

Adsorpcija poli(N-etil-4-vinilpiridina) na koloidni film i čestice titanijeva dioksida

Juračić, Tea

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:217:547145>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-06**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tea Juračić

**ADSORPCIJA
POLI(N-ETIL-4-VINILPIRIDINA)
NA KOLOIDNI FILM I ČESTICE
TITANIJEVA DIOKSIDA**

Diplomski rad

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

Zagreb, 2023.

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 (poli)elektrolita*, voditeljica: prof. dr. sc. Tajana Begović (IP2020-02-9571).

Zahvale

Neizmjerne hvala mentorici prof. dr. sc. Tajani Begović na ustupanju zanimljive teme i pruženoj prilici izrade Diplomskog rada. Hvala Vam na povjerenju, slušanju svih mojih ideja i misli te pomoći pri eksperimentalnom i pismenom dijelu ovog rada. Hvala Vam što ste me vodili kroz Završni rad, Viši praktikum fizikalne kemije i Diplomski rad, što niste sumnjali u mene kroz sve te godine te što ste me naučili što je koloidna kemija i koliko ju zapravo volim. I naravno, da moram skratiti rečenice :)

Hvala neposrednoj voditeljici Karli Korade na uloženom trudu i strpljenju. Hvala na svim odgovorima na moja pitanja u bilo koje doba dana i noći, raspravama, razgovorima, izdvojenom vremenu i želji za naučiti me nešto novo. Hvala što si vidjela potencijal u meni te si podijelila sa mnom svakakve mudrosti, kako kemijske, tako i životne.

Hvala Danijelu Namjesniku i Jasmini Jukić na velikoj pomoći, savjetima i diskusijama. Hvala vam što sam uvijek mogla doći u 220 i što sam se osjećala kao doma.

Hvala Katarini Jerin na svakom razgovoru i pomoći. Hvala na druženju, podršci, brizi i svakom pitanju kako sam i kako napredujem.

Veliko hvala svim djelatnicima Zavoda za fizikalnu kemiju što sam se od prvog dana osjećala dobrodošlom. Posebno hvala Tinu Klačiću i profesoru Davoru Kovačeviću na svim zanimljivim diskusijama i pametnim riječima.

Hvala mojim dragim prijateljima i kolegama što su već dugi niz godina uz mene te vjeruju u mene čak i kada ja sama ne vjerujem. Hvala na svakoj pomoći, druženju i što mi je uz vas ovih pet godina studiranja proletjelo, ali ostalo nezaboravno. Puno smo toga prošli, a čeka nas još i više.

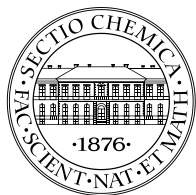
Na kraju, najveće hvala mojoj dragoj obitelji. Hvala vam na svemu što činite za mene i što ste mi najveća podrška uvijek bili i zauvijek ostali. Hvala na razumijevanju, neizmjernoj ljubavi i svemu što ste mi omogućili. Volim vas.

Tea

Sadržaj

SAŽETAK	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Nanočestice titanijeva dioksida, TiO₂	3
2.2. Međupovršinski sloj metalni oksid/elektrolit	4
2.2.1. Hidrodinamički promjer.....	4
2.2.2. Površinski potencijal.....	5
2.2.3. Elektrokinetički potencijal.....	5
2.3. Polielektroliti	6
2.3.1. Poli(N-etil-4-vinilpiridinijev) bromid.....	6
2.4. Adsorpcija i adsorpcijske izoterme	7
2.4.1. Freundlichova adsorpcijska izoterma	9
2.4.2. Langmuirova adsorpcijska izoterma	9
2.4.3. Brunauer–Emmet–Teller adsorpcijska izoterma	10
2.5. Metode karakterizacije koloidnih čestica i površina	12
2.5.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.....	12
2.5.2. Pretražna elektronska mikroskopija.....	13
2.5.3. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija	14
2.5.4. Elektroforetsko raspršenje svjetlosti	15
2.5.5. Dinamičko raspršenje svjetlosti	16
2.5.6. Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija.....	17
2.5.7. Izotermalna titracijska mikrokolorimetrija	19
2.5.8. UV-Vis spektrofotometrija.....	21
2.5.9. Mikroskopija atomskih sila	23
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Materijali	25
3.2. Metode	27
3.2.1. Priprema ishodnih otopina.....	27
3.2.2. Čišćenje čestica TiO ₂	27
3.2.3. Priprema suspenzija titanijeva dioksida.....	28
3.2.4. Priprema otopina polielektrolita P4VP-a	28

3.2.5. Elektrokinetička mjerenja	29
3.2.6. Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija.....	29
3.2.7. Izotermalna titracijska kalorimetrija	30
3.2.8. Adsorpcija polikationa P4VP-a na titanijev dioksid	30
3.2.9. UV-Vis spektrofotometrija.....	31
3.2.10. Površinski potencijal TiO ₂	32
3.2.11. Mikroskopija atomskih sila.....	33
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	34
4.1. Površinska svojstva titanijeva dioksida	34
4.1.1. Elektrokinetička mjerenja titanijeva dioksida	34
4.1.2. Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija titanijeva dioksida.....	35
4.1.3. Izotermalna titracijska kalorimetrija titanijeva dioksida	38
4.1.4. Površinski potencijal titanijeva dioksida.....	42
4.1.5. Mikroskopija atomskih sila titanijeva dioksida	43
4.2. Adsorpcija poli(N-etil-4-vinilpiridina) na titanijev dioksid	45
4.2.1. Adsorpcija polikationa P4VP-a na nanočestice titanijeva dioksida	45
4.2.2. Adsorpcija polikationa P4VP-a na film titanijeva dioksida	55
§ 5. ZAKLJUČAK	61
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	64
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	65
§ 8. ŽIVOTOPIS	XIV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

ADSORPCIJA POLI(*N*-ETIL-4-VINILPIRIDINA) NA KOLOIDNI FILM I ČESTICE TITANIJEVA DIOKSIDA

Tea Juračić

U sklopu ovog diplomskog rada ispitan je utjecaj adsorpcije jakog polikationa poli(*N*-etil-4-vinilpiridina) (P4VP) na titanijev dioksid u obliku nanočestica te koloidnog filma. Određena su površinska svojstva titanijeva dioksida. Elektroforetskim raspršenjem svjetlosti određena je izoelektrična točka titanijeva dioksida, a potenciometrijskom kiselinsko-baznom titracijom točka nul-naboja. Metodom izotermalne titracijske kalorimetrije kvalitativno je okarakteriziran proces protonacije površinskih skupina titanijeva dioksida. Za određivanje površinskog potencijala titanijeva dioksida izrađene su elektrode s pločicama titanija presvučenim oksidnim slojem. Površina istih pločica okarakterizirana je mikroskopijom atomskih sila i optičkim mikroskopom. Adsorpcija polikationa P4VP-a praćena je metodom UV-Vis spektrofotometrije te je ispitan valjanost adsorpcijskih izoterma. Elektroforetskim i dinamičkim raspršenjem svjetlosti određeni su elektrokinetički potencijal i hidrodinamički promjer čestica titanijeva dioksida s adsorbiranim P4VP-om. Ispitan je utjecaj adsorbiranog P4VP-a na površinski potencijal titanijeva dioksida te na topologiju titanijeva dioksida.

(68 + xv stranica, 38 slika, 6 tablica, 64 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: adsorpcija, nanočestice, poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijev) kation, titanijev dioksid

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

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Tajana Begović
 2. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
 3. doc. dr. sc. Adriana Kendel
- Zamjena: prof. dr. sc. Davor Kovačević

Datum diplomskog ispita: 23. studenog 2023.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

ADSORPTION OF POLY(*N*-ETHYL-4-VINYLPYRIDINE) ON TITANIUM DIOXIDE COLLOIDAL FILM AND PARTICLES

Tea Juračić

As part of this thesis, the influence of adsorption of strong poly(*N*-ethyl-4-vinylpyridine) (P4VP) on titanium dioxide in the form of nanoparticles and colloidal film was examined. Surface properties of titanium dioxide were determined. The isoelectric point of titanium dioxide was determined by electrophoretic light scattering and the point of zero charge by potentiometric acid-base titration. The process of protonation of titanium dioxide surface groups was qualitatively characterized by isothermal titration calorimetry. To determine the surface potential of titanium dioxide, electrodes with titanium plates coated with an oxide layer were made. The surface of the same plates was characterized by atomic force microscopy and optical microscopy. The adsorption of the polycation P4VP was monitored by UV-Vis spectrophotometry and the validity of the adsorption isotherms was tested. The electrokinetic potential and hydrodynamic diameter of titanium dioxide particles with adsorbed P4VP were determined by electrophoretic and dynamic light scattering. The influence of adsorbed P4VP on the surface potential of titanium dioxide and on the topology of titanium dioxide was examined.

(68 + xv pages, 38 figures, 6 tables, 64 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: adsorption, nanoparticles, poly(*N*-ethyl-4-vinylpyridinium) cation, titanium dioxide

Mentor: Dr. Tajana Begović, Professor
Assistant mentor: Karla Korade, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Tajana Begović, Professor
 2. Dr. Biserka Prugovečki, Professor
 3. Dr. Adriana Kendel, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Davor Kovačević, Professor

Date of exam: November 23, 2023

§ 1. UVOD

Međupovršine mineral/otopina elektrolita imaju veliku ulogu u mnogim ekološkim i tehnološkim procesima. Neki od procesa koji se intenzivno proučavaju su adsorpcija, površinske reakcije i prekrivanja te kataliza.¹ Za razumijevanje procesa u koloidnoj suspenziji potrebno je poznavanje fizikalnih i kemijskih svojstava mineralnih čestica, otapala i suspenzije. Mineralne površine reagiraju s otopinom elektrolita pri čemu se formiraju nabijene površinske skupine te nastaje električni međupovršinski sloj.² Naboj čestica utječe na interakcije među česticama. Odbojne sile između čestica stabiliziraju suspenziju te sprečavaju agregaciju i sedimentaciju čestica. Površinski naboj moguće je smanjiti dodatkom kiseline, baze ili soli pri čemu dolazi do prevladavanja privlačnih sila između čestica zbog čega čestice agregiraju.³ Minerali metalnih oksida u otopini reagiraju s potencijal odredbenim ionima, najčešće su to H^+ i OH^- , koji ih čine pozitivno nabijenim u kiselim otopinama, a negativno u lužnatim.⁴ Površina minerala može se modificirati adsorpcijom polielektrolita. Adsorpcija polielektrolita na čestice minerala izrazito utječe na površinska svojstva minerala.⁵

Sustav koji je istraživani u ovom radu je površina titanijeva dioksida. TiO_2 je izabran zbog svojih povoljnih karakteristika, kao što su cijena, biokompatibilnost, netoksičnost i poluvodička svojstva. Svoju primjenu pronalazi u raznim područjima, poput kozmetičke i kemijske industrije, te u građevini i medicini.⁶ Površina TiO_2 kemijski je stabilna i intenzivno proučavana.^{7,8} Postoji više načina na koji se površina može modificirati, a jedan od njih je adsorpcija polielektrolita. Polielektroliti su makromolekule čije se ponavljajuće jedinice sastoje od ioniziranih i/ili ionizabilnih skupina. Oni mogu biti jaki i slabi prema stupnju ionizacije te prema ukupnom naboju polikationi, polianioni i poliamfoliti. Njihova struktura u otopini ovisi o stupnju ionizacije, pH-vrijednosti i ionskoj jakosti.² Adsorpcijom polianiona na površinu koloidnih čestica dolazi do promjene njihovih svojstava. Najučinkovitija adsorpcija polianiona na čestice postiže se kada su površinski naboj minerala i naboj polielektrolita suprotni.

Adsorpcija jakog poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijska) (P4VP) polikationa na koloidne čestice i film titanijeva dioksida istražena je različitim metodama. Čestice TiO_2 okarakterizirane su raznim tehnikama. Za određivanje izoelektrične točke TiO_2 praćena je ovisnost elektrokinetičkog potencijala suspenzije TiO_2 o pH-vrijednosti elektroforetskim raspršenjem svjetlosti. Potenciometrijskom kiselinsko-baznom titracijom suspenzije TiO_2 određena je točka

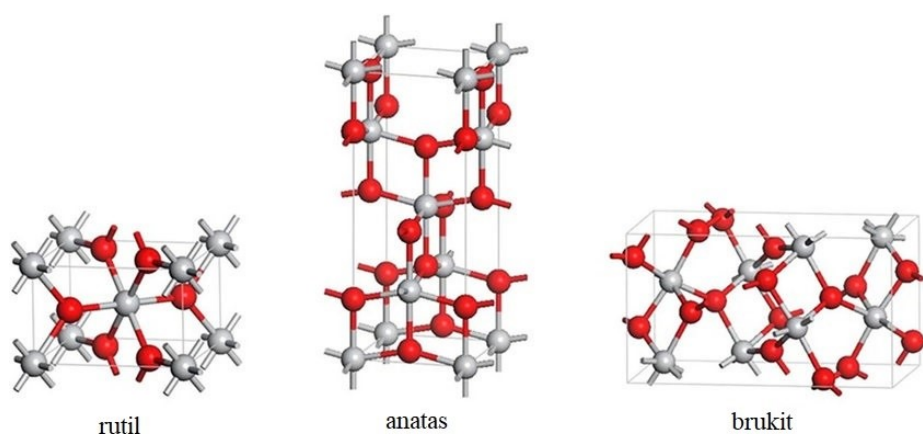
nul-naboja titanijeva dioksida te površinska gustoća naboja u ovisnosti o pH-vrijednosti suspenzije. Da bi se bolje opisala protonacija površinskih skupina titanijeva dioksida provedena je izotermalna titracijska kalorimetrija suspenzije TiO_2 . Koloidni film titanijeva dioksida na titanijevoj pločici okarakteriziran je mikroskopijom atomskih sila i optičkim mikroskopom. Također, pločica titanija sa slojem TiO_2 korištena je za izradu elektrode pomoću koje je određen površinski potencijal TiO_2 u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine. Nakon adsorpcije polikationa P4VP-a na nanočestice titanijeva dioksida praćene su promjene u koncentraciji P4VP-a pomoću UV-Vis spektrofotometrije te je ispitan utjecaj na elektrokinetički potencijal i hidrodinamički promjer čestica TiO_2 . Dobiveni rezultati prikazani su Langmuirovom i Freundlichovom izotermom. Provedena je adsorpcija polikationa P4VP-a i na koloidni film titanijeva dioksida. Ispitan je utjecaj adsorbiranog polikationa P4VP-a na površinski potencijal TiO_2 te utjecaj ionske jakosti na samu adsorpciju P4VP-a. Površine TiO_2 s adsorbiranim P4VP-om snimljene su mikroskopijom atomskih sila te optičkim mikroskopom.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Nanočestice titanijeva dioksida, TiO₂

Nanočestice su one čestice čije su sve tri dimenzije u rasponu od 1 – 100 nm. Mogu se pronaći u prirodi ili mogu nastati kao rezultat ljudske aktivnosti. Zbog svoje veličine i omjera volumena i površine karakterističnih su svojstava. Iz tog razloga imaju široku primjenu, a neke od najvažnijih su u medicini, inženjerstvu, katalitičkim reakcijama, farmaciji i sintezi novih materijala.⁹

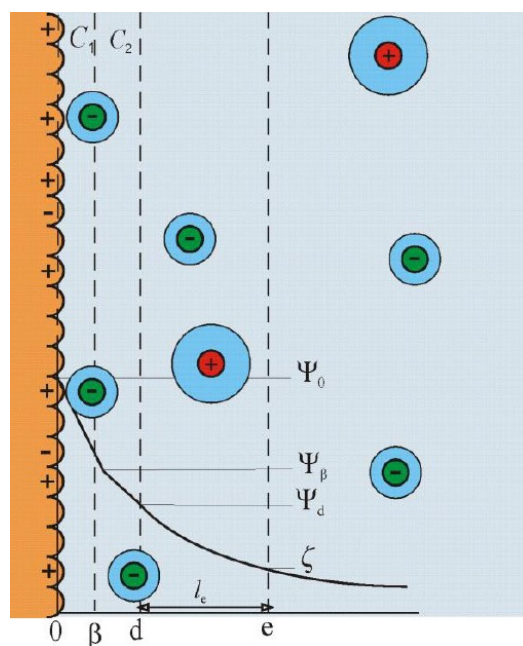
Titanijev dioksid, TiO₂, jeftin je i biokompatibilan poluvodički materijal.¹⁰ Javlja se u tri kristalne modifikacije prikazane na slici 1.: rutil, anatas i brukit. Iako je rutil termodinamički stabilniji polimorf titanijeva dioksida, nanočestice titanijeva dioksida češće se pojavljuju u obliku anatas.⁷ Anatas ima nižu površinsku energiju što olakšava nastajanje čestica nano dimenzija. Titanijev dioksid smatra se neotrovnim, no smanjenjem dimenzija čestica TiO₂ postaje aktivniji. Iako ne postoji dovoljno valjanih rezultata vezano uz toksičnost i kancerogenost titanijeva dioksida, smatra se moguće kancerogenim za ljude.⁸ Titanijev dioksid pronalazi svoju primjenu u kremama za sunčanje, kao aditiv u građevinskim materijalima, u premazima protiv zamagljivanja i kao materijal za medicinske implantate. Također, nanočestice titanijeva dioksida koriste se u fotokatalitičkoj razgradnji mikroplastike pod utjecajem UV zračenja.¹¹



Slika 2.1. Kristalne strukture polimorfa titanijeva dioksida, TiO₂¹²

2.2. Međupovršinski sloj metalni oksid/elektrolit

Površina koloidnih čestica u otopini može biti električno nabijena. Nositelji električnog naboja su nabijene površinske skupine i otopljeni ioni, a električni naboj rezultat je ionizacije, adsorpcije ili otapanja, odnosno kristalizacije. Posljedica nabijanja površine koloidnih čestica je nejednolika raspodjela iona u prostoru te nastajanje međusloja između površine čestice i otopine. Nastali međusloj ima posebna svojstva, a naziva se električni međupovršinski sloj (engl. *electrical interfacial layer*, EIL). Električni međupovršinski sloj na granici faza metalnog oksida i elektrolita najčešće se opisuje modelom električnog trosloja koji se izvodi iz Gouy-Chapman-Sternovog modela (model električnog dvosloja). Prema tom modelu definirane su tri plohe, a to su 0-ploha, β -ploha i d-ploha. Navedene plohe i sama shema međupovršinskog sloja prikazane su na slici 2.2. Ploha koju čine naboji nastali interakcijom s potencijal-odredbenim ionima je 0-ploha, β -plohu čine asocirani protuioni, a d-ploha predstavlja početak difuznog sloja. Također, može se opisati i elektrokinetička ploha, e-ploha koja se nalazi na nedefiniranoj udaljenosti od početka difuznog sloja (d-ploha) čiji je potencijal jednak elektrokinetičkom potencijalu.²



Slika 2.2. Model električnog trosloja²

2.2.1. Hidrodinamički promjer

Drugi parametar koji je moguće odrediti za čestice u suspenziji je hidrodinamički promjer. Hidrodinamički promjer d_H je promjer nanočestica u suspenziji te se sastoji od promjera samih

čestica i solvacijske sfere.¹³ Vrlo bitno svojstvo solvacijske sfere je da ima jednak difuzijski koeficijent kao i sama čestica. Hidrodinamički promjer daje informaciju o agregaciji čestica u suspenziji. Kada se navedeni promjer poveća dva ili više puta, može se reći da su čestice agregirale. Vrijednosti hidrodinamičkog promjera nisu univerzalne i uvijek jednake, tijekom mjerenja istih čestica mogu varirati od 10 nm do nekoliko stotina nanometara zbog čega se u eksperimentalnim podacima prikazuje prosjek.

2.2.2. Površinski potencijal

Prema modelu električnog trosloja međupovršinski sloj koloidnih čestica u otopini opisan je trima plohama s odgovarajućim potencijalima. Među tim potencijalima eksperimentalno je moguće izmjeriti površinski i elektrokinetički potencijal čestica u suspenziji. Površinski potencijal odgovara potencijalu 0-plohe koju čine nabijena površinska mjesta nastala interakcijom s potencijal-određenim ionima. Naboj površine ovisi o koncentraciji nabijenih površinskih skupina i asociiranih iona u električnom međupovršinskom sloju, a ona može biti nenabijena, negativno ili pozitivno nabijena. U sustavu međupovršina minerala/vodena otopina elektrolita elektroneutralnost je okarakterizirana određenim pH-vrijednostima. Točka nul-naboja (engl. *point of zero charge*) mineralnih koloidnih čestica postiže se pri pH_{pzc} u kojem se H^+ i OH^- iz otopine elektrolita jednako troše. Kada ne postoji specifična adsorpcija (asocijacija iona koji stvaraju komplekse s ionima kovine) pri pH_{pzc} , površinska gustoća naboja jednaka je nuli. Točka nul-naboja može se odrediti potenciometrijskom kiselinsko-baznom titracijom² ili potenciometrijskom masenom titracijom.¹⁴

Točka nul-naboja za titanijev dioksid nalazi se u rasponu pH od 5,5 do 6 te ovisi o samoj vrsti polimorfa.¹⁵ Niže vrijednosti pH_{pzc} odgovaraju rutilu, a više vrijednosti anatasu.⁴

Površinski potencijal može se odrediti mjerenjem potencijala otvorenog kruga u kojem su spojene monokristalna elektroda i referentna elektroda. Monokristalna elektroda pripravljena je montiranjem monokristala na kraju štapića od pleksiglasa uz epoksidnu smolu. Površinski potencijal procjenjuje se iz izmjerenih površinskih potencijala monokristala uz pretpostavku da je točka nul-naboja jednaka izoelektričnoj točki pri niskim ionskim jakostima.¹⁶

2.2.3. Elektrokinetički potencijal

Elektrokinetički potencijal ili ζ -potencijal je potencijal unutar električnog međupovršinskog sloja čvrsta čestica/vodena otopina i on predstavlja otpor kidanju nabijenih slojeva oko čestice.

To je potencijal na granici pokretnog i nepokretnog dijela difuznog sloja te ima karakterističnu vrijednost za neki sustav. Elektrokinetički je potencijal relativno lako mjerljiv i važan je pri razmatranju agregacije, adsorpcije i stabilnosti koloidne suspenzije.¹⁷

Naboj nanočestica ovisi o pH-vrijednosti suspenzije. ζ -potencijal čestica titanijeva dioksida pozitivan je pri pH-vrijednostima manjim od pH izoelektrične točke. U slučaju kada je pH veći od pH_{iep} , potencijal je negativan. Pri pH_{iep} elektrokinetički potencijal čestica titanijeva dioksida jednak je 0 i taj pH naziva se izoelektrična točka.¹⁸

pH izoelektrične točke je pH otopine ili suspenzije pri kojem su ukupni površinski naboj i električna pokretljivost tvari (molekule, nanočestice) jednaki nuli.¹⁹ Može se odrediti eksperimentalno mjerenjem pokretljivosti čestica u električnom polju, npr. metodom elektroforeze (engl. *Electrophoretic Light Scattering, ELS*). Sjecište krivulje koja opisuje ovisnost ζ -potencijala o pH-vrijednosti suspenzije s osi apscisa odgovara izoelektričnoj točki.

