

Aggregation Behavior of Silver and TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Environment

수환경 특성에 따른 은과 이산화티탄 나노입자의 응집 특성 연구

Myunghee Lim · Sujin Bae · Yong-ju Lee · Sung-Kyu Lee · Yu Sik Hwang*

임명희 · 배수진 · 이용주 · 이성규 · 황유식*

안전성평가연구소, 미래환경연구센터

Abstract : The aggregation behaviors of silver nanoparticles (AgNPs) and titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles were investigated. Time-resolved dynamic light scattering (DLS) was used to study the initial aggregation of AgNPs and TiO₂ over a range of mono (NaCl) and divalent (CaCl₂) electrolyte concentrations. The effects of pH, initial concentration of NPs and natural organic matters (NOM) on the aggregation of NPs were also investigated. The aggregation of both nanoparticles showed classical Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) type behavior. Divalent electrolyte was more efficient in destabilize the AgNPs and TiO₂ than monovalent electrolyte. The effect of pH on the aggregation of AgNPs was not significant. But the aggregation rate of TiO₂ was much higher with increasing pH. Higher NPs concentration leads to faster aggregation. Natural organic matter (NOM) was found to substantially hinder the aggregation of both AgNPs and TiO₂. This study found that the aggregation behavior of AgNPs and TiO₂ are closely associated with environmental factors such as ionic strength, pH, initial concentration of NPs and NOM.

Key words : silver nanoparticles, TiO₂, aggregation, ionic strength, natural organic matter

주제어 : 은나노물질, 이산화티탄, 응집, 이온세기, 자연유기물

1. 서론

최근 들어 나노물질은 다양한 분야 (전자, 디스플레이, 자동차, 화장품 등)에 사용되고 있고 지속적으로 사용량이 증가하고 있다 (Niemeyer, 2001). 그 중 은나노물질은 가장 사용량이 많은 나노물질 중 하나이며, 항균 역할을 하기 때문에 가전제품, 생활용품, 유아용품, 섬유 등 다양한 분야에 사용되고 있다 (Bae, 2013; Benn, 2008; Huynh, 2011; Pettibone, 2008; Jassby, 2012). 이산화티타늄의 경우에도 화장품, 페

인트 등에 사용되며 특히 환경 촉매로써 다양한 분야에 사용되고 있다 (Domingos, 2009; Pettibone, 2008; Thio, 2011; Shih, 2012). 이렇게 은과 이산화티타늄 나노물질이 다양한 분야에 적용되고 사용량이 증가됨에 따라 그에 따른 환경에의 노출이 불가피한 실정이다.

나노물질의 경우 사이즈가 작고 이동성이 높기 때문에 인체 및 환경 위해성에 대한 관심과 우려가 증가되고 있다 (Ales, 2011; Kittler, 2010). 수계내의 화학적인 조건 (이온의 종류와 농도, 자연유기물의 유/무, 빛의 유/무 등)에 따라 나노물질의 표면 특성이 변하고 그에 따른 거동이 다르기 때문에 다양한 나노물질을 대상으로 한 환

* Received 23 August 2013, revised 07 October 2013, accepted 10 October 2013.

* Corresponding author: Tel : +82-55-750-3834 Fax : +82-55-750-3849 E-mail : yshwang@kitox.re.kr

경 조건에 따른 거동 연구가 필요하다 (Chen, 2007; Domingos, 2009; Huynh, 2011; Itzel, 2011; Jassby, 2012).

거동 특성 중 나노입자의 응집은 나노입자의 반응성과 위해성에 크게 영향을 미친다 (Domingos, 2009; Jiang, 2009; Jassby, 2012; Liu, 2009). 나노입자들이 응집되면 비표면적이 작아지기 때문에 촉매로서의 기능은 나빠져 반응성이 달라지게 된다. 반면 입자의 크기가 커지면 위해성은 감소될 수 있고, 입자 크기의 증가에 따른 침전을 유발하게 되어 수계노출농도를 감소시킬 수 있다 (Yang, 2009). 따라서 나노입자의 거동과 독성 평가 및 예측을 위해서 응집 특성에 대한 연구가 반드시 필요하다. 하지만 다양한 나노물질을 대상으로 한 환경 변수들에 따른 응집 특성 연구는 아직 초기 단계이다.

