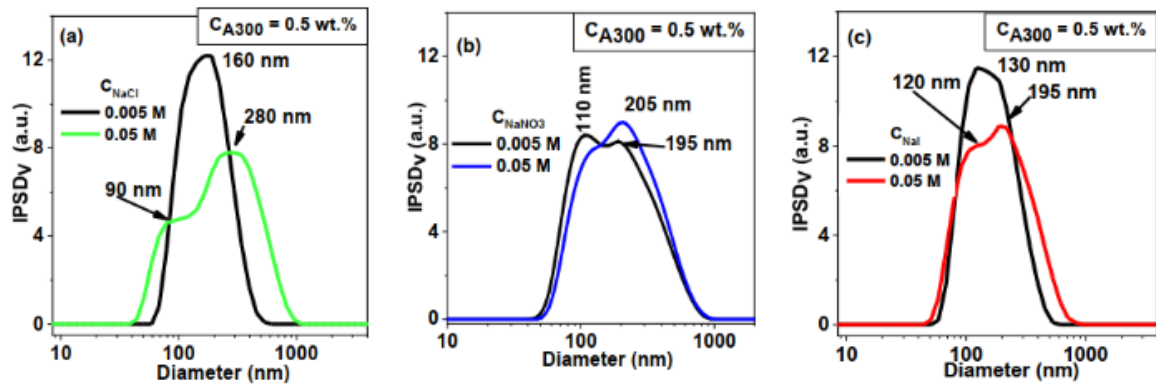


Рис. 4. Розподіл частинок за розміром відносно об'єму частинок (визначений за інтенсивністю розсіювання світла) при $C_{A-300} = 0,5$ мас.% і $C_{\text{salt}} = 0,005$ і $0,05$ М для систем з додаванням NaCl (а), NaNO_3 (б), NaI (с).

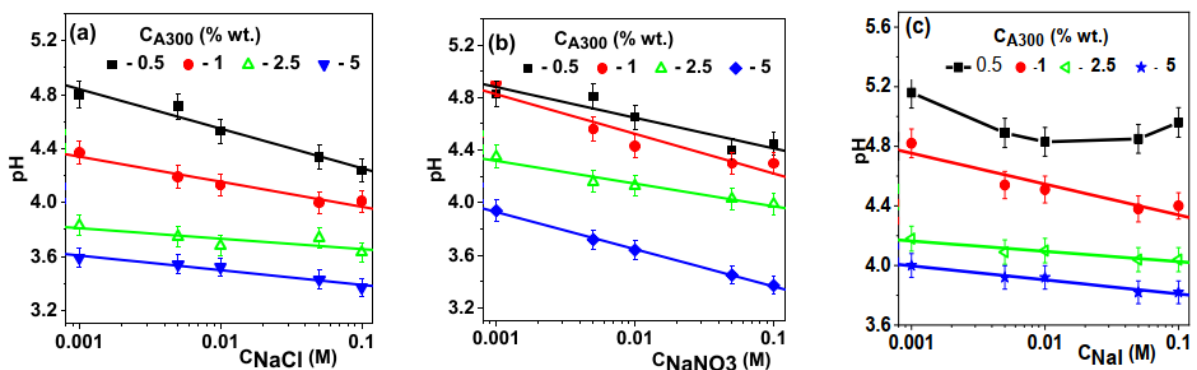


Рис. 5. Значення рН як функція концентрації електроліту при $C_{A-300} = 0.5-5$ мас.%: (а) NaCl, (б) NaNO_3 , та (с) NaI.

низькій концентрації шляхом подальшого накопичення та аналізу твердої фази.

Введення електролітів у дисперсну систему призводить до додаткового структурування розчинника або часткового руйнування його структури [16-17].