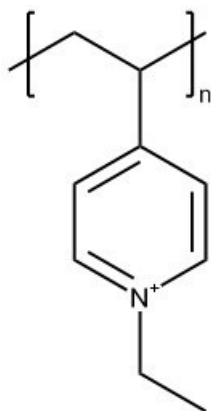
2.3. Polielektroliti

Polielektroliti su makromolekule čije su funkcijske skupine nositelji naboja. To su polimeri u kojima značajan dio sastavnih jedinica (monomera) sadrži ionizirane i/ili ionizabilne skupine.²⁰ Polielektroliti mogu biti jaki i slabi. Jakim polielektrolitima naboj ne ovisi o pH-vrijednosti otopine, nego je on uvijek stalan. Slabi polielektroliti su polielektroliti s ionizabilnim skupinama čiji naboj ovisi o pH-vrijednosti suspenzije, tj. dolazi do protonacije i deprotonacije navedenih skupina. Postoji i podjela polielektrolita prema iznosu ukupnog naboja, a to su polikationi, polianioni i poliamfoliti. Polikationi su pozitivno nabijeni polielektroliti, polianioni su negativno nabijeni, a poliamfoliti imaju i pozitivno i negativno nabijene monomerne jedinice. Polielektroliti se mogu adsorbirati na površinu nanočestica pri čemu se svojstva tih čestica mijenjaju, dolazi do promjene ζ -potencijala, njegove ovisnosti o pH-vrijednosti suspenzije, hidrodinamičkog promjera, stabilnosti, agregacije i drugo.²¹

2.3.1. Poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijev) bromid

Poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijev) bromid (P4VPBr) jaki je polikation čiji naboj ne ovisi o pH-vrijednosti otopine. Može se dobiti modifikacijom komercijalno dostupnog polimera poli(4-vinilpiridina) (PVP). Da bi se sintetizirao polikation P4VP, otopljenom polimeru PVP-u u nitrometanu dodaje se alkilirajući reagens etil-bromid uz snažno miješanje. Reakcija se odvija

preko noći pri 45 °C. Dobiveni se produkt filtrira, osuši i usitni u tarioniku te se ponovno pomiješa s filtratom. Zatim se dodaje još etil-bromida te se reakcija odvija 24 sata uz snažno miješanje na 45 °C. Nakon 24 sata sve su hlapljive tvari isparile iz reakcijske smjese. Neispareni ostatak reakcijske smjese otopi se u etanolu te se takva otopina dodaje u dioksan. Nastaje talog koji se filtrira i osuši pri sniženom tlaku. Dobivenom produktu P4VP-u potrebno je odrediti stupanj funkcionalizacije. Stupanj funkcionalizacije polikationa P4VP-a određuje se potenciometrijskom titracijom otopine P4VP-a s otopinom srebrova nitrata.²²



Slika 2.3. Monomerna podjedinica poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijeva) polikationa

Polikation P4VP u svojoj strukturi ima aromatsku jezgru zbog čega je aktivan u UV dijelu spektra elektromagnetskog zračenja. Iz tog razloga može se koristiti za praćenje adsorpcije na nanočestice različitih materijala. Polimer P4VP koristi se u različite svrhe. Svoju primjenu pronalazi u organskoj kemiji za pervaporacijsku dehidraciju etanola²³ te kao stabilizator paladijevih nanočestica koje su katalizator u Suzukijevoj reakciji.²⁴ Također, P4VP se koristi u svrhe smanjenja aktivnosti peroksidaze²⁵ te inhibiciji aktivnosti različitih polianiona sličnih heparinu.²⁶

2.4. Adsorpcija i adsorpcijske izoterme

Adsorpcija je vezanje atoma, iona ili molekula na površinu te je to često ravnotežan proces. Suprotan proces od adsorpcija naziva se desorpcija. Tvar koja se veže može biti iz tekuće ili plinovite faze, a naziva se adsorbend. Površina na koju se tvari vežu može biti čvrsta ili tekuća, a naziva se adsorbens. Ovisno o načinu vezanja adsorbenda na adsorbens postoje kemisorpcija i fisorpcija. Kemisorpcija je proces u kojem tijekom adsorpcije dolazi do nastanka kemijskih

veza između adsorbenda i adsorbensa. Taj proces odvija se pri višim temperaturama, visoko je specifičan te rezultira nastankom monosloja adsorbenda. Adsorpcijska entalpija kemisorpcije poprima vrijednosti između 40 i 400 kJ mol⁻¹ te je to najčešće ireverzibilan proces. Fizisorpcija je nespecifičan reverzibilan proces nižih vrijednosti adsorpcijske entalpije (20 – 40 kJ mol⁻¹). U procesu fizisorpcije adsorbend se na adsorbens veže van der Waalsovima silama uz mogućnost nastajanja višeslojeva.²⁷

Na površinu metalnih oksida mogu se adsorbirati ioni čime dolazi do promjene površine, ali i stanja u međupovršinskom sloju. Rezultat toga je pomak točke nul-naboja te izoelektrične točke oksida. Adsorpcijom kationa na površinu metalnih oksida površina postaje pozitivnija te se izoelektrična točka pomiče prema višim pH-vrijednostima. U slučaju adsorpcije aniona površina postaje negativnija te se vrijednost izoelektrične točke pomiče prema nižim pH-vrijednostima.¹⁵

Primjena adsorpcije u svakodnevnom životu je široka i raznovrsna. Adsorpcijom molekula na površine mijenjaju se površinska svojstva tvari što se koristi u tekstilnoj industriji, farmaciji, medicini, ekologiji te drugim industrijama. U reakcijama heterogene katalize jedan od koraka je adsorpcija te se također upotrebljava za pročišćavanje zraka u filterima.²⁸ Najčešći adsorbensi koji se danas koriste su aktivni ugljen, silika gel, zeoliti, ali i mnogi drugi.²⁹

Površinska koncentracija (Γ) i površinska prekrivenost (θ) veličine su kojima se opisuje količina adsorbenda vezana na adsorbens. Površinska koncentracija tvari koristi se pri adsorpciji iz tekuće faze na čvrstu površinu

$$\Gamma = \frac{n_{\text{ads}}}{A} \quad (2.1)$$

gdje je n_{ads} množina adsorbirane tvari na površinu adsorbensa A . Za opis adsorpcije plinovite faze na tekuću ili čvrstu površinu koristi se površinska prekrivenost

$$\theta = \frac{n_{\text{ads}}}{n_{\text{max}}} \quad (2.2)$$

gdje je n_{ads} množina adsorbirane tvari, a n_{max} najveća množina adsorbenda koja se može adsorbirati na adsorbens. Koliko će se adsorbenda vezati na površinu adsorbensa ovisi o temperaturi, tlaku, dostupnoj površini i množini dostupnog adsorbenda. Osim na količinu vezanog adsorbenda, tlak i temperatura utječu na brzinu adsorpcije. Eksperimentalno dobiveni rezultati adsorpcije tvari na površine opisuju se različitim fizikalnim i matematičkim modelima.

Najčešće korišteni modeli adsorpcijskih izoterma su Langmuirova, Freundlichova i BET izoterma.²

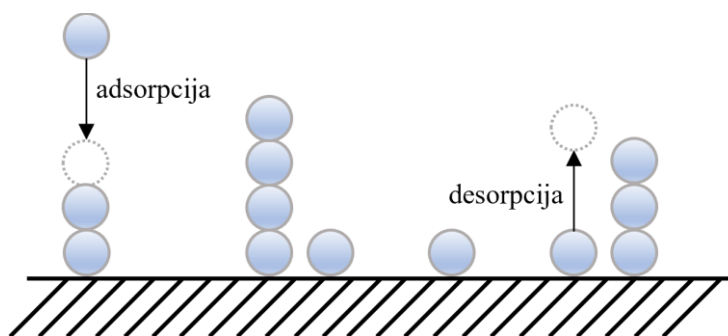
2.4.1. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Njemački kemičar Herbert Freundlich u svojim radovima opisao je adsorpciju jednostavnih organskih spojeva i boja na ugljen i druge čvrste tvari koristeći logaritamsku funkciju

$$\log \Gamma = \log K_{\text{ads}} + \frac{1}{\beta} \log c_{\text{eq}} \quad (2.3)$$

gdje su K_{ads} i β empirijski parametri, a c_{eq} ravnotežna koncentracija adsorbensa. Ova empirijska jednadžba naziva se Freundlichova adsorpcijska izoterma te vrijedi samo za male prekrivenosti površine, ali i u slučaju da adsorbirane molekule na površini asociraju ili disociraju. Ako je vrijednost empirijskog parametra $\beta < 1$ znači da β jedinki adsorbenda asociraju na površini. U slučaju kada je empirijski parametar $\beta > 1$, molekule adsorbenda disociraju s površine na β jedinki.² Freundlichova adsorpcijska izoterma može se koristiti i za adsorpciju plinovitih tvari na čvrste tvari te se tada koristi izraz

$$\log \theta = \log K_{\text{ads}} + \frac{1}{\beta} \log p \quad (2.4)$$



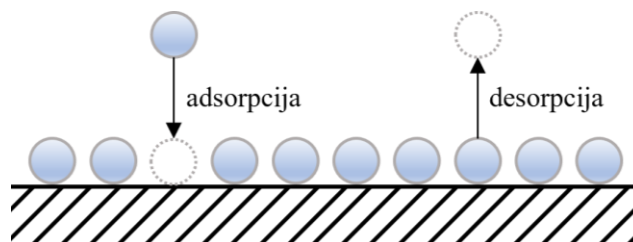
Slika 2.4. Freundlichov model adsorpcije i nastajanje višeslojeva adsorbenda na površini adsorbensa uz malu površinsku prekrivenost

2.4.2. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Američki kemičar Irving Langmuir postavio je jednostavan semiempirijski model za opis kemisorpcije i vezivanja adsorbenda na površinu ionskim ili kovalentnim vezama. Model se temelji na razmatranju brzine adsorpcije na površinu, desorpcije s površine te uspostavljanju ravnotežnog stanja. Langmuirova adsorpcijska izoterma dana je jednadžbom

$$\frac{1}{\Gamma_{\text{eq}}} = \frac{1}{\Gamma_{\text{max}}} + \frac{1}{K_{\text{ads}} c_{\text{eq}} \Gamma_{\text{max}}} \quad (2.5)$$

gdje je Γ_{eq} ravnotežna površinska koncentracija adsorbenda, a c_{eq} ravnotežna koncentracija adsorbenda u otopini. Iz jednadžbe (2.5) mogu se odrediti vrijednosti maksimalne površinske prekrivenosti adsorbenda Γ_{max} te konstanta adsorpcijske ravnoteže K_{ads} . Prema Langmuirovom modelu molekule se adsorbiraju tako da nastaje monosloj uz uvjet da se susjedne molekule ne vežu, ne disociraju i ne interagiraju.³⁰



Slika 2.5. Langmuirov model adsorpcije i nastajanje monosloja adsorbenda na površini adsorbensa

2.4.3. Brunauer–Emmet–Teller adsorpcijska izoterma

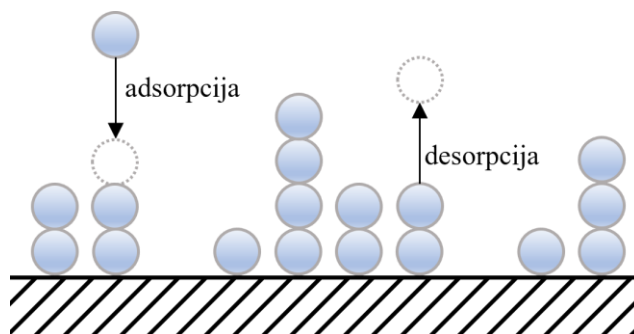
Brunauer–Emmet–Teller (BET) adsorpcijska izoterma opisuje proces fizisorpcije molekula plinova na čvrste površine. Prema ovom modelu molekule plina ponašaju se kao idealni plin te se fizisorpcijom vežu na čvrstu površinu uz nastajanje višeslojeva, sva mjesta za adsorpciju ponašaju se jednako, a svaka adsorbirana molekula plina postaje novo adsorpcijsko mjesto, samo susjedne adsorbirane molekule plina mogu interagirati te se one promatraju kao tekućine te se za svaki sloj može primijeniti Langmuirova izoterma. BET izoterma dana je izrazom

$$\frac{1}{V \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{1}{CV_{\text{max}}} + \frac{(C-1)p}{CV_{\text{max}} p_0} \quad (2.6)$$

gdje je V volumen adsorbenda pri tlaku p i temperaturi T , p_0 je tlak para plinovite faze pri temperaturi T , a V_{max} je volumen adsorbiranog plina kada je cijela površina prekrivena monoslojem adsorbenda. Konstanta C povezana je s entalpijom adsorpcije te ovisi samo o brzinama adsorpcije i desorpcije iz pojedinog sloja. Umjesto volumena adsorbiranog plina V može se koristiti množina adsorbenda, odnosno množina adsorbenda po masi adsorbenda čime izoterma poprima oblik

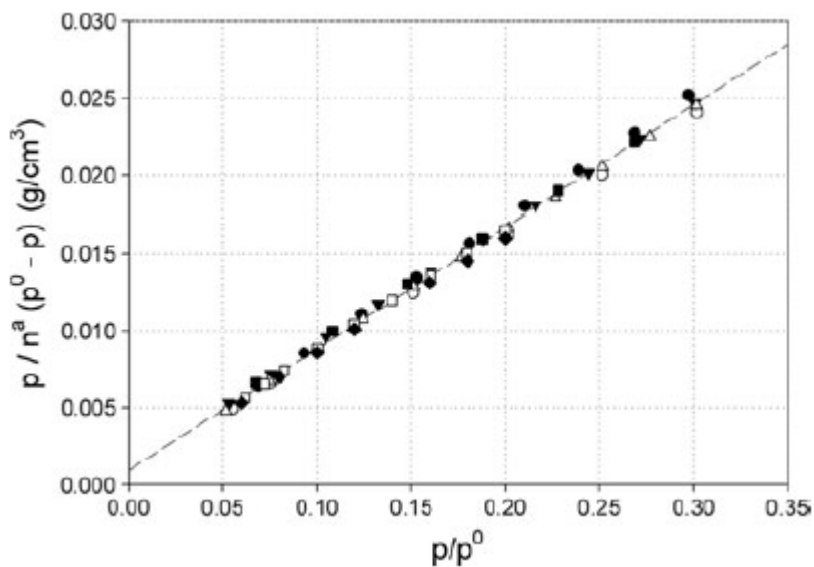
$$\frac{1}{Q\left(\frac{p_0}{p}-1\right)} = \frac{1}{CQ_{\max}} + \frac{(C-1)p}{CQ_{\max}p_0} \quad (2.7)$$

gdje je Q_{\max} najveća moguća množina adsorbenda na čvrstoj površini čestica ukupne mase m .



Slika 2.6. BET model adsorpcije i nastajanje višeslojeva adsorbenda na površini adsorbensa

BET izoterma temelj je eksperimentalne metode za određivanje specifične površine koloidnih čestica. Za određivanje izoterme koriste se gravimetrijske i volumetrijske metode. Plin dušika visoke čistoće vrlo je pristupačan te stvara jake interakcije s većinom krutina stoga se najčešće koristi za volumetrijsko određivanje adsorpcije plinova na čvrste čestice.³¹



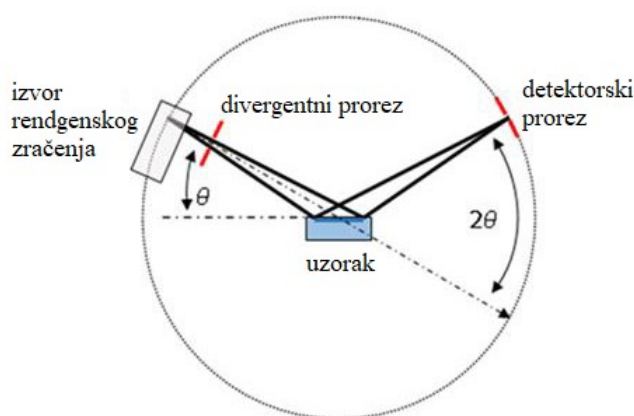
Slika 2.7. Primjeri BET izotermi pri određivanju specifične površine nanočestica titanijeva dioksida³²

2.5. Metode karakterizacije koloidnih čestica i površina

Koloidne čestice i nanočestice mogu se karakterizirati različitim metodama, odnosno može im se odrediti veličina, struktura, površinski naboj, površinski i elektrokinetički potencijal, oblik, specifična površina, reološka svojstva i slično.³ U ovom su se radu koristile metode koje su ukratko opisane u ovom poglavlju.

2.5.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

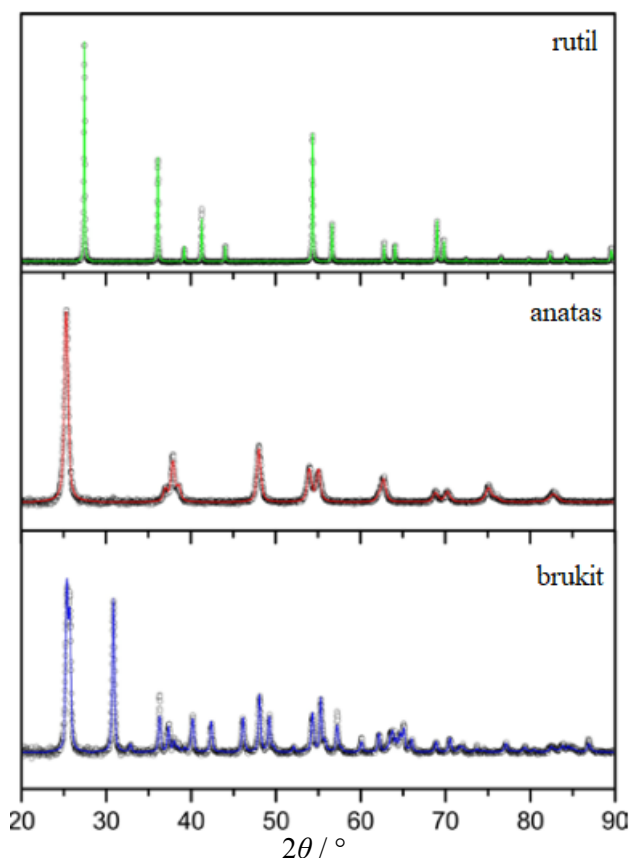
Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku ili prahu (engl. *Powder X-ray diffraction*, PXRD) moćna je tehnika za karakterizaciju kristalnih uzoraka. Ova tehnika najviše se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu, ali može koristiti se i za određivanje parametara jedinične ćelije, molekulske i kristalne strukture, prosječne veličine te preferirane orijentacije kristalita, teksture i za proučavanje naprezanja u materijalu. Idealni polikristalni uzorak sadrži velik broj kristalica veličine $\leq 1 \mu\text{m}$ s potpuno nasumičnom orijentacijom. Na taj način se difrakcijom dobiva informacija o glavnini uzorka za razliku od difrakcije na jediničnom kristalom. Pogodni uzorci mogu se dobiti usitnjavanjem krupnog kristalnog materijala, finom granulacijom precipitata ili kod metala njihovim rezanjem.³³ Shematski prikaz izvedbe difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku u refleksijskoj geometriji prikazan je na slici 2.8.



Slika 2.8. Shematski prikaz izvedbe difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku u refleksijskoj geometriji

Za difrakciju rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku koristi se monokromatsko rendgensko zračenje koje se dobiva iz klasične rendgenske cijevi. Rendgensko zračenje

interagira s uzorkom prilikom čega dolazi do difrakcije zračenja. Difraktirano se zračenje bilježi pomoću detektora. Difrakcija rendgenskog zračenja na uzorku najjednostavnije se može opisati Braggovim zakonom. Iz dobivene ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu dobiva se difraktogram polikristalnog uzorka. Svaka elementarna tvar i kemijski spoj ima svoju karakterističnu difrakcijsku sliku ovisno o pripadnoj kristalnoj strukturi stoga je ova metoda izuzetno važna za kvalitativnu analizu kristalnih uzoraka.³³

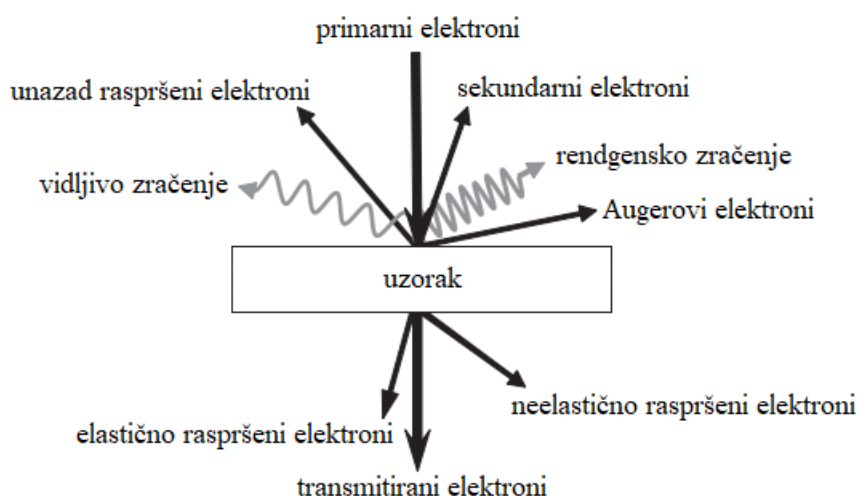


Slika 2.9. Difraktogrami praha različitih polimorfa titanijeva dioksida³⁴

2.5.2. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražni elektronski mikroskop (engl. *Scanning Electronic Microscope*, SEM) vrsta je elektronskog mikroskopa koji stvara slike uzorka tako da fokusirani snop elektrona prelazi preko površine („skeniranjem“) uzorka. Mikroskop se sastoji od elektronskog topa, kondenzorskih leća, leće objektiva te detektora. Elektroni dobiveni pomoću elektronskog topa ubrzani su duž evakuiranog stupca te se fokusiraju prema uzorku. Tako generirani elektroni nazivaju se primarni elektroni. Primarni elektroni mogu interagirati s uzorkom na različite

načine kao što je prikazano na slici 2.10. Emitirani elektroni s površine uzorka mogu se detektirati te se pomoću njih formira slika, difraktogram ili EDS spektar uzorka.³⁵



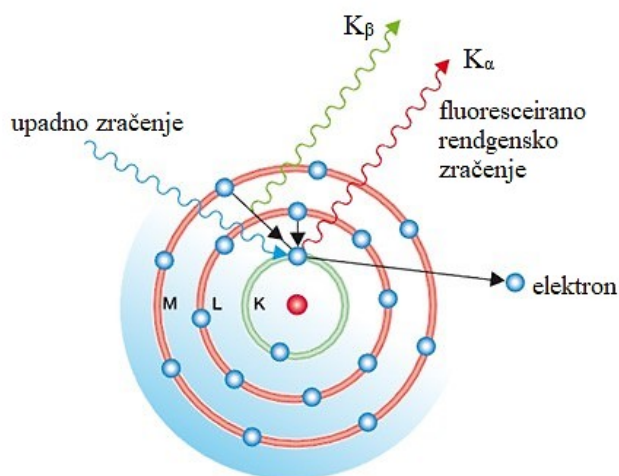
Slika 2.10. Procesi do kojih dolazi interakcijom primarnih elektrona s površinom uzorka u SEM mikroskopu³⁵

Uzorak može biti u bilo kojoj formi, ali mora biti vodljiv. U slučaju da uzorak nije vodljiv, može se napaniti vodljivim materijalom. Najčešće se uzorci u vakuumu napanuju tankim slojem električnog vodiča poput zlata, aluminija ili platine. Uzorci se mogu promatrati u visokom i niskom vakuumu, u vlažnim uvjetima, promjenjivom tlaku te u širokom rasponu izrazito niskih i povišenih temperatura. Prednosti SEM mikroskopije su visoka rezolucija slike, vrlo visok raspon povećanja i široki spektar signala koji se može dobiti kao posljedica interakcije elektrona s uzorkom. Nedostaci pretražne elektronske mikroskopije su potreba za vakuumom i visoka energija elektrona koja može dovesti do modifikacije uzorka.³⁶

2.5.3. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija

Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (engl. *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS) emisijska je tehnika za karakterizaciju materijala. Ova metoda izvodi se na uzorku koji se nalazi u SEM mikroskopu. Metoda se temelji na fenomenu rendgenske fluorescencije uzorka. Izlaganjem materijala elektronima velike energije dobivenim iz elektronskog topa dolazi do izbacivanja elektrona iz unutrašnje ljuske te nastaju prazna mjesta u koja upada elektron iz više ljuske. Prilikom upada elektrona iz više u nižu ljusku emitira se rendgensko zračenje koje je karakteristično za pojedini element. Praćenjem energije emitiranog

rendgenskog zračenja uz rasterski način rada SEM mikroskopa dobiva se kemijska topografija površinskih slojeva uzorka, odnosno do dubine prodiranja elektrona.³⁷



Slika 2.11. Rendgenska fluorescencija³⁸

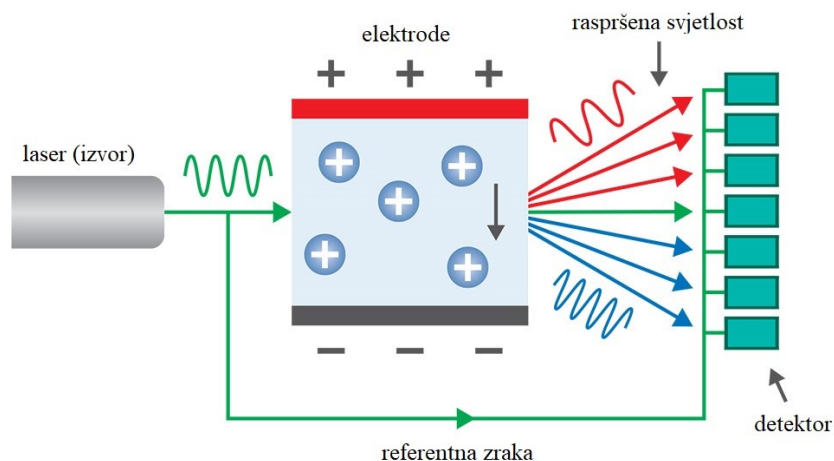
Metoda EDS često je korištena jer je analiza relativno brza te je vrlo korisna za detekciju teških elemenata jer vjerojatnost emisije rendgenskog zračenja raste s porastom atomskog broja.³⁹

2.5.4. Elektroforetsko raspršenje svjetlosti

Elektroforetsko raspršenje svjetlosti (engl. *Electrophoretic Light Scattering*, ELS) koristi se za određivanje elektrokinetičkog potencijala čestica u suspenziji. Temelji se na elektroforezi i raspršenju upadnog zračenja. Elektroforeza je migracija makromolekula ili čestica pod utjecajem električnog polja. Rezultat gibanja čestica u električnom polju je elektroforetska mobilnost μ koja ovisi o elektroforetskoj brzini čestica v i jakosti primijenjenog električnog polja E

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (2.8)$$

Kada su čestice obasjane svjetlošću, dolazi do raspršenja s Dopplerovim pomakom. Frekvencija tog pomaka proporcionalna je elektroforetskoj brzini i indeksu loma otapala. Princip rada ELS uređaja prikazana je na slici 2.12.

Slika 2.12. Shematski prikaz ELS uređaja⁴⁰

Detektirana elektroforetska pokretljivost povezana je s elektrokinetičkim potencijalom ζ preko modela Schmoluchowskog

$$\zeta = \frac{3\mu}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (2.9)$$

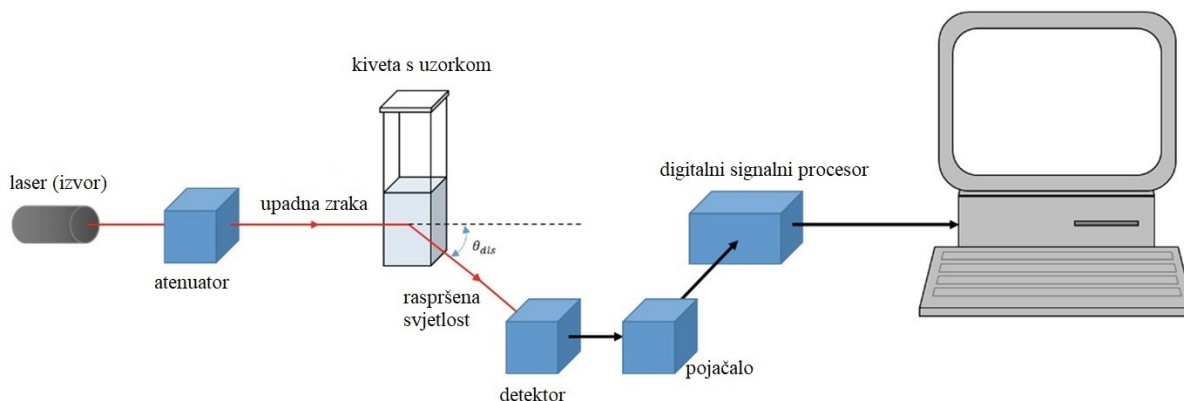
u kojem ε_r predstavlja dielektričnu konstantu otapala, a ε_0 permitivnost vakuuma.⁴⁰ Model Smoluchowskog koristi se za veće čestice kad funkcija

$$f(\kappa r) = 1 + \frac{1}{2 \left(1 + \frac{5}{2\kappa r} (1 + 2e^{-\kappa r}) \right)} \quad (2.10)$$

poprima vrijednosti oko 1,5 odnosno kada vrijedi da je umnožak debljine difuznog sloja κ i radijusa r čestice u suspenziji $\kappa r \gg 1$.⁴¹

2.5.5. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Dinamičko raspršenje svjetlosti (engl. *Dinamic Light Scattering*, DLS) metoda je koja se koristi za proučavanje difuzijskog ponašanja makromolekula ili koloida u otopini, odnosno za određivanje raspodjele veličine čestica. Monokromatski snop usmjerava se na uzorak, a detektor bilježi raspršenu svjetlost pod određenim kutom. Shema uređaja prikazana je na slici 2.13.