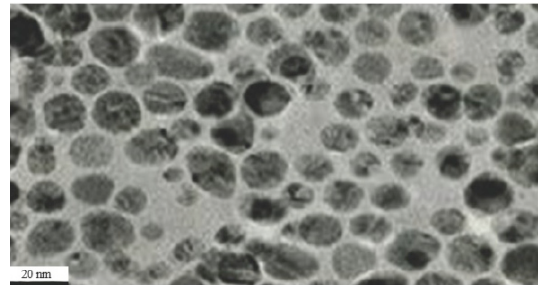
본 연구에서는 가장 많이 사용되고 있는 나노물질 중에 은과 이산화티탄 나노물질을 대상으로 이온의 종류와 농도, pH와 자연유기물과 같은 다양한 환경 변수들과 나노물질의 초기농도 등이 응집에 미치는 영향을 평가하였다. 응집 실험은 time-resolved dynamic light scattering 방법을 이용하여 일정 농도 범위의 NaCl 과 CaCl_2 , 나노물질의 초기 농도, humic acid, pH, 등에 따라 평가하였다.

2. 재료 및 방법

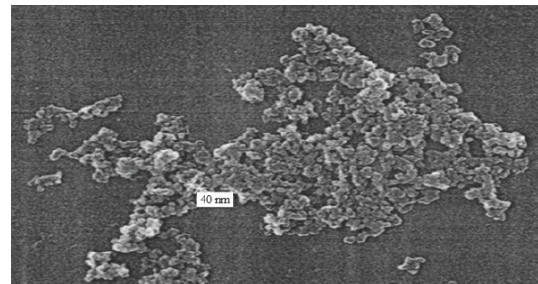
2.1 나노물질

본 연구에서는 은과 이산화티탄 나노물질을 이용하여 응집실험을 하였고 Fig. 1에는 나노물질의 TEM 사진을 나타내었다. 은나노의 경우 citrate로 코팅된 sol 형태의 200 g/L의 시료 (ABC 나노텍, 13.3 nm)를 증류수를 이용하여 100 mg/L로 희석하여 그 용액을 stock solution으로 사용하였다. TiO_2 의 경우에는 가루 형태의 시료 (석경에이티, 40 nm)를 사용하였기 때문에, 예비실험을 통해 안정된 용액을 얻기 위한 평가를 하였다. 초기농도 100 mg/L의 TiO_2

를 pH (4, 5.6, 8)와 sonication 시간 (10, 30, 60분) 등의 조건에 따라 상등액의 TiO_2 농도 측정하여 용액의 안정성을 검토하였다. 그 결과 30분의 sonication 시간과 pH 4인 상태에서 상등액의 TiO_2 농도가 일정하게 유지되는 것을 보였다. 따라서 응집 실험에서는 이 조건에서 제조된 용액의 상등액을 이용하였다. 제조한 은과 이산화티탄 나노물질 용액은 빛을 차단하기 위해 보관 용기를 알루미늄 호일로 감싼 후 4 °C의 온도 조건에서 보관하였다. 모든 실험에서 사용한 나노물질의 초기 농도는 10 mg/L였다.



(a) AgNPs



(b) TiO_2

Fig. 1. TEM images of AgNPs and TiO_2

실험 조건에 따른 은과 이산화티탄 나노물질의 표면전위는 ZetaSizer Nano ZS (Malvern Instruments Inc, Worcestershire, UK)를 이용하여, 10 mg/L로 희석한 나노물질을 표면전위 측정용 cell에 넣고 25 °C에서 세 번 반복하여 측정하였다.

2.2 나노물질 응집 속도와 효율

다양한 조건 (이온농도와 종류, pH, 나노물질의 농도, 자연유기물의 존재 등)에서 은과 이산화티탄 나노입자의 응집속도는 time-resolved dynamic light scattering (DLS) 방법으로 ZetaSizer Nano ZS 를 이용하여 시간에 따른 입자의 hydrodynamic diameter (D_h)를 측정하여 구하였다.

pH에 따른 이온농도와 종류의 영향을 평가하기 위해서 HNO_3 를 이용하여 pH 4 용액을 준비한 후, 그 pH 4 용액에 NaOH를 첨가하여 각각 pH 5.6, 8 인 용액을 만들어서 사용하였다. 각각의 pH에 나노물질과 다양한 농도의 NaCl과 $CaCl_2$ 를 disposable cuvette (Kartell, Italia)에 담고, 간단히 흔들여 준 다음 나노 입자의 hydrodynamic diameter를 측정하였다.

나노물질 초기 농도의 영향은 50 mM NaCl의 이온 조건에서 나노물질 1, 10 mg/L를 대상으로 실험하였다. 자연유기물 영향에 대한 실험은 은과 이산화티탄 나노물질에 10 mg/L의 humic acid (Sigma-Aldrich, Missouri, USA)를 혼합하여 실험하였다. 두 영향 모두 은나노물질의 경우 인위적인 pH 조절이 없는 pH 5.6인 조건에서 실험하였다. TiO_2 의 경우 pH 5.6인 조건에서 불안정하기 때문에 pH 4인 조건에서 실험하였다.