Отже, іони, що характеризуються малим розміром і сильним зарядом, такі як Na^+ , мають структуруючий вплив на воду, але більші іони з малим зарядом (Γ^- і NO_3^-) проти ефекту реструктуризації. Найменшими серед цих аніонів є хлорид-іони. Вони мають тенденцію сприятливо взаємодіяти з молекулами води, утворюючи стабільну гідратаційну оболонку та сприяючи структурі води. Внаслідок цього хлорид-іони відносять до космотропних. Таким чином, додавання цих розчинів солей натрію до дисперсної системи призведе до перебудови сольватних оболонок іонів у разі їх взаємодії з поверхнею наночастинки та зміни в'язкості дисперсної системи, де міжчастинкові взаємодії пригнічуються додавання електроліту. Таким чином, у присутності солей натрію з різними аніонами ефективна в'язкість суспензій нанокремнезему зростає в ряду $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \Gamma^-$ внаслідок утворення коагуляційних структур при контакті вихідних частинок кремнезему у вторинному мінімумі енергії через прошарок дисперсійного середовища. (рис. 6а,б,в). Утворення таких структур залежить як від впливу протиіонів, якими у випадку досліджуваних електролітів є іони натрію, так і від впливу коіонів, якими є Cl^- , Γ^- і NO_3^- , на структуру ПЕШ. Ці коагуляційні структури, як правило, виявляють тиксотропну поведінку, тобто здатність руйнуватися під дією напруги зсуву та відновлюватися після зняття напруги [18]. Усі досліджувані суспензії демонструють типову тиксотропну поведінку в діапазоні концентрацій твердої фази 5-10 мас.%, що проявляється в руйнуванні структури суспензії під час

реологічних досліджень шляхом збільшення швидкості зсуву ($\dot{\gamma}$) та її відновлення при зменшенні зсуву. швидкість.

Якщо при застосуванні напруги зсуву рівновага між руйнуванням і утворенням міжчасткових зв'язків зміщується в бік утворення зв'язку, що призводить до зміцнення структури та підвищення в'язкості, то це називається реопексією [19]. Для визначення наявності тиксотропії або реопексії проводили реологічні дослідження в режимі підвищення швидкості зсуву, витримки при незмінній максимальній швидкості зсуву та в режимі зворотного зменшення швидкості зсуву. Цей спосіб вимірювання дозволяє охарактеризувати здатність руйнувати та відновлювати коагуляційні зв'язки відповідно до петлі гістерезису на кривій в'язкості [20]. Як видно на рис. 6 d,e,f, така петля гістерезису яскраво виражена для суспензії нанокремнезему в присутності хлориду натрію та йодиду, а в'язкість, визначена в режимі зворотного зменшення швидкості зсуву, значно вища за початкову в'язкість, визначена при збільшенні швидкості зсуву, що вказує на реопексні властивості. У суспензіях нанокремнезему з концентрацією твердої фази понад 7,5 мас.% у присутності електролітів реопексія спостерігається вже після трьох днів зберігання. У присутності нітрату натрію значення в'язкості, визначені в режимах збільшення та зменшення швидкості зсуву, вирівнюються, що свідчить про відсутність петлі гістерезису. Однак для цієї системи спостерігається зменшення в'язкості зі збільшенням швидкості зсуву. Така поведінка означає, що система поводить себе більше як структурована рідина без виражених тиксотропних або реопексних властивостей.

Величина ефективної в'язкості є найбільшою для суспензій нанокремнезему в присутності NaI – за швидкості зсуву 1312 c^{-1} вона становить $433,25 \text{ мПа}\cdot\text{с}$,

