

## WYTWARZANIE POWŁOK CERAMICZNYCH METODĄ ELEKTROFOREZY

Edouard M. Loiko<sup>1</sup>, Henryk Tomaszewski<sup>1</sup>, Eugeniusz Najdeker<sup>1</sup>, Dorota Wilson-Polit<sup>2</sup>

Zbadano proces uzyskiwania powłok ceramicznych metodą elektroforezy z zawiesin tlenku glinu różnych gatunków w izopropanolu w zależności od stopnia uziarnienia proszków, ich stężenia w zawiesinie, natężenia przyłożonego pola elektrycznego, czasu trwania elektroforezy i obecności kwasu chlorooctowego. Określono wpływ pH zawiesiny na masę osadzonego na elektrodach proszku ceramicznego. Stwierdzono, że przyczyną zmiany ładunku cząstek koloidalnych pod wpływem pH jest adsorpcja anionów kwasu chlorooctowego na powierzchni tych cząstek. Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano mechanizm zmiany ładunku cząstek koloidalnych w zależności od składu zawiesiny

### 1. WSTĘP

Powłoki ceramiczne wytwarzane są wieloma powszechnie znanymi technikami, takimi jak: zol-żel, chemiczne osadzanie próżniowe, odparowanie, techniki sputteringowe itp. W ostatnich latach szerokie zainteresowanie wzbudziła metoda elektroforetyczna uzyskiwania powłok z zawiesin proszków ceramicznych w rozpuszczalnikach organicznych. Zjawisko elektroforezy polega na tym, że cząstki koloidalne posiadające w zawiesinie określony ładunek przemieszczają się w przyłożonym polu elektrycznym do elektrody mającej znak przeciwny i w odpowiednich warunkach osadzają się na jej powierzchni. Podstawową zasadą w tej metodzie jest stosowanie w charakterze fazy dyspersyjnej rozpuszczalników polarnych o stałej dielektrycznej nie mniejszej niż 10.

Zgodnie z ogólnie znaną teorią *DLVO* (Derjagin-Landau-Vervey-Overbeck), ładunek elektryczny na cząstkach koloidalnych powstaje najczęściej wskutek adsorpcji elektrolitu. Jądro miceli adsorbuje jony określonego znaku, które

---

<sup>1</sup> Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: loiko@itme.edu.pl

<sup>2</sup> Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, e-mail: Dorota.Wilson-Polit@ichp.pl

tworzą wewnętrzną powłokę jonową, jony zaś znaku przeciwnego, przyciągane elektrostatycznie, rozmieszczone są w pewnej odległości, tworząc z kolei zewnętrzną powłokę jonową o na ogół złożonej strukturze (elektryczna warstwa podwójna).

W zależności od znaku ładunku cząstki koloidalne mogą osadzać się na katodzie (proces kataforezy) lub na anodzie (proces anaforezy). Proces powstawania i zmiany ładunków jest procesem złożonym i zależy od chemicznych właściwości substancji rozproszonej oraz sposobu otrzymania zawiesiny.

Jak wynika z dostępnych danych literaturowych, przy otrzymywaniu powłok ceramicznych metodą elektroforezy główną uwagę poświęcano wpływowi przykładanego do elektrod napięcia na masę osadzanego proszku, a w efekcie na grubość osadzonej powłoki [1], jak również wpływowi stałej dielektrycznej fazy dyspersyjnej na te parametry [2] oraz badaniom mikrostruktury otrzymanych warstw ceramicznych [3]. W niniejszej pracy zbadano aspekty, pomijane w literaturze, takie jak: wpływ uziarnienia i stężenia proszków w zawiesinie, mechanizm powstawania ładunku na cząstkach koloidalnych oraz relację pomiędzy masą osadzonego proszku ceramicznego, a pH zawiesiny.

## 2. SPOSÓB PRZEPROWADZENIA EKSPERYMENTÓW

W pracy stosowano trzy rodzaje proszków tlenku glinu odmiany  $\alpha$  o średniej wielkości ziaren i powierzchni właściwej, przedstawionych w Tab.1.