Slika 2.13. Shematski prikaz DLS uređaja⁴²

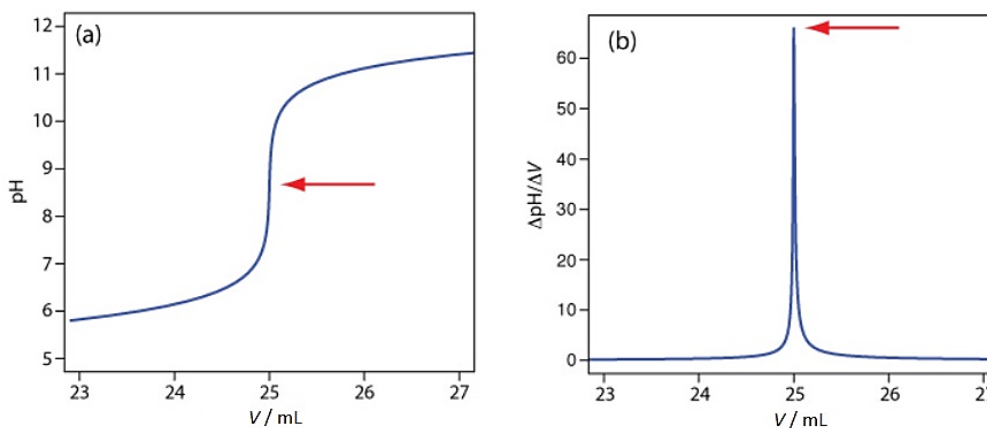
Intenzitet raspršenja fluktuirá s vremenom zbog Brownianskog gibanja nanočestica u suspenziji te se dobiva difuzijski koeficijent D . Pomoću Stokes-Einsteinove jednadžbe difuzijski koeficijent povezan je s hidrodinamičkim promjerom čestica, d_H

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_H} \quad (2.11)$$

U izrazu (2.11) k_B je Boltzmannova konstanta i iznosi $1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, T je termodinamička temperatura, a η predstavlja viskoznost medija. Difuzijski koeficijent ovisi o temperaturi, viskoznosti i veličini čestica.⁴² Dobivene raspodjele veličine čestica mogu biti iskazane prema intenzitetu raspršenog zračenja, broju i volumenu čestica.

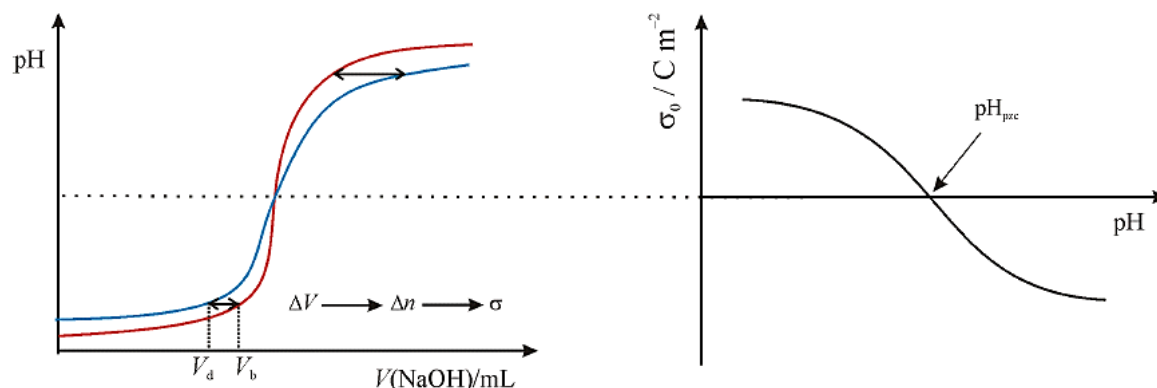
2.5.6. Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija

Potenciometrijska titracija je volumetrijska metoda analize kojom se prati promjena potencijala između referentne i indikatorske elektrode u ovisnosti o količini, najčešće volumenu reagensa poznate koncentracije. Koncentracija ispitivane otopine određuje se titracijom s nekom standardnom otopinom pri čemu nagla promjena potencijala indikatorske elektrode ukazuje na završnu točku titracije.⁴³ Potenciometrijske titracije mogu biti kiselinsko-bazne, taložne, redoks titracije i druge. Titracijska krivulja ima karakterističan sigmoidalni oblik. Točka ekvivalencije određuje se iz maksimuma diferencijalne krivulje $\Delta E/\Delta V$. Tijek krivulje može osim završne točke titracije, dati podatke o procesima koji prate samu titraciju.⁴⁴



Slika 2.14. Primjer krivulje dobivene potenciometrijskom titracijom te njezine diferencijalne krivulje $\Delta E/\Delta V$; točka ekvivalencije označena je strelicom⁴⁵

Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija je metoda koja se koristi i za određivanje točke nul-naboja te površinske gustoće naboja koloidnih čestica u suspenziji. Površinska gustoća naboja ovisi o površinskim koncentracijama negativno i pozitivno nabijenih skupina te asociiranih protuiona, što ovisi o pH-vrijednosti suspenzije. Također, površinska gustoća naboja ovisi o ionskoj jakosti suspenzije. Pri većim ionskim jakostima više iona nalazi se u električnom površinskom sloju zbog čega je apsolutna vrijednost površinske gustoće naboja veća. Površinske skupine metalnih oksida su amfoterne. Dodatkom kiseline ili baze u suspenziju površinske skupine se protoniraju ili deprotoniraju te dolazi do promjene pH-vrijednosti suspenzije. Za određivanje površinske gustoće naboja koloidnih čestica potrebno je provesti potenciometrijsku kiselinsko-baznu titraciju otopine elektrolita sa i bez čestica. Iz razlike dobivenih krivulja ovisnosti pH-vrijednosti otopine odnosno suspenzije o volumenu dodanog titransa određuje se relativna površinska gustoća naboja. Točka nul-naboja je pH-vrijednost pri kojoj je površinska gustoća naboja čestica jednaka nuli. Sjecište krivulje koja opisuje ovisnost površinske gustoće naboja koloidnih čestica o pH-vrijednosti suspenzije s osi apscisa odgovara točki nul-naboja.



Slika 2.15. Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija (lijevo) suspenzije (plavo) i otopine pozadinskog elektrolita (crveno) za dobivanje ovisnosti površinske gustoće naboja čestica u suspenziji o pH-vrijednosti suspenzije (desno)⁴⁶

2.5.7. Izotermalna titracijska mikrokalorimetrija

Izotermalna titracijska (mikro)kalorimetrija (engl. *Isothermal Titration Calorimetry*, ITC) tehnika je koja se koristi pri određivanju termodinamičkih parametara interakcija u otopini ili suspenziji. Ovu metodu razvio je 1968. godine H. D. Johnston, a u komercijalne je svrhe uvedena 1988. godine. Izotermalna titracijska mikrokalorimetrija najčešće se koristi za proučavanje interakcija malih molekula s većim makromolekulama poput vezanja protein-ligand, DNA-protein, antigen-antitijelo i protein-ugljikohidrat.

Izotermalni kalorimetar vrsta je kompenzacijskog kalorimetra. Električni rad okoline na kompenzacijskim elementima kalorimetra iznosom je jednak promjeni entalpije sustava, ali suprotnog predznaka od one potrebne za reakciju. Kompenzacijski element može se koristiti u dvije svrhe. Pomoću tog elementa temperatura sustava tijekom reakcije drži se stalnom te u slučaju promjene temperature tijekom reakcije, vraća temperaturu sustava na vrijednost prije reakcije. Rad kalorimetra zatvorenog tipa može se opisati jednadžbom

$$\frac{dq}{dt} = C_p \frac{dT(t)}{dt} + \Delta_r H \frac{d\xi}{dt} \quad (2.12)$$

gdje lijevi član opisuje dinamiku izmjene topline između sustava i okoline, a desni članovi redom opisuju dinamički porast temperature u sustavu te termo-kinetiku promatrane kemijske reakcije. U jednadžbi se mogu nalaziti i dodatni članovi kojima se opisuje toplinska snaga vrtnje miješalice u kalorimetru te rad električne struje na kompenzacijskim elementima kalorimetra. Uvrštavanjem kompenzacijske snage kao brzine promjene entalpije u jednadžbu (2.12) te zanemarivanjem člana izmjene topline sustava s okolinom, dobiva se jednadžba

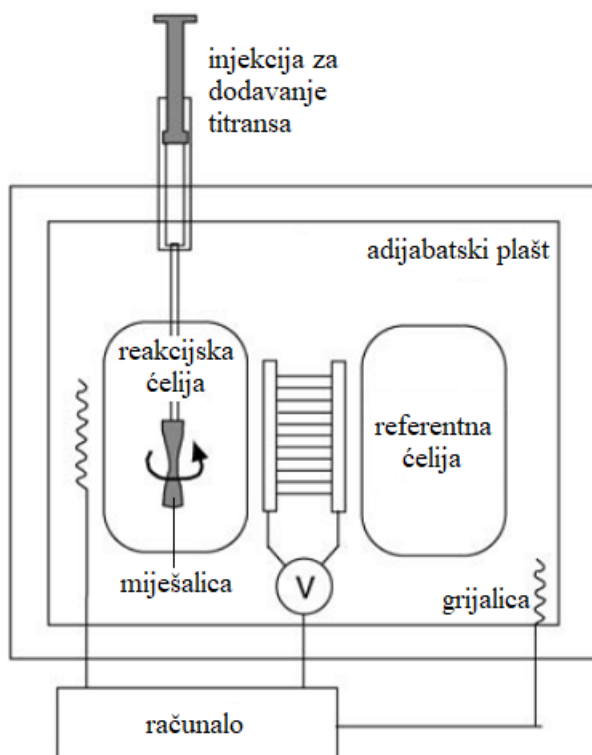
$$P_{\text{KOMP}}(t) = \Delta_r H \frac{d\xi}{dt} \quad (2.13)$$

Integriranjem te jednadžbe u vremenskom periodu reakcije $[t_1, t_2]$, dobiva se izraz

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta_r H \left(\frac{d\xi}{dt} \right) dt = \Delta H = \int_{t_1}^{t_2} P_{\text{KOMP}}(t) dt \quad (2.14)$$

Funkcija $P_{\text{KOMP}}(t)$ odgovara toplinskoj snazi elementa za hlađenje ili grijalice te se može lako podešavati i mjeriti pomoću jakosti struje i napona na kompenzacijskim termoelementima. Kompenzacijski kalorimetri mogu se kalibrirati kemijski pomoću reakcija poznatih vrijednosti reakcijskih entalpija ili električki.⁴⁷

Izotermalni kalorimetri najčešće su napravljeni u dvojnoj izvedbi kao što je prikazano na slici 2.16.



Slika 2.16. Shematski prikaz izotermalnog titracijskog mikrokalorimetra⁴⁸

Izotermalni titracijski kalorimetar sastoji se od dvije ćelije, a to su ćelija s uzorkom te referentna ćelija u kojoj se najčešće nalazi otapalo, npr. voda, jednako onom u ćeliji s uzorkom. Radi na principu dinamičke kompenzacije snage, odnosno mjeri se količina snage potrebna za održavanje konstantne temperaturne razlike između reakcijske i referentne ćelije. Poželjno je da ta temperaturna razlika bude blizu nule, ali taj efekt se ne kompenzira u potpunosti nego se

dio topline prenosi na okolinu. Pritom je bitno da se to događa uvijek istim udjelom koji se određuje baždarenjem kalorimetra. Bazna linija na početku eksperimenta određuje se sustavom povratne sprege koji kontinuirano primjenjuje malu snagu na ćeliju uzorka. Dodatkom titransa injekcijom u reakcijsku ćeliju dolazi do reakcije praćene oslobađanjem ili vezanjem topline koja uzrokuje razliku u temperaturi između dvije ćelije. Da bi sustav ponovno bio u temperaturnoj ravnoteži, sustav povratne sprege povećava ili snižava toplinsku snagu kojom se kompenzira temperaturna razlika. Postupak se ponavlja nakon svakog dodatka titransa. Tijekom titracije toplinski signal se smanjuje zbog zasićenja reaktanta, a titracija traje dok se ne primijeti samo pozadinska toplina koja je rezultat određenih fenomena poput efekta razrjeđenja. Iz provedene titracije dobiva se termogram. Integriranjem površina ispod toplinskih signala dobiva se toplina koja je oslobođena ili vezana tijekom titracije.⁴⁹

2.5.8. UV-Vis spektrofotometrija

UV-Vis spektroskopija ili UV-Vis spektrofotometrija kvantitativna je analitička tehnika. To je apsorpcijska spektrometrijska metoda koja se temelji na apsorpciji vidljivog i UV-dijela spektra elektromagnetskog zračenja (100 – 800 nm). Pod utjecajem navedenog zračenja dolazi do energijskih promjena u elektronskim nivoima, odnosno do elektronskih prijelaza. U organskim molekulama elektronski prijelazi događaju se između veznih i protuveznih orbitala ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$). Dijelovi molekulske strukture koji određuju apsorpciju u UV-Vis području nazivaju se kromofori. U organskim molekulama to su konjugirane veze, okso- i nitro-skupine te aromatske jezgre. Osim kromofora na spektar, odnosno pomake valnih duljina utječe prisutnost supstituenata koji se nazivaju auksokromi. Što je složenija konjugirana molekula, apsorpcijske vrpce su intenzivnije, a UV-Vis spektar je složeniji.⁵⁰

Sama metoda temelji se na apsorpciji upadnog zračenja. Kroz uzorak prolazi monokromatsko zračenje. Snaga zračenja koje izlazi iz uzorka P umanjena je od početne snage zračenja P_0 za dio koji je molekula apsorbirala. Transmitancija zračenja T može se zapisati kao

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (2.15)$$

Transmitancija i apsorbcija povezane su relacijom

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} \quad (2.16)$$

stoga se uvrštavanjem jednadžbe (2.16) dobiva izraz

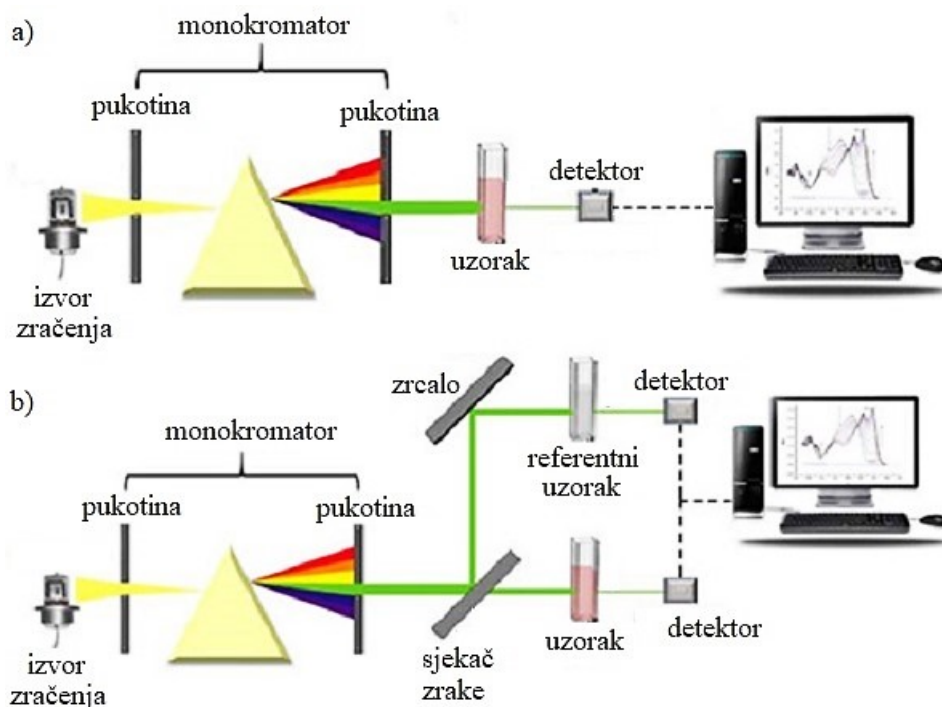
$$A = \log \frac{P_0}{P} \quad (2.17)$$

Jednadžba (2.17) opisuje odnos apsorbancije te snage upadnog i izlaznog snopa zračenja. Odnos apsorbancije A i koncentracije analita c izražena je Beer-Lambertovim zakonom

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)lc \quad (2.18)$$

gdje je ε molarni apsorpcijski koeficijent, a l duljina optičkog puta. Da bi se mogao koristiti Beer-Lambertov zakon, zračenje mora biti kolimirano, monokromatsko i mora padati okomito na uzorak. Molekularne vrste apsorbiraju zračenje neovisno jedna o drugoj te interakcije između molekula ne mijenjaju vjerojatnost apsorpcije zračenja. Također, uzorak mora biti homogen i ne smije raspršivati zračenje.⁵¹

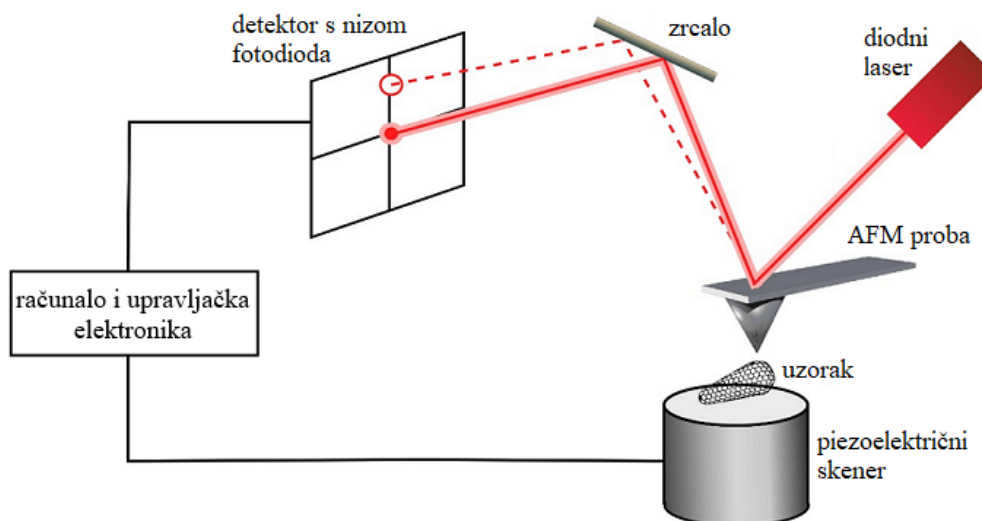
UV-Vis spektrofotometar može biti dvosnopne i jednosnopne izvedbe. Svaki spektrofotometar sastoji se od izvora kontinuiranog zračenja, držača uzorka i detektora. Kao izvor koriste se volframova lampa za vidljivi dio spektra, a deuterijeva lampa za ultraljubičasti dio spektra. Za detektiranje transmitiranog zračenja koriste se fotocijevi, fotomultiplikatori i poluvodički detektori. U jednosnopnom spektrofotometru između izvora zračenja i uzorka nalazi se monokromator ili filter kojim se odabire jedna po jedna valna duljina. Prednosti ovakvog instrumenta su niska cijena, jednostavnost, robusnost i lakoća održavanja, a nedostatak su velika efektivna širina vrpce te nemogućnost dobivanja cijelog spektra. Spektrofotometar u dvosnopnoj izvedbi također ima monokromator, a zatim slijede sjekač zrake i niz zrcala koji dovode zračenje do uzorka i referentne ćelije. Detektor u ovoj izvedbi omogućuje istovremenu detekciju zračenja pri svim valnim duljinama. Dvosnopni spektrofotometar mnogo je brži i učinkovitiji od jednosnopnog instrumenta. Uzorak za UV-Vis spektrofotometriju nalazi se u kiveti koja je izrađena od transparentnog materijala i debljine najčešće od 1 cm. Staklena kiveta koristi se za snimanje uzorka u vidljivom dijelu spektra (375 – 2000 nm), dok se za ultraljubičasti dio spektra koriste kvarcne kivete (< 350 nm).⁵²



Slika 2.17. Shematski prikaz UV-Vis spektrofotometra u a) jednosnopnoj, b) dvosnopnoj izvedbi⁵³

2.5.9. Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila (engl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) metoda je koja omogućava stvarne topografske prikaze površina u tri dimenzije s lateralnim razlučivanjem od oko 1 nm te vertikalnim razlučivanjem od oko 1 Å. Mikroskop se sastoji od oštrog šiljka određene duljine i zakrivljenosti montiranog na savitljivu polugu pomoću kojeg pretražuje površinu uzorka.



Slika 2.18. Princip rada mikroskopa atomskih sila⁵⁴

Mikroskopom atomskih sila mjeri se međudjelovanje između vrha šiljka i površine uzorka tako što se bilježi promjena u refleksiji laserske zrake uslijed pomaka poluge koju uzrokuje interakcijom s uzorkom. Piezoelektrično translacijsko postolje služi za pomicanje uzorka ispod šiljka ili šiljka preko površine uzorka da bi se dobila slika reljefa uzorka. Sila međudjelovanja šiljka i površine uzorka obično je van der Waalsova i reda veličine je od samo nekoliko pN do nN. Upravo iz tog razloga cijeli uređaj mora biti dobro vibracijski izoliran te poluga mora imati malu masu. Šiljci koji se koriste moraju biti oštri i robusni da bi se postiglo dobro razlučivanje, a najčešće korišteni šiljci su od silicijeva nitrida.

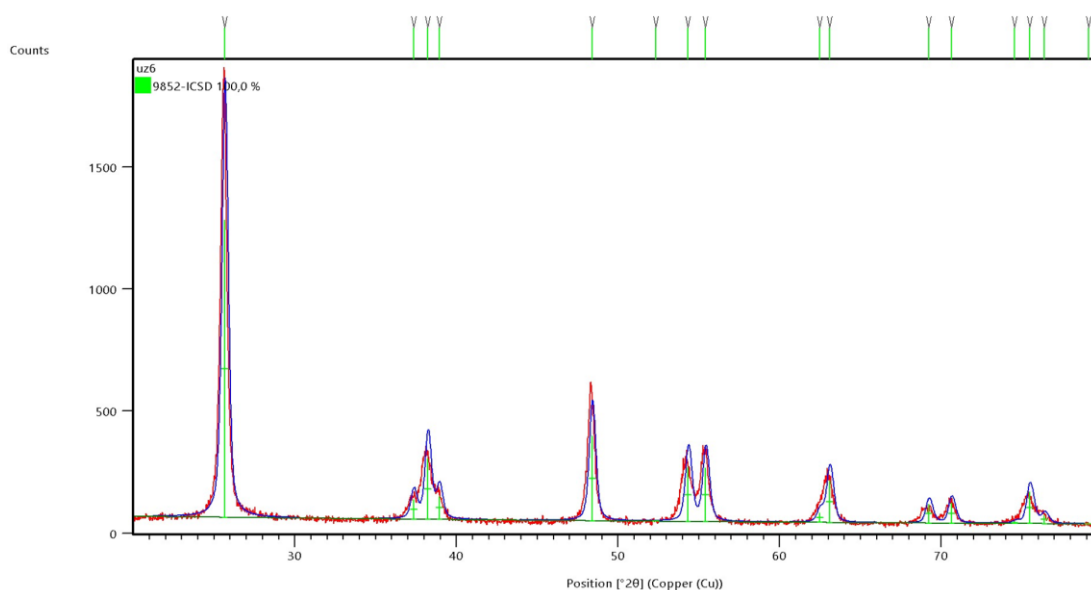
Snimanje metodom AFM može se izvesti na tri različita načina rada, a to su kontaktni, tapkajući i nekontaktni režim snimanja. U kontaktnom načinu rada šiljak je u kontinuiranom kontaktu s površinom uzorka tijekom mjerenja. Tapkajući i nekontaktni režim rada sigurniji su kada se radi s uzorcima čija je površina vrlo osjetljiva. U tapkajućem načinu rada vrh probe oscilira gore-dolje te dolazi do povremenog kontakta s površinom uzorka, a u nekontaktnom režimu šiljak ne dodiruje površinu uzorka te je udaljenost između vrha šiljka i površine uzorka veća od van der Waalsove udaljenosti.