은과 이산화티탄 나노입자의 초기 응집 속도 (k)는 식 (1)을 이용하여 초기에 D_h 가 시간에 따라 선형적으로 증가하는 것을 fitting하여 구하였다 (Holthoff, 1996; Huynh, 2011). 여기서 N_0 는 나노물질의 초기 농도이고, $dD_h(t)/dt$ 는 시간에 따른 나노물질의 크기 변화이다.

$$\frac{1}{N_0} \left(\frac{dD_h(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \propto k \quad (1)$$

본 실험에서 모든 시료의 초기 나노 물질 농도는 10 mg/L로 동일하였고, 대부분의 경우, linear least square regression는 초기 입자크

기 $D_{h,0}$ 의 약 2배만큼 증가할 때까지의 측정 결과를 사용하였다. 그러나 낮은 이온농도에서 응집은 매우 천천히 일어나므로 초기 30분간 측정된 결과를 사용하여 기울기를 구하였다. 응집 속도(k)는 이온농도가 어느 농도 이상이 되면 일정해지는데 이 때의 응집 속도를 k_{fast} 라 한다. 응집 효율(attachment efficiency, α)은 식 (2)와 같이 k_{fast} 에 대한 각 이온농도에서의 응집 속도의 비율(k/k_{fast})을 계산하여 구하였다 (Holthoff, 1996; Huynh, 2011).

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{k}{k_{fast}} = \frac{\frac{1}{N_0} \left(\frac{dD_h(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}}{\frac{1}{N_{0,fast}} \left(\frac{dD_h(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0,fast}} \\ &= \frac{\left(\frac{dD_h(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}}{\left(\frac{dD_h(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0,fast}} \quad (2) \end{aligned}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 이온 농도 및 종류

다양한 농도의 염화나트륨 및 염화칼슘을 대상으로 은과 이산화티탄 나노물질의 크기를 DLS를 이용하여 시간에 따라 측정하였다. pH 5.6인 조건에서 대표적인 몇 가지의 염화나트륨의 농도에 따른 은 및 이산화티탄 나노물질의 사이즈 변화 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

은나노물질의 경우에는 염화나트륨 20 mM 이하의 농도에서는 측정시간 동안 입자의 크기가 큰 변화 없이 안정한 상태를 보였고, 이산화티탄의 경우에는 상대적으로 낮은 농도인 1 mM 이하의 농도에서 안정한 상태를 보였다. 두 나노물질 모두 염화나트륨의 농도가 증가할수록 응집속도가 증가하다가 각각 70 mM (AgNPs), 5 mM (TiO_2) 이상의 농도에서는 염화나트륨의 농도에 상관없이 나노입자들의 응집 속도가 최대가 되었

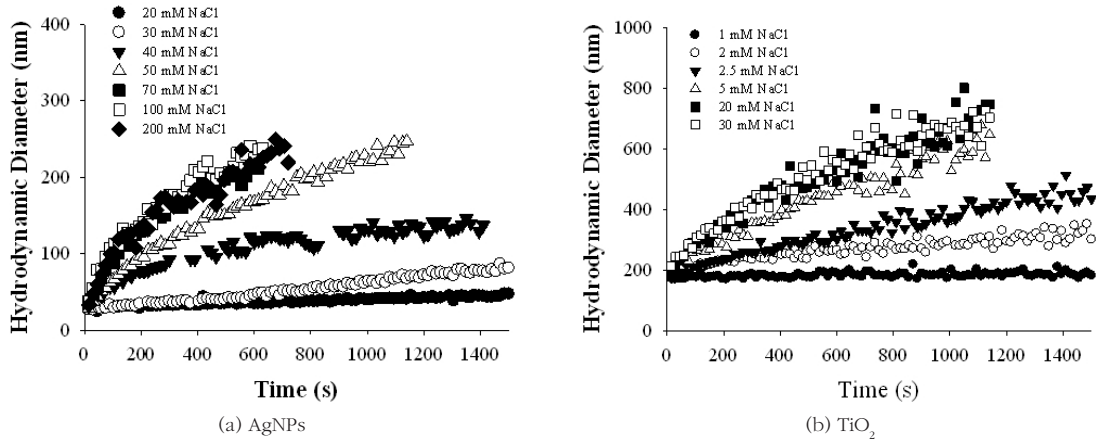


Fig. 2. Aggregation profile of AgNPs and TiO₂ nanoparticles at pH 5.6 as a function of NaCl

