ETH zürich

ETH Library

From surface complexation models to dressed colloidal particles

experiments and theory

Doctoral Thesis

Author(s):
Gisler, Thomas

Publication date:
1995

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-001460009

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH No. 11042

From Surface Complexation Models to Dressed Colloidal Particles: Experiments and Theory

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

THOMAS GISLER
Dipl. Chem. ETH
born December 10, 1965
citizen of Spiringen UR

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. H. Sticher, examiner
Prof. Dr. R. Klein, co-examiner
PD Dr. P. Schurtenberger, co-examiner

17. Juni 1995

Zürich 1995

Summary

The main body of the present thesis treats some aspects of the interplay between chemical equilibrium at colloidal surfaces and electrostatic interaction between charged colloidal particles. Chapter 1 presents a basic review of surface chemical concepts and their application to titration experiments. Chapter 2 is concerned with the relation between the microstructure of a colloidal suspension and the underlying interactions between the particles. A renormalization scheme is used in Chapter 3 in order to link the surface chemical parameters obtained from titration experiments to the effective particle charges obtained from scattering experiments. The model underlying this renormalization scheme is studied in greater detail in Chapter 4. Quite aside from these considerations on colloidal equilibrium properties, Chapter 5 is concerned with the application of optical fibers to dynamic light scattering, a technique which is at present one of the main experimental tools to investigate dynamical processes in colloidal suspensions.

By means of acid-base titrations of concentrated suspensions of well-characterized polystyrene latex (spherical particles with an average diameter of 100 nm and a polydispersity of 8%) we investigated the chemical equilibrium between charged carboxylic surface groups and the dissociated protons in solution (Chapter 1). By addition of base (NaOH) the acidic carboxylic groups (total number $\sim 4 \cdot 10^4$ per particle) are deprotonated. With increasing pH the number of charged groups increases, and their strong mutual interaction results in a characteristic broadening of the titration curve (pH vs. surface charge density). Even at very low pH where the carboxylic groups are expected to be completely protonated, the particles did not aggregate. This was explained by the presence of strongly acidic sulfate groups which originate from the synthesis. By plotting the surface charge density as a function of the pH at the particle surface (and not the one measured in the bulk), the titration curves at different ionic strengths coincided onto a master curve. This confirms that the surface charge is determined only by the exchange of protons (and not, for example, of Na^+ or other background electrolyte ions). We analyzed the experimental data using a classical Stern model for the electric double layer. We found a Stern capacitance of $0.51 F/m^2$ and a pK of the carboxylic groups of 4.7, assuming $4 \cdot 10^4$ ionizable surface groups, 5% of which being permanently charged sulfate groups.

In parallel the interaction between colloidal particles was investigated using static light scattering (Chapter 2). Multiple scattering and constraints in the goniome-

ter setup restricted quantitative measurements to volume fractions between 10^{-4} and 10^{-3}. Ionic contaminations such as Na^+ and surfactants had previously been removed by dialysis and ion exchange resin. The high particle charge and their weak screening resulted in a marked maximum of the static structure factor at a scattering vector corresponding to the mean interparticle distance. At higher volume fractions (beyond $\sim 10^{-3}$) we observed the formation of crystallites. By fitting calculated structure factors to the experimental data we determined effective particle charges. We found that already for our rather narrow particle size distribution, the resulting effective charges deviate significantly from the ones obtained by a monodisperse model. We obtained effective charges of $\sim 550\, e_0$, with only a weak dependence on volume fraction over the range accessible to light scattering experiments.

This apparent discrepancy to the results from the titrations, where much higher particle charges are observed, can be explained by renormalization of the interaction. Here the counterions accumulate on the particle surface due to strong electrostatic attraction and produce a screening of the bare particle charge. Another particle in the vicinity thus only feels a reduced or effective charge instead of the bare one.

In the framework of a cell model (Chapter 3) we have shown that the predicted effective charges are consistent with the light scattering data if the chemical equilibrium is described with the parameters obtained by the titration experiments. For bare charges which exceed a certain threshold (e. g. caused by the presence of strongly acidic groups), however, the details of the surface chemistry turn out to be of minor importance to the interaction between colloidal particles.

