

# Površinska svojstva koloidnih čestica anatasa

---

**Prpić, Mateja**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:581451>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-09**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Mateja Prpić

# POVRŠINSKA SVOJSTVA KOLOIDNIH ČESTICA ANATASA

## Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistre kemije

Zagreb, 2022.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Tajane Begović i neposrednim voditeljstvom Karle Korade, mag. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Fizikalna kemija procesa na međupovršini mineral/otopina polielektrolita*, voditelj: prof. dr. sc. T. Begović (IP-2020-02-9571).



## Zahvale

Jedno veliko hvala mojoj mentorici prof. dr. sc. Tajani Begović na ustupljenoj temi za izradu ovoga diplomskog rada te neizmjerne pomoći tijekom provedbe eksperimentalnog i pisanog dijela. Hvala na svim idejama, savjetima i raspravama tijekom ovoga našeg druženja koje mi je otvorilo vidike prema znanstvenom svijetu i radu.

Hvala mojoj neposrednoj voditeljici Karli Korade, mag.chem. na pomoći oko osmišljavanja eksperimenata i njihovih izvođenja od početka do samoga kraja ovoga diplomskog rada. Hvala na ugodnim razgovorima i pomoći sa svim mojim poteškoćama u bilo koje doba dana i noći, uživo i online. Bilo nam je ovo jako zanimljivo iskustvo.

Hvala i svim zaposlenicima Zavoda za fizikalnu kemiju s kojima sam se susretala svaki dan i koji su činili moj boravak na drugom katu jako ugodnim. Posebno hvala prof. dr. sc. Davoru Kovačeviću na osmijehu i lijepoj riječi svaki put kada bi se sreli na hodniku, a bilo ih je mnogo. Hvala i Danijelu Namjesniku, dipl. ing. na velikoj pomoći oko računalnog dijela izrade moga diplomskog rada. Također, hvala i Jasmini Salopek, dipl. ing. na svim savjetima i ustupljenim podacima.

Hvala mojim dragim prijateljima: Dori, Martini, Pajiću, Borisu, Lei – koje sam upoznala na „brdu“, a ostat će mi prijatelji za cijeli život.

Hvala mojim curama, Kaji i Karmen, koje neopisivo vjeruju u mene i uvijek mi govore koliko su na mene ponosne.

Hvala mom Ivanu na potpori i ljubavi tijekom svih ovih godina.

Hvala mojoj sečici.. Sve znaš!

I na kraju najveće hvala mojim roditeljima bez kojih ništa od ovoga ne bi bilo moguće, koji su vjerovali u mene i onda kada ja nisam i znali su da mogu sve što zamislim. Hvala i ostatku moje obitelji koji su uvijek tu za mene. Volim vas.

Mateja



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Metalni oksidi .....</b>	<b>3</b>
2.1.1. <i>Titanijev(IV) oksid.....</i>	<i>3</i>
<b>2.2. Koloidni sustavi.....</b>	<b>5</b>
2.2.1. <i>Električni međupovršinski sloj.....</i>	<i>7</i>
2.2.2. <i>Elektroneutralnost površine.....</i>	<i>13</i>
2.2.3. <i>Reakcije u međupovršinskom sloju metalni oksid/elektrolit .....</i>	<i>14</i>
<b>2.3. Metode karakterizacije koloidnih čestica metalnih oksida .....</b>	<b>17</b>
2.3.1. <i>Potenciometrijska masena titracija.....</i>	<i>18</i>
2.3.2. <i>Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija .....</i>	<i>19</i>
2.3.3. <i>Dinamičko raspršenje svjetlosti .....</i>	<i>21</i>
2.3.4. <i>Statičko raspršenje svjetlosti.....</i>	<i>22</i>
2.3.5. <i>Metode određivanja elektrokinetičkog potencijala .....</i>	<i>22</i>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1. Materijali .....</b>	<b>25</b>
<b>3.2. Metode.....</b>	<b>27</b>
3.2.1. <i>Određivanje točke nul-naboja metodom potenciometrijske masene titracije .....</i>	<i>27</i>
3.2.1.1. <i>Čišćenje čestica TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>28</i>
3.2.2. <i>Određivanje izoelektrične točke.....</i>	<i>28</i>
3.2.3. <i>Dinamičko raspršenje svjetlosti .....</i>	<i>29</i>
3.2.4. <i>Statičko raspršenje svjetlosti.....</i>	<i>31</i>
3.2.5. <i>Potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije.....</i>	<i>33</i>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1. Određivanje točke nul-naboja .....</b>	<b>35</b>
<b>4.2. Određivanje izoelektrične točke .....</b>	<b>37</b>
<b>4.3. Određivanje veličine čestica .....</b>	<b>39</b>
4.3.1. <i>Određivanje veličine čestica dinamičkim raspršenjem svjetlosti.....</i>	<i>39</i>
4.3.2. <i>Određivanje veličine čestica statičkim raspršenjem svjetlosti .....</i>	<i>43</i>
<b>4.4. Određivanje površinske gustoće naboja .....</b>	<b>49</b>



§ 5. ZAKLJUČAK .....	57
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	60
§ 7. ŽIVOTOPIS .....	LXIII



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### POVRŠINSKA SVOJSTVA KOLOIDNIH ČESTICA ANATASA

Mateja Prpić

U sklopu ovog diplomskog rada okarakterizirane su koloidne čestice anatasa te su ispitana međupovršinska svojstva titanijev(IV) oksid / vodena otopina elektrolita. Kao elektrolit je korišten natrijev klorid. Radi onečišćenja ishodnih uzoraka, prije mjerenja je provedeno čišćenje čestica. Za karakterizaciju čestica korišteno je nekoliko metoda. Potenciometrijskom masenom titracijom određena je točka nul-naboja. Potenciometrijskom kiselinsko-baznom titracijom određene su relativna površinska gustoća naboja i točka nul-naboja. Izoelektrična točka određena je metodom elektroforeze. Dobiveni podaci o izoelektričnoj točki i točki nul-naboja ukazali su na bolje vezanje natrijevih kationa na površinu čestica i zaostajanje kloridnih aniona u otopini. Veličina čestica te njihova raspodjela određene su dinamičkim i statičkim raspršenjem svjetlosti. Mjerenja su provedena na česticama različitih veličina te su rezultati međusobno uspoređeni.

(60 stranica, 34 slike, 9 tablica, 33 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: električni međupovršinski sloj, izoelektrična točka, koloidni sustav, nanočestice, površinska gustoća naboja, titanijev(IV) oksid, točka nul-naboja

Mentor: prof. dr. sc. Tajana Begović  
Neposredni voditelj: Karla Korade, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Tajana Begović
  2. prof. dr. sc. Marina Cindrić
  3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
- Zamjena: prof. dr. sc. Davor Kovačević

Datum diplomskog ispita: 18. veljače 2022.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SURFACE PROPERTIES OF ANATASE COLLOID PARTICLES

Mateja Prpić

For the purpose of this paper, colloidal anatase particles were described and the interfacial properties of titanium(IV) oxide / aqueous electrolyte solution were investigated. Sodium chloride was used as the electrolyte. Due to the contamination of the starting samples, particle cleaning was performed before the measurement. Several methods were used to characterize particles. Zero-charge point was determined by potentiometric mass titration. By potentiometric acid-base titration the relative surface charge density and the zero-charge point were determined. The isoelectric point was determined by electrophoresis. The obtained data on the isoelectric point and the zero-charge point indicated better binding of sodium cations to the surface of the particles and the lagging of chloride anions in the solution. Particle size and distribution were determined by dynamic and static light scattering. Measurements were performed on particles of different sizes and the results were compared with each other.

(60 pages, 34 figures, 9 tables, 33 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: colloid system, electrical interfacial layer, isoelectric point, nanoparticles, point of zero charge, surface charge density, titanium(IV) oxide

Mentor: Full Professor Tajana Begović, PhD

Assistant mentor: Karla Korade, mag. chem.

Reviewers:

1. Full Professor Tajana Begović, PhD
  2. Full Professor Marina Cindrić, PhD
  3. Full Professor Iva Juranović Cindrić, PhD
- Substitute: Full Professor Davor Kovačević, PhD

Date of exam: February 18, 2022



## § 1. UVOD

Metalni oksidi su kemijski spojevi kationa jednog ili više metala te aniona kisika. Po svojim kiselinsko-baznim svojstvima mogu biti: kiseli, amfoterni te bazični. Dobivaju se kao produkt oksidacije drugih minerala ili nastaju iz stijena vulkanskog podrijetla. Najpoznatiji minerali u čijem su sastavu metalni oksidi su: hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetit ( $\text{FeO} \cdot x \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), kremen ( $\text{SiO}_2$ ), korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) te rutil ( $\text{TiO}_2$ ). Najviše se primjenjuju kao katalizatori u čvrstom stanju. Pripadaju u skupinu heterogenih katalizatora. Metalni oksidi prijelaznih metala kao što je titanijev(IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ) primjenjuju se kao heterogeni kiseli nanokatalizatori.<sup>1</sup>

Titanij je prijelazni element d-bloka i pripada u skupinu metala. Pri sobnoj temperaturi je u čvrstom stanju, a po fizikalnim svojstvima je čvrst i sjajan metal, relativno male gustoće. Svoju najveću primjenu nalazi kao  $\text{TiO}_2$  koji se u prirodi pojavljuje kao rutil, anatas i brukit. Od navedenih polimorfa najbolje je istražen rutil. Anatas je slabije istražen jer je ranije bilo teško sintetizirati monokristal anatasa na kojem bi se provodila daljnja istraživanja u svrhu određivanja njegove strukture i svojstava. Danas je moguće provesti takva istraživanja zahvaljujući napretku tehnologije i znanosti. Brukit je nestabilan pri niskim temperaturama zbog čega nije dobro istražen i nema praktičnu primjenu.<sup>2,3,5,6</sup>

Koloidni sustavi su heterogeni sustavi koji se sastoje od disperznog sredstva i dispergirane faze te se ovisno o vrsti sredstva koje se dispergira i dispergiranoj fazi razlikuje više koloidnih sustava. Kod koloidnih sustava je nužno da je jedna dimenzija izrazito malena, reda veličina između mikrometra ( $\mu\text{m}$ ) i nanometra (nm), a ostale dimenzije su proizvoljne veličine. Ovisno koliko je dimenzija u sustavu koloidno, razlikuju se: koloidni filmovi, koloidne niti ili koloidni štapići te čestice. Koloidni sustavi sintetiziraju se na različite načine: usitnjavanjem, raspršivanjem, precipitacijom, kondenzacijom, redoks reakcijama i sl. Interakcije koje se događaju među česticama koloidnih sustava su: odbijanje na malim udaljenostima, elektrostatske interakcije, disperzijske sile te entropijski i sterički efekti.<sup>8</sup>

Koloidni sustavi općenito pa tako i koloidne čestice metalnih oksida opisuju se modelom električnog međupovršinskog sloja. Električni međupovršinski sloj nastaje uslijed nejednolikog nabijanja površine u sustavu krutina/kapljevina. Postoji nekoliko modela koji opisuju međupovršinski sloj na granici metalni oksid/elektrolit, a to su: Helmholtzov model,

Gouy-Chapmanov te Sternov model. Model koji se koristi za opisivanje međupovršine metalni oksid/vodena otopina elektrolita je model električnog trosloja. Njega karakteriziraju različite plohe: 0-ploha koja nastaje uslijed interakcija s potencijal odredbenim ionima,  $\beta$ -ploha koja nastaje uslijed asocijacije protuiona, d-ploha koja nastaje zbog difuznog sloja u otopini te s-ploha koja čini granicu između pokretnog i stacionarnog dijela difuznog sloja.<sup>8</sup> Uz električni trosloj uvodi se i pojam površinske gustoće naboja. To je fizikalna veličina za karakterizaciju metalnih oksida, a posljedica je interakcije potencijal-odredbenih iona s površinom. Određuje se potenciometrijskom kiselinsko-baznom titracijom.<sup>11</sup> Ako je površina električki neutralna, postiže se elektroneutralnost površine. Ona se opisuje s tri veličine: točkom nul-naboja, izoelektričnom točkom te točkom nul-površinskog potencijala.<sup>9</sup> Točka elektroneutralnosti može se postići jedino pri niskim ionskim jakostima, što se postiže korištenjem elektrolita niske koncentracije.<sup>8,11,12</sup> U međupovršinskom sloju metalni oksid/elektrolit događaju se brojne reakcije. Ravnoteža unutar sloja tijekom površinskih reakcija opisuje se različitim modelima kao što su: 1-pK, 2-pK, MUSIC I CD-MUSIC modeli. U ovom diplomskom radu opisan je 2-pK model koji je najjednostavniji i najčešće se koristi.<sup>8</sup>

Cilj ovoga diplomskog rada bio je okarakterizirati koloidni sustav  $\text{TiO}_2$ /vodena otopina elektrolita različitim dostupnim metodama. Potenciometrijskom masenom titracijom određena je točka nul-naboja sustava. Na taj način točku nul-naboja je moguće odrediti u slučaju kada nema kiselinskih ili bazičnih nečistoća u sustavu.<sup>11</sup> Potenciometrijskom kiselinsko-baznom titracijom određene su površinska gustoća naboja kao i točka nul-naboja. Točka nul-naboja određena je iz ovisnosti površinske gustoće naboja o pH suspenzije.<sup>11</sup> Metode korištene za određivanje veličine čestica su dinamičko i statičko raspršenje svjetlosti. Primjenom dinamičkog raspršenja svjetlosti dobiveni su podaci o hidrodinamičkom promjeru čestica. Informacije o agregaciji čestica mogu se dobiti iz ovisnosti hidrodinamičkog promjera o ionskoj jakosti suspenzije.<sup>21-23</sup> Statičkim raspršenjem svjetlosti dobiveni su podaci o veličini čestica, i brojčanoj gustoći raspodjele veličina.<sup>24-26</sup> Izoelektrična točka određena je mjerenjem elektrokinetičkog potencijala jednom od metoda za određivanje elektrokinetičkog potencijala – elektroforezom. Izoelektrična točka određena je iz ovisnosti elektrokinetičkog potencijala o pH suspenzije. Sva mjerenja provedena su s česticama različite veličine: 10 nm, 50 nm te 250 nm te su rezultati uspoređeni kako bi se moglo procijeniti utjecaj veličine čestica na površinska svojstva koloidnih čestica.<sup>27-31</sup>

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Metalni oksidi

Metalni oksidi su kemijski spojevi sastavljeni od kationa jednog ili više metala te kisikova aniona. Po svojim kiselinsko-baznim svojstvima mogu biti: kiseli, amfoterni i bazični. Svi metali mogu graditi metalne okside, s tim da prijelazni metali mogu graditi više od jednog metalnog oksida jer se pojavljuju u više oksidacijskih stanja, tj. karakteriziraju ih različiti oksidacijski brojevi.

Metalni oksidi dobivaju se kao produkt oksidacije drugih minerala, a mogu nastati i iz stijena vulkanskog podrijetla. Ulaze u sastav ruda pa su značajni i za dobivanje ostalih sirovina. Najpoznatiji minerali u čijem su sastavu metalni oksidi su: hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetit ( $\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), kremen ( $\text{SiO}_2$ ), korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) te rutil ( $\text{TiO}_2$ ).

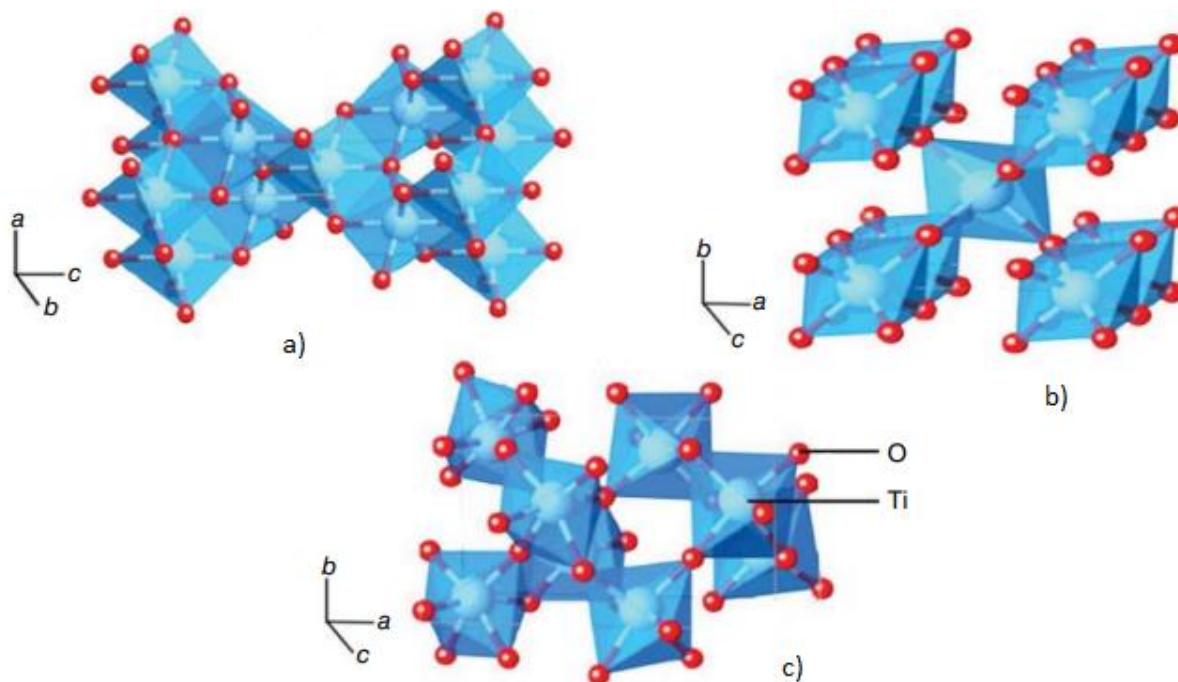
Svoju primjenu najviše pronalaze kao katalizatori u čvrstom stanju te su kao takvi najviše istraženi. Pripadaju u skupinu heterogenih katalizatora, a primjenjuju se u kiselinsko-baznim i redoks reakcijama. Među navedenim oksidima ističu se metalni oksidi prijelaznih metala zbog svoje specifične elektronske konfiguracije vanjske ljuske. Kao takvi primjenjuju se u reakcijama oksidacije, dehidratacije, dehidrogenacije i izomerizacije. Metalni oksidi prijelaznih metala kao što je  $\text{TiO}_2$  primjenjuju se kao heterogeni kiseli nanokatalizatori. Mezopore takvih prijelaznih metalnih oksida omogućuju supstratu prolaz između tih pora tijekom katalizirane reakcije. Mezoporozne metalne okside karakteriziraju i svojstva kao što su: velika specifična površina, različite veličine pora i stabilnost. <sup>1</sup>

#### 2.1.1. Titanijev(IV) oksid

Titanij je prijelazni element d-bloka. Pripada u skupinu metala. Pri sobnoj temperaturi nalazi se u čvrstom stanju. Po svojim fizikalnim svojstvima je čvrst i sjajan metal male gustoće. Zbog tih svojstava idealan je za legiranje ostalih metala kao što su aluminij, molibden ili željezo. Također je i otporan na koroziju. Svoju najveću primjenu nalazi kao titanijev(IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ).<sup>7</sup>

$\text{TiO}_2$  pripada u skupinu metalnih oksida prijelaznih metala. Postoji kao polimorf triju različitih kristalnih struktura, a to su: rutil, anatas i brukit.





Slika 2.1. Polimorfi TiO<sub>2</sub>: a) anatas, b) rutil, c) brukit.<sup>4</sup>

Od navedenih polimorfa najviše je ispitana i najbolje istražena kristalna struktura rutila te njegova električna, optička i termička svojstva. Rutil ima izrazito velik refraktorni indeks, apsorbira UV zračenje te ima veliku dielektričnu konstantu. Ostale kristalne strukture, među kojima je i anatas, do danas su slabije istražene jer je ranije bilo teško sintetizirati monokristal anatas na kom bi se dalje provodila istraživanja u svrhu određivanja njegove strukture i svojstava. Međutim, napretkom tehnologije i znanosti, danas je moguće provesti takva eksperimentalna istraživanja. Za razliku od rutila, anatas pokazuje veliku katalitičku aktivnost kad je izložen UV zračenju. Brukit je nestabilan već pri niskim temperaturama zbog čega niti on nije dobro istražen te nema praktičnu primjenu.<sup>2,3,5,6</sup>

TiO<sub>2</sub> se intenzivno istražuje zbog svoje široke primjene koju pronalazi u području katalizatora, fotokatalizatora, senzora i sl. Jedan je od najpopularnijih komercijalno dostupnih nanomaterijala zbog svojih svojstava kao što su: široka dostupnost, biokompatibilnost, niska cijena, netoksičnost i velika kemijska stabilnost. Svojstva TiO<sub>2</sub> ovise o njegovoj kristalnoj fazi te obliku i veličini čestica.<sup>2</sup>

## 2.2. Koloidni sustavi

Koloidni sustavi su heterogeni sustavi koji se sastoje od disperznog sredstva i dispergirane faze. Ovisno o vrsti sredstva koje se dispergira i dispergirane faze razlikuje se više koloidnih sustava (tablica 2.1.)<sup>8</sup>

Tablica 2.1. Vrste koloidnih sustava.<sup>8</sup>

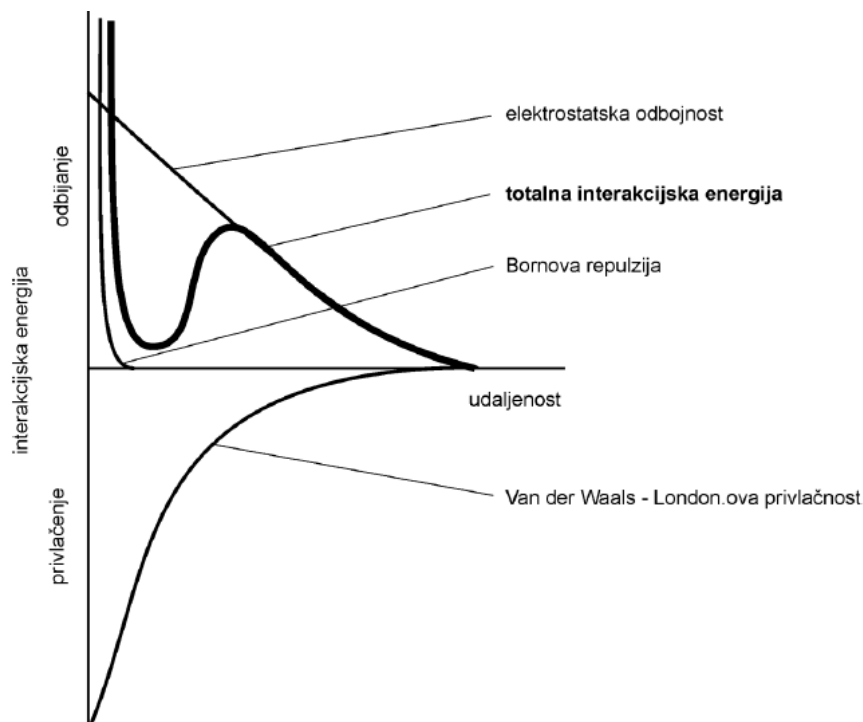
	Dispergirana faza		
Disperzijsko sredstvo	Plin (g)	Tekućina (l)	Krutina (s)
Plin (g)	/	Aerosol (tekući)	Aerosol (čvrsti)
Tekućina (l)	Pjena	Emulzija	Koloidna otopina, sol, suspenzija
Krutina (s)	Čvrsta pjena	Čvrsta emulzija	Čvrsti sol

Kod koloidnih sustava je jedna od dimenzija izrazito malena, reda veličine između mikrometra ( $\mu\text{m}$ ) i nanometra (nm). Ostale dimenzije mogu biti proizvoljne veličine. Ovisno koliko dimenzija u sustavu je koloidno ( $< 1 \mu\text{m}$ ) razlikuju se različite vrste sustava: ako je samo jedna dimenzija koloidna radi se o filmovima ili međupovršinama, ako su dvije dimenzije koloidne, onda se sustavi zovu koloidne niti ili koloidni štapići, dok su sustavi sa sve tri koloidne dimenzije čestice.