Jako rozpuszczalnik zastosowano alkohol izopropylowy  $\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2$  o czystości cz.d.a. pH zawiesiny regulowano przez dodawanie kwasu chlorooctowego ( $\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$ ) o czystości cz.d.a. i mierzono za pomocą pehametru MAT 1202 - SM. Pomiar powierzchni właściwej przeprowadzono na urządzeniu SORPTY 1750 CARLO ERBA INSTRUMENTS (Włochy).

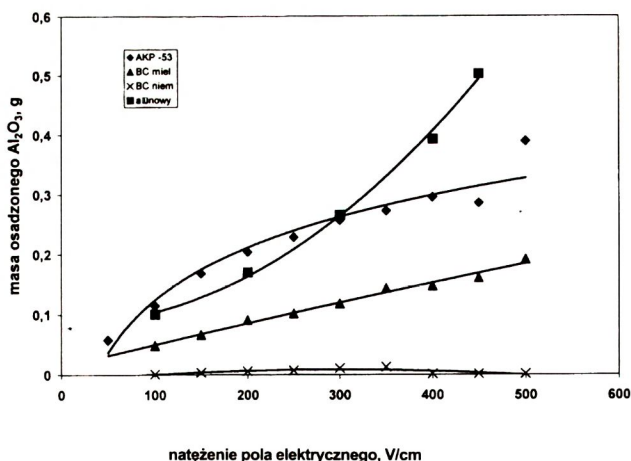
Płaskie elektrody do osadzania powłok, o powierzchni  $5,5 \text{ cm}^2$ , wytworzono ze stali nierdzewnej 1HN19T. Odległość pomiędzy elektrodami była stała i wynosiła 1 cm. Stałe pole elektryczne w zawiesinie wytwarzano za pomocą zasilacza stabilizowanego 1ZS - S71, działającego w zakresie 0 - 500 V. Przed rozpoczęciem elektroforezy badane zawiesiny ujednorodniano w młynku kulowym w ciągu 3 godzin, co wystarczało do otrzymania jednorodnej zawiesiny. Masę uzyskanych powłok ceramicznych oznaczano po suszeniu próbek w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  w ciągu 30 min.

**Tabela 1.** Charakterystyka tlenków glinu.**Table 1.** Characteristics of alumina powders.

Typ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Producent	Średni rozmiar ziaren, μm	Powierzchnia właściwa m <sup>2</sup> /g	Zawartość domieszek (razem), %
AKP - 53	Sumimoto Chemical Co Ltd. (Japonia)	0,25	18,7	179 ppm
Alunowy	Skawina (Polska)	0,50	7,9	0,01
„Baco Cera”, mielony	Cemat (Polska)	0,80	4,8	0,40
„Baco Cera”, niemielony	Cemat (Polska)	2,80	0,7	0,40

### 3. WYNIKI BADAŃ

Zawiesina stosowanych w pracy tlenków glinu w izopropanolu charakteryzowała się pH 8 - 9, zaś po zanurzeniu elektrod i przyłożeniu napięcia ziarna tlenku glinu osadzały się na katodzie. Zależność masy osadzonego na elektrodzie proszku od wielkości natężenia pola elektrycznego przedstawiono na

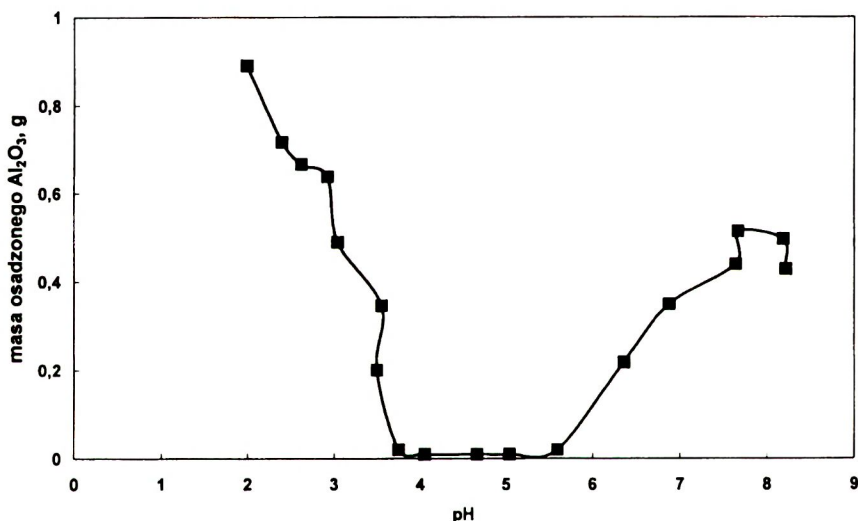


**Rys.1.** Zależność masy osadzonego na katodzie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w ciągu 1 min od natężenia pola elektrycznego. Stężenie zawiesiny - 10 g/100 ml.