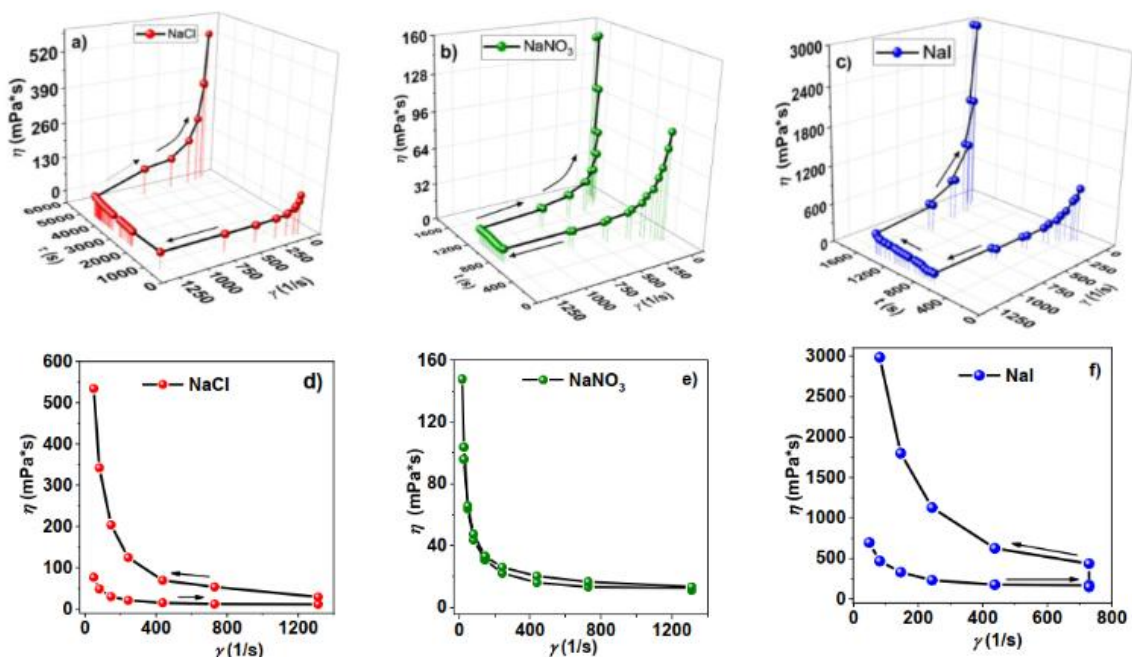


Рис. 6. Залежність в'язкості від швидкості зсуву в часі (а, б, с) та від градієнта швидкості зсуву ($\dot{\gamma}$, c^{-1}) для суспензії кремнезему (10 мас.%) у розчині 0,1 М NaCl (а, d), NaNO_3 (б, е), NaI (с, f) через 14 діб.

що свідчить про її найбільший вплив на структуру ПЕШ і, отже, на міцність утвореної коагуляційної структури. Найбільше значення в'язкості концентрованих кремнеземних суспензій у присутності NaI корелює з даними про збільшення гідродинамічного діаметра частинок (агрегатів) у присутності NaI у низькоконцентрованих кремнеземних суспензіях [21]. Водночас у присутності нітрату натрію суспензії кремнезему мають найменшу в'язкість (13,40 мПа*с при швидкості зсуву 1312 с⁻¹).

Висновки

Таким чином, хімічна природа аніонів у складі солей натрію впливає на дзета-потенціал і дисперсність нанорозмірних частинок кремнезему. Модуль дзета-потенціалу зменшується при збільшенні концентрації солей натрію від 0,001 М до 0,1 М, а також твердої фази внаслідок зменшення товщини подвійного електричного шару, що призводить до нестабільності суспензії та збільшення при агрегації первинних наночастинок кремнезему від початкового розміру 16 нм до 40-50 нм. Одночасно з додаванням електролітів відбуваються і процеси пептизації – руйнування агломератів частинок діаметром близько 1150 нм до агрегатів 340 нм при $C_{A-300} = 5$ мас.%

Усі досліджені аніони однаково впливають на агрегацію та пептизацію наночастинок кремнезему. Ці процеси немонотонно впливають на електрокінетичний потенціал системи нанокремнезем/вода/сіль. Експерименти показують, що поведінка наночастинок кремнезему відрізняється

від поведінки більших частинок того самого матеріалу в інертних електролітах. Для нанодисперсних матеріалів, таких як нанокремнезем, явища агрегації/пептизації відбуваються залежно від концентрації як електроліту, так і кремнезему, що проявляється як додаткові екстремуми на кривих, що ілюструють залежність дзета-потенціалу від концентрації електроліту та нанокремнезему у водному середовищі. Крім того, з однаковим катіоном Na⁺ і різною природою аніонів ці екстремуми з'являються при різних концентраціях кремнезему. Це вказує на складні взаємодії в системі, що підкреслює необхідність подальших досліджень для глибшого розуміння цих явищ.