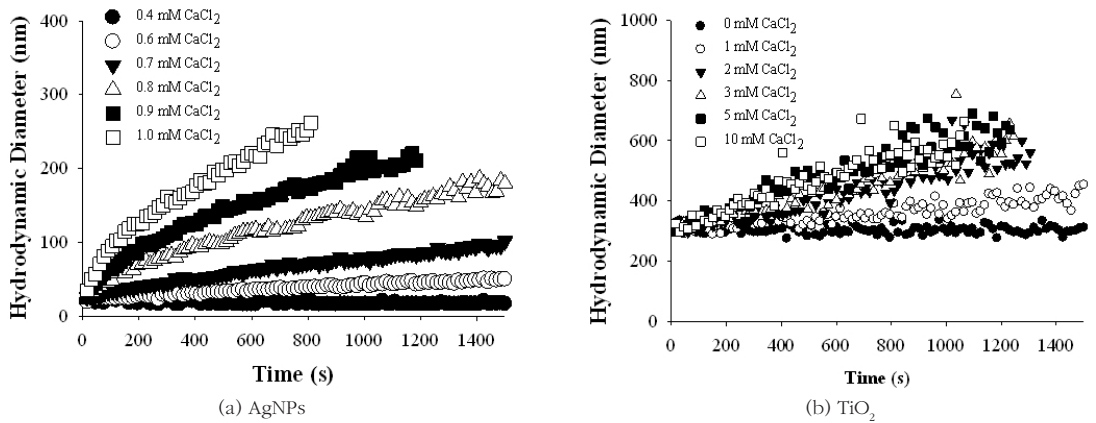


Fig. 3. Aggregation profile of AgNPs and TiO₂ nanoparticles at pH 5.6 as functions of CaCl₂

다. 기존에 본 실험에 사용한 동일한 나노물질을 대상으로 질산나트륨 (NaNO₃)을 이용한 응집 실험에서도 비슷한 경향을 보였다 (Bae, 2013).

염화칼슘 농도에 따른 나노물질들의 응집 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었고, 염화칼슘의 경우에도 염화나트륨과 비슷한 경향을 보였다. 은 나노물질의 경우 약 0.7 mM 이상, 이산화티탄의 경우 약 2 mM 이상일 경우, 염화칼슘의 농도가 증가함에 따라 나노물질의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 어느 정도의 염화칼슘 농도 이상에서는 나노물질의 크기가 최대에 이르러서 더 이상 증가하지 않는 것을 알 수 있었다 (Bae, 2013; Huynh, 2011; Hwang, 2013; Thio, 2011; Zhou, 2012).

이온의 농도에 따른 나노입자의 응집 효율 (attachment efficiency, α)은 식 (2)를 이용하여 계산할 수 있고, 이 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과를 보면 응집효율은 두 개의 명확한 구간으로 구분될 수 있는데 이것은 DLVO 이론에 의해 설명될 수 있는 전형적인 콜로이드 입자의 응집현상과 일치한다 (Chen, 2007; Derjaguin, 1941; Huynh, 2011). DLVO 이론에 따르면, 입자의 안정성은 두 입자 사이의 인력(van der Waals attractive force)과 정전기적인 반발력 (electrostatic repulsive force) 사이의 균형에 의해 결정된다. 낮은 이온농도에서는 입자 사이의 정전기적 반발력이 응집을 방해하는데 이러한 구간을 reaction-limited re-

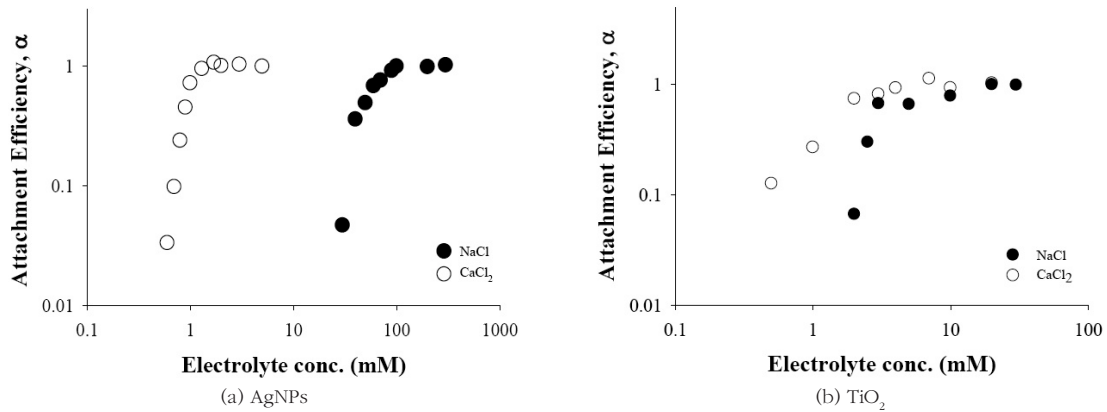


Fig. 4. Attachment efficiencies of AgNPs and TiO₂ nanoparticles as functions of (a) NaCl and (b) CaCl₂