**Fig.1.** Dependence of alumina mass deposited on cathode vs applied electric field. Alumina concentration - 10 g/100 ml.

Rys.1. Jak widać, dla wszystkich gatunków tlenku glinu masa osadzonego proszku ceramicznego rośnie ze wzrostem napięcia przyłożonego do elektrod. Łatwo również zauważyć zależność masy osadzonego tlenku glinu od jego uziarnienia: ze wzrostem rozdrobnienia masa osadzonej ceramiki rośnie.

Zależność masy osadzonego tlenku od wartości pH zawiesiny zmienianej przez dodawanie kwasu chlorooctowego przedstawiono na Rys.2. Jak widać z zamieszczonych danych, stopniowe dodawanie kwasu do zawiesiny prowadzi do obniżenia masy osadzonego na katodzie tlenku. W zakresie pH 3,8 - 5,7 warstwa ceramiczna w wyraźnych ilościach nie powstaje ani na katodzie, ani



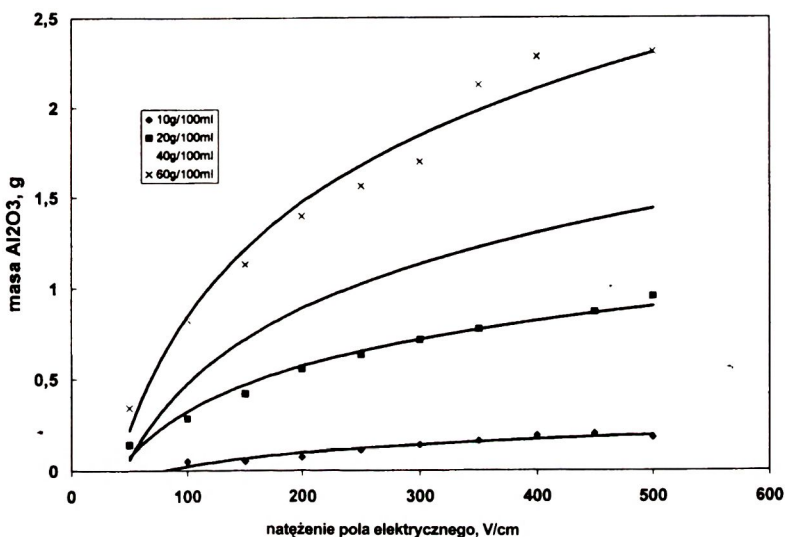
**Rys.2.** Zależność masy osadzonego elektroforetycznie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> typu AKP-53 od wartości pH. Stężenie zawiesiny: 20 g/100 ml, U = 300 V/cm, t = 1 min.

**Fig.2.** Dependence of alumina (type AKP-53) mass deposited by electrophoresis vs pH value. Alumina concentration 20 g/100 ml, U = 300 V/cm, t = 1 min.

na anodzie. Dalsze obniżenie pH, które jest wywołane dodawaniem kolejnych porcji kwasu chlorooctowego, prowadzi do ponownego osadzania tlenku glinu, ale tym razem warstwa powstaje na anodzie, co świadczy o zmianie znaku ładunku cząstek w zawieszynie, i rośnie z dalszym obniżeniem pH.