In spite of experimental evidence, the existence of counterion condensation on spherical particles has often been doubted in the literature. Chapter 4 presents numerical solutions to the Poisson-Boltzmann equation in a finite cell describing the distribution of small ions around a charged particle. Using a well-defined renormalization procedure we obtain effective charges from the behavior of the average electrostatic potential at large distances where the potential is described by the Debye-Hückel equation. In addition this method provides, as a second effective quantity, the Debye screening length which indicates the range of the effective potential. As the surface charge is raised to arbitrarily large values, the surface potential becomes so large that the additional counterions balancing the particle charge cannot leave the surface. Thus the charge distribution outside the screened or 'dressed' particle is no longer determined by the bare surface charge. Consequently the effective charge converges to some constant. This behavior corresponds to counterion condensation on planar and cylindrical surfaces such as clay particles and polyelectrolytes, respectively. If only the counterions contribute to the screening, the effective charge in the condensation limit is determined uniquely by the particle volume fraction. At higher electrolyte concentration the condensation limits of the isolated sphere and of the planar surface are recovered.

The concept of charge renormalization in colloidal suspensions as it is presented here has its counterpart in the dynamical properties such as mobility in an electric field and diffusion (which are, however, not discussed here). Especially the devel-

opment of dynamical light scattering has contributed much to their present understanding, in particular since the photon correlation technique has been introduced. In Chapter 5 we present a critical evaluation of two different detection methods, namely classical pinhole detection and fiber optical detection. The latter allows for an optimal adjustment of sensitivity and dynamical resolution by choosing an optical fiber with an appropriate number of guided modes, in addition to the well-known advantages of flexible detection. Mode-selective detection relies on the fact that the optical fiber is a waveguide with a discrete number of orthogonal guided modes, resulting in a lossless transmission without mutual interferences (different from the pinhole detector). We have been able to show that for given signal intensity and scattering geometry the resulting dynamical resolution of a fiber-optical detector (measured in terms of the intercept of the intensity autocorrelation function) is significantly superior to the one of a classical pinhole detector, as has been predicted by the recently presented theory of mode-selective dynamic light scattering. We have successfully tested a prototype light scattering spectrometer constructed from commercially available fiber-optical components.

Zusammenfassung

Der Hauptteil der vorliegenden Dissertation behandelt einige Aspekte des Wechselspiels zwischen chemischem Gleichgewicht an kolloidalen Oberflächen und der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen geladenen kolloidalen Partikeln. Kapitel 1 stellt einige grundlegende Konzepte der Chemie an Oberflächen sowie ihre Anwendung auf Titrationsexperimente dar. Kapitel 2 befasst sich mit der Beziehung zwischen der Mikrostruktur einer kolloidalen Suspension und den zugrundeliegenden Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. Eine Renormierungsprozedur wird in Kapitel 3 dazu verwendet, effektive Ladungen (die in Streuexperimenten beobachtet werden) aus oberflächenchemischen Parametern herzuleiten, die aus Titrationsexperimenten gewonnen wurden. Das Modell, das dieser Renormierungsprozedur zugrundeliegt, wird in Kapitel 4 näher untersucht. Etwas abseits dieser Betrachtungen zu kolloidalen Gleichgewichtseigenschaften befasst sich Kapitel 5 mit der Anwendung von optischen Fasern in der dynamischen Lichtstreuung, einer Technik, die sich zu einer der wichtigsten Methoden zur Untersuchung dynamischer Prozesse in kolloidalen Suspensionen entwickelt hat.