Također, metodom AFM moguće je ispitivati sile koje prevladavaju između šiljka i makromolekula, električna te mehanička svojstva uzorka poput hrapavosti površine.⁵⁵

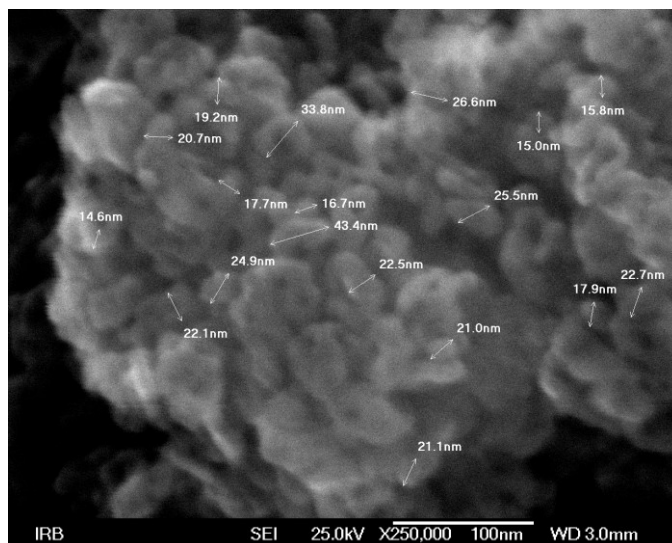
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U ovom istraživanju korištene su čestice titanijeva dioksida, TiO₂, 10 nm (T-10, 99,9 % TiO₂, anatas, *GetNanoMaterials*). Nanočestice su dodatno okarakterizirane metodama pretražne elektronske mikroskopije, rendgenskom difrakcijom na prahu, energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija i Braunauer-Emmett-Teller izotermom. PXRD mjerenje provedeno je na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu na rendgenskom difraktometru Aeris (*Malvern Panalytical*) s detektorom PIXcel1D-Medipix3 (*Malvern Panalytical*). Snimanja su provedena pri sobnoj temperaturi u području 2θ vrijednosti 20° – 80° kontinuiranim načinom snimanja (brzina pomaka 0,02° u sekundi) s ekspozicijom od 15 sekundi. Tom metodom iz difrakcijskih maksimuma prikazanih na slici 3.1. utvrđeno je da je uzorak čisti anatas. Pomoću Scherrerove jednadžbe⁵⁶ procijenjen je promjer kristalita titanijeva dioksida na 16 nm. SEM i EDS mjerenja provedena su na Institutu Ruđer Bošković uređajem JSM 7000F, a dobivena slika prikazana je na slici 3.2. SEM analiza potvrđuje vrijednost promjera dobivenog pomoću metode PXRD, a EDS čistoću uzorka. Specifična površina čestica T-10 određena je BET metodom (Micrometrics, Gemini) uz tekući dušik na Institutu Ruđer Bošković te ona iznosi 72 m² g⁻¹.



Slika 3.1. Difraktogram praha čestica titanijeva dioksida, T-10



Slika 3.2. SEM slika čestica titanijeva dioksida, T-10 s označenim veličinama

Elektrode Ti/TiO₂ za određivanje površinskog potencijala titanijeva dioksida izrađene su iz titanijevih pločica (Ti, 99,9%, *Alfa Aesar*) sa slojem oksida. Film titanijeva oksida na pločici pripremljen je elektrokemijskim metodama te spontano stajanjem na zraku. Elektrode su izrađene montiranjem monokristala na kraju štapića od pleksiglasa uz epoksidnu smolu.

Od ostalih materijala korišteni su:

- natrijev klorid, NaCl, $\geq 99,5\%$ (*Fluka*)
- natrijev hidroksid, NaOH (aq), $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (*Merck*)
- klorovodična kiselina, HCl (aq), $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (*Merck*)
- poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijev) bromid, P4VPBr, $f = 0,91$ (sintetiziran iz komercijalno dostupnog poli(vinilpiridina), $M_w \sim 60\,000 \text{ g mol}^{-1}$, *Sigma Aldrich*)
- standardni puferi, pH = 4,01; pH = 7,00; pH = 9,21; pH = 10,01 (*Hamilton*)
- komprimirani argon, $\varphi(\text{Ar}) = 99,995\%$ (*Messer*)
- deionizirana voda, $\kappa = 0,055 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$ ($\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Za izradu ovog rada korišteni su sljedeći instrumenti i pribor:

- analitička vaga, XS 205 DU/A (*Mettler Toledo*)
- kombinirana elektroda, 3 mol dm^{-3} KCl (*Methrom*)
- pH-metar, 827 pH lab (*Methrom*)
- magnetska miješalica, color squid white (*IKA*)
- miješalica za adsorpciju kućne izrade

- termostat, F12 (*Julabo*)
- Faradayev kavez kućne izrade
- ultrazvučna kada, Sonorex RK 100 H (*Bandelin*)
- ultrazvučna sonda, Sonicator XL Ultrasonic Liquid Processor (*Misonix*)
- centrifuga, Centric 400 R (*Domel*)
- uređaj za određivanje elektrokemijskog potencijala i dinamičko raspršenje svjetlosti, Zetasizer Ultra (*Malvern Panalytical*)
- uređaj za automatsku titraciju, MPT-3 Multi-Purpose Titrator (*Malvern Panalytical*)
- uređaj za automatsku potenciometrijsku titraciju, 888 Titrand (*Metrohm*)
- UV-Vis spektrofotometar, Cary 60 (*Agilent*)
- kalorimetar, TAM IV (*TA Instruments*)
- mikroskop atomskih sila, MultiMode 8 (*Bruker*)

3.2. Metode

Svi eksperimenti provedeni su pri 25 °C i u deioniziranoj vodi. Prije namještanja pH-vrijednosti otopina i suspenzija, pH-elektroda kalibrirana je pomoću četiri standardna pufera koji su navedeni u poglavlju 3.1. *Materijali*.

3.2.1. Priprema ishodnih otopina

Otopina natrijeva klorida koncentracije 0,1 mol dm⁻³ pripremljena je direktnim otapanjem 584,5 mg natrijeva klorida u 100 mL deionizirane vode. Otopina natrijeva klorida koncentracije 1×10⁻³ mol dm⁻³ pripremljena je razrjeđivanjem početne otopine natrijeva klorida koncentracije 0,1 mol dm⁻³. Otopine natrijeva hidroksida i klorovodične kiseline pripremljene su razrjeđivanjem standardnih otopina navedenih u poglavlju 3.1. *Materijali*. Pripremljene otopine čuvane su u staklenim i plastičnim bočicama zatvorenim plastičnim čepom te parafilmom u hladnjaku.

3.2.2. Čišćenje čestica TiO₂

Čišćenje čestica titanijeva dioksida provedeno je radi uklanjanja nečistoća poput adsorbiranih karbonata na površini nanočestica TiO₂.⁵⁷ Čišćenje je provedeno na način da su čestice stavljene u laboratorijsku čašu te su prelivene s 1 L deionizirane vode. Dodatkom otopine natrijeva

hidroksida ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) pH-vrijednost suspenzije TiO_2 namještena je na vrijednost $\text{pH}_{\text{iep}} \approx 6,3$ te je suspenzija dobro promiješana pomoću magnetne miješalice.⁵⁸ Suspenzija je ostavljena stajati jedan dan da bi se čestice istaložile. Zatim je matičnica dekantirana te je izmjerena električna provodnost matičnice. Postupak ispiranja čestica je ponavljan dok provodnost matičnice nije iznosila manje od $10 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$.

3.2.3. Priprema suspenzija titanijeva dioksida

Ovisno o metodi koja je korištena, pripravljene su suspenzije titanijeva dioksida različitih masenih koncentracija kako je prikazano u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Priprema suspenzija titanijeva dioksida različitih masenih koncentracija pri $25 \text{ } ^\circ\text{C}$

$\gamma(\text{TiO}_2) / \text{g dm}^{-3}$	$m(\text{TiO}_2) / \text{mg}$	$c(\text{NaCl}) / \text{mol dm}^{-3}$	V / mL
0,1	2,5	1×10^{-3}	25
10	200,0	0,1	20

Pripremljena je suspenzija stavljena u ultrazvučnu kadu na 15 minuta, a zatim na ultrazvučnu sondu još 15 minuta. Sonikacija se provodila indirektno jer su čestice TiO_2 izrazito tvrde i pri visokim frekvencijama uništavaju vrh sonde što dovodi do onečišćenja same suspenzije. Nakon sonikacije suspenzija je stavljena na magnetnu miješalicu. Miješanje je postavljeno na brzinu od 1500 rpm i držalo se stalnim. Miješalica je korištena da ne bi došlo do agregacije nanočestica. Prije provođenja eksperimenata, kroz suspenziju je propuhan argon da bi se uklonio višak ugljikova dioksida iz sustava koji može biti uzrok pogrešnih rezultata mjerenja.

3.2.4. Priprema otopina polielektrolita P4VP-a

Otopine polikationa P4VP-a različitih koncentracija pripravljene su direktnim otapanjem krutog P4VP-a kako je prikazano u tablici 3.2. Koncentracije P4VP-a odnose se na koncentraciju monomernih jedinica P4VP-a u otopini.

Tablica 3.2. Priprava otopina polikationa P4VP-a različitih koncentracija pri $\text{pH} > 7$ i $25\text{ }^\circ\text{C}$

$c(\text{P4VP}) / \text{mol dm}^{-3}$	$m(\text{P4VP}) / \text{mg}$	$c(\text{NaCl}) / \text{mol dm}^{-3}$	V / mL
0,1	588,2	1×10^{-3}	25
0,05	294,1	1×10^{-3}	25
0,05	294,1	1×10^{-2}	25
0,05	294,1	0,1	25

Ostale otopine polielektrolita P4VP-a nižih koncentracija pripremljene su razrjeđivanjem otopine P4VP-a koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Priređene otopine čuvane su u staklenim bočicama zatvorenim plastičnim čepom te parafilmom u hladnjaku.

3.2.5. Elektrokinetička mjerenja

Da bi se odredila izoelektrična točka nanočestica titanijeva dioksida, provedena je kiselinsko-bazna titracija suspenzije titanijeva dioksida. Titracija se izvodi tako da se u suspenziju titanijeva dioksida dodaje poznata količina titransa te se prati promjena elektrokinetičkog potencijala čestica TiO_2 s promjenom pH. Pri pH_{iep} elektrokinetički potencijal čestica titanijeva dioksida jednak je 0 i taj pH naziva se izoelektrična točka. Uz ovisnost elektrokinetičkog potencijala suspenzije TiO_2 o pH-vrijednosti, praćena je promjena hidrodinamičkog promjera čestica titanijeva dioksida s promjenom pH-vrijednosti suspenzije TiO_2 .

Kiselo-bazne titracije suspenzija sa i bez polielektrolita provedene su u protočnoj ćeliji *Folded capillary cell* (DTS1070, Malvern) te pomoću automatskog titratora. Titracija suspenzije titanijeva dioksida izvedena je u oba smjera, iz kiselog područja u lužnato i obrnuto. Suspenzija titanijeva dioksida masene koncentracije $0,1 \text{ g dm}^{-3}$ titrirana je otopinom natrijeva hidroksida, odnosno klorovodične kiseline ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) od pH-vrijednosti 3 do 11 i obrnuto. Temperatura sustava održavala se stalnom. Titracija suspenzije TiO_2 ($\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) s adsorbiranim polikationom P4VP-om ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) započeta je iz $\text{pH} \approx 11$ te je kao titrans korištena klorovodična kiselina ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Titracija je završena kada je pH-vrijednost suspenzije titanijeva dioksida s polikationom P4VP-om iznosila $\text{pH} = 3$.

3.2.6. Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija

Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija korištena je za određivanje površinske gustoće naboja nanočestica TiO_2 . Titracije su provedene na uređaju za automatsku potenciometrijsku

titraciju, 888 Titrando (*Metrohm*). Titracijski eksperimenti provedeni su na suspenziji titanijeva dioksida te na otopini natrijeva klorida.

Za provođenje potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije pripravljene su otopina natrijeva klorida ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) te suspenzija TiO_2 ($\gamma = 10 \text{ g dm}^{-3}$). Provjereno je slaže li se pH-vrijednost suspenzije s $\text{pH}_{\text{iep}}(\text{TiO}_2) \approx 6,3$. U slučaju odmak od pH_{iep} , pH-vrijednost namještena je s klorovodičnom kiselinom ili otopinom natrijeva hidroksida. Za potenciometrijsku kiselinsko-baznu titraciju odpipetirano je 5 mL uzorka (otopine natrijeva klorida ili suspenzije TiO_2) u termostatiranu ćeliju. Uzorak je titriran otopinama natrijeva hidroksida i klorovodičnom kiselinom ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) uz stalno miješanje te propuhivanje argona. Propuhivanje argona bilo je nužno da bi atmosfera bila inertna te da otapanje ugljikova dioksida ne bi utjecalo na rezultate. Za praćenje pH-vrijednosti sustava, u ćeliju je postavljena staklena elektroda prethodno baždarena. Otopina titransa dodana je 12 puta po 240 μL u vremenskim razmacima od najviše 10 minuta uz uvjet da pomak signala bude manji ili jednak 1 mV/min. Titracije otopine natrijeva klorida i suspenzije TiO_2 ponovljene su dva puta s otopinom natrijeva hidroksida te dva puta s klorovodičnom kiselinom.

3.2.7. Izotermalna titracijska kalorimetrija

Izotermalna kiselinsko-bazna titracijska kalorimetrija izvedena je na uređaju TAM IV (*TA Instruments*). U reakcijsku ćeliju sa miješalicom otpipetirano je 2 mL suspenzije TiO_2 ($\gamma = 10 \text{ g dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$). Suspenzija je titrirana klorovodičnom kiselinom ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) uz stalno miješanje. Titrans je dodavan u dodacima od 20 μL u vremenskim razmacima od 90 min. Titracija je ponovljena za otopinu natrijeva klorida ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) bez čestica titanijeva dioksida da bi se dobila bazna linija, tj. toplina razrjeđenja. Podaci su prikupljeni u programu *TAM Assistant*, a obrađeni su u programu *NanoAnalyze*.

3.2.8. Adsorpcija polikationa P4VP-a na titanijev dioksid

Polielektrolit P4VP adsorbiran je na titanijev dioksid. Način i metoda kako je P4VP adsorbiran ovisi o tome je li adsorpcija provedena na nanočesticama ili filmu titanijeva dioksida.

Da bi se polikation P4VP adsorbirao na nanočestice titanijeva dioksida pripremljena je suspenzija TiO_2 masene koncentracije $0,1 \text{ g dm}^{-3}$. Pomoću otopine natrijeva hidroksida ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) pH-vrijednost suspenzije namještena je na $\text{pH} = 10$. Pripremljene su otopine polikationa P4VP-a različitih koncentracija ($c / 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = 1; 2; 3; 4; 5$) te je pH-vrijednost

namještena na $\text{pH} > 7$ s otopinom natrijeva hidroksida ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Za provođenje adsorpcije uzeto je 8 mL pripremljene suspenzije titanijeva dioksida te je dodano 2 mL otopine poliiona P4VP-a. Dobivena suspenzija TiO_2 s P4VP-om miješana je 24 sata u epruveti zatvorenoj čepom. Nakon jednog dana provjerena je pH-vrijednost, elektrokinetički potencijal suspenzije TiO_2 i hidrodinamički promjer čestica titanijeva dioksida te su provedena mjerenja na UV-Vis spektrofotometru.

Adsorpcija polikationa na pločici Ti/TiO_2 provedena je uranjanjem pločice u otopinu polikationa P4VP-a ($c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) / \text{mol dm}^{-3} = 1 \times 10^{-3}$; 1×10^{-2} ; 0,1) na 10 minuta. Nakon adsorpcije pločica je isprana od zaostale otopine P4VP-a tri puta po dvije minute u deioniziranoj vodi.

3.2.9. UV-Vis spektrofotometrija

Za praćenje adsorpcije poliiona P4VP-a na nanočestice titanijeva dioksida te određivanje koncentracije adsorbiranog P4VP-a korištena je metoda UV-Vis spektrofotometrije. Prvo je određen molarni apsorpcijski koeficijent polikationa P4VP-a. Pripremljene su otopine polikationa P4VP-a različitih koncentracija ($c / 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = 1; 2; 4; 6; 8$). Odpipetirano je 2,4 mL pripremljenih otopina u kvarcnu kivetu širine $l = 1 \text{ cm}$ te su snimljeni UV-Vis spektri u rasponu valnih duljina $\lambda = 800 - 200 \text{ nm}$ s brzinom snimanja 300 nm/min po $1,00 \text{ nm}$. Iz dobivenih spektara očitane su vrijednosti apsorpcijskih maksimuma pri valnoj duljini od 227 nm . Dobiveni apsorpcijski maksimumi i koncentracije otopina P4VP-a povezane su Beer-Lambertovim zakonom (2.18) iz čega je izračunat molarni apsorpcijski koeficijent ε polikationa P4VP-a.

Koncentracija adsorbiranog polikationa P4VP-a na nanočestice TiO_2 određena je iz razlike početne koncentracije P4VP-a i koncentracije P4VP-a zaostale u suspenziji TiO_2 . Nakon 24-satnog miješanja suspenzije TiO_2 s P4VP-om, alikvoti suspenzije od 4 mL centrifugirani su sat vremena pri 10000 rpm . Volumen od 2,4 mL odvojene matičnice prenesena je u kvarcnu kivetu te je UV-Vis spektar sniman na isti način kao kod određivanja molarnog apsorpcijskog koeficijenta polikationa P4VP-a. U slučaju da je bazna linija bila povišena, što je rezultat neuspješnog odvajanja čestica centrifugiranjem, matičnice su ponovno centrifugirane i postupak snimanja UV-Vis spektara je ponovljen.

3.2.10. Površinski potencijal TiO_2

Elektrodni potencijal, tj. potencijal otvorenog kruga TiO_2 elektrode Ti/TiO_2 mjereno je s obzirom na referentnu elektrodu ($Ag|AgCl|3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$). Površinski potencijal procijenjen je iz izmjerenih površinskih potencijala titanijeva dioksida uz pretpostavku da je točka nul-naboja jednaka izoelektričnoj točki pri niskim ionskim jakostima¹⁶

$$\Psi_0 = E - E(\Psi_0 = 0) = E - E(\text{pH}_{\text{iep}}) \quad (3.1)$$

Površinski potencijal titanijeva dioksida mjereno je u ovisnosti o pH-vrijednosti i ionskoj jakosti. Pripremljene su otopine različitih ionskih jakosti ($c(\text{NaCl}) / \text{mol dm}^{-3} = 1 \times 10^{-3}; 1 \times 10^{-2}; 0,1$) s pH-vrijednostima $\text{pH} = 3; 5; 7; 10; 11$. Navedene pH-vrijednosti namještene su korištenjem otopine natrijeva hidroksida i klorovodične kiseline ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Prije samih mjerenja otopine su propuhane argonom 15 minuta te su stavljene u Faradayev kavez kako ne bi došlo do vanjskih električnih interferencija. Elektroda Ti/TiO_2 te prethodno baždarena pH-elektroda uronjene su u istu reakcijsku ćeliju s 30 mL pripremljene otopine natrijeva klorida. Elektrodni potencijal mjereno je u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine natrijeva klorida u koju su elektrode uronjene.

Praćen je utjecaj adsorbiranog polikationa P4VP-a na površinski potencijal titanijeva dioksida. Pripremljene su otopine polielektrolita P4VP-a ($c / \text{mol dm}^{-3} = 1 \times 10^{-3}; 1 \times 10^{-2}$) različitih ionskih jakosti ($c(\text{NaCl}) / \text{mol dm}^{-3} = 1 \times 10^{-3}; 1 \times 10^{-2}; 0,1$) pri $\text{pH} = 10$. Elektroda Ti/TiO_2 i pH-elektroda uronjene su u istu reakcijsku ćeliju s 30 mL otopine natrijeva klorida. Zatim su elektrode prebačene u reakcijsku ćeliju s 30 mL otopine polikationa P4VP-a. Elektrodni potencijal Ti/TiO_2 elektrode mjereno je u otopini natrijeva klorida, E_1 , te u otopini natrijeva klorida s polikationom P4VP-om, E_2 , pri $\text{pH} = 10$. Praćena je promjena elektrodnog potencijala

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (3.2)$$

koja je korigirana s obzirom na razliku u pH-vrijednosti između otopina natrijeva klorida i polikationa P4VP-a

$$\Delta E_{\text{corr}} = \Delta E - \Delta E_{\text{pH}} \quad (3.3)$$

$$\Delta E_{\text{pH}} = \Delta \Psi_0 = -\alpha \frac{RT \ln 10}{F} \Delta \text{pH} \quad (3.4)$$

Parametar α opisuje odstupanje od Nernstovog nagiba. Da bi se uklonio adsorbirani polielektrolit s površine titanijeva dioksida nakon mjerenja, elektroda Ti/TiO_2 uronjena je u zasićenu otopinu natrijeva klorida na 10 minuta te je zatim isprana deioniziranom vodom i

obrisana. Postupak je ponovljen za otopine natrijeva klorida ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) i polikationa P4VP-a ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) pri pH-vrijednostima 3 do 11.

3.2.11. Mikroskopija atomskih sila

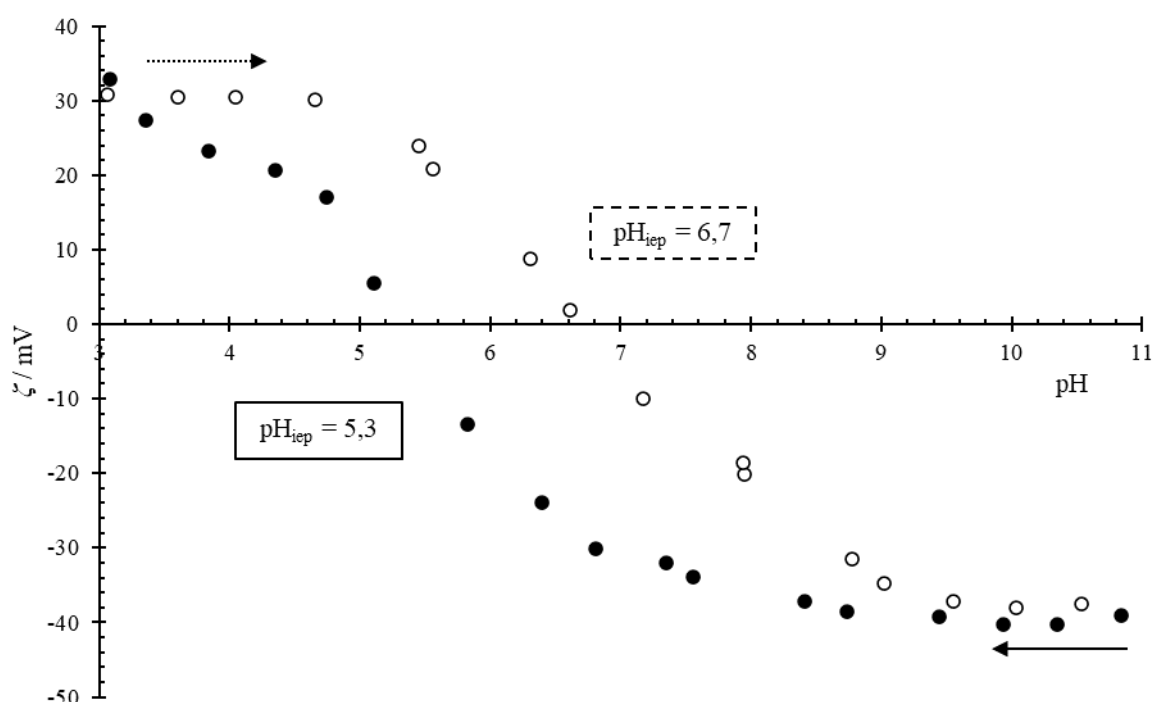
Pločica titanija s filmom titanijeva dioksida snimljena je mikroskopijom atomskih sila. Snimljeni su uzorci sa i bez adsorbiranog polikationa P4VP-a ($c / \text{mol dm}^{-3} = 0,05$; $c(\text{NaCl}) / \text{mol dm}^{-3} = 10^{-3}$; 10^{-1}) u tapkajućem načinu rada na pet različitih mjesta. Korištena je proba od silicija dopirana antimonom (*Bruker*, model NCHV) te presvučena reflektirajućim slojem aluminijske na stražnjoj strani nominalne rezonantne frekvencije od 320 kHz s nominalnom konstantom od 42 N m^{-1} , duljinom $125 \text{ }\mu\text{m}$, širine $33 \text{ }\mu\text{m}$ i debljine $4 \text{ }\mu\text{m}$. Nominalni radijus zakrivljenosti šiljka korištene probe iznosi 8 nm . Snimljene su površine filma titanijeva dioksida dimenzija $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}^2$ brzinom snimanja od $1,0 \text{ Hz}$ te rezolucijom $512 \times 512 \text{ px}^2$. Neposredno prije mjerenja određena je rezonantna frekvencija korištene AFM probe termalnim ugađanjem. Podaci su prikupljeni u programu *NanoScope Scan 9.7*, a obrađeni su u programu *NanoScope Analyses 2.0*.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Površinska svojstva titanijeva dioksida

4.1.1. Elektrokinetička mjerenja titanijeva dioksida

Da bi se odredio elektrokinetički potencijal čestica titanijeva dioksida u širokom pH-području te izoelektrična točka čestica TiO_2 provedene su titracije suspenzije TiO_2 iz kiselog u lužnato područje te obrnuto. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.1.