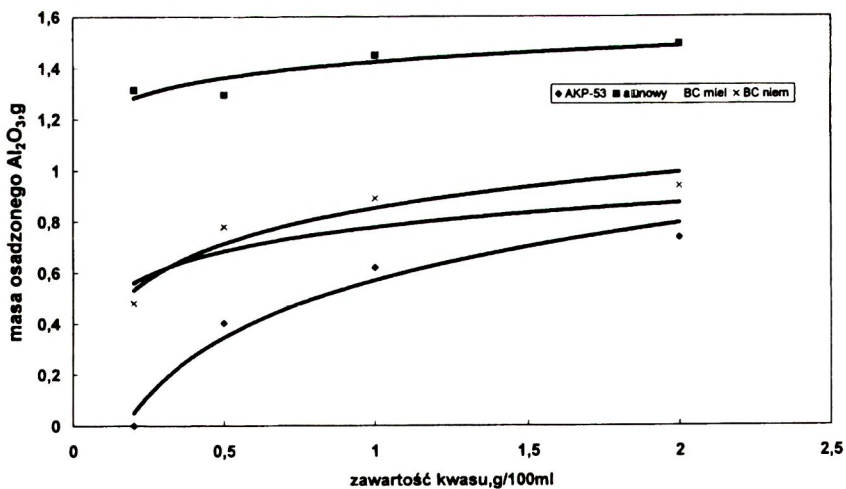
Na Rys.3 przedstawiono zależność masy osadzonego tlenku glinu od jego stężenia w zawieszynie przy stałej zawartości kwasu. Zgodnie z oczekiwaniem, wzrost stężenia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w zawieszynie prowadzi do wzrostu masy osadzonego proszku na anodzie. Analogiczne wyniki otrzymano dla pozostałych proszków tlenku glinu o innym uziarnieniu.

Na Rys.4 przedstawiono zależność masy osadzonego na anodzie tlenku glinu od zawartości kwasu chlorooctowego. Jak widać, najwyższą skłonność



**Rys.3.** Zależność masy proszku  $Al_2O_3$  („Baco Cera” mielony) osadzonego na anodzie od natężenia przykładanego natężenia pola elektrycznego w obecności 0,2 g/100 ml kwasu chlorooctowego dla stężenia zawiesiny od 10 do 60 g/100 ml.

**Fig.3.** Dependence of alumina (Baco Cera milled) mass deposited on anode vs applied electric field in presence of chloroacetic acid (0,2 g/100 ml): alumina concentration - 10 g/100 ml to 60 g/100 ml.

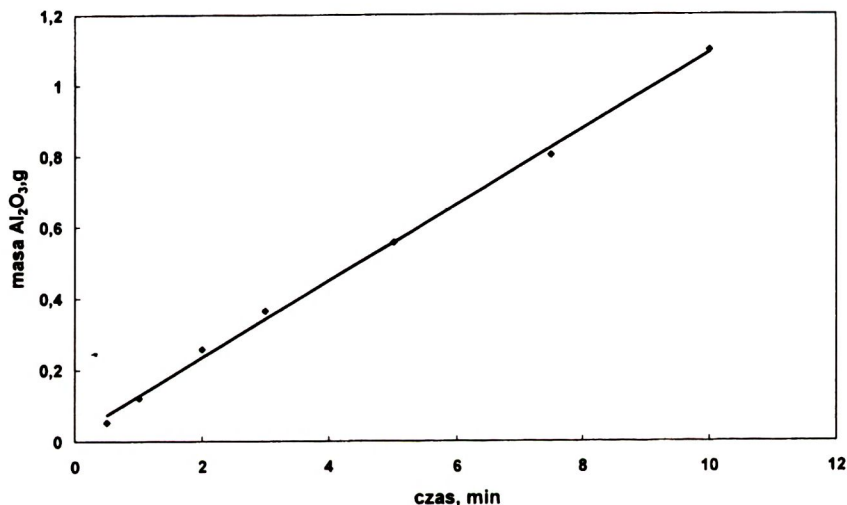


**Rys.4.** Zależność masy osadzonego tlenku glinu o różnym rozmiarze ziaren od zawartości w zawieszynie kwasu chlorooctowego. Stężenie zawiesiny: 20 g/100 ml,  $U = 300$  V/cm,  $t = 1$  min.

**Fig. 4.** Dependence of deposited mass of alumina with a different grain size vs chloroacetic acid content in suspension. Alumina concentration - 20 g/100 ml,  $U = 300$  V/cm,  $t = 1$  min.

do osadzania się na elektrodzie podczas elektroforezy z kwaśnego środowiska wykazuje tlenek glinu ałunowy, najniższą zaś tlenek AKP-53.