An gut charakterisiertem Polystyrol-Latex (kugelförmige Teilchen mit Durchmesser 100 nm und Polydispersität 8 %) wurde das chemische Gleichgewicht zwischen Carboxyl-Gruppen an der Teilchenoberfläche und den dissoziierten Protonen in der Lösung mittels Säure-Base-Titrationen in konzentrierter Suspension untersucht (Kapitel 1). Dabei werden die sauren Oberflächengruppen (totale Anzahl ca. $4 \cdot 10^4$ pro Partikel) durch Zugabe von Lauge (NaOH) deprotoniert. Mit zunehmendem pH steigt die Anzahl geladener Gruppen, und ihre starke gegenseitige Wechselwirkung äussert sich in einer charakteristischen Verbreiterung der Titrationskurven (pH vs. Oberflächenladung). Selbst bei tiefem pH konnte keine Aggregation der Partikel festgestellt werden, was auf die Anwesenheit stark saurer, von der Synthese stammender Sulfat-Gruppen schliessen lässt, die für eine pH-unabhängige Restladung verantwortlich sind. Die Abhängigkeit der Titrationskurven von der Ionenstärke lässt sich eliminieren, indem die Oberflächenladung gegen den pH an der Teilchenoberfläche aufgetragen wird. Im vorliegenden Fall konnten alle Titrationskurven zur Deckung gebracht werden, und es konnte bestätigt werden, dass nur der Austausch von Protonen die Oberflächenladung bestimmt (und Adsorption etwa von Na^+ oder Perchlorat, das als Hintergrund-Elektrolyt verwendet wurde, ausgeschlossen werden kann). Der Auswertung der Titrationsdaten wurde ein klassisches Stern-Modell für die elektrische Doppelschicht zugrundegelegt. Für

die Stern-Kapazität fanden wir einen Wert von $0.51\mathrm{F/m}^2$, und der mittlere pK der Carboxyl-Gruppen wurde zu 4.7 ermittelt.

Parallel dazu wurde die Wechselwirkung zwischen den kolloidalen Teilchen mittels statischer Lichtstreuung untersucht (Kapitel 2). Durch Mehrfachstreuung und experimentellen Aufbau waren die quantitativen Untersuchungen auf Volumenbrüche zwischen 10^{-4} und 10^{-3} beschränkt. Durch Dialyse und Behandlung der Suspensionen mit Ionentauscherharz wurden ionische Verunreinigungen wie Na^+ und oberflächenaktive Substanzen entfernt. Die hohe Ladung der Partikel und deren schwache Abschirmung durch die Gegenionen äusserte sich in einem ausgeprägten Maximum des statischen Strukturfaktors bei einem Streuvektor, der dem mittleren Abstand zwischen zwei Teilchen entspricht. Bei höheren Volumenbrüchen (ca. 10^{-3}) wurde die Bildung von Kristalliten beobachtet. Durch Anpassung von berechneten Strukturfaktoren an die Messdaten konnten effektive Ladungen der Teilchen bestimmt werden. Selbst bei den engen Grössenverteilungen unserer Proben wurden unter Berücksichtigung der Polydispersität signifikant höhere effektive Ladungen gefunden, als wenn dem Strukturfaktor ein monodisperses Modell zugrundegelegt wurde. Die gemessenen effektiven Ladungen liegen bei $\sim 550\, e_0$ und zeigen, über den mit Lichtstreuexperimenten zugänglichen Bereich, eine geringe Abhängigkeit von der Teilchenkonzentration.

Diese scheinbare Diskrepanz zu den Resultaten der Titrationsexperimente, wo viel höhere Ladungen beobachtet werden, ist auf die Renormierung der Wechselwirkung zwischen kolloidalen Partikeln zurückzuführen. Hier bewirken Gegenionen, die sich aufgrund der elektrostatischen Anziehung auf der Oberfläche ansammeln, eine Abschirmung der (nackten) Teilchenladung innerhalb einer dünnen Schicht um das Teilchen herum. Ein benachbartes Teilchen spürt somit nicht mehr das Feld der nackten Ladung, sondern lediglich eine renormierte oder effektive Ladung.