gime이라 한다 ($\alpha < 1$). 높은 이온농도에서는 입자의 전위가 완전히 screening되고 입자 사이의 에너지 장벽도 완전히 사라지게 되는데, 이러한 구간을 diffusion-limited regime이라 한다 ($\alpha = 1$). Reaction-limited regime에서는 이온농도가 증가함에 따라 응집 속도가 증가하고, diffusion-limited regime에서는 이온농도에 상관 없이 응집 속도가 최대가 되어 일정하게 유지된다. Reaction-limited regime와 diffusion-limited regime의 교차점을 임계응집농도 (Critical Coagulation Concentration, CCC)라고 한다 (Huynh, 2011). 계산된 임계응집농도를 통해 수계에서 각 나노물질의 응집여부를 파악할 수 있다.

본 실험의 결과로 두 나노물질의 임계응집농도는, 염화나트륨의 경우 은과 이산화티탄 나노입자에서 각각 76, 3.70 mM이었다. 은나노물질 실험결과는 기존에 동일 나노물질에 대하여 질산나트륨 (NaNO₃)을 이용한 연구 결과인 임계응집농도 (약 72 mM)와 비슷하였다 (Bae, 2013). 따라서 1가의 염의 경우 음이온의 종류에 크게 영향을 받지 않고 비슷한 임계응집농도를 가진다고 볼 수 있다.

염화칼슘의 경우에는 은과 이산화티탄 나노입자의 임계응집농도가 각각 1.15, 2.63 mM이었다. 은나노물질의 경우, 염화칼슘의 임계농도가

염화나트륨의 임계농도보다 낮은 이유는 2가의 염화칼슘이 전하중화 (charge neutralization) 효과를 가지기 때문에 전하 스크리닝 (charge screening) 효과를 가지는 1가의 염화나트륨에 비해 음전하를 띠는 나노물질 표면을 중화시키는 능력이 효과적이기 때문이다 (Chen, 2012; Huynh, 2011; Peng, 2011). 이산화티탄의 경우에는 pH 4 조건에서는 염화칼슘이 효과적임을 보였고, pH 5.6에서는 이산화티탄 나노입자가 불안정한 상태이기 때문에 염의 종류에 따른 영향 보다는 적은 농도에서 빠르게 응집되는 것을 보였다.

3.2 pH

앞부분의 이온 농도 및 종류의 영향 부분에서 설명한 pH 5.6 결과 이외에 추가적으로 pH 4, 8을 대상으로 은 및 이산화티탄의 응집특성을 Fig. 5에 나타내었다. Table 1에는 염화나트륨 및 염화칼슘에 따른 두 나노물질의 임계응집농도를 나타내었다. 은나노물질의 경우에는 pH가 증가함에 따라 임계응집농도가 약간 증가하였지만 영향은 그리 크지 않았다. 하지만 이산화티탄의 경우에는 pH 5.6인 경우 pH 4에 비해 훨씬 응집 속도가 빠른 것을 알 수 있었다.

은과 이산화티탄 나노입자의 pH에 대한 영향

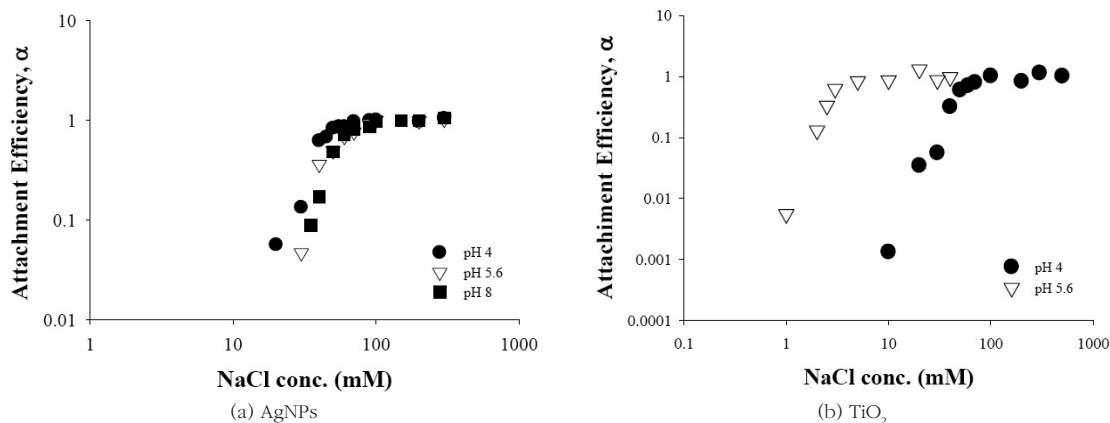


Fig. 5. Aggregation profile of AgNPs and TiO₂ nanoparticles as functions of pH and NaCl conc.