Oprócz wpływu wartości nakładanego napięcia i rozmiarów cząstek ceramicznych na masę otrzymanych powłok tlenku glinu przeprowadzono badania zależności masy osadzonego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od czasu trwania elektroforezy. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys.5.



**Rys.5.** Zależność masy osadzonego na anodzie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od czasu trwania elektroforezy. Stężenie zawiesiny (tlenek AKP-53): 10 g/100 ml, dodatek kwasu chlorooctowego: 0,2 g/100 ml,  $U = 200$  V/cm.

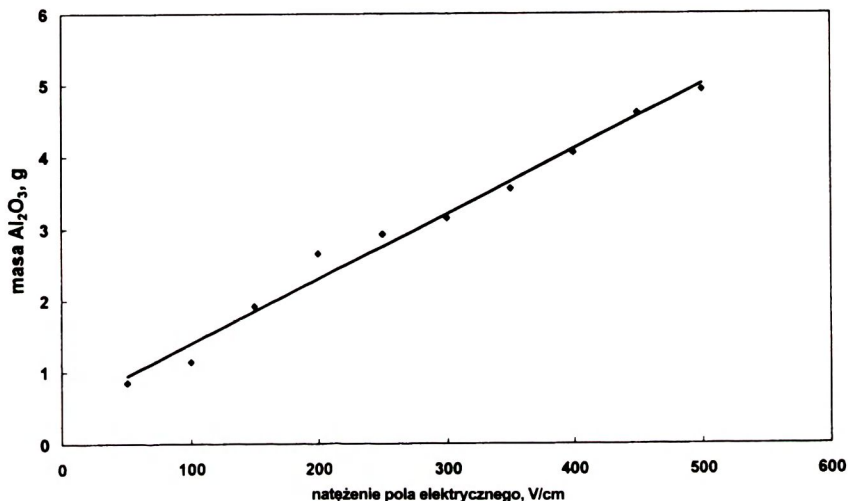
**Fig.5.** Dependence of alumina mass deposited on anode vs electrophoreses time. Alumina concentration: 10 g/100 ml, addition of chloroacetic acid: 0,2 g/100 ml,  $U = 200$  V/cm.

Jak widać, masa osadzonego tlenku rośnie liniowo ze wzrostem czasu trwania anafory. Liniowy charakter zależności ma miejsce dla wszystkich badanych proszków  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Oznaczanie grubości powstałych powłok tlenku glinu przeprowadzono dla próbek tlenku glinu ałunowego i mielonego Baco Cera po uprzednim ich wygrzewaniu w piecu muflowym w temperaturze 800 - 900°C. Dla innych tlenków powyższych pomiarów przeprowadzić się nie udało z powodu nadmiernej kruchości tych warstw.

Zależność grubości osadzonej na anodzie warstwy tlenku ałunowego od wartości przykładanego pola elektrycznego przedstawiono na Rys.6. Jak widać, grubość powłoki rośnie ze wzrostem natężenia pola. O ile przy natężeniu 50 V/cm w ciągu jednej minuty prowadzenia elektroforezy powstaje warstwa o

grubości rzędu 1 mm, to przy 250 V/cm ten wskaźnik wynosi 2,9 mm, zaś przy 500 V/cm - 4,9 mm.



**Rys.6.** Zależność grubości osadzonej na anodzie powłoki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od przykładanego pola elektrycznego. Stężenie zawiesiny: 40g/100ml, dodatek kwasu chlorooctowego: 0,2 g/100 ml, t = 1 min.

**Fig.6.** Dependence of thickness of alumina layer deposited on anode vs applied electric voltage. Alumina concentration: 40 g/100 ml, addition of chloroacetic acid: 0,2 g/100 ml, t = 1 min.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów obliczono również gęstość uzyskanych surowych powłok. Otrzymane wyniki obliczone dla przedziału ufności 0,95 przedstawiono w Tab.2.