Čestice koje tvore koloidne sustave imaju dijelom svojstva makrotijela, a dijelom svojstva molekula. Koloidne sustave karakterizira velika specifična površina, odnosno velik omjer površine i volumena. Na ponašanje koloidnih sustava utječu i površinska svojstva. Koloidni sustavi mogu biti stabilni i nestabilni. Ako se čestice dispergirane faze ravnomjerno rasporede u dispergiranom sredstvu, onda se govori o stabilnom koloidnom sustavu. U suprotnom, ako se ne rasporede ravnomjerno, dolazi do razdvajanja faza što se naziva sedimentacija ili isplivavanje te se govori o nestabilnom koloidnom sustavu. Koloidne sustave karakteriziraju i dodatne vrste gibanja (osim sedimentacije) poput: Brownovog gibanja, difuzije i sl.

Koloidni sustavi dobivaju se na različite načine: usitnjavanjem, raspršivanjem, precipitacijom, kondenzacijom, redoks reakcijama i sl.<sup>8</sup>

Interakcije koje se događaju među česticama koloidnih sustava utječu na stabilnost sustava: odbijanje na malim udaljenostima, elektrostatske interakcije, disperzijske sile, entropijski te sterički efekti. Odbijanje na malim udaljenostima se odnosi na odbijanje elektronskih oblaka, tj. na Born ili Born-Landeovu repulziju. Do odbijanja dolazi uslijed međusobnog približavanja čestica do položaja kada su one toliko blizu da se njihovi elektronski oblaci počinju odbijati. U elektrostatske interakcije pripadaju ion-ion, ion-dipol i ion-inducirani dipol interakcije. One se opisuju Coulombovim zakonom. Disperzijske interakcije se odnose na interakcije vrsta koje nisu nabijene. Opisuju se modelima koji se koriste i za van der Waalove interakcije kao što su: dipol-dipol, inducirani dipol-dipol i Londonove sile. Entropijski efekti odnose se na odbijanje među česticama koje na sebe imaju adsorbirane lančaste makromolekule, primjerice površinski aktivne tvari. Ako se takve čestice međusobno približavaju dolazi do povećanja koncentracije molekula na jednom mjestu što dovodi do povećanja entropije zbog čega dolazi do entropijskog odbijanja među molekulama. Ukupna energija koja djeluje u sustavu je zbroj pojedinih doprinosa bilo pozitivnih ili negativnih, tj. zbroj interakcija privlačenja i odbijanja. Na slici 2.2. prikazana je ovisnost ukupne interakcijske energije o udaljenosti čestica.<sup>8</sup>



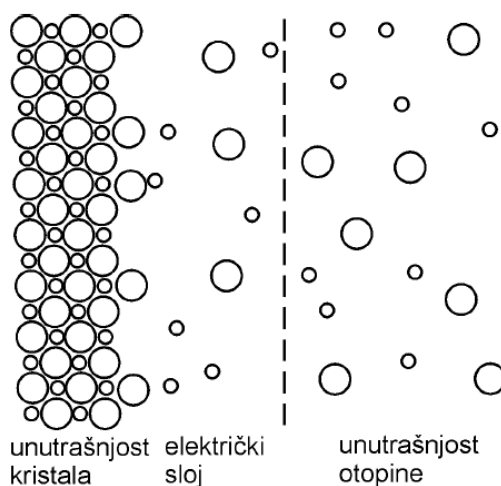
Slika 2.2. Ukupna interakcijska energija u koloidnom sustavu prikazana kao suma doprinosa elektrostatskih odbojnih interakcija, van der Waals i Londonovih privlačnih interakcija te odbijanja na najmanjem razmaku.<sup>8</sup>

Koloidne sustave karakteriziraju i električna svojstva s obzirom na to da njihova površina može biti i električno nabijena, što se očituje u kretanju čestica u električnom polju. Do električnog nabijanja čestica može doći uslijed različitih procesa, fizikalnih ili kemijskih. Za koloidne sustave karakteristično je nejednoliko nabijanje površine do kojeg dolazi zbog nejednolike raspodjele iona na površini. Do električnog nabijanja površine može doći uslijed asocijacije iona iz otopine na površinu ili disocijacije iona s površine u otopinu. Ako se na površinu asociiraju ioni ili molekule iz otopine, oni mogu mijenjati električna svojstva površine. Takva nejednolika raspodjela naboja karakteristična je za sustave krutina/kapljevina i iz tog razloga na granici između krutine i kapljevine nastaje međusloj sa specifičnim svojstvima koji se naziva električni međupovršinski sloj.<sup>8</sup>

### 2.2.1. Električni međupovršinski sloj

Za karakterizaciju koloidnih sustava općenito, pa tako i za karakterizaciju koloidnih čestica metalnih oksida, potrebno je postaviti model električnog međupovršinskog sloja. Kako je rečeno u potpoglavlju 2.2., električni međupovršinski sloj nastaje uslijed nejednolike raspodjele

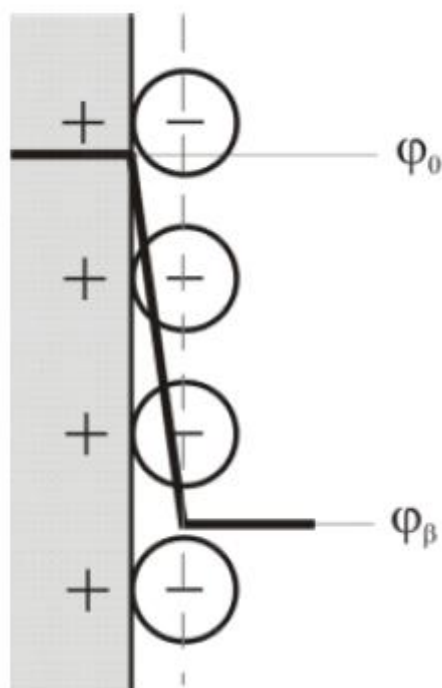
naboja površine koloidnih sustava u sustavu krutina/kapljevina. Ako je površina negativno nabijena, onda će se kationi nalaziti u blizini površine zbog djelovanja privlačnih elektrostatskih sila. U nastalom sloju, ioni mogu biti asocirani neposredno uz površinu ili mogu biti raspodijeljeni u jednom sloju uz nabijenu površinu. Sloj će se protezati od površine u otopinu i biti će elektroneutralan te se prema tome definira i debljina sloja kao udaljenost od nabijene površine do udaljenosti na kojoj se postiže elektroneutralnost.<sup>8</sup>



Slika 2.3. Shematski prikaz električnog međupovršinskog dvosloja u sustavu nabijena površina minerala/vodena otopina elektrolita.<sup>8</sup>

Postoji nekoliko modela koji opisuju međupovršinski sloj na granici metal/elektrolit koji su s vremenom razvijeni u modele za prikaz međupovršinskog sloja na granici metalni oksid/elektrolit.

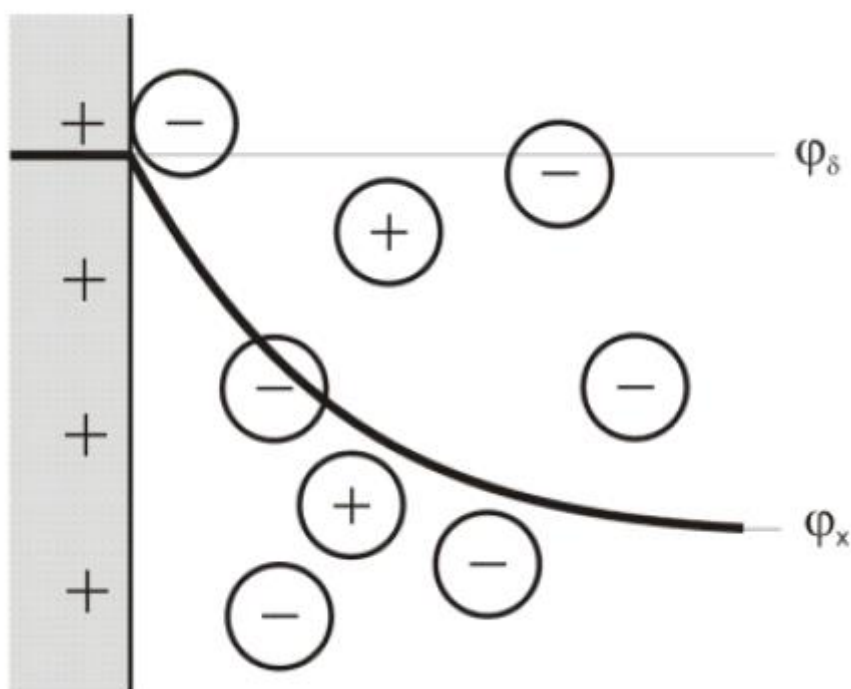
Helmholtzov model definira međupovršinski sloj kao nabijeni površinski sloj uz koji se u otopini nalazi sloj suprotno nabijenih iona, tj. protuiona. Ovaj model prikazan je na slici 2.4.<sup>8</sup>



Slika 2.4. Helmholtzov model električnog međupovršinskog sloja na granici kovina/elektrolit.<sup>8</sup>

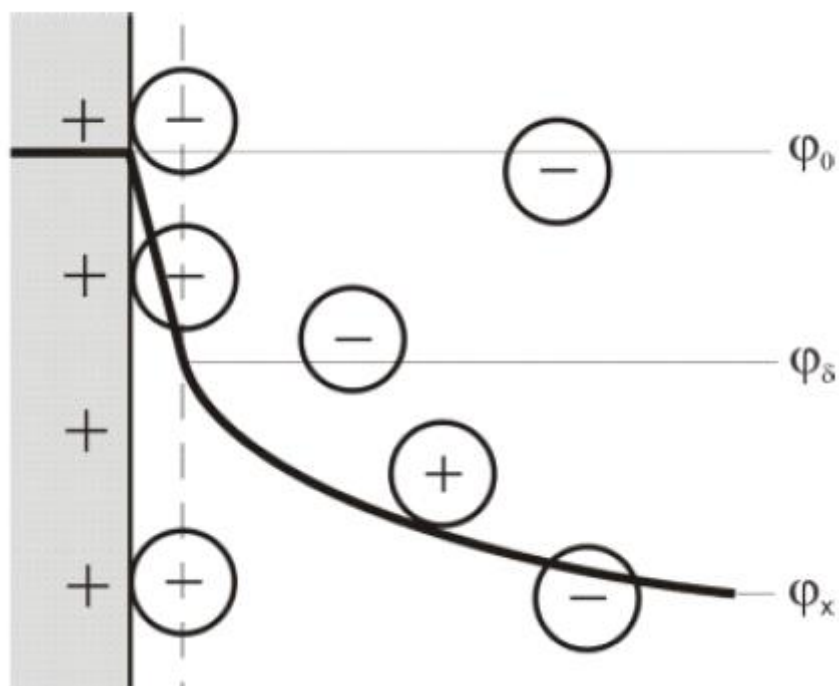
Helmholtzov model karakteriziraju dvije plohe: površina kovine koja se još naziva 0-ploha ( $\varphi_0$ ) te ploha u koju su smješteni centri asociiranih protuiona ili  $\beta$ -ploha ( $\varphi_\beta$ ) pri čemu je  $\varphi$  električni potencijal koji opisuje potencijalnu energiju električki nabijene čestice u statičkom električnom polju. Ovaj sloj je specifičan jer se može poistovjetiti s pločastim kondenzatorom kapaciteta  $C$ .

U Gouy-Chapmanovom modelu (slika 2.5.) protuioni su raspršeni u difuznom sloju na različitim udaljenostima od površine, a ne asociirani uz samu granicu sloja metal/elektrolit kao u Helmholtzovom modelu. Početak difuznog sloja definiran je  $d$ -plohom potencijala ( $\varphi_d$ ). U ovom modelu, debljina difuznog sloja nije točno definirana, već ona odgovara debljini ionske atmosfere.<sup>8</sup>



Slika 2.5. Gouy-Chapmanov model električnog međupovršinskog sloja na granici metal/elektrolit.<sup>8</sup>

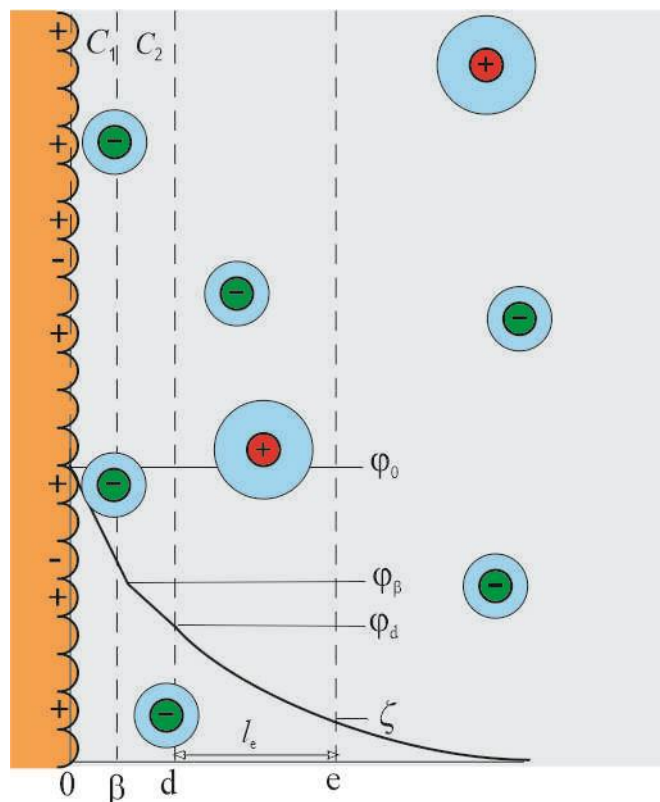
Sljedeći model za karakterizaciju električnog međupovršinskog sloja je Sternov model (slika 2.6.). Ovaj model se razlikuje od Gouy-Chapmanovog po dodatno uvedenom tzv. adsorpcijskom sloju. To je sloj iona asociranih uz samu površinu koji djelomično svojim nabojem kompenziraju površinski naboj. Ovaj model temelji se na dvjema pretpostavkama. Prva je da ioni imaju konačne dimenzije te se središte iona ne može nalaziti na površini, već mora postojati neka najmanja udaljenost od površine koja odgovara efektivnom radijusu iona. Druga pretpostavka je međusobno djelovanje adsorpcijskih i elektrostatskih sila koje privlače dio protuiona na površinu pri čemu se oni adsorbiraju na aktivna mjesta.<sup>8</sup>



Slika 2.6. Sternov model električnog međupovršinskog sloja na granici metal/elektrolit.<sup>8</sup>

Model koji se najčešće koristi za opisivanje međupovršine metalni oksid/vodena otopina elektrolita je model električnog trosloja koji se izvodi iz Gouy-Chapman-Sternovog modela (GCS), a prikazan je na slici 2.7.<sup>8</sup>





Slika 2.7. Shematski prikaz električnog površinskog sloja na granici kovinski oksid/elektrolit.<sup>8</sup>

Ovaj model karakteriziraju određene plohe i to redom:

- 0-ploha koja nastaje uslijed interakcija s potencijal-odredbenim ionima, potencijal na takvoj plohi je  $\varphi_0$ , a površinska gustoća naboja  $\sigma_0$
- $\beta$ -ploha koja nastaje uslijed asocijacije protuiona, potencijal na takvoj plohi je  $\varphi_\beta$ , a površinska gustoća naboja  $\sigma_\beta$
- d-ploha koja nastaje zbog difuznog sloja u otopini, potencijal na takvoj plohi je  $\varphi_d$ , a površinska gustoća naboja  $\sigma_d$
- dodatno se uvodi s-ploha (još se naziva i elektrokinetička ili e-ploha) koja se nalazi na nedefiniranoj udaljenosti unutar difuznog sloja, a čini granicu između pokretnog i stacionarnog dijela difuznog sloja. Potencijal na takvoj plohi je elektrokinetički potencijal ( $\zeta$ ) i karakterističan je za pojedini sustav.<sup>8</sup>

Površinska gustoća naboja ( $\sigma$ ) jedna je od fizikalnih veličina za karakterizaciju metalnih oksida koja nastaje zbog interakcija potencijal-odredbenih iona s površinom. U GCS modelu, svaka od navedenih ploha u tom modelu ima karakterističnu vrijednost površinske gustoće naboja ( $\sigma_0$ ,

$\sigma_\beta$ ,  $\sigma_d$ ). Površinska gustoća naboja može se odrediti potenciometrijskom kiselinsko-baznom titracijom (potpoglavlje 2.3.2.).<sup>11</sup>

### 2.2.2. Elektroneutralnost površine

Elektroneutralnost površine postiže se kada sva električna svojstva površine (površinska gustoća naboja i površinski potencijal) teže k nuli. Takvo stanje može se opisati idućom jednačinom:

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (2.1.)$$

Elektroneutralnost površine opisuje se s tri veličine: točkom nul-naboja, izoelektričnom točkom te točkom nul-površinskog potencijala.<sup>9</sup>

Točka nul-naboja (eng. *point of zero charge*, p.z.c.) definira se kao stanje površine pri kojem je površinska gustoća naboja na 0-plohi jednaka nuli ( $\sigma_0 = 0$ ). S obzirom da naboj na 0-plohi nastaje interakcijom površinskih skupina s potencijal-odredbenim ionima, on je okarakteriziran aktivitetom potencijal odredbenih iona. Za metalne okside i hidrokside potencijal odredbeni ioni su  $H^+$  i  $OH^-$ , a točka nul-naboja definira se pH vrijednošću ( $pH_{pzc}$ ) pri kojoj je površinska gustoća naboja na 0-plohi jednaka nuli. Za određivanje točke nul-naboja uglavnom se koriste potenciometrijska masena titracija te potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija.<sup>10,11</sup>

Izoelektrična točka (eng. *isoelectric point*, i.e.p.) definira se kao stanje površine kod kojeg su elektrokinetički potencijal te potencijal difuznog sloja jednaki nuli ( $\zeta = 0$ ), a ukupna površinska gustoća naboja također je jednaka nuli ( $\sigma_s = 0$ ). Izoelektrična točka može se odrediti metodama kao što su elektroforeza ili akustoforeza te mjerenje elektrokinetičkog potencijala strujanja. Koja će se metoda koristiti za određivanje izoelektrične točke ovisi o veličini čestica u sustavu, koncentraciji korištene suspenzije, ionskoj jakosti elektrolita i sl.<sup>8</sup>

Točka površinskog nul-potencijala (eng. *point of zero potential*, p.z.p.) definirana je stanjem površine kod kojeg je potencijal na 0-plohi jednak nuli ( $\varphi_0 = 0$ ). Točka površinskog nul-potencijala također je okarakterizirana aktivitetom potencijal odredbenih iona te se onda za metalne okside i hidrokside definira kao  $pH_{pzp}$ .

Ako nema specifične adsorpcije iona, a asocijacija protuiona je simetrična ili zanemariva, onda su svi međupovršinski potencijali jednaki nuli kao i sve površinske gustoće naboja. Stoga se točke elektroneutralnosti podudaraju i definiraju se kao jedna točka elektroneutralnosti koja je za metalne okside i hidrokside definirana kao:

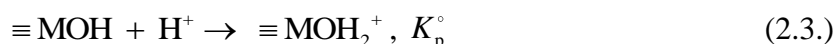
$$\text{pH}_{\text{eln}} = \text{pH}_{\text{pzc}} = \text{pH}_{\text{iep}} = \text{pH}_{\text{pzp}} \quad (2.2.)$$

Točka elektroneutralnosti može se postići jedino pri niskim ionskim jakostima, što se postiže korištenjem elektrolita niske koncentracije.<sup>8,11,12</sup>

### 2.2.3. Reakcije u međupovršinskom sloju metalni oksid/elektrolit

Metalni oksid sastoji se od atoma metala i atoma kisika. Kada se takav metalni oksid uroni u otopinu elektrolita, dolazi do hidrolize površine i nastaju amfoterne hidroksidne skupine na površini ( $\equiv\text{MOH}$ )<sup>i</sup>. Kada se čestice nađu dispergirane u vodenoj otopini elektrolita, na njihovoj površini događaju se brojne reakcije. Nastale površinske skupine reagiraju s potencijal-odredbenim ionima pri čemu dolazi do nabijanja površine. Za kovinske, odnosno metalne okside potencijal-odredbeni ioni su vodikovi i hidroksidni ioni. Nabijene površinske skupine mogu reagirati sa suprotno nabijenim ionima iz otopine elektrolita pri čemu se govori o asocijaciji protuiona ili mogu asociirati s ionima koji stvaraju komplekse s ionima kovine pri čemu se govori o specifičnoj adsorpciji.