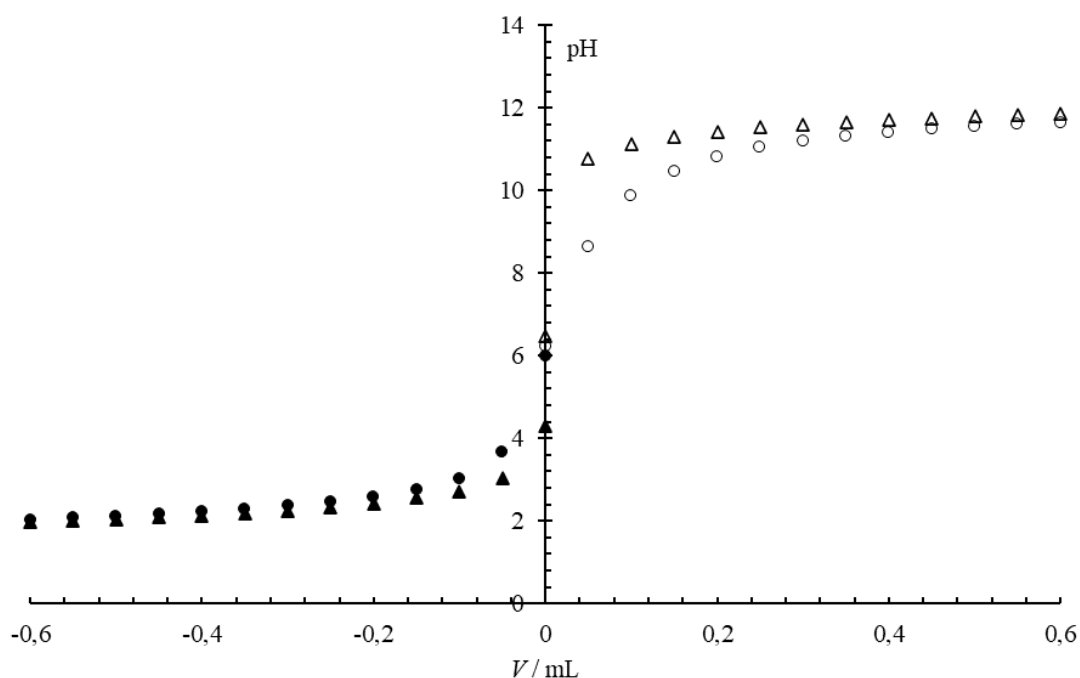
Slika 4.1. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala čestica titanijeva dioksida u suspenziji ($\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ tijekom titracije otopinom natrijeva hidroksida (●) i klorovodične kiseline (○) koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Iz provedenih titracija određena je izoelektrična točka titanijeva dioksida. Izoelektrična točka čestica TiO_2 dobivena titracijom iz $\text{pH} = 3$ prema $\text{pH} = 11$ iznosi $\text{pH}_{\text{iep}} = 6,7$ što se slaže s literaturnim vrijednostima.¹⁵ Izoelektrična točka titanijeva dioksida dobivena titracijom iz lužnatog u kiselo iznosi $\text{pH}_{\text{iep}} = 5,3$ što je nešto niže od očekivane vrijednosti. Razlog tome mogu biti adsorbirana lužnata onečišćenja ili taloženja karbonata na površini čestica TiO_2 zbog čega je potrebno dodati više kiseline za neutralizaciju naboja na elektrokinetičkoj plohi. Razlog

također može biti različita brzina reakcije protonacije odnosno deprotonacije površinskih skupina titanijeva dioksida. Razmak između svakog mjerenja elektrokinetičkog potencijala pri određenoj pH-vrijednosti, prikazanih na slici 4.1., bio je oko 10 minuta. Produljivanjem intervala mjerenja moguće je doseći ravnotežne uvjete, no došlo bi do povećanog otapanja CO₂ iz zraka i taloženje karbonata na površinu ispitivanih čestica. Zbog pomaka izoelektrične točke titanijeva dioksida od teorijske vrijednosti, čestice su ispirane na način kako je opisano u poglavlju 3.2.2. Čišćenje čestica TiO₂.

4.1.2. Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija titanijeva dioksida

Provedena je potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija otopine natrijeva klorida i suspenzije titanijeva dioksida u širokom pH-području radi određivanja površinske gustoće naboja TiO₂. Titracije su započete pri pH-vrijednosti izoelektrične točke ($\text{pH}_{\text{iep}} \approx 6,5$), a izvedene su prema pH = 3 klorovodičnom kiselinom te pH = 11 otopinom natrijeva hidroksida. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.2.



Slika 4.2. Potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija otopine natrijeva klorida ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) klorovodičnom kiselinom (▲) i otopinom natrijeva hidroksida (△) te suspenzije titanijeva dioksida ($\gamma = 10 \text{ g dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) klorovodičnom kiselinom (●) i otopinom natrijeva hidroksida (○); $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Površinska gustoća naboja čestica titanijeva dioksida određena je iz izmjerenih pH-vrijednosti otopine natrijeva klorida sa i bez titanijeva dioksida tijekom titracije te utrošenih volumena klorovodične kiseline i natrijeva hidroksida. Za određivanje površinske gustoće naboja korišten je računalni program *Origin*. Pomoću navedenog programa funkcija V (pH) za titraciju otopine natrijeva klorida te suspenzije TiO_2 aproksimirana je dvostrukom Boltzmannovom funkcijom zbog najboljeg slaganja s eksperimentalnim podacima. Jednadžba takve funkcije je

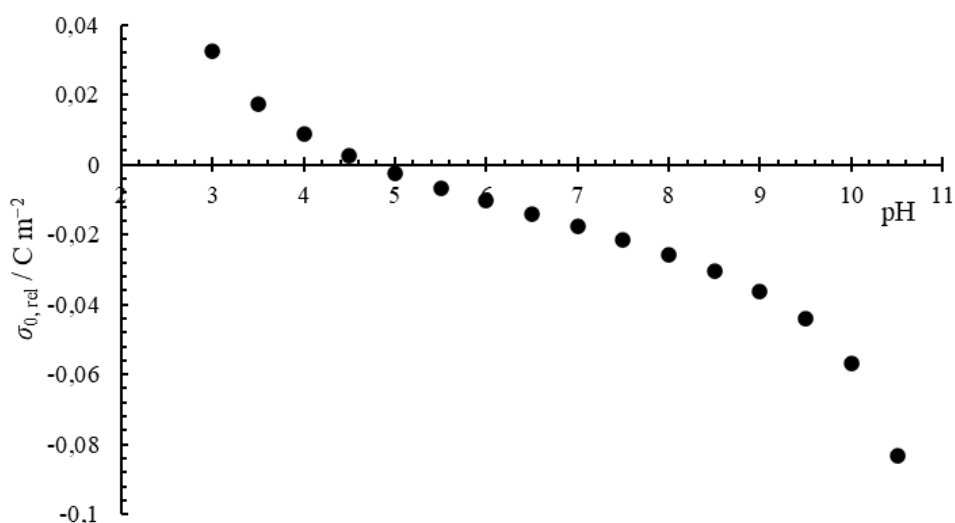
$$V = y_0 A \left(\frac{f}{1 + \exp\left(\frac{\text{pH} - x_{01}}{k_1}\right)} + \frac{1 - f}{1 + \exp\left(\frac{\text{pH} - x_{02}}{k_2}\right)} \right) \quad (4.1)$$

gdje su y_0 , A , f , x_{01} , x_{02} , k_1 i k_2 ugodivi parametri. Vrijednosti tih parametara dobivene su korištenjem programa *Origin*. Nakon određivanja ugodivih parametara izračunati su odgovarajući volumeni utrošene lužine i kiseline tijekom titracija za pH-vrijednosti u širokom pH-području ($3 < \text{pH} < 10,5$). Za računanje navedenih volumena korišten je programski dodatak *Solver* u računalnom programu *Excel*. Prema jednadžbama

$$\sigma_{0,\text{rel}} = F \frac{c_{\text{NaOH}}(v_b - v_d)}{s\gamma V} \quad (4.2)$$

$$\sigma_{0,\text{rel}} = -F \frac{c_{\text{HCl}}(v_b - v_d)}{s\gamma V} \quad (4.3)$$

gdje je v_b volumen titransa pri određenoj pH-vrijednosti za titraciju otopine natrijeva klorida, a v_d volumen titransa za titraciju suspenzije TiO_2 . Iz ovisnosti površinske gustoće naboja o pH-vrijednosti može se odrediti točka nul-naboja (pH_{pzc}) ako nema specifične asocijacije kationa ili aniona na površinu čestica. Na slici 4.3. prikazane su relativne površinske gustoće naboja čestica titanijeva dioksida dobivene iz potenciometrijskih kiselinsko-baznih titracija suspenzije TiO_2 .

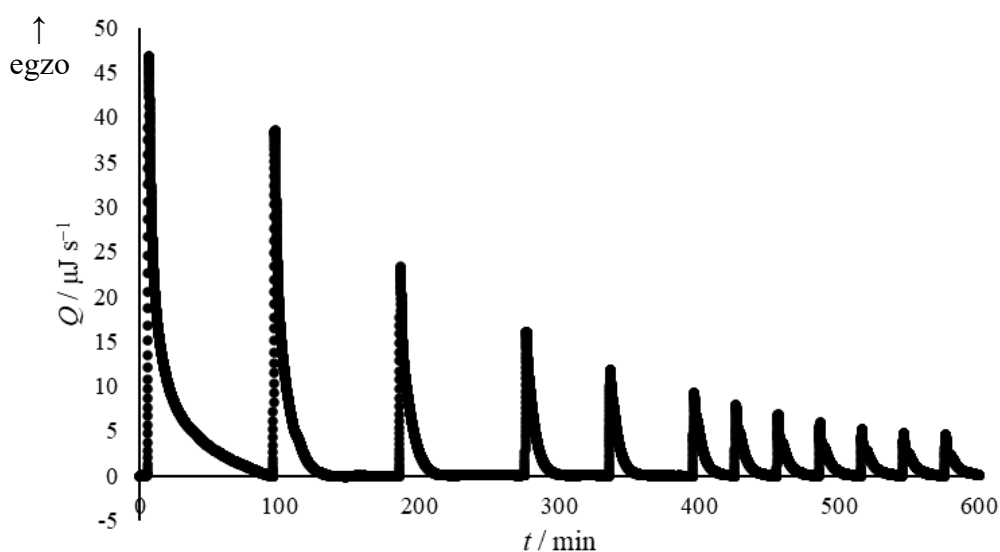


Slika 4.3. Relativna vrijednost površinske gustoće naboja čestica titanijeva dioksida u ovisnosti o pH-vrijednosti izračunata iz podataka dobivenih potenciometrijskom kiselinsko-baznom titracijom suspenzije TiO_2 ($\gamma = 10 \text{ g dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) klorovodičnom kiselinom i otopinom natrijeva hidroksida ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$); $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Iz dobivenih rezultata može se odrediti nul-točka adsorpcije protona na čestice titanijeva dioksida pri ionskoj jakosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ te ona iznosi $\text{pH} = 4,7$. Dobivena vrijednost nul-točke adsorpcije protona nešto je niža od literaturnih vrijednosti točke nul-naboja koja za se za anatas nalazi u rasponu od 5,5 do 6.¹⁵ Ovaj rezultat u skladu je s rezultatima sa slike 4.1. gdje je suspenzija TiO_2 titrirana s otopinom natrijeva hidroksida te postoji pomak pH_{iep} prema nižim pH-vrijednostima. Pomak vrijednosti nul-točke adsorpcije protona prema nižim pH-vrijednostima može biti rezultat pojačane asocijacije kationa iz pozadinskog elektrolita, odnosno natrijevih iona. Također, površina čestica može biti onečišćena adsorbiranim karbonatima zbog čega je potrebna veća količina kiseline za neutralizaciju površinskog naboja. Moguća je i računaska pogreška pri određivanju relativne površinske gustoće naboja. Za dobivanje apsolutne površinske gustoće naboja i točke nul-naboja (pH_{pzc}) potrebno je ovaj eksperiment ponoviti pri više ionskih jakosti. Iz sjecišta krivulja relativnih površinskih gustoća naboja dobiva se točka zajedničkog presjecišta (engl. *common intersection point*), pH_{cip} . Ako se vrijednost pH_{cip} ne nalazi pri površinskoj gustoći naboja $\sigma_0 = 0$ potrebno je korigirati relativnu površinsku gustoću naboja tako da se presjecište pH_{cip} nalazi u $\sigma_0 = 0$. Na taj način dobivaju se apsolutna površinska gustoća naboja i točka nul-naboja pH_{pzc} .

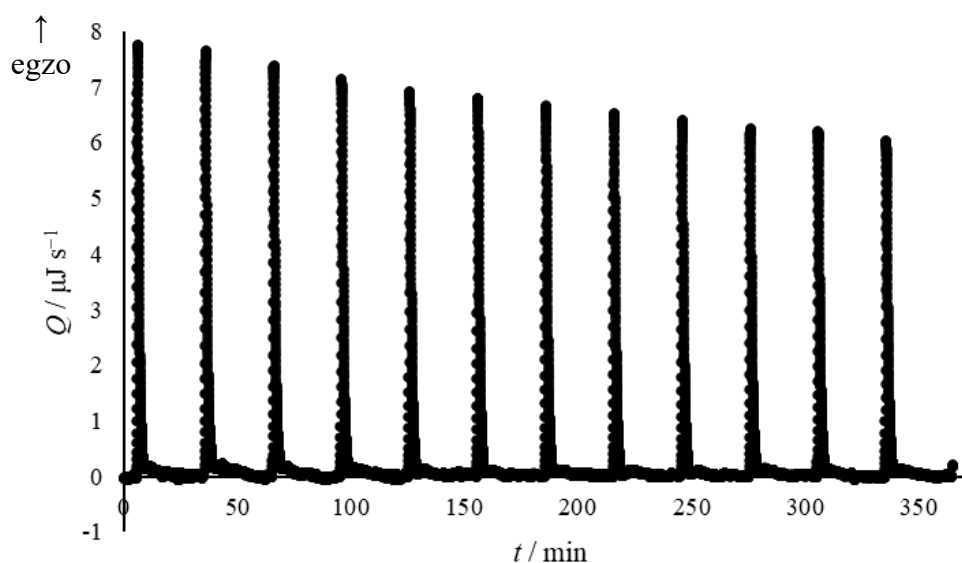
4.1.3. Izotermalna titracijska kalorimetrija titanijeva dioksida

Protonacijom površinskih skupina titanijeva dioksida dolazi do izmjene topline, odnosno mijenja se entalpija promatranog sustava. Radi određivanja promjene entalpije tijekom protonacije površinskih skupina TiO_2 , provedena je izotermalna titracijska kalorimetrija suspenzije titanijeva dioksida s klorovodičnom kiselinom. Titracija je izvedena u kiselom pH-području kako bi se izbjegla neutralizacija vode. Reakcija neutralizacije vode izrazito je egzoterman proces. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.4.



Slika 4.4. Termogram titracije suspenzije titanijeva dioksida ($\gamma = 10 \text{ g dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) otopinom klorovodične kiseline ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) pri $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

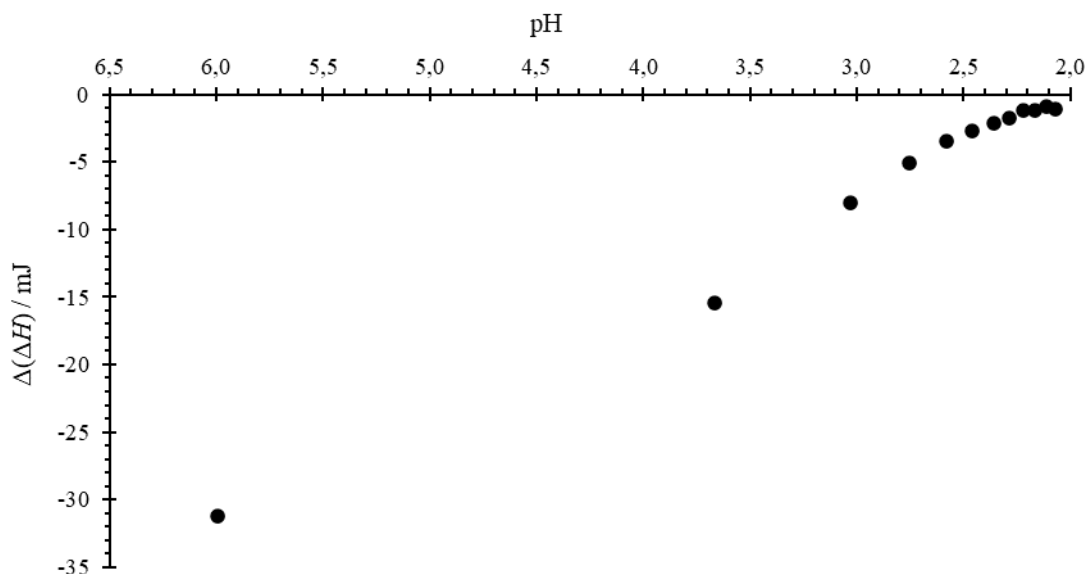
Iz termograma sa slike 4.4. može se zaključiti da je protonacija površinskih skupina titanijeva dioksida egzoterman proces. Toplina koja se oslobađa tijekom svakog dodatka kiseline s vremenom se smanjuje. Nakon dodatka kiseline dio površinskih skupina reagira, protonira se, i ostaje manja koncentracija neprotoniranih skupina koje će dalje reagirati. Izmjerena promjena entalpije stoga je sve manja do potpune protonacije površinskih skupina čestica titanijeva dioksida. Signali najmanjeg intenziteta koji se pojavljuju na kraju titracije, rezultat su toplinskih efekata uslijed efekta razrjeđenja. Da bi se odredila entalpija razrjeđenja provedena je titracija otopine natrijeva klorida (pozadinskog elektrolita) s klorovodičnom kiselinom, tzv. „blank“ titracija. Termogram „blank“ titracije prikazan je na slici 4.5.



Slika 4.5. Termogram titracije otopine natrijeva klorida ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) otopinom klorovodične kiseline ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) pri $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Prema slici 4.5. titracija otopine natrijeva klorida s klorovodičnom kiselinom također je egzoterman proces, ali su toplinski signali puno manji nego kod titracije suspenzije TiO_2 s otopinom HCl . Promjena entalpije tijekom titracije otopine natrijeva klorida pri svakom dodatku klorovodične kiseline iznosi između $-6 \text{ } \mu\text{J s}^{-1}$ i $-8 \text{ } \mu\text{J s}^{-1}$ što se slaže s promjenama entalpija određenih u suspenziji titanijeva dioksida pri kraju titracije u kiselom pH-području ($Q \approx -5,5 \text{ } \mu\text{J s}^{-1}$). Titracija otopine NaCl imala je kraće intervale za pojedini dodatak klorovodične kiseline nego titracija suspenzije TiO_2 . Razlog tome je brža reakcija razrjeđenja naspram protonacije površine TiO_2 te bržeg uravnoteženja signala jer je titrirana homogena otopina za razliku od heterogenog sustava, odnosno suspenzije.

Iz dobivenih termograma mogu se izračunati promjene entalpije za svaki dodatak klorovodične kiseline integriranjem površine ispod signala. Oduzimanjem tako dobivenih toplina za „blank“ titraciju od toplina oslobođenih u titraciji suspenzije pri pojedinim dodacima titransa, dobiva se toplina oslobođena samo na proces protonacije površinskih skupina TiO_2 . S obzirom da su ITC i potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija izvedene na jednak način i pri jednakim uvjetima, promjena topline kao rezultat reakcije površinskih skupina TiO_2 i klorovodične kiseline može se povezati s promjenom pH-vrijednosti uslijed dodatka titransa. Ionska jakost bila je veća u potenciometrijskim titracijama, ali za interpretaciju rezultata ovog diplomskog rada može se zanemariti. Na taj način dobivaju se rezultati prikazani na slici 4.6.



Slika 4.6. Sukcesivna promjena entalpije tijekom reakcije površinskih skupina TiO_2 ($\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) s klorovodičnom kiselinom ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$); $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Prema dobivenim podacima uočava se pad apsolutne vrijednosti promjene entalpije protonacije površinskih skupina TiO_2 s dodatkom klorovodične kiseline. Površinske reakcije titanijeva dioksida i klorovodične kiseline mogu se opisati ravnotežama



iz čega se dobiva ukupna jednadžba



Na početku titracije pri $\text{pH} = 6$ površina TiO_2 uglavnom je neutralna te se površinske skupine mogu protonirati. Za protonaciju dostupno je najviše površinskih mjesta stoga je promjena entalpije pri prvom dodatku otopine HCl najveća. Sa svakim sljedećim dodatkom klorovodične kiseline, sve više površinskih skupina zasićeno je H^+ ionima ($\equiv \text{TiOH}_2^+$) te je manje slobodnih mjesta za protonaciju, stoga su promjene entalpije sve manje. Također, pH -vrijednost suspenzije osjetljivija je na promjenu s dodatkom klorovodične kiseline pri neutralnim pH -vrijednostima nego kiselim. Iz tog razloga najveća promjena pH -vrijednosti uočava se pri prvom dodatku kiseline, a najmanja na kraju titracije gdje se pH -vrijednost neznatno mijenja s dodacima otopine HCl .

Reakcijska entalpija protonacije površinskih skupina jednaka je zbroju standardne reakcijske entalpije protonacije te elektrostatskom doprinosu

$$\Delta_r H_p = \Delta_r H_p^\circ + \Delta_r H_{el} \quad (4.7)$$

Pri $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$ površina čestica nije nabijena te nema elektrostatskog doprinosa. U slučaju TiO_2 elektrostatski doprinos zanemariv je pri $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6$. Prema tome reakcijska entalpija protonacije titanijeva dioksida prema jednadžbi (4.6) može se odrediti tako da se promjena entalpije suspenzije TiO_2 pri dodatku HCl i pH_{pzc} podijeli s dosegom reakcije ξ

$$\Delta_r H_p = \frac{\Delta(\Delta H)}{\xi} \quad (4.8)$$

S obzirom da nije poznato koliko se skupina $\equiv\text{TiO}^-$, $\equiv\text{TiOH}$ i $\equiv\text{TiOH}_2^+$ nalazi na površini titanijeva dioksida tijekom titracije, ali su poznati dodaci klorovodične kiseline, doseg reakcije (4.6) računa se iz promjene množine vodikovih iona

$$\xi(\text{H}^+) = \frac{\Delta n(\text{H}^+)}{\nu(\text{H}^+)} \quad (4.9)$$

gdje je $\nu(\text{H}^+)$ stehiometrijski koeficijent vodikovih iona. Promjena množine vodikovih iona određuje se iz potenciometrijskih kiselinsko-baznih titracija suspenzije natrijeva klorida i suspenzije TiO_2 . Pri jednakim pH -vrijednostima suspenzije TiO_2 i otopine NaCl tijekom potenciometrijske titracije utrošeni su različiti volumeni klorovodične kiseline. Razlog tome je što u slučaju titracije suspenzije TiO_2 dio kiseline se troši na protonaciju površinskih skupina titanijeva dioksida, a dio na promjenu pH -vrijednosti suspenzije. Zato je potrebno dodati više otopine HCl u suspenziju TiO_2 nego u otopinu NaCl da bi se postigla jednaka pH -vrijednost suspenzije titanijeva dioksida, odnosno otopine natrijeva klorida. Prema tome promjena množine vodikovih iona potrebna za protonaciju površine TiO_2 pri nekoj pH -vrijednosti bit će jednaka

$$\Delta n(\text{H}^+) = n_{\text{NaCl}}(\text{H}^+) - n_{\text{TiO}_2}(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) \left(V_{\text{NaCl}}(\text{HCl}) - V_{\text{TiO}_2}(\text{HCl}) \right) \quad (4.10)$$

Uvrštavanjem jednadžbi (4.9) i (4.10) u jednadžbu (4.8) dobiva se izraz

$$\Delta_r H_p = \frac{\nu(\text{H}^+) \Delta(\Delta H)}{c(\text{HCl}) \left(V_{\text{NaCl}}(\text{HCl}) - V_{\text{TiO}_2}(\text{HCl}) \right)} \quad (4.11)$$

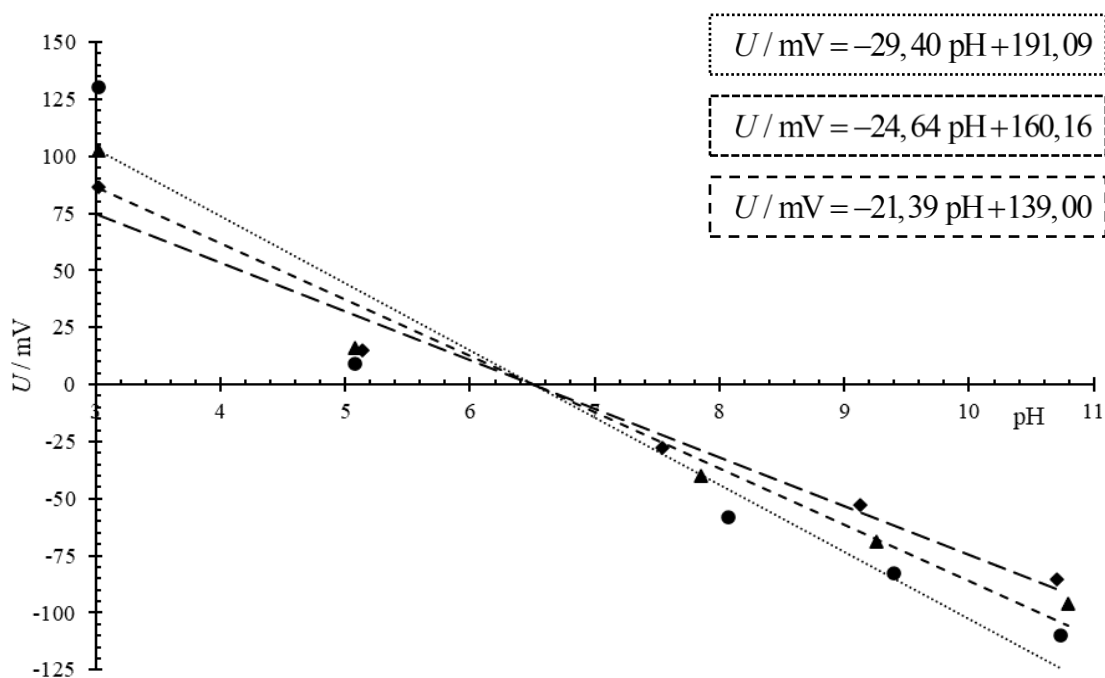
prema kojem se iz rezultata ITC i potenciometrijskih titracija može odrediti entalpija protonacije površinskih skupina titanijeva dioksida. Uzimanjem vrijednosti promjene entalpije i volumena klorovodične kiseline pri $\text{pH} = 6$, dobiva se vrijednost standardne reakcijske

entalpije za reakciju opisanu jednadžbom (4.6) $\Delta_r H_p^\circ = -43,197 \text{ kJ mol}^{-1}$ pri 25 °C. Pri pH-vrijednostima manjim od 6 raste elektrostatski doprinos reakcijskoj entalpiji protonacije površinskih skupina TiO_2 te je reakcija endotermna. U kiselom pH-području ($\text{pH} < 3$) elektrostatski doprinos entalpiji poprima stalnu vrijednost od oko 40 kJ mol^{-1} .

Metodama izotermalne titracijske kalorimetrije i potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije može se odrediti reakcijska entalpija protonacije površinskih skupina TiO_2 . Protonacija površinskih skupina titanijeva dioksida pri 25 °C egzoterman je proces. Titracijom suspenzije titanijeva dioksida klorovodičnom kiselinom protoniraju se površinske skupine TiO_2 uz oslobađanje topline. Promjena entalpije nakon svakog dodatka kiseline manja je od prethodne promjene entalpije zbog zasićenja površine titanijeva dioksida protonima. Kada se površina TiO_2 u potpunosti zasiti vodikovim ionima, promjena entalpije jednaka je nuli.