Im Rahmen eines Zellmodells (Kapitel 3) konnte gezeigt werden, dass die vorausgesagten effektiven Ladungen konsistent mit den Lichtstreudaten sind, falls das chemische Gleichgewicht mit den Parametern beschrieben wird, wie sie aus den Titrationsexperimenten gewonnen wurden. Für Teilchenladungen, die einen gewissen Wert überschreiten (z. B. durch Anwesenheit stark saurer Gruppen) zeigt sich jedoch, dass die Details der Oberflächenchemie für die Wechselwirkung zwischen kolloidalen Partikeln von untergeordneter Bedeutung sind.

Trotz experimenteller Hinweise ist die Existenz einer Gegenionen-Kondensation bei kugelförmigen Partikeln in der Literatur vielfach angezweifelt worden. In Kapitel 4 werden Ergebnisse einer theoretischen Untersuchung zu dieser Frage vorgestellt. Mit numerischen Methoden wird die Poisson-Boltzmann-Gleichung, die die Verteilung kleiner Ionen um ein geladenes Teilchen beschreibt, in einer Zelle mit endlicher Grösse gelöst. Mittels einer wohldefinierten Renormierungsmethode lassen sich effektive Ladungen aus dem Verhalten des mittleren elektrostatischen Potentials bei grossen Entfernungen bestimmen, wo das Potential durch die lineare Debye-Hückel-Gleichung beschrieben wird. Zusätzlich liefert die Methode als zweite effektive Grösse die Debye-Länge, die die Reichweite des effektiven Poten-

tials angibt. Wird nun die Teilchenladung auf beliebige Werte erhöht, so können die zusätzlichen Gegenionen die geladene Oberfläche infolge des stark erhöhten Potentials nicht mehr verlassen. Somit wird die Ladungsverteilung ausserhalb des abgeschirmten oder "dressierten" Partikels durch die wahre Ladung nicht mehr beeinflusst, und die effektive Ladung konvergiert zu einem konstanten Wert. Dieses Verhalten entspricht der Gegenionen-Kondensation bei planaren und zylindrischen Oberflächen, z. B. bei Ton-Partikeln oder Polyelektrolyten. Falls nur die Gegenionen zur Abschirmung beitragen, ist die effektive Ladung im Kondensationslimes allein bestimmt durch die Partikelkonzentration. Bei hohen Konzentrationen an Elektrolyt (z. B. NaCl) findet ein Übergang zum Verhalten der isolierten Kugel bzw. der planaren Oberfläche statt.

Das Konzept der Ladungsrenormierung in kolloidalen Suspensionen, wie es hier vorgestellt wird, hat sein Gegenstück in dynamischen Eigenschaften wie der Mobilität in einem elektrischen Feld oder der Diffusion (was hier jedoch nicht behandelt wird). Zu deren Untersuchung hat die Entwicklung der dynamischen Lichtstreuung enorm viel beigetragen, insbesondere seit der Entwicklung der Photonen-Korrelations-Technik. Kapitel 5 stellt nun die klassische Pinhole-Detektion und die Detektion über optische Fasern einander gegenüber. Letzere erlaubt eine optimale Anpassung von Empfindlichkeit und dynamischer Auflösung durch die Wahl einer optischen Faser mit geeigneter Anzahl geführter Moden, zusätzlich zu den bereits bekannten Vorteilen flexibler Detektion. Modenselektive Detektion beruht auf der Tatsache, dass die Faser als optischer Wellenleiter ein diskretes Spektrum orthogonaler Moden besitzt, die ohne gegenseitige Interferenz verlustfrei übertragen werden. Es konnte nun gezeigt werden, dass bei gegebener Signalintensität und Steugeometrie die dynamische Auflösung des Faser-Detektors (gemessen anhand der Anfangsamplitude der Intensitäts-Autokorrelationsfunktion) derjenigen des klassischen Pinhole-Detektors deutlich überlegen ist, wie es von der Theorie der modenselektiven dynamischen Lichtstreuung vorausgesagt wurde. In einem Prototyp wurde die herkömmliche und schwerfällige Pinhole-Detektion auf einem Goniometer bereits mit Erfolg durch einen faseroptischen Detektor ersetzt.