Андрійко Л.С. – кандидат хімічних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник відділу аморфних та структурованих оксидів Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України;

Гуцько В.М. – доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу аморфних та структурованих оксидів Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України;

Маринін А.І. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, завідувач Проблемної науково-дослідної лабораторії, Національний університет харчових технологій;

Гончарук О.В. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського».

- [1] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica* (NY, Wiley Interscience, 1979).
- [2] A. A. Chuiko (Ed.) *Medical Chemistry and Clinical Application of Silicon Dioxide* (Kiev, Nauk. Dumka, 2001) (in Russian).
- [3] V. M. Gunko, L. S. Andriyko, V. I. Zarko, A. I. Marynin, V. V. Olishchevskiy, W. Janusz, *Effects of dissolved metal chlorides on the behavior of Silica nanoparticles in aqueous media*, *Central European J. Chem*, 12(4), 480, (2014); <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0386-1>.
- [4] R. J. Hunter, *Zeta potential in Colloid Science: Principles and Applications* (Academic Press, 1981).
- [5] M. Kosmulski, *Positive electrokinetic charge of silica in the presence of chlorides*, *J. Colloid Interface Sci*, 208(2), 543 (1998); <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5859>.
- [6] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. 1, (Academic Press, 1991).
- [7] C. Pfeiffer, C. Rehbock, D. Hühn, C. Carrillo-Carrion, D. J. de Aberasturi, V. Merk, S. Barcikowski, W.J. Parak, *Interaction of colloidal nanoparticles with their local environment: the (ionic) nanoenvironment around nanoparticles is different from bulk and determines the physico-chemical properties of the nanoparticles*, *J. R. Soc., Interface*, 11(96), 20130931 (2014); <https://doi.org/10.1098/rsif.2013.0931>.
- [8] M. Kosmulski, J. B. Rosenholm, *High ionic strength electrokinetics*, *Adv. Colloid Interface Sci*, 112(1-3), 93 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.09.005>.
- [9] G. V. Franks, *Zeta Potentials and Yield Stresses of Silica Suspensions in Concentrated Monovalent Electrolytes: Isoelectric Point Shift and Additional Attraction*, *J. Colloid Interface Sci*, 249 (1), 44 (2002); <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8250>.
- [10] L. S. Andriyko, V. I. Zarko, A. I. Marynin, V. V. Olishchevskiy, A. A. Kravchenko, E. M. Demjanenko, *Zeta potential and aggregation degree of silica nanoparticles in presence of dissolved metal chlorides in aqueous media*, *Nanosist. Nanomater. Nanotechnol*, 13(3), 389 (2015).
- [11] L.S. Andriyko, V.I. Zarko, V.M. Gun'ko, A.I. Marynin, V.V. Olishchevskiy, E. Skwarek, *Electrical and physical characteristics of silica nanoparticles in aqueous media affected by cations Na⁺, Ba²⁺, and Al³⁺*, *Adsorpt. Sci. Technol.* 33(6-8), 601 (2015); <https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.6-8.601>.
- [12] M. Kosmulski, *Surface Charging and Points of Zero Charge*, (CRC Press, Boca Raton, FL, 2009).