Ravnoteže u međupovršinskom sloju metalni oksid/elektrolit mogu se opisati s nekoliko modela. Jednostavniji modeli koji se koriste su 1-pK i 2-pK model, a složeniji modeli su MUSIC (*MU*lti*S*ite *C*omplexation *M*odel) i CD-MUSIC (*C*harge *D*istribution *MU*lti*S*ite *C*omplexation *M*odel). Za potrebe ovog diplomskog rada opisan je 2-pK model kod kojeg je ravnoteža na površini metalnog oksida prikazana dvjema reakcijama: reakcijama protonacije i deprotonacije amfoternih površinskih skupina  $\equiv\text{MOH}$ :



Nastale nabijene vrste  $\equiv\text{MO}^-$  i  $\equiv\text{MOH}_2^+$  nalaze se na površinskom potencijalu  $\varphi_0$  pa se opis termodinamičkih konstanti ravnoteže protonacije ( $K_p$ ) i deprotonacije ( $K_d$ ) koriste jednadžbe:

$$K_p^\circ = \frac{\gamma(\equiv\text{MOH}_2^+) \cdot \{\equiv\text{MOH}_2^+\}}{\gamma(\equiv\text{MOH}) \cdot \{\equiv\text{MOH}\} \cdot a(\text{H}^+)} = \frac{\exp\left[\frac{\varphi_0 F}{RT}\right] \cdot \{\equiv\text{MOH}_2^+\}}{\exp\left[\frac{0 \cdot \varphi_0 F}{RT}\right] \cdot \{\equiv\text{MOH}\} \cdot a(\text{H}^+)} \quad (2.5.)$$

$$K_p^\circ = \exp\left(\frac{\varphi_0 F}{RT}\right) \cdot \frac{\{\equiv \text{MOH}_2^+\}}{\{\equiv \text{MOH}\} \cdot a(\text{H}^+)} \quad (2.6.)$$

$$K_d^\circ = \frac{\gamma(\equiv \text{MO}^-) \cdot \{\equiv \text{MO}^-\} \cdot a(\text{H}^+)}{\gamma(\equiv \text{MOH}) \cdot \{\equiv \text{MOH}\}} = \frac{\exp\left[\frac{(-1) \cdot \varphi_0 F}{RT}\right] \cdot \{\equiv \text{MO}^-\} \cdot a(\text{H}^+)}{\exp\left[\frac{0 \cdot \varphi_0 F}{RT}\right] \cdot \{\equiv \text{MOH}\}} \quad (2.7.)$$

$$K_d^\circ = \exp\left(-\frac{\varphi_0 F}{RT}\right) \cdot \frac{\{\equiv \text{MO}^-\} \cdot a(\text{H}^+)}{\{\equiv \text{MOH}\}} \quad (2.8.)$$

gdje je  $\{\equiv \text{X}\}$  površinska koncentracija  $\Gamma(\text{X})$  podijeljena s  $\mu_0$ , a  $\mu_0 = 1 \text{ mol m}^{-2}$ .

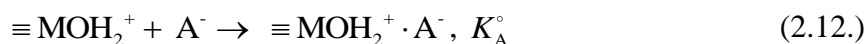
Iz jednadžbi 2.6. i 2.8. izvodi se jednadžba koja prikazuje ovisnost površinskog potencijala  $\varphi_0$  o pH:

$$\varphi_0 = \frac{RT \ln 10}{2F} \cdot \log \frac{K_p^\circ}{K_d^\circ} - \frac{RT \ln 10}{2F} \cdot \log \left[ \frac{\{\equiv \text{MOH}_2^+\}}{\{\equiv \text{MO}^-\}} \right] - \frac{RT \ln 10}{F} \cdot \text{pH} \quad (2.9.)$$

Suma prvog i posljednjeg člana ove jednadžbe daje Nernstov potencijal, dok drugi član jednadžbe prikazuje odstupanje od Nernstovog potencijala. Ako su relativni sadržaji nabijenih površinskih skupina približno jednaki, drugi član u ovoj jednadžbi jednak je nuli te jednadžba ne odstupa od Nernstove jednadžbe:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (2.10.)$$

Na  $\beta$ -plohu predstavljenu ranije (potpoglavlje 2.2.2.) mogu se vezati protuioni pri čemu nastaje međupovršinski ionski par. Vezanje nabijenog kationa ( $\text{C}^+$ ) i nabijenog aniona ( $\text{A}^-$ ) na površinske skupine opisano je idućim reakcijama:



Kada ioni asociraju na suprotno nabijene površinske skupine, oni tvore međupovršinske ionske parove koji se promatraju kao orijentirani dipoli kojima se nabijeni krajevi nalaze na različitim potencijalima. Iz tog razloga, površinske skupine metalnog oksida  $\equiv \text{MO}^-$  i  $\equiv \text{MOH}_2^+$  nalaze se na potencijalu  $\varphi_0$ , a centri protuiona nalaze se na potencijalu  $\varphi_\beta$ . Za vezanje mononabijenih kationa i aniona na površinu metalnog oksida karakteristične su termodinamičke konstante ravnoteže ( $K_A^\circ$  i  $K_C^\circ$ ) opisane idućim jednadžbama:

$$K_C^\circ = \frac{\gamma(\equiv \text{MO}^- \cdot \text{C}^+) \cdot \{\equiv \text{MO}^- \cdot \text{C}^+\}}{\gamma(\equiv \text{MO}^-) \cdot \{\equiv \text{MO}^-\} \cdot a(\text{C}^+)} = \frac{\exp\left[\frac{(-1)\varphi_0 F + \varphi_\beta F}{RT}\right] \cdot \{\equiv \text{MO}^- \cdot \text{C}^+\}}{\exp\left[\frac{(-1)\varphi_0 F}{RT}\right] \cdot \{\equiv \text{MO}^-\} \cdot a(\text{C}^+)} \quad (2.13.)$$

$$K_C^\circ = \exp\left(\frac{\varphi_\beta F}{RT}\right) \cdot \frac{\{\equiv \text{MO}^- \cdot \text{C}^+\}}{\{\equiv \text{MO}^-\} \cdot a(\text{C}^+)} \quad (2.14.)$$

$$K_A^\circ = \frac{\gamma(\equiv \text{MOH}_2^+ \cdot \text{A}^-) \cdot \{\equiv \text{MOH}_2^+ \cdot \text{A}^-\}}{\gamma(\equiv \text{MOH}_2^+) \cdot \{\equiv \text{MOH}_2^+\} \cdot a(\text{A}^-)} = \frac{\exp\left[\frac{\varphi_0 F - \varphi_\beta F}{RT}\right] \cdot \{\equiv \text{MOH}_2^+ \cdot \text{A}^-\}}{\exp\left[\frac{\varphi_0 F}{RT}\right] \cdot \{\equiv \text{MOH}_2^+\} \cdot a(\text{A}^-)} \quad (2.15.)$$

$$K_A^\circ = \exp\left(-\frac{\varphi_\beta F}{RT}\right) \cdot \frac{\{\equiv \text{MOH}_2^+ \cdot \text{A}^-\}}{\{\equiv \text{MOH}_2^+\} \cdot a(\text{A}^-)} \quad (2.16.)$$

Za izračun površinske gustoće naboja na 0-plohi i na  $\beta$ -plohi koriste se površinske koncentracije aktivnih površinskih skupina. Iz toga slijedi izraz za površinsku gustoću naboja na 0-plohi definiran kao:

$$\sigma_0 = F \cdot \left[ \Gamma(\equiv \text{MOH}_2^+) + \Gamma(\equiv \text{MOH}_2^+ \cdot \text{A}^-) - \Gamma(\equiv \text{MO}^-) - \Gamma(\equiv \text{MO}^- \cdot \text{C}^+) \right] \quad (2.17.)$$

Izraz za površinsku gustoću naboja na  $\beta$ -plohi definiran je kao:

$$\sigma_\beta = F \cdot \left[ \Gamma(\equiv \text{MO}^- \cdot \text{C}^+) - \Gamma(\equiv \text{MOH}_2^+ \cdot \text{A}^-) \right] \quad (2.18.)$$

Zbroj površinskih gustoća naboja na 0-plohi i  $\beta$ -plohi jednak je ukupnoj površinskoj gustoći naboja vezanog na metalni oksid. Ukupna površinska gustoća naboja dana je prema tome jednadžbom:

$$\sigma_s = F \cdot \left[ \Gamma(\equiv \text{MOH}_2^+) - \Gamma(\equiv \text{MO}^-) \right] \quad (2.19.)$$

dok je ukupna površinska koncentracija aktivnih površinskih skupina jednaka zbroju površinskih koncentracija svih nabijenih skupina:<sup>8,11,12</sup>

$$\Gamma_{\text{uk}} = \Gamma(\equiv \text{MO}^-) + \Gamma(\equiv \text{MOH}_2^+) + \Gamma(\equiv \text{MOH}_2^+ \cdot \text{A}^-) + \Gamma(\equiv \text{MO}^- \cdot \text{C}^+) + \Gamma(\text{MOH}) \quad (2.20.)$$

### 2.3. Metode karakterizacije koloidnih čestica metalnih oksida

Pri izradi ovog diplomskog rada korištene su različite metode za karakterizaciju čestica  $\text{TiO}_2$ . Korištene su metode kojima se mogu odrediti parametri za definiranje elektroneutralnosti površine – točka nul-naboja, površinska gustoća naboja, izoelektrična točka te metode za karakterizaciju veličine čestica. Najčešće korištene metode za određivanje točke nul-naboja su potenciometrijske titracije, masena i kiselinsko-bazna, a kao metoda za određivanje izoelektrične točke korištena je elektroforeza. Veličina čestica određena je na dva načina: dinamičkim i statičkim raspršenjem svjetlosti.

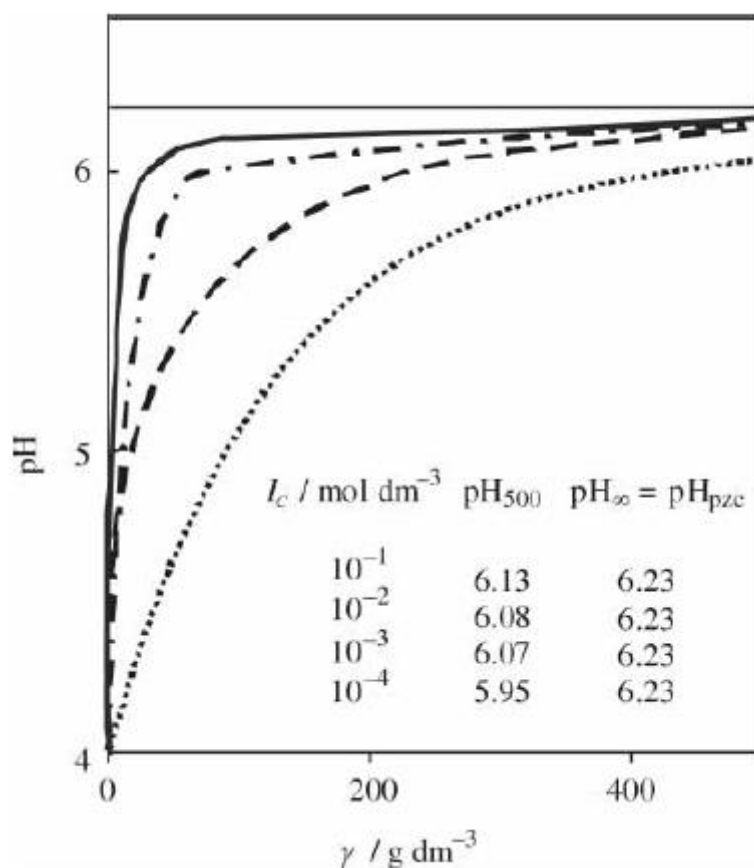
#### 2.3.1. Potenciometrijska masena titracija

Potenciometrijska masena titracija je brza i pouzdana metoda za određivanje točke nul-naboja kod koloidnih čestica metalnih oksida u vodenim suspenzijama. Za korištenje ove metode pri određivanju točke nul-naboja, važno je da metalni oksidi nemaju kiselinskih ili baznih nečistoća. Kako je spomenuto ranije (potpoglavlje 2.2.3.) na površini metalnih oksida, u

kontakta s vodenom otopinom elektrolita, dolazi do nabijanja površine te taj naboj ovisi o pH vrijednosti otopine. Točka nul-naboja definira se kao pH vrijednost pri kojoj je ukupan naboj jednak nuli, odnosno površinska koncentracija pozitivnog naboja jednaka je površinskoj koncentraciji negativnog naboja. Određivanje točke nul-naboja je od velikog značaja jer ona ima važnu ulogu u procesima adsorpcije, koagulacije, otapanja, interakcijama među česticama u koloidnim sustavima i sl. Također, točka nul-naboja karakteristična je za pojedini materijal koji se koristi kao adsorbens te ju je i iz tog razloga važno moći odrediti.<sup>33</sup>

Potenciometrijska masena titracija provodi se na način da se čestice metalnog oksida u obrocima dodaje u vodu ili vodenu otopinu elektrolita te se pri svakom dodatku mjeri pH vrijednost otopine. Uslijed površinskih reakcija, otpuštanja ili vezanja  $H^+$  iona, pH vrijednost otopine se konstantno mijenja dok ne dosegne neku stalnu vrijednost  $pH_{\infty}$ . Za metalne okside kod kojih nisu prisutne nečistoće vrijednost  $pH_{\infty}$  jednaka je vrijednosti  $pH_{pzc}$ .<sup>11</sup> Masena titracija može se uspješno primijeniti na sustave čije čestice imaju i malu i veliku specifičnu površinu. Metoda je bolje primjenjiva na čestice s velikom specifičnom površinom jer se brže postigne konstantna vrijednost  $pH_{\infty}$ . Prednost masene titracije nad ostalim metodama je što se može koristiti pri izrazito niskim ionskim jakostima. Na slici 2.8. prikazana je masena titracija pri različitim ionskim jakostima na kojoj je vidljivo kako brzina dostizanja vrijednosti  $pH_{\infty}$  ovisi o ionskoj jakosti otopine te je brže dostizanje te vrijednosti ako je ionska jakost otopine veća.<sup>11</sup>

13-17



Slika 2.8. Utjecaj ionske jakosti na oblik krivulje masene titracije.<sup>11</sup>

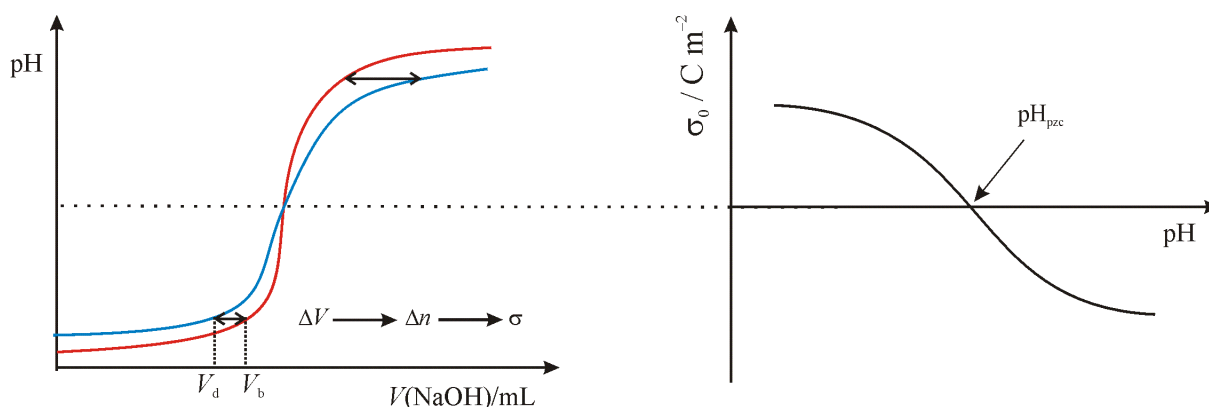
### 2.3.2. Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija

Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija je uz masenu titraciju jedna od najčešće korištenih metoda za određivanje točke nul-naboja i površinske gustoće naboja (potpoglavlje 2.2.2.). Pri izradi ovog diplomskog rada, potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija korištena je kao alat za određivanje površinske gustoće naboja.

Površina metalnih oksida je električki nabijena ovisno o pH vrijednosti i ionskoj jakosti suspenzije u kojoj se nalazi. Dodatkom kiseline ili lužine u otopinu dolazi do protonacije ili deprotonacije amfoternih površinskih skupina na površini metalnog oksida što uzrokuje promjenu koncentracije vodikovih iona u otopini, odnosno dolazi do promjene pH, koja je pak povezana s površinskom gustoćom naboja. Tijekom provođenja ovog eksperimenta mjeri se pH vrijednost suspenzije uslijed dodatka kiseline odnosno baze u vodenu otopinu elektrolita sa i bez koloidnih čestica te se na temelju dobivene ovisnosti promjene pH o dodanom volumenu titransa određuje površinska gustoća naboja. Titriraju se otopina elektrolita, tzv. *blank* otopina



i suspenzija te se iz razlike dobivenih krivulja određuje relativna površinska gustoća naboja. Kada se dobivena površinska gustoća naboja grafički prikaže kao funkcija vrijednosti pH, iz sjecišta krivulje s  $x$ -osi može se odrediti točka nul-naboja. Grafički prikaz jednog eksperimenta kod kojeg se sustav s niskim početnim pH titrira bazom te se iz njega računaju površinska gustoća naboja i točka nul-naboja prikazan je na slici 2.9.<sup>11,18-20</sup>



Slika 2.9. Grafički prikaz potencimetrijske kiselinobazne titracije (lijevo) na kojoj je crvenom bojom označena titracija *blank* otopine, a plavom titracija suspenzije te prikaz površinske gustoće naboja prikazana kao funkcije pH (desno).<sup>27</sup>

Uz grafički prikaz slijede i relacije pomoću kojih se računa površinska gustoća naboja, a samim time i točka nul-naboja sustava. Za slučaj kada se kisela suspenzija titrira jakom bazom vrijedi iduća jednakost:

$$\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-} = \frac{c_{\text{NaOH}} (v_b - v_d)}{s \cdot \gamma \cdot V} \quad (2.21.)$$

pri čemu je  $\Gamma$  površinska koncentracija  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  iona, odnosno njihova množina podijeljena s površinom čestica. Površinska koncentracija navedenih iona je pozitivna ako dolazi do njihova vezanja za površinu, a negativna ako dolazi do asocijacije iona s površine. Koncentracija jake baze korištene za titraciju označena je s  $c_{\text{NaOH}}$ ,  $v_b$  je volumen titransa dodanog u *blank* otopinu (otopinu koja ne sadrži čestice), dok je  $v_d$  volumen titransa dodanog u suspenziju,  $s$  je specifična površina čestica (površina čestica podijeljena s njihovom masom), a  $\gamma$  je masena koncentracija čestica (masa čestica podijeljena s ukupnim volumenom otopine  $V$ ).

Kada se bazična suspenzija titrira jakom kiselinom, vrijedi iduća jednakost:

$$\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-} = -\frac{c_{\text{HCl}}(v_b - v_d)}{s \cdot \gamma \cdot V} \quad (2.22.)$$

pri čemu je  $c_{\text{HCl}}$  koncentracije jake kiseline korištene za titraciju. Iz jednadžbi 2.21. i 2.22. dobije se razlika površinskih koncentracija  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  iona koja služi za određivanje površinske gustoće naboja.

Površinska gustoća naboja povezana s potencijal-odredbenim ionima  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  definira se kao:

$$\sigma = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) \quad (2.23.)$$

pri čemu je  $\sigma$  površinska gustoća naboja, a  $F$  je Faradayeva konstanta. Iz navedene jednadžbe moguće je odrediti površinsku gustoću naboja, a iz ovisnosti površinske gustoće naboja o pH vrijednosti suspenzije točke nul-naboja. Sve krivulje površinskih gustoća naboja trebale bi se sijeći u jednoj točki koja se naziva točka zajedničkog presjecišta (eng. *common intersection point*, cip). Ako se ta točka ne nalazi na x-osi, radi se o relativnoj površinskoj gustoći naboja. Korigiranjem relativne površinske gustoće naboja dobije se apsolutna vrijednost površinske gustoće naboja (više u potpoglavlju 4.4).

### 2.3.3. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Dinamičko raspršenje svjetlosti (eng. *Dynamic Light Scattering*, DLS) je metoda karakterizacije koloidnih sustava kojom se može odrediti veličina čestica prisutnih u sustavu. Ovom metodom mjere se vremenski ovisne fluktuacije raspršenja svjetlosti do kojih dolazi na česticama koje se gibaju nasumično (Brownovim gibanjem) pri čemu gibanje čestica ovisi o difuzijskom koeficijentu. Do raspršenja dolazi u heterogenim sustavima, a razlog pojave raspršenja je razlika u optičkim svojstvima između dispergiranih čestica i disperznog sredstva u kojem se one nalaze. Svjetlost koja se raspršuje je monokromatska, a izvor zračenja je najčešće laser. Iz promjene intenziteta do koje dolazi tijekom raspršenja svjetlosti, može se korelacijskom funkcijom odrediti difuzijski koeficijent. Iz difuzijskog koeficijenta može se izračunati hidrodinamički radijus te saznati veličina čestica u sustavu.

Najmanja veličina čestica koja se može detektirati ovom metodom ovisi o parametrima koji su definirani ispitivanim koloidnim sustavom te parametrima uređaja koji se koristi. Neki od parametara su: refraktivni indeks disperznog sredstva i dispergirane faze, koncentracija uzorka, snaga i valna duljina lasera koji se koristi, osjetljivost detektora i optička konfiguracija instrumenta.<sup>21-23</sup>

#### 2.3.4. *Statičko raspršenje svjetlosti*

Statičko raspršenje svjetlosti (eng. *static light scattering*, SLS) je metoda karakterizacije koja mjeri intenzitet raspršene svjetlosti na česticama pri različitim kutevima. Metoda je naročito pogodna za određivanje veličine malih čestica ( $< 1 \mu\text{m}$ ). Dodatno se ovom metodom određuje i molekulska masa molekula kao što su polipeptidi ili proteini u otopini.

Pri korištenju ove metode kao izvor visokointenzivnog monokromatskog zračenja najčešće se koristi laser. U uređaju su prisutni jedan ili više detektora kako bi mjerili intenzitet zračenja pri različitim kutevima. Iz kutne ovisnosti intenziteta raspršene svjetlosti može se odrediti raspodjela gustoća veličine čestice i molarna masa za makromolekule.<sup>24-26</sup>

#### 2.3.5. *Metode određivanja elektrokinetičkog potencijala*

Metode za određivanje elektrokinetičkog potencijala temelje se na elektrokinetičkim pojavama koje nastaju pod djelovanjem električnog polja ili kretanja koloidnih čestica. Neke od njih su: elektroforeza, elektroosmoza, sedimentacijski potencijal i potencijal strujanja. Kod elektroforeze i elektroosmoze se primjenjuje vanjsko električno polje, pri čemu kod elektroforeze dolazi do gibanja čestica, a kod elektroosmoze do prolaska otopine kroz polupropusnu membranu. Sedimentacijski potencijal i potencijal strujanja su metode kod kojih se ne primjenjuje vanjsko električno polje, pri čemu kod sedimentacijskog potencijala gibanje čestica uzrokuje razlika potencijala, a kod potencijala strujanja gibanje otopine iona.