**Tabela 2.** Zależność gęstości warstwy (g/cm<sup>3</sup>) od uziarnienia proszku tlenku glinu.

**Table 2.** Layer density (g/cm<sup>3</sup>) in a function of alumina grain size.

Zawartość Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g/100ml	Ałunowy	Baco Cera
10	1,00 ± 0,24	1,95 ± 0,36
20	1,44 ± 0,56	1,97 ± 0,33
40	1,04 ± 0,15	1,95 ± 0,24
60	1,17 ± 0,27	1,97 ± 0,27

Jak widać gęstość osadzonych powłok waha się w zakresie 1,0 - 1,5 dla modyfikacji aluowej i około dwóch dla modyfikacji Baco Cera. Jeśli przyjąć, że gęstość  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wynosi  $3,99 \text{ g/cm}^3$ , to gęstość surowa otrzymanych powłok leży odpowiednio w zakresie 25-36% i 50% gęstości teoretycznej.

Podsumowując przedstawione dane doświadczalne, można stwierdzić, że proces uzyskania powłok ceramicznych w dużym stopniu zależy od zjawisk, zachodzących w zawiesinie. Zmieniając parametry zawiesiny - wartość pH, stężenie i stopień uziarnienia proszków ceramicznych oraz natężenie pola elektrycznego i czas trwania elektroforezy - można wpływać na właściwości otrzymanych powłok ceramicznych.

#### 4. Dyskusja wyników

Avgustinik ze współpracownikami [4] zaproponował równanie (1) dla obliczenia masy osadzonej powłoki ceramicznej metodą elektroforezy:

$$m = \frac{U\varepsilon\zeta ct l}{3\eta \ln r_1 / r_2} \quad (1)$$

gdzie:  $U$  - przykładane natężenie pola elektrycznego,  $\varepsilon$  - stała dielektryczna,  $\zeta$  - potencjał elektrokinetyczny,  $c$  - stężenie substancji w zawiesinie,  $t$  - czas trwania elektroforezy,  $l$  - długość zanurzonej części elektrody,  $\eta$  - lepkość zawiesiny,  $r_1 / r_2$  - stosunek promieni zewnętrznej i wewnętrznej elektrod. Ponieważ w niniejszej pracy stosowano elektrody płaskie wzór ten uprościć, nie uwzględniając krzywizny powierzchni elektrod:

$$m = \frac{U\varepsilon\zeta ct S}{3\eta} \quad (2)$$

gdzie  $S$  oznacza powierzchnie elektrody.

Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że masa osadzonej powłoki ceramicznej w zależności od stosowanego natężenia pola elektrycznego, stężenia proszku w zawiesinie i czasu trwania elektroforezy zgadza się z przytoczonymi równaniami (1) i (2). Oczywiście jest, że na większej powierzchni elektrody w jednostce czasu będzie osadzać się warstwa ceramiki o większej masie. Jeśli spojrzeć na dane przedstawione na Rys.1, 3 i 6, to we wszystkich przypadkach masa oraz grubość warstwy osadzonego tlenku glinu rośnie z natężeniem przykładanego pola elektrycznego. U podstawy takiego



powiększenia masy i grubości warstwy leży fakt, że z podwyższeniem natężenia pola elektrycznego, wzrasta ilość cząstek koloidalnych, docierających do elektrody oraz rośnie prawdopodobieństwo ich oddziaływania z powierzchnią elektrody.

Wzrost masy osadzonej warstwy ceramicznej ze wzrostem stężenia proszku (Rys.3) w zawiesinie wynika z kolei z tego, że do powierzchni elektrody w jednostce czasu dociera proporcjonalnie więcej cząstek koloidalnych.

Jak widać z Rys.6, wydłużenie czasu trwania elektroforezy prowadzi do takich samych wyników, jak podwyższenie natężenia pola elektrycznego i stężenia proszków w zawiesinie.