- [13] S. K. Milonjic L. S. Cerovi, D. M. Cokeša, S. Zec, *The influence of cationic impurities in silica on its crystallization and point of zero charge*, J. Colloid Interface Sci, 309(1), 115 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.033>.
- [14] T. Zuyi, Z. Hongxia, *Acidity and alkali metal adsorption on the SiO₂-aqueous solution interface*, J Colloid Interface Sci, 252(1), 15 (2002); <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8277>.
- [15] V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, R. Lebeda, E. Chibovski, *Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential*, Adv. Colloid Interface Sci, 91(1), 1 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00026-3](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00026-3).
- [16] L. Musilová, A. Mráček, V. Kašpárková et al, *Effect of Hofmeister Ions on Transport Properties of Aqueous Solutions of Sodium Hyaluronate*, J. Mol. Sci, 22(4), 1932 (2021); <https://doi.org/10.3390/ijms22041932>
- [17] Casimiro, C. Weijers, D. Scheepers, Z. Borneman, K. Nijmeijer, *Kosmotropes and chaotropes: Specific ion effects to tailor layer-by-layer membrane characteristics and performances*, J. Membr. Sc, 672, 121446 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121446>.
- [18] H.A. Barnes, J. Nonnewton. *Thixotropy – a review*, Fluid Mech, 70(1-2), 1 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0377-0257\(97\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(97)00004-9).
- [19] T. van Vliet, J. Lyklema, *Rheology*. In J. Lyklema (Ed.), *Fundamentals of Colloid and Interface Science*. Vol. IV: Particulate Colloids (pp. 6.1-6.88) (Elsevier, 2005)
- [20] O.V. Goncharuk, L.S. Andriyko, M.L. Malysheva, O.I. Korotyhc, A.I. Marynin, V. I. Zarko, A. I. Ukrainets, V. M. Gun'ko. *Influence of Indifferent Electrolytes on Formation of Coagulative Structures in Aqueous Silica Dispersions*, French-Ukrainian Journal of Chemistry, 5(2), 40 (2017); <https://doi.org/10.17721/fujcV5I2P40-48>.
- [21] M J. Kadhim, M. I. Gamaj, *Estimation of the Diffusion Coefficient and Hydrodynamic Radius (Stokes Radius) for Inorganic Ions in Solution Depending on Molar Conductivity as Electro-Analytical Technique-A Review*, J. of Chem. Rev, 2(3), 182 (2020); <https://doi.org/10.33945/SAMI/JCR.2020.3.5>.

L.S. Andriyko¹, V.M. Gun'ko¹, A.I. Marynin², and O.V. Goncharuk³

Impact sodium salts on colloidal and rheological characteristics of nanosilica/water/electrolyte system

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry, Kyiv, Ukraine, vlad_gunko@ukr.net

²National University of Food Technology, Kyiv, Ukraine, andrii_marynin@ukr.net

³National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine, iscgoncharuk@ukr.net

The influence of sodium salts (chlorides, iodides, nitrates) on the behavior of nanosilica particles in aqueous medium was studied. The dependences of key physicochemical characteristics of the nanosilica/water/electrolyte colloidal system (zeta potential, particle size distribution, rheological characteristics) on the electrolyte and solid phase contents were determined. The zeta potential for all the systems is not below -20 V. As the salt concentration varies, there is a decrease in the ζ modulus approaching zero. It has been revealed that the adsorption and ion exchange processes due to the interaction of Na⁺ with a nanosilica surface can alter the system's behavior at electrolyte concentrations of 0.001-0.1 M, which manifested in the coagulation of primary nanoparticles and the peptization of agglomerates. The presence of sodium salts leads to additional structuring of the solvent and an increase in the viscosity. The highest viscosity for concentrated silica suspensions in the presence of NaI correlates to the data on an increase in the hydrodynamic radius of aggregates in low-concentration nanosilica suspensions. In the presence of sodium nitrate, silica suspensions show the lowest viscosity. In the colloidal system with nanosilica/water/electrolyte, when the solid phase concentration exceeds 7.5 wt.% and is influenced by sodium chloride and iodide, the rheopexy becomes evident after just three days of storage.

Keywords: Nanosilica; Electrolytes; Aqueous suspension; Zeta potential; Particle size distribution.