Metoda koja je korištena za mjerenje elektrokinetičkog potencijala u ovom diplomskom radu je elektroforeza. Ona je i najčešće korištena metoda za mjerenje elektrokinetičkog potencijala. To je metoda kod koje se djelovanjem vanjskog električnog polja na male nabijene čestice uzrokuje njihovo gibanje. Vanjsko električno polje postiže se uranjanjem elektroda u suspenziju. Za praćenje pokretljivosti čestica koristi se laserska zraka poznate frekvencije koja se raspršuje na česticama. Pokretljivost se zatim računa korištenjem Dopplerovog efekta te razlike frekvencija upadne i raspršene zrake. Razlika frekvencija proporcionalna je brzini

gibanja čestica ( $v$ ). Elektroforetska pokretljivost čestica ( $\mu_e$ ) računa se iz izmjerene brzine čestica ( $v$ ) te poznate vrijednosti primijenjenog električnog polja ( $E$ ):

$$\mu_e = \frac{v}{E} \quad (2.24.)$$

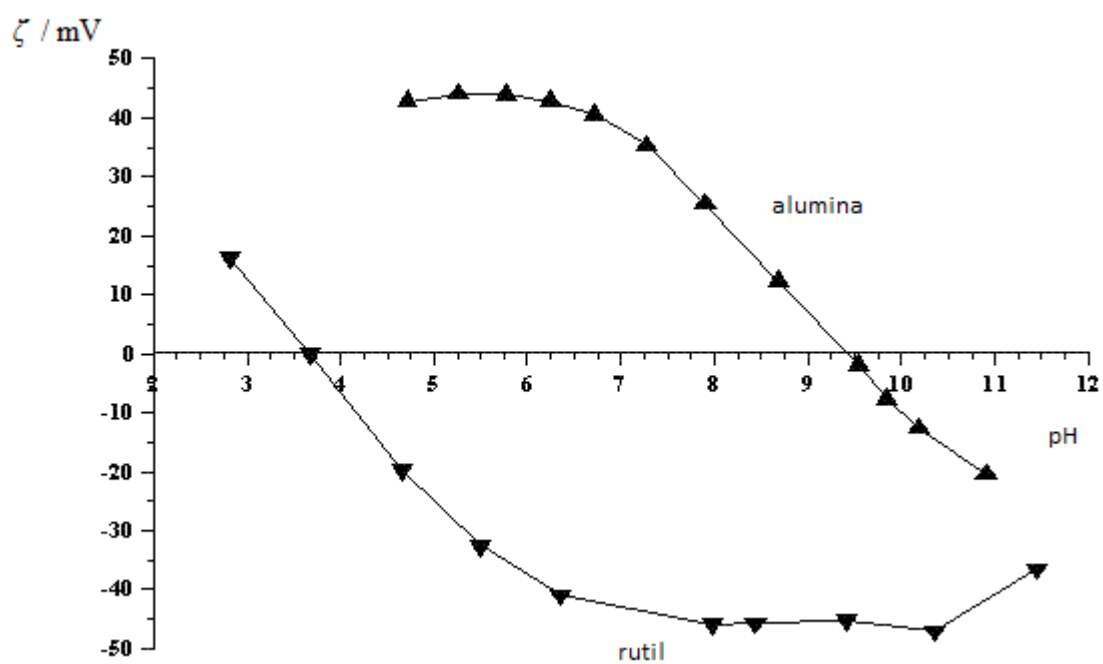
Za male čestice sfernog oblika u otopini male ionske jakosti, može se primijeniti aproksimacija Smoluchowskog<sup>8</sup> te izračunati elektrokinetički potencijal čestica ( $\zeta$ ):

$$\mu = \frac{\zeta \varepsilon}{\eta} \quad (2.25.)$$

pri čemu je  $\varepsilon$  permitivnost medija, a  $\eta$  njegova viskoznost.

Elektrokinetički potencijal svojstvo je električnog dvosloja koji je opisan u potpoglavlju 2.2.2.. Dodatno se naziva i zeta-potencijal. Mjerenje zeta-potencijala od iznimne je važnosti jer pomaže karakterizaciji koloidnih sustava. Ovisno o izmjerenim vrijednostima zeta-potencijala može se odrediti da li su čestice u koloidnom sustavu neutralne ili nabijene, bilo pozitivno ili negativno.

Izoelektrična točka koloidnog sustava može se odrediti mjerenjem zeta-potencijala tijekom promjene pH vrijednosti suspenzije koloidnog sustava. Ta vrijednost mijenja se promjenom ionske jakosti suspenzije čija se promjena postiže dodatkom elektrolita u različitim obrocima. Vrijednost pH u kojoj je zeta-potencijal jednak nuli odgovara pH vrijednosti izoelektrične točke ( $\text{pH}_{\text{iep}}$ ).<sup>27-31</sup>



Slika 2.10. Određivanje izoelektrične točke koloidnog sustava mjerenjem zeta-potencijala. Dobivena vrijednost  $\text{pH}_{\text{iep}}$  za rutil iznosi približno 3,75, dok za aluminu  $\text{pH}_{\text{iep}}$  iznosi približno 9,50.<sup>29</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

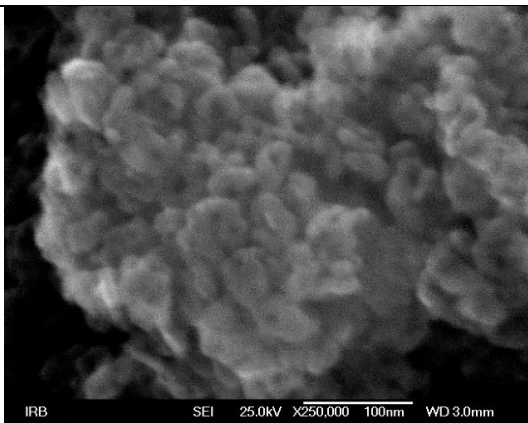
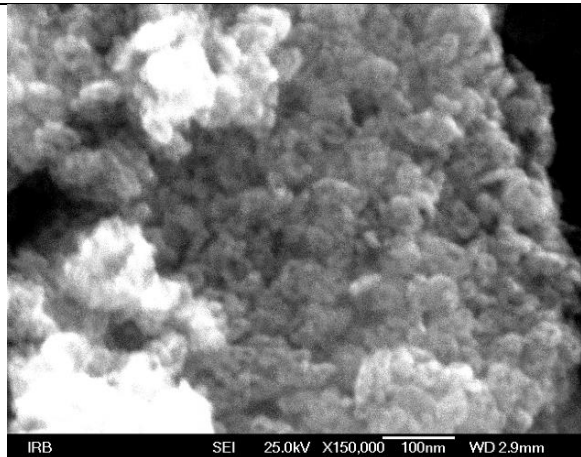
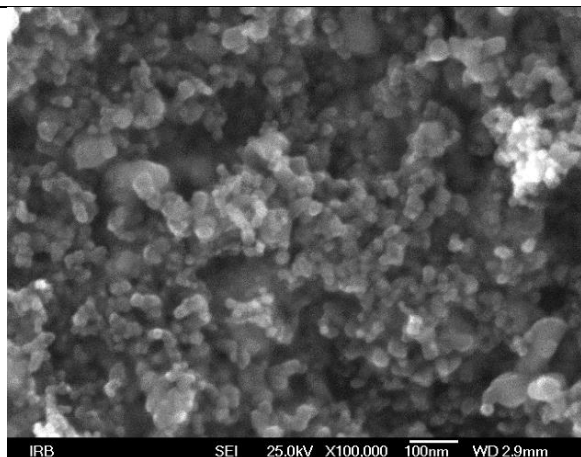
### 3.1. Materijali

Za izradu ovoga diplomskog rada korištene su sljedeće čestice:

- titanijev dioksid,  $\text{TiO}_2$ , 10 nm (T-10, 99,9 %  $\text{TiO}_2$ , anatas, *GetNanoMaterials*)
- titanijev dioksid,  $\text{TiO}_2$ , 50-70 nm (T-50-70, 99,9 %  $\text{TiO}_2$ , anatas, *GetNanoMaterials*)
- titanijev dioksid,  $\text{TiO}_2$ , 250 nm (T-P25, 99,9 %  $\text{TiO}_2$ , anatas, *Degussa*)

Čestice s kojima su provedeni eksperimenti dodatno su okarakterizirane metodama: skenirajuće elektronske mikroskopije (eng. *scanning electron microscopy*, SEM), BET tehnikom te mjerenjem difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (eng. *X-ray powder diffraction*, XRPD). SEM mjerenje provedeno je na Institutu Ruđer Bošković uređajem *JSM 7000F*. BET analiza provedena je također na Institutu Ruđer Bošković na instrumentu tvrtke *Micromeritics Instrument Corporation, Gemini V series Surface Area Analyzer*. XRPD mjerenje provedeno je na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu uređajem *Philips X'Change*.<sup>32</sup>

Tablica 3.1. Podaci o česticama TiO<sub>2</sub> (T-10, T-50-70, T-P25) dobiveni SEM, BET (specifična površina čestica) i XRPD (promjer čestica) analizom.

	SEM slike procijenjene veličine čestica	BET $s / m^2 g^{-1}$	XRPD $d / nm$
T-10		72	16
T-50-70		50-100	17
T-P25		50	19

Osim čestica korišteni su:

- natrijev klorid, NaCl, p.a. (*Sigma – Aldrich*)
- natrijev hidroksid, NaOH, p.a. (*Sigma – Aldrich*)
- klorovodična kiselina, HCl, p.a. (*VWR Chemicals*)
- standardni puferi pH = 3,0; pH = 5,0; pH = 7,0; pH = 9,0 (*Fluka*)
- komprimirani argon,  $\varphi(\text{Ar}) = 99,995 \%$  (*Messer*)
- komprimirani dušik,  $\varphi(\text{N}_2) = 99,995 \%$  (*Messer*)
- destilirana voda
- deionizirana voda

Za izradu ovoga diplomskog rada korišteni su sljedeći instrumenti i pribor:

- analitička vaga, XS 205 DU/A (*Mettler Toledo*)
- kombinirana elektroda, 3 mol dm<sup>-3</sup> KCl (*Metrohm*)
- pH – metar, 826 pH mobile (*Metrohm*)
- Faradayev kavez kućne izrade
- magnetska miješalica, 728 Stirrer (*Metrohm*)
- termostat, F12 (*Julabo*)
- uređaj za određivanje elektrokinetičkog potencijala, Zeta Potential Analyzer (*Brookhaven Instruments Corporation*)
- uređaj za automatsku potenciometrijsku titraciju, 888 Titrandu (*Metrohm*)
- uređaj za dinamičko raspršenje svjetlosti, 90 Plus (*Brookhaven Instruments Corporation*)
- uređaj za statičko raspršenje svjetlosti, Mastersizer 3000 (*Malvern Panalytical*)
- ultrazvučna sonda
- osnovni analitički pribor (odmjerne tikvice, menzure, pipete, ...)

## 3.2. Metode

### 3.2.1. Određivanje točke nul-naboja metodom masene potenciometrijske titracije

Kako bi se odredila točka nul-naboja, provedena je masena titracija (potpoglavlje 2.3.1.). Masenom titracijom može se odrediti pH<sub>∞</sub> koji u slučaju čistih metalnih oksida odgovara točki nul-naboja ako nema kiselih ili bazičnih onečišćenja. Ova metoda provodi se na način da se u



elektrolit ili vodu dodaju različite odvage metalnog oksida čija se točka nul-naboja određuje te se mjeri pH sustava. Vrijednost pH sustava se mijenja s dodatkom metalnog oksida te se ona približava konstantnoj vrijednosti koja odgovara  $pH_{\infty}$ .

Masena titracija provedena je za čestice T-10, T-50-70 te T-P25. Masena titracija provedena je na način da je pripravljena vodena otopina natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) te je u staklenu bočicu s čepom odpipetirano 5 mL pripravljene otopine i u nju su zatim dodavane različite odvage  $\text{TiO}_2$ . Nakon dodatka svake odvage, bočica je stavljena na sonikaciju ultrazvučnom sondom u trajanju od 1 minute. Sonikacija je provedena neizravno zbog velike tvrdoće  $\text{TiO}_2$  koji razbija sondu ako je u direktnom kontaktu s njom. Nakon sonikacije, za praćenje pH, u bočicu je uronjena kombinirana elektroda koja je prethodno baždarena različitim puferima s pH vrijednostima 3, 5, 7 i 9 te je na pH-metru očitana elektromotivnost iz koje je izračunat pH. Odvage su dodavane dok vrijednost pH nije postala konstantna. Masena titracija provedena je na isti način i nakon čišćenja čestica.

#### 3.2.1.1. Čišćenje čestica $\text{TiO}_2$

Zbog preniske vrijednosti  $pH_{\infty}$  dobivene masenom titracijom u usporedbi s literaturno poznatim podacima potrebno je bilo provesti čišćenje čestica  $\text{TiO}_2$ . Čišćenje je provedeno na isti način za sve čestice (T-10, T-50-70 i T-P25) i to tako da su čestice stavljene u menzuru u koju je dodana 1 L deionizirane vode. Dobivenoj suspenziji je izmjeren pH kombiniranom elektrodom prethodno baždarenom na način kako je opisano u potpoglavlju 3.2.1.. U suspenziju je zatim dodavana vodena otopina NaOH ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) dok nije postignut pH koji približno odgovara očekivanoj vrijednosti točke nul-naboja. Suspenzija je tako ostavljena stajati najmanje jedan dan kako bi došlo do taloženja čestica. Zatim je matičnica oddekantirana te joj je izmjerena provodnost. Nakon toga, matičnica je centrifugirana kako bi se čestice zaostale u matičnici istaložile. Centrifugiranje je provedeno u obrocima po 2 minute pri 5000 rpm. Postupak je ponavljan dok se provodnost matičnice nije spustila ispod  $10 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

#### 3.2.2. Odeđivanje izoelektrične točke

Izoelektrična točka određena je iz ovisnosti elektrokinetičkog potencijala o pH vrijednosti suspenzije  $\text{TiO}_2$ . Vrijednosti elektrokinetičkog potencijala izmjerene su uređajem *Zeta Potential Analyzer, Brookhaven Instruments Corporation*.

Eksperiment je proveden na način da su pripravljene suspenzije čestica  $\text{TiO}_2$  (T-10, T-50-70 i T-P25) ionskih jakosti  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$ . Suspenzije su pripravljene međusobno na isti način kako bi bile željene masene koncentracije ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ ). U staklenu bočicu prebačena je odvaga  $\text{TiO}_2$  ( $m(\text{TiO}_2) \approx 5 \text{ mg}$ ) te odpipetirano 50 mL elektrolita odgovarajuće ionske jakosti. Dobivena suspenzija je stavljena na sondiranje ultrazvučnom sondom u trajanju od 15 minuta. Zatim je provedeno mjerenje elektrokinetičkog potencijala. U bočicu sa suspenzijom uronjena je prethodno izbaždarena kombinirana elektroda. Baždarenje je provedeno s puferima pH vrijednosti: 3, 5, 7 i 9. Elektroda je korištena radi praćenja pH suspenzije koji se mijenjao dodatkom vodene otopine NaOH ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Automatskom pipetom u kivetu je odpipetirano  $\approx 1,5 \text{ mL}$  suspenzije te je uzorak stavljen u uređaj za mjerenje elektrokinetičkog potencijala. Nakon što je isti izmjeren, uzorak iz kivete je vraćen u bočicu te je ponovno podešena pH vrijednost. Mjerenje je provedeno u pH području od  $\text{pH} = 3$  do  $\text{pH} = 10$ .

### 3.2.3. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Kako bi se odredila raspodjela veličine čestica  $\text{TiO}_2$  u suspenziji, proveden je eksperiment dinamičkog raspršenja svjetlosti na česticama. Mjerenja su provedena na uređaju za dinamičko raspršenje svjetlosti.

Eksperimenti su provedeni na način da je provedena titracija (u istu suspenziju dodavan je elektrolit u obrocima i nakon svakog dodatka određena je veličina čestica) te na način da je u svakoj suspenziji podešen pH unaprijed (*batch* eksperiment). Za *batch* eksperiment korištene su čestice T-50-70. Dva eksperimenta su provedena kako bi se potvrdila ispravnost samog mjerenja i kako bi se provjerilo utječe li duljina sonikacije na rezultate mjerenja.

#### Titracijski eksperiment

Za titraciju suspenzije čiji je  $\text{pH} \approx 3$  pripremljene su suspenzije čestica  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ ) na način da je u staklenu bočicu stavljena odvaga  $\text{TiO}_2$  ( $m(\text{TiO}_2) \approx 5 \text{ mg}$ ) te je dodano 50 mL klorovodične kiseline ( $c(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Suspenzije su zatim tretirane kontinuiranim načinom rada ultrazvučne sonde u trajanju od 2 minute. Također je pripremljena ishodna otopina natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) koja je dodavana u suspenziju radi podešavanja ionske jakosti. Automatskom pipetom u kivetu je odpipetirano  $\approx 1,5 \text{ mL}$  pripremljene suspenzije bez dodatka NaCl. Kiveta je stavljena u uređaj za DLS te je provedeno

mjerenje. Nakon mjerenja sadržaj iz kivete je vraćen u staklenu bočicu. Iduća mjerenja su provedena na isti način, ali s dodacima otopine NaCl u različitim obrocima kako bi se postigle ionske jakosti suspenzije od  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  do  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Nakon svakog dodatka suspenzija je tretirana sondom u trajanju od 2 minute te je napravljeno mjerenje kako je prethodno opisano.

Za titraciju suspenzije čiji je  $\text{pH} \approx 7$  pripremljene su suspenzije čestica  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ ) na način da je u staklenu bočicu stavljena odvaga  $\text{TiO}_2$  ( $m(\text{TiO}_2) \approx 5 \text{ mg}$ ) te je dodano 50 mL deionizirane vode. Suspenzije su zatim tretirane kontinuiranim načinom rada ultrazvučne sonde u trajanju od 2 minute. Također je pripremljena ishodna otopina natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) koja je dodavana u suspenziju radi podešavanja ionske jakosti. Automatskom pipetom u kivetu je odpipetirano  $\approx 1,5 \text{ mL}$  pripremljene suspenzije bez dodatka NaCl. Kiveta je stavljena u uređaj za DLS te je provedeno mjerenje. Nakon mjerenja sadržaj iz kivete je vraćen u staklenu bočicu. Iduća mjerenja su provedena na isti način, ali s dodacima otopine NaCl u različitim obrocima kako bi se postigle ionske jakosti suspenzije od  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  do  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Nakon svakog dodatka suspenzija je tretirana sondom u trajanju od 2 minute te je napravljeno mjerenje kako je prethodno opisano.

#### Batch eksperiment

Pripremljena je suspenzija  $\text{TiO}_2$  ( $m(\text{TiO}_2) \approx 5 \text{ mg}$ ) u klorovodičnoj kiselini. Dodatno su pripremljene četiri staklene bočice s vodenim otopinama natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ). U svakoj bočici je bio različit volumen vodene otopine natrijeva klorida kako bi se postigla različita ionska jakost suspenzije. Podaci o volumenu NaCl i ionskoj jakosti suspenzije prikazani su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Priprema suspenzija za *batch* eksperiment mjerenja veličine čestica DLS metodom.

n	$I_c / \text{mol dm}^{-3}$	$V(\text{NaCl})_{\text{dod}} / \text{mL}$
0	0,001	0,0000
1	0,005	0,0060
2	0,01	0,0100
3	0,05	0,0502
4	0,01	0,1010

Pripremljena suspenzija  $\text{TiO}_2$  u klorovodičnoj kiselini tretirana je ultrazvukom 3 minute te je provedeno DLS mjerenje bez dodatka natrijeva klorida. Nakon provedenog mjerenja veličine čestica  $\text{TiO}_2$  u suspenziji bez dodatka natrijeva klorida, odpipetirano je po 10 mL te suspenzije u svaku od četiri bočice s različitom koncentracijom natrijeva klorida. Svaka bočica je zatim tretirana ultrazvukom 3 minute te je provedeno DLS mjerenje.

#### 3.2.4. Statičko raspršenje svjetlosti

Pored dinamičkog raspršenja svjetlosti, za određivanje veličina čestica korištena je i metoda statičkog raspršenja svjetlosti. Ponovljeni su eksperimenti provedeni na uređaju za DLS kako bi se usporedili dobiveni rezultati. Mjerenja su provedena na uređaju za statičko raspršenje svjetlosti, Mastersizer 3000.

Mjerenje statičkog raspršenja svjetlosti na česticama  $\text{TiO}_2$  je provedeno u suspenziji u kojoj je  $\text{pH} \approx 3$ , a čestice su pozitivno nabijene te u suspenziji u kojoj je  $\text{pH} \approx 6,4$  što odgovara vrijednosti  $\text{pH}_{\text{iep}}$  za suspenziju  $\text{TiO}_2$ . Za izvedbu eksperimenta pri  $\text{pH} \approx 3$ , pripremljena je suspenzija čestica  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,01 \text{ g L}^{-1}$ ) u vodenoj otopini klorovodične kiseline, dok je za provođenje eksperimenta pri  $\text{pH} \approx 6,4$  pripremljena suspenzija  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,01 \text{ g L}^{-1}$ ) u deioniziranoj vodi. Pripremljena je i vodena otopina natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) na način kako je opisano u prethodnom poglavlju koja služi za podešavanje ionske jakosti.

Za provođenje eksperimenta pri  $\text{pH} \approx 3$  suspenzija je pripremljena na način da su u staklenu čašu s 500 mL klorovodične kiseline ( $c(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) dodane čestice  $\text{TiO}_2$  ( $m(\text{TiO}_2) \approx 5 \text{ mg}$ ) te je suspenzija tretirana ultrazvučnom sondom u trajanju od 1 minute. Nakon toga je pokrenuta miješalica s postavkama vrtnje od 2040 rpm i pokrenuto mjerenje suspenzije bez dodatka elektrolita. Svako mjerenje sastoji se od mjerenja pet točaka radi dobivanja točnijih rezultata. Nakon provedenog mjerenja, u obrocima je dodavan natrijev klorid kao elektrolit za postizanje različitih ionskih jakosti čija se vrijednost u otopini kretala između  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Nakon svakog dodatka suspenzija je tretirana ultrazvučnom sondom u trajanju od 1 minute, miješalica je podešena na 2040 rpm i pokrenuto je mjerenje koje se, također sastoji od mjerenja pet uzastopnih mjerenja.