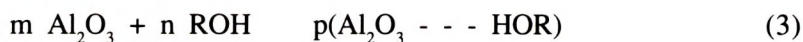
Wiadomo, że skuteczność elektroforetycznego osadzania cząstek koloidalnych przy takich samych pozostałych warunkach zależy od ładunku jaki posiada cząstka. Kiedy mamy do czynienia z zawiesinami zawierającymi tylko tlenek glinu i alkohol, to wartość ładunku, który powstaje w skutek dysocjacji grup powierzchniowych tlenku (tworzenie jonów  $AlO^+$ ), zależy od stopnia dyspersji proszków. Im większy stopień dyspersji, tym większa powierzchnia podziału fazy ciała stałe - ciecz a zatem tym większy ładunek akumulowany na powierzchni cząstek koloidalnych o takiej samej masie sumarycznej. Dane przedstawione na Rys.1 i w Tab.2 całkowicie potwierdzają przytoczone rozważania tłumaczące przyczynę osadzania najmniejszej masy tlenku glinu jaką obserwuje się w przypadku niemielonej Baco Cery, a największej w przypadku AKP-53 i  $Al_2O_3$  alunowego.

Stopniowe dodawanie do badanych zawiesin kwasu chlorooctowego powoduje zmianę znaku ładunku cząstek koloidalnych, co może być związane z adsorpcją anionów kwasu chlorooctowego. Przy tym, jak widać z Rys.4, w takich warunkach zdolność osadzania się na anodzie AKP-53 jest znacznie mniejsza niż innych rodzajów tlenku glinu. Takie zachowanie można wytłumaczyć mniejszą ilością domieszek AKP-53 w porównaniu z innymi proszkami, co wynika z danych Tab.1, i w związku z tym mniejszą ilością aktywnych centrów gotowych adsorbować aniony dodawanego kwasu. W tych okolicznościach efektywny ładunek cząstek AKP-53 jest mniejszy niż u innych gatunków tlenku glinu, co z kolei powoduje obniżenie masy osadzonego AKP-53.

Potwierdzeniem dużej roli procesu adsorpcji w przebiegu zmiany ładunku cząstki koloidalnej przy dodawaniu kwasu chlorooctowego do zawiesiny proszku ceramicznego są dane przedstawione na Rys.2. Dodawanie kwasu chlorooctowego do zawiesiny  $Al_2O_3$  w izopropanolu działa na układ dwojako - z jednej strony, zachodzi neutralizacja jonów  $OH^-$  warstwy podwójnej protonami kwasu, zaś z drugiej strony, aniony reszty kwasowej docierają do powierzchni cząstek koloidalnych i adsorbują się na nich, obniżając tym samym ładunek dodatni cząstek. Wynikiem tego oddziaływania jest obniżenie masy osadzonego na katodzie tlenku glinu. Ze wzrostem stężenia kwasu w zawiesinie obser-

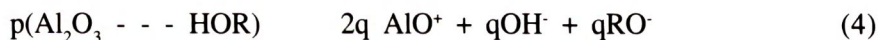
wowane zmiany pogłębiają się. W zakresie pH 3,8-5,6 dochodzi praktycznie do całkowitego zaniku osadzania warstwy tlenku glinu na elektrodach, co wskazuje, że efektywny ładunek cząstki koloidalnej jest bliski zeru. Z dalszym wzrostem stężenia kwasu chlorooctowego w układzie ma miejsce tylko jeden typ oddziaływania - adsorpcja anionów kwasu na powierzchni cząstek koloidalnych. W wyniku zachodzącej zmiany ładunku na cząstkach z dodatniego na ujemny warstwa tlenku glinu podczas elektroforezy powstaje na anodzie.

Na podstawie analizy otrzymanych wyników mechanizm powstawania ładunku na cząstkach  $Al_2O_3$  w izopropanolu w zależności od pH zawiesiny można przedstawić w sposób następujący: w zawiesinie cząstki alkoholu sorbuja się na powierzchni tlenku, tworząc wiązania wodorowe z atomami tlenu  $Al_2O_3$ :

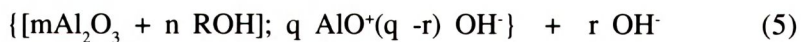


gdzie ROH - izopropanol, ( $p \ll m, n$ ).