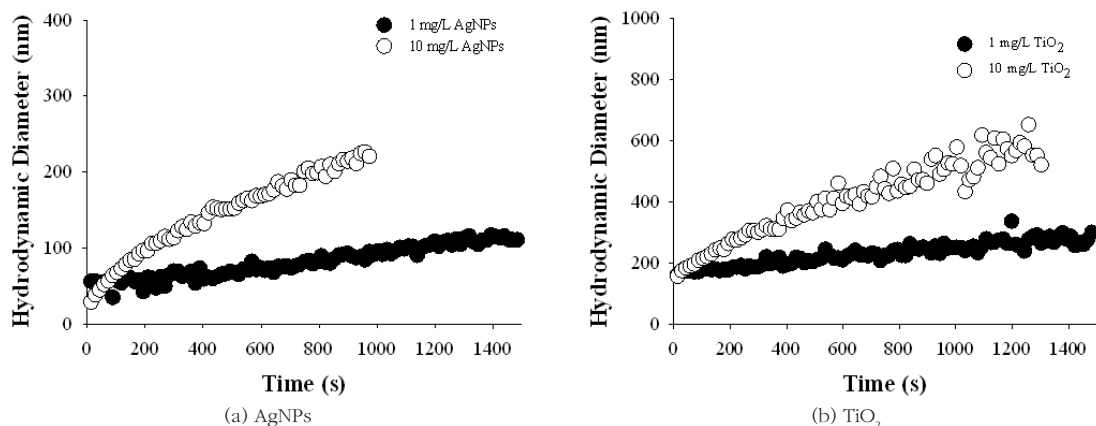


Fig. 6. Aggregation profile of AgNPs (at pH 5,6) and TiO₂ nanoparticles (at pH 4) at 50 mM NaCl as a function of initial concentration of NPs

Table 1. Critical coagulation concentration of AgNPs and TiO₂ as functions of pH and electrolyte types

pH	CCC of AgNPs (mM)		CCC of TiO ₂ (mM)	
	NaCl	CaCl ₂	NaCl	CaCl ₂
4	58	1.12	57	11
5.6	76	1.15	3.70	2.63
8	80	1.35	-	-

Table 2. Zeta potential of nanoparticles as a function of pH

pH	ZP of AgNPs (mV)	ZP of TiO ₂ (mV)
4	-30.1 ± 1.0	30.2 ± 0.5
5.6	-30.6 ± 1.4	-0.1 ± 1.0
8	-39.9 ± 1.1	-0.8 ± 1.6

이 다른 이유는 다음의 Table 2의 나노물질 표면 전위 측정 결과를 이용하여 설명할 수 있다. 은 나노물질의 경우 pH에 크게 상관없이 표면 전위 값이 -40 ~ -30 mV로 안정된 상태였고 그렇기 때문에 임계응집농도에도 크게 차이를 알 수 없다 (보통 표면전위 값이 +15 mV 이상, -15 mV 이하인 경우 입자가 안정한 것이라

고 판단함) (Li, 2012). 반면 이산화티탄의 경우에는 pH 4에서는 30 mV 정도로 안정된 상태이지만 pH 5.6 이상에서는 ZP 값이 거의 0에 가까워 불안정한 상태임으로 상대적으로 적은 염의 농도에서도 빠르게 응집되는 것으로 보인다 (Jiang, 2009; Zhou, 2010).

3.3 나노물질 초기 농도

나노물질 초기 농도에 따른 응집 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 나노물질의 농도가 높아질수록 동일한 염이온 농도의 조건 (50 mM 염화나트륨)에서, 나노물질의 크기가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 나노물질의 초기 농도가 높아질수록 나노물질들 사이에 충돌할 수 있는 확률이 높아져 응집 효율이 증가할 수 있기 때문이다.

3.4 자연유기물

자연유기물 영향을 확인하기 위해서 50 mM의 염화나트륨 조건에서 10 mg/L의 humic acid가 포함된 은과 이산화티탄 나노입자의 시간에 따른 입자의 크기 변화를 측정하였고 Fig. 7에 그 결과를 나타내었다.