Tablica 3.2. Dodaci vodene otopine natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u suspenziju  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,01 \text{ g L}^{-1}$ ) radi postizanja različitih ionskih jakosti pri provedbi eksperimenta statičkog raspršenja svjetlosti pri  $\text{pH} \approx 3$ .

n	$V(\text{NaCl}) / \text{mL}$	$I_c / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,0000	0,0010
2	0,1000	0,0020
3	0,3001	0,0050
4	0,5004	0,0100
5	1,5027	0,0249
6	2,5120	0,0498
7	5,0492	0,0993

Za provođenje eksperimenta pri  $\text{pH} \approx 6,4$  suspenzija je pripravljena na način da su u staklenu čašu s 500 mL deionizirane vode dodane čestice  $\text{TiO}_2$  ( $m(\text{TiO}_2) \approx 5 \text{ mg}$ ) te je suspenzija tretirana ultrazvučnom sondom u trajanju od 1 minute. Nakon toga je pokrenuta miješalica s postavkama vrtnje od 2040 rpm i pokrenuto mjerenje suspenzije bez dodatka elektrolita. Nakon provedenog mjerenja, dodavan je elektrolit u obrocima za postizanje različitih ionskih jakosti čija se vrijednost kretala između  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Nakon svakog dodatka suspenzija je tretirana ultrazvučnom sondom u trajanju od 1 minute, miješalica je podešena na 2040 rpm i pokrenuto je mjerenje.

Tablica 3.3. Dodaci vodene otopine natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u suspenziju  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,01 \text{ g L}^{-1}$ ) radi postizanja različitih ionskih jakosti pri provedbi eksperimenta statičkog raspršenja svjetlosti pri  $\text{pH} \approx 6,4$ .

n	$V(\text{NaCl}) / \text{mL}$	$I_c / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,0000	0,0000
2	0,1000	0,0010
3	0,2000	0,0020
4	0,3001	0,0050
5	0,5005	0,0100
6	1,5030	0,0249
7	2,5125	0,0498
8	5,0502	0,0993

### 3.2.5. Potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije

Potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije korištene su kao metoda za određivanje površinske gustoće naboja  $\text{TiO}_2$  i određivanje  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . Izvedene su potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije s česticama  $\text{TiO}_2$  (T-10, T-50-70 i T-P25) pri različitim ionskim jakostima elektrolita ( $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Titracije su provedene na uređaju za automatsku potenciometrijsku titraciju, 888 Titrandu.

Za provođenje ovog eksperimenta pripravljene su vodene otopine elektrolita različitih ionskih jakosti iz natrijeva klorida i ishodne vodene otopine klorovodične kiseline kako je prikazano u tablici 3.4.

Tablica 3.4. Priprava vodenih otopina elektrolita različitih ionskih jakosti iz natrijeva klorida i ishodne vodene otopine klorovodične kiseline.

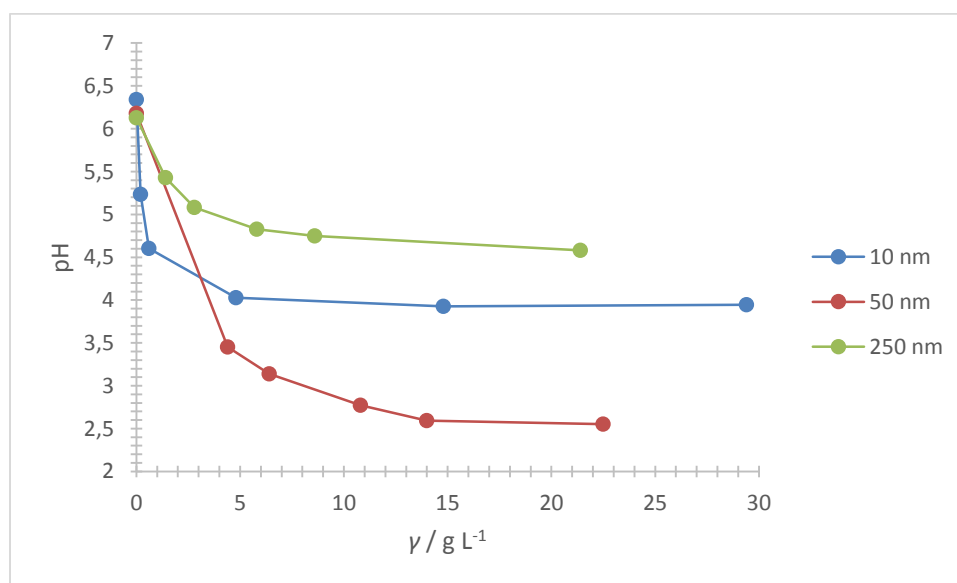
$I_c / \text{mol dm}^{-3}$	$m(\text{NaCl}) / \text{mg}$	$c(\text{HCl}) / \text{mol dm}^{-3}$	$V_{\text{sustav}} / \text{mL}$
0,1	525,96	0,01	100
0,01	52,59	0,01	100
0,002	5,844	0,001	100

Pripravljene su i suspenzije  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 3 \text{ g L}^{-1}$ ) sa svim uzorcima čestica i pri svim ionskim jakostima. Suspenzije su prije titracija tretirane ultrazvučnom sondom u trajanju od 15 minuta pri čemu je sonda radila kontinuiranim načinom rada. Za titraciju je u termostatiranu ćeliju odpipetiran alikvot od 20 mL elektrolita, odnosno suspenzije, ovisno je li provedeno mjerenje s dodatkom ili bez dodatka čestica  $\text{TiO}_2$ . Za praćenje pH u ćeliju je postavljena kombinirana elektroda prethodno baždarena puferima vrijednosti: 3, 5, 7 i 9. Inertna atmosfera osigurana je dovodom argona koji je spriječio otapanje ugljikova dioksida tijekom reakcije. Za sve veličine čestica pri svim ionskim jakostima provedena je automatska titracija vodenom otopinom NaOH ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Vrijeme između dodataka NaOH bilo je 180 s, odnosno 300 s, ovisno o eksperimentu. Otopina elektrolita bez dodanih čestica (*blank* otopina) je titrirana jednom, a suspenzije su titrirane dva puta. Suspenzija je tijekom čitave titracije miješana magnetskom miješalicom.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

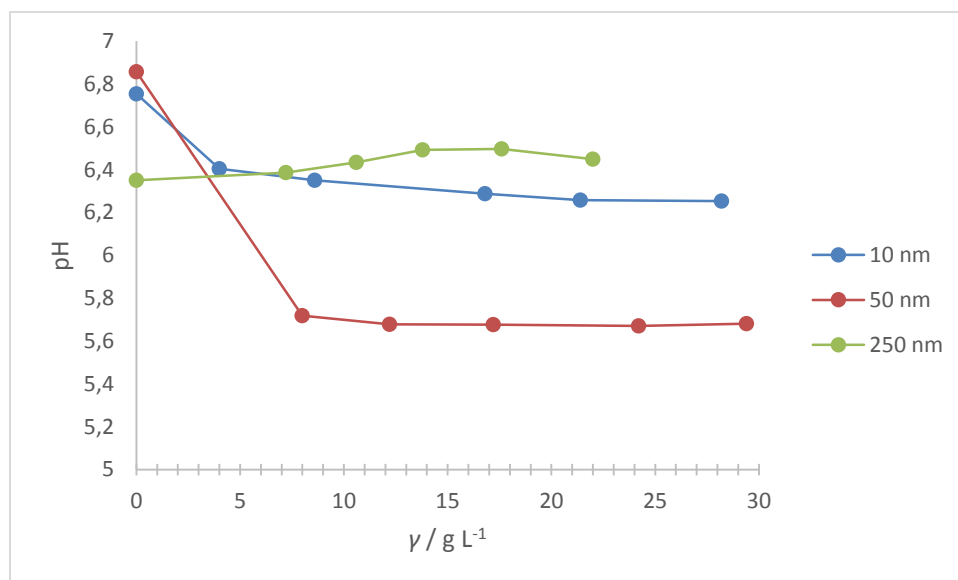
### 4.1. Određivanje točke nul-naboja

Točke nul-naboja suspenzije  $\text{TiO}_2$  određene su masenom titracijom. Mjerenje je provedeno s česticama  $\text{TiO}_2$  (T-10, T-50-70 i T-P25) te su određene točke nul-naboja za sve tri vrste čestica. Kako je rečeno, masena titracija zasniva se na dodavanju suhog praha u vodenu otopinu elektrolita pri čemu se postižu različite pH vrijednosti suspenzije. Kada ta vrijednost postane stalna, ona se smatra točkom nul-naboja, ako je uzorak čist. Pri izvedbi ovog eksperimenta određene su vrijednosti  $\text{pH}_\infty$ . Masena titracija je provedena pri ionskoj jakosti  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  uz dodatak natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Rezultati su prikazani na slikama 4.1. i 4.2. te u tablici 4.1. Treba napomenuti kako crte kojima su spojene točke nisu funkcije, već se tu nalaze radi lakšeg određivanja vrijednosti  $\text{pH}_\infty$ .



Slika 4.1. Masena titracija neočišćenih čestica  $\text{TiO}_2$  različitih veličina pri ionskoj jakosti  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  uz dodatak natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .





Slika 4.2. Masena titracija očišćenih čestica  $\text{TiO}_2$  različitih veličina pri ionskoj jakosti  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  uz dodatak natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

Tablica 4.1. Vrijednosti  $\text{pH}_\infty$  dobivene masenom titracijom za čestice različitih veličina prije i nakon čišćenja čestica.

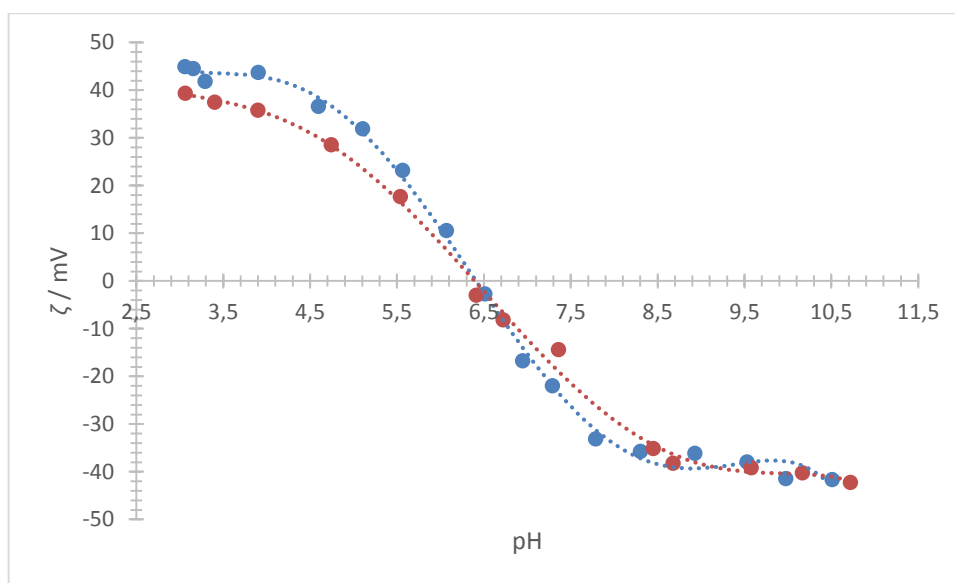
Uzorak	$\text{pH}_\infty$ (nečiste), $\gamma > 20 \text{ g L}^{-1}$	$\text{pH}_\infty$ (čiste) = $\text{pH}_{\text{pzc}}$
T-10	3,9	6,2
T-50-70	2,6	5,7
T-P25	4,6	6,4

Izrazito niske vrijednosti  $\text{pH}_\infty$  dobivene masenim titracijama neočišćenih uzoraka  $\text{TiO}_2$  ukazuju na prisutnost kiselinskih nečistoća u česticama  $\text{TiO}_2$ .<sup>11</sup> Iz tog razloga provedeno je čišćenje čestica višestrukim ispiranjem nakon čega je ponovljena masena titracija. Vrijednosti  $\text{pH}_\infty$  za čestice T-10 i T-P25 nakon čišćenja odgovarale su literaturnim podacima<sup>11</sup> prema kojima  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  za čestice  $\text{TiO}_2$  iznosi 6,2. Za čestice T-50-70 vrijednost  $\text{pH}_\infty$  odstupa od očekivane vrijednosti  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . Ovo odstupanje može se pripisati onečišćenju uzorka (proizvođač je deklarirao prisutnost 1 % sumpora u uzorku) ili različitim kristalnim ploham na površini čestica anatasa. Također, rezultati XRPD analize pokazuju da su uzorci T-10 i T-50-70 fazno čisti anatas, dok uzorak T-P25 nije fazno čist.<sup>11</sup> Rezultati XRPD analize daju i podatke o primarnoj veličini čestica u uzorku te je ona za sva tri ispitivana uzorka slična (15-20 nm). Metodom dinamičkog raspršenja

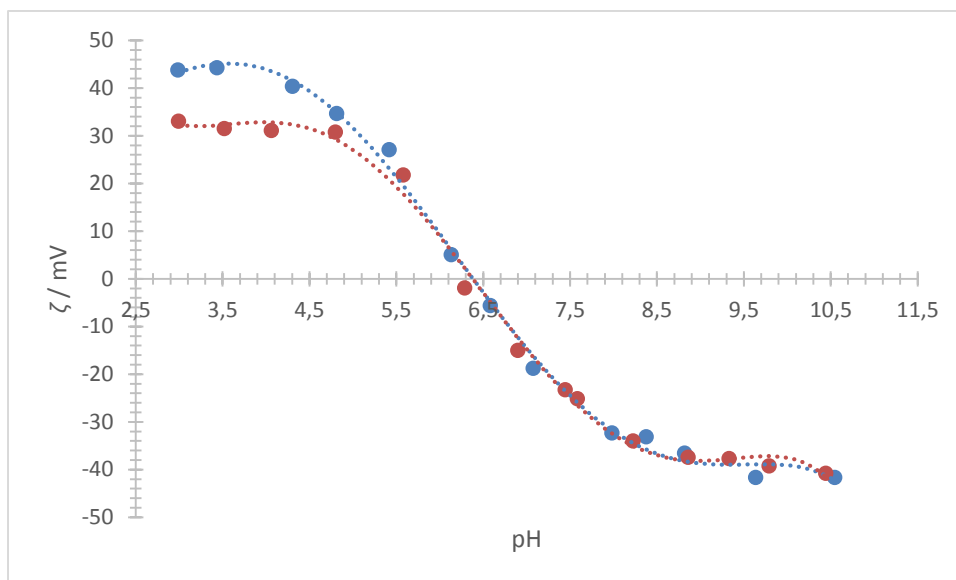
svjetlosti na česticama određen je hidrodinamički radijus koji daje veličinu agregata zajedno s ionskom atmosferom oko čestice (potpoglavlje 4.3.1, slika 4.6.). Pri niskoj ionskoj jakosti hidrodinamički promjer svih istraživanih uzoraka također je sličan (300 nm). Iz svega navedenog može se zaključiti da na rezultate masene titracije i vrijednost  $pH_{\infty}$  utječe veličina agregata, a ne primarna veličina čestica.

## 4.2. Određivanje izoelektrične točke

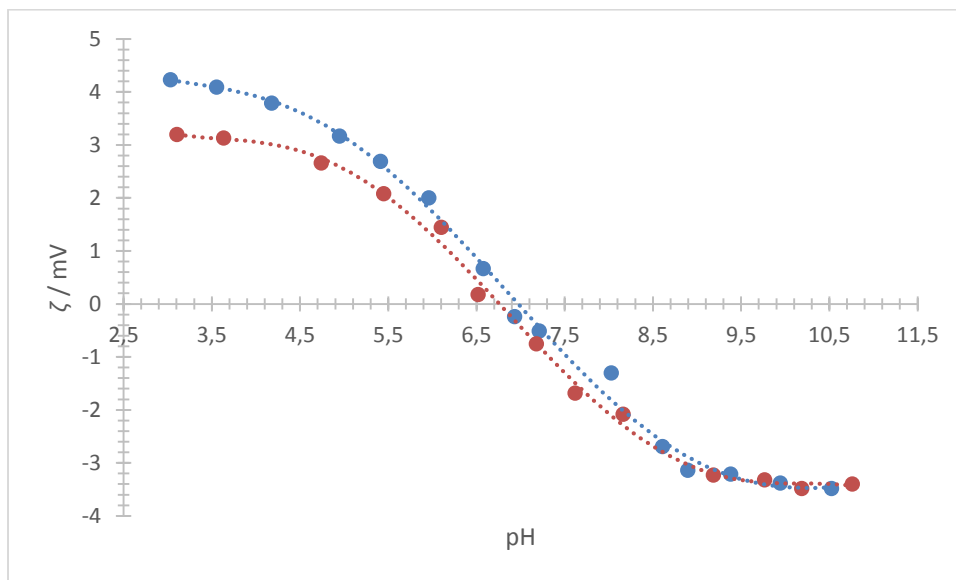
Vrijednost izoelektrične točke suspenzije čestica  $TiO_2$  određena je iz ovisnosti elektrokinetičkog potencijala o pH vrijednosti suspenzije. Mjerenje je provedeno za čestice  $TiO_2$  (T-10, T-50-70 i T-P25) pri ionskim jakostima suspenzije od  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$ . Kao elektrolit je korišten natrijev klorid ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Rezultati dobiveni mjerenjem sadržavali su informacije o elektrokinetičkom potencijalu za različite pH vrijednosti suspenzije, a izoelektrična točka određena je kao vrijednost pH pri kojoj vrijednost elektrokinetičkog potencijala mijenja predznak iz pozitivnog u negativan. Rezultati su prikazani na slikama 4.3.-4.5. te u tablici 4.2.



Slika 4.3. Elektrokinetički potencijal čestica T-10 ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ ) tijekom titracije vodenom otopinom NaOH ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri ionskim jakostima  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  (plava krivulja) i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$  (crvena krivulja).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ . Krivulje su aproksimirane polinomom petog stupnja.



Slika 4.4. Elektrokinetički potencijal čestica T-50-70 ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ ) tijekom titracije vodenom otopinom NaOH ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri ionskim jakostima  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  (plava krivulja) i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$  (crvena krivulja).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ . Krivulje su aproksimirane polinomom petog stupnja.



Slika 4.5. Elektrokinetički potencijal čestica T-P25 ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ ). tijekom titracije vodenom otopinom NaOH ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri ionskim jakostima  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  (plava krivulja) i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$  (crvena krivulja).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ . Krivulje su aproksimirane polinomom petog stupnja.

Tablica 4.2. Vrijednosti izoelektričnih točki za čestice TiO<sub>2</sub> (T-10, T-50-70 i T-P25) pri različitim ionskim jakostima ( $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$ ) određene elektrokinetičkim mjerenjima.

Uzorak	pH <sub>iep</sub>	
	$I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$	$I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$
T-10	6,4	6,4
T-50-70	6,3	6,4
T-P25	6,8	6,6

Iz prikazanih rezultata (Tablica 4.2.) vidljivo je da su dobivene približno jednake vrijednosti izoelektrične točke za sve veličine čestica pri svim ionskim jakostima. Navedene vrijednosti minimalno odstupaju od literaturno poznatih podataka u kojima je vrijednost  $\text{pH}_{\text{iep}} \approx 6,4$ .<sup>1</sup>

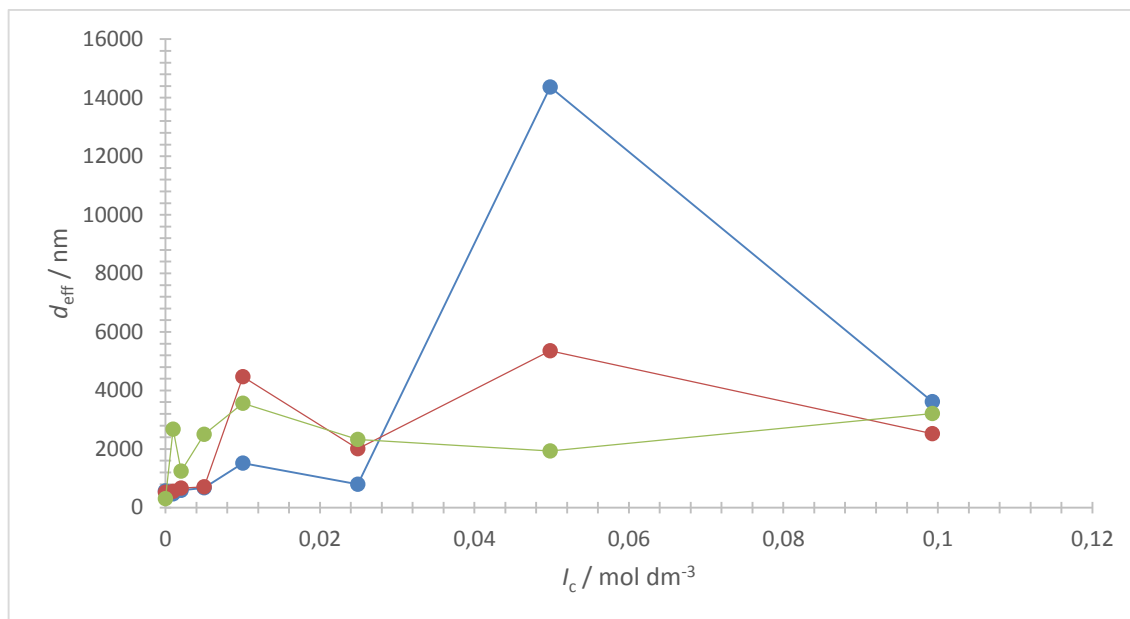
Uspoređujući vrijednosti izoelektričnih točaka dobivenih elektroforezom i vrijednosti točkaka nul-naboja dobivenih potenciometrijskom masenom titracijom (potpoglavlje 4.1.) doneseno je nekoliko zaključaka. Točke nul-naboja uvijek se nalaze u kiselijem području, odnosno pri nižim pH vrijednostima od izoelektričnih točaka što govori o tome da je vjerojatno veća asocijacija natrijevih iona na površinu dok kloridni ioni ostaju dalje od površine. Također, pri masenoj titraciji, masena gustoća suspenzije je  $\approx 25 \text{ g L}^{-1}$ , dok je kod elektroforeze ona  $\approx 0,1 \text{ g L}^{-1}$  što je znatno manje. Iz tog razloga, ukoliko je zaostalo kiselinah nečistoća nakon čišćenja čestica, one dolaze više do izražaja u eksperimentu potenciometrijske masene titracije.