4.1.4. Površinski potencijal titanijeva dioksida

U svrhu mjerenja površinskog potencijala titanijeva dioksida konstruirana je elektroda Ti/TiO_2 . Površinski potencijal elektrode Ti/TiO_2 mjeren je u širokom pH-području te pri tri ionske jakosti. Rezultati su prikazani na slici 4.7. Površinski potencijal prikazan na slici 4.6. dobiven je iz izmjerenih elektrodnih potencijala prema jednadžbama (3.2) – (3.4) uz pretpostavku da su pri niskim ionskim jakostima pH-vrijednosti izoelektrične točke i točke nul-naboja jednake⁵⁹: $\text{pH}_{\text{iep}} = \text{pH}_{\text{pzp}} = 6,5$. Ova je pretpostavka opravdana jer je pokazano da izoelektrična točka ne ovisi o ionskoj jakosti.⁶⁰

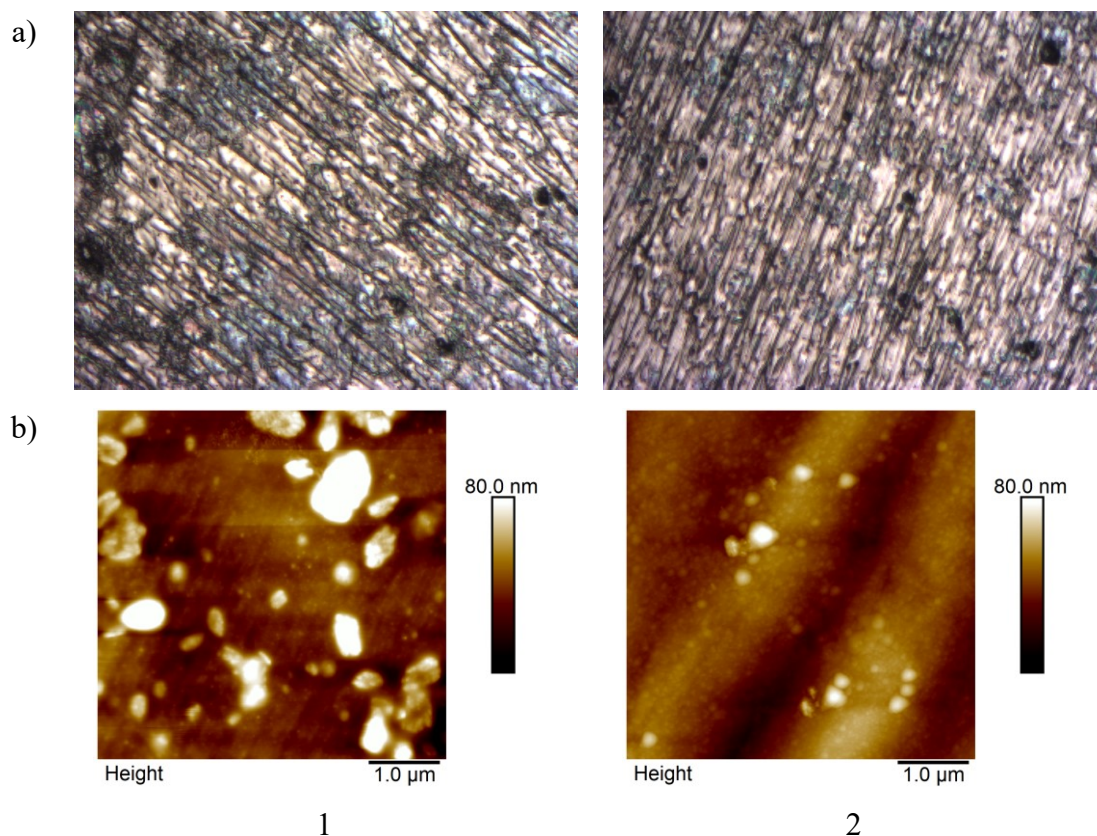


Slika 4.7. Površinski potencijal elektrode Ti/TiO₂ mjereno u otopini natrijeva klorida pri različitim pH-vrijednostima; $c(\text{NaCl}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (●); $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (▲); $1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ (◆), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Površinski potencijal elektrode Ti/TiO₂ pokazuje linearnu ovisnost o pH pri svim ionskim jakostima. Dobivena linearnost slaže se s rezultatima u literaturi i prethodnim mjerenjima.⁵⁹ Iznos površinskog potencijala veći je od elektrokinetičkog zato što se potencijal smanjuje od čvrste površine prema ostatku otopine.¹⁶ Apsolutna vrijednost površinskog potencijala titanijeva dioksida smanjuje se što je veća ionska jakost. Površina titanijeva dioksida bolje je zasjenjena kada je koncentracija soli, u ovom slučaju natrijeva klorida, veća te je zbog toga izmjereno potencijal niži.

4.1.5. Mikroskopija atomskih sila titanijeva dioksida

Pločice titanijske sa slojem titanijeva dioksida okarakterizirane su mikroskopijom atomskih sila te pomoću optičkog mikroskopa. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.8. i u tablici 4.1.



Slika 4.8. Slike površina pločica titanija sa slojem titanijeva dioksida pripremljenog elektrokemijskim metodama dobivene a) optičkim mikroskopom ($500 \times 400 \mu\text{m}$); b) mikroskopijom atomskih sila

Tablica 4.1. Hrapavosti slojeva titanijeva dioksida na titanijevoj pločici pri $\theta = 25^\circ\text{C}$

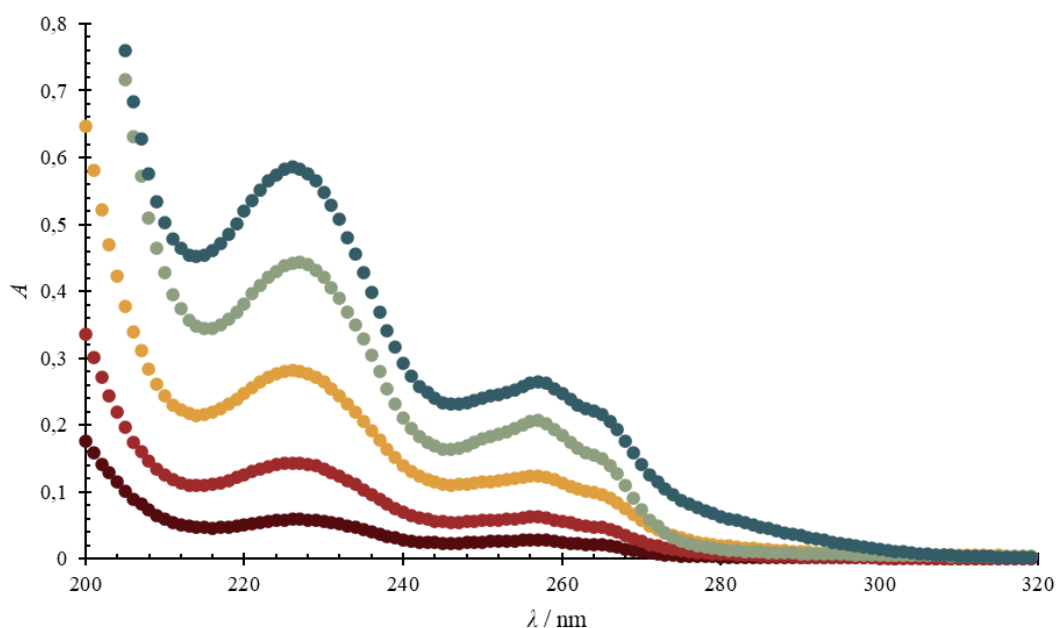
uzorak	1	2
R_q / nm	/	$11,0 \pm 2,7$

Prema slikama dobivenim optičkim mikroskopom može se uočiti da površina oba uzorka nije ravna i glatka, već je hrapava te izbrazdana što je rezultat poliranja površine uzorka. Mikroskopijom atomskih sila oslikana je površina pločica titanija s oksidnim slojem. Prema dobivenim rezultatima površina uzorka 1 prekrivena je nakupinama širine manje od $1 \mu\text{m}$, a visine oko 80 nm . Na uzorku 2 također su vidljive nakupine koje su znatno manje nego na uzorku 1. Te su nakupine vjerojatno zaostala onečišćenja na površini titanijeva dioksida. Prije provedenih mjerenja površine su očišćene uranjanjem u deioniziranu vodu tri puta po dvije minute što nije bilo dovoljno za potpuno uklanjanje nečistoća. Upravo iz tog razloga nije moguće odrediti hrapavost uzorka 1.

4.2. Adsorpcija poli(*N*-etil-4-vinilpiridina) na titanijev dioksid

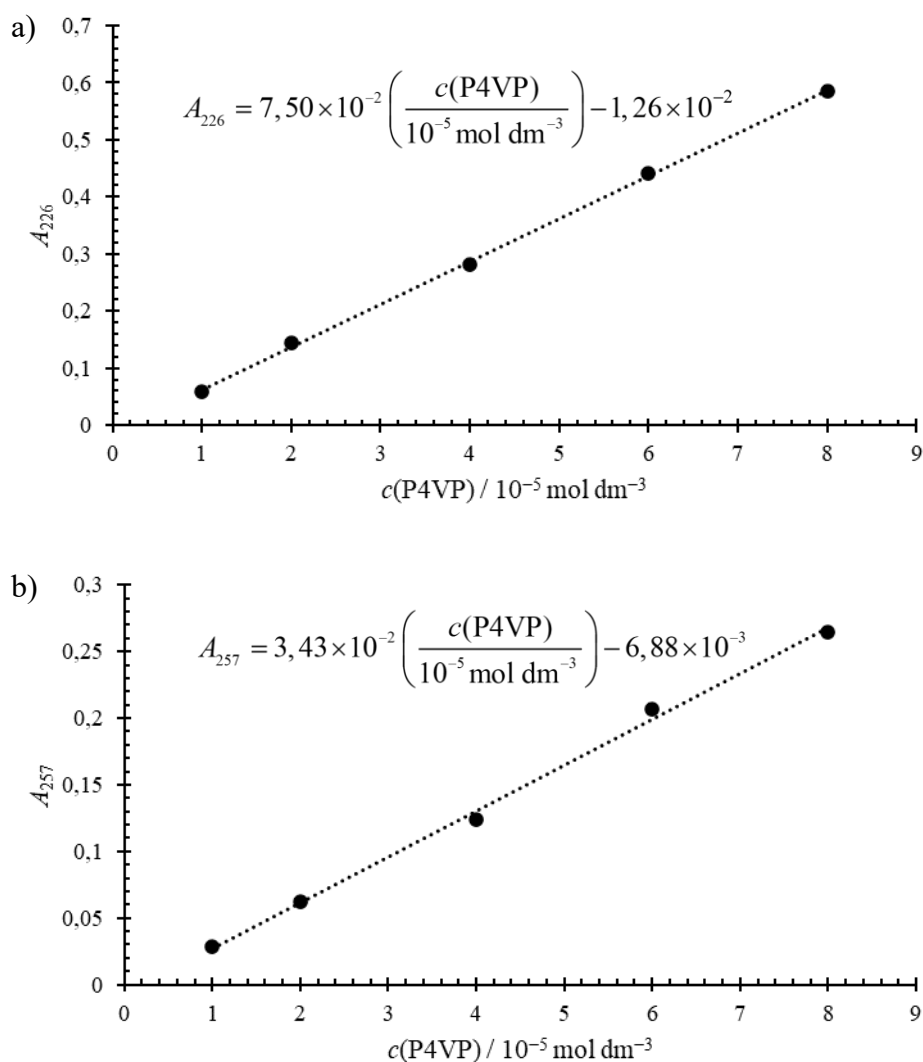
4.2.1. Adsorpcija polikationa P4VP-a na nanočestice titanijeva dioksida

Metodom UV-Vis spektrofotometrije snimljeni su spektri otopine polikationa poli(*N*-etil-4-vinilpiridina) različitih koncentracija pri $\text{pH} > 7$. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.9.



Slika 4.9. UV-Vis spektri otopina polikationa P4VP-a; $c(\text{P4VP}) / 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = 1$ (●); 2 (●); 4 (●); 6 (●); 8 (●); $c(\text{NaCl}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{pH} > 7$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

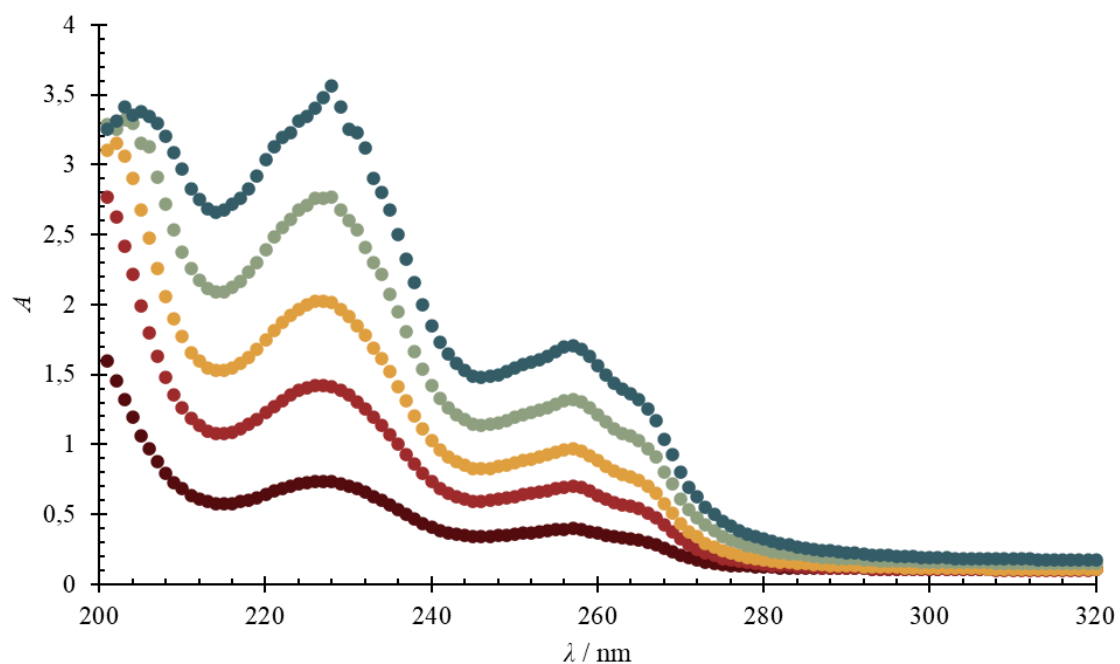
Iz dobivenih UV-Vis spektara otopina polikationa P4VP-a vidljiva su dva apsorpcijska maksimuma pri valnim duljinama od 226 nm te 257 nm. Prema jednadžbi (2.18), odnosno Beer-Lambertovom zakonu iz ovisnosti apsorpcije otopine P4VP-a o koncentraciji polikationa P4VP-a pri navedenim valnim duljina može se odrediti molarni apsorpcijski koeficijent. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.10.



Slika 4.10. Ovisnost apsorbancije otopina polikationa P4VP-a o njihovoj koncentraciji pri valnim duljinama a) $\lambda = 226 \text{ nm}$, b) $\lambda = 257 \text{ nm}$; $\text{pH} > 7$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

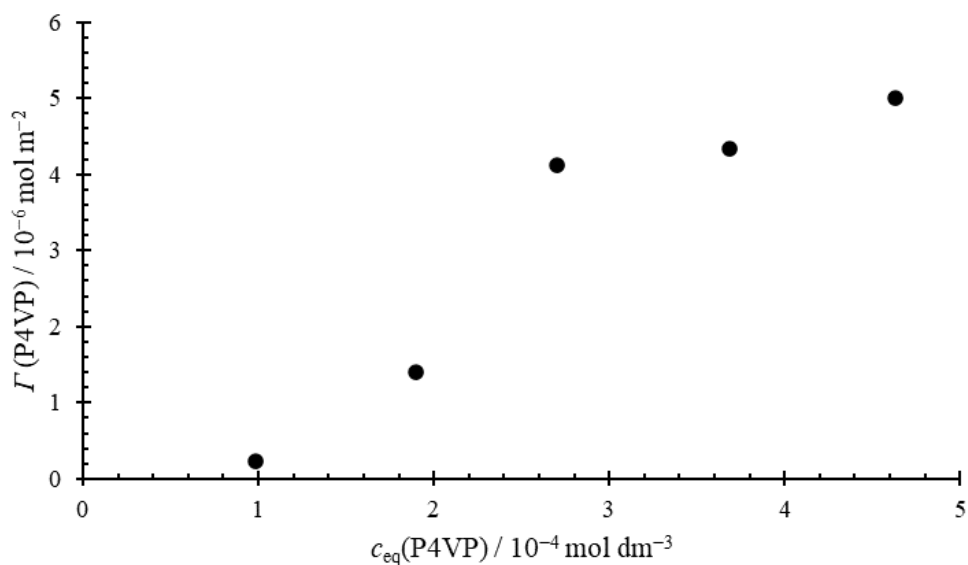
Molarni apsorpcijski koeficijent ovisi o valnoj duljini stoga su dobivene dvije različite vrijednosti. Pri valnoj duljini od 226 nm molarni apsorpcijski koeficijent polikationa P4VP-a iznosi $7500 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, a pri 257 nm iznosi $3430 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$. Reproducibilnost mjerenja bolja je pri većem apsorpcijskom maksimumu stoga je pri daljnjem računu korištena vrijednost apsorbancije pri toj valnoj duljini (226 nm).

Polikation P4VP adsorbiran je na nanočestice titanijeva dioksida. UV-Vis spektrofotometrijom praćena je koncentracija polikationa P4VP-a u suspenziji prije te nakon adsorpcije na čestice TiO_2 . Dobiveni apsorpcijski spektri prikazani su na slici 4.11.



Slika 4.11. UV-Vis spektri otopina polikationa P4VP-a zaostalog u suspenziji TiO₂ nakon adsorpcije P4VP-a na nanočestice titanijeva dioksida ($\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$); $c_0(\text{P4VP}) / 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = 1 (\bullet); 2 (\bullet); 3 (\bullet); 4 (\bullet); 5 (\bullet)$; $\text{pH} > 7$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

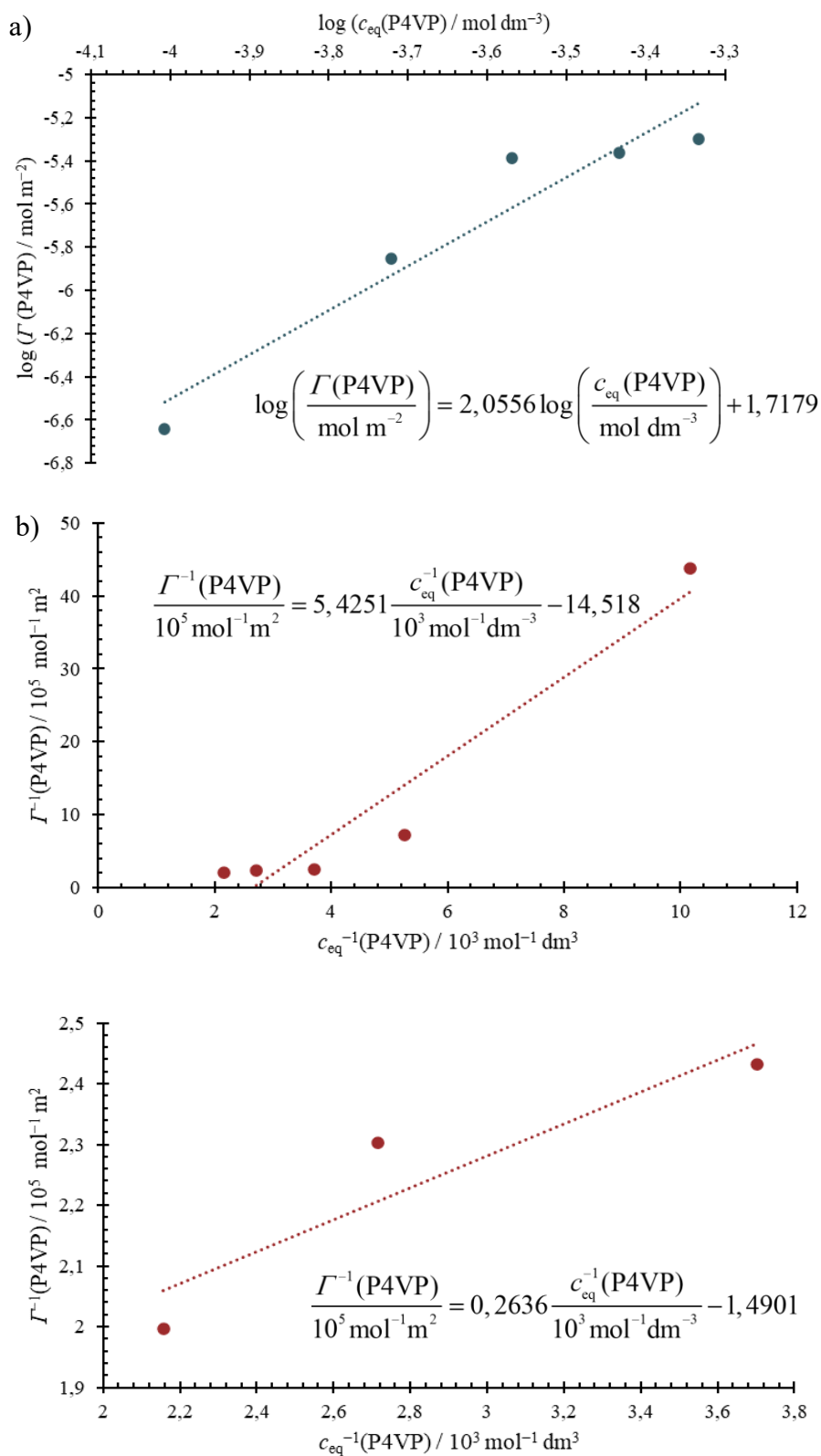
Iz dobivenih spektara određene su koncentracije polikationa P4VP-a preostale u matičnici nakon adsorpcije na TiO₂ pomoću Beer-Lambertovog zakona pri 226 nm. Razlika koncentracija P4VP-a prije i poslije adsorpcije jednaka je koncentraciji molekula P4VP-a adsorbiranih na čestice titanijeva dioksida. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.12.



Slika 4.12. Površinska koncentracija polikationa P4VP-a adsorbirana na nanočestice titanijeva dioksida ($\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) pri različitim koncentracijama P4VP-a zaostalog u otopini; $\text{pH} > 7$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

S povećanjem koncentracije polikationa P4VP-a u suspenziji, površinska koncentracija P4VP-a raste dok ne dostigne plato pri kojem poprima približno stalnu vrijednost. Prema dobivenim rezultatima, vrijednost maksimalne površinske koncentracija polikationa P4VP-a iznosi $\Gamma_{\text{max}} = 5,01 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$.

Dobiveni eksperimentalni rezultati mogu se opisati adsorpcijskim izotermama poput Freundlichove i Langmuirove adsorpcijske izoterme. Navedene izoterme prikazane su na slici 4.13.



Slika 4.13. Adsorpcija polikationa P4VP-a na površinu čestica titanijeva dioksida ($\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) pri $\text{pH} > 7$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ prikazana a) Freundlichovom, b) Langmuirovom izotermom

Tablica 4.2. Veličine koje opisuju adsorpciju polikationa P4VP-a na površinu čestica titanijeva dioksida ($\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) prema različitim izotermama pri $\text{pH} > 7$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

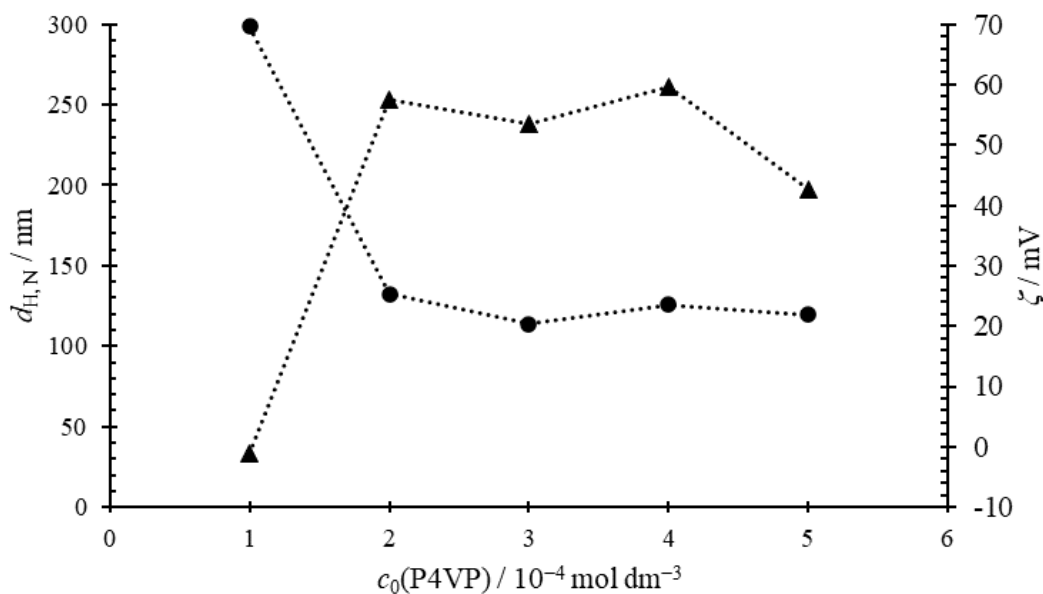
Freundlich	$K_{\text{ads}} / \text{mol m}^{-2}$ β	113,65 0,49
Langmuir	$\Gamma_{\text{max}}(\text{P4VP}) / \text{mol m}^{-2}$ $K_{\text{ads}} / \text{mol dm}^{-3}$	$6,71 \times 10^{-6}$ $5,65 \times 10^8$

Iz dobivenih rezultata može se uočiti da obje izoterme odstupaju od linearnosti. Razlog tome su ograničenja pojedine izoterme. Freundlichova adsorpcijska izoterma vrlo dobro opisuje eksperimentalne podatke u slučaju adsorpcije jednostavnih (organskih) molekula te kada su prekrivenosti površine male. Langmuirova adsorpcijska izoterma koristi se za one sustave u kojima nastaje monosloj adsorbenda te ne dolazi do interakcija među molekulama adsorbenda. Polielektroliti su velike molekule koje nemaju uređenu strukturu u otopini stoga je mala vjerojatnost da se adsorbiraju na čestice pravilno u monosloju, već postoje određeni strukturni motivi kao što su petlja (engl. *loop*) i rep (engl. *tail*).⁶¹ Nastajanje takvih motiva u polielektrolitnom monosloju učestalije je pri višim ionskim jakostima zbog vezanja protuiona iz pozadinskog elektrolita na površinu čestica oksida.⁶¹ Ionska jakost u provedenim eksperimentima adsorpcije iznosi $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ te je dovoljno velika da utječe na samu konformaciju polimera P4VP-a u otopini. Uz ionsku jakost, na strukturu adsorbiranog polikationa utječe i udio hidrofobnih te aromatskih skupina u molekuli.⁶² Polikation P4VP u svojoj strukturi ima aromatsku jezgru te etilnu skupinu što dodatno stabilizira motive petlje i repa pomoću hidrofobnih interakcija. P4VP pozitivno je nabijen u cijelom pH-području stoga sigurno postoje interakcije, tj. elektrostatska odbijanja među lancima različitih molekula P4VP-a te unutar pojedine molekule P4VP-a. Također, zbog svoje nepravilne strukture u otopini i velike količine naboja raspoređenog po cijelom lancu veća je vjerojatnost da će se P4VP adsorbirati na česticu tako da obavije cijelu česticu TiO_2 nego da se veže jedna molekula P4VP-a na pojedino dostupno površinsko mjesto. Prethodno navedene pretpostavke o adsorpciji P4VP-a na TiO_2 izvan su ograničenja za Freundlichovu i Langmuirovu adsorpcijsku izotermu te se time može objasniti odstupanje rezultata od ovih modela.