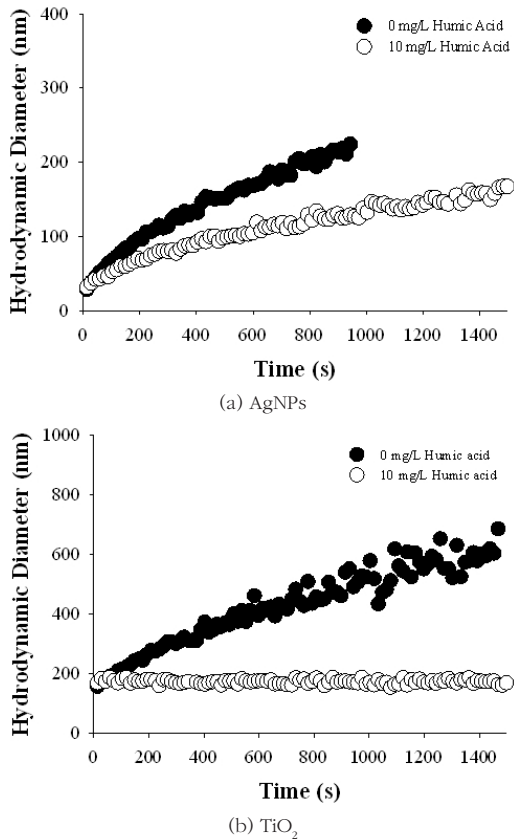


Fig. 7. Aggregation profile of AgNPs (at pH 5.6) and TiO₂ nanoparticles (at pH 4) at 50 mM NaCl in presence and absence of Humic acid

측정시간 동안 humic acid를 넣지 않은 나노입자는 시간이 지남에 따라 그 크기가 증가하였지만 humic acid가 포함된 경우, 은 및 이산화티탄 나노입자의 크기가 적게 증가하거나 (Ag-NPs) 변하지 않는 것을 (TiO₂) 확인하였다. 이것은 humic acid가 나노물질 표면에 결합하여 정전기적 반발력을 유도하여 나노입자들의 안정성을 높이기 때문이다 (Bian, 2011; Huynh, 2011).

4. 결론

본 연구에서는 이온의 농도 및 종류, pH, 나노물질 초기 농도, 자연유기물 등과 같은 환경적인 특성이 은과 이산화티탄 나노입자의 응집에 미치는 영향을 살펴보았다. 실험 결과, 이온 농도가 증가하면 나노입자의 응집속도가 증가하였고, 은 나노입자의 경우 2가의 염화칼슘의 경우 1가의 염화나트륨에 비해 낮은 농도에서도 나노입자의 응집속도가 빨라졌다. 이것은 2가 이온의 전하중화 능력이 1가 이온에 비해 크기 때문이다. 실험의 결과로 계산된 각 조건에서의 임계응집농도를 통해 이온의 농도에 따른 나노입자의 응집 결과를 예측할 수 있다. 나노물질의 초기농도 역시 응집 효율에 영향을 미치는 요인이며, 농도가 높아질수록 응집이 빠르게 이루어지는 것을 확인하였다. 수중에 자연유기물이 존재 시 나노물질의 응집속도는 감소하였고, 이것은 자연유기물이 나노물질 표면에 흡착하여 입자간의 반발력을 증가시키기 때문인 것으로 판단된다.

위의 실험 결과들을 통해 예측할 수 있는 수환경에서의 나노입자의 거동 특성은 염의 농도가 높거나 나노입자 농도가 높을 경우 입자들은 응집되어 침전 또는 토양에 흡착될 확률이 높아질 것으로 보인다. 나노입자의 표면 전위 특성에 따라 pH에 따른 응집 특성이 달라지는 것을 확인하였다. 그리고 자연유기물 존재 시에는 응집속도가 감소하는 것으로 보아 나노물질이 수중에

떠있는 형태로 존재하여 이동성이 증가할 것으로 예상할 수 있다. 그러므로, 수계 내 나노입자 유입 시 거동 특성은 환경화학적 특성에 의해 크게 영향을 받고 이러한 거동 특성에 따라 위해성도 달라질 수 있을 것으로 보인다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 ‘나노제품 안전성 확보를 위한 플랫폼 기술개발 (10034759)’, 안전성평가연구소 ‘제조나노물질의 환경위해성평가 구축사업 (KK-1303-03)’으로 지원된 연구 결과입니다.

참고문헌

Ales R., Robert P., Dana S., Milan D., and Jana R. (2011) Acute and chronic toxicity effects of silver nanoparticles (NPs) on *Drosophila melanogaster*. *Environ. Sci. Technol.*, 45, pp. 4974-4979.

Bae S., Hwang Y. S., Lee Y., and Lee S. (2013) Effects of water chemistry on aggregation and soil adsorption of silver nanoparticles. *Environ. Health Toxicol.*, 28, pp. 1-7.

Benn T. M., and Westerhoff P. (2008) Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. *Environ. Sci. Technol.*, 42, pp. 4133-4139.