### 4.3. Određivanje veličine čestica

Veličina čestica svih uzoraka (T-10, T-50-70 i T-P25) TiO<sub>2</sub> određena je na dva načina: dinamičkim i statičkim raspršenjem svjetlosti.

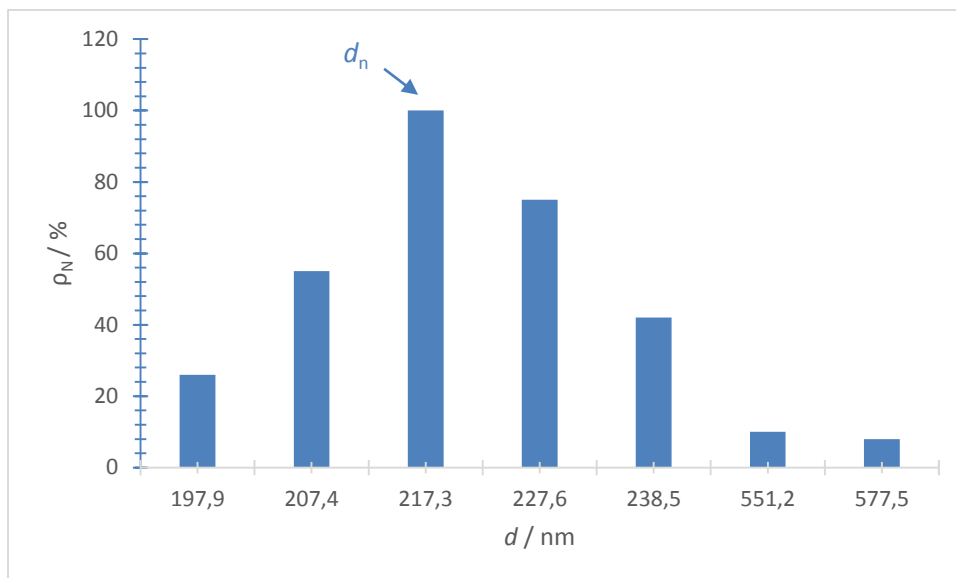
#### 4.3.1. Određivanje veličine čestica dinamičkim raspršenjem svjetlosti

Pri određivanju veličine čestica TiO<sub>2</sub> dinamičkim raspršenjem svjetlosti promatrano je kako se mijenja hidrodinamički promjer ( $d_{\text{eff}}$ ) čestica pri povećanju ionske jakosti suspenzije TiO<sub>2</sub> pri pH bliskom izoelektričnoj točki ( $\text{pH} \approx 6,4$ ). Također je mjerena ovisnost raspodjele čestica prema broju o ionskoj jakosti. Mjerenje je provedeno za čestice TiO<sub>2</sub> (T-10, T-50-70 i T-P25).

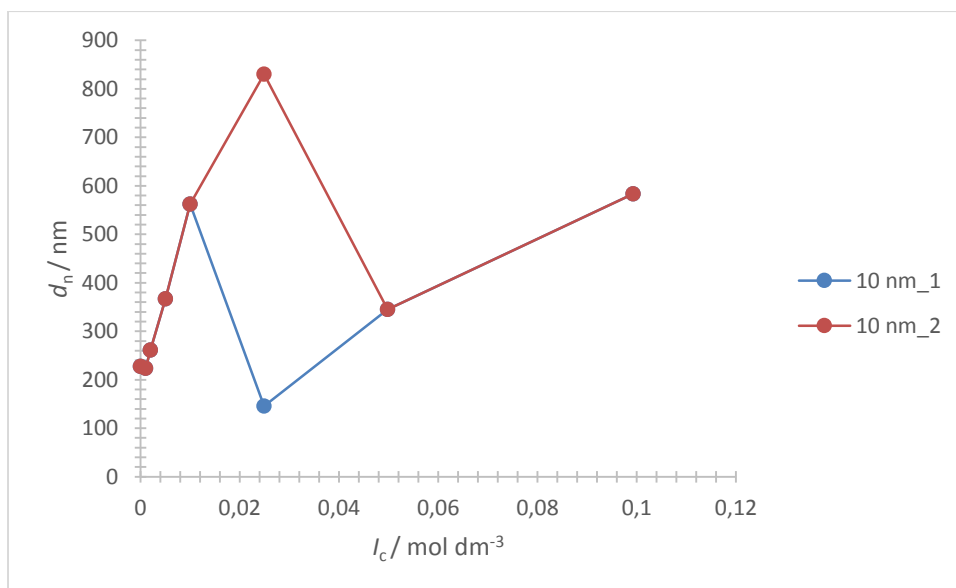


Slika 4.6. Utjecaj ionske jakosti na hidrodinamički promjer različitih čestica  $\text{TiO}_2$  (T-10 (plavo), T-50-70 (crveno), T-P25 (zeleno)) pri  $\text{pH} \approx 6,4$  određen dinamičkim raspršenjem svjetlosti. Promjena ionske jakosti postignuta je dodatkom natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ . (Crte kojima su točke povezane nisu funkcije, već su one vodilja oku radi boljeg prikaza skupa podataka).

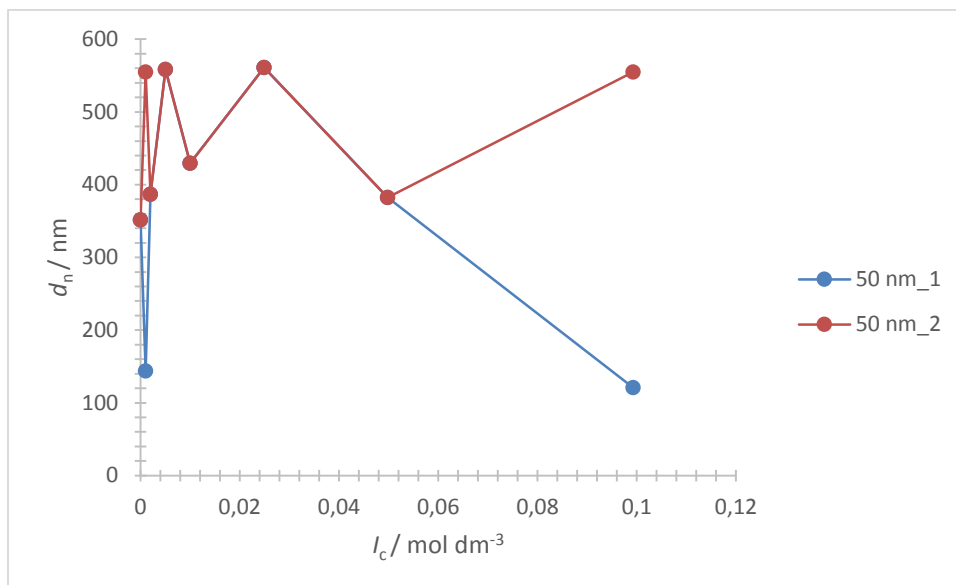
Iz rezultata mjerenja dinamičkog raspršenja svjetlosti u suspenzijama  $\text{TiO}_2$  različitih uzoraka (T-10, T-50-70 i T-P25) dobivene su raspodjele veličine čestica prema broju (slika 4.7.). Iz podataka o raspodjeli veličine čestica, dobivenih na slici 4.7., očitani su maksimumi ( $d_n$ ) te je prikazana njihova ovisnost o ionskoj jakosti suspenzije. Iz prikaza raspodjele veličine čestica prema broju o ionskoj jakosti suspenzije dobivene su informacije o veličini čestica u suspenziji. U većini uzoraka zapažena je monomodalna raspodjela, odnosno u suspenzijama su bile prisutne samo čestice određene veličine. U nekoliko je uzoraka primjećena bimodalna raspodjela. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 4.8.-4.10.



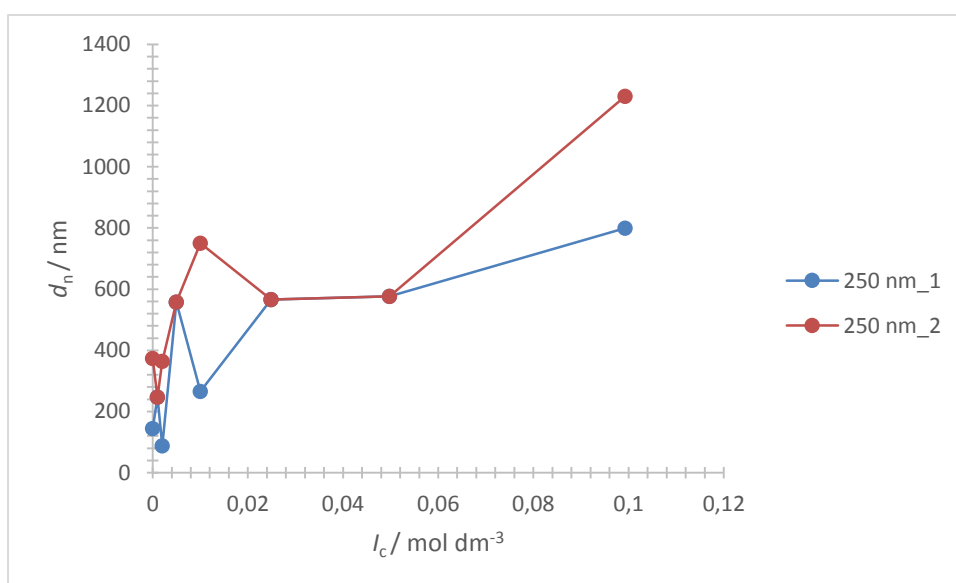
4.7. Raspodjela veličine prema broju čestica T-50-70 u suspenziji pri  $\text{pH} \approx 6,4$  i ionskoj jakosti  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  određena dinamičkim raspršenjem svjetlosti.  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .



Slika 4.8. Utjecaj ionske jakosti na hidrodinamički promjer ( $d_n$ ) čestica  $\text{TiO}_2$  (T-10) prema broju suspenzije pri  $\text{pH} \approx 6,4$  uz dodatak natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) kao elektrolita.  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .



Slika 4.9. Utjecaj ionske jakosti na hidrodinamički promjer ( $d_n$ ) čestica  $\text{TiO}_2$  (T-50-70) prema broju suspenzije pri  $\text{pH} \approx 6,4$  uz dodatak natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) kao elektrolita.  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .



Slika 4.10. Utjecaj ionske jakosti na hidrodinamički promjer ( $d_n$ ) čestica  $\text{TiO}_2$  (T-P25) prema broju suspenzije pri  $\text{pH} \approx 6,4$  uz dodatak natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) kao elektrolita.  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

Iz rezultata eksperimenta dinamičkog raspršenja svjetlosti na česticama  $\text{TiO}_2$  vidljivo je kako veličina čestica ovisi o ionskoj jakosti suspenzije. Porastom ionske jakosti hidrodinamički

promjer čestica  $\text{TiO}_2$  raste. Povećanje veličine čestica može se objasniti agregacijom. Pri većim ionskim jakostima smanjuju se odbojne elektrostatske interakcije te prevladavaju privlačne sile zbog čega dolazi do nastajanja agregata. Također, izmjereni hidrodinamički promjeri čestica veći su od vrijednosti koje je naveo proizvođač uzoraka, kao i od vrijednosti dobivenih SEM-om i XRPD-om (tablica 3.1.). Razlog tome je što su već u početnoj suspenziji prisutni agregati, kao i to što hidrodinamički radijus uključuje i debljinu ionskog sloja oko čestica. Mjerenja su provedena pri pH-vrijednosti bliskoj izoelektričnoj točki, a pri tim uvjetima površina  $\text{TiO}_2$  čestica je nenabijena što pogoduje pojavi agregacije.

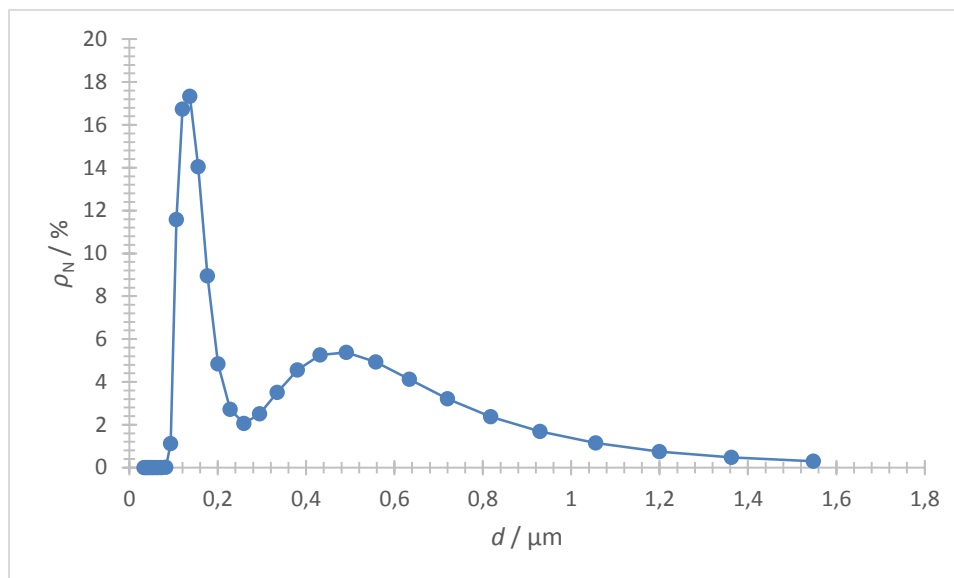
Promatrajući ovisnost raspodjele čestica o ionskoj jakosti suspenzije vidljivo je da u uzorcima (T-10, T-50-70, T-P25) dolazi većinom do monomodalne raspodjele, dok je bimodalna raspodjela prisutna samo pri nekoliko ionskih jakosti.

#### 4.3.2. *Određivanje veličine čestica statičkim raspršenjem svjetlosti*

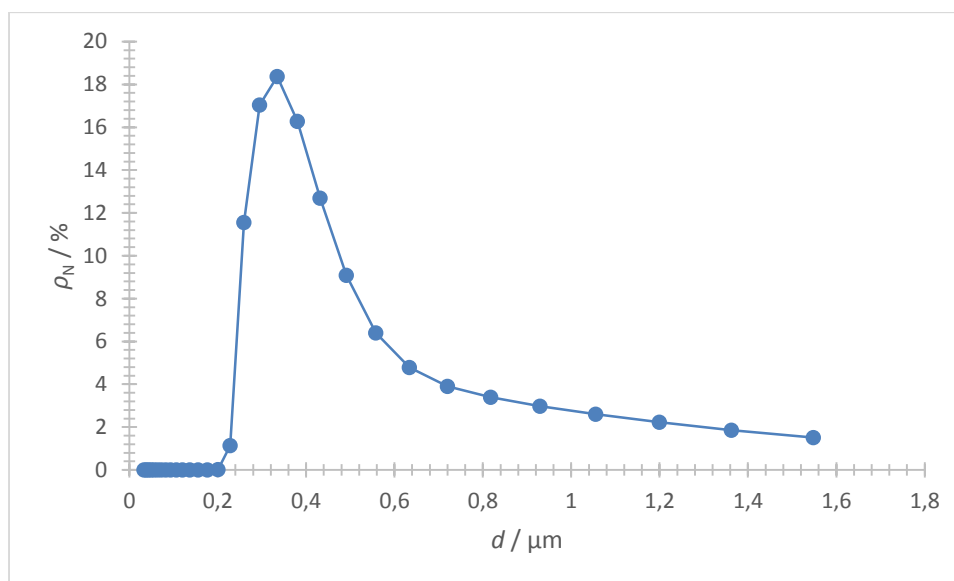
Mjerenje statičkog raspršenja svjetlosti na česticama  $\text{TiO}_2$  (T-50-70) provedeno je pri istim uvjetima kao i mjerenje dinamičkog raspršenja svjetlosti na tim česticama kako bi se usporedili dobiveni rezultati. Mjerenje je provedeno pri pH vrijednostima 3 i 6,4 te uz dodatak natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Ove pH vrijednosti izabrane su iz razloga što su čestice  $\text{TiO}_2$  pri  $\text{pH} \approx 3$  pozitivno nabijene, a pri  $\text{pH} \approx 6,4$  nisu nabijene pa se iz tog podatka želi odrediti kako naboj čestica u suspenziji utječe na veličinu čestica odnosno nastanak agregata.

Podaci dobiveni mjerenjem dali su informacije o tome koliko u suspenziji ima čestica pojedine veličine što je grafički prikazano kao ovisnost gustoće čestica prema broju o veličini čestica na slikama 4.11. i 4.12. za mjerenja provedena pri  $\text{pH} \approx 3$  i  $\text{pH} \approx 6,4$ . Pri svakoj ionskoj jakosti provedeno je pet mjerenja tijekom pet minuta (potpoglavlje 3.2.4.), dok su na slikama prikazani rezultati samo jednog mjerenja radi lakšeg razumijevanja sadržaja. U prvih pet minuta, tj. pri najmanjoj ionskoj jakosti dolazi do agregacije čestica i smanjuje se broj malih čestica, a broj velikih čestica raste.



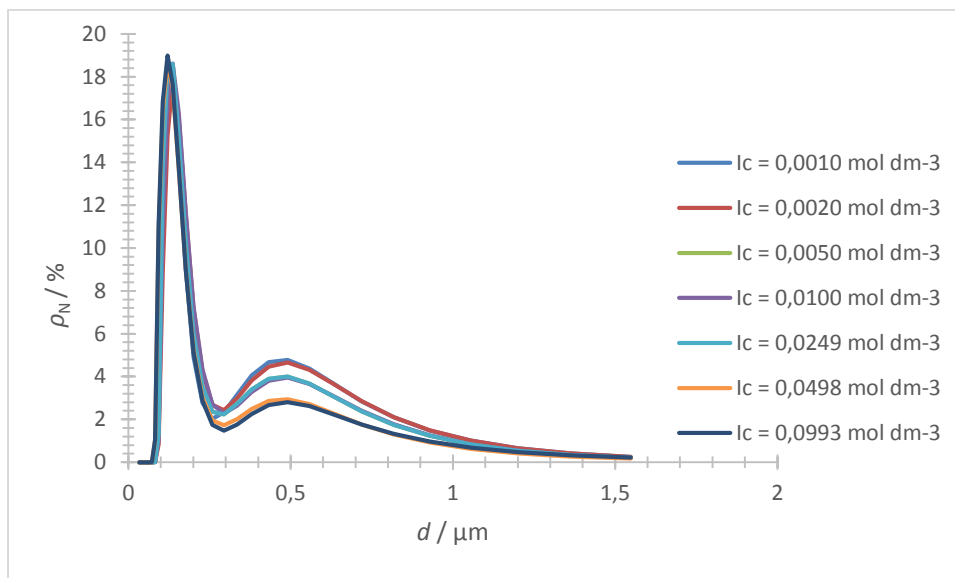


Slika 4.11. Raspodjela veličine čestica T-50-70 prema broju dobivena mjerenjem statičkog raspršenja svjetlosti na česticama  $\text{TiO}_2$  pri  $\text{pH} \approx 3$  i  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  uz dodatak natrijeva klorida kao elektrolita ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .



Slika 4.12. Raspodjela veličine čestica T-50-70 prema broju dobivena mjerenjem statičkog raspršenja svjetlosti na česticama  $\text{TiO}_2$  pri  $\text{pH} \approx 6,4$  i  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  uz dodatak natrijeva klorida kao elektrolita ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

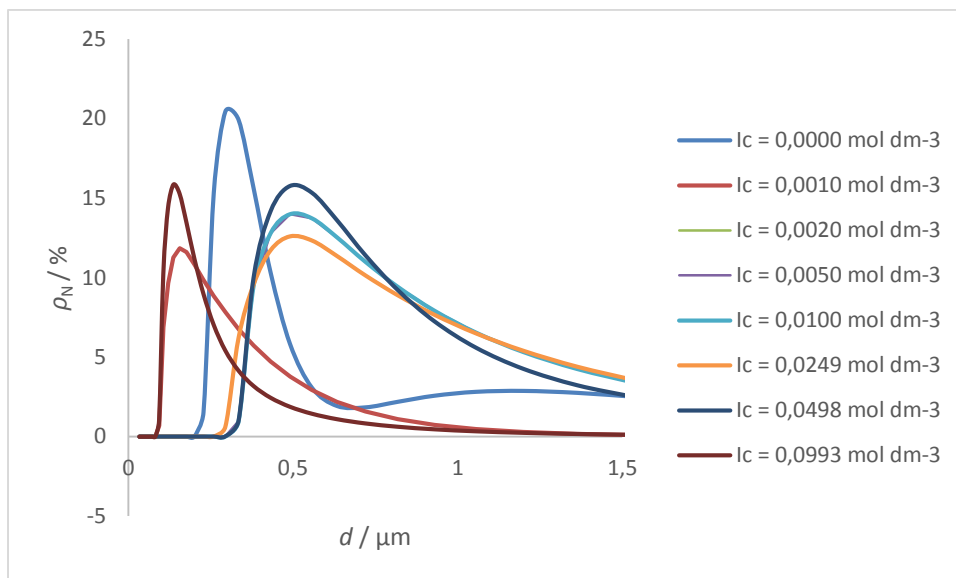
Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako pri mjerenju statičkog raspršenja svjetlosti na česticama u suspenziji u kojoj je  $\text{pH} \approx 3$  dolazi do pojave dva maksimuma, odnosno čestice se najviše pojavljuju pri dvjema veličinama,  $d \approx 160 \text{ nm}$  i  $d \approx 500 \text{ nm}$ .