Iako Freundlichova i Langmuirova adsorpcijska izoterma opisuju adsorpciju malih molekula pri čemu ne dolazi do nastajanja višeslojeva, rezultati su obrađeni na ovaj način kako bi se ispitalo postoje li uvjeti pri kojima se ovi modeli mogu opravdano koristiti. Usporedbom prikazanih adsorpcijskih izoterma može se uočiti da Freundlichova izoterma bolje opisuje

adsorpciju polikationa P4VP-a na nanočestice TiO_2 od Langmuirove izoterme. Iz Freundlichove izoterme dobivaju se dva eksperimentalna parametra K_{ads} i β . Parametar K_{ads} za adsorpciju P4VP-a na TiO_2 iznosi $113,65 \text{ mol m}^{-2}$, a parametar $\beta = 0,49$. Dobivena vrijednost β manja je od jedan što potvrđuje asocijaciju molekula P4VP-a na površini titanijeva dioksida te da međusobno lanci polielektrolita P4VP-a asociiraju. Parametar K_{ads} povezan je uz konstantu adsorpcije te pozitivna vrijednost tog parametra također pokazuje da dolazi do adsorpcije polikationa P4VP-a na titanijev dioksid. Langmuirova izoterma daje slabije slaganje s eksperimentalnim podacima adsorpcije molekula P4VP-a na TiO_2 . Uzimanjem svih izmjenjenih vrijednosti u obzir, dobivaju se vrijednosti $\Gamma_{\text{max}}(\text{P4VP}) = -6,89 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2}$ i $K_{\text{ads}} = -2,68 \times 10^8 \text{ mol dm}^{-3}$ što nema fizikalnog smisla. Korištenjem samo prve tri koncentracije P4VP-a ($c / \text{mol dm}^{-3} = 1; 2; 3$) postoji bolje slaganje eksperimentalnih rezultata s Langmuirovom izotermom te se dobivaju vrijednosti $\Gamma_{\text{max}}(\text{P4VP}) = 6,71 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ i $K_{\text{ads}} = 5,65 \times 10^8 \text{ mol dm}^{-3}$.

Nakon adsorpcije, suspenzijama su određeni elektrokinetički potencijali te hidrodinamički promjeri. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.14.



Slika 4.14. Elektrokinetički potencijal (▲) i hidrodinamički promjer (●) čestica TiO_2 ($\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) nakon adsorpcije polikationa P4VP-a; $c(\text{NaCl}) = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{pH} = 10$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; točke su povezane radi bolje preglednosti

Elektrokinetički potencijal čestica titanijeva dioksida pri $\text{pH} = 10$ je izrazito negativan, no adsorpcijom polikationa P4VP-a na površinu TiO_2 elektrokinetički potencijal naglo raste te postaje pozitivan. Iznimka je kod korištenja koncentracije P4VP-a $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ jer koncentracija P4VP-a nije dovoljno velika da bi došlo do prenašanja čestica TiO_2 . Iznosom elektrokinetički potencijal je veći nego kod čistih čestica TiO_2 , ali nije dobiveno prenašanje. Upravo iz tog razloga dolazi do agregacije čestica TiO_2 s adsorbiranim P4VP-om što potvrđuje hidrodinamički promjer pri koncentraciji P4VP-a $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Elektrokinetički potencijal iznosom je blizu nuli što znači da su elektrostatska odbijanja minimalna te dolazi do agregacije čestica zbog utjecaja disperznih sila. Hidrodinamički promjer u tom slučaju dvostruko je veći nego kod ostalih koncentracija korištenih za adsorpciju P4VP-a na nanočestice TiO_2 . Pri početnoj koncentraciji polikationa P4VP-a $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ površina nanočestica titanijeva dioksida u potpunosti je prekrivena što pokazuju elektrokinetička mjerenja. Dolazi do promjene naboja čestica, odnosno do prenašanja. Iz UV-Vis spektrofotometrije određeno je da pri toj početnoj koncentraciji P4VP-a adsorbirana koncentracija polikationa P4VP-a iznosi $1,02 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Iz navedenih elektrokinetičkih i UV-Vis podataka može se izračunati površinska koncentracija polikationa za potpuno prekrivanje čestica Γ_{max} pomoću jednadžbe

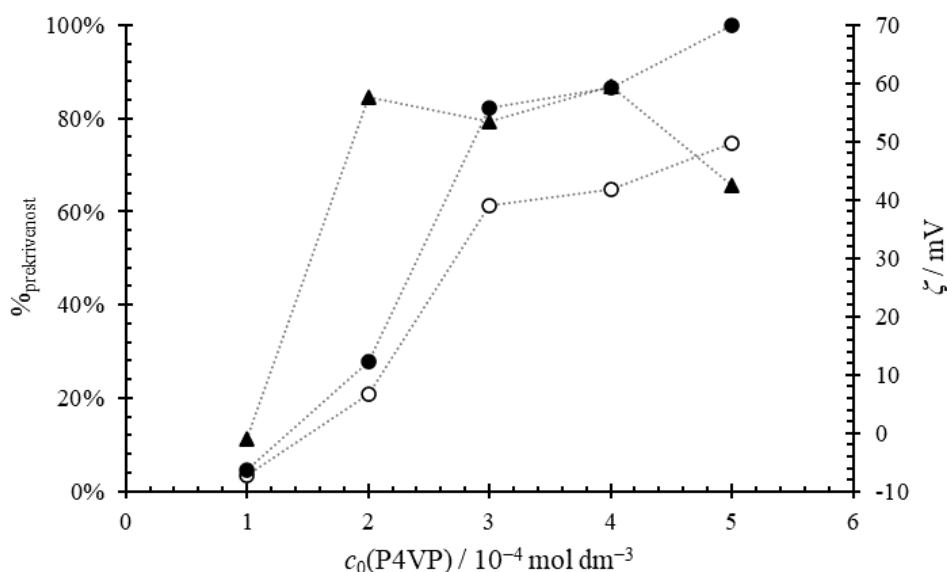
$$\Gamma(\text{P4VP}) = \frac{n_{\text{ads}}(\text{P4VP})}{s(\text{TiO}_2)m(\text{TiO}_2)} = \frac{(c_0(\text{P4VP}) - c_{\text{eq}}(\text{P4VP}))V(\text{TiO}_2)}{s(\text{TiO}_2)m(\text{TiO}_2)} \quad (4.12)$$

te ona iznosi $\Gamma_{\text{max}} = 1,40 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$.

Površinska prekrivenost $\%_{\text{prekrivenost}}$ čestica TiO_2 polikationom P4VP-om može se odrediti iz izraza

$$\%_{\text{prekrivenost}} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}}} \quad (4.13)$$

te su dobiveni rezultati prikazani na slici 4.15.



Slika 4.15. Elektrokinetički potencijal (▲) i površinska prekrivenost čestica titanijeva dioksida ($\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) polikationom P4VP-om pri $\text{pH} > 7$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ dobivena računanjem s Γ_{max} iz Langmuirove adsorpcijske izoterme (○) te maksimalne vrijednosti površinske koncentracije sa slike 4.12 (●); točke su povezane radi bolje preglednosti

Pri koncentraciji P4VP-a $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ površinska prekrivenost izrazito je mala što potvrđuju i elektrokinetička mjerenja. Pri navedenoj koncentraciji na čestice TiO_2 adsorbiralo se dovoljno polikationa P4VP-a da se površinski naboj neutralizira, ali nedovoljno za prenašanje čestica TiO_2 . Prenos čestica TiO_2 postiže se pri nešto većim površinskim prekrivenostima, oko 20 %. Elektrokinetički potencijal ostaje nepromjenjiv pri prekrivenostima većim od 20 %. Nagli porast u površinskoj prekrivenosti titanijeva dioksida polikationom P4VP-om uočava se pri koncentraciji P4VP-a $3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ te se s daljnjim povećanjem koncentracije P4VP-a površinska prekrivenost znatno ne mijenja.

Nakon određivanja Γ_{max} polikationa P4VP-a adsorbiranog na TiO_2 može se odrediti ukupna površina čestica titanijeva dioksida na koju se može adsorbirati P4VP. Formula prema kojoj se računa ukupna površina čestica titanijeva dioksida A u suspenziji glasi

$$A = \frac{n_{\text{ads}}}{\Gamma_{\text{max}}} = \frac{(c_0(\text{P4VP}) - c_{\text{eq}}(\text{P4VP}))V(\text{TiO}_2)}{\Gamma_{\text{max}}} \quad (4.14)$$

Dobivena vrijednost može se usporediti s teorijskim iznosom ukupne površine čestica koja se računa pomoću izraza

$$A_{\text{teor.}} = s(\text{TiO}_2) \times m(\text{TiO}_2) \quad (4.15)$$

gdje je s specifična površina, a m masa titanijeva dioksida koja iznosi 1,012 mg. Izračunate vrijednosti maksimalne površinske koncentracije polikationa P4VP-a adsorbiranog na titanijev dioksid i ukupna površina čestica TiO_2 prikazane su u tablici 4.3.

Tablica 4.3. Maksimalne površinske koncentracije polikationa P4VP-a adsorbiranog na titanijev dioksid ($\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) i ukupna površina čestica TiO_2 pri $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} > 7$ dobivene različitim metodama

	adsorpcijska mjerenja	Langmuir	elektrokinetika
$\Gamma_{\text{max}} / 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$	5,01	6,71	1,40
A / cm^2	728,5	544,0	728,6
$A_{\text{teor.}} / \text{cm}^2$	734,4		

Dobivene vrijednosti maksimalne površinske koncentracije P4VP-a različitim metodama jednakog su reda veličine, odnosno sličnog su iznosa. Najveća vrijednost Γ_{max} dobivena je korištenjem Langmuirove adsorpcijske izoterme. Ipak treba uzeti u obzir odstupanje rezultata od navedene izoterme te korištenje samo tri najmanje od ukupno pet koncentracija P4VP-a za dobivanje linearne ovisnosti. Zbog toga ta vrijednost Γ_{max} sadrži najveću eksperimentalnu pogrešku. Izračun iz elektrokinetičkih mjerenja daje najmanju vrijednost maksimalne površinske koncentracije. Problem u korištenju te metode za određivanje Γ_{max} je u tome što se radi o elektrokinetičkom, a ne površinskom potencijalu. Elektrokinetički potencijal nalazi se na e -plohi, a površinski potencijal na 0-plohi električnog međupovršinskog sloja. Iznos potencijala smanjuje se udaljavanjem od čvrste plohe prema otopini elektrolita pa je količina polikationa potrebna za kompenzaciju naboja puno veća na samoj površini, nego na elektrokinetičkoj plohi. Korištenjem površinskog potencijala umjesto elektrokinetičkog za određivanje Γ_{max} vjerojatno bi dalo veću i točniju vrijednost. Vrijednost Γ_{max} očitana sa slike 4.12 vjerojatno je najbliža stvarnoj vrijednosti maksimalne površinske koncentracije P4VP-a adsorbiranog na površinu titanijeva dioksida. Postoji odstupanje od stvarne vrijednosti Γ_{max} jer površinske koncentracije pri najvećim koncentracijama P4VP-a ($c / 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = 4; 5$) nisu stalne, već postoji blagi rast vrijednosti Γ . Ipak taj je rast puno manji nego u slučaju najmanjih koncentracija P4VP-a ($c / 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = 1; 2; 3$) stoga se može reći da se dostiže maksimalna prekrivenost. Prava vrijednost Γ_{max} može se dobiti iz ovisnosti površinske koncentracije (Γ) adsorbiranog P4VP-a

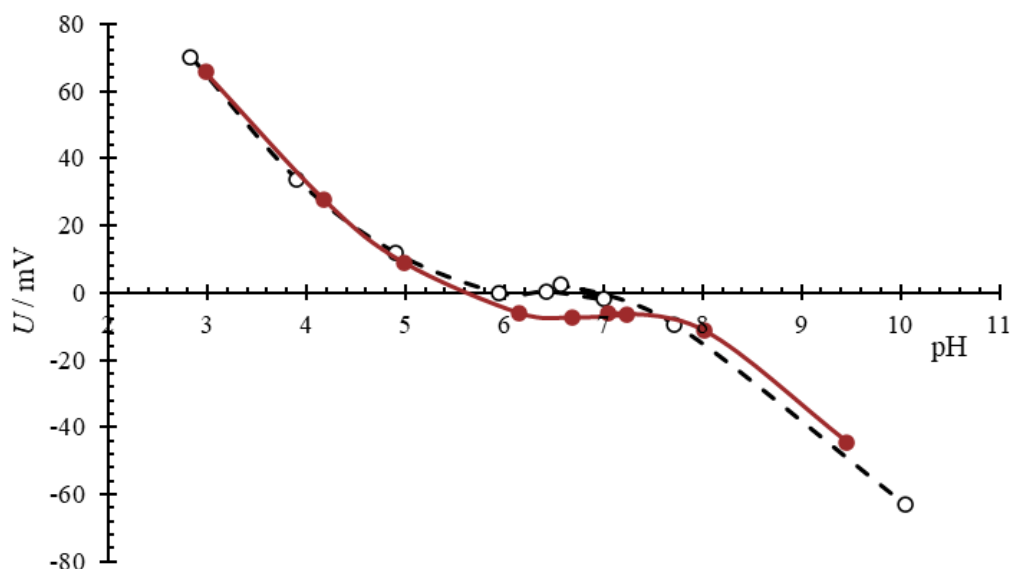
o koncentraciji P4VP-a zaostalog u otopini nakon adsorpcije (c_{eq}) ako se eksperiment ponovi s većim brojem mjerenja, odnosno širim rasponom koncentracija P4VP-a.

Iznos teorijske vrijednosti ukupne površine čestica titanijeva dioksida za masu od 1 mg TiO_2 je vrlo visoka što je očekivano jer su čestice TiO_2 vrlo male (oko 10 nm) te imaju veliku specifičnu površinu ($72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Eksperimentalno dobivene vrijednosti ukupne površine TiO_2 iznosom su manje od teorijske vrijednosti. To znači da vrijednosti Γ_{max} nisu prave maksimalne površinske koncentracije, odnosno čestice nisu u potpunosti prekrivene polielektrolitom P4VP-om. Najbolje slaganje dobiveno je korištenjem Γ_{max} određenog iz platoa krivulje sa slike 4.12 te iz elektrokinetičkih mjerenja. Slabije slaganje ukupne površine dobiveno je korištenjem Langmuirorove adsorpcijske izoterme. Prema tome i prethodno navedenim odstupanjima (slika 4.13) Langmuirova izoterma nije povoljna za opis adsorpcije polikationa P4VP-a na čestice titanijeva dioksida.

Adsorpcija polikationa P4VP-a na čestice titanijeva dioksida može se pratiti UV-Vis spektrofotometrijom. Korištenjem te metode mogu se odrediti vrlo male promjene u koncentraciji stoga je pogodna za korištenje i u slučaju slabe adsorpcije. Dobiveni rezultati opisani su Freundlichovom i Langmuirovom izotermom. Iako postoje određena odstupanja od linearnosti, dobiveni su fizikalno moguće vrijednosti parametra vezanih uz konstantu adsorpcije te maksimalne površinske koncentracije. Također, adsorpcija polikationa P4VP-a na TiO_2 potvrđena je elektrokinetičkim mjerenjima jer dolazi do prenašanja površine čestica titanijeva dioksida. Maksimalne površinske koncentracije dobivene trima metodama (tablica 4.3) međusobno su iznosom su slične, iako razlike postoje jer su određene metode preciznije i bolje od drugih. To je potvrđeno i određivanjem ukupne površine čestica TiO_2 te usporedbom s teorijskom vrijednošću.

4.2.2. Adsorpcija polikationa P4VP-a na film titanijeva dioksida

Provedena je titracija s otopinama polikationa P4VP-a da bi se ispitaio utjecaj adsorbiranog polikationa na površinski potencijal titanijeva dioksida na elektrodi Ti/TiO_2 . Rezultati titracije prikazani su na slici 4.16.

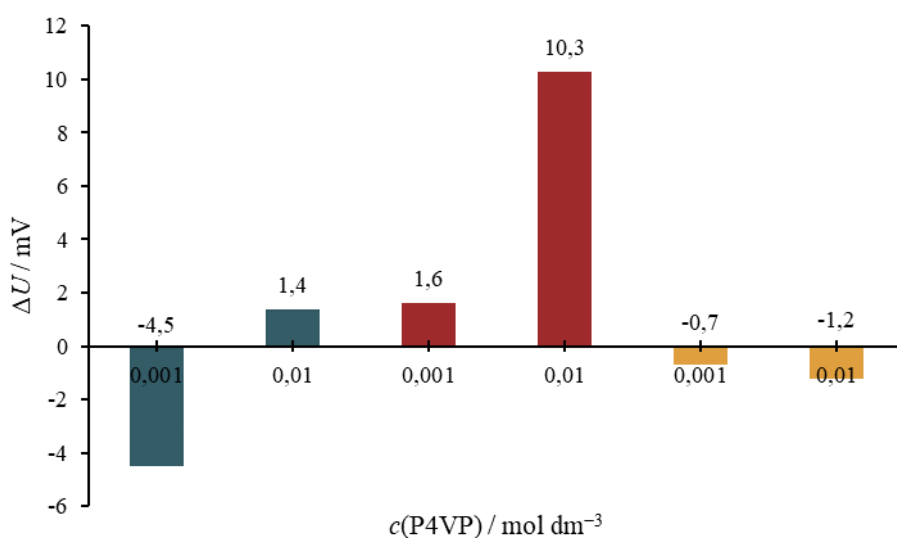


Slika 4.16. Ovisnost površinskog potencijala titanijeva dioksida prije (○) i poslije (●) adsorpcije polikationa P4VP-a; $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$; $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Prema dobivenim krivuljama može se uočiti da adsorpcija polikationa P4VP-a na titanijev dioksid nema značajan utjecaj na površinski potencijal TiO_2 . Pri niskim pH-vrijednostima, manjim od $\text{pH}_{\text{pzc}} \approx 6$, površinski potencijal titanijeva dioksida je nepromijenjen što je i očekivano. U tom rasponu pH-vrijednosti titanijev dioksid i polikation P4VP pozitivno su nabijeni stoga ne dolazi do adsorpcije P4VP-a na površinu elektrode Ti/TiO_2 , nego prevladavaju elektrostatska odbijanja. Pri pH-vrijednostima oko izoelektrične točke, vrijednosti površinskog potencijala su nestabilne zbog nestabilnosti pH-vrijednosti. Promjena pH-vrijednosti izrazito utječe na površinski potencijal, a raspon pH od 6 do 8 vrlo je teško održavati stalnim zbog neprestanog otapanja ugljikova dioksida iz zraka. Upravo zbog toga promjene površinskog potencijala TiO_2 u rasponu $6 < \text{pH} < 8$ su moguće, ali ne nužno kao posljedica adsorpcije polikationa P4VP-a. Također, razlike u vrijednostima površinskog potencijala sa i bez adsorbiranog polikationa P4VP-a manje su od 10 mV, što može biti posljedica šuma koji ometa signal tijekom mjerenja te male osjetljivosti same elektrode Ti/TiO_2 . Adsorpcija polikationa P4VP-a na površinu titanijeva dioksida očekivana je pri pH-vrijednostima većim od 8 jer je u tom rasponu titanijev dioksid negativno nabijen, a polikation P4VP pozitivno nabijen te dominiraju elektrostatska privlačenja (fizisorpcija). Može se uočiti da u tom pH-rasponu ($8 < \text{pH} < 10$) površinski potencijal TiO_2 nakon adsorpcije

P4VP-a postaje pozitivniji što potvrđuje adsorpciju polikationa P4VP-a na površinu TiO_2 . Dobiveni rezultati slažu se s rezultatima elektrokinetičkih mjerenja.⁶⁰ U tom radu potvrđeno je da je u cijelom pH-rasponu ($3 < \text{pH} < 11$) elektrokinetički potencijal titanijeva dioksida pozitivan u slučaju adsorbiranog P4VP-a na površinu čestica TiO_2 . Promjene iznosa površinskog potencijala titanijeva dioksida nakon adsorpcije P4VP-a iznosom su manje nego u slučaju elektrokinetičkog potencijala vjerojatno iz razloga što veliki polikation kao što je P4VP teže prodire do same površine titanijeva dioksida nego do difuznog sloja te stoga manje utječe na površinski potencijal. Apsolutna vrijednost površinskog potencijala veća je od elektrokinetičkog jer se prema modelu EIL potencijal smanjuje od čvrste površine prema otopini elektrolita. Iz tog razloga potrebna je veća koncentracija polikationa P4VP-a da bi se neutralizirao površinski potencijal TiO_2 nego za neutralizaciju elektrokinetičkog potencijala te prenašanje. Također, površina pločice titanija s filmom titanijeva dioksida iznosi 1 cm^2 što je puno manje od ukupne površine čestica TiO_2 dostupne polielektrolitu. Prema tome puno manje površinskih mjesta na filmu TiO_2 je dostupno za adsorpciju P4VP-a te se uočava slabiji utjecaj polikationa P4VP-a na površinski potencijal filma TiO_2 nego na elektrokinetički potencijal čestica TiO_2 .

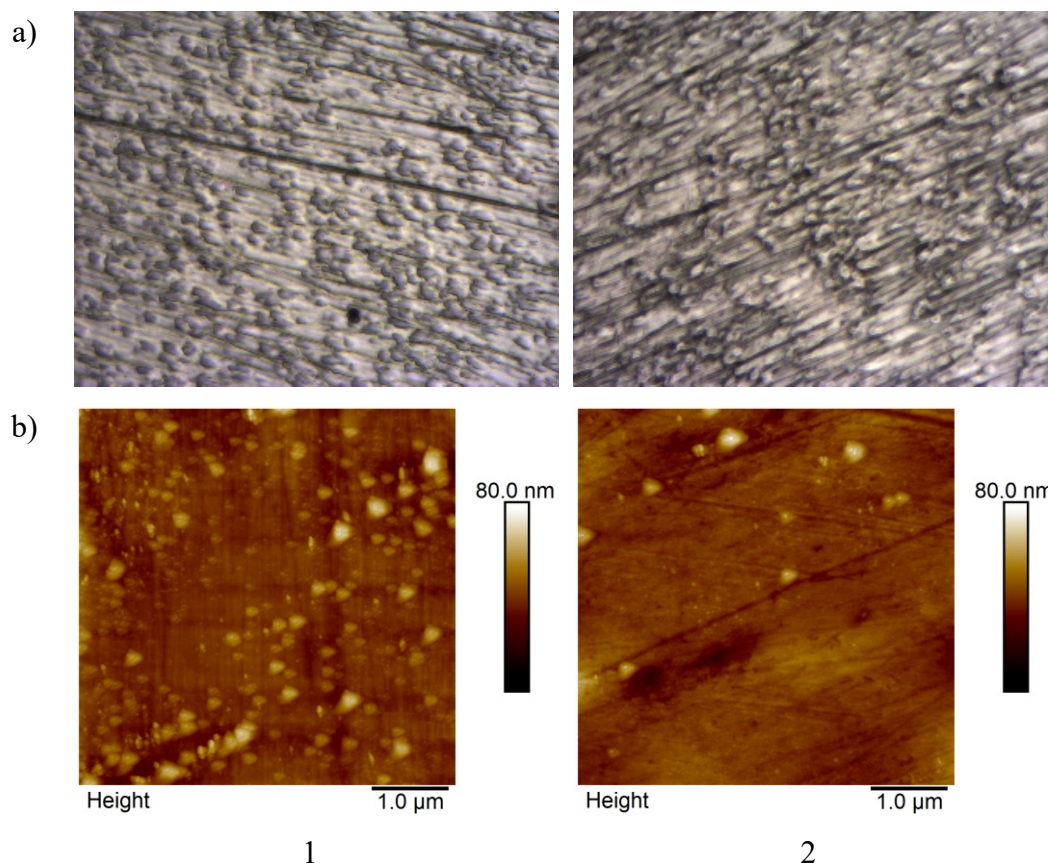
Kako je utvrđeno da je najveći utjecaj adsorpcije polikationa P4VP-a na površinski potencijal titanijeva dioksida pri $\text{pH} = 10$, ispitan je i utjecaj ionske jakosti te koncentracije polikationa P4VP-a na površinski potencijal TiO_2 , a rezultati su prikazani na slici 4.17.