W rezultacie odbywającego się procesu alkoholizy tworzą się naładowane cząstki tlenku glinu oraz grupy wodorotlenowe i aniony alkoholowe:

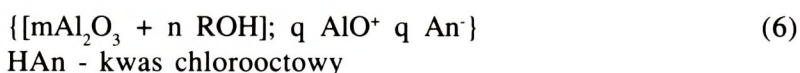


Naładowane jony powstałe z tlenku glinu, mające wspólny jon z jądrem miceli, są trwale związane z powierzchnią tego jądra, wskutek czego cząstka przyjmuje ładunek dodatni. Część jonów ujemnych w rezultacie oddziaływania elektrostatycznego jest mocno związana z jonami  $AlO^+$ , tworząc sztywną część podwójnej warstwy elektrycznej. Pozostała część określających potencjał jonów  $OH^-$  tworzy dyfuzyjną (rozmytą) część warstwy podwójnej:

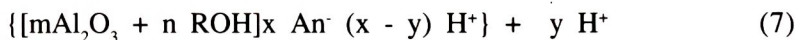


W opisanej sytuacji, po przyłożeniu pola elektrycznego do zawiesiny, cząstki o składzie podanym w nawiasie figurowym zaczynają poruszać się w kierunku katody i osadzać się na niej.

Stopniowe dodawanie kwasu chlorooctowego do zawiesiny o wyżej przedstawionym składzie wywołuje po pierwsze zobojętnienie jonów  $OH^-$  jonami  $H^+$ , a po drugie neutralizację jonów  $AlO^+$  anionami reszty kwasowej, przedostającymi się przez warstwę podwójną. Kiedy wszystkie kationy na cząstce koloidalnej są praktycznie zneutralizowane, cząstka nie posiada ładunku, co odpowiada zanikowi procesu osadzania elektroforetycznego:



Jeśli dalej w badanym układzie podwyższać stężenie kwasu, to następuje zmiana ładunku cząstki koloidalnej w rezultacie nadmiarowej sorpcji anionów kwasu chlorooctowego, a w jej wyniku, po przyłożeniu napięcia do zawiesiny, zachodzi proces anaforezy:



W tym przypadku jony  $CH_2ClCOO^-$  są jonami bezpośrednio związanymi z jądrem miceli, natomiast jonami podwójnej warstwy dyfuzyjnej są protony.

## 5. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskiwania powłok ceramicznych z zawiesin zawierających tlenek glinu w izopropanolu ustalono:

- w zależności od ładunku cząstki koloidalne  $Al_2O_3$  ulegają procesowi kateforezy lub anaforezy,
- ładunek cząstki koloidalnej zależy od odczynu środowiska, przy zasadowych pH ładunek cząstki ma znak dodatni, w słabo kwaśnych zawiesinach pozostają elektroobojętne, a przy niskich pH mają znak ujemny,
- masa i grubość osadzonej powłoki wprost zależy od wartości przykładanego napięcia, stężenia proszków w zawiesinie oraz czasu trwania elektroforezy,
- zaproponowano mechanizm powstawania i zmiany ładunku na cząstkach ceramicznych.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Sarkar P., Haung X., Nicholson P.S.: Structural ceramic microlaminates by electroforetic depositon. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 75, (1992), 10, 2709-2909
- [2] Powers R.W.: The electrophoretic forming of beta-alumina ceramic. *J. Electrochem. Soc.*, 122, (1975), 4, 490-500
- [3] Wang Z., Xiao P., Shemilt J.: Fabrication of composite coating using a combination of electrochemical methods and reaction bonding. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 1469 - 1473
- [4] Avgustinik A.I., Vigdergauz V.S., Zhuravlev G.I.: Electrophoretic deposition of ceramic masses from suspensions and calculation of deposit yields. *Zh. Prikl. Khimiji*, 35 (1962), 10, 2090-2093

## CERAMIC LAYERS MADE BY ELECTROPHORESIS

### Summary

The process of obtaining of ceramic layers by electrophoresis from suspensions of different sorts of alumina powders in izopropanol in a dependence of grain size, suspension concentration, electric field tension, electrophoresis time and chloroacetic acid addition was investigated. The influence of suspension pH on the alumina powder mass deposited on the electrode was determined. It was confirmed that the surface charge of colloidal particles is related to adsorption of acid anions. On the basis of the results obtained, the mechanism of charge exchange of colloidal particles has been proposed.