Slika 4.13. Raspodjela veličine čestica T-50-70 tijekom mjerenja statičkog raspršenja svjetlosti pri  $\text{pH} \approx 3$  uz dodatak natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) kao elektrolita.  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

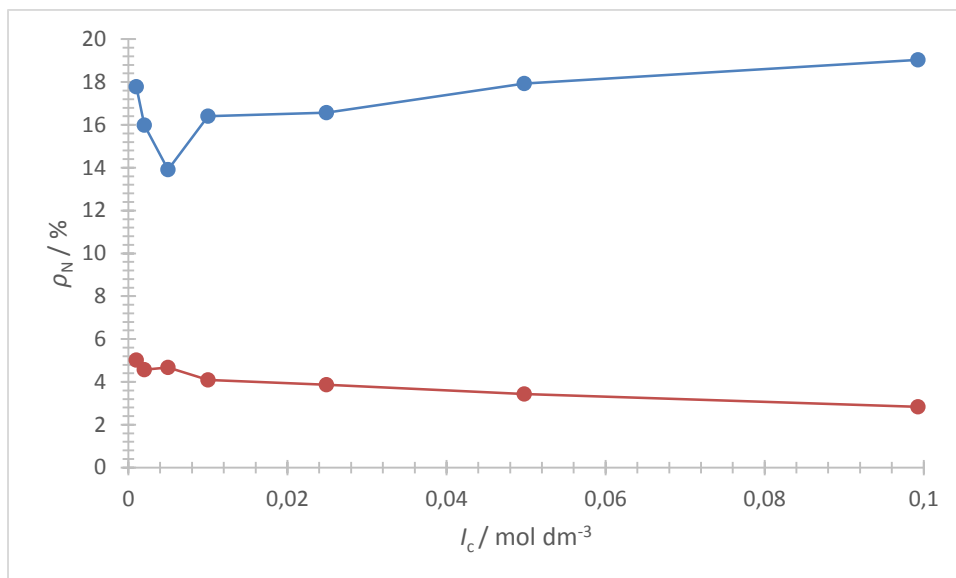
Uspoređujući sliku 4.13. sa slikom 4.9., vidljivo je kako maksimumi veličine čestica dobiveni metodom statičkog raspršenja svjetlosti na česticama  $\text{TiO}_2$  pri  $\text{pH} \approx 3$  i  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  odgovaraju vrijednostima veličine čestica T-50-70 dobivenih metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti pri istom sastavu otopine.

Pri mjerenju statičkog raspršenja svjetlosti na česticama u suspenziji u kojoj je  $\text{pH} \approx 6,4$  prisutan jedan maksimum odnosno najviše je čestica jedne veličine. Ta veličina ovisi o ionskoj jakosti.

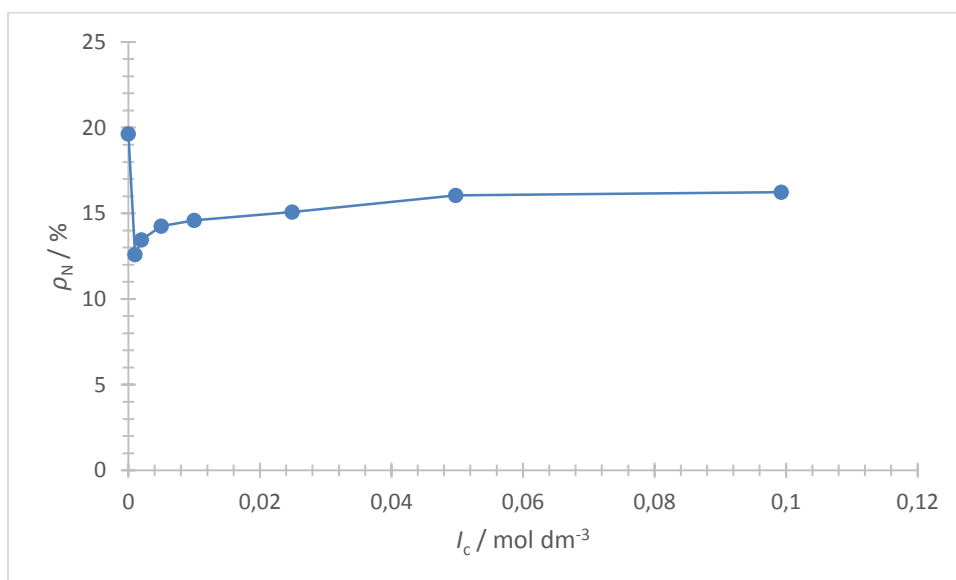


Slika 4.14. Raspodjela veličine čestica T-50-70 tijekom mjerenja statičkog raspršenja svjetlosti pri  $\text{pH} \approx 6,4$  uz dodatak natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) kao elektrolita.  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

Kako bi se analizirao utjecaj ionske jakosti na veličinu čestica  $\text{TiO}_2$  u suspenziji prikazana je ovisnost gustoće čestica prema broju o povećanju ionske jakosti za maksimalne vrijednosti veličine čestica pri  $\text{pH} \approx 3$  ( $d = 160 \text{ nm}$  i  $d = 500 \text{ nm}$ ) i  $\text{pH} \approx 6,4$  (različit  $d$  za pojedine ionske jakosti). Rezultati su prikazani na slikama 4.15. i 4.16..

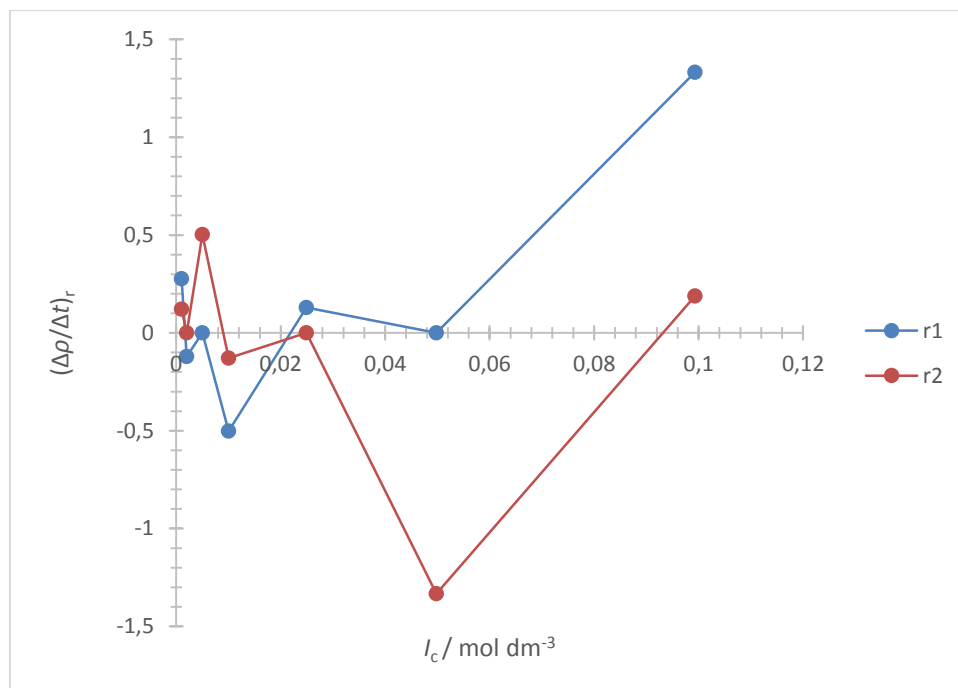


4.15. Utjecaj ionske jakosti na veličinu čestica  $\text{TiO}_2$  (T-50-70) pri mjerenju statičkog raspršenja svjetlosti na česticama u suspenziji pri  $\text{pH} \approx 3$ . Ionska jakost regulirana je dodatkom natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ . U obzir su uzete vrijednosti dobivene mjerenjem raspršenja svjetlosti u petoj minuti. Plava krivulja predstavlja vrijednosti pri  $d = 160$  nm, a crvena pri  $d = 500$  nm.

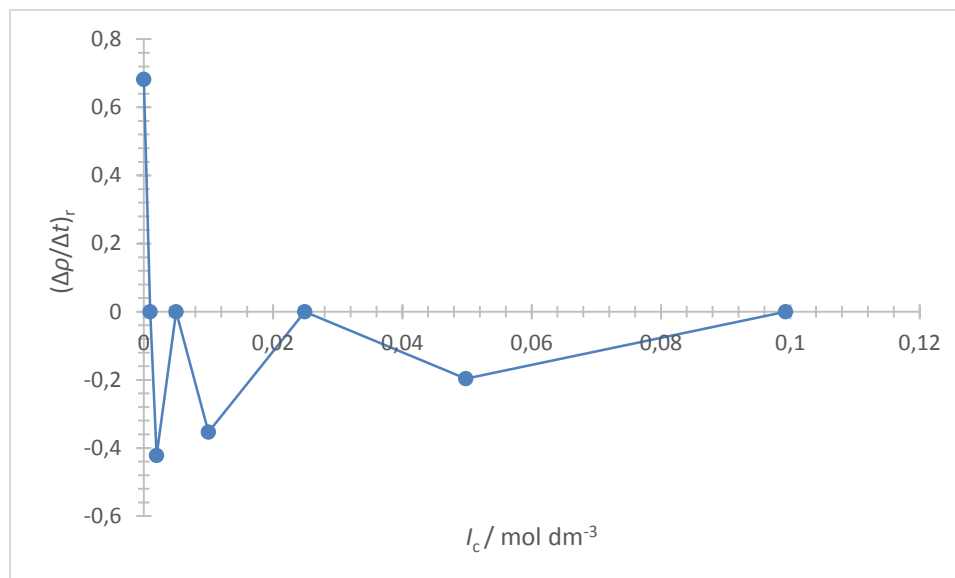


4.16. Utjecaj ionske jakosti na veličinu čestica  $\text{TiO}_2$  (T-50-70) pri mjerenju statičkog raspršenja svjetlosti na česticama u suspenziji pri  $\text{pH} \approx 6,4$ . Ionska jakost regulirana je dodatkom natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ . U obzir su uzete vrijednosti dobivene mjerenjem raspršenja svjetlosti u petoj minuti.

Iz maksimuma dobivenih iz raspodjela gustoća po broju čestica  $\text{TiO}_2$  očitane su vrijednosti veličina ( $\rho_N$ ) za svaku minutu u pet minuta mjerenja pri svakoj ionskoj jakosti. Izračunata je razlika maksimalnih vrijednosti  $\rho_N(t=5 \text{ min})$  i  $\rho_N(t=1 \text{ min})$ ,  $\Delta\rho / \Delta t$  te je prikazana u ovisnosti o ionskoj jakosti otopine na slikama 4.17. i 4.18.



4.17. Utjecaj ionske jakosti na promjenu gustoće čestica  $\text{TiO}_2$  (T-50-70) prema broju tijekom mjerenja statičkog raspršenja svjetlosti na česticama pri  $\text{pH} \approx 3$ . Ionska jakost regulirana je dodatkom natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ . Plava krivulja predstavlja vrijednosti pri  $d = 160 \text{ nm}$ , a crvena pri  $d = 500 \text{ nm}$ .



4.18. Utjecaj ionske jakosti na promjenu gutoće čestica  $\text{TiO}_2$  (T-50-70) prema broju tijekom mjerenja statičkog raspršenja svjetlosti na česticama pri  $\text{pH} \approx 6,4$ . Ionska jakost regulirana je dodatkom natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

Iz razlika maksimuma veličina čestica prikazanih na slikama 4.15.-4.18. vidljivo je kako pri  $\text{pH} \approx 3$  pri kojem su čestice  $\text{TiO}_2$  pozitivno nabijene dolazi do agregacije čestica, a brzina agregacije se znatnije povećava tek pri visokim ionskim jakostima,  $I_c > 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

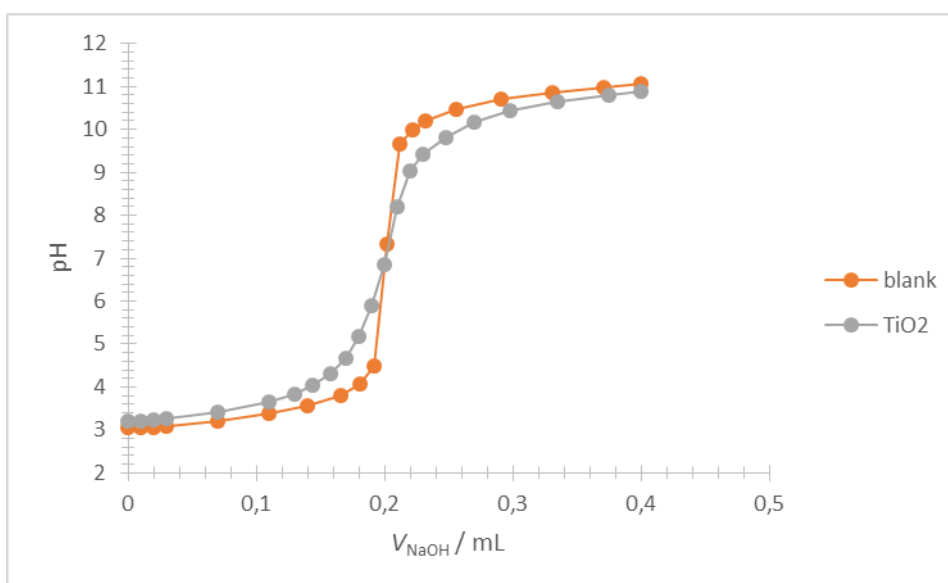
U suspenziji u kojoj je  $\text{pH}$  blizak izoelektričnoj točki ( $\text{pH} \approx 6,4$ ) čestice se privlače i brže agregiraju. Na slici 4.18., ne vidi se povećanje brzine agregacije iz čega se može zaključiti da je agregacija brza i da do nje dolazi u prvoj minuti mjerenja.

#### 4.4. Određivanje površinske gustoće naboja

Potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije provedene su pri različitim ionskim jakostima za različite veličine čestica  $\text{TiO}_2$  (tablica 3.4.) u svrhu određivanja površinske gustoće naboja čestica te kako bi se iz ovisnosti površinske gustoće naboja o  $\text{pH}$  vrijednostima suspenzije odredile točke nul-naboja. Titracije su provedene u smjeru iz kiselog područja prema lužnatom uz dodatak  $\text{NaOH}$  ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

Dobiveni rezultati potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije su izmjerene vrijednosti  $\text{pH}$  otopine bez čestica (*blank* otopine) i  $\text{pH}$  suspenzije te volumena  $\text{NaOH}$  utrošenog za titraciju. Grafički prikaz ovisnosti  $\text{pH}$  o volumenu  $\text{NaOH}$  dan je na slici 4.19. Na slici su prikazani rezultati samo jednog mjerenja – titracije uzorka T-10 vodenom otopinom  $\text{NaOH}$

( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri ionskoj jakosti suspenzije  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Oblik titracijske krivulje za ostale titrirane uzorke bio je isti.



Slika 4.19. Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija čestica T-10 vodenom otopinom NaOH ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri ionskoj jakosti suspenzije  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

Iz izmjerenih pH vrijednosti *blank* titracije i pH vrijednosti suspenzije te utrošenih volumena lužine tijekom obje titracije određena je površinska gustoća naboja. Za određivanje površinske gustoće naboja korišten je računalni program *Origin*. Pomoću ovog programa aproksimirana je funkcija  $V(\text{pH})$  dvostrukom Boltzmanovom funkcijom koja najbolje opisuje eksperimentalne vrijednosti *blank* titracije. Empirijska jednadžba te funkcije je:

$$V = y_0 \cdot A \left( \frac{f}{1 + \exp\left(\frac{\text{pH} - x_{01}}{k_1}\right)} + \frac{1-f}{1 + \exp\left(\frac{\text{pH} - x_{02}}{k_2}\right)} \right) \quad (2.26.)$$

gdje su  $y_0$ ,  $A$ ,  $f$ ,  $x_{01}$ ,  $k_1$ ,  $x_{02}$  i  $k_2$  prilagodljivi parametri, a vrijednosti tih parametara dobivaju se korištenjem programa *Origin*.

Na isti način aproksimirana je i funkcija koja najbolje opisuje ovisnost utrošenog volumena lužine o pH tijekom titracije suspenzije.

Nakon što se odrede prilagodljivi parametri, za određene pH vrijednosti u mjernom području titracije ( $3 < \text{pH} < 11$ ) izračunaju se odgovarajući volumeni utrošene lužine tijekom

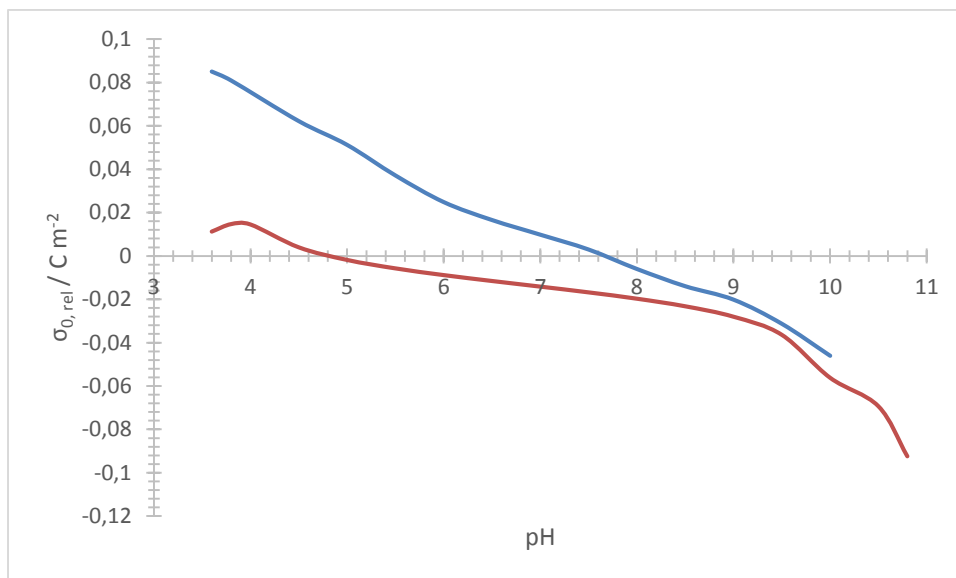
obje titracije. Volumeni se izračunaju pomoću programskog dodatka *Solver* u računalnom programu *Excel*. Iz razlike izračunatih vrijednosti utrošenih volumena NaOH pri određenom pH izračunavaju se relativne vrijednosti površinske gustoće naboja metalnog oksida prema jednadžbi:

$$\sigma_{0, \text{rel}} = F \cdot \frac{c_{\text{NaOH}}(v_b - v_d)}{s \cdot \gamma \cdot V} \quad (2.27.)$$

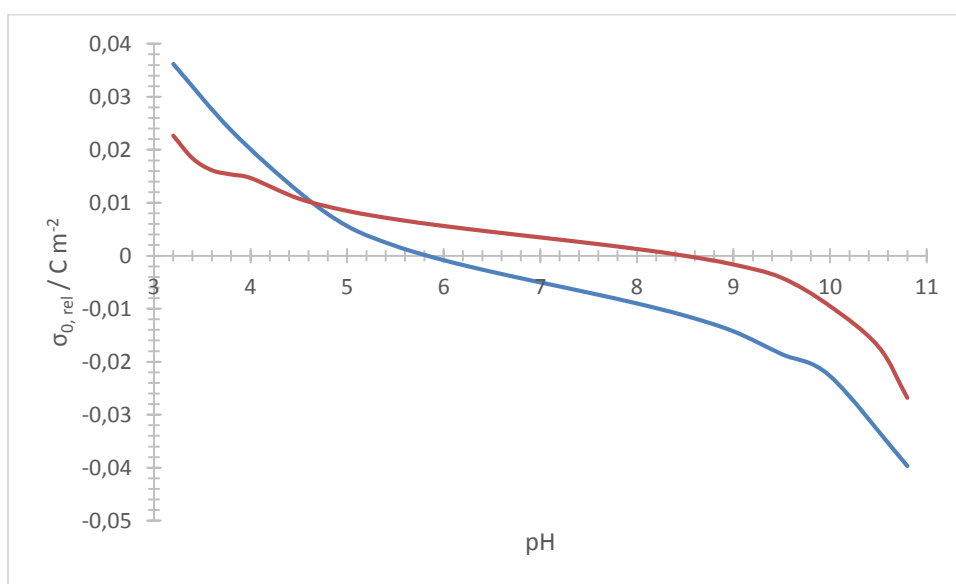
Iz ovisnosti površinske gustoće naboja o pH može se dobiti podatak o točki nul-naboja. Točka nul-naboja definira se kao vrijednost pH pri kojoj površinska gustoća naboja mijenja predznak iz pozitivnog u negativan. Sve krivulje površinskih gustoća naboja trebale bi se sijeći u jednoj točki koja odgovara točki nul-naboja. Ta se točka naziva točka zajedničkog presjecišta (cip, eng. *common intersection point*). Ako se sjecište ( $\text{pH}_{\text{cip}}$ ) ne nalazi pri vrijednosti  $\sigma_0 = 0$ , to ukazuje na asimetričnu asocijaciju aniona i kationa. U tom slučaju, da bi se odredila točka nul-naboja, potrebno je relativne površinske gustoće naboja korigirati kako bi se presjecište ( $\text{pH}_{\text{cip}}$ ) nalazilo pri  $\sigma_0 = 0$ . Na taj se način dobivaju apsolutne vrijednosti površinske gustoće naboja.

Na slikama 4.20.-4.22. prikazane su izračunate vrijednosti relativne površinske gustoće naboja za čestice  $\text{TiO}_2$  (T-10, T-50-70 i T-P25) pri ionskim jakostima  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$ .