Bian S., Mudunkotuwa I. A., Rupasinghe T., and Grassian V. H. (2011) Aggregation and Dissolution of 4 nm ZnO Nanoparticles in Aqueous Environments: Influence of pH, Ionic Strength, Size, and Adsorption of Humic Acid. *Langmuir*, 27, pp. 6059-6068.

Chen K. L., and Elimelech M. (2007) Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C60) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 307, pp.126-134.

Chen Y., Huang Y., and Li K. (2012) Temperature effect on the aggregation kinetics of CeO2 nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes. *J. Environ. Anal. Toxicol.*, 2,

pp. 158.

Derjaguin B. V., and Landau L. (1941) Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Phys. Chim.*, 14, pp. 633-662.

Domingos R. F., Tufenkji N., and Wilkinson K. J. (2009) Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: Role of a fulvic Acid. *Environ. Sci. Technol.*, 43, pp.1282-1286.

Holthoff H., Egelhaff S., and Borkovec M., (1996) Coagulation rate measurements of colloidal particles by simultaneous static and Dynamic Light Scattering. *Langmuir*, 12, pp. 5541-5549.

Huynh K. A., and Chen K. L. (2011) Aggregation kinetics of citrate and polyvinylpyrrolidone coated silver nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 45, pp. 5564-5571.

Hwang Y. S., Qu X., and Li Q., Carbon, 2013, The role of photochemical transformations in the aggregation and deposition of carboxylated multiwall carbon nanotubes suspended in water, 55, pp. 81-89.

Itzel G. G., and Christophe J. G. D. (2011) Aggregation and transport of nano-TiO2 in saturated porous media: Effect of pH, surfactants and flow velocity. *Water Res.*, 45, pp.839-851.

Jassby D., Budarz J. F., and Wiesner M. (2012) Impact of Aggregate size and structure on the photocatalytic properties of TiO2 and ZnO nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.*, 46, pp. 6934-6941.

Jiang J., Oberdorster G., and Biswas P. (2009) Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *J Nanopart. Res.*, 11, pp. 77-89.

Kittler S., Greulich C., Diendorf J., Koller M., and Epple M. (2010) Toxicity of silver nanoparticles increases during storage because of slow dissolution under release of silver ions. *Chem. Mater.*, 22, pp. 4548-4554.

Li Y., Zhang Q., Zhao X, Yu P., Wua L., and Chena D. (2012) Enhanced electrochemi-

- cal performance of polyaniline/sulfonated polyhedral oligosilsesquioxane nanocomposites with porous and ordered hierarchical nanostructure, *J. Mater. Chem.*, 22, pp. 1884–1892
- Liu J., Aruguete D. M., Murayama M., and Hochella M.F. (2009) Influence of size and aggregation on the reactivity of an environmentally and industrially relevant nanomaterial (PBs), *Environ. Sci. Technol.*, 43, pp. 8178–8183.
- Niemeyer C. M. (2001) Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science, *Angew Chem Int Ed.*, 40, pp. 4128–4158.
- Peng Y., and Chen K. L. (2011) Influence of surface oxidation on the aggregation and deposition kinetics of multiwalled carbon nanotubes in monovalent and divalent electrolytes, *Langmuir*, 27, pp. 3588–3599.
- Pettibone J. M., Cwiertny D. M., Scherer M., and Grassian V. H. (2008) Adsorption of organic acids on TiO₂ nanoparticles: Effects of pH, nanoparticle size, and nanoparticle aggregation, *Langmuir*, 24, pp. 6659–6667.
- Romanello M. B., and Fidalgo de Cortalezzi M. M. (2013) An experimental study on the aggregation of TiO₂ nanoparticles under environmentally relevant conditions, *Wat. Res.*, 47, pp. 3887–3898.
- Shih Y., Liu W., and Su Y. (2012) Aggregation of stabilized TiO₂ nanoparticle suspensions in the presence of inorganic ions, *Environ. Toxicol. Chem.*, 31, pp. 1693–1698.
- Solovitch N., Labille J., Rose J., Chaurand P., Borschneck D., Wiesner M. R., and Bottero J. (2010) Concurrent Aggregation and deposition of TiO₂ nanoparticles in a sandy porous media, *Environ. Sci. Technol.*, 44, pp. 4897–4902.
- Thio B. J. R., Zhou D., and Keller A. A. (2011) Influence of natural organic matter on the aggregation and deposition of titanium dioxide nanoparticles, *J. Haz. Mat.*, 189, pp. 556–563.
- Yang Z., Yongsheng C., Paul W., and John C. (2009) Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles, *Water Res.*, 43, pp. 4249–4257.
- Zhou D., and Keller A. A. (2010) Role of morphology in the aggregation kinetics of ZnO nanoparticles, *Wat. Res.*, 44, pp. 2948–2956.