Slika 4.17. Promjena površinskog potencijala titanijeva dioksida prikazano kao promjena elektrodnog potencijala elektrode Ti/TiO_2 nakon adsorpcije polikationa P4VP-a pri tri različite ionske jakosti: $c(\text{NaCl}) / \text{mol dm}^{-3} = 10^{-3}$ (●); 10^{-2} (●); 10^{-1} (●); $\text{pH} = 10$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Najveća promjena u površinskom potencijalu titanijeva dioksida nakon adsorpcije polikationa P4VP-a uočena je pri koncentraciji P4VP-a i ionskoj jakosti od $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Promjena je predznakom pozitivna što je i očekivano s obzirom da se adsorbira pozitivan polion. Pri toj koncentraciji polikationa P4VP-a došlo je do pre nabijanja površine TiO_2 . Površinski naboj titanijeva dioksida nije samo neutraliziran, već je cijela površina pre nabijena. Pri manjoj ionskoj jakosti ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) promjena površinskog potencijala TiO_2 varira s obzirom na koncentraciju polikationa P4VP-a. S povećanjem koncentracije P4VP-a pri istoj ionskoj jakosti povećava se promjena površinskog potencijala TiO_2 te postaje blago pozitivna. Blagi utjecaj na površinski potencijal može se objasniti slabom adsorpcijom polikationa P4VP-a na površinu TiO_2 što je rezultat niske ionske jakosti i male površine oksidnog sloja. Pri malim ionskim jakostima te pomoću hidrofobnih interakcija između podjedinica polimera stabilizirani su motivi petlje i repa⁶² što znači da manja količina polimera prodire do površine titanijeva dioksida. Pri većim ionskim jakostima ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) nabijene skupine polikationa P4VP-a neutraliziraju se asocijacijom iona iz pozadinskog elektrolita. U ovom slučaju dolazi do asocijacije kloridnih iona s dušikom iz piridinskog prstena polikationa P4VP-a te polimeri u otopini poprimaju globularnu konformaciju zbog nedostatka elektrostatskih odbijanja.⁶³ Ukoliko je naboj polikationa P4VP-a uglavnom kompenziran ionima pozadinskog elektrolita, adsorpcija je otežana jer se teže postižu elektrostatska privlačenja između površine TiO_2 te polikationa P4VP-a, a utjecaj na površinski potencijal TiO_2 minimalan.

Utjecaj ionske jakosti na adsorpciju polikationa P4VP-a na titanijev dioksid istražen je i mikroskopijom atomskih sila te optičkim mikroskopom. Adsorpcija polimera P4VP-a provedena je na dva uzorka pri dvije ionske jakosti. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.18. i u tablici 4.3.



Slika 4.18. Površina pločica titanija sa slojem titanijeva dioksida nakon adsorpcije polikationa P4VP-a dobivene a) optičkim mikroskopom ($500 \times 400 \mu\text{m}$), b) mikroskopijom atomskih sila; $c(\text{P4VP}) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$; $c(\text{NaCl}) = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ (1); $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (2); $\text{pH} = 10$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Tablica 4.4. Veličine određene mikroskopijom atomskih sila koje opisuju površinu titanijeva dioksida prije i poslije adsorpcije polikationa P4VP-a; $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{pH} = 10$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

uzorak	1	2
$c(\text{NaCl}) / \text{mol dm}^{-3}$	10^{-1}	10^{-3}
R_q / nm	$4,44 \pm 0,6$	$4,84 \pm 1,3$
prekrivenost / %	$12,9 \pm 5,0$	$3,2 \pm 1,4$

Na slici 4.18 na filmovima titanijeva dioksida vidljive su novonastale nakupine. Te nakupine su najvjerojatnije adsorbirani polikation P4VP. Prema vrijednostima prekrivenosti iz tablice 4.4. više se polikationa P4VP-a adsorbiralo na uzorak 1, nego na uzorak 2. Odnosno, pri većoj ionskoj jakosti adsorbirano je više polielektrolita na površinu titanijeva dioksida. Konformacija

polielektrolita u otopini pri niskim ionskim jakostima je izdužena te postoje elektrostatska odbijanja između monomernih jedinica, ali i različitih polimernih lanaca. Iz tog razloga polielektrolit teže dopire do površine TiO_2 i manja količina se veže. U slučaju visoke ionske jakosti, naboji na polielektrolitnom lancu su kompenzirani ionima iz pozadinskog elektrolita te su elektrostatska odbijanja sve manja i postiže se globularna konformacija polielektrolita. Tako kompaktne molekule polikationa P4VP-a lakše se vežu na površinu jer ne postoje ili su puno slabija elektrostatska odbijanja između molekula polimera. Koncentracija polikationa P4VP-a u koju je pločica uronjena izrazito je velika, ali zbog male površine oksidnog sloja (1 cm^2) te navedenih utjecaja elektrostatičke dobivaju se male površinske prekrivenosti. U slučaju čestica titanijeva dioksida veće površinske prekrivenosti dobivene su pri dva reda veličine manjim koncentracijama polikationa P4VP-a. Razlog tome je velika specifična površina čestica TiO_2 ($72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), tj. veliki iznos ukupne površine ($734,4 \text{ cm}^2$) dostupne za adsorpciju P4VP-a. Također, polikation P4VP može se adsorbirati na česticu tako da ju okruži, dok za ravnu površinu to nije moguće što kao rezultat ima veću prekrivenost čestica nego ravne površine. Hrapavosti uzoraka nakon adsorpcije polikationa P4VP-a međusobno su iznosom slične, ali s obzirom na početne vrijednosti hrapavosti ($R_q = 11,0 \text{ nm}$) su manje. To je vjerojatno rezultat uklanjanja nečistoća zaostalih tijekom poliranja površine zbog prisustva polielektrolita, a ne adsorpcije P4VP-a. Pri malim površinskim prekrivenostima polielektroliti stvaraju tzv. otoke na površini supstrata stoga je očekivano da hrapavost supstrata raste.⁶⁴ Nakupine koje se vide na površini titanijeva dioksida nakon adsorpcije polikationa P4VP-a uglavnom su veličine od 120 pm do 170 pm. Prosječna duljina lanca P4VP-a može se aproksimirati iz molekulske mase polikationa P4VP-a i prosječne duljine C–C veze te ona iznosi oko 10 nm. Prema tome veličine nakupina koje se nalaze na površini TiO_2 vjerojatno su dijelovi lanaca ili globule polikationa P4VP-a koje nastaju pod utjecajem ionske jakosti.

Mikroskopijom atomskih sila utvrđeno je da nastaju nakupine na površini TiO_2 nakon izlaganja supstrata otopini P4VP-a. Te su nakupine vjerojatno adsorbirani polikation P4VP, no tu pretpostavku treba potvrditi nekom drugom analizom kojom će se odrediti kemijski sastav nakupina. Površinska prekrivenost TiO_2 navedenim nakupinama je mala što može objasniti slabi utjecaj adsorbiranog P4VP-a na površinski potencijal TiO_2 . Pri većoj ionskoj jakosti prekrivenost površine TiO_2 je veća te je utjecaj adsorbiranog P4VP-a na površinski potencijal veći. S obzirom na čestice TiO_2 prekrivenost ravne pločice Ti/TiO_2 puno je manja bez obzira što je veća koncentracija P4VP-a kojoj je TiO_2 izložen. Razlog tome je puno veća specifična i ukupna površina čestica od površine ravne plohe TiO_2 dostupne za adsorpciju P4VP-a.

§ 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog diplomskog rada istražena je adsorpcija polikationa P4VP-a na površinu koloidnih čestica i filma titanijeva dioksida. Okarakterizirane su nanočestice titanijeva dioksida metodom elektroforetskog i dinamičkog raspršenja svjetlosti, potenciometrijskom kiselinsko-baznom titracijom i izotermalnom titracijskom kalorimetrijom. Pločice titanijske prekrivene slojem titanijeva dioksida snimljene su mikroskopijom atomskih sila i optičkim mikroskopom te je mjereno površinski potencijal titanijeva dioksida. Adsorpcija polikationa P4VP-a na nanočestice titanijeva dioksida praćena je UV-Vis spektrofotometrijom te je opisana korištenjem Frenudlichove i Langmuirove izoterme. Ispitan je utjecaj adsorpcije polikationa P4VP-a na površinski potencijal titanijeva dioksida. Površina titanijevih pločica s koloidnim filmom titanijeva dioksida te adsorbiranim P4VP-om snimljena je mikroskopijom atomskih sila i optičkim mikroskopom.

Mjerenjem elektrokinetičkog potencijala u širokom pH-području čestica titanijeva dioksida s promjenom pH-vrijednosti suspenzije, određena je izoelektrična točka TiO_2 . Dobivene su različite vrijednosti izoelektrične točke titracijama iz kiselog pH-područja u lužnato i obrnuto ($\text{pH}_{\text{iep}} = 6,7; 5,3$) koje su bliske literaturnim vrijednostima. Potenciometrijskom kiselinsko-baznom titracijom suspenzije titanijeva dioksida određena je nul-točka adsorpcije protona TiO_2 te površinska gustoća naboja. Dobivena vrijednost nul-točke adsorpcije protona iznosi $\text{pH} = 4,7$ te je nešto niža od literaturnih vrijednosti pH_{pzc} . Razlog tome su moguća kiselinska onečišćenja zaostala na površini titanijeva dioksida, značajna asocijacija kationa iz pozadinskog elektrolita (Na^+) ili računski pogreška. Izotermalnom titracijskom kalorimetrijom utvrđeno je da je proces protonacije površinskih skupina titanijeva dioksida egzoterman. Kako su potenciometrijske i kalorimetrijske titracije provedne na jednak način te pri istim uvjetima, promjena entalpije kao rezultat reakcije površinskih skupina TiO_2 i klorovodične kiseline može se povezati s promjenom pH-vrijednosti uslijed dodatka titransa. Na taj način izračunata je reakcijska entalpija protonacije površinskih skupina TiO_2 pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 6$ te ona iznosi $\Delta_r H_p^\circ = -43,197\text{ kJ mol}^{-1}$. Pri pH-vrijednosti koja je jednaka pH_{pzc} čestice su neutralne te se zanemaruje elektrostatski doprinos reakcijskoj entalpiji. Navedeno vrijedi za TiO_2 pri $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6$ te je u tom slučaju reakcijska entalpija protonacije jednaka standardnoj reakcijskoj entalpiji protonacije. Praćenjem površinskog potencijala titanijeva dioksida u

širokom rasponu pH-vrijednosti pri tri ionske jakosti utvrđeno je da je apsolutna vrijednost površinskog potencijala pri najvećoj ionskoj jakosti manja nego pri manjim ionskim jakostima. Također, apsolutna vrijednost iznosa površinskog potencijala veća je od elektrokinetičkog potencijala. Mikroskopijom atomskih sila i optičkim mikroskopom dobivene su slike površina titanijeva dioksida na pločici titanijske. Površina oba uzorka nije glatka, već izbrazdana što je rezultat poliranja površine. Uočene su nakupine na površini titanijeva dioksida što su vjerojatno zaostale nečistoće. Prema tome pločice Ti/TiO₂ trebale bi se čistiti nekim sredstvom umjesto deioniziranom vodom ili se navedene nečistoće mogu mehanički ukloniti s površine.

Za praćenje adsorpcije polikationa P4VP-a pomoću UV-Vis spektrofotometrije, potrebno je poznavati apsorpcijski molarni koeficijent polikationa P4VP-a. Iz tog razloga određene su vrijednosti molarnog apsorpcijskog koeficijenta P4VP-a pri dvije valne duljine (226 nm i 257 nm) te one iznose $\varepsilon_{226} = 7500 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ i $\varepsilon_{257} = 3430 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$. Za kvantifikaciju adsorpcije polikationa P4VP-a na nanočestice titanijeva dioksida korišten je Beer-Lambertov zakon te vrijednosti apsorpcije i apsorpcijskog molarnog koeficijenta polikationa P4VP-a pri valnoj duljini od 226 nm. Unatoč odstupanja od temeljnih pretpostavki Langmuirove i Freundlichove adsorpcijske izoterme, ispitano je mogu li se navedene izoterme koristiti pri određenim uvjetima za opis eksperimentalnih podataka. Iz Freundlichove izoterme određeni su parametri $K_{\text{ads}} = 113,65 \text{ mol m}^{-2}$ i $\beta = 0,49$. Iznos parametra β manji je od jedan što potvrđuje asocijaciju polikationa P4VP-a na površinu titanijeva dioksida. Langmuirova izoterma daje slabije slaganje s eksperimentalnim podacima koje kao rezultat daje fizikalno nemoguće vrijednosti maksimalne površinske prekrivenosti ($\Gamma_{\text{max}} = -6,89 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2}$) i konstante adsorpcije ($K_{\text{ads}} = -2,68 \times 10^8 \text{ mol dm}^{-3}$). Uzimanjem u obzir samo tri najmanje koncentracije P4VP-a ($c / \text{mol dm}^{-3} = 1; 2; 3$), eksperimentalni podaci mogu se opisati Langmuirovom izotermom te su dobivene fizikalno smislene vrijednosti maksimalne površinske prekrivenosti i konstante adsorpcije P4VP-a ($\Gamma_{\text{max}}(\text{P4VP}) = 6,71 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$; $K_{\text{ads}} = 5,65 \times 10^8 \text{ mol dm}^{-3}$). Na istim uzorcima koji su podvrgnuti spektrofotometrijskim mjerenjima, provedena su mjerenja elektrokinetičkog potencijala i hidrodinamičkog promjera. Pri najmanjoj koncentraciji polikationa P4VP-a ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) dodanog u suspenziju TiO₂ uočen je nastanak agregata te je iznos elektrokinetičkog potencijala blizak nuli što pokazuje da je ta koncentracija P4VP-a dovoljna za neutralizaciju površinskog naboja TiO₂, ali ne i za prenašanje čestica. Pri koncentracijama P4VP-a većim od $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ dolazi do prenašanja čestica, a suspenzije su stabilne s neagregiranim česticama. Elektrokinetička i

adsorpcijska (ovisnost Γ o c_{eq}) mjerenja korištena su uz Langmuirovu izotermu za određivanje maksimalne površinske koncentracije. Određena Γ_{max} iz adsorpcijskih mjerenja iznosi $5,01 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$, a iz elektrokinetičkih mjerenja iznosi $\Gamma_{max} = 1,40 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$. Dobivene vrijednosti Γ_{max} korištene su za određivanje ukupne površine čestica titanijeva dioksida dostupne za adsorpciju P4VP-a koje su zatim uspoređene s literaturnom vrijednosti. Dobro slaganje eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti ukupne površine čestica TiO_2 dobiveno je korištenjem adsorpcijskih i elektrokinetičkih mjerenja. Slabije slaganje s literaturnom vrijednosti pokazuje rezultat ukupne površine dobivene pomoću Langmuirove adsorpcijske izoterme. Uočen je velik broj odstupanja eksperimentalnih podataka od Langmuirove izoterme, stoga ona nije povoljna za opis adsorpcije polikationa P4VP-a na nanočestice titanijeva dioksida. Također, ispitan je utjecaj adsorpcije polikationa P4VP-a na pločicu sa slojem titanijeva dioksida u širokom pH-rasponu i pri tri ionske jakosti. Najveći utjecaj adsorbiranog P4VP-a na površinski potencijal titanijeva dioksida ima pri $\text{pH} = 10$ i ionskoj jakosti od $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Pločice titanijske s filmom titanijeva dioksida dodatno su okarakterizirane mikroskopijom atomske sile i optičkim mikroskopom pri dvije ionske jakosti. Nakon izlaganja otopini P4VP-a na površini titanijeva dioksida uočene su nakupine koje su vjerojatno adsorbirane molekule polikationa P4VP-a. Površinska prekrivenost titanijeva dioksida veća je pri većoj ionskoj jakosti što je u skladu s mjerenjima površinskog potencijala TiO_2 . Pri većoj ionskoj jakosti prekrivenost površine TiO_2 je veća te je utjecaj adsorbiranog P4VP-a na površinski potencijal TiO_2 znatniji, tj. potencijal je pozitivniji. Iako je titanijev dioksid izložen većim koncentracijama P4VP-a, veća površinska prekrivenost dobivena je na česticama TiO_2 . Razlog tome je velika razlika u ukupnoj površini TiO_2 dostupnoj polielektrolitu za adsorpciju. Pločica s filmom TiO_2 ima površinu od 1 cm^2 , a čestice $734,4 \text{ cm}^2$ zbog čega je adsorpcija na ravnu površinu TiO_2 otežana s obzirom na čestice. Promjena hrapavosti površine uzoraka vjerojatno nije rezultat adsorpcije polikationa P4VP-a, već čišćenja same površine TiO_2 . Prije adsorpcije uočene su velike nakupine kojih nema nakon izlaganja otopini P4VP-a. Uklanjanjem tih nakupina površina postaje manje hrapava. Pri malim površinskim prekrivanjima površina supstrata hrapavija je nego kada na supstrat nije ništa adsorbirano zbog nastanka tzv. otoka koji povećavaju hrapavost. Prema tome adsorpcija polikationa P4VP-a ne bi trebala biti razlog smanjenja hrapavosti površine TiO_2 .

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

AFM	mikroskopija atomskih sila (engl. <i>Atomic Force Microscopy</i>)
BET	Brunauer-Emmet-Teller metoda
cip	točka zajedničkog presjecišta (engl. <i>common intersection point</i>)
DLS	dinamičko raspršenje svjetlosti (engl. <i>Dynamic Light Scattering</i>)
EDS	energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (engl. <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
EIL	električni međupovršinski sloj (engl. <i>electrical interfacial layer</i>)
ELS	elektroforetsko raspršenje svjetlosti (engl. <i>Electrophoretic Light Scattering</i>)
iep	izoelektrična točka (engl. <i>isoelectric point</i>)
ITC	izotermalna titracijska kalorimetrija (engl. <i>Isothermal Titration Calorimetry</i>)
P4VP	poli(<i>N</i> -etil-4-vinilpiridinijev) kation
PVP	poli(4-vinilpiridin)
PXRD	rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku ili prahu (engl. <i>Powder X-ray Diffraction</i>)
pzc	točka nul-naboja (engl. <i>point of zero charge</i>)
SEM	pretražna elektronska mikroskopija (engl. <i>Scanning Electronic Microscopy</i>)
T-10	titanijev dioksid, 10 nm

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. T. Cosgrove, *Int. J. Adhes. Adhes.* **21** (2001) 173.
2. T. Begović, N. Kallay, T. Klačić, *Koloidna i međupovršinska kemija*, nedovršena i nerecenzirana skripta, 2021.
3. S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, N. T. K. Thanh, *Nanoscale*, **27** (2018) 12871–12934.
4. M. Kosmulski, *Adv. Colloid Interface Sci.* **99** (2002) 255–264.
5. I. Szilagyí, G. Trefalt, A. Tiraferri, P. Maroni, M. Borkovec, *Soft Matter* **10** (2014) 2479–2502.
6. D. Ziental, B. Czarczynska-Goslinska, D. T. Mlynarczyk, A. Glowacka-Sobotta, B. Stanisz, T. Goslinski, L. Sobotta, *Nanomaterials* **10** (2020) 387–418.
7. E. Berardo, *Modelling the Excited State Properties of TiO₂ Nanoparticles*, Doktorski rad, Fakultet matematičkih i fizičkih znanosti, University College London, 2015., str. 20–21.
8. R. A. Baan, *Inhalation Toxicol.* **19** (2007), 219–221.
9. <https://www.britannica.com/science/nanoparticle> (datum pristupa 20. travnja 2022.)
10. F. Parrino, F. R. Pomilla, G. Camera-Roda, V. Loddo, L. Palmisano, *Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications*, Elsevier, 2021, str. 13–66.
11. I. Nabi, A. U. R. Bacha, K. Li, H. Cheng, T. Wang, Y. Liu, S. Ajmal, Y. Yang, Y. Feng, L. Zhang, *iScience* **23** (2020) 101326–101338.
12. E. Baranowska-Wójcik, D. Sz wajgier, P. Oleszczuk, A. Winiarska-Mieczan, *Biol. Trace Elem. Res.* **193** (2020) 118–129.
13. C. M. Maguire, M. Rösslein, P. Wick, A. Prina-Mello, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **19** (2018) 733–734.
14. T. Preočanin, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* **71** (4) (1998) 1117–1125.
15. M. Kosmulski, *Colloids Surf., A* **222** (2003) 113–118.
16. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, J. Lützenkirchen, E. Chibowski, *Croat. Chem. Acta* **83** (2010) 357–370.
17. N. Sizochenko, A. Mikolajczyk, M. Syzochenko, T. Puzyn, J. Leszczynski, *NanoImpact* **22** (2021) 100317–100324.
18. <https://www.materials-talks.com/isoelectric-points-of-nanomaterials-qa/> (datum pristupa 20. listopada 2023.)

19. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=izoelektri%C4%8Dna+to%C4%8Dka> (datum pristupa 20. listopada 2023.)
20. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/P04728> (datum pristupa 20. listopada 2023.)
21. A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, *J. Colloid Interface Sci.* **323** (2008) 301–312.
22. J. Jukić, D. Kovačević, N. Cindro, R. Fink, M. Oder, A. M. Milisav, J. Požar, *Soft Matter* **18** (2022) 744–754.
23. H. Jin, Q. An, Q. Zhao, J. Qian, M. Zhu, *J. Membr. Sci.* **347** (2010) 183–192.
24. L. Z. Ren, *eXPRESS Polym. Lett.* **2** (2008) 251–255.
25. S. B. Vlasenko, A. A. Arefyev, A. D. Klimov, B. B. Kim, E. L. Gorovits, A. P. Osipov, E. M. Gavrilova, A. M. Yegorov, *J. Biolumin. Chemilumin.* **4** (1989) 164–176.
26. F. Chaubet, V. A. Izumrudov, C. Boisson-Vidal, J. Jozefonvicz, *Carbohydr. Polym.* **51** (2003) 33–36.
27. M. Králik, *Chem. Pap.* **68** (2014) 1625–1638.
28. A. Dąbrowski, *Adv. Colloid Interface Sci.* **93** (2001) 135–224.
29. P. Pourhakkak, M. Taghizadeh, A. Taghizadeh, M. Ghaedi, *Interface Sci. Technol.* **33** (2021), 71–210.
30. <https://unacademy.com/content/jee/study-material/chemistry/langmuir-adsorption-isotherms/> (datum pristupa 13. studenog 2023.)
31. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles) (datum pristupa 13. studenog 2023.)
32. V. A. Hackley, A. B. Stefaniak, *J. Nanopart. Res.* **15** (2013) 1742–1750.
33. B. Prugovečki, E. Meštrović, *Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku*, skripta za internu upotrebu, 2011, str. 3–15.
34. M. Monai, T. Montini, P. Fornasiero, *Catalysts* **7** (2017), 304–323.
35. D. J. Stokes, *Principles and Practice of Variable Pressure/environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*, Wiley, 2008, str. 17–20.
36. B. J. Inkson, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016, str. 17–20.
37. A. Tonejc, *Metode pripreme i karakterizacije materijala*, skripta za internu upotrebu, 2011, str. 59.

38. <https://wpo-altertechnology.com/xrf-x-ray-fluorescence-spectroscopy-hi-rel-parts/> (datum pristupa 13. studenog 2023.)
39. D. Shindo, T. Oikawa, *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*, Springer, 2002, str. 81.
40. <https://www.wyatt.com/library/theory/electrophoretic-light-scattering-theory.html> (datum pristupa 13. studenog 2023.)
41. S. Wall, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **15** (2010) 119–124.
42. S. S. Leong, W. M. Ng, J. Lim, S. P. Yeap, *Handbook of Materials Characterization*, Springer, Cham., 2018, str. 77–111.
43. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=potenciometrijska+titracija> (datum pristupa 13. studenog 2023.)
44. A. Hulanicki, M. Maj-Żurawska, S. Glab, *TITRIMETRY | Potentiometry*, Elsevier, 2013, str. 121–124.
45. <https://asplib.org/imageandvideoexchange/forum/finding-the-equivalence-point-from-a-potentiometric-titration-curve/> (datum pristupa 13. studenog 2023.)
46. J. Lützenkirchen, T. Preočanin, D. Kovačević, V. Tomišić, L. Lövgren, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* **85** (2012) 391–417.
47. G. Horvat, *Kem. Ind.* **64** (2015) 633–644.
48. A. Velázquez-Campoy, H. Ohtaka, A. Nezami, S. Muzammil, E. Freire, *Curr. Protoc. Cell Biol.* **23** (2004) 17.8.1–17.8.24.
49. R. Ghai, R. J. Falconer, B. M. Collins, *J. Mol. Recognit.* **25** (2012) 32–52.
50. P. J. Worsfold, *Encyclopedia of Analytical Science*, Elsevier, 2005, str. 318–321.
51. I. Oshina, J. Spigulis, *J. Biomed. Opt.* **26** (2021) 100901–100918.
52. G. Verma, M. Mishra, *World J. Pharm. Res.* **7** (2018) 1170–1180.
53. M. Sergio Braga, O. F. Gomes, R. F. V. V. Jaimes, E. R. Braga, W. Borysow, W. J. Salcedo, *Multispectral colorimetric portable system for detecting metal ions in liquid media*, 4th International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT), Sao Paulo, Brazil, 2019, Zbornik radova str. 1–6
54. I. Rousso, A. Deshpande, *Viruses* **14** (2022) 648–662.
55. B. Nölting, *Methods in Modern Biophysics*, Springer, 2009, str. 121–132.
56. A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, *World J. Nano Sci. Eng.* **2** (2012) 154–160.
57. L. Mino, G. Spoto, A. M. Ferrari, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 25016–25026.

58. M. Prpić, *Površinska svojstva koloidnih čestica anatasa*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2022., str. 36.
59. T. Preočanin, D. Namjesnik, M. A. Brown, J. Lützenkirchen, *Environ. Chem.* **14** (2017) 295–309.
60. J. Jukić, T. Juračić, E. Josić, D. Namjesnik, T. Begović, *Adsorption* **2023** (2023) 1–14.
61. S. C. Liufu, H. N. Xiao, Y. P. Li, *J. Colloid Interface Sci.* **285** (2005) 33–40.
62. K. Vermöhlen, H. Lewandowski, H. D. Narres, M. J. Schwuger, *Colloids Surf., A* **163** (2000) 45–53.
63. E. Nordmeier, *Polym. J.* **25** (1993) 19–30.
64. T. Klačić, J. Katić, D. Namjesnik, J. Jukić, D. Kovačević, T. Begović, *Minerals* **11** (2021), 1164–1181.