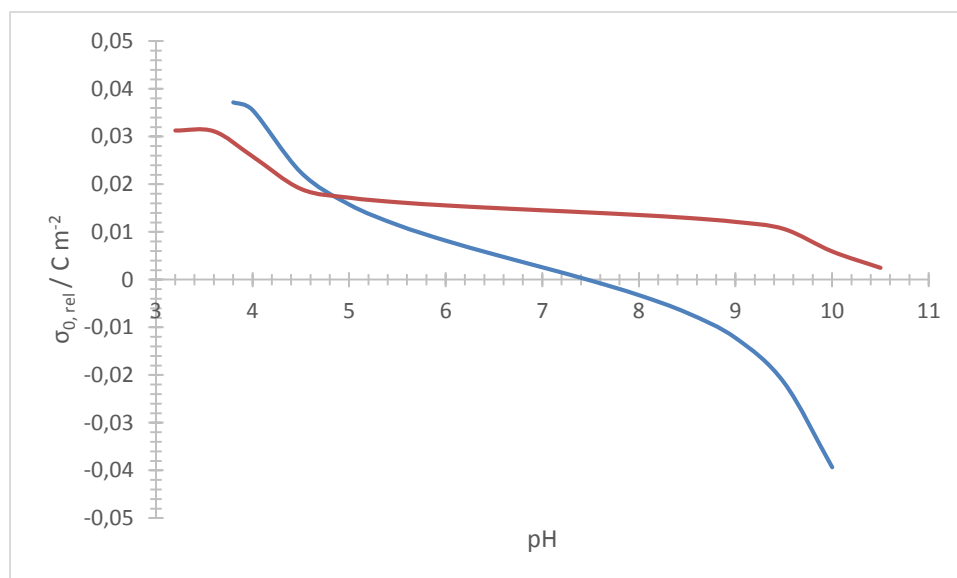




4.20. Relativna vrijednost površinske gustoće naboja čestica T-10 određena iz podataka dobivenih potenciometrijskom kiselinško-baznom titracijom suspenzije  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 3 \text{ g L}^{-1}$ ) natrijevim hidroksidom ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri različitim ionskim jakostima  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  (plava krivulja) i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$  (crvena krivulja).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

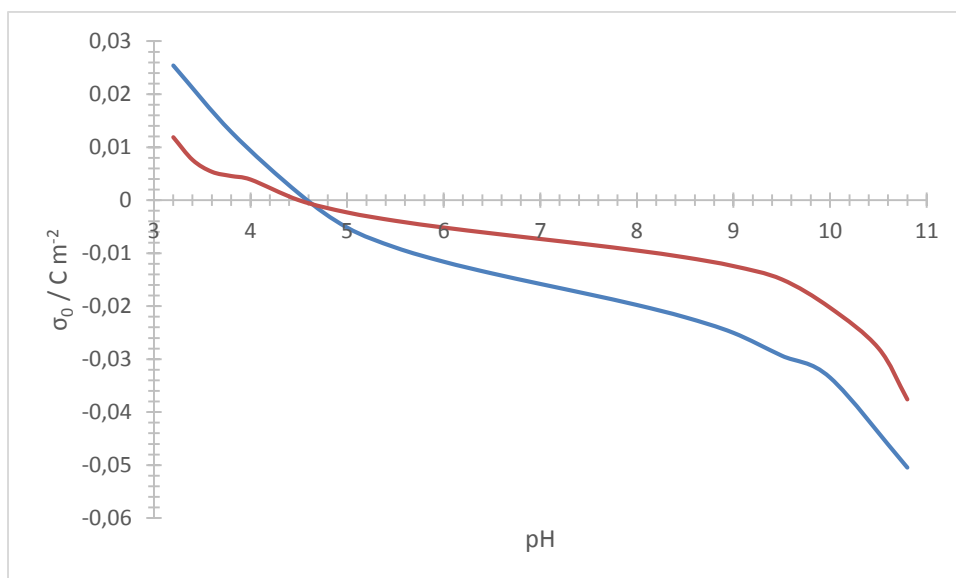


4.21. Relativna vrijednost površinske gustoće naboja čestica T-50-70 određena iz podataka dobivenih potenciometrijskom kiselinško-baznom titracijom suspenzije  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 3 \text{ g L}^{-1}$ ) natrijevim hidroksidom ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri različitim ionskim jakostima  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  (plava krivulja) i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$  (crvena krivulja).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

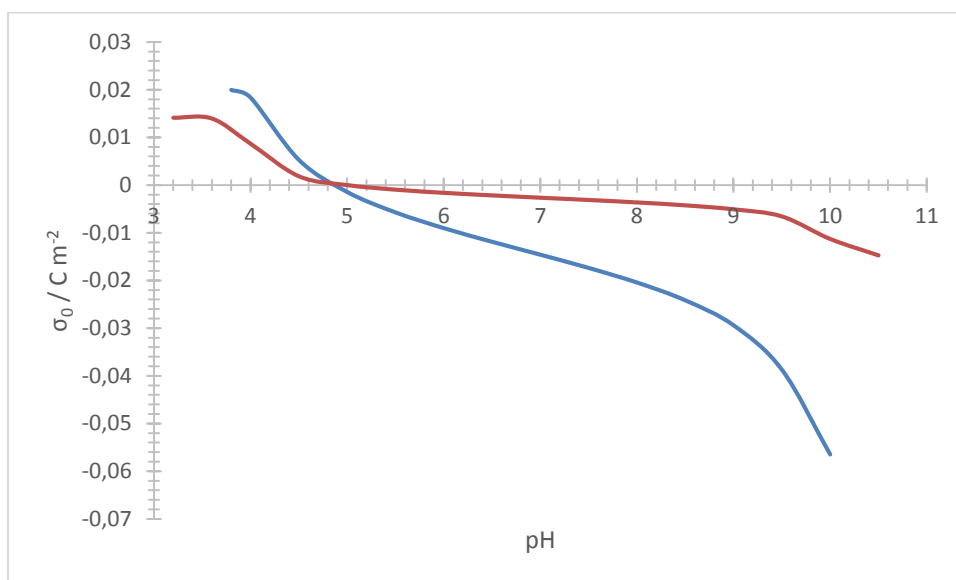


4.22. Relativna vrijednost površinske gustoće naboja čestica T-P25 određena iz podataka dobivenih potenciometrijskom kiselinsko-baznom titracijom suspenzije  $TiO_2$  ( $\gamma(TiO_2) = 3 \text{ g L}^{-1}$ ) natrijevim hidroksidom ( $c(NaOH) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri različitim ionskim jakostima  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  (plava krivulja) i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$  (crvena krivulja).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

Iz prikazanih slika 4.21.-4.23. vidljivo je da za čestice T-10 nije moguće odrediti točku nul-naboja primjenjujući cip metodu, odnosno krivulje relativnih površinskih gustoća naboja za dvije ionske jakosti se ne sijeku. Kod čestica T-50-70 i T-P25 određene su točke nul-naboja opisanom cip metodom. Pomicanjem krivulja  $\sigma_{0,rel}(pH)$  na način da je  $pH_{cip} = pH_{pzc}$ , odnosno da je  $\sigma_0$  u  $pH_{pzc}$  jednako nuli. Rezultati su prikazani na slikama 4.23. i 4.24.



4.23. Apsolutna vrijednost površinske gustoće naboja čestica T-50-70 određena iz podataka dobivenih potenciometrijskom kiselinsko-baznom titracijom suspenzije  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 3 \text{ g L}^{-1}$ ) natrijevim hidroksidom ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri različitim ionskim jakostima  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  (plava krivulja) i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$  (crvena krivulja).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .



4.24. Apsolutna vrijednost površinske gustoće naboja čestica T-P25 određena iz podataka dobivenih potenciometrijskom kiselinsko-baznom titracijom suspenzije  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma(\text{TiO}_2) = 3 \text{ g L}^{-1}$ ) natrijevim hidroksidom ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri različitim ionskim jakostima  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  (plava krivulja) i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$  (crvena krivulja).  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

Promatrajući izraz 2.27. za određivanje površinske gustoće naboja iz rezultata potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije vidljivo je kako različiti parametri mogu utjecati na izračunatu vrijednost površinske gustoće naboja.

Na izračunatu vrijednost utječe vrijednosti množinske koncentracije lužine s kojom se otopina i suspenzija titriraju. Ako se u izračunu koristi veća koncentracija lužine nego što je korištena u eksperimentu, dolazi do povećanja izračunate vrijednosti površinske gustoće naboja. Na rezultat računa utječe i ukupna površina čestica u suspenziji. Ukupna površina čestica jednaka je umnošku masene koncentracije i specifične površine čestica, a poznavanje točne vrijednosti ovih veličina također utječe na površinsku gustoću naboja. Eventualne pogreške u određivanju specifične površine mogu dovesti do pogrešnih rezultata površinske gustoće naboja. Treba istaknuti da vrijednosti  $c$ ,  $s$  i  $\gamma$  ne utječu na točnost određivanja točke nul-naboja.

Tablica 4.3. Vrijednosti  $\text{pH}(\sigma_{0, \text{rel}} = 0)$  za čestice  $\text{TiO}_2$  (T-10, T-50-70 i T-P25) pri različitim ionskim jakostima ( $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$ ) određene potenciometrijskom kiselinsko-baznom titracijom i vrijednosti  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  dobivene cip metodom.

Uzorak	$\text{pH}(\sigma_{0, \text{rel}} = 0)$		$\text{pH}_{\text{cip}} = \text{pH}_{\text{pzc}}$
	$I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$	$I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$	
T-10	7,2	5,0	/
T-50-70	6,0	8,5	4,5
T-P25	7,5	/	5,0

Iz dobivenih rezultata potenciometrijskih kiselinsko-baznih titracija vidljivo je kako nisu dobivene jednoznačne vrijednosti  $\text{pH}(\sigma_{0, \text{rel}} = 0)$  za različite uzorke  $\text{TiO}_2$ . Međutim, to nije neočekivano s obzirom da u podacima iz literature vrijednosti  $\text{pH}(\sigma_{0, \text{rel}} = 0)$  dobivene različitim mjerenjima i za različite uzorke također variraju i to u širokom rasponu (za anatas primjerice između  $\text{pH} = 3,0$  i  $\text{pH} = 8,0$ ).<sup>11,33</sup>

Do neslaganja dobivenih rezultata s podacima iz literature moglo je doći iz više razloga. Neki od razloga su: onečišćenje čestica, netočna koncentracija lužine, netočno određena specifična površina ili agregacija. Također, na rezultate mjerenja utječe i moguće onečišćenje uređaja za titraciju.

Kod vrijednosti  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  određenih cip metodom primijećen je pomak prema manjim pH vrijednostima u odnosu na  $\text{pH}_{\text{iep}}$  što ukazuje na pojačanu asocijaciju kationa (u ovom slučaju natrijevih iona). Ovakav rezultat dobiven je i mjerenjem elektrokinetičkog potencijala istih čestica i određivanjem izoelektrične točke. Iz tablice 4.2. vidljivo je da za uzorak T-P25 dolazi do pomaka izoelektrične točke prema višim pH vrijednostima s povećanjem ionske jakosti što ukazuje na jaču asocijaciju natrijevih iona u odnosu na kloridne.

## § 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovoga diplomskog rada, provedena su mjerenja kojima je okarakterizirana površina čestica  $\text{TiO}_2$  (anatas) u vodenoj otopini natrijeva klorida. Određene su točke nul-naboja i izoelektrične točke te su dobiveni podaci o veličini čestica u suspenziji različitog sastava elektrolita. Mjerenja su provedena s česticama različitih veličina: 10 nm (T-10), 50 nm (T-50-70) i 250 nm (T-P25) te su dobiveni rezultati međusobno uspoređeni.

Potenciometrijskom masenom titracijom svim veličinama čestica određena je vrijednost  $\text{pH}_\infty$  koja odgovara točki nul-naboja ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) u slučaju kada u sustavu nema kiselinskih ni bazičnih nečistoća. S obzirom da rezultati dobiveni nakon mjerenja neočišćenih uzoraka nisu odgovarali očekivanim vrijednostima iz literature, zaključeno je da su sve čestice onečišćene kiselinskim onečišćenjem. Uzorak T-50-70 sadrži najviše onečišćenja, a uzorak T-P25 najmanje, no i to onečišćenje nije zanemarivo. Provedeno je čišćenje čestica višestrukim ispiranjem te su ponovljene potenciometrijske masene titracije za sva tri uzorka. Dobivene vrijednosti  $\text{pH}_\infty$  za čestice T-10 i T-P25 približno ili u potpunosti odgovaraju literaturnoj vrijednosti točke nul-naboja za anatas ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,2$ )<sup>11</sup>, dok je za čestice T-50-70 vrijednost  $\text{pH}_\infty$  pomaknuta prema nižim pH vrijednostima. Razlog ovog pomaka može biti onečišćenje uzorka ili različite kristalne plohe na površini čestica anatasa iz različitih uzoraka. Također, promatrajući primarnu veličinu čestica određenu XRPD metodom i hidrodinamički promjer određen dinamičkim raspršenjem svjetlosti može se zaključiti da na rezultate masene titracije i vrijednost  $\text{pH}_\infty$  utječe veličina agregata, a ne veličina primarnih čestica.

Izoelektrična točka ( $\text{pH}_{\text{iep}}$ ) određena je mjerenjem elektrokinetičkog potencijala metodom elektroforeze te iz ovisnosti elektrokinetičkog potencijala o pH suspenzije. Mjerenje je provedeno pri različitim ionskim jakostima ( $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$ ) te su dobivene vrijednosti izoelektrične točke koje su bliske ili jednake literaturnoj vrijednosti<sup>11</sup>  $\text{pH}_{\text{iep}} = 6,4$ . Kiselinsko onečišćenje ne utječe znatno na vrijednost izoelektrične točke jer su masene koncentracije  $\text{TiO}_2$  u suspenzijama korištenim za elektrokinetička mjerenja znatno manje nego pri provođenju potenciometrijske masene titracije (oko 250 puta manje). Kod uzorka T-P25 vrijednost  $\text{pH}_{\text{iep}}$  pomaknuta je malo prema višim pH vrijednostima kod veće ionske jakosti što ukazuje na bolju asocijaciju natrijevih kationa na površinu  $\text{TiO}_2$  u odnosu na kloridne ione.

Određivanje veličine čestica dinamičkim i statičkim raspršenjem svjetlosti provedeno je pri različitim vrijednostima pH te pri različitim ionskim jakostima suspenzije. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako veličina čestica u suspenziji ovisi i o pH suspenzije i o ionskoj jakosti. Vrijednost pH suspenzije utječe na naboj čestica, odnosno na privlačne i odbojne sile među česticama koje utječu na nastanak agregata. Ionska jakost također utječe na nastanak agregata na način da veća ionska jakost dovodi do smanjenja debljine ionskog oblaka i odbojnih interakcija među česticama, a samim time i do nastanka većih agregata.

Potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije provedene su za čestice T-10, T-50-70 i T-P25 pri ionskim jakostima  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$ . Iz dobivenih podataka izračunata je relativna površinska gustoća naboja koja je prikazana u ovisnosti o pH. Na ovaj način dobivene su krivulje  $\sigma_{0, \text{rel}}(\text{pH})$  za sve čestice pri svim ionskim jakostima. Preklapanjem krivulja čestica T-50-70 i T-P25 pri svim ionskim jakostima dobivene su točke presjecišta (cip) koje odgovaraju točkama nul-naboja ( $\text{pH}_{\text{cip}} = \text{pH}_{\text{pzc}}$ ). Isto je napravljeno za čestice T-10 kod kojih se krivulje relativnih površinskih gustoća naboja ne sijeku te nije bilo moguće odrediti vrijednost  $\text{pH}_{\text{cip}}$ . Za uzorke T-50-70 i T-P25 pomicanjem zajedničkog presjecišta na  $x$ -os dobivena je apsolutna površinska gustoća naboja i vrijednost  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . Vrijednosti  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  dobivene na ovaj način pomaknute su prema nižim pH vrijednostima u odnosu na vrijednost iz literature<sup>11</sup>  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,4$  što ukazuje na bolju asocijaciju natrijevih kationa u odnosu na kloridne anione. Uspoređujući dobivene vrijednosti  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  s dobivenom vrijednošću  $\text{pH}_{\text{iep}}$ , vidi se kako je vrijednost  $\text{pH}_{\text{iep}}$  blago pomaknuta prema višim pH vrijednostima što također ukazuje na bolju asocijaciju natrijevih kationa na površinu  $\text{TiO}_2$ .

Na kraju ovoga diplomskog rada može se zaključiti da su čestice  $\text{TiO}_2$  uspješno okarakterizirane metodama potenciometrijske masene titracije i elektroforeze. Mjerenje veličine čestica pri različitim pH i ionskim jakostima je također važna metoda za karakterizaciju čestica jer veličina agregata ukazuje na interakcije među česticama, odnosno na nastanak agregata i stabilnost suspenzije. Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija je metoda koja je osjetljiva na uvjete izvođenja eksperimenta (točnost koncentracije titransa, točnost volumena titransa, točnost specifične površine, kiselinsko-bazna onečišćanje i sl.).

Za daljnja istraživanja brzine agregacije i adsorpcije elektrolita na površinu anatasa preporučuje se korištenje čestica T-10 iz nekoliko razloga. Uzorak nema onečišćenja i fazno je čist za razliku od uzorka T-50-70 koji je onečišćen sumporom i uzorka T-P25 koji nije fazno čist. Također, mjerenja provedena s česticama T-10 dala su vrijednosti  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  i  $\text{pH}_{\text{iep}}$  bliske

očekivanim vrijednostima iz literature<sup>11</sup> što upućuje na to da su čestice povoljne za provođenje daljnjih istraživanja upravo s njima.



## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. R. Velmurugan, A. Incharoensakdi, *Nanomaterials in Plants, Algae, and Microorganisms*, 2018, 407-428.
2. A. J. Haider, Z. N. Jameel, I. H. M. Al-Hussaini, *Review on: Titanium Dioxide Applications*, *Energy Procedia*, **157**, 2019, 17-29.
3. J. Treacy, H. Hussain, X. Torrelles, D. C. Grinter, G. Cabailh, O. Bikondoa, C. Nicklin, S. Selcuk, A. Selloni, R. Lindsay, G. Thornton, *Geometric Structure of Anatase TiO<sub>2</sub> (101)*, *Physical Review B* **95**, **075416**, 2017, 1-7.
4. S. N. Karthick, K. V. Hemalatha, S. K. Balasingam, F. M. Clinton, S. Akshaya, H. J. Kim, *Dye-Sensitized Solar Cells: History, Components, Configuration, and Working Principle*, *Interfacial Engineering in Functional Materials for Dye-Sensitized Solar Cells*, **1**, 2020, 1-16.
5. K. M. Reddy, S. V. Manorama, A. R. Reddy, *Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles*, *Materials Chemistry and Physics*, **78**, 2002, 239-245.
6. V. Swamy, J.D. Gale, L. S. Dubrovinsky, *Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO<sub>2</sub> polymorphs*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **62**, 2001, 887-895.
7. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/22/titanium> (datum pristupa: 28.12.2021.).
8. N. Kallay, *Koloidna i međupovršinska kemija*, skripta za internu upotrebu, Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek PMF-a, Zagreb, 2007, str. 15–56.
9. F. Šupljika, *Adsorpcija iona na srebrove halogenide u vodenim otopinama elektrolita*, doktorska disertacija, Prirodoslovno – matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2012, str. 4–32.
10. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, J. Lützenkirchen, E. Chibowski, *Electrostatic Potentials at Solid/Liquid Interfaces*, *Croat. Chem. Acta*, **83** (3), 2010, 357-370.
11. T. Preočanin, N. Kallay, *Point of Zero Charge and Surface Charge Density of TiO<sub>2</sub> in Aqueous Electrolyte Solution as Obtained by Potentiometric Mass Titration*, *Croatica Chemica Acta*, **79** (1), 2006, 95-106.
12. T. Klačić, *Termodinamika površinskih reakcija*, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015, str. 10.

13. J. P. Reymond, F. Kolenda, *Estimation of the point of the zero charge of simple and mixed oxides by mass titration*, Elsevier, **103**, 1999, 30-36.
14. J. S. Noh, J. A. Schwarz, *Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration*, Journal of Colloid and Interface Science, **130** (1), 1989, 27-34.
15. E. Cristiano, Y. J. Hu, M. Siegfried, D. Kaplan, H. Nitsche, *A comparison of point of zero charge measurement methodology*, Clays and Clay Minerals, **59** (2), 2011, 107-115.
16. K. Bourikas, J. Vakros, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Potentiometric Mass Titrations: Experimental and Theoretical Establishment of a New Technique for Determining the Point of Zero Charge (PZC) of Metal (Hydr)Oxides*, J. Phys. Chem., **107**, 2003, 9441-9451.
17. S. Žalac, N. Kallay, *Application of Mass Titration, to the Point of Zero Charge Determination*, Journal of Colloid and Interface Science, **149** (1), 1992, 233-240.
18. J. Lützenkirchen, T. Preočanin, D. Kovačević, V. Tomišić, L. Lövgren, N. Kallay, *Potentiometric Titrations as a Tool for Surface Charge Determination*, Croat. Chem. Acta, **85** (4), 2012, 391-417.
19. T. Preočanin, Elektrostatski doprinos entalpiji površinskih reakcija, doktorska disertacija, Prirodoslovno – matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2001, str. 31.
20. A. Hulanicki, M. Maj-Žuravska, S. Glab, *Titrimetry: Potentiometry*, Elsevier, 2011, 1-8.
21. M. Kaszuba, D. McKnight, M. T. Connah, F. K. McNeil-Watson, U. Nobbmann, *Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering*, J. Nanopart Res., **10**, 2008, 823-829.
22. W. I. Goldberg, *Dynamic light scattering*, Am. J. Phys., **67**, 1999, 1152-1160.
23. A. P. Ramos, *Dynamic Light Scattering Applied to Nanoparticle Characterization*, Nanocharacterization Techniques, 2017, 99-109.
24. <https://lsinstruments.ch/en/theory/static-light-scattering-sls/introduction> (datum pristupa: 30.12.2021.).
25. R. Finsy, L. Deriemaeker, E. Gelade, J. Joosten, *Inversion of Static Light Scattering Measurements for Particle Size Distributions*, Journal of Colloid and Interface Science, **153** (2), 1992, 337-354.
26. R. Xu, *Light scattering: A review of particle characterization applications*, Particuology, 2014, 1-11.

27. J. D. Clogston, A. K. Patri, *Zeta Potential Measurement*, Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery, **697**, 2011, 63-70.
28. R. E. G. van Hal, J. C. T. Eijkel, P. Bergveld, *A general model to describe the electrostatic potential at electrolyte oxide interfaces*, Advances in Colloid and Interface Science, **69**, 1996, 31-62.
29. [https://en.wikipedia.org/wiki/Zeta\\_potential\\_titration](https://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential_titration) (datum pristupa: 29.12.2021.).
30. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, J. Lützenkirchen, E. Chibowski, *Electrostatic Potentials at Solid/Liquid Interfaces*, Croat. Chem. Acta, **83**, 2010, 357-370.
31. K. Gotić, *Sinteza i karakterizacija nanočestica različitih morfologija*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019, str. 15.-16.
32. Karla Korade, Doktorska disertacija u izradi.
33. Marek Kosmulski, *Surface charging and points of zero charge*, CRC Press, Boca Raton, 2009, str. 445-502.

## § 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Mateja Prpić

Datum rođenja: 06. lipnja 1995.

Mjesto rođenja: Rijeka

### Obrazovanje

2002.-2010. Osnovna škola Silvija Strahimira Kranjčevića, Senj – Područna osnovna škola Vjenceslava Novaka, Sveti Juraj

2010.-2014. Srednja škola Pavla Rittera Vitezovića, Senj

2014.-2019. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2019.-danas Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb (smjer: istraživački, grane: anorganska i fizikalna kemija)

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a

2021. 27. Hrvatski simpozij kemičara i kemijskih inženjera – postersko priopćenje